

## NGHIÊN CỨU ĐẶC ĐIỂM SỰ HẤP PHỤ CỦA 2,4-DINITROTOLUEN VÀ 2,4-DINITROPHENOL TRÊN MỘT SỐ LOẠI THAN HOẠT TÍNH TRONG MÔI TRƯỜNG NƯỚC

Đến Tòa soạn 18-10-2009

TÔ VĂN THIỆP<sup>1</sup>, VŨ THỊ HOÀNG MAI<sup>1</sup>, ĐỖ NGỌC KHUÊ<sup>1</sup>, ĐỒNG KIM LOAN<sup>2</sup>,  
NGUYỄN VĂN HOÀNG<sup>1</sup>, ĐỖ BÌNH MINH<sup>1</sup>, NGUYỄN CAO TUẤN<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Phân viện Công nghệ mới và Bảo vệ môi trường, Viện KH&CNQS

<sup>2</sup>Khoa Môi trường, Trường Đại học Khoa học tự nhiên, ĐHQGHN

### ABSTRACT

*This research investigates the absorptive characteristics of several types of activated carbon to 2, 4- dinitrotoluene (DNT) and 2,4-dinitrophenol (DNP) on different range of concentration following Freundlich adsorption law. Dedicated coals used to bleach color in water such as TQ and TM are able to absorb DNT well. However, concerning DNP, TQ coal is likely to be the only material that can absorb DNP well from water.*

**Keywords:** 2,4-DNT, 2,4-DNP, activated carbon.

### I - MỞ ĐẦU

Các hợp chất nitro dây thơm là các nhóm chất được sử dụng khá phổ biến trong thực tế, một số hợp chất thơm đã được dùng làm chất nổ và được sản xuất ở quy mô công nghiệp. Tuy nhiên, phần lớn các hợp chất nitro thơm đều có độc tính cao, chúng gây hại cho hệ thần kinh và chủ yếu là tác động vào máu, phá vỡ quá trình cung cấp oxy cho cơ thể [7].

Chính vì vậy xử lý nước thải bị nhiễm các hợp chất nitro thơm của các dây chuyền thu hồi và gia công sản xuất vật liệu nổ hiện nay là một trong những nhiệm vụ môi trường cấp bách của quân đội. Để xử lý nước thải nhiễm các hợp chất nitro thơm đã thử nghiệm áp dụng một số phương pháp như điện phân [9], sử dụng bức xạ UV [2], ozon [8] hoặc sử dụng các vi sinh vật [4]. Tuy nhiên, các phương pháp này còn bị hạn chế về khả năng triển khai ở quy mô công nghiệp.

Hấp phụ bằng than hoạt tính là một phương pháp then chốt trong việc xử lý ô nhiễm các chất hữu cơ, đặc biệt là các chất hữu cơ khó phân hủy [10]. Các kết quả nghiên cứu sử dụng than hoạt tính để hấp phụ các chất nổ như nitroglycerin (NG), 2,4,6-trinitrotoluen (TNT), hexogen (RDX), octogen (HMX) cho thấy hiệu quả tách các chất này từ nước bằng than hoạt tính là tương đối cao, đặc biệt là trong trường hợp nồng độ của các chất ô nhiễm lớn [3, 5, 6].

Để tiếp tục hướng nghiên cứu sử dụng than hoạt tính để hấp phụ các hợp chất nitro dây thơm, chúng tôi đã tiến hành các nghiên cứu khả năng sử dụng than hoạt tính để hấp phụ từ môi trường nước dinitrotoluen (DNT) và dinitrophenol (DNP) là hai hợp chất nitro thơm thường sử dụng trong công nghệ sản xuất thuốc phóng. Trong bài báo này, chúng tôi giới thiệu các kết quả nghiên cứu về đặc điểm đường đẳng nhiệt hấp phụ DNT và DNP từ pha lỏng bằng than hoạt tính, dựa trên cơ sở lý thuyết Freundlich [1], nhằm mục đích tạo cơ sở khoa

học để thiết lập giải pháp công nghệ sử dụng than hoạt tính để tách DNT và DNP từ nước thải của các nhà máy sản xuất thuốc phóng, thuốc nổ.

