

NGHIÊN CỨU ẢNH HƯỞNG CỦA PH ĐẾN ĐIỆN TÍCH CỦA MÀNG LỌC NANO

Nguyễn Phương Tú, Đoàn Thị Oanh

Trường Đại học Tài nguyên và Môi trường Hà Nội

Tóm tắt

Bài báo đề cập đến ảnh hưởng của giá trị pH đến điện tích của màng lọc nano trong quá trình hoạt động của màng. Điện tích của màng lọc không cố định mà có thể thay đổi khi thay đổi pH của dung dịch. Thí nghiệm được tiến hành với màng lọc nano composite lớp mỏng NF-270. Các giá trị điện thế zeta thể hiện điện tích của màng lọc thay đổi theo sự thay đổi pH của dung dịch đầu vào. Điện thế zeta giảm khi tăng pH từ 3,81 tới 10,52. Khi giá trị điện thế zeta nhỏ hơn 0, trị tuyệt đối của nó tăng khi pH tăng. Đặc biệt, tại pH = 5,01, có sự thay đổi điện tích của màng lọc. Giá trị điện thế zeta của màng lọc tại pH 5,01 là -0,41 mV, thể hiện sự thay đổi điện tích màng lọc từ điện tích dương sang điện tích âm. Ảnh hưởng của pH đến điện tích của màng lọc là yếu tố quan trọng tác động tới khả năng loại bỏ các chất tan mang điện tích của màng lọc nano.

Từ khóa: Màng lọc nano; pH; Điện thế zeta; Điện thế dòng chảy tiếp tuyến.

Abstract

Studying the influence of pH on nanofiltration membrane charge

The article describes the influence of pH on membrane charge during the filtration. The membrane charge is not constant and changes according to pH of the solution. The experiment was conducted with polyamide thin - film composite NF-270. Zeta-potential which represents the membrane charge changed as a function of pH values of feeding solution. The result showed that zeta potential was decreased when the pH was increased from 3,81 to 10,52. Then, the zeta potential became negative and increased in absolute value as a function of pH. Especially, at pH 5,01, a reversal of the sign of the membrane surface charge was observed, the zeta potential value of the membrane at pH 5,01 was -0,41 mV, marking the changing of membrane charge from positive to negative. The influence of pH on the membrane charge is an important factor that affects the ability of removing charged solute of nanofiltration membrane.

Keywords: Nano filtration, pH, zeta potential, tangential streaming potential.

1. ĐẶT VẤN ĐỀ

Việc áp dụng công nghệ màng lọc trong các dây chuyền xử lý nước trên thế giới trong những năm qua đã cho thấy tiềm năng của công nghệ này. Công nghệ màng lọc có tính hiệu quả và linh hoạt cao, độ chọn lọc và thẩm thấu lớn, yêu cầu năng lượng thấp, vận

hành ổn định trong nhiều điều kiện, dễ dàng kiểm soát và có thể ứng dụng trong nhiều quy mô khác nhau. Bên cạnh đó, màng lọc có thể áp dụng để xử lý với cả pha lỏng và khí. Vì vậy, ngày nay, công nghệ màng lọc được xem như là một công nghệ cơ bản đáp ứng được yêu cầu của chiến lược phát triển bền vững.

Nghiên cứu

Trong các loại màng lọc phổ biến hiện nay, màng lọc nano được áp dụng để xử lý nước cấp cho ăn uống, xử lý nước thải và áp dụng trong các ngành công nghiệp khác (ví dụ: làm mềm nước, loại bỏ màu và chất hữu cơ gây ô nhiễm,...). Màng lọc nano là quá trình trung gian giữa siêu lọc và thẩm thấu ngược. Ưu điểm của màng lọc nano là trở khối thủy lực của loại màng này nhỏ hơn nhiều so với màng thẩm thấu ngược, do đó màng có thể làm việc hiệu quả ở áp suất tách tương đối thấp, giảm chi phí vận hành cho quá trình lọc [1]. Một tính năng khác nữa của màng lọc nano là hầu hết các màng lọc đều mang điện tích trong môi trường nước do vật liệu tạo thành màng lọc hoặc do sự hấp phụ các hạt tích điện. Do vậy, cơ chế phân tách của màng nano không chỉ liên quan đến hiệu ứng “rây” thông thường mà còn liên quan đến “ảnh hưởng của điện tích”. Chính nhờ ảnh hưởng của điện tích, màng lọc nano có thể loại bỏ các chất tan được tích điện với kích thước nhỏ hơn nhiều so với kích thước của lỗ màng. Tính chất này được áp dụng để

loại bỏ các ion, các hợp chất màu hữu cơ trong nước cấp, nước thải,... Tuy nhiên, điện tích của màng lọc nano không phải là một giá trị cố định mà thay đổi trong quá trình hoạt động, phụ thuộc vào các yếu tố ảnh hưởng như độ pH của dung dịch, cường độ ion, sự hấp phụ các hạt tích điện. Bài báo trình bày một số kết quả nghiên cứu về ảnh hưởng của pH lên điện tích màng lọc nano trong quá trình hoạt động.

