



Original Article

2,4-Dinitrotoluene (DNT) Removal Efficiency Using the Sono-photo-fenton Process Combined with Nano Zero Valent Iron (nZVI) Heterogeneous Catalysis

Pham Son Tung¹, Nguyen Van Hoang¹, Nguyen Van Huong¹,
Bui Phuong Thanh¹, Pham Thi Thuy^{2,*}

¹*Institute for New Technology, Academy of Military Science and Technology,
17 Hoang Sam, Cau Giay, Hanoi, Vietnam*

²*Faculty of Environmental Sciences, VNU University of Science,
334 Nguyen Trai Thanh Xuan, Hanoi, Vietnam*

Received 30 July 2024

Revised 29 August 2024; Accepted 23 October 2024

Abstract: 2,4-Dinitrotoluene (DNT) is a highly toxic compound of nitrotoluene group causing negative impacts on mammals, fish, and human health that needs to be treated before discharging. The study aimed to evaluate the affecting factors on efficiency of DNT treatment by Sono-Photo-Fenton process using zero-valent iron catalysts (nZVI), including: pH, initial DNT concentration, nZVI catalyst concentration, hydrogen peroxide concentration, light power, and ultrasonic power. After 20 minutes of Sono-Photo-Fenton reaction, the DNT removal efficiency was 100% with optimal operating conditions as following: pH=3.0, $C_{DNT} = 50$ mg/L, $C_{H_2O_2} = 20$ mM, $C_{nZVI} = 1$ mM, UV power of 10 W, ultrasonic power of 80 W.

Keywords: Sono-Photo-Fenton, nZVI, 2,4-Dinitrotoluen.

* Corresponding author.

E-mail address: phamthithuy@hus.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1094/vnuces.5195>

Đánh giá hiệu quả xử lý 2,4-dinitrotoluen (DNT) bằng quá trình Sono-Photo-Fenton kết hợp xúc tác dị thể nano sắt hoá trị 0 (nZVI)

Phạm Sơn Tùng¹, Nguyễn Văn Hoàng¹, Nguyễn Văn Huồng¹,
Bùi Phương Thanh¹, Phạm Thị Thúy^{2,*}

¹*Viện Công nghệ mới, 17 Hoàng Sâm, Nghĩa Đô, Cầu Giấy, Hà Nội, Việt Nam*

²*Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học Tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội,
334 Nguyễn Trãi, Thanh Xuân, Hà Nội, Việt Nam*

Nhận ngày 30 tháng 7 năm 2024

Chỉnh sửa ngày 29 tháng 8 năm 2024; Chấp nhận đăng ngày 23 tháng 10 năm 2024

Tóm tắt: 2,4-Dinitrotoluene (DNT) là hợp chất nitrotoluen có độc tính cao và ảnh hưởng xấu đến sức khỏe con người và hệ động thực vật, nên cần phải có các biện pháp xử lý trước khi thải ra môi trường. Mục tiêu của nghiên cứu này là đánh giá các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý DNT bằng công nghệ Sono-Photo-Fenton sử dụng xúc tác dị thể nano sắt hóa trị 0 (nZVI). Trong đó, ảnh hưởng của pH ban đầu, nồng độ chất DNT, lượng xúc tác nZVI, lượng H₂O₂, công suất ánh sáng, công suất siêu âm đối với việc loại bỏ DNT bằng quá trình Sono-Photo-Fenton dị thể đã được nghiên cứu. Sau 20 phút của phản ứng Sono-Photo-Fenton, hiệu quả xử lý DNT (50 mg/L) là 100 % với điều kiện hoạt động tối ưu pH=3.0, lượng H₂O₂ 20 mM, lượng xúc tác dị thể nZVI 1 mM, công suất ánh sáng 10 W, công suất siêu âm 80 W

Từ khóa: Sono-Photo-Fenton, nZVI, 2,4-Dinitrotoluen

1. Mở đầu

DNT có ứng dụng rộng rãi làm thuốc nổ trong lĩnh vực quân sự và dân sự. Ngoài ra, DNT được ứng dụng để làm tiền chất hoặc sản phẩm phụ tham gia tổng hợp mút polyurethane hay làm lớp phủ, chất đàn hồi, chất làm mềm nhựa và túi khí cho ô tô,... [1]. Nước thải chứa DNT phát sinh chủ yếu từ quá trình sản xuất, sử dụng, lưu trữ với nồng độ tối đa lên đến 100 mg/L. Theo cơ quan bảo vệ môi trường Hoa Kỳ (EPA), DNT được xếp vào nhóm chất ô nhiễm ưu tiên cần phải được xử lý [2]. DNT có độc tính cấp tính, có khả năng gây ung thư do gây ra quá trình

chuyển đổi của oxyhemoglobin thành methemoglobin thông qua sự oxy hóa của sắt (II) thành sắt (III) bởi các chất chuyển hóa của nó. Các triệu chứng ngộ độc DNT bao gồm môi hoặc móng tay xanh, da xanh, chóng mặt, mệt mỏi, chóng mặt, suy nhược, buồn nôn, nôn, khó thở, đau khớp, mất ngủ, run, tê liệt, bất tỉnh, đau ngực, khó thở, đánh trống ngực, chán ăn và sụt cân [3].

Đã có một số nghiên cứu xử lý DNT trong môi trường nước áp dụng các phương pháp khác nhau, bao gồm: phương pháp hấp phụ [4, 5]; phương pháp điện hóa [6]; phương pháp sinh học [7, 8], các quá trình oxi hóa tiên tiến (AOPs) [9-

* Tác giả liên hệ.

Địa chỉ email: phamthithuy@hus.edu.vn

<https://doi.org/10.25073/2588-1094/vnuees.5195>

12]. Trong đó, phương pháp hấp phụ bằng than hoạt tính đang được một số nhà máy sản xuất áp dụng để xử lý nước thải chứa DNT phát sinh từ dây chuyền sản xuất thuốc nổ, tuy nhiên hạn chế của việc sử dụng than hoạt tính là phát sinh lượng lớn chất thải thứ cấp sau xử lý. Một số kỹ thuật xử lý, như quá trình thẩm thấu ngược và lọc có thể loại bỏ hoàn toàn chất gây ô nhiễm nhưng lại có chi phí cao và tốn năng lượng.

