

CHƯƠNG 1 TỔNG QUAN

1. Tính cấp thiết

Hiện nay, sự tăng nhanh của dân số toàn cầu, đô thị hóa và biến đổi khí hậu được coi là nguyên nhân gây ra tình trạng khan hiếm nước trên toàn thế giới [1, 2]. Với sự tăng trưởng dân số liên tục, tình trạng thiếu nước ảnh hưởng đến hơn 50% dân số toàn cầu [3]. Theo thông tin nghiên cứu cho thấy khoảng 663 triệu người không được tiếp cận với nguồn nước uống an toàn [4, 5]. Mặt khác, ô nhiễm nước do các nguyên tố và hợp chất độc hại, đặc biệt là arsenic (As) hiện đang là mối quan tâm hàng đầu [6, 7].

Lọc muối nước biển và xử lý nước thải bằng công nghệ phân tách màng được xem là phương pháp thân thiện với môi trường, tiết kiệm chi phí và bền vững, dễ sử dụng, linh hoạt và khả năng thích ứng so với các phương pháp sử dụng nhiệt và các phương pháp hóa học khác. Ngày nay, công nghệ màng lọc thẩm thấu ngược (Reverse osmosis) với nhiều ưu điểm vượt trội như năng suất sản xuất lớn, quy trình vận hành đơn giản, chi phí đầu tư và hoạt động thấp hơn so với công nghệ chưng cất truyền thống nên được áp dụng chủ yếu trong lọc nước muối biển [8, 9]. Tuy nhiên, để vượt qua áp suất thẩm thấu cao của dung dịch muối thì cần áp suất vận hành cao, năng lượng tiêu thụ lớn, các thiết bị của hệ thống cần được bảo dưỡng thường xuyên và cũng dẫn đến tắc nghẽn màng làm giảm chất lượng nước đầu ra và độ ổn định của màng. Đó là lí do cho công cuộc tìm kiếm một phương pháp giá rẻ, sạch và tiết kiệm năng lượng hơn để khử nước mặn và xử lý nước vẫn đang tiếp tục. Trong những năm qua, công nghệ màng thẩm thấu bốc hơi (Pervaporation - PV) đã thu hút sự quan tâm nghiên cứu của các nhà khoa học và phát triển mạnh mẽ trong lĩnh vực phân tách hỗn hợp chất lỏng [10, 11]. Công nghệ này gồm 2 bước, đó chính là kết hợp sự thấm qua màng có tính chọn lọc của một hoặc một số cấu tử trong hỗn hợp và sự bay hơi của các cấu tử đó [12]. Hiện nay, PV đang được xem là công nghệ mới nổi và đầy tiềm năng trong khử muối và xử lý nước. Trong quá trình thẩm thấu bốc hơi, lớp chọn lọc của màng tiếp xúc trực tiếp với dòng cấp. Do

độ tan ưu tiên và khả năng khuếch tán nhanh của nước với màng nên chỉ có hơi nước được hút ra từ phía bên kia của màng bơm chân không. Do đó có thể đạt được hiệu suất loại bỏ muối cao, đồng thời khắc phục vấn đề bám bẩn của chưng cất màng. Bên cạnh đó vì quá trình được điều khiển bởi chênh lệch áp suất hơi qua màng nên cần nhiệt lượng thấp như năng lượng mặt trời hoặc nhiệt thải có thể được sử dụng. Vì vậy, PV không chỉ giúp tiết kiệm năng lượng mà còn giảm thiểu tác động đến môi trường. Ngoài ra, PV có ưu điểm trong xử lý nước muối có nồng độ cao [13]. Do đó, PV cho thấy tiềm năng và cũng như là giải pháp để thay thế một phần màng lọc RO ứng dụng trong khử muối và loại bỏ các ion độc hại.

Trong phương pháp này, màng thẩm đóng một vai trò quan trọng quyết định hiệu quả phân tách. Nhiều vật liệu hữu cơ và vô cơ được nghiên cứu để chế tạo màng thẩm thấu bốc hơi, chẳng hạn như silicate, ZSM-5, NaA zeolite, graphene oxide (GO), cellulose acetate (CA), polyester, polyvinyl alcohol (PVA) [14]. Trong số các vật liệu này, PVA được ưa chuộng cho ứng dụng lọc muối nhờ có cơ tính tốt và chi phí chế tạo màng hợp lý [15]. Tuy nhiên, màng PVA cũng có những nhược điểm rất quan trọng như độ bền cơ học và hoá học thấp, dễ bị trương nở, ổn định nhiệt kém, ảnh hưởng đến hiệu quả phân tách của màng. Vì vậy, cải thiện tính chất màng PV vẫn đang đối mặt nhiều thử thách.

Bên cạnh đó, màng mỏng composite polyamide (thin film composite polyamide (TFC-PA)) là loại màng lọc thương mại được sử dụng rộng rãi trong sản xuất nước sạch và xử lý ô nhiễm bằng hệ thống lọc thẩm thấu ngược và lọc nano (nanofiltration - NF). Sự phát triển của màng TFC-PA là một bước tiến lớn trong công nghệ màng do loại màng này có những ưu điểm như đặc tính tách lọc vượt trội, bền cơ học và chịu được sự thay đổi pH trong một khoảng rộng. Hiện nay, màng TFC-PA chủ yếu được sử dụng trong việc phân tách hỗn hợp các chất lỏng, đặc biệt hệ hữu cơ – hữu cơ thông qua phương pháp thẩm thấu bốc hơi và được đánh giá cao trong lọc muối bằng RO và NF với tính năng tách lọc vượt trội. Tuy nhiên, theo tổng quan các tài liệu nghiên cứu, hiện chưa có nghiên cứu nào về ứng dụng TFC-PA trong lọc muối bằng PV.

Việc chế tạo và sử dụng màng TFC-PA để lọc muối và xử lý As có tiềm năng cạnh tranh đáng kể với các màng trên trong lĩnh vực thẩm thấu bốc hơi nhờ vào độ chọn lọc cao, tính chất cơ học và hoá học tốt, khả năng ứng dụng linh hoạt. Thách thức đối với việc màng TFC-PA là tính ưa nước kém hơn so với các màng PVA, GO. Tuy nhiên, tính chọn lọc cao của màng PA có thể cạnh tranh với thách thức này. Do đó, việc tiếp tục nghiên cứu chế tạo, tối ưu hoá màng PA cho ứng dụng PV bao gồm cải thiện tính ưa nước và hiệu suất loại bỏ, có thể tăng cường khả năng cạnh tranh của màng PA trong lĩnh vực này. Nỗ lực nghiên cứu và tối ưu hoá quy trình chế tạo màng là cần thiết để khai thác tiềm năng ứng dụng của màng TFC-PA trong thẩm thấu bốc hơi.

Từ một số tóm tắt và phân tích trên có thể thấy đề tài “Nghiên cứu chế tạo màng lọc nanocomposite trên cơ sở vật liệu polyamide ứng dụng khử muối và xử lý arsenic trong nước bằng phương pháp thẩm thấu bốc hơi” là một định hướng nghiên cứu rất thiết thực, có ý nghĩa khoa học cao và có giá trị ứng dụng thực tiễn trong lĩnh vực xử lý nước, mang lại các giải pháp lọc muối hiệu quả và kinh tế hơn, góp phần tìm ra giải pháp hiệu quả giải quyết tình trạng khan hiếm nước và xử lý các chất ô nhiễm độc hại trong nước.

2. Mục tiêu nghiên cứu

Nghiên cứu chế tạo và biến tính màng mỏng composite vật liệu polyamide với độ dày màng < 500 nm ứng dụng khử muối và xử lý arsenic trong nước bằng phương pháp thẩm thấu bốc hơi với hiệu suất cao $> 99\%$ và thông lượng thẩm thấu tốt $> 10 \text{ kg/m}^2\cdot\text{h}$.

