

NGHIÊN CỨU KHẢ NĂNG TÁCH LOẠI AXIT HUMIC TRONG NƯỚC BẰNG MÀNG COMPOSIT BIẾN TÍNH BỀ MẶT

Đến tòa soạn 4 - 5 - 2015

Ngô Hồng Ánh Thu, Trần Thị Dung, Nguyễn Thị Minh Phương

Khoa Hóa học – Trường Đại học Khoa học Tự nhiên – Đại học Quốc gia Hà Nội

SUMMARY

REMOVAL OF HUMIC ACID IN WATER USING MODIFIED COMPOSITE MEMBRANE

Humic acid (HA) is a major organic matter in surface water sources. It can cause fouling phenomena during membrane filtration processes for water purification. In this work, the possibility for removal of humic acid in water by modified thin film composite membrane (BW30) was investigated. The modification of membrane surface was performed by UV induced-grafting polymerization technique using poly- ethylene glycol (PEG) for grafting. Membrane surface characteristics were determined through the attenuated total reflection-Fourier transform infrared (FTIR-ATR) spectroscopy and atomic force microscopy (AFM) images, which showed the changes in membrane surface functionality and its morphology after graft polymerization. The experimental results indicated that the humic acid can be removed well by modified composite membrane BW30. The retention of modified membranes grafted with PEG under appropriate conditions is almost maintained meanwhile its flux is higher than that of unmodified one. The antifouling property of modified membranes is also improved with the higher flux maintained ratio and the lower irreversible fouling factors during filtration.

Keywords: *humic acid, surface grafting, poly-ethylene glycol, thin film composite membrane.*

1. MỞ ĐẦU

Trong các quá trình màng, quá trình lọc nano (NF) được sử dụng ngày càng nhiều để làm sạch nước và xử lý nước ô nhiễm [1]. Axit humic (HA) là một loại chất hữu cơ tự nhiên (NOM) thường có mặt trong

nguồn nước mặt thông thường, và là nguyên nhân chủ yếu gây trở ngại khi làm sạch nước bằng phương pháp lọc màng. Axit humic gồm các chất hữu cơ có trọng lượng phân tử thay đổi trong một khoảng rộng, có thể từ vài nghìn đến vài trăm nghìn

Dalton, tùy thuộc vào nguồn nước [2]. Axit humic có khả năng tạo thành lớp cặn bám trên bề mặt màng trong quá trình lọc, gây ra hiện tượng tắc nghẽn màng (fouling) nếu như màng không được làm sạch thường xuyên. Do màng lọc nano có kích thước lỗ trong phạm vi cận nano (near-nanometer) hay dưới nano (subnanometer), nên các phân tử axit humic có khuynh hướng tích lũy trên bề mặt màng, hình thành lớp cặn bám có chiều dày tăng dần theo thời gian tách lọc. Để khắc phục hạn chế này, việc phát triển vật liệu màng lọc có mức độ fouling thấp được xem là giải pháp tốt [3-8]. Khi đưa các nhóm chức ưa nước hay các nhóm chức mang điện tích lên bề mặt màng, khả năng chống fouling của màng có thể được nâng lên với sự giảm lượng axit humic bị hấp phụ lên bề mặt màng trong quá trình lọc. Trong số các phương pháp biến tính bề mặt màng, phương pháp trùng hợp ghép quang hóa nhằm thay đổi tính chất bề mặt màng siêu lọc đã được nghiên cứu khá nhiều. Tuy nhiên, các kết quả nghiên cứu biến tính bề mặt màng lọc nano bằng kỹ thuật này cho đến nay vẫn còn khá ít ỏi [9].

Bài báo này trình bày một số kết quả nghiên cứu khả năng loại bỏ axit humic trong nước bằng phương pháp lọc màng, sử dụng màng compozit biến tính bề mặt bằng kỹ thuật trùng hợp ghép quang hóa với poly etylen glycol dưới bức xạ UV.

2. THỰC NGHIỆM

Màng composite BW30 (Filmtech, Dow) được kích thích bức xạ tử ngoại bề mặt, sau đó tiến hành trùng hợp ghép với poly etylen glycol (PEG, Mw 600, 99 %, Wako) bằng phương pháp ngâm chìm màng trong dung dịch PEG dưới bức xạ UV (300 nm, 60W, khoảng cách 20 cm) với các điều kiện nồng độ PEG và thời gian trùng hợp xác định.

