

Nghiên cứu chế tạo vật liệu composit trên cơ sở PbO₂ ứng dụng làm điện cực anot để xử lý nước thải nhà máy sản xuất giấy bằng phương pháp điện hóa

PHẠM THỊ NĂM, NGUYỄN THU PHƯƠNG, ĐINH THỊ MAI THANH

I. MỞ ĐẦU

Vật liệu trên cơ sở PbO₂ có độ bền ăn mòn cao, hoạt tính xúc tác tốt, độ dẫn điện và khả năng thoát khí oxy cao hơn một số điện cực trợ thường dùng khác và có giá thành hợp lý. PbO₂ được tổng hợp lên một số vật liệu nền có độ bền cơ lý hóa cao như platin, vàng, titan, cacbon, thép không gỉ... có khả năng ứng dụng làm anot trợ trong bảo vệ các cấu kiện kim loại và làm điện cực anot bền trong công nghiệp điện phân xử lý môi trường [1, 2]. Do vấn đề ô nhiễm môi trường do nước thải công nghiệp và nước thải sinh hoạt ngày càng nan giải, việc xử lý nước thải công nghiệp nói chung và nước thải công nghiệp giấy nói riêng hiện đang thu hút sự chú ý của nhiều nhà khoa học trên thế giới cũng như trong nước. Có nhiều phương pháp khác nhau để xử lý các hợp chất hữu cơ độc hại có trong nước thải của các nhà máy giấy như phương pháp sinh học, phương pháp vật lý, phương pháp hóa học... nhưng hiện nay phương pháp điện hóa sử dụng điện cực trợ như PbO₂, PbO₂-TiO₂, đặc biệt là phương pháp điện hóa sử dụng điện cực trợ kết hợp với hiệu ứng Fenton (Fenton điện hóa) đang được quan tâm hơn cả vì tính ưu việt mà nó mang lại [3].

Phương pháp Fenton điện hóa là sự kết hợp giữa hiệu ứng Fenton và dòng điện chạy qua hai điện cực anot và catôt. Trong phương pháp này, người ta có thể cho H₂O₂ và ion Fe²⁺ vào dung dịch xử lý có môi trường axit và áp dòng tĩnh điện để tiến hành quá trình phân hủy chất hữu cơ. Ngoài ra, H₂O₂ có thể được sinh ra bằng sự khử O₂ trên catôt tác dụng ngay với ion kim loại chuyển tiếp có mặt trong dung dịch để tạo ra tác nhân oxy hóa mạnh là OH⁻. Trong trường hợp này người ta sục khí O₂ tĩnh khiết trên catôt trong bình điện phân không có màng ngăn.

Hiệu quả của quá trình xử lý các hợp chất hữu cơ độc hại có trong nước thải nhà máy giấy bằng phương pháp điện hóa phụ thuộc rất nhiều vào bản chất của vật liệu dùng làm anot. Để nâng cao hơn nữa khả năng bám dính, độ bền và khả năng xúc tác điện hóa của lớp mạ PbO₂, người ta đã đưa thêm một số oxit của kim loại chuyển tiếp như TiO₂, Co₃O₄, Al₂O₃, RuO₂, CeO₂ vào dung dịch tổng hợp [4-7]. Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu tổng hợp vật liệu composit PbO₂-TiO₂ bằng phương pháp áp dòng nhằm đáp ứng yêu cầu làm điện cực anot trong quá trình oxy hóa các hợp chất hữu cơ ô nhiễm trong nước thải nhà máy sản xuất giấy bằng phương pháp điện hóa và Fenton điện hóa.

II. ĐIỀU KIỆN THỰC NGHIỆM

Vật liệu nền thép không gỉ 304 (TKG304) có kích thước 2,5 x 10 cm, được đánh bóng cơ học bằng giấy nhám thô loại 240, 320 (Trung Quốc) và giấy nhám tinh loại 600, 800, 1200 (Nhật Bản). Sau đó rửa sạch mẫu bằng nước cất, tráng lại bằng cồn, để khô và sử dụng epoxy để giới hạn diện tích làm việc 5 cm². Trước khi tiến hành tổng hợp PbO₂, tất cả các mẫu TKG304 đều được tẩy dầu mỡ trong dung dịch NaOH 0,5M + etanol tỷ lệ 1:1 về thể tích, với mật độ dòng áp đặt 5 mA/cm² trong thời gian 600 giây.