3. Nội dung nghiên cứu

Luận án tập trung vào 4 nội dung nghiên cứu sau:

Nội dung 1: Khảo sát ảnh hưởng của các điều kiện chế tạo màng đến hình thái và đặc tính tách lọc của màng TFC-PA bằng phương pháp thẩm thấu bốc hơi. Từ đó xây dựng quy trình chế tạo màng lọc TFC-PA ứng dụng khử muối và xử

lý arsenic trong nước bằng phương pháp thẩm thấu bốc hơi với hiệu suất cao và thông lượng thẩm thấu tốt.

Nội dung 2: Biến tính màng TFC-PA bằng phương pháp trộn hợp nano TiO_2 và đánh giá ảnh hưởng của màng biến tính đến hình thái và đặc tính tách lọc của màng TFN-PA ứng dụng khử muối và xử lý arsenic trong nước bằng phương pháp thẩm thấu bốc hơi.

Nội dung 3: Biến tính màng TFC-PA bằng Glycine và L-lysine và khảo sát ảnh hưởng của màng biến tính đến hình thái và đặc tính tách lọc của màng TFC-PA ứng dụng khử muối và xử lý arsenic trong nước bằng phương pháp thẩm thấu bốc hơi.

Nội dung 4: Nghiên cứu ảnh hưởng nồng độ L-Lysine tính chất lý hóa và hiệu quả phân tách NaCl và ion As của màng.

4. Ý nghĩa của luận án

Luận án tập trung nghiên cứu ảnh hưởng của các điều kiện chế tạo và biến tính màng bằng phương pháp trùng ngưng tại bề mặt phân pha. Từ đó xác định được điều kiện chế tạo và biến tính màng thích hợp để đạt hiệu quả phân tách muối và As trong nước bằng phương pháp thẩm thấu bốc hơi. Trong đó, đã thành công trong việc kết hợp tận dụng các ưu điểm của màng TFC-PA và giải quyết những thách thức của hiệu ứng “đánh đổi” bằng cách xác định các điều kiện chế tạo và biến tính màng thích hợp, mở rộng tiềm năng ứng dụng TFC-PA trong thẩm thấu bốc hơi.

Luận án có ý nghĩa thực tiễn khi cải thiện thông lượng thẩm thấu của màng TFC-PA trong quá trình tách lọc bằng thẩm thấu bốc hơi, đồng thời vẫn duy trì được hiệu suất loại bỏ muối và As. Việc cải tiến này sẽ là bước đầu góp phần tăng cường năng suất của hệ thống lọc dựa trên công nghệ thẩm thấu bốc hơi. Sự cân bằng giữa thông lượng và hiệu suất là yếu tố then chốt để đạt hiệu quả kinh tế và làm cơ sở tăng khả năng ứng dụng của công nghệ này trong xử lý nước. Kết quả là nền tảng để tiếp tục phát triển thành một hệ thống thẩm thấu

bốc hơi để thay thế một phần hoặc kết hợp với công nghệ RO trong ứng dụng lọc muối và loại bỏ các ion độc hại trong nước, phát triển các giải pháp xử lý nước bền vững.

5. Đóng góp của luận án

- Đã chế tạo thành công màng PV có cấu trúc TFC trên cơ sở vật liệu polyamide. Đây là hướng nghiên cứu tiên tiến tạo màng mỏng chọn lọc có chiều dày từ 100 nm đến vài micron áp dụng trong lọc muối và ion As bằng phương pháp thẩm thấu bốc hơi. Màng lọc này có thể chủ động điều chỉnh được cấu trúc, chiều dày để đạt thông lượng thẩm thấu và hiệu suất loại bỏ cạnh tranh với màng RO.

- Đã biến tính thành công màng TFC-PA bằng Lysine amino acid bằng phương pháp đơn giản, hầu như không thay đổi quy trình chế tạo màng, thân thiện môi trường nhằm cải thiện thông lượng thẩm thấu và hiệu suất loại bỏ của màng trong quá trình lọc muối và ion As bằng phương pháp PV.

- Tạo tiền đề cho nghiên cứu tiếp theo về tiềm năng của công nghệ màng PV trong ứng dụng lọc muối và ion kim loại trong nước. Các kết quả góp phần vào nghiên cứu và phát triển của lĩnh vực màng lọc và xử lý môi trường.

CHƯƠNG 2 THỰC NGHIỆM

2.1 Nghiên cứu chế tạo màng TFC-PA

Màng TFC trên cơ sở vật liệu PA được chế tạo từ phản ứng polymer hóa tại bề mặt phân pha của hai dung dịch không tan vào nhau [69, 79, 129, 130] với cấu trúc monomer EDA, TETA, PIP và MPD, nồng độ monomer bao gồm nồng độ amine và nồng độ TMC, thời gian phản ứng trùng ngưng tại bề mặt phân pha.

2.2 Nghiên cứu biến tính màng TFC-PA với các hạt TiO₂ kích thước nanomet

Quy trình biến tính màng TFC-PA với các hạt TiO₂ kích thước nanomet được xây dựng dựa trên những nghiên cứu được trích dẫn từ các công trình [128, 142]. Nồng độ TiO₂ được khảo sát xác định 0,005; 0,015; 0,025 %kl.

2.3 Nghiên cứu biến tính màng TFC-PA với amino acid

Quy trình biến tính màng TFC-PA với glycine và L-Lysine với nồng độ 0,3 %kl tham khảo từ công trình nghiên cứu [112]. Sau đó, nồng độ amino được khảo sát từ 0,1; 0,3; 0,5; 0,7 %kl.

2.4 Đánh giá tính chất vật liệu màng

Vật liệu màng sau khi chế tạo và biến tính được phân tích đặc trưng bằng phương pháp: Phổ XPS, ATR-FTIR, ảnh SEM, CA, AFM.

2.5 Đánh giá hiệu quả phân tách của vật liệu màng

2.5.1 Khảo sát ảnh hưởng của cấu trúc monomer lên hiệu quả phân tách

Các màng được đánh giá đặc tính phân riêng trên thiết bị lọc PV quy mô phòng thí nghiệm. Các màng TFC được đánh giá với từng đối tượng tách lọc riêng lẻ bao gồm muối NaCl, As(V) thông qua thông lượng thẩm thấu và hiệu suất loại bỏ. Từ kết quả phân tích đặc trưng hoá lý và hiệu quả phân tách màng, xác định cấu trúc amine thích hợp để chế tạo màng TFC-PA. Sau đó, đánh giá ảnh hưởng của nhiệt độ và nồng độ lên hiệu quả phân tách NaCl và As(V) của màng.

2.5.2 Khảo sát ảnh hưởng của điều kiện chế tạo màng lên hiệu quả phân tách

Sau khi xác định cấu trúc monomer thích hợp, vật liệu màng được khảo sát các yếu tố ảnh hưởng bao gồm nồng độ amine, nồng độ TMC và thời gian phản ứng lên hiệu quả phân tách NaCl, As(V) và As(III) của màng. Từ đó, xác định điều kiện chế tạo màng thích hợp.

2.5.3 Khảo sát ảnh hưởng của TiO_2 – TFN đến hiệu quả phân tách

Các màng biến tính TFN được đánh giá hiệu quả tách lọc tại 60°C với nồng độ NaCl 5,00 g/L, As(V), As(III) 1,50 mg/L.

2.5.4 Khảo sát ảnh hưởng của amino acid đến hiệu quả phân tách

Các màng biến tính với amino acid được đánh giá hiệu quả tách lọc tại các nhiệt độ 40, 60, 70°C. Màng biến tính với amino acid được kiểm tra chạy theo thời gian vận hành của màng trong 50h. Từ đó xác định loại amino acid thích

hợp để tiếp tục biến tính và đánh giá ảnh hưởng của nồng độ amino acid lên hiệu quả phân tách của màng.