## II - NGUYÊN LIỆU, THIẾT BỊ VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 1. Thiết bị và hóa chất

#### a) Thiết bị

- Hệ thống thiết bị sắc ký lỏng hiệu năng cao (HPLC) Model HP 1100, sử dụng detector Diode Array do hãng Agilent (Mỹ) sản xuất.

- Cân phân tích điện tử Mettler do hãng Toledo (Thụy Sĩ) sản xuất, độ nhạy  $10^{-4}$  gram.

#### b) Hóa chất

- Dung dịch DNT nồng độ 97,25 mg/l.

- Dung dịch DNP nồng độ 104,76 mg/l.

- Dung môi dùng cho phân tích HPLC: axetonitril, metanol có độ sạch dùng cho sắc ký.

- Các loại than hoạt tính:

+ Than hoạt tính AG (Liên bang Nga).

+ Than tẩy màu TM do Công ty Trường Phát, Bắc Giang sản xuất.

+ Than hoạt tính TQ sản xuất tại nhà máy hoá chất Quảng Đông, Trung Quốc.

### 2. Phương pháp nghiên cứu

#### a) Phương pháp chuẩn bị mẫu

Lấy 100 ml dung dịch nước chứa DNT với nồng độ 97,25 mg/l (hoặc DNP nồng độ 104,76 mg/l) cho vào bình nón có dung tích 250 ml. Cân khối lượng than hoạt tính xác định cho vào bình và lắc đều. Dùng đồng hồ bấm giây tính thời gian hấp phụ. Nhiệt độ thí nghiệm được duy trì ổn định ở 25°C.

Sau thời gian 15 phút sử dụng giấy lọc, lọc lấy phần dung dịch để phân tích.

#### b) Phương pháp xác định nồng độ DNT và DNP

Nồng độ chất nghiên cứu được xác định bằng phương pháp HPLC.

Nguyên tắc của phương pháp HPLC là dựa

trên sự hấp phụ và giải hấp phụ chọn lọc của các hợp chất trong cột sắc ký với pha động nhất định trong điều kiện áp suất cao. Nhờ đó người ta có thể tách riêng từng cấu tử của hỗn hợp và sử dụng Detector UV hoặc Detector - Diode Array để đo phổ hấp thụ của các cấu tử.

- Điều kiện đo:

+ Cột Hichrom (200 × 4 mm)

+ Tỷ lệ pha động Axetonitril : H<sub>2</sub>O = 65 : 35 (theo thể tích)

+ Áp suất: 280 bar.

- Nồng độ DNT trong dung dịch được xác định bằng phương pháp HPLC ở điều kiện như sau:

+ Tín hiệu đo:  $\lambda = 245$  nm

+ Tốc độ dòng: 0,42 ml/phút

+ Thể tích bơm mẫu: 5,0  $\mu$ l

+ Thời gian lưu ( $t_R$ ), ứng với pic của DNT là 9 phút

- Nồng độ DNP trong dung dịch được xác định bằng phương pháp HPLC ở điều kiện như sau:

+ Tín hiệu đo:  $\lambda = 365$  nm

+ Tốc độ dòng: 0,35 ml/phút

+ Thể tích bơm mẫu: 5,0  $\mu$ l

+ Thời gian lưu ( $t_R$ ), ứng với pic của DNP là 7 phút.

- Xác định dung lượng hấp phụ của than hoạt tính đối với DNT, DNP theo biểu thức (1):

$$a = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} [mg / g] \quad (1)$$

Trong đó: a là dung lượng hấp phụ (mg/g); V là thể tích dung dịch (l); m là khối lượng than hoạt tính (g).

## III - KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

### 1. Đặc điểm và hiệu quả hấp phụ của các loại than hoạt tính đối với DNT

#### a) Dung lượng hấp phụ của các loại than hoạt tính đối với DNT

Kết quả nghiên cứu xác định dung lượng

hấp phụ (a) của 03 loại than hoạt tính là TQ, TM và AG đối với DNT, ở điều kiện nhiệt độ 25°C và pH ban đầu của dung dịch (pH = 5,7), thể tích sử dụng 100 ml được trình bày trong bảng 1.