Hiện nay, hướng nghiên cứu được các nhà khoa học quan tâm là áp dụng hệ oxy hóa nâng cao để xử lý nước thải chứa các thành phần hữu cơ khó phân hủy thông qua các phản ứng oxi hóa với các gốc hydroxyl tự do. Trong đó, quá trình Fenton được đánh giá có khả năng xử lý chất hữu cơ khó phân hủy đạt hiệu quả cao. Tuy nhiên, nhược điểm của quá trình này là tạo ra lượng bùn thải lớn do sự kết tủa của ion sắt, tiêu hao hóa chất,... Trong thời gian gần đây, phương pháp sono-photo-fenton-like là sự kết hợp của quá trình Fenton với tác nhân siêu âm, ánh sáng và xúc tác dị thể giúp tăng cường hiệu quả xử lý chất hữu cơ khó phân hủy, mang lại hiệu quả năng lượng và kinh tế đang được quan tâm nghiên cứu. Một trong những xúc tác dị thể phổ biến được sử dụng trong quá trình Fenton-like là nZVI. Khi tham gia xử lý chất ô nhiễm trong quá trình Fenton-like, nZVI có thể thực hiện nhiều vai trò như chất khử trong phản ứng trực tiếp với chất ô nhiễm nhóm nitro (NO_2^-), nguồn tái tạo ion Fe^{2+} cho phản ứng Fenton. Quá trình oxi hóa xảy ra thông qua hai cơ chế là từ các ion Fe được giải phóng vào dung dịch và thông qua các phản ứng giữa các chất tan và các chất bề mặt [13].

Trong hệ Sono-Photo-Fenton-like, dưới tác động của siêu âm, các điểm nóng hình thành với nhiệt độ khoảng vài 1000 K và áp suất khoảng 100atm được hình thành. Dưới điều kiện này, các gốc tự do như $\cdot\text{OH}$, $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{OOH}$ và O được tạo ra từ sự phân ly của nước, oxy và phản ứng của chúng với bong bóng. Siêu âm không chỉ tạo ra các gốc tự do phản ứng mà còn làm sạch bề mặt xúc tác để ngăn chặn việc tích tụ các chất ô nhiễm và các sản phẩm phụ tạo ra trong quá trình phân hủy chất ô nhiễm [14].

Để làm giảm thời gian xử lý và lượng hoá chất sử dụng, nghiên cứu đã kết hợp nZVI trong

hệ sono-photo-fenton để chuyển đổi gốc nitro (NO_2^-) của DNT thành gốc amin (NH_2) bằng phản ứng khử của nZVI; đồng thời dưới tác động liên hợp của siêu âm, ánh sáng trong hệ sono-photo-fenton sẽ nâng cao hiệu quả xử lý DNT trong nước. Do đó, mục tiêu của nghiên cứu là đưa ra các thông số tối ưu của các yếu tố ảnh hưởng đến hiệu quả xử lý xử lý DNT trong môi trường nước bằng quá trình Sono-Photo-Fenton kết hợp nZVI như: nồng độ chất ô nhiễm ban đầu, pH, liều lượng xúc tác, liều lượng H_2O_2 , công suất UV, công suất siêu âm.

2. Vật liệu và phương pháp

2.1. Hóa chất và thiết bị

DNT (độ tinh khiết 95%, Việt Nam), nZVI được điều chế tại phòng thí nghiệm Viện Công nghệ mới/Viện Khoa học và Công nghệ quân sự, H_2O_2 30% (Merck), Nước de-ionized (Milli Q).

Mô hình thí nghiệm nghiên cứu xử lý nước thải chứa DNT bằng phương pháp Sono-Photo-Fenton được mô tả như trong Hình 1. Bình phản ứng dung tích 1,0 lít được chế tạo từ vật liệu Inox 316 dày 1 mm. Ở vị trí đáy bình có lắp đặt một đầu phát siêu âm tần số 40 kHz. Đầu phát sóng siêu âm được điều khiển bằng thiết bị tạo sóng siêu âm (Sonigreen, Việt Nam) có thể điều chỉnh công suất theo yêu cầu. Ở trong bình, có thể lắp đặt tối đa 03 đèn UV bước sóng 254 nm, công suất 10 W. Nhiệt độ trong bình phản ứng có thể kiểm soát thông qua cảm biến đo nhiệt độ và hệ thống đường dẫn nước làm mát xung quanh thành bình.

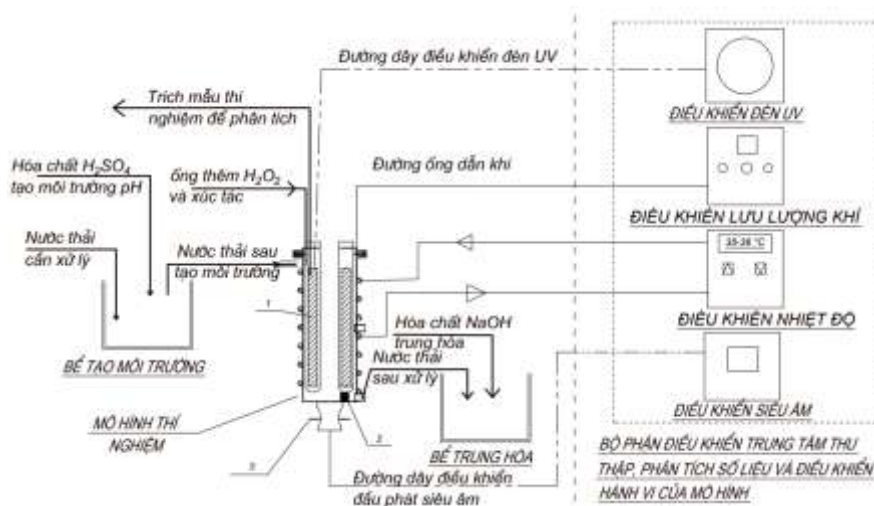
2.2. Quy trình thí nghiệm

Dựa vào nồng độ phát sinh DNT trong thực tế tối đa là 100 mg/L, các thí nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ DNT ban đầu đến khả năng phân hủy DNT của hệ Sono-Photo-Fenton được tiến hành ở dải nồng độ DNT với các giá trị 25 mg/L; 50 mg/L; 75 mg/L; 100 mg/L; các thí nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của pH được thực hiện tại pH lần lượt bằng 1, 2, 3, 4, 5.