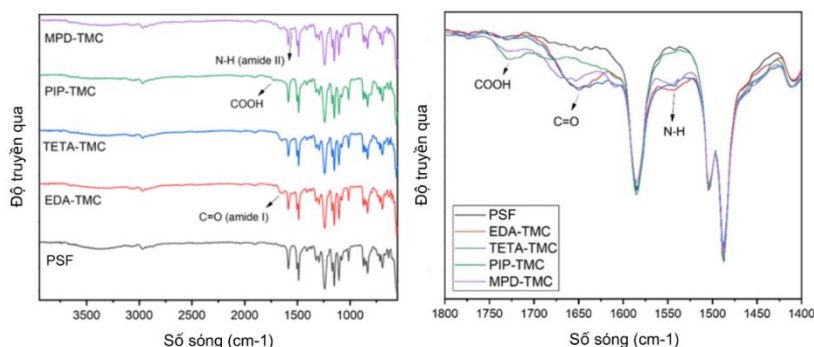
CHƯƠNG 3 KẾT QUẢ VÀ BIỆN LUẬN

3.1 Chế tạo màng TFC-PA

3.1.1 Ảnh hưởng của cấu trúc monomer lên đặc tính hóa lý và hiệu quả phân tách

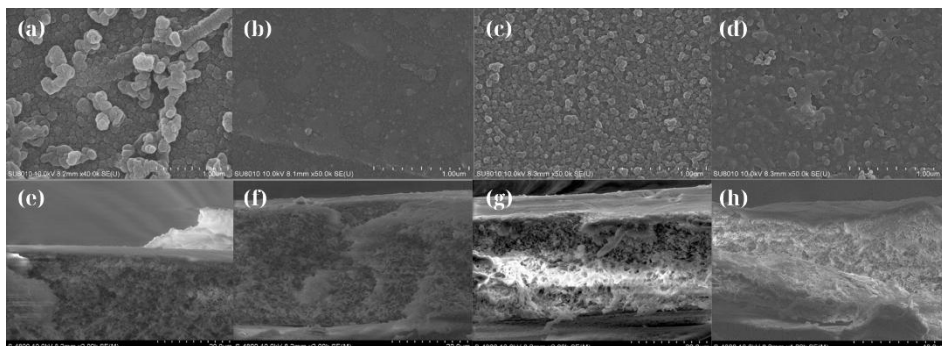
3.1.1.1. Ảnh hưởng của cấu trúc monomer lên đặc tính hoá lý của màng

Phổ ATR-FTIR của các màng được trình bày trong Hình 3.1. Các màng TFC-PA có sự xuất hiện của các peak mới tại 1541 cm^{-1} , 1650 cm^{-1} và 1725 cm^{-1} tương ứng với dao động của các nhóm -NH (amide II), -C=O (amide I) và -COOH [144-147]. Điều đó cho thấy đã chế tạo thành công lớp màng mỏng PA trên màng đỡ PSF thông qua quá trình trùng ngưng tại bề mặt phân pha. Đối với màng EDA-TMC và TETA-TMC có sự xuất hiện peak mạnh tại 1650 cm^{-1} , dự đoán là mức độ tạo liên kết trong mạng của màng TFC-PA chế tạo từ các monomer amine béo xảy ra mạnh hơn. Đối với màng PIP-TMC và MPD-TMC tạo thành nhiều nhóm carboxylic hơn.



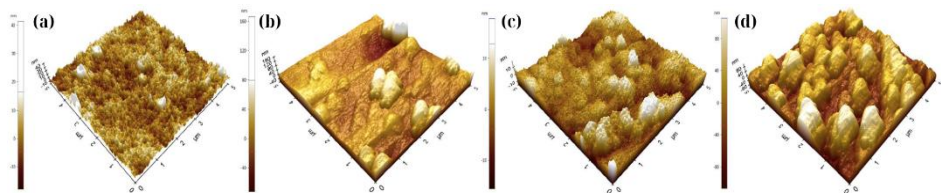
Hình 3.1 Phổ ATR-FTIR của màng đỡ PSF và các màng TFC-PA
(a) $3500\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ (b) $1800\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$

Ảnh SEM của màng được thể hiện trong Hình 3.2. Các màng EDA-TMC và TETA-TMC có cấu trúc hạt này phân tán tốt và sắp xếp kín sít trên bề mặt màng. Màng PIP-TMC có các hạt phân tán tốt, đều đặn và tạo thành các lỗ xốp có thể nhìn thấy được phân bố trên bề mặt màng. Màng MPD-TMC có bề mặt màng kín sít với hình thái dạng núi và thung lũng. Độ dày của các màng giảm theo thứ tự PIP-TMC > MPD-TMC > TETA-TMC > EDA-TMC. Hiện tượng này có thể là do sự ảnh hưởng của cấu trúc hóa học khác nhau của các monomer amine.



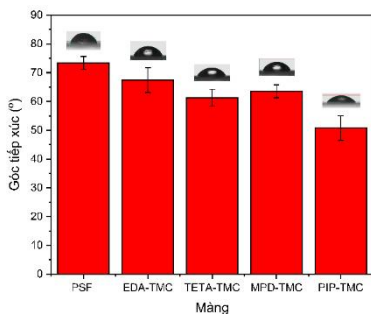
Hình 3.2 Ảnh SEM bề mặt và mặt cắt của 4 màng TFC-PA: (a,e) EDA-TMC; (b,f) TETA-TMC; (c,g) PIP-TMC; (d,h) MPD-TMC

Độ gồ ghề bề mặt là yếu tố quan trọng để đánh giá hiệu quả phân tách của màng TFC-PA [143, 154, 155]. Độ gồ ghề bề mặt trung bình R_a của màng tăng theo thứ tự PIP-TMC < EDA-TMC < MPD-TMC < TETA-TMC.



Hình 3.3 Ảnh AFM của 4 màng TFC-PA: (a) EDA-TMC, (b) TETA-TMC, (c) PIP-TMC, (d) MPD-TMC

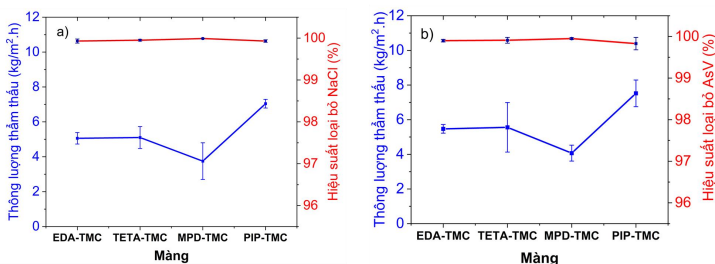
Giá trị góc tiếp xúc với nước là một thông số dùng để đánh giá khả năng hấp thụ nước trên bề mặt màng tạo thành. Giá trị này giảm dần theo thứ tự PSF > EDA-TMC > MPD-TMC > TETA-TMC > PIP-TMC. Vì vậy, các màng TFC-PA tạo thành đều có tính ưa nước cao hơn màng PSF ($73,5 \pm 2,2^\circ$). Đặc biệt, màng PIP-TMC có góc tiếp xúc với nước nhỏ nhất nên thể hiện tính ưa nước cao nhất.



Hình 3.4 Góc tiếp xúc nước của các màng PSF, EDA-TMC, TETA-TMC, PIP-TMC, MPD-TMC

3.1.1.2. Ảnh hưởng của cấu trúc monomer lên hiệu quả phân tách của màng

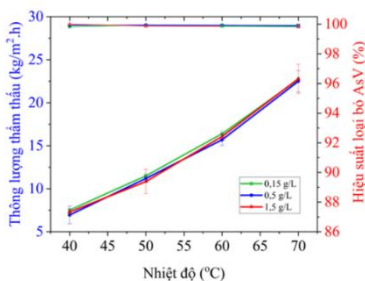
Cấu trúc hóa học khác nhau của monomer amine có ảnh hưởng rõ ràng đến hiệu quả phân tách NaCl của các màng, đặc biệt là thông lượng thẩm thấu được thể hiện qua Hình 3.5a.