Màng sau khi trùng hợp được rửa sạch nhiều lần bằng nước cất và ngâm trong nước cho đến khi sử dụng. Thí nghiệm đánh giá tính năng tách của màng được thực hiện trên thiết bị thử màng (Membrane Test Cell Osmonic, Mỹ) với dung dịch tách là axit humic (Wako), nồng độ 50 ppm. Độ lưu giữ axit humic được xác định bởi công thức $R = [(C_0 - C)/C_0] \cdot 100 (\%)$, với C_0 và C là hàm lượng axit humic trong dung dịch trước và sau khi lọc qua màng, được xác định bằng phương pháp TOC (tổng cacbon hữu cơ) và phương pháp UV (đo độ hấp thụ quang tại bước sóng 254 nm) [10]. Năng suất lọc (J) hay độ thấm nước (J_w) được xác định bởi công thức $J_{(w)} = V/(S \cdot t \cdot P)$ ($L/m^2 \cdot h \cdot bar$), với V (L) là thể tích dịch lọc hay thể tích nước tinh khiết thu được trong khoảng thời gian t (h) ở áp suất P (bar) qua diện tích bề mặt màng S (m^2). Mức độ duy trì năng suất lọc theo thời gian (FM, %) được xác định bằng công thức $[FM = (J_t/J_0) \cdot 100]$ với J_t và J_0 là năng suất lọc của màng tại thời điểm t và thời điểm bắt đầu quá trình lọc. Hệ số fouling bất thuận nghịch (FRw, %) được xác định bằng công thức $FRw = [(J_{w_0} - J_w)/J_{w_0}] \cdot 100 (\%)$, trong đó J_{w_0} và J_w là lưu lượng nước tinh khiết ($L/m^2 \cdot h \cdot bar$) qua màng trước và sau khi lọc axit humic. Cấu trúc hình thái bề mặt màng được quan sát qua ảnh chụp hiển vi lực nguyên tử (AFM, PicoScan 2500, Agilent). Phổ hồng ngoại phản xạ cho thấy sự thay đổi hóa học bề mặt màng, được đo trên thiết bị FTIR Affinity-1S của Shimadzu, độ phân giải 4 cm^{-1} .

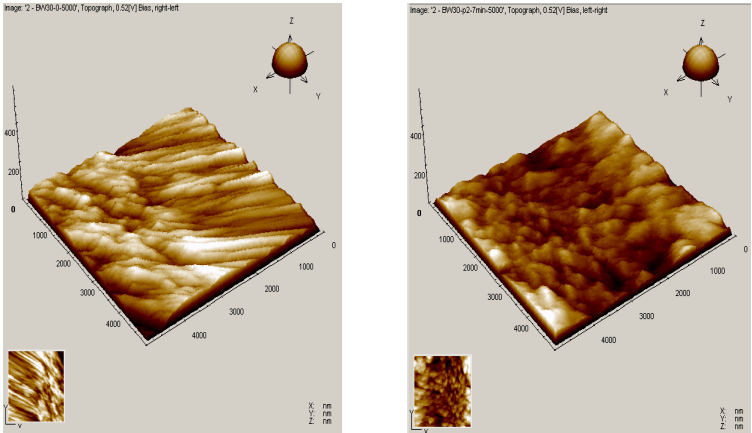
3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

3.1. Đặc trưng bề mặt màng trùng hợp ghép

Kết quả chụp hiển vi lực nguyên tử (Hình 1) cho thấy cấu trúc hình thái bề mặt màng thay đổi sau khi được trùng hợp ghép với PEG dưới bức xạ UV. Độ thô nhám của bề

mặt màng trùng hợp ghép giảm rõ rệt so với màng ban đầu (bảng 1). Độ thô nhám và cấu trúc lồi lõm trên bề mặt màng giảm sẽ làm giảm bớt sự tích lũy các cấu tử trên bề mặt màng trong quá trình lọc. Mặt khác, lớp polyme trùng hợp ghép PEG hình thành trên bề mặt màng có tính ưa nước và trung hòa điện tích, cũng có tác dụng ngăn cản sự hấp phụ của axit humic lên bề mặt màng và do đó, làm giảm hiện tượng fouling (tắc màng) trong quá trình lọc.