Các thí nghiệm nghiên cứu ảnh hưởng của lượng H_2O_2 đến khả năng phân hủy DNT của hệ Sono-Photo-Fenton được tiến hành tại các nồng độ H_2O_2 lần lượt bằng 5 mM; 10 mM; 20 mM; 25 mM; 30mM; lượng xúc tác nZVI được khảo sát lần lượt bằng 0,25 mM; 0,5 mM; 1mM; 2 mM; 3 mM; các công suất ánh sáng 10 W, 20 W, 30 W lần lượt được khảo sát; và công suất siêu âm được khảo sát tại các giá trị 20 W, 40W, 60 W, 80 W.

Hệ Sono-Photo-Fenton trong nghiên cứu là hệ hở, trong quá trình sục khí sẽ có thể có một lượng DNT bay hơi ra bên ngoài không khí. DNT có nhiệt độ nóng chảy $70\text{ }^\circ\text{C}$, nhiệt độ sôi

$250\text{ }^\circ\text{C}$ (kèm theo phân hủy) và độ tan trong nước là 270 mg/L ở $25\text{ }^\circ\text{C}$ [15]. Để giảm thiểu khả năng bay hơi DNT, trong quá trình thí nghiệm, sục khí hoặc siêu âm nhiệt độ của các thí nghiệm luôn được kiểm soát là nhỏ hơn $50\text{ }^\circ\text{C}$ (dưới nhiệt độ nóng chảy và nhiệt độ hóa hơi của DNT). Ngoài ra, nồng độ DNT trong các thí nghiệm cao nhất là 50 mg/l thấp hơn độ tan của DNT tối đa là 270 mg/l trong nước; nên nồng độ DNT trong các thí nghiệm sẽ chưa đến độ bão hòa, độ bay hơi thấp. Do đó, khả năng bay hơi của DNT trong quá trình thí nghiệm của nghiên cứu là rất thấp và có thể bỏ qua.



Hình 1. Mô hình thí nghiệm Sono- Photo- Fenton.

2.3. Phương pháp phân tích và đánh giá

Nồng độ DNT được xác định bằng máy sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) (Agilent, USA, 1100 Series) với cột Hypersil C18 (200 x 4 mm), pha động của acetonitrile và nước 65/35, áp suất 120 bar, pH=7 theo đường chuẩn được xây dựng trong nghiên cứu của Phạm Sơn Tùng và cộng sự, 2023 [9].

Hiệu quả xử lý DNT của hệ Sono-Photo-Fenton được tính toán theo công thức [16]:

$$H\% = \frac{C_0 - C_t}{C_0} \times 100 (\%);$$

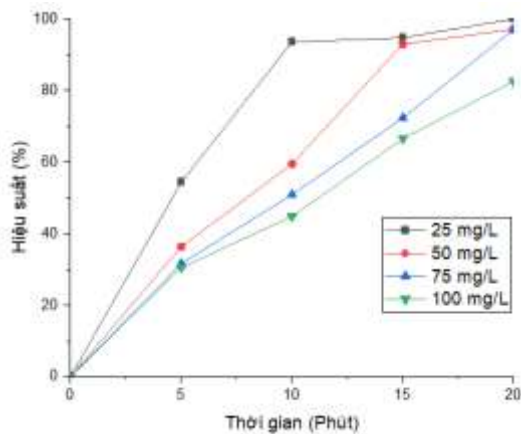
Trong đó: H là hiệu quả xử lý, C_0 và C_t là nồng độ của DNT tại thời điểm ban đầu và thời điểm t, mg/L.

3. Kết quả và thảo luận

3.1 Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ DNT ban đầu

Kết quả ảnh hưởng của nồng độ DNT ban đầu đến sự phân hủy DNT bằng Sono-Photo-Fenton được thể hiện trong Hình 2. Kết quả nghiên cứu cho thấy sau 10 phút thí nghiệm hiệu quả xử lý tại nồng độ DNT 25 mg/L đạt 93,56 % trong khi đó tại các nồng độ 50, 75, 100 hiệu quả lần lượt là 59,49%; 50,88%; 44,83%. Sau 20 phút thí nghiệm, hiệu quả xử lý DNT cao nhất đạt được ở nồng độ 25mg/L và hiệu quả giảm xuống còn 82,54% khi nồng độ DNT ban đầu tăng thêm đến 100 mg/L. Như vậy hiệu quả quá

trình phân hủy DNT giảm khi nồng độ DNT ban đầu tăng lên. Khi tăng nồng độ DNT ban đầu, tốc độ hình thành gốc hydroxyl tự do giảm đi từ đó làm giảm hiệu quả xử lý [17]. Trong đó, các phân tử DNT được hấp phụ trên bề mặt nZVI cản trở phản ứng Fenton, dẫn đến việc tạo ra ít gốc tự do hydroxyl ($\bullet\text{OH}$) hơn trên bề mặt nZVI, giảm khả năng loại bỏ các chất ô nhiễm mục tiêu [18]. Ngoài ra, nồng độ DNT cao có thể ảnh hưởng đến quá trình tạo bọt siêu âm trong dung dịch, làm suy giảm quá trình hình thành các gốc oxy hóa cũng như làm giảm tốc độ truyền khối trong dung dịch [19]. Ngoài ra, nồng độ chất ô nhiễm cao có thể ngăn cản tia UV tiếp cận bề mặt xúc tác từ đó làm giảm hiệu quả hình thành hydroxyl tự do [20].