Lớp mạ PbO₂ và composit PbO₂-TiO₂ được tổng hợp bằng phương pháp áp dòng tại mật độ dòng 5 mA/cm² ứng với Q = 85C, thời gian là 3400 giây trong bình điện hóa 2 điện cực: anôt (cực dương) là TKG304 với diện tích làm việc 5 cm², catôt (cực âm) bằng than chì với diện tích khoảng 20 cm². Khoảng cách giữa hai điện cực là 1 cm. Bề mặt làm việc của điện cực TKG304 được đặt đối diện với điện cực than chì. Các dung dịch dùng để tổng hợp PbO₂ gồm DDA0 có thành phần Pb(NO₃)₂ 0,1M + HNO₃ 0,1M và DDA1 có thành phần Pb(NO₃)₂ 0,1M + HNO₃ 0,1M + TiO₂ x (g/L) dạng anatase ở kích thước micromet (với x = 0,5; 1; 2; 3; 4; 5).

Vật liệu composit PbO₂-TiO₂/TKG304 được xác định độ bền trong dung dịch axit H₂SO₄ 1M ở mật độ dòng áp đặt 200 mA/cm² thời gian là 5400 giây.

Vật liệu PbO₂/TKG304 và composit PbO₂-TiO₂/TKG304 được sử dụng làm anôt để oxy hóa các hợp chất hữu cơ trong nước thải Nhà máy sản xuất giấy của Công ty Cổ phần Giấy Lửa Việt (nước thải) + Na₂SO₄ 0,05M ở pH = 6,95 và pH = 3 với mật độ dòng áp đặt i = 7 mA/cm², thời gian điện phân 9,12 giờ. Sau đó 2 loại vật liệu này tiếp tục xử lý nước thải bằng phương pháp điện hóa có sử dụng và không sử dụng Fe²⁺ và phương pháp Fenton điện hóa được sục khí O₂ trên catôt. Cả 2 phương pháp điện hóa và Fenton điện hóa đều thực hiện tại nhiệt độ phòng và pH = 3 với thành phần dung dịch được chỉ ra trên bảng 1.

Bảng 1. Thành phần dung dịch

Phương pháp oxy hóa	Điện hóa		Fenton điện hóa
	Có Fe ²⁺	Không Fe ²⁺	
Thành phần dung dịch	Nước thải + Na ₂ SO ₄ 0,05M + Fe ²⁺ 1mM, V _{khuấy} = 0, nhiệt độ phòng	Nước thải + Na ₂ SO ₄ 0,05M, V _{khuấy} = 0, nhiệt độ phòng	Nước thải + Na ₂ SO ₄ 0,05M + Fe ²⁺ 1mM và tốc độ sục O ₂ trên catôt là 1 lít/phút, V _{khuấy} = 0, nhiệt độ phòng

Điện lượng Q tính cho một đơn vị thể tích dung dịch (A.h/L) qua bình phản ứng trong quá trình oxy hóa các hợp chất hữu cơ trong nước thải được xác định dựa theo định luật Faraday: $Q = I \cdot t / V$ với $I = i \cdot S$. Trong đó I là cường độ dòng điện (A), i là mật độ dòng áp đặt (A/cm²), S là diện tích điện cực (cm²), V là thể tích dung dịch đem điện phân (L), t là thời gian điện phân (h).

Những phân tích hình thái học và thành phần của lớp mạ bằng kính hiển vi điện tử quét kết hợp với tán xạ tia X theo năng lượng được thực hiện trên máy SEM: JEOL-6490 và máy Hitachi 4800 của Viện Khoa học vật liệu.