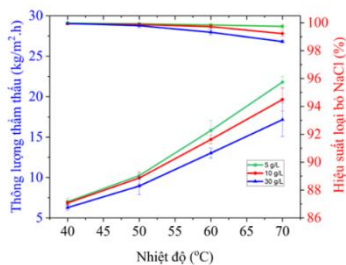
Hình 3.5 Ảnh hưởng của nhiệt độ vận hành và nồng độ NaCl và As ở dòng cấp đến hiệu quả phân tách của màng PIP-TMC

Giá trị này tăng dần theo thứ tự MPD-TMC < EDA-TMC ~ TETA-TMC < PIP-TMC. Màng PIP-TMC có thông lượng thẩm thấu tốt nhất trong khi hiệu suất loại bỏ muối tương đương so với các màng TFC-PA còn lại. Ngoài ra, xu

hướng biến đổi thông lượng thẩm thấu khi tách lọc các dung dịch As và NaCl là tương đối giống nhau (Hình 3.5b). Vì vậy, monomer amine PIP được đề xuất là monomer thích hợp để chế tạo màng TFC-PA với thông lượng thẩm thấu cao và hiệu suất loại bỏ As và NaCl tốt.



Hình 3.6 Ảnh hưởng của nhiệt độ vận hành và nồng độ As ở dòng cấp đến hiệu quả phân tách của màng PIP-TMC



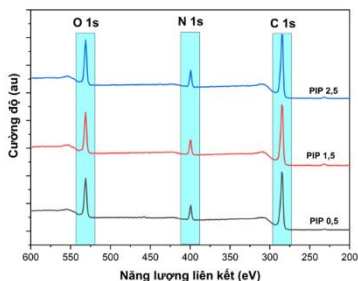
Hình 3.7 Ảnh hưởng của nhiệt độ vận hành và nồng độ NaCl ở dòng cấp đến hiệu quả phân tách của màng PIP-TMC

Hiệu suất loại bỏ As(V) của màng không chịu ảnh hưởng đáng kể bởi nhiệt độ vận hành hay nồng độ As(V), đạt trên 99%. Ngược lại, nhiệt độ vận hành tăng từ 40°C lên 70°C thì thông lượng thẩm thấu tăng đáng kể từ 7,5 kg/m².h lên khoảng 22,8 kg/m².h (Hình 3.6). Trong khi đó, nồng độ As(V) lại không ảnh hưởng đáng kể đến thông lượng thẩm thấu. Đối với NaCl, nhiệt độ vận hành và nồng độ dung dịch trong dòng cấp được thay đổi trong một khoảng rộng thì hiệu suất loại bỏ muối giảm nhẹ từ hơn 99,9 % xuống 98,7 % (Hình 3.7). Ngoài ra, tại 70 °C, thông lượng thẩm thấu đạt 17,2 kg/m².h. Khi so sánh hiệu quả phân tách của màng PIP-TMC ứng dụng phương pháp PV với các công trình nghiên cứu khác sử dụng màng RO hoặc NF thì cho thấy kết quả vượt trội về năng suất lọc. Do đó, PIP được lựa chọn làm amine để chế tạo màng TFC-PA bằng phương pháp IP cho tất cả các thí nghiệm tiếp theo.

3.1.2. Ảnh hưởng của nồng độ amine

3.1.2.1 Ảnh hưởng của nồng độ amine lên đặc tính hoá lý của màng

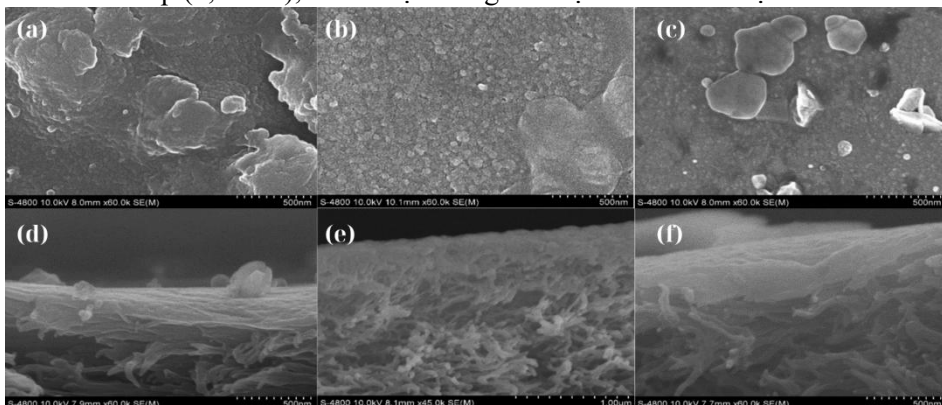
Hình 3.9 trình bày kết quả phân tích XPS của các màng TFC. Giá trị O/N trong phổ XPS càng thấp cho thấy mức độ liên kết ngang của lớp PA càng cao. Tỷ lệ O/N của màng giảm từ 1,91 xuống 1,86 cho thấy lớp PA tạo thành có mức độ



liên kết ngang tăng khi tăng nồng độ PIP, đặc biệt là ở nồng độ thấp (0,5 %kl).

Hình 3.9 Phổ XPS của các màng TFC-PA chế tạo từ các nồng độ PIP khác nhau

Khi tăng nồng độ PIP đã cải thiện mức độ liên kết ngang trong phản ứng IP giữa PIP và TMC dẫn đến lớp chọn lọc PA có kích thước lỗ rỗng giảm, phù hợp với ảnh SEM Hình 3.10. Các màng TFC-PA được chế tạo với nồng độ monomer thấp (0,5 %kl), có bề mặt tương đối mịn và cấu trúc hạt nhỏ.



Hình 3.10 Ảnh SEM bề mặt và mặt cắt của các màng (a,d) PIP-0,5; (b,e) PIP-1,5; (c,f) PIP-2,5

Đối với các màng TFC-PA, khi nồng độ PIP tăng từ 0,5 đến 1,5%kl thì góc tiếp xúc giảm dần. Điều này có thể do nhóm -NH tăng vì PIP có cấu trúc dị vòng, làm tăng tính ưa nước, kết quả này phù hợp với độ gồ ghề bề mặt màng.

3.1.2.2 Ảnh hưởng của nồng độ amine lên đặc tính hoá lý của màng

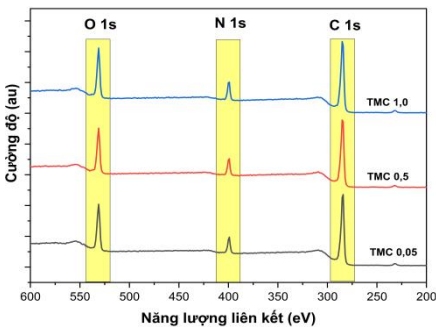
Màng được khảo sát ở nồng độ TMC cố định là 0,5%kl, với nồng độ PIP tăng dần thì hiệu suất loại bỏ muối cũng tăng dần (98,64% - 99,88%). Đặc biệt ở nồng độ PIP 1,5 %kl thông lượng thẩm thấu đạt cao nhất 16,04 kg/m².h, hiệu suất loại bỏ muối lúc này là 99,38 %.

Kết quả cho thấy thông lượng thẩm thấu qua màng khi phân tách dung dịch NaCl và ion As có xu hướng tương đối giống nhau. Nồng độ PIP là 1,5 %kl để tiếp tục tiến hành khảo sát nồng độ TMC tối ưu.

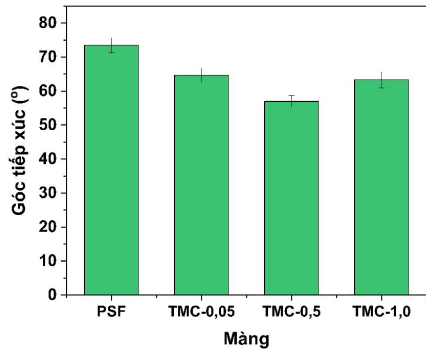
3.1.3. Ảnh hưởng của nồng độ TMC

3.1.3.1. Ảnh hưởng của nồng độ TMC lên đặc tính hoá lý của màng

Tỷ lệ O/N của màng trong kết quả XPS ở Hình 3.14 giảm khi nồng độ TMC tăng từ 0,05 đến 1,0 %kl, cho thấy lớp PA tạo thành có mức độ liên kết ngang tăng. Ảnh hưởng của nồng độ TMC tới mức độ liên kết ngang của lớp PA có xu hướng rõ ràng mạnh hơn so với sự thay đổi nồng độ của PIP.



