

# NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO VẬT LIỆU COMPOZIT TRÊN CƠ SỞ $PbO_2$ ỨNG DỤNG LÀM ĐIỆN CỰC ANÔT 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  $PbO_2$  có độ bền ăn mòn cao, hoạt tính xúc tác tốt, độ dẫn điện và quá thế thoát khí oxy cao hơn một số điện cực trơ thường dùng khác và có giá thành hợp lý.  $PbO_2$  được tổng hợp lên một số vật liệu nền có độ bền cơ lý hóa cao như platin, vàng, titan, tantan, cacbon, thép không gỉ... có khả năng ứng dụng làm anốt trơ trong bảo vệ các cấu kiện kim loại và làm điện cực anốt 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 trơ như  $PbO_2$ ,  $PbO_2-TiO_2$ , đặc biệt là phương pháp điện hóa sử dụng điện cực trơ 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 anốt và catốt. Trong phương pháp này, người ta có thể cho  $H_2O_2$  và ion  $Fe^{2+}$  vào dung dịch xử lý có môi trường axit và áp dòng tĩnh để tiến hành quá trình phân hủy chất hữu cơ. Ngoài ra,  $H_2O_2$  có thể được sinh ra bằng sự khử  $O_2$  trên catốt tác dụng ngay với ion kim loại chuyển tiếp có mặt trong dung dịch để tạo ra tác nhân oxy hóa mạnh là  $OH^\cdot$ . Trong trường hợp này người ta sục khí  $O_2$  tinh khiết trên catốt 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 anốt. Để nâng cao hơn nữa khả năng bám dính, độ bền và khả năng xúc tác điện hóa của lớp mạ  $PbO_2$ , người ta đã đưa thêm một số oxit của kim loại chuyển tiếp như  $TiO_2$ ,  $Co_3O_4$ ,  $Al_2O_3$ ,  $RuO_2$ ,  $CeO_2$  vào dung dịch tổng hợp [4-7]. Trong bài báo này, chúng tôi nghiên cứu tổng hợp vật liệu compozit  $PbO_2-TiO_2$  bằng phương pháp áp dòng nhằm đáp ứng yêu cầu làm điện cực anốt 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 cm<sup>2</sup>. Trước khi tiến hành tổng hợp  $PbO_2$ , 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/cm<sup>2</sup> trong thời gian 600 giây.

Lớp mạ  $\text{PbO}_2$  và compozit  $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$  được tổng hợp bằng phương pháp áp dòng tại mật độ dòng  $5 \text{ mA/cm}^2$  ứng với  $Q = 85\text{C}$ , thời gian là 3400 giây trong bình điện hóa 2 điện cực: anôt (cực dương) là TKG304 với diện tích làm việc  $5 \text{ cm}^2$ , catôt (cực âm) bằng than chì với diện tích khoảng  $20 \text{ cm}^2$ . 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  $\text{PbO}_2$  gồm DDA0 có thành phần  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  0,1M +  $\text{HNO}_3$  0,1M và DDA1 có thành phần  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  0,1M +  $\text{HNO}_3$  0,1M +  $\text{TiO}_2$  x (g/L) dạng anatát ở kích thước micromet (với x = 0,5; 1; 2; 3; 4; 5).

Vật liệu compozit  $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2\text{/TKG304}$  được xác định độ bền trong dung dịch axit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M ở mật độ dòng áp đặt  $200 \text{ mA/cm}^2$  thời gian là 5400 giây.

Vật liệu  $\text{PbO}_2\text{/TKG304}$  và compozit  $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2\text{/TKG304}$  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) +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,05M ở pH = 6,95 và pH = 3 với mật độ dòng áp đặt  $i = 7 \text{ mA/cm}^2$ , 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  $\text{Fe}^{2+}$  và phương pháp Fenton điện hóa được sục khí  $\text{O}_2$  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 $\text{Fe}^{2+}$                                                                                        | Không $\text{Fe}^{2+}$                                                              |                                                                                                                                                                |
| Thành phần dung dịch | Nước thải + $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,05M + $\text{Fe}^{2+}$ 1mM, $V_{\text{khuấy}} = 0$ , nhiệt độ phòng | Nước thải + $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,05M, $V_{\text{khuấy}} = 0$ , nhiệt độ phòng | Nước thải + $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 0,05M + $\text{Fe}^{2+}$ 1mM và tốc độ sục $\text{O}_2$ trên catôt là 1 lít/phút, $V_{\text{khuấy}} = 0$ , 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:  $Q = I.t / V$  với  $I = i.S$ . Trong đó I là cường độ dòng điện (A), i là mật độ dòng áp đặt ( $\text{A/cm}^2$ ), S là diện tích điện cực ( $\text{cm}^2$ ), 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.