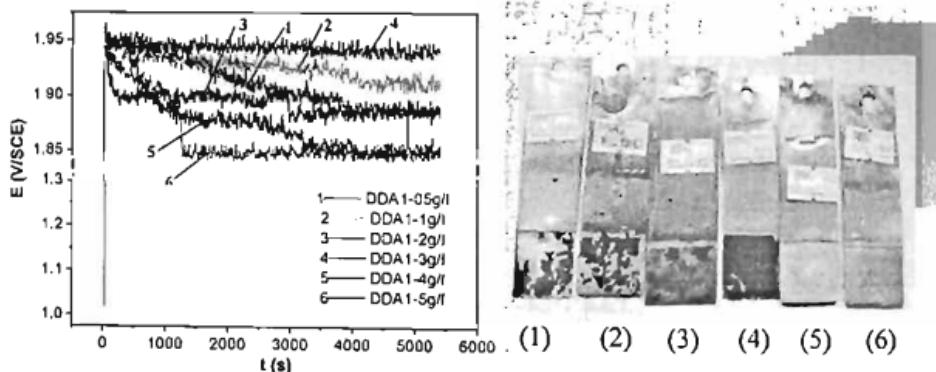
III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Thử độ bền vật liệu composit PbO₂-TiO₂

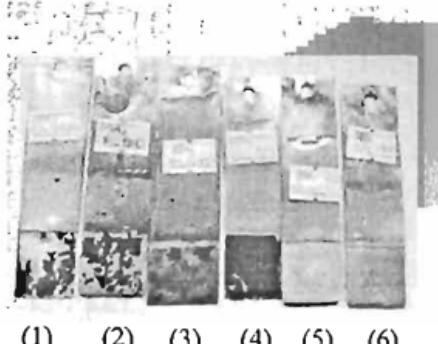
Lớp mạ composit PbO₂-TiO₂ được tổng hợp bằng phương pháp áp dòng ở mật độ dòng 5 mA/cm² trong dung dịch Pb(NO₃)₂ 0,1 M + HNO₃ 0,1M + TiO₂ x (g/L) với x = 0,5; 1; 2; 3; 4; 5. Các vật liệu composit PbO₂-TiO₂/TKG304 được xác định thời gian hoạt động trong axit H₂SO₄ 1M ở mật độ dòng áp đặt 200 mA/cm² trong thời gian là 5400 giây. Sự biến thiên điện thế phản hồi theo thời gian và hình ảnh lớp mạ PbO₂-TiO₂ sau khi thử độ bền được giới thiệu trên hình 1 và 2.

Điện thế mạch hở của điện cực anode PbO₂-TiO₂ khi chưa áp dòng, dao động trong khoảng từ 1,05 - 1,3 V/SCE, khi có dòng áp vào điện thế tăng vọt và đạt giá trị ổn định ở khoảng xấp xỉ 1,88 đến 1,95 V/SCE (hình 1). Sau thời gian 5400 giây, điện thế ổn định tăng khi tăng nồng độ TiO₂ từ 0,5 đến 3g/L trong dung dịch tổng hợp điện hóa PbO₂ (tương ứng với các đường 1 ÷ 4). Nhưng khi tiếp tục tăng nồng độ TiO₂ đến 4 và 5 g/L thì điện thế giảm xuống và đạt giá trị thấp nhất ở nồng độ 5 g/L (tương ứng với đường 5 và 6).

Bề mặt mẫu PbO₂-TiO₂ sau 5400 giây thử độ bền trong H₂SO₄ 1M đều có hiện tượng bong tróc, tuy nhiên đối với mẫu tổng hợp trong dung dịch có nồng độ TiO₂ 3 g/L thì khả năng bám dính của PbO₂ là tốt nhất (hình 2-(4)). Khi nồng độ TiO₂ tăng đến 4 g/L và 5 g/L thì diện tích bong tróc gần như là 100% (hình 2-(5),(6)). Kết quả này phù hợp với giá trị điện thế thu được trong bảng 2. Việc cho TiO₂ nồng độ lớn hơn 3 g/L vào dung dịch tổng hợp điện hóa vật liệu composit PbO₂-TiO₂ đã làm giảm độ bám dính và độ bền của vật liệu. Vì vậy nồng độ TiO₂ 3 g/L là nồng độ thích hợp.