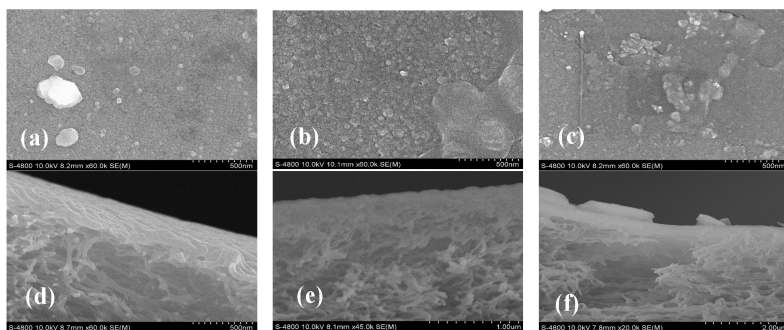
Hình 3.14 Phổ XPS của các màng TFC-PA chế tạo từ các nồng độ TMC khác nhau



Hình 3.18 Góc tiếp xúc của các màng TFC-PA với các nồng độ TMC khác nhau

Hình 3.18 cho thấy khi nồng độ TMC tăng từ 0,05 lên 1,0 %kl, góc tiếp xúc ban đầu giảm và sau đó tăng nhẹ. Điều này cho thấy, nồng độ TMC không làm giảm CA như PIP vì độ gồ ghề tăng mạnh.

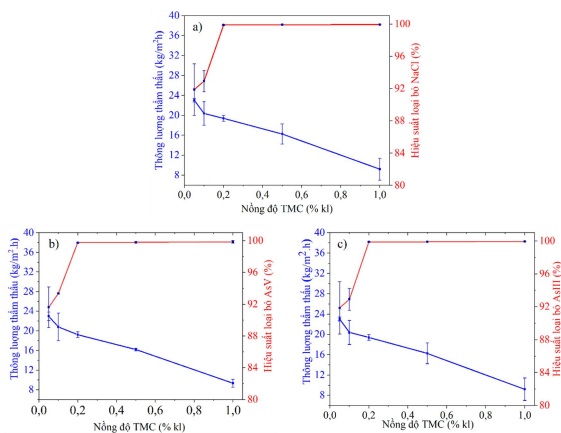
Ở nồng độ TMC thấp (0,05 %kl), bề mặt màng có hình thái dạng hạt, hình cầu, có thể quan sát thấy nhiều khuyết tật vì lúc này nồng độ TMC thấp, không đủ phản ứng với PIP 1,5 %kl, phản ứng IP chưa kết thúc [171]. Khi tăng nồng độ TMC, chứng tỏ mức độ liên kết ngang cũng tăng dần và trở nên dày đặc hơn. Độ dày màng tăng với nồng độ TMC là 1,0 %kl. Kết quả cho thấy, nồng độ TMC có ảnh hưởng nhiều đến độ dày hơn so với nồng độ PIP.



. Hình 3.12 Ảnh SEM bề mặt và mặt cắt của các màng (a-d) TMC-0,05; (b-e) TMC-0,5; (c-f) TMC-1,0

3.1.3.2 Ảnh hưởng của nồng độ TMC lên hiệu quả phân tách của màng

Hình 3.19 thể hiện hiệu quả phân tách của màng đối với dung dịch muối NaCl và ion As. Kết quả cho thấy, khi nồng độ TMC được điều chỉnh từ 0,05% đến 0,1% kl, thông lượng thẩm thấu chỉ giảm nhẹ, từ 22,25 kg/m².h xuống 20,20 kg/m².h. Tuy nhiên, ở mức nồng độ 0,5% kl, thông lượng giảm rõ rệt xuống còn 16,04 kg/m².h và tiếp tục sụt giảm mạnh, chỉ còn 8,89 kg/m².h đối với màng TMC-1,0. Bên cạnh đó, hiệu suất loại bỏ muối tăng mạnh từ nồng độ TMC từ 0,05 đến 0,5 %kl, sau đó thay đổi không đáng kể.

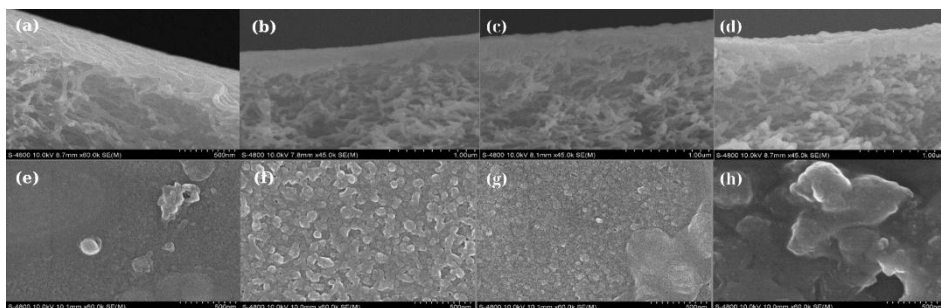


Hình 3.19 Hiệu quả phân tách của màng TFC-PA với các nồng độ TMC khác nhau a) NaCl ; b) As(V); c) As(III)

Thí nghiệm khảo sát ảnh hưởng của nồng độ monomer lên quá trình polymer hóa tạo màng polyamide trong khoảng nồng độ PIP 0,5- 2,5 %kl và TMC 0,05- 1,0 %kl cho thấy nồng độ PIP 1,5 %kl và TMC 0,5 %kl cho năng suất tốt nhất. Như vậy nồng độ TMC và PIP được chọn để thực hiện cho các thí nghiệm tiếp theo lần lượt là 0,5 %kl và 1,5 %kl.

3.1.4 Ảnh hưởng của thời gian phản ứng

3.1.4.1 Ảnh hưởng của thời gian phản ứng lên đặc tính hoá lý của màng



Hình 3.21 Ảnh SEM bề mặt và mặt cắt của các màng TFC-PA với các thời gian phản ứng khác nhau (a-e) 30s, (b-f) 90s, (c-g) 180s, (d-h) 300s

Độ dày màng tăng ~ 100 đến khoảng ~ 400 nm Hình 3.20(d-f) khi tăng thời gian phản ứng. Các màng TFC-30, TFC-90s có độ dày màng lần lượt ~ 100 và

200 nm (Hình 3.21).

Thời gian phản có ảnh hưởng trực tiếp đến độ gồ ghề bề mặt của màng TFC-PA được thể hiện trong Hình 3.19. Sự hình thành của siêu hạt có khả năng làm giảm thông lượng vì có thể làm lớp chọn lọc dày hơn, có thể làm hiệu suất loại bỏ giảm đi do mật độ đóng gói thấp hơn mật độ hoặc có cấu trúc mở.

3.1.4.2 Ảnh hưởng của thời gian phản ứng lên hiệu quả phân tách của màng

Kết quả trong Hình 3.23a cho thấy khi thời gian phản ứng tăng, hiệu suất loại bỏ muối tăng lên trong khi thông lượng thẩm thấu giảm dần. Khi thời gian phản ứng tăng từ 30s lên đến 300s, thông lượng thẩm thấu giảm từ 34,26 đến 12,32 kg/m².h và hiệu suất loại bỏ tăng dần từ 97,74 đến 99,90 % [88].