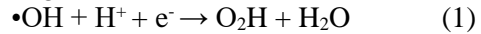


Hình 2. Ảnh hưởng của nồng độ DNT đầu đầu vào đến hiệu quả xử lý DNT.

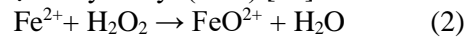
3.2. Nghiên cứu ảnh hưởng pH

Ảnh hưởng của pH đến hiệu quả xử lý DNT bằng quá trình Sono- Photo- Fenton được thể hiện trong Hình 3. Hiệu quả xử lý DNT bị ảnh hưởng đáng kể bởi pH và hiệu quả xử lý cao nhất 100% đạt được ở pH=2. Hiệu quả xử lý DNT giảm từ 97,24% xuống 40,18% khi pH tăng từ 3,0 lên 5,0. Có thể thấy rằng hiệu quả xử lý DNT đạt cao hơn tại điều kiện pH thấp. Ở pH=2, là điều kiện tối ưu của hệ Fenton, đồng thời việc hình thành các ion sắt (II) từ bề mặt của xúc tác nZVI diễn ra nhanh hơn từ đó thúc đẩy sự hình thành các gốc tự do hydroxyl ($\bullet\text{OH}$), dẫn đến sự phân hủy nhanh hơn của DNT.

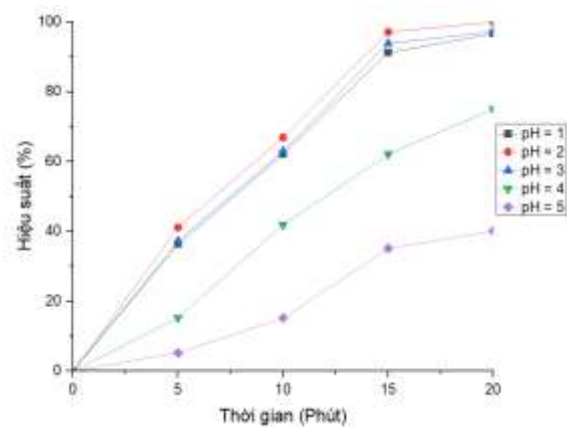
Khi giảm pH từ 2 xuống 1, hiệu quả xử lý DNT giảm xuống 96,64%. Khi pH < 2, sự có mặt của các ion oxonium (H_3O^{2+}) và các ion $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ làm giảm khả năng phản ứng của ion Fe^{2+} và H_2O_2 [21, 22]. H^+ dư thừa sẽ phản ứng với các gốc tự do hydroxyl ($\bullet\text{OH}$) theo phản ứng:



Lu và cộng sự, 2023 phát hiện ra rằng sự hiện diện của $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ trên bề mặt của các chất xúc tác dị thể ở mức pH trên 3 làm giảm hiệu quả Fenton dị thể [23]. Khi pH > 4,0, $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ sẽ kết tủa dưới dạng hydroxide, không thể phản ứng với H_2O_2 để tạo ra các gốc tự do hydroxyl ($\bullet\text{OH}$), dẫn đến hiệu quả xử lý giảm [24]. Hiệu quả xử lý DNT giảm ở các giá trị pH cao hơn còn được giải thích bởi các chất oxy hóa yếu hơn như ion ferryl (ví dụ FeO^{2+}) hình thành ở các giá trị pH cao hơn (pH \geq 5) có tính chọn lọc cao hơn so với gốc tự do hydroxyl ($\bullet\text{OH}$) [18]



Hơn nữa, ở các giá trị pH cao hơn, tương tác giữa Fe^{2+} và H_2O_2 bị ức chế và sự phân hủy của H_2O_2 thành oxy phân tử và H_2O xảy ra, điều này dẫn đến giảm sự tạo thành gốc tự do $\bullet\text{OH}$.

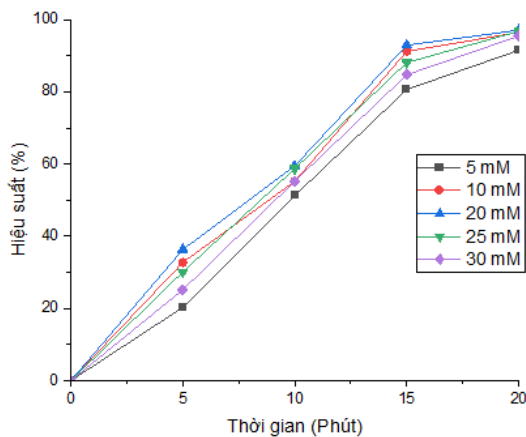


Hình 3. Ảnh hưởng của pH đến hiệu quả phân hủy DNT trong hệ Sono-Photo-Fenton.

3.3. Nghiên cứu ảnh hưởng của nồng độ H_2O_2

Kết quả ảnh hưởng của nồng độ H_2O_2 ban đầu đến hiệu quả xử lý DNT bằng quá trình Sono-Photo-Fenton được thể hiện trong Hình 4. Từ kết quả thu được từ Hình 4 ta có thể thấy khi

tăng nồng độ H_2O_2 từ 5 mM đến 20 mM thì hiệu quả phân hủy tăng, đạt giá trị lần lượt 91,55%, 96,47%, 97,08%. Khi tăng nồng độ H_2O_2 dẫn đến tốc độ tạo ra gốc hydroxyl $\bullet\text{OH}$ cao hơn, từ đó làm tăng hiệu quả phân hủy DNT. Trong quá trình Fenton, nồng độ H_2O_2 ban đầu ảnh hưởng đến tốc độ phân hủy chất ô nhiễm [25, 26]. Khi tăng nồng độ H_2O_2 sẽ dẫn đến tăng tốc độ phản ứng [27-29]. Tuy nhiên, khi H_2O_2 dư thừa sẽ kết hợp với các gốc hydroxyl $\bullet\text{OH}$ (sinh ra trong hệ Sono-Photo-Fenton) tạo ra các gốc $\bullet\text{O}_2\text{H}$ tự do và nước, từ đó làm giảm nồng độ các gốc hydroxyl $\bullet\text{OH}$, đồng thời làm giảm sự phân hủy DNT trong quá trình Sono-Photo-Fenton. Cụ thể, khi tăng thêm nồng độ H_2O_2 từ 20mM đến 30 mM làm giảm hiệu quả xử lý DNT từ 97,08% xuống 95,75%.