Hình 1. Giản đồ điện thế theo thời gian của vật liệu composit PbO₂-TiO₂ trong axit H₂SO₄ 1M ở mật độ dòng áp đặt 200 mA/cm² (các chỉ số trên hình là nồng độ TiO₂ trong dung dịch tổng hợp PbO₂)



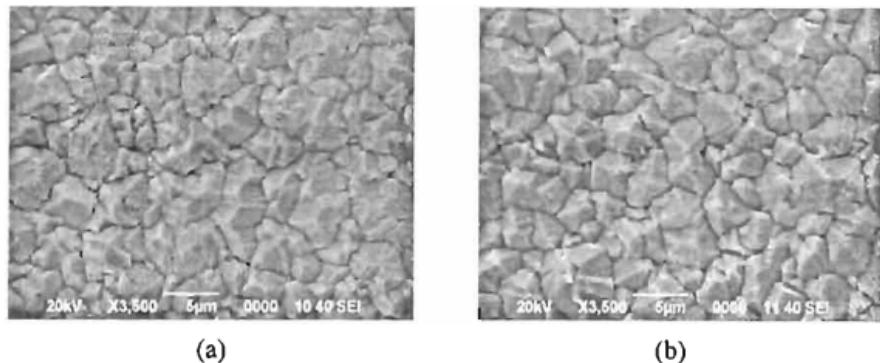
Hình 2. Ảnh chụp bề mặt của vật liệu composit PbO₂-TiO₂ với nồng độ TiO₂ từ trái qua phải 0,5; 1; 2; 3; 4 và 5 g/L, sau khi thử độ bền trong axit H₂SO₄ 1M ở mật độ dòng áp đặt 200 mA/cm² trong thời gian 5400 giây

Bảng 2. Giá trị điện thế ổn định tại 5400 giây thử nghiệm độ bền của các loại vật liệu PbO₂-TiO₂ tổng hợp điện hóa trong các dung dịch có nồng độ TiO₂ thay đổi

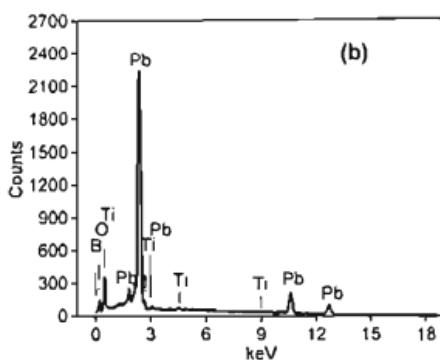
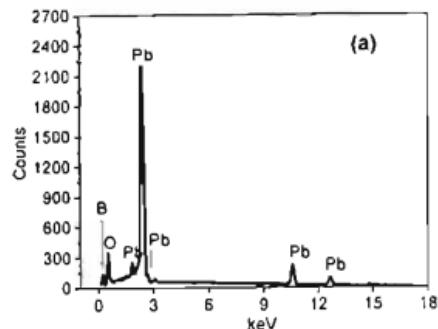
Nồng độ TiO ₂ (g/L)	0,5	1	2	3	4	5
Điện thế ổn định (V/SCE)	1,881	1,912	1,891	1,939	1,855	1,848

3.2. Hình thái học và thành phần lớp mạ PbO₂ và composit PbO₂-TiO₂

Hình 3 giới thiệu hình thái học của bề mặt mẫu PbO₂ và composit PbO₂-TiO₂. Bề mặt mẫu PbO₂/TKG304 cho thấy sự tồn tại rõ nét của tinh thể PbO₂ dạng hình thoi kích thước thay đổi từ 1 đến 4 μm (hình 3a). Đối với mẫu composit PbO₂-TiO₂ (hình 3b), hình dạng và kích thước của tinh thể PbO₂ đường như không thay đổi, tuy nhiên trên bề mặt quan sát thấy những tinh thể nhỏ màu trắng, đó có thể là TiO₂ tham gia vào lớp mạ PbO₂. Kết quả này sẽ được khẳng định bằng phân tích tán xạ tia X theo năng lượng.