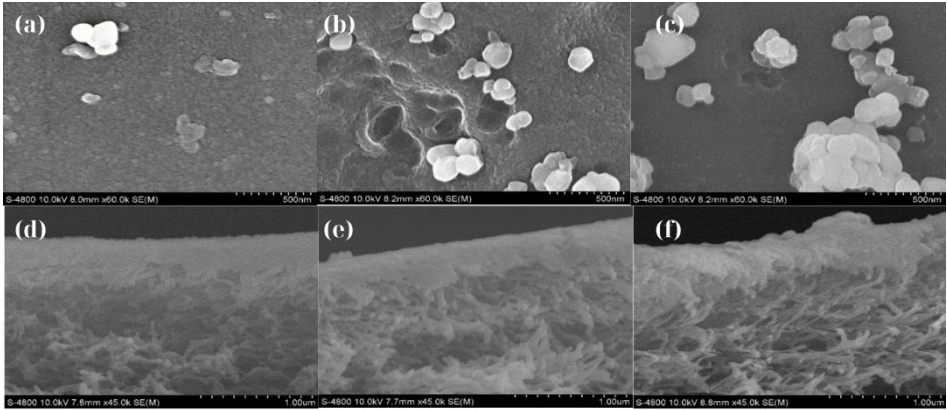
So với các nghiên cứu trước đây, trong khi thời gian phản ứng để chế tạo màng TFC-PA bằng phương pháp IP ứng dụng trong RO và NF thường rất ngắn, khoảng vài chục giây. Trong nghiên cứu này, thời gian phản ứng tối ưu hoá cần thời gian lâu hơn, 300s và vẫn ngắn hơn 1 số nghiên cứu chế tạo màng TFC-PA để tách các chất hữu cơ bằng phương pháp PV.

3.2 Biến tính màng TFC-PA với nano TiO₂

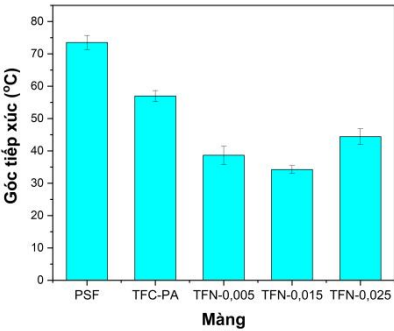
3.2.1 Ảnh hưởng của nồng độ TiO₂ lên đặc tính hoá lý của màng

Từ Hình 3.25 nhận thấy khi phân tán TiO₂ trong pha nước ở nồng độ 0,005 %kl, bề mặt màng vẫn còn các lỗ xấp nhỏ và tương tự như màng chưa biến tính, TFC-PA. Ngoài ra, chỉ có một ít các hạt nano TiO₂ trên bề mặt màng, cho thấy hầu hết các hạt TiO₂ nằm trong lớp phim nanocomposite PA tạo thành. Khi nồng độ TiO₂ 0,015 %kl, bề mặt màng xuất hiện nhiều lỗ xấp hơn, đồng thời xuất hiện các chùm hạt TiO₂ trên bề mặt màng. Sự xuất hiện này càng tăng và kích thước chùm hạt lớn hơn khi màng được biến tính với nồng độ TiO₂ là 0,025 %kl. Bên cạnh đó, chiều dày của màng TFN cũng tăng dần khi tăng nồng độ TiO₂. Kết quả này có thể cho rằng lớp PA không đủ để bao bọc các hạt TiO₂ bên trong lớp màng này. Đồng thời sự xuất hiện của các chùm hạt TiO₂ bên

trong và trên bề mặt màng đã làm thay đổi cấu trúc vật lý của lớp màng PA. Bên cạnh đó, kết quả ảnh AFM cho thấy độ gồ bề mặt tăng cao, làm tăng diện tích bề mặt và có thể tăng thông lượng thẩm thấu của màng [174].



Hình 3.25 Ảnh SEM bề mặt và mặt cắt của các màng TFN (a-d) TFN-0,005, (b-e) TFN-0,015, (c-f) TFN-0,025

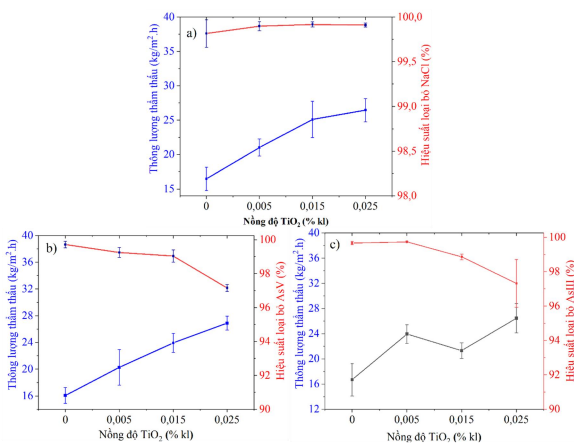


Hình 3.27 Góc tiếp xúc của các màng PSF, TFC-PA và TFN
Tất cả các màng TFN đều thể hiện tính ưa nước tốt với góc tiếp xúc trong khoảng 38,65 đến 44,41. Khi bổ sung các hạt nano TiO_2 vào pha nước, độ ưa nước được cải thiện rõ rệt so với màng TFC-PA. Tuy nhiên, khi nồng độ TiO_2 tiếp tục tăng, tính ưa nước lại suy giảm. Nguyên nhân có thể do sự kết tụ của các hạt TiO_2 cũng như phản ứng giữa các hạt nano TiO_2 với các nhóm carboxyl,

làm giảm số lượng nhóm carboxyl tự do, như được minh họa trong hình bên dưới. Kết quả này tương tự như nhóm nghiên cứu của El-Aassar [103].

3.2.2 Ảnh hưởng của nồng độ TiO_2 lên hiệu quả phân tách của màng

Kết quả Hình 3.28 cho thấy thông lượng thẩm thấu của màng biến tính TFN được cải thiện đáng kể và hiệu suất loại bỏ muối hầu như không thay đổi từ 99,89 đến 99,91 % khi tăng nồng độ TiO_2 từ 0,005 đến 0,025 %kl.



Hình 3.28 Hiệu quả phân tách của các màng TFN (a) NaCl; (b). As(V);
(c) As(III);

Tuy nhiên, đối với khả năng phân tách của màng TFN đối với dung dịch As(V) và As(III) cho thấy có sự khác nhau về xu hướng so với tách muối NaCl (Hình 3.28 (b-c)). Khi nồng độ TiO_2 tăng lên thì thông lượng vẫn tăng theo nhưng hiệu suất loại bỏ giảm dần, đặc biệt giảm mạnh từ nồng độ TiO_2 từ 0,015 đến 0,025 %kl.

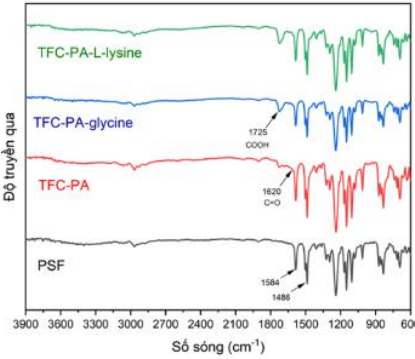
3.3 Biến tính với amino acid

3.3.1 Ảnh hưởng của loại amino acid

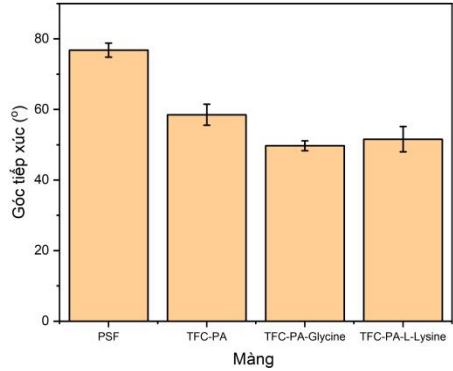
3.3.1.1 Ảnh hưởng của loại amino acid lên đặc trưng hoá lý

Phổ ATR-FTIR của màng đỡ PSF, màng TFC-PA và màng TFC-PA được biến tính bởi glycine và L-lysine được thể hiện trên Hình 3.29. Đối với màng biến

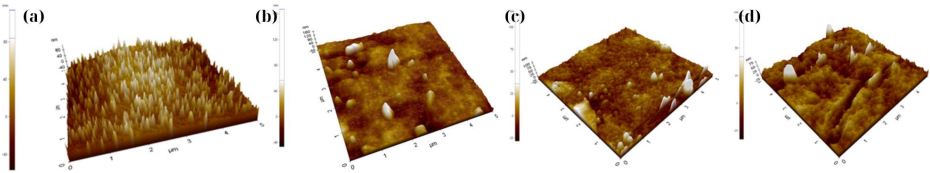
tính glycine và L-lysine, peak ở 1725 cm^{-1} cho thấy cường độ mạnh hơn, có thể là do các nhóm -COOH bổ sung trên các tác chất biến tính xuất hiện trong màng mỏng PA [109]. Các nhóm chức này được dự đoán sẽ cải thiện tính chất ưa nước của màng biến tính.