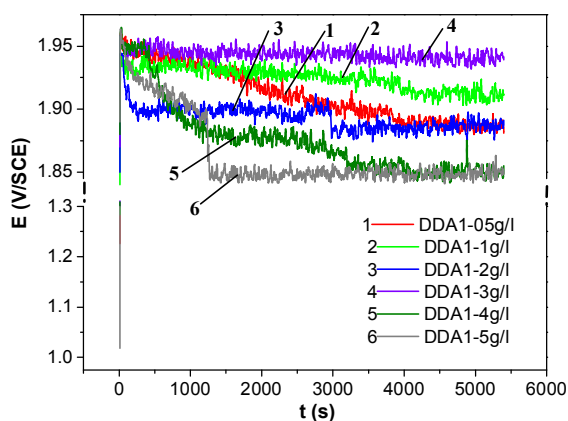
### III. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

#### 3.1. Thử độ bền vật liệu composít PbO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>

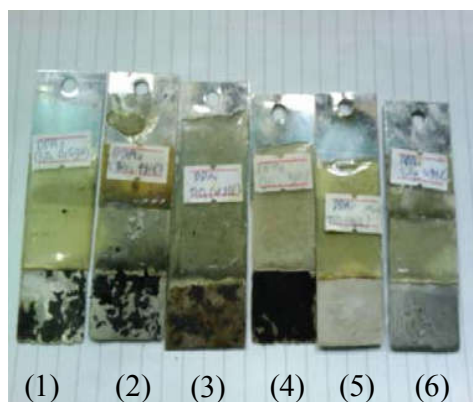
Lớp mạ composít PbO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> được tổng hợp bằng phương pháp áp dòng ở mật độ dòng 5 mA/cm<sup>2</sup> trong dung dịch Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 0,1 M + HNO<sub>3</sub> 0,1M + TiO<sub>2</sub> x (g/L) với x = 0,5; 1; 2; 3; 4; 5. Các vật liệu composít PbO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub>/TKG304 được xác định thời gian hoạt động trong axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M ở mật độ dòng áp đặt 200 mA/cm<sup>2</sup> trong thời gian là 5400 giây. Sự biến thiên điện thế phản hồi theo thời gian và hình ảnh lớp mạ PbO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> sau khi thử độ bền được giới thiệu trên hình 1 và 2.

Điện thế mạch hở của điện cực anốt PbO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> từ 0,5 đến 3g/L trong dung dịch tổng hợp điện hóa PbO<sub>2</sub> (tương ứng với các đường 1 ÷ 4). Nhưng khi tiếp tục tăng nồng độ TiO<sub>2</sub> 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 PbO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> sau 5400 giây thử độ bền trong H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M đều có hiện tượng bong tróc, tuy nhiên đối với mẫu tổng hợp trong dung dịch có nồng độ TiO<sub>2</sub> 3 g/L thì khả năng bám dính của PbO<sub>2</sub> là tốt nhất (hình 2-(4)). Khi nồng độ TiO<sub>2</sub> 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 TiO<sub>2</sub> nồng độ lớn hơn 3 g/L vào dung dịch tổng hợp điện hóa vật liệu composít PbO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> đã làm giảm độ bám dính và độ bền của vật liệu. Vì vậy nồng độ TiO<sub>2</sub> 3 g/L là nồng độ thích hợp.



**Hình 1.** Giảm đồ điện thế theo thời gian của vật liệu composít PbO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> trong axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M ở mật độ dòng áp đặt 200 mA/cm<sup>2</sup> (các chỉ số trên hình là nồng độ TiO<sub>2</sub> trong dung dịch tổng hợp PbO<sub>2</sub>)