**Hình 3.** Hình ảnh SEM của lớp mạ PbO₂ tổng hợp trong dung dịch Pb(NO₃)₂ 0,1M + HNO₃ 0,1M với sự vắng mặt (a) và có mặt TiO₂ 3 g/L (b)

Phân tích tán xạ tia X theo năng lượng của mẫu PbO₂ và composit PbO₂-TiO₂ tổng hợp trong dung dịch Pb(NO₃)₂ 0,1M + HNO₃ 0,1M với sự vắng mặt và có mặt TiO₂ 3 g/L được chỉ ra trên hình 4. Trên giàn đồ phò chỉ ra những pic đặc trưng của nguyên tố O và Pb với thành phần (%) về khối lượng: 7,19 % và 92,31% (hình 4a). Khi có mặt của TiO₂ trong dung dịch tổng hợp, trên phò ngoài hai pic của O (7,79%) và Pb (91,49%) còn có pic của Ti với hàm lượng 0,54% (hình 4b). Kết quả này khẳng định sự có mặt của TiO₂ trong lớp mạ composit. Bên cạnh đó còn xuất hiện pic của nguyên tố B trong cả hai loại mẫu với % khối lượng 0,49 và 0,18%. Sự có mặt của B có thể do bị nhiễm bẩn trong quá trình tẩy dầu mỡ hoặc trong quá trình đo mẫu.

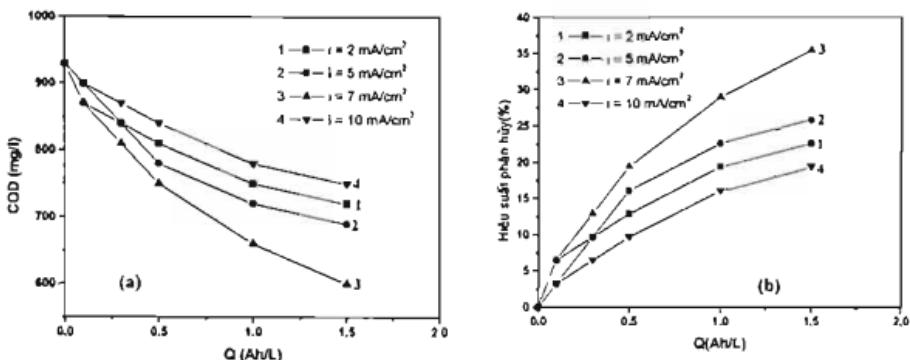


Hình 4. Phô tản xạ năng lượng tia X của lớp mạ PbO_2 tổng hợp trong dung dịch $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0,1M + HNO_3 0,1M với sự vắng mặt (a) và có mặt TiO_2 3 g/L (b)

3.3. Oxy hóa các hợp chất hữu cơ trong nước thải Công ty Cổ phần giấy Lửa Việt

3.3.1. Ảnh hưởng của mật độ dòng

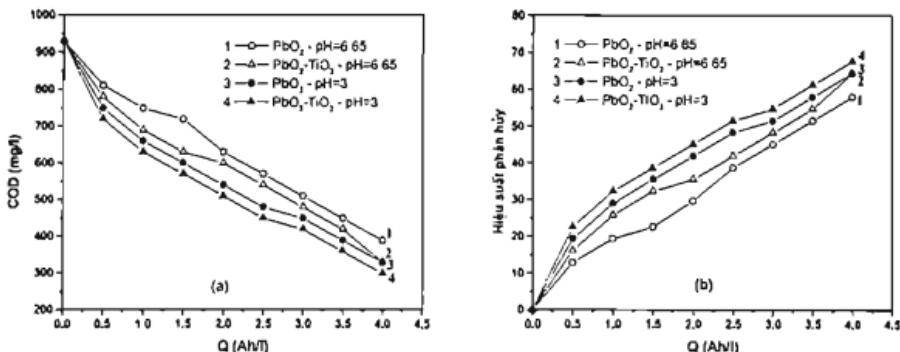
Kết quả về ảnh hưởng của mật độ dòng tại các điện lượng Q (A.h/L) khác nhau đến quá trình oxy hóa các hợp chất hữu cơ khi sử dụng vật liệu $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2/\text{TKG304}$ làm anôt ở pH = 6,65 được chi ra ở hình 5. Ở mật độ dòng 2, 5, 7 mA/cm², hiệu suất phân hủy chất hữu cơ tăng với sự tăng mật độ dòng nhưng khi mật độ dòng tăng cao hơn nữa (10 mA/cm²) hiệu suất phân hủy lại giảm. Giá trị mật độ dòng tối ưu cho quá trình phân hủy chất hữu cơ có mặt trong nước thải công ty giấy Lửa Việt là 7 mA/cm².



