

NGHIÊN CỨU CHẾ TẠO MÀNG LỌC NANO VÀ KHẢO SÁT MỘT SỐ YẾU TỐ ẢNH HƯỞNG ĐẾN TÍNH CHẤT TÁCH CỦA MÀNG

Trần Thị Dung, Phạm Thị Thu Hà, Vũ Quỳnh Thương

Khoa Hoá học, Trường Đại học Khoa học tự nhiên, Đại học Quốc gia Hà Nội

Đến Toà soạn ngày: 30/8/2011

1. MỞ ĐẦU

Màng lọc nano là loại màng tách dùng động lực áp suất, lọc nano là quá trình trung gian giữa siêu lọc và thẩm thấu ngược, màng có thể tách loại được các ion hoá trị một trong dung dịch loãng và các ion đa hoá trị trong dung dịch [1]. Màng lọc nano được ứng dụng để sản xuất nước sạch và siêu sạch, loại bỏ các chất hữu cơ gây ô nhiễm và kim loại nặng, làm mềm nước, tách phẩm nhuộm, tách enzym ... [2 - 6]. Ưu điểm chính 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.

Màng thẩm thấu ngược và lọc nano dùng cho dung môi nước khá giống nhau về cấu trúc và phương pháp chế tạo. Tuy nhiên, màng lọc nano có kích thước lỗ lớn hơn so với màng thẩm thấu ngược và quá trình chuyển khối qua màng lọc nano cũng phức tạp hơn vì quá trình tách xảy ra không chỉ do cơ chế thẩm khuếch tán mà còn do cơ chế sàng lọc [7, 8].

Trong bài báo này, chúng tôi trình bày một số kết quả nghiên cứu chế tạo màng lọc nano từ vật liệu xenlulozo axetat bằng kỹ thuật đảo pha đông tụ chìm và kết quả khảo sát ảnh hưởng của một số điều kiện chế tạo và điều kiện tách đến tính năng tách của màng.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

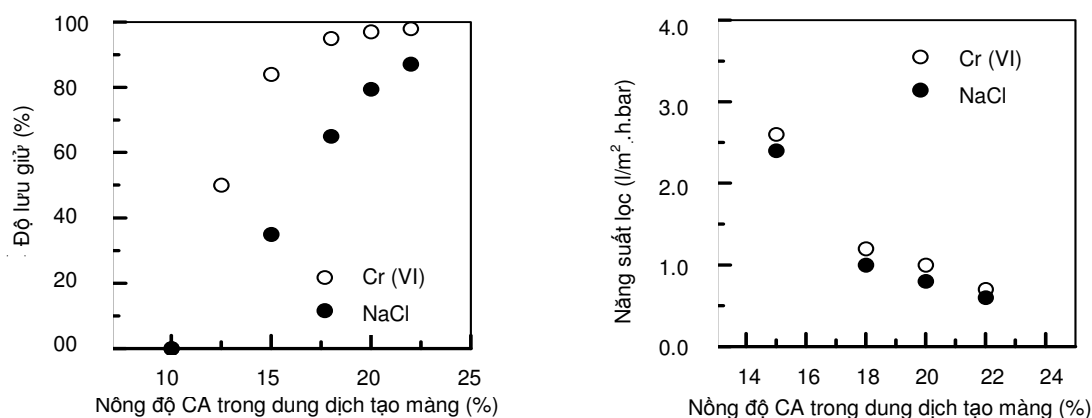
Nguyên liệu xenlulozo axetat trọng lượng phân tử khoảng 50000 dalton (99,5%, Aldrich, Mỹ) được hoà tan trong dung môi axeton và phụ gia ở nồng độ xác định. Dung dịch tạo màng được trải thành lớp mỏng có chiều dày 300 μm , tiến hành cho bay hơi dung môi trong khoảng thời gian xác định và đưa vào môi trường đông tụ, màng hình thành được rửa sạch, xử lý thủy nhiệt và ngâm trong dung dịch bảo quản. Trước khi kiểm tra tính chất tách, màng được rửa sạch lại bằng nước cất. Tính chất tách của màng được đánh giá qua khả năng tách ion hoá trị một trong dung dịch muối loãng (NaCl) và dung dịch chứa ion kim loại nặng đa hoá trị (Cr(VI)). Quá trình tách được thực hiện trên thiết bị thử màng phòng thí nghiệm (Osmonic, Mỹ) ở áp suất tách xác định. Độ lưu giữ của màng $R = [(C_0 - C)/C_0] \times 100, \%$, với C_0 và C là nồng độ ion cần tách trong dung dịch ban đầu và trong dịch lọc. Nồng độ ion trong dung dịch muối NaCl được xác định bằng điện cực chọn lọc ion (Orion, Mỹ). Nồng độ ion Cr(VI) được xác định bằng phương pháp phân tích thể tích và quang phổ hấp thụ nguyên tử. Năng suất lọc của màng $J = V/(S.t.\Delta P)$, $\text{l/m}^2.\text{h.bar}$, với V là thể tích dịch lọc, S là diện tích màng lọc, t là thời gian lọc và ΔP là áp suất tách. Ảnh hưởng của một số điều kiện tách đến hiệu quả làm việc của màng cũng được khảo sát, bao gồm áp suất tách và nồng độ ion trong dung dịch tách. Trong nghiên cứu này, để đánh giá