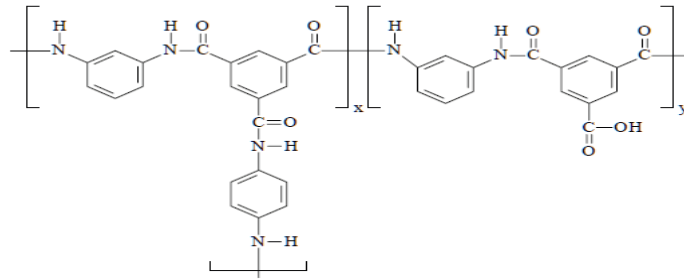
2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Vật liệu nghiên cứu

Các thí nghiệm được thực hiện với màng lọc NF-270 của công ty FILMTEC. đây là loại màng polyamide composite lớp mỏng, đường kính lỗ trung bình 0,84 nm. Loại màng này được ứng dụng nhiều trong xử lý nước mặt và nước ngầm, loại bỏ tổng carbon hữu cơ (TOC), trihalomethane (THM), muối và độ cứng. Một số đặc tính của màng lọc NF-270 được thể hiện trong Bảng 1 và cấu trúc hóa học được thể hiện trong Hình 1.

Bảng 1. Đặc tính của màng lọc NF-270 [5]

Loại màng	Polyamide composite lớp mỏng
Đường kính lỗ trung bình	0,84 nm
Nhiệt độ vận hành tối đa	45°C
Áp suất vận hành tối đa	41 bar
Maximum Pressure Drop	1,0 bar
MWCO	200 - 300 Da
Khoảng pH, vận hành liên tục	3 - 10
Khoảng pH, vận hành không liên tục (30 phút)	1 - 12
Lưu lượng đầu vào tối đa	15,9 m ³ /h
Khả năng dung nạp Clo	<0,1 ppm
Khả năng phân tách CaCl ₂ (%)	40 - 60
Khả năng phân tách MgSO ₄ (%)	>97
Điện tích (pH trung tính)	Điện tích âm



Hình 1: Cấu trúc hóa học của polyamide thơm ở lớp trên cùng của màng lọc NF-270 [4]

Màng lọc được lưu trữ trong tủ lạnh ở nhiệt độ 5°C. Trước khi sử dụng, màng lọc được ngâm với nước cất trong 24 h để loại bỏ các chất bảo quản của màng. Các màng lọc sử dụng được cắt và dán lên đĩa kính và bề mặt hoạt động tiếp xúc với dung dịch thí nghiệm.

Dung dịch thí nghiệm

Thí nghiệm đo điện thế dòng chảy được thực hiện lần lượt với dung dịch axit axetic (C₂H₄O₂) 2 mM, axit axetic (C₂H₄O₂) 1 mM + natri axetat (C₂H₃NaO₂) 1 mM, natri axetat (C₂H₃NaO₂) 2 mM và Natri hydroxit (NaOH) 2 mM. Các hóa chất này được sản xuất bởi Công ty Merck- Đức.

Các thiết bị khác

Giá trị pH của dung dịch được đo bằng máy HANNA HI4222, bao gồm đầu dò đo pH và đầu dò đo nhiệt độ dung dịch. Trước khi đo pH của các mẫu, thiết bị đã được hiệu chỉnh.

2.2. Phương pháp nghiên cứu

Sử dụng điện thế zeta để xác định ảnh hưởng của pH. Trong nghiên cứu này, điện thế zeta được xác định bằng cách đo điện thế dòng chảy tiếp tuyến (tangential streaming potential). Các phép đo được thực hiện với dòng chảy trên bề mặt ngoài của màng lọc, nghĩa là chỉ xác định mật độ điện tích trên bề mặt của màng lọc.