Hình 3.29 Phổ ATR-FTIR của các màng PSF, TFC-PA, TFC-PA-glycine, TFC-PA-L-Lysine



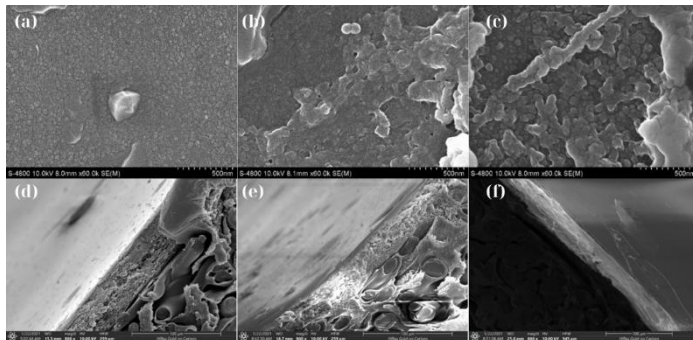
Hình 3.31 Góc tiếp xúc của các màng PSF, TFC-PA, TFC-PA-glycine, TFC-PA-L-lysine



Hình 3.30 Ảnh AFM của các màng: (a) PSF, (b) TFC-PA, (c) TFC-PA-glycine, (d) TFC-PA-L-lysine

Kết quả Hình 3.30 cho thấy glycine sẽ làm tăng nhẹ độ gồ ghề của màng, trong khi đó L-lysine không có tác dụng đáng kể lên độ gồ ghề của màng PA. Đáng chú ý, Ra của màng PA biến tính bởi glycine cao hơn khoảng 1,45 lần so với màng không biến tính. Ngoài ra, hình ảnh AFM cho thấy hình thái bề mặt của màng biến tính có các nốt sần khác với bề mặt của màng PA ban đầu.

Sự kết hợp của các amino acid vào màng PA dẫn đến sự gia tăng tính chất ưa nước của bề mặt màng biến tính. Góc tiếp xúc của bề mặt màng biến tính bằng glycine là 50° , cao hơn một chút so với bề mặt màng biến tính bằng lysine (Hình 3.31).



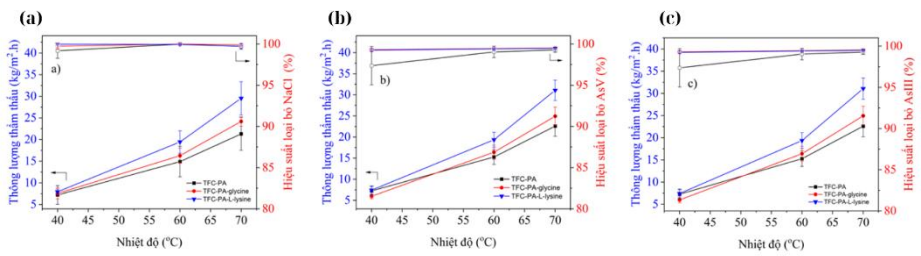
Hình 3.32 Ảnh SEM bề mặt và mặt cắt của các màng PSF, TFC-PA, TFC-PA-glycine, TFC-PA-L-lysine

Kết quả ảnh SEM cho thấy biến tính màng bằng amino acid đã làm thay đổi hình thái của màng PA. Màng PA ban đầu có bề mặt nốt phân tán mịn, tuy nhiên bề mặt màng glycine-TFC-PA cho thấy sự xuất hiện của các nốt kết tụ lại với nhau. Đáng chú ý, khi biến đổi màng PA bằng L-lysine-TFC-PA tạo ra hình thái khác, giống như các thung lũng và đồi trên bề mặt với các hạt lớn hơn màng PA ban đầu. Độ dày của màng PA ban đầu là khoảng $2,88 \mu\text{m}$, trong khi độ dày của màng được biến tính bởi glycine và L-lysine lần lượt là khoảng $2,04 \mu\text{m}$ và $0,90 \mu\text{m}$. Điều này chứng tỏ độ dày của màng PA có xu hướng giảm đi khi biến tính bằng glycine và L-Lysine.

3.3.1.2 Ảnh hưởng của loại amino acid lên hiệu quả phân tách

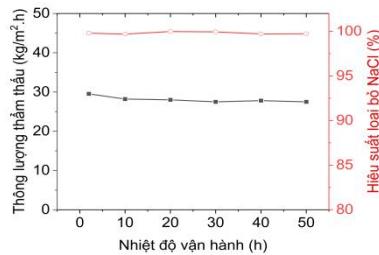
Kết quả cho thấy rằng biến tính màng mỏng composite PA bằng amino acid giúp cải thiện thông lượng thẩm thấu của màng (Hình 3.33). Với nhiệt độ cao hơn 40°C , sự cải thiện thông lượng được thể hiện rõ. Hơn nữa, thông lượng của màng L-lysine-PA cao hơn so với glycine-PA. Do đó, việc biến tính bằng amino acid có thể cải thiện thông lượng thẩm thấu bằng cách giảm độ dày của

màng tạo thành. Hai loại amino acid có cùng nhóm $-NH_2$ và $-COOH$ ở cuối chuỗi phân tử. Tuy nhiên, L-lysine ưa nước hơn glycine do có thêm $-NH_2$. Các nhóm chức làm cho màng biến tính hấp thụ nhiều phân tử nước hơn vào màng và tăng cường khả năng loại bỏ các ion muối thông qua lực đẩy tĩnh điện. Điều này giải thích tại sao màng biến tính có khả năng loại bỏ muối tương đương trong khi thông lượng thẩm thấu được cải thiện. Các kết quả chứng minh sự cải thiện thông lượng thẩm thấu xuất phát từ những thay đổi về cả tính ưa nước và độ dày của màng biến tính.



Hình 3.33 Hiệu quả phân tách của các màng TFC-PA, TFC-PA-glycine, TFC-PA-L-lysine a) NaCl; (b) As(V); (c) As(III);

Hình 3.34 thể hiện hiệu quả phân tách của màng PA biến tính bằng L-lysine trong thời gian vận hành là 50h với dung dịch NaCl 5 %kl ở nhiệt độ 70°C. Kết quả cho thấy thông lượng thẩm thấu thay đổi không đáng kể, trong khi khả năng loại bỏ muối của màng được duy trì ổn định trong suốt quá trình kiểm tra. Điều này chứng minh rằng màng PA biến tính bằng L-lysine có độ ổn định cao trong việc loại bỏ ion muối khỏi nước.



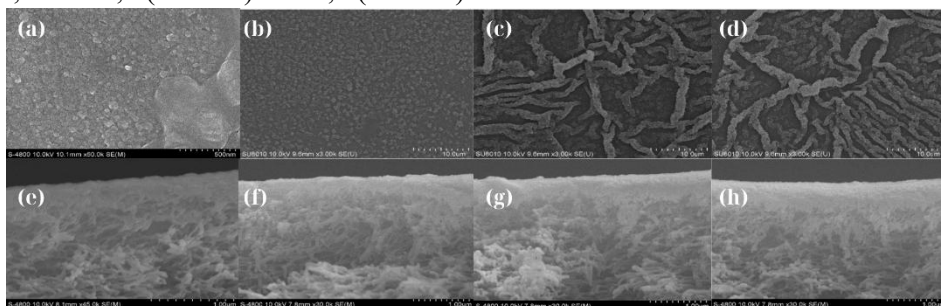
Hình 3.34 Hiệu quả phân tách muối NaCl dài hạn của màng theo thời gian

3.3.2 Ảnh hưởng của nồng độ amino acid

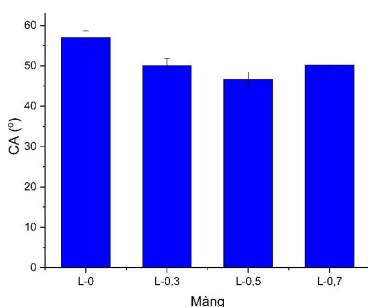
3.3.2.1 Ảnh hưởng của nồng độ amino acid lên đặc trưng hoá lý

Kết quả ATR-FTIR thể hiện sự tăng cường độ peak tại 1725 cm^{-1} khi nồng độ Lysine từ 0,3 đến 0,7 %kl, có thể sự tăng nhóm -COOH từ Lysine xuất hiện trên bề mặt màng polyamide [109].