tính chất tách của màng, chúng tôi đã tiến hành thử màng ở các điều kiện áp dụng cho màng lọc nano (nanofiltration), nghĩa là tách ở áp suất không cao (tối đa 30 bar) và nồng độ ion trong dung dịch tách tương đối thấp.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Ảnh hưởng của nồng độ xenlulozo axetat trong dung dịch tạo màng

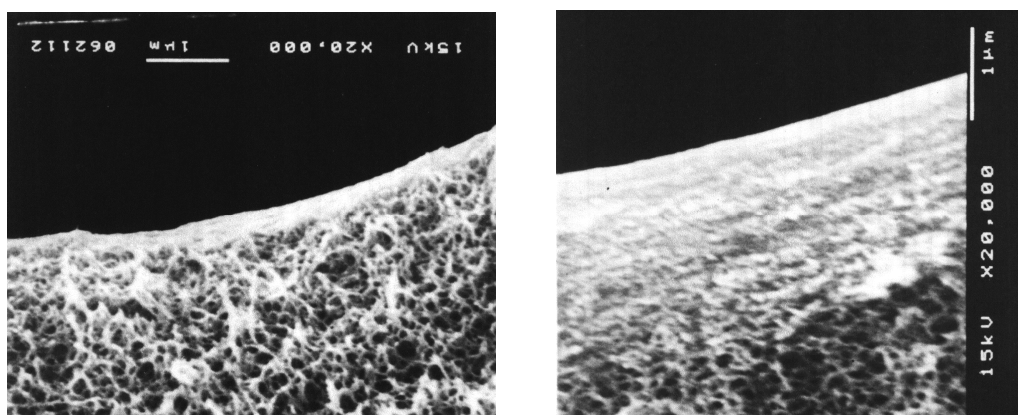
Xenlulozo axetat (CA) được hoà tan trong hỗn hợp dung môi axeton và phụ gia NF-1. Tỷ lệ dung môi và chất phụ gia là 2/1, hàm lượng xenlulozo axetat thay đổi từ 10 đến 22%. Dung dịch tạo màng được trải thành lớp mỏng có chiều dày 300 μm , thời gian bay hơi dung môi 30 giây, tiến hành đông tụ ở nhiệt độ 5 $^{\circ}\text{C}$ và xử lý thủy nhiệt ở 90 $^{\circ}\text{C}$. Màng được dùng để tách các ion trong dung dịch muối NaCl loãng (nồng độ 6000 ppm) và dung dịch Cr(VI) nồng độ 1000 ppm ở áp suất 30 bar. Kết quả thực nghiệm được đưa ra ở hình 1.