Bảng 1: Kết quả xác định dung lượng hấp phụ ( $a_{DNT}$ ) của các loại than hoạt tính đối với NT

Loại than	m, mg	$C_0^{DNT}$ , mg/l	$C_t^{DNT}$ , mg/l	$a_{DNT}$ , mg/g
TQ	10	97,25	61,56	356,900
	20	97,25	33,32	319,650
	30	97,25	11,11	287,133
	40	97,25	2,97	235,700
	50	97,25	0,67	193,160
TM	20	97,25	37,87	296,900
	30	97,25	22,03	250,733
	40	97,25	10,02	218,075
	50	97,25	5,60	183,300
	60	97,25	2,70	157,583
	70	97,25	1,46	136,843
AG	30	97,25	49,83	158,067
	40	97,25	38,66	146,475
	50	97,25	28,02	138,460
	60	97,25	20,38	128,117
	70	97,25	15,30	117,071
	80	97,25	10,59	108,325

Từ kết quả trong bảng 1 cho thấy, dung lượng hấp phụ của 3 loại than hoạt tính đã khảo sát rất khác nhau và giảm dần theo dãy TQ > TM > AG.

Như vậy, hai loại than chuyên dụng để tẩy màu trong môi trường nước đó là than TQ của Trung Quốc và than TM của Việt Nam có khả năng hấp phụ rất tốt DNT. Đặc biệt là than TQ dung lượng hấp phụ rất cao đạt 356,900 mg/g với lượng than sử dụng là 10 mg. Trong khi đó than AG (Nga), thường được dùng trong công nghệ để xử lý khí thì hấp phụ DNT kém hơn. Như vậy có thể thấy loại than hoạt tính dùng để xử lý khí sẽ bị hạn chế khi sử dụng để hấp phụ DNT trong môi trường nước.

b) Thiết lập phương trình đẳng nhiệt hấp phụ của DNT

Để đánh giá khả năng hấp phụ của một hệ hấp phụ, đặc biệt là hấp phụ trong môi trường nước, người ta thường áp dụng phương trình đẳng nhiệt Freundlich (với giả thiết nhiệt hấp

phụ vi phân không thay đổi khi độ che phủ (dung lượng hấp phụ) thay đổi và khoảng nồng độ chất bị hấp phụ nhỏ) hoặc Langmuir (với giả thiết bề mặt chất hấp phụ đồng nhất về năng lượng [1]), do các phương trình này có ý nghĩa vật lý cao và liên quan trực tiếp đến các thông số cấu trúc xốp của chất hấp phụ.

Phương trình hấp phụ đẳng nhiệt Freundlich có dạng:

$$a_{DNT} = K_F \cdot C^{1/n} \quad (2)$$

Trong đó:  $K_F$  là hằng số hấp phụ Freundlich,  $1/n$  là trị số đặc trưng cho tương tác hấp phụ của hệ.

Logarit hai vế của phương trình (2) ta được phương trình (3):

$$\lg a_{DNT} = \lg K_F + 1/n \lg C \quad (3)$$

Như vậy, theo phương trình (3) thì quan hệ giữa  $\lg a$  và  $\lg C$  là tuyến tính. Từ kết quả thí nghiệm dẫn trong bảng 1, bằng phương pháp đồ thị đã xác định được các giá trị của  $K_F$  và  $n$  của các hệ than hoạt tính - DNT (bảng 2).

Bảng 2: Các thông số đặc trưng cho các hệ than hoạt tính - DNT

Loại than	$K_F$	n
TQ	180,800	7,485
TM	124,595	4,476
AG	60,982	4,114

Áp các giá trị  $K_F$  và n tìm được vào phương trình (2), thu được các phương trình đẳng nhiệt hấp phụ của các loại than hoạt tính đối với DNT:

- Hệ than hoạt tính TQ - DNT:

$$a_{DNT} = 180,800.C^{1/7,485} \quad (4)$$

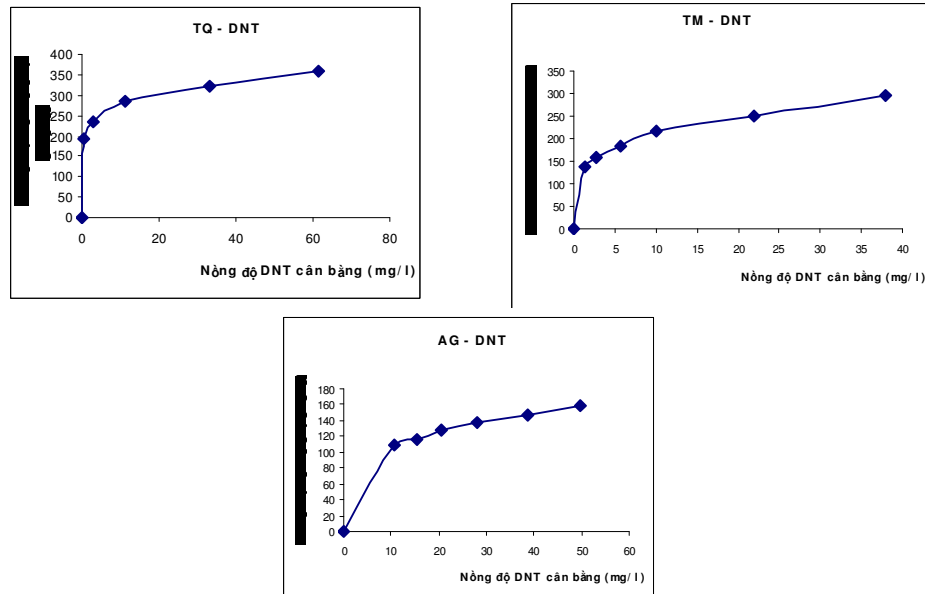
- Hệ than hoạt tính TM - DNT:

$$a_{DNT} = 124,595.C^{1/4,476} \quad (5)$$

- Hệ than hoạt tính AG - DNT:

$$a_{DNT} = 60,982.C^{1/4,114} \quad (6)$$

Đồ thị biểu diễn các đường đẳng nhiệt hấp phụ của các loại than hoạt tính đối với DNT trình bày trên hình 1.



Hình 1: Đồ thị các đường đẳng nhiệt hấp phụ của các loại than hoạt tính đối với DNT

Từ các phương trình đẳng nhiệt hấp phụ (4), (5) và (6) có thể nhận thấy:

- Giá trị  $K_F$  của hệ than hoạt tính TQ - DNT và TM — DNT khá cao (khoảng 124 - 180) và giảm dần theo thứ tự TQ (180,800) > TM (124,595) > AG (60,982). Giá trị  $K_F$  lớn đồng nghĩa với hệ có khả năng hấp phụ cao [1]. Như vậy, khả năng hấp phụ của than TQ là rất lớn, than TM ở mức trung bình và than AG ở mức khá thấp.

- Giá trị n của các hệ than giảm dần theo thứ tự TQ > TM > AG, thể hiện sự suy giảm dung

lượng hấp phụ theo nồng độ AG > TM > TQ.

- Do đó, để làm sạch DNT trong môi trường nước thì sử dụng than hoạt tính TQ là tốt nhất.

## 2. Đặc điểm và hiệu quả hấp phụ của các loại than hoạt tính đối với DNP

a) Dung lượng hấp phụ của các loại than hoạt tính đối với DNP

Cũng như trong trường hợp DNT, để xác định dung lượng hấp phụ của 03 loại than hoạt tính là TQ, TM và AG đối với DNP đã tiến hành thí nghiệm ở điều kiện nhiệt độ 25°C và pH =

3,4, thể tích dung dịch sử dụng 100 ml. Kết quả xác định dung lượng hấp phụ (a) được trình bày ở bảng 2.

Từ bảng 2 cho thấy dung lượng hấp phụ của 3 loại than TQ, TM và AG đối với DNP ( $a_{DNP}$ ) cũng giảm dần theo thứ tự như sau: TQ > TM > AG. Dung lượng hấp phụ của than AG nhỏ hơn so với than TQ và TM, tuy nhiên giá trị dung lượng hấp phụ này vẫn có ý nghĩa trong việc

nghiên cứu sử dụng làm vật liệu hấp phụ trong công nghệ xử lý nước bị ô nhiễm DNP.

b) *Thiết lập phương trình đẳng nhiệt hấp phụ của DNP*

Từ kết quả thí nghiệm dẫn trong bảng 3, theo phương pháp đồ thị đã xác định được các giá trị  $K_F$  và n của các hệ than hoạt tính - DNP (bảng 3).