Mối quan hệ giữa điện thế dòng chảy và điện thế zeta được xác định theo công thức Helmholtz-Smoluchowski:

$$\zeta = \frac{\Delta E \times \eta \times \lambda_0}{\Delta P \times \epsilon_0 \times \epsilon_r} \quad (1)$$

Trong đó: ΔE là điện thế dòng chảy (V), ΔP là áp suất do lưu lượng thủy động gây ra (N/m²), η độ nhớt của dung dịch (Pa.s), λ_0 : độ dẫn điện của hệ thống (S/m), ϵ_0 độ điện thẩm chân không (8.854 x 10⁻¹² F/m), và ϵ_r : hằng số điện môi của dung dịch đo.

Mô hình thí nghiệm đo điện thế dòng chảy tiếp tuyến được thiết lập theo Hình 2.

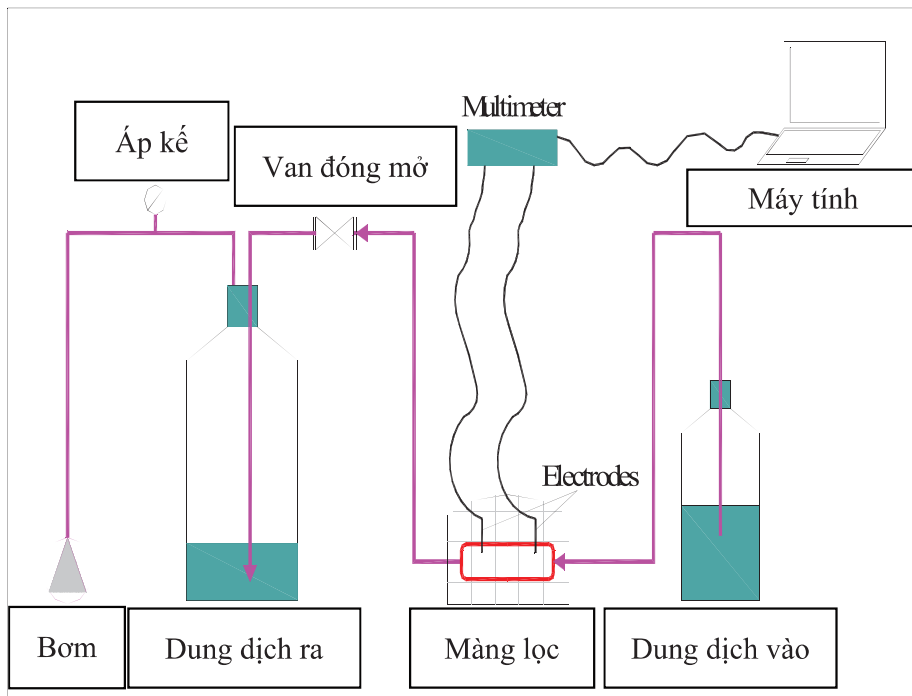
Trước khi tiến hành thí nghiệm, cho dung dịch đi qua màng lọc trong vòng 3 phút để loại bỏ toàn bộ bọt khí trong hệ thống đo. Trong mỗi phép đo, dung dịch thí nghiệm được hút từ bình chứa dung dịch vào bằng cách cung cấp một áp suất truyền động. Áp suất tác dụng được điều chỉnh bằng máy bơm chân không trong khoảng từ 0,15 đến 0,3 bar và được điều khiển với độ chính xác 0,01 bar. Lưu lượng qua màng lọc được duy trì ở mức 0,35 - 0,5 l/ phút.

Dữ liệu đo sẽ được gửi đến máy tính. Khi van đóng, dung dịch không đi qua màng lọc (chế độ không có dòng chảy), khi van mở, dung dịch đi qua màng lọc (chế độ dòng chảy). Khoảng cách giữa 2 lần đóng, mở van là 8 giây. Sự chênh lệch điện thế giữa chế độ dòng chảy và

Nghiên cứu

chế độ không có dòng chảy chính là điện thế dòng chảy. Tiến hành đóng - mở van 5 lần, lấy giá trị trung bình. Hệ thống sử dụng một multimeter để đo điện thế dòng chảy và giá trị này được ghi lại bởi máy tính sử dụng chương trình LABVIEW. Toàn bộ thí nghiệm được thực hiện tại nhiệt độ phòng (25 ± 2)°C.

Để đánh giá ảnh hưởng của độ pH lên điện tích của màng lọc nano, tiến hành thí nghiệm đo điện thế dòng chảy tiếp tuyến với các dung dịch axit axetic ($C_2H_4O_2$), natri axetat ($C_2H_3NaO_2$) và natri hydroxit (NaOH) tại các giá trị pH khác nhau. Độ pH và độ dẫn điện của các dung dịch lựa chọn được đo và tổng hợp trong bảng 2.