Ảnh SEM Hình 3.36 cho thấy khi tăng nồng độ Lysine cho thấy sự thay đổi hình thái của các màng TFC-PA biến tính, đặc biệt sự thay đổi giữa màng L-0,3 và L-0,5. Hình 3.31 (e-h) thể hiện độ dày màng thay đổi theo xu hướng: độ dày màng giảm: L-0 ($\sim 300\text{ nm}$) > L-0,3 (280 nm) và sau đó độ dày màng tăng từ L-0,3 < L-0,5 (350 nm) < L-0,7 (390 nm).



Hình 3.36 Ảnh SEM của các màng a-e) L-0; b-f) L-0,3; c-g) L-0,5; d-h) L-0,7



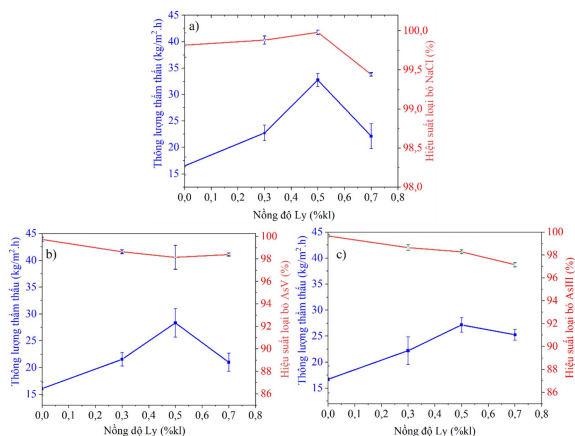
Hình 3.38 Góc tiếp xúc của các màng TFC-PA, L-0,3; L-0,5; L-0,7

Khi tăng nồng độ Lysine sẽ làm góc tiếp xúc giảm từ 0 đến 0,5 %kl, chứng tỏ tính ưa nước tăng dần khi tăng nồng độ Lysine. Kết quả này tương tự như của nhóm tác giả Xu [112] khi biến tính màng PA chế tạo từ MPD và TMC. Tuy

nhiên, khi tiếp tục tăng nồng độ Lysine từ 0,5 – 0,7 %kl thì giá trị CA tăng nhẹ nhưng vẫn nhỏ hơn màng L-0, tính ưa nước giảm nhẹ.

3.3.2.2 Ảnh hưởng của nồng độ amino acid lên hiệu quả phân tách

Kết quả cho thấy nồng độ Lysine trong biến tính màng mỏng PA có ảnh hưởng và cải thiện thông lượng thẩm thấu của các màng TFC-PA. Thông lượng thẩm thấu muối NaCl tăng nhanh từ 22,72 đến 32,72 kg/m².h khi tăng nồng độ Lysine từ 0 đến 0,5 %kl. Mặc dù sau đó có giảm ở màng L-0,7 tuy nhiên vẫn lớn hơn L-0 ở màng chưa biến tính với Lysine (Hình 3.39).



Hình 3.39 Hiệu quả tách lọc của các màng TFC-PA, L-0,3; L-0,5; L-0,7 a) NaCl; (b) As(V); (c) As(III)

CHƯƠNG 4 KẾT LUẬN

Luận án này nghiên cứu tính khả thi của việc sử dụng màng TFC-PA trong thẩm thấu bốc hơi ứng dụng khử muối và xử lý ion As trong nước bao gồm chế tạo và biến tính màng, đánh giá đặc tính hoá lý và hiệu quả tách lọc của màng. Luận án thực hiện việc biến tính màng TFC-PA với các chất nano TiO₂ và amino acid Glycine và L-lysine trong dung dịch nước nhằm nâng cao hiệu quả phân muối, ion As của màng. Kết quả nghiên cứu cho thấy màng TFC-PA có khả năng phân tách muối NaCl và arsenate với hiệu suất loại bỏ rất cao, lên đến trên 99,5%. Điều này khẳng định vật liệu PA là lựa chọn tốt và thích hợp cho

lọc muối và tách As bằng thẩm thấu bốc hơi. Đặc biệt, màng TFC-PA biến tính với L-lysine cải thiện hiệu quả thông lượng thẩm thấu và đạt hiệu suất khử muối và ion As tốt.

Trong nội dung nghiên cứu chế tạo, màng TFC-PA có cấu trúc màng mỏng composite trên nền polyamide đã được chế tạo thành công bằng phương pháp IP giữa pha nước chứa monomer diamine và pha hữu cơ chứa monomer TMC, thực hiện trên bề mặt màng đỡ vi xốp PSF. Quy trình chế tạo được khảo sát một cách hệ thống bằng cách thay đổi các điều kiện công nghệ như: cấu trúc monomer, nồng độ diamine, nồng độ TMC và thời gian phản ứng.

+ Kết quả nghiên cứu khẳng định rằng việc điều chỉnh điều kiện công nghệ cho phép kiểm soát và tối ưu hóa thông lượng cũng như hiệu suất loại bỏ của màng.

+ Đặc biệt, cấu trúc hóa học của monomer amine ảnh hưởng rõ rệt đến đặc tính lý – hóa và thông lượng thẩm thấu của màng. Trong đó, monomer dị vòng PIP với tính ưa nước cao đã tạo ra lớp PA linh hoạt, giúp tăng thông lượng thẩm thấu mà vẫn duy trì hiệu suất loại bỏ As(V) và muối ở mức cao, thể hiện ưu thế vượt trội so với các monomer mạch hở và thơm.

Trong nội dung biến tính màng với hạt nano TiO_2 đã được thực hiện thành công, góp phần cải thiện đặc tính màng PA. Kết quả cho thấy màng sau biến tính gia tăng thông lượng thẩm thấu mà vẫn duy trì hiệu suất loại bỏ NaCl, ion As. Đặc biệt nồng độ TiO_2 có mối quan hệ chặt chẽ với hình thái màng, từ đó ảnh hưởng đến hiệu quả phân tách của màng đối với NaCl và ion As.

Trong nội dung biến tính màng với amino acid, luận án đã thực hiện thành công biến tính màng PA bằng cách trộn các amino acid vào pha nước chứa PIP để thực hiện quá trình IP. Kết quả cho thấy cải thiện tính ưa nước và giảm độ dày màng, đặc biệt L-lysine có hiệu quả trong việc tăng cường thông lượng thẩm thấu nhờ cấu trúc linh hoạt và sự hiện diện của nhóm amine bổ sung trong phân tử.

+ So với màng chưa biến tính, ở 70°C , màng biến tính với glycine đạt thông

lượng thẩm thấu 24,2 kg/m².h (tăng 18,6%) và màng biến tính với L-lysine đạt 29,5 kg/m².h (tăng 38,5%) so với màng TFC-PA chưa biến tính.

+ Ngoài ra, màng biến tính với L-lysine hoạt động với hiệu quả phân tách ổn định 50 giờ trong điều kiện vận hành khắc nghiệt tại 70°C.

+ Nồng độ L-lysine ảnh hưởng rõ rệt đến hình thái và cấu trúc của màng biến tính, từ cấu trúc đồi núi và thung lũng chuyển sang các đường vân trải dài và mạng lưới phức tạp khi tăng nồng độ. Độ dày của màng thay đổi từ TFC-PA (~300 nm) xuống L-0,3 (280 nm), rồi tăng dần ở L-0,5 (350 nm) và L-0,7 (390 nm).