Hình 1. Ảnh hưởng của nồng độ xenlulo axetat trong dung dịch đến khả năng tách của màng

Kết quả tách ở hình 1 cho thấy, nồng độ CA trong dung dịch tạo màng có ảnh hưởng mạnh đến tính năng tách của màng hình thành. Độ lưu giữ của màng tăng và năng suất lọc của màng giảm dần khi tăng hàm lượng xenlulozo axetat trong dung dịch tạo màng. Trong khoảng nồng độ CA từ 10% đến 15%, màng có độ bền cơ học thấp, dễ bị rách trong quá trình lọc. Với hàm lượng xenlulozo axetat trong khoảng 20 – 22%, màng có khả năng tách loại được 90% muối và thu hồi được đến 98% ion Cr(VI) trong dung dịch, đồng thời có độ bền cơ học tốt.

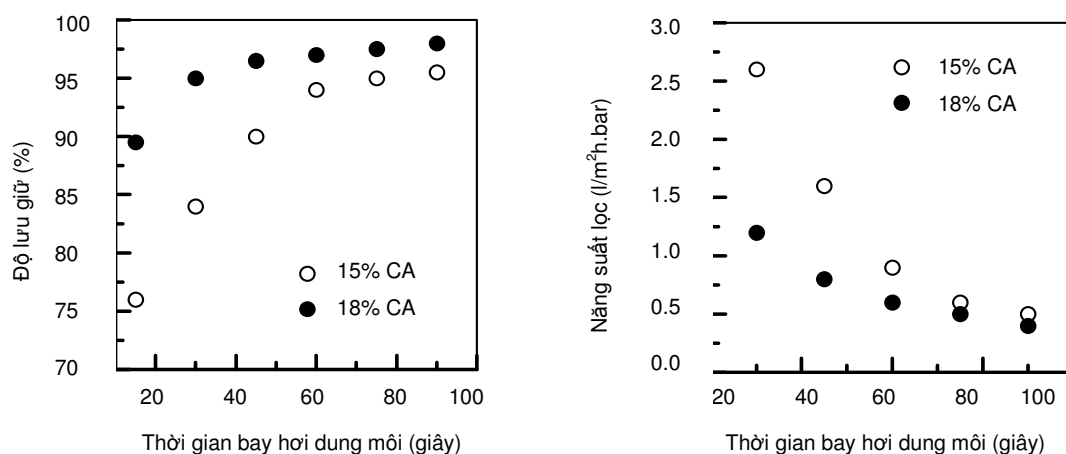
Sự thay đổi tính chất tách của màng theo nồng độ xenlulozo axetat trong dung dịch tạo màng có liên quan đến cấu trúc của màng hình thành, nồng độ xenlulozo axetat càng lớn thì màng hình thành có cấu trúc càng chặt khít, kích thước lỗ bề mặt và độ xốp của màng giảm, chiều dày lớp bề mặt tăng, làm tăng khả năng lưu giữ ion cũng như trở lực chuyển khối qua màng. Ảnh chụp SEM (hình 2) cho thấy lớp hoạt động của màng chế tạo từ dung dịch có nồng độ xenlulozo axetat 22% (hình 2, bên phải) dày hơn so với lớp hoạt động của màng hình thành từ dung dịch có nồng độ xenlulozo axetat 18% (hình 2, bên trái).



Hình 2. Ảnh chụp SEM mặt cắt của màng có lớp hoạt động mỏng (trái) và dày (phải)