Hình 2: Mô hình thí nghiệm đo điện thế dòng chảy

Bảng 2. Độ dẫn điện và pH của các dung dịch tại nhiệt độ $25 \pm 2^\circ C$

Dung dịch	Độ dẫn điện (S/m)	pH
2 mM $C_2H_4O_2$	0,01	3,81
1 mM $C_2H_4O_2$ + 1 mM $C_2H_3NaO_2$	0,01	5,01
2 mM $C_2H_3NaO_2$	0,02	7,27
2 mM NaOH	0,04	10,52

Thí nghiệm đo điện thế dòng chảy được thực hiện lần lượt với dung dịch axit axetic ($C_2H_4O_2$) 2 mM, axit axetic ($C_2H_4O_2$) 1 mM + natri axetat ($C_2H_3NaO_2$) 1 mM, natri axetat ($C_2H_3NaO_2$) 2 mM và Natri hydroxit (NaOH) 2 mM. Trước mỗi thí nghiệm, màng lọc được ngâm trong dung dịch sẽ được sử dụng tiếp theo trong vòng nửa giờ tại điều kiện không áp và thí nghiệm với mỗi dung dịch được lặp lại ba lần để đảm bảo các tác động giữa

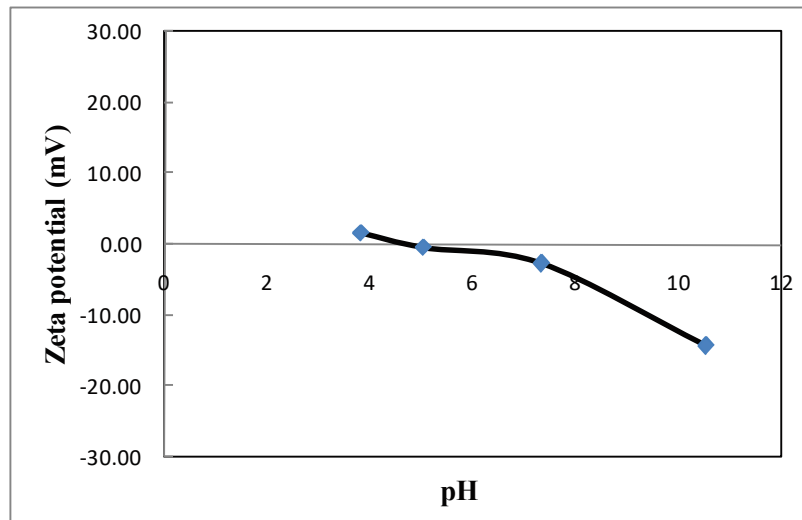
chất điện phân và màng lọc xảy ra hoàn toàn. Điện thế dòng chảy được đo tại giá trị áp lực 0,2 bar. Từ giá trị điện thế dòng chảy đo được, áp dụng công thức (1) để tính giá trị điện thế zeta.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Sự thay đổi giá trị điện thế zeta theo pH được thể hiện trong biểu đồ Hình 2 trang sau.

Hình 2 thể hiện sự thay đổi giá trị điện thế zeta của màng NF-270 tại các giá trị pH của dung dịch axit axetic ($C_2H_4O_2$) 2 mM, axit axetic ($C_2H_4O_2$) 1 mM + natri axetat ($C_2H_3NaO_2$) 1 mM, natri axetat ($C_2H_3NaO_2$) 2 mM và natri hydroxit (NaOH) 2 mM. Điện thế zeta giảm khi tăng pH từ 3,81 tương ứng với dung dịch axit axetic ($C_2H_4O_2$) 2 mM tới pH 10,52 tương ứng với dung

dịch natri hydroxit (NaOH) 2 mM. Khi giá trị điện thế zeta nhỏ hơn 0, trị tuyệt đối của nó tăng khi pH tăng. Đặc biệt, tại pH = 5,01, ta thấy sự thay đổi điện tích của màng lọc. Điện thế zeta của màng tại giá trị pH = 5,01 là -0,41 mV cho thấy sự thay đổi điện tích của màng lọc từ tích điện dương sang tích điện âm.