**Bảng 2:** Kết quả xác định dung lượng hấp phụ của các loại than hoạt tính đối với DNP

Loại than	m, mg	$C_0^{DNP}$ , mg/l	$C_t^{DNP}$ , mg/l	$a_{DNP}$ , mg/g
TQ	20	104,76	43,73	305,150
	40	104,76	18,68	215,200
	50	104,76	12,22	185,080
	70	104,76	4,25	143,586
	110	104,76	1,12	94,218
TM	50	104,76	50,95	107,620
	80	104,76	30,44	92,900
	110	104,76	17,68	79,164
	140	104,76	9,42	68,100
	170	104,76	5,77	58,229
	200	104,76	3,51	50,625
AG	50	104,76	59,29	90,940
	100	104,76	32,53	72,230
	150	104,76	19,91	56,567
	200	104,76	12,72	46,020
	250	104,76	8,81	38,380
	300	104,76	6,26	32,833

**Bảng 3:** Các thông số đặc trưng cho các hệ than hoạt tính - DNP

Loại than	$K_F$	n
TQ	88,308	3,126
TM	35,760	3,573
AG	14,220	2,175

Phương trình đẳng nhiệt hấp phụ của các loại than hoạt tính trong trường hợp DNP:

- Hệ than hoạt tính TQ - DNP:

$$a_{DNP} = 88,308.C^{1/3,126} \quad (7)$$

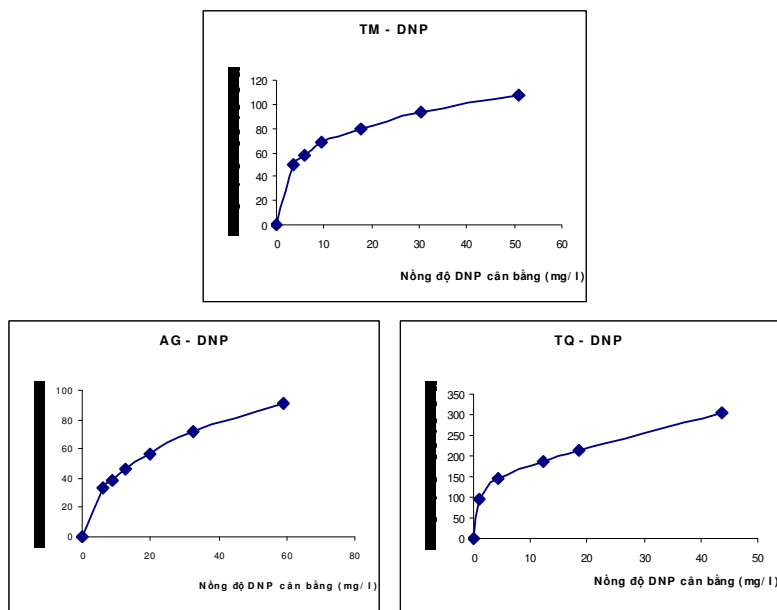
- Hệ than hoạt tính TM - DNP:

$$a_{DNP} = 35,760.C^{1/3,573} \quad (8)$$

- Hệ than hoạt tính AG - DNP:

$$a_{DNP} = 14,220.C^{1/2,175} \quad (9)$$

Đồ thị biểu diễn các đường đẳng nhiệt hấp phụ của các loại than hoạt tính đối với DNP cũng có dạng tương tự như với DNT.



Hình 2: Đồ thị các đường đẳng nhiệt hấp phụ của các loại than hoạt tính đối với DNP

Từ các phương trình đẳng nhiệt hấp phụ (7), (8) và (9) có thể nhận thấy, giá trị  $K_F$  của hệ than hoạt tính TQ - DNP và TM - DNP và AG - DNP khá thấp (khoảng 14 - 88) và giảm dần theo thứ tự TQ (88,308) > TM (35,760) > AG (14,220). Hai loại than TM và AG có giá trị  $K_F$  ở mức thấp. Khả năng hấp phụ của cả ba loại than TQ, TM và AG đối với DNP thấp hơn nhiều so với DNT mặc dù về cấu trúc và khối lượng phân tử của hai hợp chất này có nhiều điểm tương đồng. Sự khác nhau rõ nhất của hai hợp chất này chỉ liên quan đến 2 nhóm thế (-CH<sub>3</sub> và -OH).

Như vậy, sự khác nhau về bản chất của các nhóm thế này có ảnh hưởng đáng kể tới giá trị hằng số hấp phụ Freundlich.