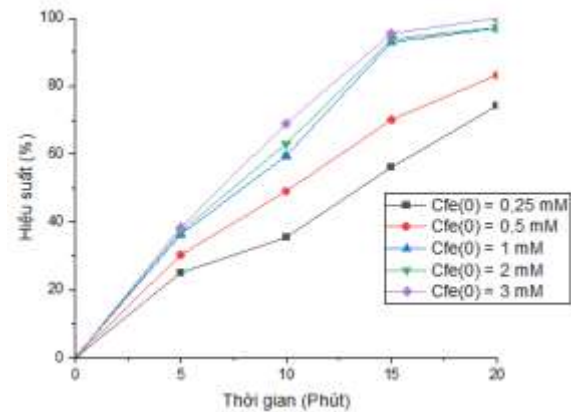


Hình 4. Kết quả ảnh hưởng của nồng độ H_2O_2 đến hiệu quả xử lý DNT.

3.4. Nghiên cứu ảnh hưởng của liều lượng sắt hóa trị 0

Kết quả ảnh hưởng của liều lượng sắt hóa trị 0 đến hiệu quả xử lý DNT bằng quá trình Sono-Photo-Fenton được thể hiện trong Hình 5. Kết quả từ Hình 5 cho thấy hiệu quả xử lý tăng từ 74,19% lên 97,02% khi lượng xúc tác ban đầu tăng từ 0,25 mM đến 1 mM. Tại liều lượng xúc tác 2 mM và 3 mM thì hiệu quả xử lý DNT chỉ tăng nhẹ lên 97,28% và 97,43%. Kết quả này tương tự với nghiên cứu của Kakavandi và cộng sự, khi tăng nồng độ xúc tác đến lượng tối ưu thì tốc độ phân hủy tăng tuy nhiên sau đó thì hiệu

quả xử lý thay đổi không đáng kể [17]. Việc tăng khối lượng sắt hóa trị 0 giúp tăng số lượng các vị trí hoạt động trên bề mặt xúc tác do đó tăng lượng gốc hydroxyl tự do sinh ra. Ngoài ra, khi tăng liều lượng chất xúc tác, làm tăng khả năng hấp phụ chất ô nhiễm, từ đó tăng cường phản ứng phân hủy trên bề mặt xúc tác [30]. Tuy nhiên khi đạt đến liều lượng xúc tác tối ưu, khả năng phân hủy chất ô nhiễm của hệ có xu hướng đi ngang và có thể giảm. Ở liều lượng xúc tác cao, sự phân tán bức xạ siêu âm bởi chất xúc tác đã làm giảm tốc độ hình thành gốc hydroxyl tự do [31]. Hơn nữa, nồng độ chất xúc tác cao cũng cản trở bức xạ UV, từ đó hạn chế ảnh hưởng của UV trong quá trình hình thành gốc hydroxyl tự do ($\bullet\text{OH}$) [32].

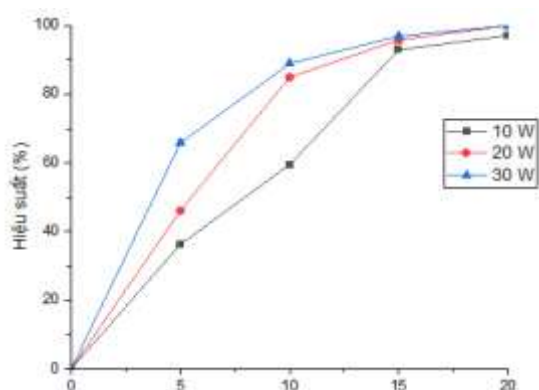


Hình 5. Ảnh hưởng của liều lượng sắt hóa trị 0 đến hiệu quả xử lý DNT.

3.5. Nghiên cứu ảnh hưởng của công suất ánh sáng

Kết quả ảnh hưởng của công suất ánh sáng đến hiệu quả xử lý DNT bằng quá trình Sono-Photo-Fenton được thể hiện trong Hình 6. Kết quả trong Hình 6 cho thấy, sau 20 phút phản ứng, tại công suất đèn là 10W hiệu quả xử lý DNT đạt 97,08%. Khi tiến hành tăng công suất đèn lên 20 W và 30 W, sau 20 phút DNT được xử lý hoàn toàn. Sau 15 phút phản ứng, hiệu quả xử lý DNT tại công suất đèn 30 W đã đạt 96,92% trong khi ở 10 W hiệu quả chỉ đạt được là 92,93% và tại 20 W là 95,76%. Công suất ánh sáng càng cao thì khả năng xử lý DNT của quá trình Sono-Photo-Fenton càng tăng. Điều này có thể giải thích rằng, khi tăng công suất đèn, cường độ ánh

sáng cao hơn sẽ làm tăng số phân tử H_2O_2 bị kích thích bởi bức xạ UV để tạo ra gốc $\bullet OH$ từ đó làm tăng hiệu quả xử lý. Theo Chen và cộng sự, 2011 ở cường độ ánh sáng cao sẽ kích hoạt các phản ứng quang hóa từ đó làm tăng hiệu quả xử lý [33]. Hơn nữa, trong quá trình Sono-Photo-Fenton kết hợp nZVI, ánh sáng kích thích electron của chất xúc tác làm cho chất ô nhiễm hữu cơ trở thành gốc cation. Các gốc cation này phản ứng với ion hydroxyl để tạo ra gốc hydroxyl và với ion Fe^{3+} để tạo ra Fe^{2+} [34].