3.2. Ảnh hưởng của thời gian bay hơi dung môi

Dung dịch tạo màng có nồng độ xenlulozo axetat 15% và 18% được trải thành lớp mỏng có chiều dày 300 µm và cho bay hơi dung môi trong những khoảng thời gian khác nhau, từ 15 giây đến 90 giây, tiến hành đông tụ ở nhiệt độ 5°C và xử lý thủy nhiệt ở 90°C. Dung dịch Cr(VI) nồng độ 1000 ppm được nén qua màng ở áp suất 30 bar. Kết quả thực nghiệm (hình 3) cho thấy, độ lưu giữ của màng tăng và năng suất lọc của màng giảm theo thời gian bay hơi dung môi. Độ lưu giữ tăng nhanh trong khoảng thời gian bay hơi dung môi từ 15 đến 45 giây, đồng thời năng suất lọc cũng giảm mạnh trong khoảng thời gian này. Từ khoảng 45 giây trở đi, nếu tiếp tục tăng thời gian bay hơi dung môi, độ lưu giữ của màng chỉ tăng nhẹ trong khi năng suất lọc của màng vẫn tiếp tục giảm, tuy với tốc độ chậm hơn. Do đó, đối với loại màng này, thời gian bay hơi dung môi trong khoảng từ 15 đến 45 giây là thích hợp.



Hình 3. Ảnh hưởng của thời gian bay hơi dung môi đến tính năng tách của màng

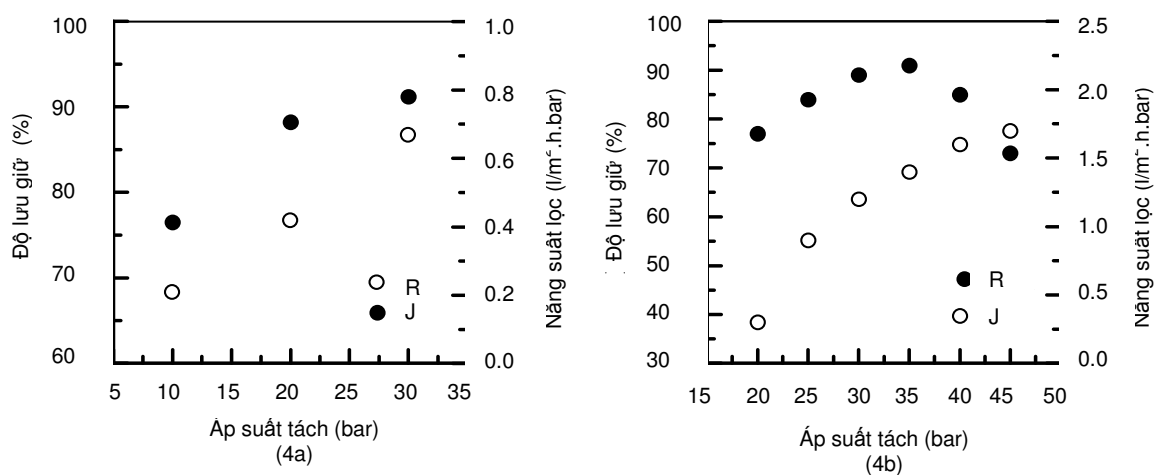
Hiện tượng tăng khả năng lưu giữ và giảm năng suất lọc của màng theo thời gian bay hơi dung môi là do sự tăng dần của nồng độ xenlulozo axetat trong lớp dung dịch trong khi dung môi bay hơi, quá trình đông tụ sau đó sẽ xảy ra chậm hơn, màng hình thành có độ xốp thấp hơn, kích thước lỗ và mật độ lỗ trên bề mặt màng giảm, làm tăng trở lực chuyển khối qua màng. Ở

một mức độ nào đó, việc kéo dài thời gian bay hơi có hiệu ứng tương tự như việc tăng hàm lượng xenlulozo axetat trong dung dịch tạo màng. Tuy nhiên, đối với dung dịch có hàm lượng xenlulozo axetat thấp, việc tăng thời gian bay hơi cũng không cải thiện được đáng kể độ bền cơ học của màng. Trong khi đó, với các màng tách dùng động lực áp suất như màng lọc nano, độ bền cơ học của màng là một yếu tố rất quan trọng, cho nên, nồng độ xenlulozo axetat trong dung dịch tạo màng không nên thấp hơn 18%.