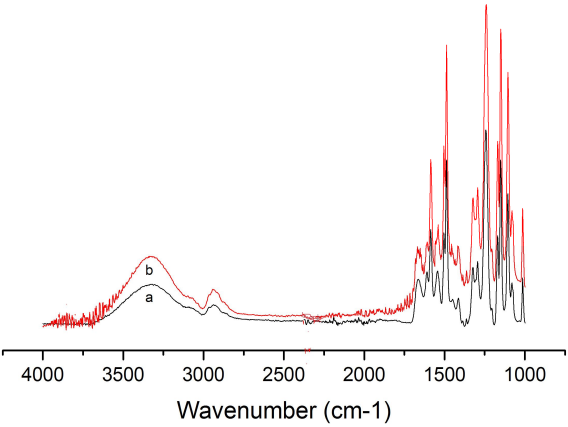
Kết quả đo phổ hồng ngoại phản xạ (Hình 2) cho thấy sự thay đổi hóa học trên bề mặt màng sau khi trùng hợp ghép PEG. Có thể nhận thấy sự tăng cường độ các pic hấp thụ, tương ứng với các tín hiệu hấp thụ đặc trưng của PEG, gồm các nhóm OH ($3000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$), nhóm C-H ($2850\text{--}3000\text{ cm}^{-1}$), nhóm C-O ($1000\text{--}1300\text{ cm}^{-1}$). Sự có mặt của các nhóm chức này có thể làm tăng tính chất ưa nước của bề mặt cũng như khả năng chống tắc nghẽn cho màng sau khi biến tính bề mặt.



Hình 1. Ảnh chụp AFM của màng chưa biến tính (trái) và màng biến tính với PEG (phải)

Bảng 1. Độ thô nhám bề mặt màng

Màng	Ra (nm)	Rms (nm)
Màng ban đầu	253	305
Màng ghép với PEG	67	79



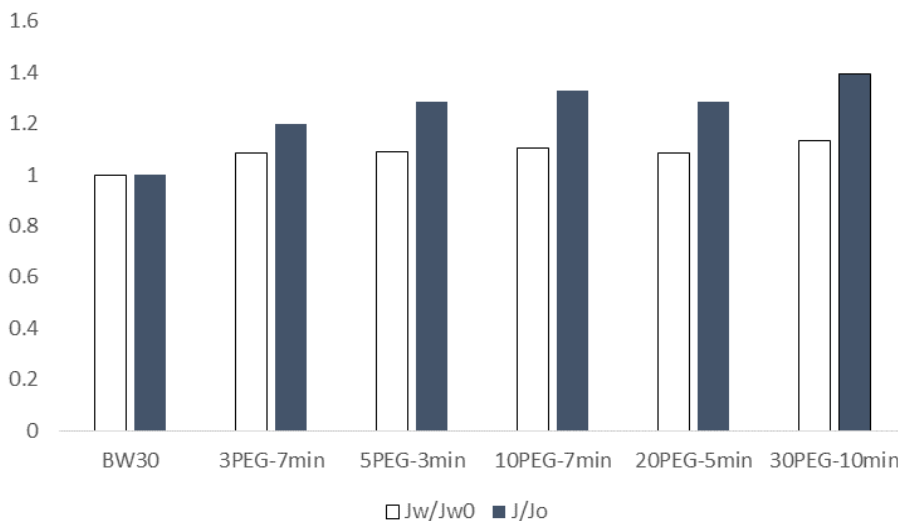
Hình 2. Phổ hồng ngoại phản xạ của màng ban đầu (a) và màng trùng hợp ghép PEG (b)