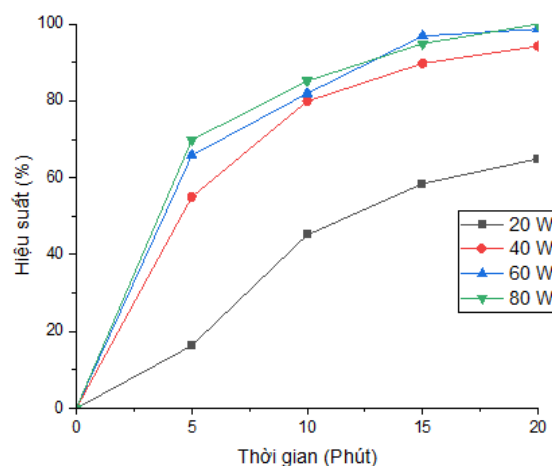


Hình 6. Ảnh hưởng công suất ánh sáng đến hiệu quả xử lý DNT.

3.6. Nghiên cứu ảnh hưởng của công suất siêu âm

Kết quả ảnh hưởng của công suất siêu âm đến quá trình phân hủy DNT bằng Sono-Photo-Fenton được thể hiện trong Hình 7. Từ Hình 7, hiệu quả xử lý DNT đạt 100% tại 80W. Kết quả cho thấy, ở mức 20 W, hiệu quả xử lý đạt 64,94%, và ở mức 40 W, 60 W hiệu quả xử lý DNT lần lượt là 94,26% và 98,7%. Từ kết quả, nhận thấy rằng hiệu quả xử lý DNT tăng lên khi công suất siêu âm tăng. Khi tăng công suất siêu âm làm gia tăng quá trình làm sạch bề mặt xúc tác nZVI, điều này làm tăng tốc độ sản xuất gốc tự do hydroxyl ($\bullet OH$) [35]. Tăng công suất siêu âm làm tăng sự dao động, hình thành nhiều bong bóng kích thước vi mô di chuyển trong dung dịch. Bong bóng sẽ nổ dưới tác động cơ học sóng siêu âm, giải phóng năng lượng từ đó làm tăng sự hình thành các gốc tự do. Hơn nữa, siêu âm có thể làm tăng tốc độ truyền khối của chất gây

ô nhiễm. Tuy nhiên, trong nghiên cứu của Ince và cộng sự, 2018 sự phân hủy của paracetamol (PCT) giảm khi công suất siêu âm tăng lên. Điều này là do công suất siêu âm cao làm giảm hiệu tượng xâm thực trong dung dịch [36]. Như vậy, quá trình siêu âm chỉ cần thực hiện trong thời gian đầu khi vận hành hệ Sono-Photo-Fenton để làm tăng tốc độ sản xuất gốc hydroxyl tự do của xúc tác nZVI, sau đó quá trình oxy hoá nâng cao (photo-fenton) tiếp theo, có thể không cần sử dụng đến siêu âm mà vẫn nâng cao hiệu quả phân hủy DNT của hệ. Điều này là yếu tố đảm bảo nâng cao hiệu quả xử lý DNT trong nước và làm giảm chi phí vận hành của hệ Sono-Photo-Fenton khi áp dụng vào thực tế.



Hình 7. Ảnh hưởng của công suất siêu âm đến hiệu quả xử lý DNT.

Từ các kết quả thu được, điều kiện thí nghiệm tối ưu với nồng độ DNT 50 mg/L là pH=3, liều xúc tác dị thể nano sắt hóa trị 0 = 1 mM, nồng độ $H_2O_2 = 20$ mM; công suất siêu âm 80 W, công suất đèn UV 10 W. Xử lý DNT bằng hệ Sono-Photo-Fenton có hiệu quả và thời gian xử lý tối ưu hơn so với các phương pháp khác như hấp phụ DNT bằng nhựa siêu liên kết [5], xử lý DNT bằng thực vật [8], DNT bằng Fenton [37],... Kết quả trên cho thấy tiềm năng ứng dụng phương pháp Sono-Photo-Fenton vào dây chuyền xử lý nước thải sản xuất TNT sau bước xử lý sơ bộ.

4. Kết luận

Kết quả nghiên cứu hệ Sono-Photo-Fenton kết hợp vật liệu nZVI cho thấy, quá trình Sono-Photo-Fenton là một công nghệ xử lý tiềm năng để loại bỏ DNT ra khỏi môi trường nước. Với nồng độ đầu vào của DNT là 50 mg/l, khi tiến hành xử lý DNT trong môi trường nước bằng hệ Sono-Photo-Fenton, dưới các điều kiện thí nghiệm tối ưu : nồng độ $\text{H}_2\text{O}_2 = 20 \text{ mM}$; liều xúc tác dị thể nano sắt hóa trị 0 = 1 mM, pH = 3, công suất siêu âm 80W, công suất đèn UV 10 W thì DNT sẽ có hiệu quả xử lý cao nhất sau 20 phút xử lý. Hơn nữa, trong quá trình vận hành hệ xử lý hệ Sono-Photo-Fenton kết hợp vật liệu nZVI. Các kết quả thu được ban đầu này là cơ sở để xây dựng quy trình công nghệ hiệu quả xử lý DNT trong nước thực tế bằng hệ Sono-Photo-Fenton kết hợp xúc tác (nZVI). Tuy nhiên, cần tiếp tục có các nghiên cứu quy trình thu hồi và tái sử dụng xúc tác nano hiệu quả để có thể áp dụng cho các quy mô lớn hơn.

Lời cảm ơn

Nhóm tác giả chân thành cảm ơn Phòng Công nghệ môi trường/Viện Công nghệ mới/Viện Khoa học và Công nghệ quân sự đã tạo điều kiện cơ sở vật chất cho nghiên cứu này.