Hình 5. Ảnh hưởng của mật độ dòng đặt đến (a) sự biến đổi độ suy giảm COD và (b) hiệu suất phân hủy COD ở dung dịch pH 6,65: nước thải + Na₂SO₄ 0,05M phụ thuộc vào điện lượng Q

3.3.2. Ảnh hưởng của pH

Kết quả về sự ảnh hưởng pH đến độ biến thiên chi số COD và hiệu suất phân hủy chất hữu cơ của quá trình oxy hóa nước thải công ty giấy Lừa Việt + Na₂SO₄ 0,05M khi sử dụng 2 loại vật liệu làm anôt là PbO₂/TKG304 và PbO₂-TiO₂/TKG304 ở 2 giá trị pH: 6,65 và 3, với cùng mật độ dòng áp đặt $i = 7$ mA/cm² được chỉ ra trên hình 6. Hiệu suất phân hủy các hợp chất hữu cơ ô nhiễm tại giá trị pH bằng 3 đều lớn hơn so với giá trị pH ban đầu của nước thải công ty là 6,65 đối với cả hai loại vật liệu sử dụng làm anôt. Ngược lại chi số COD của dung dịch có pH bằng 3 lại thấp hơn so với dung dịch pH bằng 6,65 ở mọi thời điểm điện phân. Hiệu suất phân hủy các hợp chất hữu cơ trên điện cực anôt PbO₂/TKG304 thấp hơn trên anôt PbO₂-TiO₂/TKG304. Kết quả này cho thấy sự có mặt của TiO₂ trong dung dịch tồng hợp điện hóa PbO₂ đã làm tăng khả năng xúc tác cho phản ứng oxy hóa hợp chất hữu cơ ô nhiễm trong nước thải.

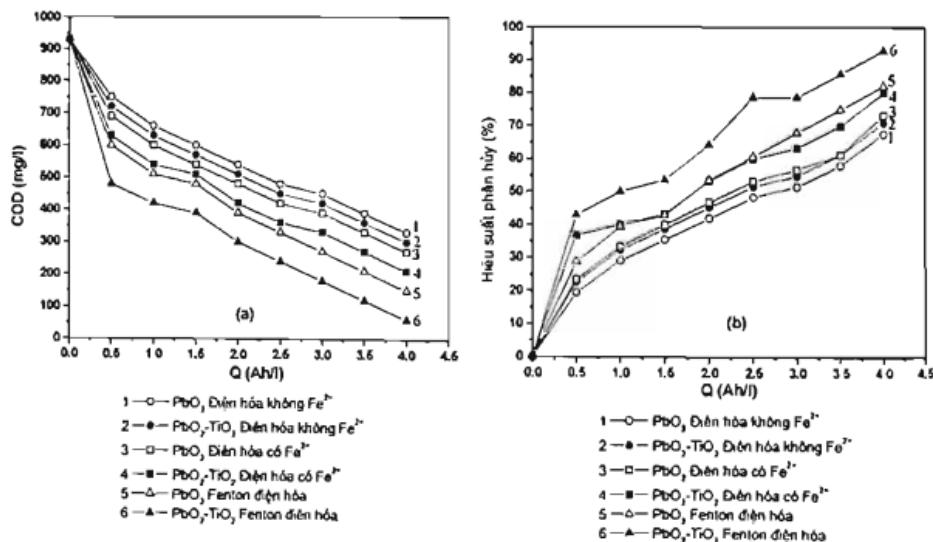


Hình 6. Độ biến thiên chi số COD (a) và hiệu suất phân hủy chất hữu cơ (b) của quá trình oxy hóa nước thải + Na₂SO₄ 0,05M tại các điện lượng Q khác nhau