- Sự suy giảm dung lượng hấp phụ của các hệ than hoạt tính với DNP theo nồng độ đều nhỏ hơn với DNT và quy luật suy giảm dung lượng hấp phụ theo nồng độ khác so với DNT (AG > TQ > TM) ( $n_{AG} < n_{TQ} < n_{TM}$ ). Điều này có thể liên quan đến tính chất axit - bazơ của các loại than hoạt tính. Đối với than hoạt tính có tính kiềm (than TM có pH = 8,7), sự suy giảm dung lượng hấp phụ ít bị thay đổi khi nhóm thế thay đổi (từ -CH<sub>3</sub> bằng -OH), còn các than trung tính

và axit nhẹ (AG, TQ, pH = 5,7 - 6,5) thì ngược lại.

#### IV - KẾT LUẬN

1. Đã xây dựng được các phương trình đẳng nhiệt hấp phụ đối với các hệ than hoạt tính TQ, TM và AG - DNT và TQ, TM và AG - DNP. Giá trị  $n$  và  $K_F$  của các hệ là rất khác nhau, phụ thuộc vào bản chất của các nhóm thế và tính chất của than hoạt tính.

2. Trong số các loại than hoạt tính khảo sát (TQ, TM và AG), thì các loại than chuyên dụng để tẩy màu trong môi trường nước như TQ và TM là có khả năng hấp phụ DNT rất tốt. Với DNP, chỉ có than TQ là có khả năng hấp phụ tốt DNP từ môi trường nước. Hiệu quả hấp phụ DNT và DNP của loại than hoạt tính dùng trong công nghệ xử lý khí (than AG) rất thấp.

#### TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Lê Văn Cát. Hấp phụ và trao đổi ion trong kỹ thuật xử lý nước và nước thải. Nxb. Thống kê, Hà Nội (2002).
2. Nguyễn Văn Chất. Nghiên cứu khả năng

- phân huỷ TNT bằng bức xạ tia UV. Luận văn thạc sĩ, Học viện KTQS (2004).
3. Đỗ Ngọc Khuê, Tô Văn Thiệp, Nguyễn Văn Hoàng, Đỗ Bình Minh. Tạp chí Hóa học, T. 45 (5), 619 - 623 (2007).
  4. Đỗ Ngọc Khuê và cộng sự (2005). Nghiên cứu CNSH xử lý các chất thải quốc phòng đặc chủng và sự ô nhiễm vi sinh vật độc hại. Báo cáo tổng kết đề tài cấp Nhà nước, mã số KC.04.10, Bộ Khoa học và Công nghệ.
  5. Nguyễn Đình Hưng. Nghiên cứu khả năng xử lý nước thải chứa octogen và hecxogen bằng phương pháp hấp phụ trên than hoạt tính kết hợp với sử dụng thực vật bậc cao. Luận văn Thạc sĩ Môi trường. Trường Đại học KHTN-ĐHQGHN (2008).
  6. Tô Văn Thiệp, Đỗ Ngọc Khuê, Đinh Ngọc Tấn, Nguyễn Văn Hoàng, Đỗ Bình Minh, Phạm Kiên Cường. Tạp chí Hóa học, T. 45 (ĐB), 11 - 15 (2007).
  7. Lê Trọng Thiệp. Hóa học và độ bền của vật liệu nổ. Giáo trình cao học, Nxb. Quân đội nhân dân, Hà Nội (2002).
  8. Nguyễn Quang Toại, Lê Thị Thoa, Đỗ Ngọc Khuê, Nguyễn Văn Đạt, Đỗ Bình Minh. Tuyển tập báo cáo Hội nghị khoa học lần thứ 13, tập 5, Học viện KTQS, 10/2001, 53 - 57 (2001).
  9. Nguyễn Quang Toại. Nghiên cứu quá trình phân huỷ 2,4,6-trinitrotoluen, 2,4-dinitrotoluen, 2,4,6-trinitrorezocxin bằng phương pháp điện hóa và ứng dụng trong xử lý nước thải công nghiệp. Luận án tiến sĩ hóa học, Trung tâm KHKT & CNQS (2005).
  10. Tae Young Kim, Seung Jai Kim and Sung Young Cho. Korean J. Chem. Eng., 18(5), 755 - 760 (2001).

**Liên hệ: Tô Văn Thiệp**

Phân viện Công nghệ mới và Bảo vệ môi trường  
Số 8 Láng Hạ, Hà Nội.