3.2. Tính năng tách lọc axit humic của màng

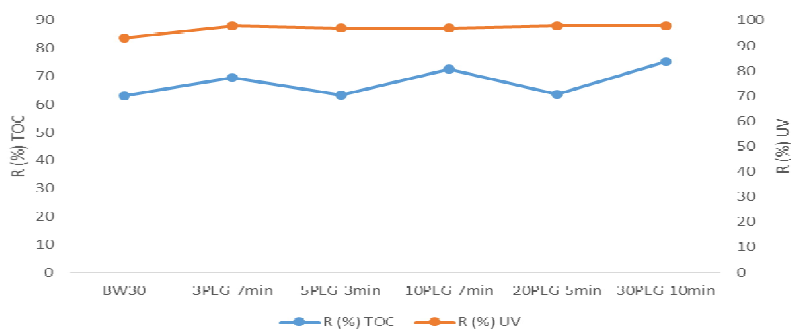
Kết quả thực nghiệm ở Hình 3 cho thấy, tính thấm nước và năng suất lọc của màng sau khi trùng hợp ghép đều cao hơn màng ban đầu (~ 14 %), là do bề mặt màng đã trở nên ưa nước hơn. Mặt khác, kết quả thực nghiệm ở Hình 4 cho thấy độ lưu giữ axit humic xác định bằng các phép đo UV và TOC của các màng sau khi trùng hợp ghép bề mặt đều có xu hướng tăng (từ 93 % lên 98 % với phép đo UV và từ 63.1% lên 73.4% với phép đo TOC) so với màng ban đầu. Sở dĩ có sự khác nhau như vậy là bởi phép đo UV hay TOC được sử dụng để xác định các thành phần khác nhau trong axit humic. Phép đo TOC xác định các thành phần hữu cơ tan trong nước, có khối lượng phân tử nhỏ, cấu tạo mạch thẳng, trong khi phép đo UV dùng để xác định thành phần các chất hữu cơ có phân tử lượng lớn, cấu trúc phức tạp, khó tan [10].

Kết quả đánh giá mức độ duy trì năng suất lọc theo thời gian lọc của các màng ban đầu

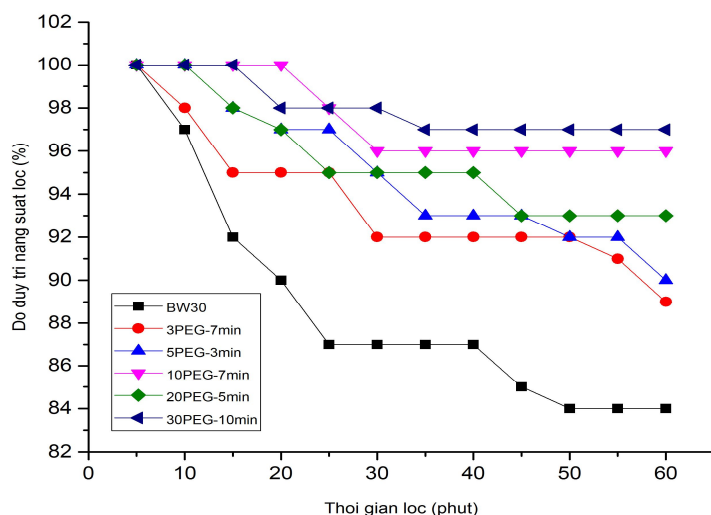
và màng trùng hợp ghép đưa ra ở Hình 5 cho thấy, các màng trùng hợp ghép đều có mức độ duy trì năng suất lọc cao hơn so với màng nền, điều đó có nghĩa là khả năng chống tắc của màng sau khi trùng hợp ghép bề mặt tốt hơn so với màng ban đầu. Ví dụ, sau 60 phút lọc, năng suất lọc của màng không trùng hợp ghép bề mặt giảm còn khoảng 84 %, trong khi năng suất lọc của màng trùng hợp ghép với 30 g/L PEG trong 10 phút dưới bức xạ UV vẫn được duy trì đến 97 % so với lúc đầu. Thêm vào đó, khi xem xét hệ số fouling bất thuận nghịch FRw (Hình 6) có thể thấy các màng sau khi trùng hợp ghép đều có hệ số FRw nhỏ hơn rất nhiều so với màng ban đầu, đặc biệt là các màng trùng hợp ghép với dung dịch 30 g/L PEG trong 10 phút và màng trùng hợp ghép với dung dịch 10 g/L PEG trong 7 phút cho các hệ số FRw nhỏ nhất (khoảng 1.2%).



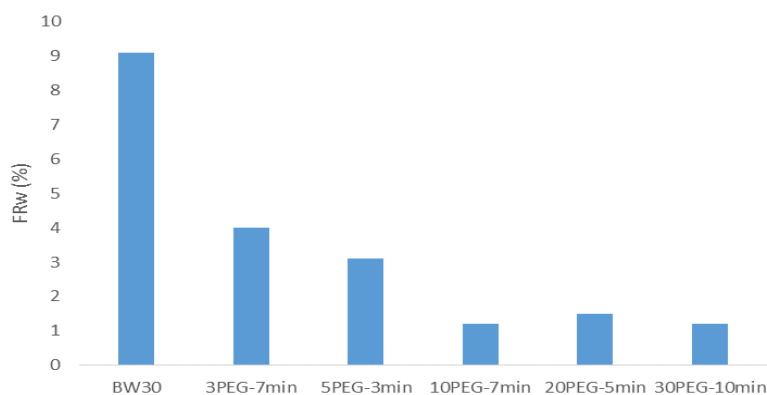
Hình 3. Độ thấm nước và năng suất lọc của màng ban đầu và các màng trùng hợp ghép