3.3.3. Ảnh hưởng của các phương pháp xử lý tới chỉ số COD và hiệu suất phân hủy hợp chất hữu cơ

Để khăng định được ưu điểm của quá trình xử lý các chất hữu cơ ô nhiễm trong nước thải bằng hiệu ứng Fenton điện hóa, chúng tôi đã so sánh hiệu quả xử lý các hợp chất hữu cơ ô nhiễm trong nước thải bằng phương pháp điện hóa và Fenton điện hóa. Hình 7 giới thiệu sự biến thiên chỉ số COD và hiệu suất phân hủy chất hữu cơ theo điện lượng Q cho thấy sự biến thiên chỉ số COD theo thời gian xử lý bằng phương pháp Fenton điện hóa thấp hơn so với phương pháp điện hóa dài với cả hai loại vật liệu anot: $PbO_2/TKG304$ và $PbO_2-TiO_2/TKG304$. Tại mọi thời điểm điện phân, chỉ số COD đều giảm dần và hiệu suất phân hủy tăng dần theo thời gian. Hiệu quả xử lý các hợp chất hữu cơ trên anot $PbO_2/TKG304$ nhỏ hơn trên anot $PbO_2-TiO_2/TKG304$. Đặc biệt với phương pháp Fenton điện hóa, hiệu suất phân hủy đạt 92,9% trên điện cực anot $PbO_2-TiO_2/TKG304$ > anot $PbO_2/TKG304$ 82,1%.

Xử lý nước thải Công ty Cổ phần giấy Lura Việt bằng phương pháp điện hóa cho hiệu suất thấp hơn bởi vì trong phương pháp này chỉ có một tác nhân oxy hóa duy nhất là dòng điện (diện hóa không có ion Fe^{2+}). Khi cho thêm Fe^{2+} thì trong dung dịch có tác nhân oxy hóa là dòng điện và một lượng nhỏ HO nên hiệu suất phân hủy có tăng lên nhưng vẫn thấp hơn phương pháp Fenton điện hóa. Vì đối với phương pháp Fenton điện hóa có sự sục khí oxy liên tục trên catôt để sinh ra H_2O_2 và H_2O_2 sẽ phản ứng với ion Fe^{2+} để tạo ra những tác nhân oxy hóa mạnh HO và HO_2^- có tác dụng oxy hóa các hợp chất hữu cơ ô nhiễm trong nước thải dẫn đến chỉ số COD giảm.



Hình 7. Độ biến thiên chỉ số COD (a) và hiệu suất phân hủy chất hữu cơ (b) của quá trình oxy hóa nước thải có pH = 3, tại mật độ dòng 7 mA/cm² khi sử dụng vật liệu anot: $PbO_2/TKG304$ và $PbO_2-TiO_2/TKG304$, xử lý bằng hai phương pháp khác nhau

IV. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp vật liệu composit PbO₂-TiO₂ trên nền thép không gỉ 304 trong dung dịch Pb(NO₃)₂ 0,1 M + HNO₃ 0,1M + TiO₂ ở các nồng độ khác nhau: 0,5; 1; 2; 3; 4 và 5 g/L. Kết quả xác định độ bền của vật liệu cho thấy nồng độ TiO₂ 3 g/L là tối ưu.

Kết quả thu được khi sử dụng hai loại vật liệu PbO₂/TKG304 và composit PbO₂-TiO₂/TKG304 làm anôt cho quá trình oxy hóa các hợp chất hữu cơ trong nước thải Công ty Cổ phần giấy Lửa Việt bằng phương pháp điện hóa cho thấy hiệu suất phân hủy các hợp chất hữu cơ trên anôt composit PbO₂-TiO₂/TKG304 lớn hơn trên anôt PbO₂/TKG304, và hiệu suất phân hủy này ở pH của dung dịch bằng 3 lớn hơn ở pH 6,65.