Tài liệu tham khảo

- [1] M. S. Johnson, M. W. Michie, M. A. Bazar, R. M. G. Jr, Influence of Oral 2, 4-Dinitrotoluene Exposure to the Northern Bobwhite (*Colinus virginianus*), *International Journal of Toxicology*, Vol. 24, No. 4, 2005, pp. 265-274, <https://doi.org/10.1080/10915810591007247>.
- [2] D. Cassidy, A. Northup, D. Hampton, The Effect of Three Chemical Oxidants on Subsequent Biodegradation of 2, 4-Dinitrotoluene (Dnt) in Batch Slurry Reactors, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental & Clean Technology*, Vol. 84, No. 6, 2009. pp. 820-826, <https://doi.org/10.1002/jctb.2140>.
- [3] USEPA, Ambient Water Quality Criteria Doc: Dinitrotoluene 1980, EPA 440/5-80-045.
- [4] P. T. Dung, Investigation into the Treatment of Wastewater Contaminated by Explosives with Nitro Phenol Compounds Using Chemical Agents Combined with Aquatic Plants, in *Environmental Science*, VNU University of Science VNU-HUS, 2012.
- [5] J. Chen, J. Ren, C. Ye, L. Li, C. Yang, T. Qiu, Highly Selective Removal of 2, 4-Dinitrotoluene for Industrial Wastewater Treatment through Hyper-Cross-Linked Resins, *Journal of Cleaner Production*, Vol. 288, 2021. pp. 125128, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125128>.
- [6] A. Dargahi, M. Vosoughi, S. A. Mokhtari, Y. Vaziri, M. Alighadri, Electrochemical Degradation of 2, 4-Dinitrotoluene (Dnt) from Aqueous Solutions Using Three-Dimensional Electrocatalytic Reactor (3der): Degradation Pathway, Evaluation of Toxicity and Optimization Using Rsm-Ccd, *Arabian Journal of Chemistry*, Vol. 15, No. 3, 2022, pp. 103648, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2021.103648>.
- [7] W. H. Zhang, Y. D. Deng, Z. F. Chen, Z. H. Zuo, Y. S. Tian, J. Xu, B. Wang, L. J. Wang, H. J. Han, Z. J. Li, Metabolic Engineering of *Escherichia Coli* for 2, 4-Dinitrotoluene Degradation, *Ecotoxicology and Environmental Safety*, Vol. 262, 2023, pp. 115287, <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2023.115287>.
- [8] A. A. Medina, E. Shahsavari, M. Taha, A. Bates, L. Van Ieperen, A. S. Ball, The Impacts of Different Biological Treatments on the Transformation of Explosives Waste Contaminated Sludge. *Molecules*, Vol. 26, No. 16, 2021, pp. 4814, <https://doi.org/10.3390/molecules26164814>.
- [9] P. S. Tung, D. B. Minh, A. D. Thang, N. V. Huong, N. V. Hoang, Study Some Factors Affecting the Efficiency of Treatment of 2,4-Dinitrotoluene (Dnt) in Water by Uv-Fenton Method, *Journal of Military Science and Technology*, 2023, pp. 209-215, <https://doi.org/10.54939/1859043.j.mst.FEE.2023.209-215>.
- [10] H. R. Pouretedal, Visible Photocatalytic Activity of Co-Doped $\text{Tio}_2/\text{Zr, N}$ Nanoparticles in Wastewater Treatment of Nitrotoluene Samples, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 735, 2018, pp. 2507-2511, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.018>.
- [11] X. Li, H. Cao, Y. Cao, Y. Zhao, W. Zhang, J. Shen, Z. Sun, F. Ma, Q. Gu, Insights into the Mechanism of Persulfate Activation with Biochar Composite Loaded with Fe for 2, 4-Dinitrotoluene Degradation, *Journal of Environmental*

- Management, Vol. 341, 2023, pp. 117955, <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2023.117955>.
- [12] S. Wu, S. Deng, F. Xia, X. Han, T. Ju, H. Xiao, X. Xu, Y. Yang, Y. Jiang, and B. Xi, A Novel Thermosensitive Persulfate Controlled-Release Hydrogel Based on Agarose/Silica Composite for Sustained Nitrobenzene Degradation from Groundwater, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 445, 2023, pp. 130619, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.130619>.
- [13] M. I. Litter, M. Slodowicz, An Overview on Heterogeneous Fenton and Photofenton Reactions Using Zerovalent Iron Materials, *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, Vol. 20, No. 1, 2017, pp. 20160164, <https://doi.org/10.1515/jaots-2016-0164>.
- [14] R. Saleh, A. Taufik, Degradation of Methylene Blue and Congo-Red Dyes Using Fenton, Photo-Fenton, Sono-Fenton, and Sonophoto-Fenton Methods in the Presence of Iron (Ii, Iii) Oxide/Zinc Oxide/Graphene (Fe₃O₄/Zno/Graphene) Composites, *Separation and Purification Technology*, Vol. 210, 2019, pp. 563-573, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.08.030>.
- [15] QDND, *The Chemistry and Stability of Explosive Materials*, Hanoi, 2002.
- [16] V. H. Nguyen, S. T. Pham, M. T. Le, T. D. Le, The Effectiveness of Tnt Yellow Wastewater Treatment by Using Photo-Fenton Process, *Journal of Military Science and Technology*, Vol. 88, No. 88, 2023, pp. 87-94, <https://doi.org/10.54939/18591043.j.mst.88.2023.87-94>.
- [17] B. Kakavandi, M. Ahmadi, J. Bedia, M. Hashamfirooz, A. Naderi, V. Oskoei, H. Yousefian, R. R. Kalantary, R. Pelalak, R. Dewil, Metronidazole Degradation Mechanism by Sono-Photo-Fenton Processes Using a Spinel Ferrite Cobalt on Activated Carbon Catalyst, *Chemosphere*, 2024, pp. 142102, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2024.142102>.
- [18] L. Wang, J. Yang, Y. Li, J. Lv, J. Zou, Removal of Chlorpheniramine in a Nanoscale Zero-Valent Iron Induced Heterogeneous Fenton System: Influencing Factors and Degradation Intermediates, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 284, 2016, pp. 1058-1067, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2015.09.042>.
- [19] A. Khataee, P. Gholami, B. Vahid, S. W. Joo, Heterogeneous Sono-Fenton Process Using Pyrite Nanorods Prepared by Non-Thermal Plasma for Degradation of an Anthraquinone Dye, *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 32, 2016, pp. 357-370, <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2016.04.002>.
- [20] A. Khataee, R. D. C. Soltani, A. Karimi, S. W. Joo, Sonocatalytic Degradation of a Textile Dye over Gd-Doped ZnO Nanoparticles Synthesized through Sonochemical Process, *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 23, 2015, pp. 219-230, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.12.018>.
- [21] Q. Zhou, Y. Liu, G. Yu, F. He, K. Chen, D. Xiao, X. Zhao, Y. Feng, J. Li, Degradation Kinetics of Sodium Alginate Via Sono-Fenton, Photo-Fenton and Sono-Photo-Fenton Methods in the Presence of TiO₂ Nanoparticles, *Polymer Degradation and Stability*, Vol. 135, 2017, pp. 111-120, <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2016.11.012>.
- [22] J. H. Sun, S. P. Sun, J. Y. Sun, R. X. Sun, L. P. Qiao, H. Q. Guo, M. H. Fan, Degradation of Azo Dye Acid Black 1 Using Low Concentration Iron of Fenton Process Facilitated by Ultrasonic Irradiation. *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 14, No. 6, 2007, pp. 761-766, <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2006.12.010>.
- [23] J. Lu, Y. Zhou, L. Ling, Y. Zhou, Enhanced Activation of Pms by a Novel Fenton-Like Composite Fe₃O₄/S-Wo₃ for Rapid Chloroxylenol Degradation. *Chemical Engineering Journal*, Vol. 446, 2022, pp. 137067, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.137067>.
- [24] F. Wang, Z. Sun, X. Shi, L. Wang, W. Zhang, Z. Zhang, Mechanism Analysis of Hydroxypropyl Guar Gum Degradation in Fracture Flowback Fluid by Homogeneous Sono-Fenton Process, *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 93, 2023, pp. 106298 <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2023.106298>.
- [25] L. J. Xu, W. Chu, N. Graham, Degradation of Di-N-Butyl Phthalate by a Homogeneous Sono-Photo-Fenton Process with in Situ Generated Hydrogen Peroxide, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 240, 2014 pp. 541-547, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2013.10.087>.
- [26] A. Babuponnusami, K. Muthukumar, Degradation of Phenol in Aqueous Solution by Fenton, Sono-Fenton and Sono-Photo-Fenton Methods, *CLEAN – Soil, Air, Water*, Vol. 39, No. 2, 2011, pp. 142-147, <https://doi.org/10.1002/clen.201000072>.
- [27] A. Babuponnusami, K. Muthukumar, A Review on Fenton and Improvements to the Fenton Process for Wastewater Treatment, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, Vol. 2, No. 1 2014, pp. 557-572, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.011>.