3.3. Ảnh hưởng của áp suất tách

Trong thí nghiệm này, màng được chế tạo từ dung dịch có nồng độ xenlulozo axetat 22%, thời gian bay hơi dung môi 30 giây, các điều kiện tạo màng khác được giữ như trên. Dung dịch NaCl 3500 ppm được tách qua màng ở các áp suất khác nhau, từ 10 bar đến 30 bar. Kết quả được đưa ra ở hình 4a.

Trong một thí nghiệm khác, màng được chế tạo từ dung dịch có nồng độ xenlulozo axetat 18 %, thời gian bay hơi dung môi 15 giây, các điều kiện khác được giữ tương tự. Dung dịch Cr(VI) 1000 ppm được tách qua màng ở các áp suất khác nhau. Kết quả được đưa ra ở hình 4b.



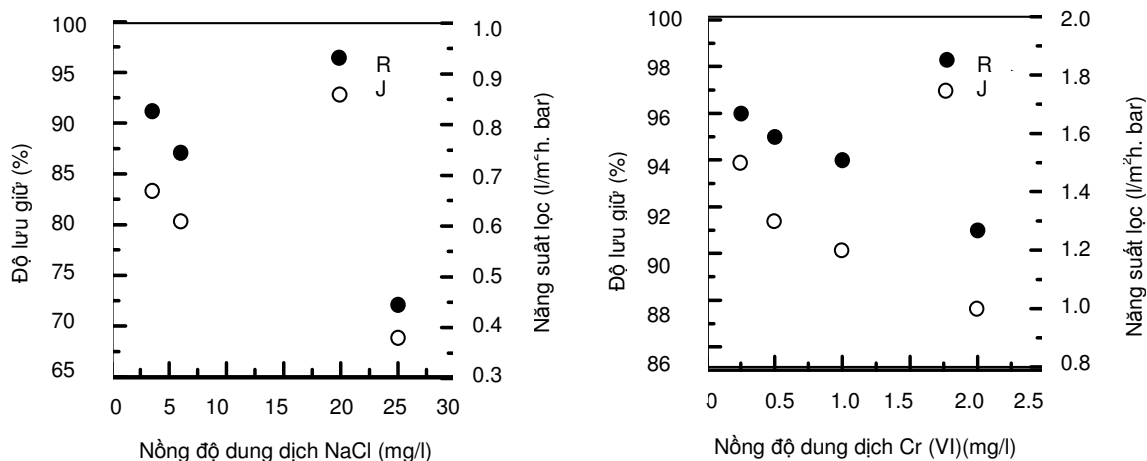
Hình 4. Ảnh hưởng của áp suất làm việc đến khả năng tách của màng

Trong cả hai trường hợp, khả năng tách của màng tăng dần theo áp suất làm việc. Khi áp suất tăng, cả độ lưu giữ và năng suất lọc của màng đều tăng. Mặt khác, có thể thấy rằng, với màng lọc nano chế tạo từ xenlulozo axetat, ở áp suất tách khá thấp (khoảng 20 bar), màng vẫn có khả năng tách loại các ion tương đối tốt. Tuy nhiên, áp suất tách chỉ có thể tăng đến một giới hạn nào đó, tùy theo độ bền cơ học của màng, chẳng hạn, từ kết quả ở hình 4b có thể thấy rằng, với màng chế tạo từ dung dịch có nồng độ xenlulozo axetat 18%, khi tăng áp suất lên cao hơn 35 bar, độ lưu giữ của màng giảm xuống đột ngột do màng bị dẫn cơ học, vì vậy áp suất làm việc tối đa của màng này là khoảng 35 bar.

3.4. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch tách

Các dung dịch NaCl và Cr(VI) có nồng độ khác nhau được tách qua màng ở áp suất xác định 30 bar, màng được chế tạo từ các dung dịch có hàm lượng xenlulozo axetat 22% (dùng để

tách NaCl) và 18% (dùng để tách Cr(VI)), thời gian bay hơi dung môi 30 giây, các điều kiện tạo màng khác được giữ không thay đổi. Kết quả thực nghiệm được đưa ra ở hình 5.