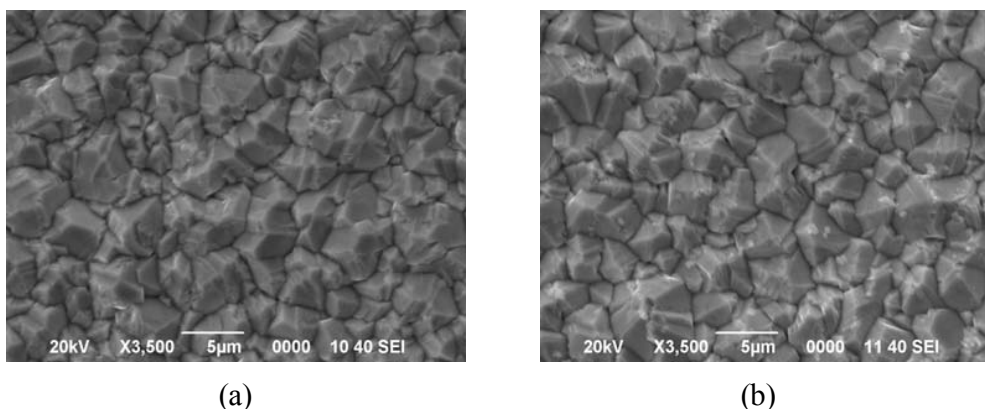
**Hình 2.** Ảnh chụp bề mặt của vật liệu composít PbO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> với nồng độ TiO<sub>2</sub> từ trái qua phải 0,5; 1; 2; 3; 4 và 5 g/L, sau khi thử độ bền trong axit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M ở mật độ dòng áp đặt 200 mA/cm<sup>2</sup> trong thời gian 5400 giây

**Bảng 2.** Giá trị điện thế ổn định tại 5400 giây thử nghiệm độ bền của các loại vật liệu  $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$  tổng hợp điện hóa trong các dung dịch có nồng độ  $\text{TiO}_2$  thay đổi

| Nồng độ $\text{TiO}_2$ (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 |

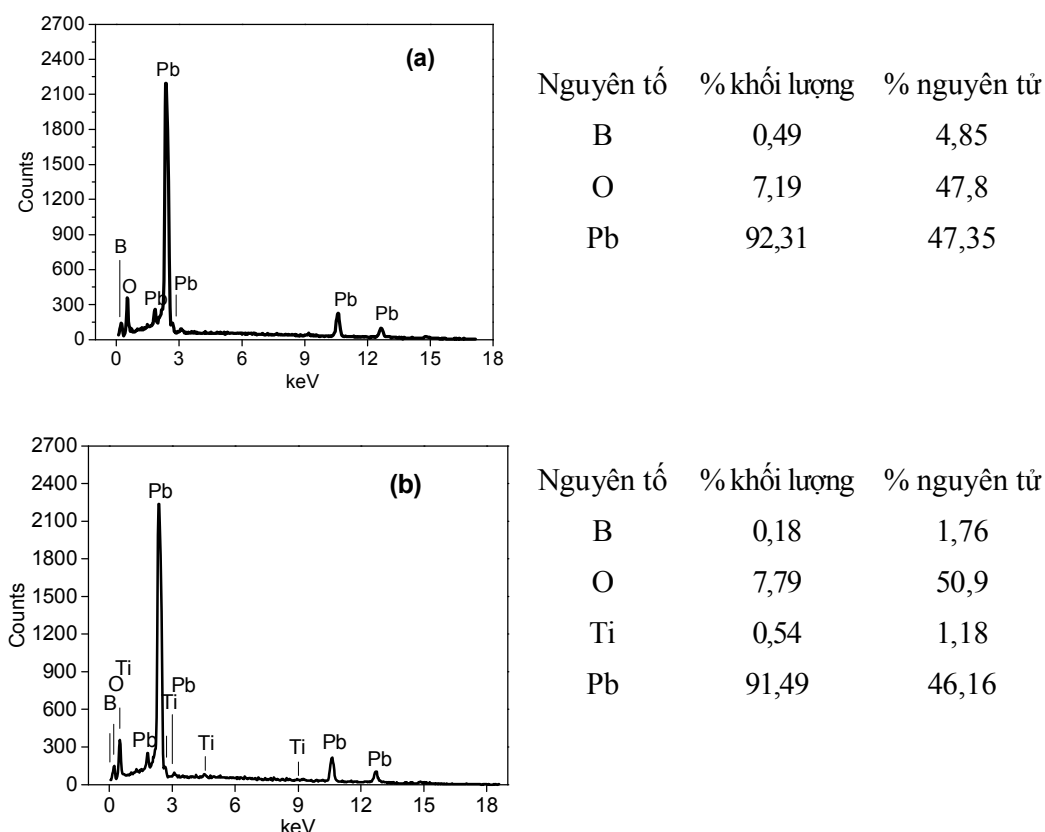
### 3.2. Hình thái học và thành phần lớp mạ $\text{PbO}_2$ và compozit $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$