- [28] M. Hosseini, M. R. R. Kahkha, A. Fakhri, S. Tahami, M. J. Lariche, Degradation of Macrolide Antibiotics Via Sono or Photo Coupled with Fenton Methods in the Presence of Zns Quantum Dots Decorated Sno(2) Nanosheets. *J Photochem Photobiol B*, Vol. 185, 2018, pp. 24-31, <https://doi.org/10.1016/j.jphotobiol.2018.05.022>.
- [29] A. Shokri, Application of Sono-Photo-Fenton Process for Degradation of Phenol Derivatives in Petrochemical Wastewater Using Full Factorial Design of Experiment, *International Journal of Industrial Chemistry*, Vol. 9, No. 9, 2018, pp. 295-303, <https://doi.org/10.1007/s40090-018-0159-y>.
- [30] F. Hasanvandian, M. Moradi, S. A. Samani, B. Kakavandi, S. R. Setayesh, and M. Noorisepehr, Effective Promotion of G-C3n4 Photocatalytic Performance Via Surface Oxygen Vacancy and Coupling with Bismuth-Based Semiconductors Towards Antibiotics Degradation, *Chemosphere*, Vol. 287, 2022, pp. 132273, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.132273>.
- [31] A. ElMetwally, G. Eshaq, A. A. Sabagh, F. Yehia, C. Philip, N. Moussa, G. M. ElShafei, Insight into Heterogeneous Fenton-Sonophotocatalytic Degradation of Nitrobenzene Using Metal Oxychlorides, *Separation and Purification Technology*, Vol. 210, 2019, pp. 452-462, <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.08.029>.
- [32] K. Jyothi, S. Yesodharan, E. Yesodharan, Sono-Photo-and Sonophotocatalytic Decontamination of Organic Pollutants in Water: Studies on the Lack of Correlation between Pollutant Degradation and Concurrently Formed H₂O₂, *Current Science*, 2015, pp. 189-195, <http://www.jstor.org/stable/24905704>.
- [33] Y. Chen, A. Lu, Y. Li, H. Y. Yip, T. An, G. Li, P. Jin, P. K. Wong, Photocatalytic Inactivation of Escherichia Coli by Natural Sphalerite Suspension: Effect of Spectrum, Wavelength and Intensity of Visible Light, *Chemosphere*, Vol. 84, No. 9, 2011, pp. 1276-1281, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2011.05.055>.
- [34] S. Chakma, V. S. Moholkar, Sonochemical Synthesis of Mesoporous Zrfe₂O₅ and Its Application for Degradation of Recalcitrant Pollutants, *Rsc Advances*, Vol. 5, No. 66, 2015, pp. 53529-53542, <https://doi.org/10.1039/C5RA06148B>.
- [35] M. A. N. Khan, M. Siddique, F. Wahid, R. Khan, Removal of Reactive Blue 19 Dye by Sono, Photo and Sonophotocatalytic Oxidation Using Visible Light. *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 26, 2015, pp. 370-377, <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2015.04.012>.
- [36] N. H. Ince, Ultrasound-Assisted Advanced Oxidation Processes for Water Decontamination. *Ultrasonics Sonochemistry*, Vol. 40, 2018, pp. 97-103, <https://doi.org/10.1016/j.ultsonch.2017.04.009>.
- [37] A. Takdastan, M. Ravanbakhsh, M. Hazrati, S. Safapour, Removal of Dinitrotoluene from Petrochemical Wastewater by Fenton Oxidation, Kinetics and the Optimum Experiment Conditions. *SN Applied Sciences*, Vol. 1, 2019, pp. 1-8, <https://doi.org/10.1007/s42452-019-0812-x>.