Hình 2: Giá trị điện thế zeta của màng NF-270 tại các giá trị pH của dung dịch axit axetic ($C_2H_4O_2$) 2 mM, axit axetic ($C_2H_4O_2$) 1 mM + natri axetat ($C_2H_3NaO_2$) 1 mM, natri axetat ($C_2H_3NaO_2$) 2 mM và natri hydroxit (NaOH) 2 mM

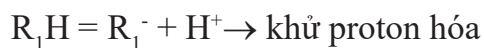
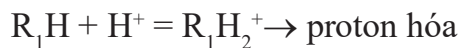
Kết quả này được giải thích bằng phản ứng giữa nhóm chức carboxyl và amin có trên bề mặt của màng lọc. Hầu hết các màng lọc composite lớp mỏng đều là màng điện tích âm để giảm thiểu sự hấp phụ các chất bẩn mang điện tích âm có trong nguồn nước và tăng khả năng giữ lại các muối hòa tan. Điện tích âm của bề mặt màng lọc là kết quả của quá trình khử proton hóa của các nhóm chức sulfonic và/ hoặc carboxylic tại pH trung tính. Điện tích bề mặt màng lọc được xác định bằng giá trị điện thế zeta. Các nghiên cứu trước đây cũng đã khẳng định rằng pH có ảnh hưởng tới điện tích của màng lọc do sự phân ly của

các nhóm chức. Giá trị điện thế zeta của hầu hết các màng lọc đều mang giá trị âm khi tăng pH và các nhóm chức bị khử proton hóa [3]. Màng lọc nano thường bao gồm các nhóm chức kỵ nước (alkyl hoặc các vòng thơm) thay thế cho các nhóm chức ưa nước ($-CONH_2$, $-COOH$, $-NH_2$, $-SO_3^-$, $-R_3N^+$...) với đặc tính khác nhau hoàn toàn; mức độ phân ly của các nhóm chức ưa nước phụ thuộc nhiều vào giá trị pH. Giả thiết phần polyme hoạt tính (tham gia vào việc xác định điện tích) gồm hai nhóm khác nhau: nhóm ưa nước R_1H với cơ chế phụ thuộc vào pH liên quan đến quá trình proton hóa và khử proton hóa của các nhóm chức;

Nghiên cứu

nhóm kỵ nước RH với cơ chế phụ thuộc vào pH liên quan đến quá trình hấp phụ cạnh tranh [2].

Tại pH thấp, giả thiết rằng nồng độ proton trong dung dịch cao, dẫn đến quá trình proton hóa các nhóm chức R_1H , làm cho màng lọc mang điện tích dương. Tại pH cao, do nồng độ proton trong dung dịch thấp, dẫn tới quá trình khử proton hóa các nhóm chức ưa nước này, giải phóng R_1^- làm cho màng lọc mang điện tích âm. Các phản ứng cân bằng axit/ bazơ được thể hiện trong hai phương trình sau:



4. KẾT LUẬN

Điện tích dương của bề mặt màng lọc chính là kết quả của quá trình proton hóa của các nhóm chức amin ($-NH_2 \rightarrow -NH_3^+$), và điện tích âm của bề mặt màng lọc là kết quả của quá trình khử proton hóa của các nhóm chức carboxyl ($-COOH \rightarrow -COO^-$).

Thí nghiệm đã cho thấy ảnh hưởng của pH tới điện tích của màng lọc trong quá trình hoạt động, điện tích của màng lọc có sự thay đổi khi pH thay đổi. Nhìn chung, khi tăng giá trị pH, điện tích màng lọc chuyển dần sang giá trị âm, bất kể cường độ ion hay có mặt các tạp chất trong dung dịch hay không. Nghiên cứu ảnh hưởng của giá trị pH đến điện tích màng lọc, giúp xác định được pH thích hợp, nhằm làm tăng khả năng loại bỏ chất tan hữu cơ trong quá trình làm việc của màng lọc nano.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Trần Thị Dung, Phạm Thị Thu Hà, Vũ Quỳnh Thương (2011). *Nghiên cứu chế tạo màng lọc nano và khảo sát một số ảnh hưởng đến tính chất tách của màng*. Tạp chí Khoa học và Công nghệ, 49(4), 59-64.
 - [2]. Bandini, S. (2005). *Modelling the mechanism of charge formation in NF membranes: Theory and application*. Journal of membrane science, 264, 75-86.
 - [3]. Bellona, C., Drewes, J. E., Xu, P. & Amy, G. (2004). *Factors affecting the rejection of organic solutes during NF/RO treatment - a literature review*. Water Research, 38, 2795 - 2809.
 - [4]. Boussu, K. (2007). *Influence of membrane characteristics on flux decline and retention in nanofiltration*. PhD dissertation, Katholieke Universiteit Leuven.
 - [5]. Lin, Y.-L., Chiang, P.-C. & Chang, E. E. (2007). *Removal of small trihalomethane precursors from aqueous solution by nanofiltration*. Journal of Hazardous Materials, 146, 20-29.
- BBT nhận bài: 08/5/2018; Phản biện xong: 04/6/2018