Hình 3 giới thiệu hình thái học của bề mặt mẫu  $\text{PbO}_2$  và compozit  $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$ . Bề mặt mẫu  $\text{PbO}_2/\text{TKG304}$  cho thấy sự tồn tại rõ nét của tinh thể  $\text{PbO}_2$  dạng hình thoi kích thước thay đổi từ 1 đến 4  $\mu\text{m}$  (hình 3a). Đối với mẫu compozit  $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$  (hình 3b), hình dạng và kích thước của tinh thể  $\text{PbO}_2$  dường như không thay đổi, tuy nhiên trên bề mặt quan sát thấy những tinh thể nhỏ màu trắng, đó có thể là  $\text{TiO}_2$  tham gia vào lớp mạ  $\text{PbO}_2$ . 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  $\text{PbO}_2$  tổng hợp trong dung dịch  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  0,1M +  $\text{HNO}_3$  0,1M với sự vắng mặt (a) và có mặt  $\text{TiO}_2$  3 g/L (b)

Phổ tán xạ tia X theo năng lượng của mẫu  $\text{PbO}_2$  và compozit  $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$  tổng hợp trong dung dịch  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  0,1M +  $\text{HNO}_3$  0,1M với sự vắng mặt và có mặt  $\text{TiO}_2$  3 g/L được chỉ ra trên hình 4. Trên giản đồ phổ 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  $\text{TiO}_2$  trong dung dịch tổng hợp, trên phổ 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  $\text{TiO}_2$  trong lớp mạ compozit. 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.

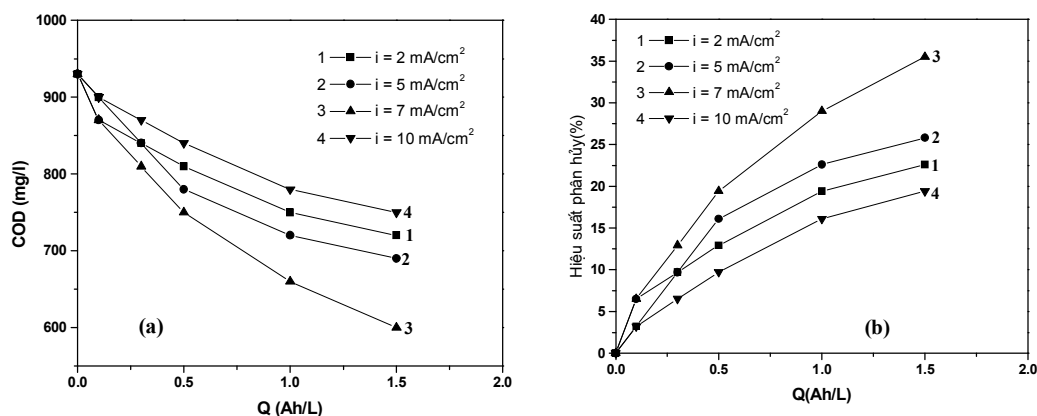


**Hình 4.** Phổ tán xạ năng lượng tia X của lớp mạ  $\text{PbO}_2$  tổng hợp trong dung dịch  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  0,1M +  $\text{HNO}_3$  0,1M với sự vắng mặt (a) và có mặt  $\text{TiO}_2$  3 g/L (b)

### 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

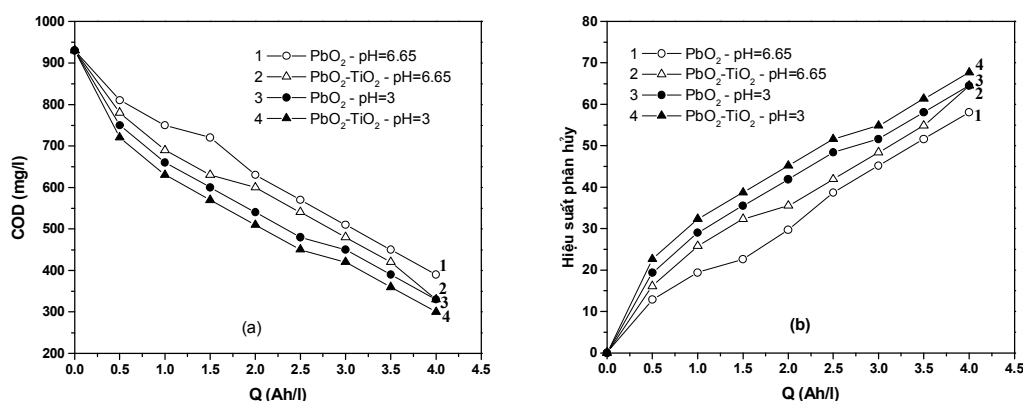
Kết quả về ảnh hưởng của mật độ dòng tại các điện lượng  $Q$  (A.h/L) khác nhau đến quá trình oxy hóa các hợp chất hữu cơ khi sử dụng vật liệu  $\text{PbO}_2$ - $\text{TiO}_2$ /TKG304 làm anốt ở pH = 6,65 được chỉ ra ở hình 5. Ở mật độ dòng 2, 5, 7  $\text{mA/cm}^2$ , hiệu suất phân hủy chất hữu cơ tăng với sự tăng mật độ dòng nhưng khi mật độ dòng tăng cao hơn nữa (10  $\text{mA/cm}^2$ ) 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  $\text{mA/cm}^2$ .