Hình 5. Ảnh hưởng của nồng độ dung dịch tách

Các kết quả thực nghiệm cho thấy, độ lưu giữ và năng suất lọc của màng đều giảm khi nồng độ ion trong dung dịch tách tăng. Khi nồng độ ion trong dung dịch tăng, áp suất thẩm thấu của dung dịch sẽ tăng và làm giảm động lực áp suất đặt lên dung dịch, do đó năng suất lọc qua màng giảm. Mặt khác, với dung dịch loãng thì các ion trong dung dịch sẽ bị hydrat hoá nhiều hơn, kích thước các ion được hydrat hoá đầy đủ sẽ lớn hơn, độ lưu giữ của màng đối với các ion trong dung dịch loãng hơn do đó sẽ cao hơn.

4. KẾT LUẬN

Đã nghiên cứu chế tạo được màng lọc nano từ xenlulozo axetat bằng kỹ thuật đảo pha đồng tụ chìm và khảo sát ảnh hưởng của một số điều kiện chế tạo và điều kiện làm việc đến tính chất tách của màng hình thành. Màng chế tạo được có khả năng tách loại tốt ion hoá trị một và ion kim loại nặng đa hoá trị trong dung dịch loãng.

Hàm lượng xenlulo axetat trong dung dịch tạo màng trong khoảng từ 18% đến 22% và thời gian bay hơi dung môi từ 15 đến 45 giây là thích hợp. Áp suất làm việc của màng trong khoảng từ 20 đến 30 bar. Màng lọc nano chế tạo từ vật liệu xenlulozo axetat trong các điều kiện trên có thể dùng để tách nước ngọt từ nước lợ và tách loại tốt ion Cr(VI) trong dung dịch với nồng độ khoảng 1000 ppm hoặc thấp hơn.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. Drioli E., Giorno L. - Membrane Operations, Wiley-VCH, Weinheim, 2009, pp. 223-224.
2. Hyun-Ah Kim, Jae-Hoon Choi, Satoshi Takizawa - Comparison of initial filtration resistance by pretreatment processes in the nanofiltration for drinking water treatment, Separation and Purification Technology **56** (2007) 354–362.

3. Madaeni S.S - The application of membrane technology for water disinfection, Review paper, Wat. Res. **33** (2) (1999) 301-308.
4. Murthy Z.V.P., Chaudhari L. B. - Separation of binary heavy metals from aqueous solutions by nanofiltration and characterization of the membrane using Spiegler–Kedem model, Chemical Engineering Journal **150** (2009) 181-187.
5. Liu F., Zhang G., Meng Q. and Zhang H. - Performance of Nanofiltration and Reverse Osmosis Membranes in Metal Effluent Treatment, Chinese Journal of Chemical Engineering **16** (3) (2008) 441-445.
6. Nystrom M., Kaipia L., Luque S. - Fouling and retention of nanofiltration membranes, Journal of Membrane Science **98** (1995) 249-262.
7. Mulder M. - Basic Principles of Membrane Technology, Kluwer Academic Publishers, London, 1998, pp. 209-210.
8. Baker R. W. - Membrane Technology and Application, John Wiley & Sons, Chichester, 2004, pp. 208-210.

SUMMARY

PREPARATION OF NANOFILTRATION MEMBRANE AND INFLUENCE OF SOME CONDITIONS ON MEMBRANE SEPARATION PROPERTY

Nanofiltration membrane has been fabricated using an immersing phase inversion method. Influence of some preparation conditions and operation parameters on membrane separation performance has been investigated in terms of the membrane retention for sodium chloride and/or heavy metal ions in a dilute feed solution. The obtained experimental results showed that the composition of polymer in a casting solution and the solvent evaporation time highly influence on separation property of the formed nanofiltration membranes. Also, an applied pressure as well as concentration of ions in a feed solution are important factors that determine separation capacity of membranes.

Keywords: phase inversion, nanofiltration membrane, separation property.

Liên hệ với tác giả:

Trần Thị Dung,

Khoa Hoá, Đại học Khoa học tự nhiên

Email: ttdung@vnu.edu.vn