Việc so sánh hiệu quả xử lý nước thải bằng hai phương pháp điện hóa và Fenton điện hóa cho thấy phương pháp Fenton điện hóa cho hiệu suất phân hủy lớn hơn phương pháp điện hóa. Sau 9,12 giờ điện phân, chỉ số COD giảm xuống còn 60 mg/l, gần đạt tiêu chuẩn nước thải công nghiệp loại A.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Cifuentes G., Luis Cifuentes, Kammel R., Torrealba J. and Campi A., *New methods to produce electrocatalytic lead (IV) dioxide coating on titanium and stainless steel*, Metallkd Z., 1998, 89, p.363- 367.
2. Dinh Thi Mai Thanh, Pham Thi Nam, Do Thi Hai, *Investigating and selecting optimum conditions to electrosynthesize PbO₂ on 304 stainless steel by imposed current method*, Vietnam journal of chemistry, 2010, 48(4C):313-318.
3. Dinh Thi Mai Thanh, Nguyen Hai Yen, Nguyen Thi Thu Trang, Nguyen Thu Phương, Pham Thi Nam, Thai Hoang, *Applying PbO₂-TiO₂/304 stainless steel nanocomposite material for anodic electrode in the treatment of paper industry wastewater*, Analytica Vietnam conference, 2011, p.144-149.
4. Nguyễn Thu Phương, Phạm Thị Năm, Phạm Thị Thu Trang, Đinh Thị Mai Thanh, *Nghiên cứu ảnh hưởng của các phụ gia đến quá trình tổng hợp điện hóa PbO₂*, Tạp chí hóa học, 2011, 49(2ABC):605-612.
5. Arnadelli R., Samiolo L., Velichenko A. B., Knysh V. A., Luk'yanenko T. V., Danilov F. I., "Composite PbO₂-TiO₂ materials deposited from colloidal electrolyte: Electrosynthesis and physicochemical properties", *Electrochimica Acta*, 2009, 54, p.5239-5245.
6. Velichenko A. B., Amadelli R., Knysh V. A., Luk'yanenko T. V., Danilov F. I., "Kinetics of lead dioxide electrodeposition from nitrate solutions containing colloidal TiO₂", *Journal of electroanalytical*, 2009, 632, p.192-196.
7. Yuehai Song, Gang Wei, Rongchun Xiong, *Structure and properties of PbO₂ - CeO₂ anodes on stainless stee..* *Electrochica Acta*, 2007, 52, p.7022-7027.

SUMMARY

SYNTHESIS OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON PbO₂ APPLIED TO ANODE FOR PAPER MILL WASTE WATER TREATMENT BY ELECTROCHEMICAL METHOD

PbO₂ was electrosynthesized on 304 stainless steel substrates by current impose method in 0.1M Pb (NO₃)₂ + 0.1M HNO₃ solution with and without TiO₂ micro-particles. The results of durability testing of the material in 1M H₂SO₄ acid solution at 200 mA/cm² current density for duration of 5400 seconds showed that 0.1M Pb(NO₃)₂ + 0.1M HNO₃ solution with 3 g/L TiO₂ is suitable for synthesis of PbO₂-TiO₂ composite electrode. The analysis by scanning electron microscopy combined with energy dispersive X-ray showed the presence of TiO₂ in the PbO₂ plating. The decomposition yield of polluted organic compounds in wastewater of Lua Viet paper stock company on PbO₂-TiO₂/TKG304 (92.9%) anode was found higher than that of PbO₂/TKG304 electrode (82.1%) and the polluted organic compound treatment in wastewater of paper mill industry by Fenton electrochemical method is better than electrochemical method.

Keywords: PbO₂-TiO₂ composite electrode, Fenton electrochemical method, paper mill wastewater treatment.

Nhận bài ngày 15 tháng 02 năm 2014

Hoàn thiện ngày 22 tháng 3 năm 2014

Viện Kỹ thuật nhiệt đới, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Email: nam86sp@gmail.com