**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 +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  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 chỉ số COD và hiệu suất phân hủy chất hữu cơ của quá trình oxy hóa nước thải công ty giấy Lửa Việt +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,05M khi sử dụng 2 loại vật liệu làm anốt là  $\text{PbO}_2/\text{TKG304}$  và  $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2/\text{TKG304}$  ở 2 giá trị pH: 6,65 và 3, với cùng mật độ dòng áp đặt  $i = 7 \text{ mA/cm}^2$  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 anốt. Ngược lại chỉ 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 anốt  $\text{PbO}_2/\text{TKG304}$  thấp hơn trên anốt  $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2/\text{TKG304}$ . Kết quả này cho thấy sự có mặt của  $\text{TiO}_2$  trong dung dịch tổng hợp điện hóa  $\text{PbO}_2$  đã làm tăng khả năng xúc tác cho phản ứng oxy hóa hợp chất hữu cơ ô nhiễm trong nước thải.

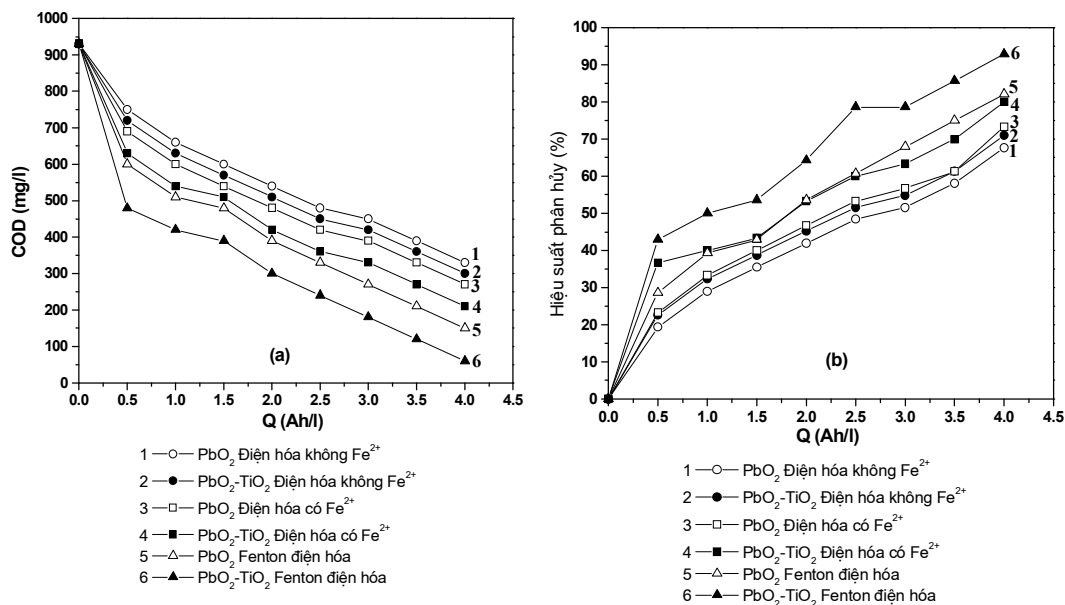


**Hình 6.** Độ biến thiên chỉ số COD (a) và hiệu suất phân hủy chất hữu cơ (b) của quá trình oxy hóa nước thải +  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,05M tại các điện lượng  $Q$  khác nhau

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

Để khẳng 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 đối với cả hai loại vật liệu anốt:  $\text{PbO}_2/\text{TKG304}$  và  $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2/\text{TKG304}$ . 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 anốt  $\text{PbO}_2/\text{TKG304}$  nhỏ hơn trên anốt  $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2/\text{TKG304}$ . Đặc biệt với phương pháp Fenton điện hóa, hiệu suất phân hủy đạt 92,9% trên điện cực anốt  $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2/\text{TKG304}$  > anốt  $\text{PbO}_2/\text{TKG304}$  82,1%.