Hình 4. Độ lưu giữ axit humic của màng ban đầu và các màng trùng hợp ghép



Hình 5. Độ duy trì năng suất lọc theo thời gian của màng ban đầu và các màng trùng hợp ghép



Hình 6. Khả năng chống tắc nghẽn của màng ban đầu và các màng trùng hợp ghép

4. KẾT LUẬN

Axit humic trong nước có thể được tách loại tốt bằng phương pháp lọc màng, sử dụng màng lọc composít BW30 trùng hợp

ghép quang hóa bề mặt với poly etylen glycol dưới bức xạ UV. Tính năng tách lọc axit humic của màng sau khi biến tính bề mặt được nâng lên với sự tăng đồng thời cả

năng suất lọc và độ lưu giữ, màng có tính chống tắc tốt hơn với độ giảm năng suất lọc chậm hơn và hệ số tắc nghẽn bất thuận nghịch thấp hơn so với màng ban đầu. Ảnh chụp hiển vi lực nguyên tử cho thấy sự thay đổi về cấu trúc hình thái và độ thô nhám của bề mặt màng do sự hình thành lớp ghép. Phổ hồng ngoại phản xạ xác nhận sự thay đổi tính chất hóa học bề mặt màng, với sự xuất hiện của các nhóm chức đặc trưng cho poly etylen glycol, làm tăng thêm tính chất ưa nước cho bề mặt màng sau khi trùng hợp ghép.

Lời cảm ơn: Nghiên cứu được thực hiện với sự tài trợ một phần kinh phí từ đề tài NCCB Nafosted, mã số 104.02-2013.42. Tác giả cũng xin cảm ơn sự giúp đỡ một phần kinh phí từ học bổng của Chính phủ thông qua Đề án 911, Bộ Giáo dục và Đào tạo.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

[1] Jiahui Shao, Juan Hou, Hongchen Song. (2011) Comparison of humic acid rejection and flux decline during filtration with negatively charged and uncharged ultrafiltration membranes. Water research 45 -473-482

[2] Chuyang Y. Tang, Young-Nam Kwon, James O. Lekie. (2007) Fouling of reverse osmosis and nanofiltration membranes by humic acid – Effects of solution composition and hydrodynamic conditions. Journal of Membrane Science 290 - 86-94.

[3] Catherine Jucker, Mark M. Clark. (1994) Adsorption of aquatic humic substances on hydrophobic ultrafiltration membranes. Journal of Membrane Science 97 -37-52

[4] D. Li, H.T Wang, (2010) Recent developments in reverse osmosis desalination membranes, Journal of Materials Chemistry 20 - 4551-4566

[5] G. Kang, Y. Cao, (2012) Development of antifouling reverse osmosis membranes for water treatment: A review, Water research 46-584-600

[6] S. Belfer, Y. Purinson, R. Fainshtein, Y. Radchenko, O. Kedem, (1998) Surface modification of commercial composite polyamide reverse osmosis membranes, Journal of Membrane Science 139-175-181

[7] M. Nystrom, L. Kaipia, S. Luque, (1995) Fouling and retention of nanofiltration membranes, Journal of Membrane Science 98-249-262

[8] E.M. Van Wagner, A.C. Sagle, M.M. Sharma, Y-H La, Benny D.Freeman, (2011) Surface modification of commercial polyamide desalination membranes using poly (ethylene glycol) diglycidyl ether to enhance membrane fouling resistance, Journal of Membrane Science 367 -273-287

[9] S.Mondal, S.R.Wickramashinghe. (2012) Photo-induced graft polymerization of N-isopropyl acrylamide on thin film composite membrane: Produced water treatment and antifouling properties. Separation and Purification Technology 90 - 231-238

[10] J.Lowe, Md.M.Hossain. (2008) Application of ultrafiltration membranes for removal of humic acid from drinking water. Desalination 218-343-354