Xử lý nước thải Công ty Cổ phần giấy Lửa 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 (điện hóa không có ion  $\text{Fe}^{2+}$ ). Khi cho thêm  $\text{Fe}^{2+}$  thì trong dung dịch có tác nhân oxy hóa là dòng điện và một lượng nhỏ  $\text{HO}\cdot$  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 catốt để sinh ra  $\text{H}_2\text{O}_2$  và  $\text{H}_2\text{O}_2$  sẽ phản ứng với ion  $\text{Fe}^{2+}$  để tạo ra những tác nhân oxy hóa mạnh  $\text{HO}\cdot$  và  $\text{HO}_2\cdot$  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/cm<sup>2</sup> khi sử dụng vật liệu anốt:  $\text{PbO}_2/\text{TKG304}$  và  $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2/\text{TKG304}$ , xử lý bằng hai phương pháp khác nhau

#### IV. KẾT LUẬN

Đã tổng hợp vật liệu compozit  $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$  trên nền thép không gỉ 304 trong dung dịch  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  0,1 M +  $\text{HNO}_3$  0,1M +  $\text{TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$  3 g/L là tối ưu.

Kết quả thu được khi sử dụng hai loại vật liệu  $\text{PbO}_2/\text{TKG304}$  và compozit  $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2/\text{TKG304}$  làm anốt 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 anốt compozit  $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2/\text{TKG304}$  lớn hơn trên anốt  $\text{PbO}_2/\text{TKG304}$ , 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. Đinh Thị Mai Thanh, Phạm Thị Nam, Do Thị Hai, *Investigating and selecting optimum conditions to electrosynthesize  $\text{PbO}_2$  on 304 stainless steel by imposed current method*, Vietnam journal of chemistry, 2010, 48(4C):313-318.
3. Đinh Thị Mai Thanh, Nguyễn Hai Yên, Nguyễn Thị Thu Trang, Nguyễn Thu Phương, Phạm Thị Nam, Thái Hoàng, *Applying  $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2/304$  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  $\text{PbO}_2$* , Tạp chí hóa học, 2011, 49(2ABC):605-612.
5. Amadelli R., Samiolo L., Velichenko A. B., Knysh V. A., Luk'yanenko T. V., Danilov F. I., *"Composite  $\text{PbO}_2\text{-TiO}_2$  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  $\text{TiO}_2$ "*, Journal of electroanalytical, 2009, 632, p.192-196.
7. Yuehai Song, Gang Wei, Rongchun Xiong, *Structure and properties of  $\text{PbO}_2\text{-CeO}_2$  anodes on stainless steel*, Electrochimica Acta, 2007, 52, p.7022-7027.

## SUMMARY

### SYNTHESIS OF COMPOSITE MATERIALS BASED ON $\text{PbO}_2$ APPLIED TO ANODE FOR PAPER MILL WASTE WATER TREATMENT BY ELECTROCHEMICAL METHOD

$\text{PbO}_2$  was electrosynthesized on 304 stainless steel substrates by current impose method in 0.1M  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  + 0.1M  $\text{HNO}_3$  solution with and without  $\text{TiO}_2$  micro-particles. The results of durability testing of the material in 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  acid solution at 200  $\text{mA}/\text{cm}^2$  current density for duration of 5400 seconds showed that 0.1M  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  + 0.1M  $\text{HNO}_3$  solution with 3 g/L  $\text{TiO}_2$  is suitable for synthesis of  $\text{PbO}_2$ - $\text{TiO}_2$  composite electrode. The analysis by scanning electron microscopy combined with energy dispersive X-ray showed the presence of  $\text{TiO}_2$  in the  $\text{PbO}_2$  plating. The decomposition yield of polluted organic compounds in wastewater of Lua Viet paper stock company on  $\text{PbO}_2$ - $\text{TiO}_2$ /TKG304 (92.9%) anode was found higher than that of  $\text{PbO}_2$ /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:  $\text{PbO}_2$ - $\text{TiO}_2$  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*