

Nâng cao hàm lượng Oxy bằng màng lọc Polysulfone nhằm ứng dụng trong lĩnh vực môi trường

- Phan Quốc Phú
- La Thị Thái Hà

Trường Đại học Bách Khoa, ĐHQG-HCM

(Bài nhận ngày 11 tháng 08 năm 2014, nhận đăng ngày 03 tháng 09 năm 2014)

TÓM TẮT

Với mục đích sử dụng màng đi từ Polysulfone (PSf) để làm giàu oxy từ không khí, màng bất đối xứng được hình thành từ phương pháp đảo pha kết tủa ngâm khô/ướt. Phương pháp hình thành màng với sự kết hợp của quá trình bay hơi dung môi trong không khí tiếp theo đó là quá trình ngâm kết tủa trong bể đông kết chứa nước. Lớp trên rất mỏng của màng bất đối xứng được hình thành ở giai đoạn bay hơi dung môi. Các ảnh

hưởng của 3 thông số lên quá trình hình thành màng như: nồng độ polymer, thời gian bay hơi và tỷ lệ giữa các dung môi Tetrahydrofuran (THF)/N-methylpyrrolidone (NMP) được nghiên cứu. Từ những kết quả thực nghiệm, màng lọc bất đối xứng hình thành từ phương pháp có hệ số chọn lọc cao nhất = 1,53 tại áp suất 0,1 MPa với lưu lượng oxy đi qua màng 0,0310 ml/s.

Từ khóa: polysulfone, ngâm kết tủa, khí oxy, màng bất đối xứng, bể đông kết

MỞ ĐẦU

Ô nhiễm môi trường là vấn đề đang được toàn thế giới quan tâm. Hiện nay, đã có rất nhiều các biện pháp phổ biến được đưa ra để xử lý các ô nhiễm như: nuôi vi sinh vật hiếu khí trong nước thải sinh hoạt để loại bỏ những chất hữu cơ (gốc nito, photpho...), sử dụng than hoạt tính để hấp thu những khí độc sinh ra trong các nhà máy sản xuất, chôn lấp rác thải làm phân sinh học hoặc sử dụng các lò đốt rác tự nhiên [1].

Các quá trình xử lý dựa vào vi sinh vật hoặc sử dụng biện pháp đốt đều cần cung cấp một lượng oxy liên tục và ổn định. Đặc biệt, các vi sinh vật phát triển nhanh hơn khi được cung cấp dòng khí giàu oxy (>21%) sẽ rút ngắn thời gian xử lý nước thải cũng như thời gian ủ rác giúp nâng cao hiệu quả xử lý [2]. Bên cạnh đó, quá trình đốt khi sử dụng dòng khí có hàm lượng oxy

cao và nito thấp sẽ diễn ra hoàn toàn hơn [3], hạn chế được các khí ô nhiễm sinh ra trong quá trình cháy như: NO_x, CO, C_xH_y...

Với mục đích tạo ra nguồn không khí có hàm lượng oxy cao để nâng cao hiệu quả xử lý môi trường, màng lọc khí bất đối xứng polysulfone với cấu trúc gồm: lớp trên đặc - mỏng thể hiện khả năng chọn lọc và lớp dưới xốp - dày nâng cao cơ tính cho màng chế tạo bằng phương pháp đảo pha [4], được nghiên cứu khả năng làm giàu khí oxy thông qua hệ thống hấp thụ khí. Màng được hình thành bằng phương pháp đảo pha kết tủa ngâm khô/ướt gồm hai giai đoạn: giai đoạn đầu cho bay hơi dung môi hình thành lớp màng ngăn phía trên đặc mỏng sẽ trì hoãn quá trình tách pha và tạo lớp xốp ở mặt dưới khi qua giai đoạn ngâm kết tủa trong bể đông kết [5]. Một số các yếu tố được đưa ra khảo sát như: nồng độ

polysulfone, thời gian bay hơi dung môi và tỷ lệ dung môi THF/NMP giúp tạo ra màng phẳng PSf

có cấu trúc bất đối xứng nâng cao hiệu quả làm giàu khí oxy.

THỰC NGHIỆM

Nguyên liệu

Tetrahydrofuran: C₄H₈O, National High-technology Corporation. **N-methyl-2-pyrrolidinone:** C₅H₉NO, MECK. **Polysulfone:** (OC₆H₄OC₆H₄SO₂C₆H₄)_n, M_w=28963 (g/mol), MECK. **Nước cất.**

Nội dung nghiên cứu

Mẫu được ký hiệu **x.yT.z** tương ứng theo thứ tự sau: nồng độ PSf trong dung dịch đúc là x %, dung môi có chứa y% THF và bay hơi dung môi bằng phương pháp z.

PSf được cho hòa tan trong NMP ở nhiệt độ 60°C trong thời gian 10 ÷ 12 tiếng với nồng độ cần khảo sát. Để ổn định dung dịch, sau đó cho tiếp một lượng THF vào hòa tan ở nhiệt độ phòng trong thời gian 6 ÷ 8 tiếng.

Dung dịch trên được kéo màng lên tấm kính bằng dao gạt màng, sau đó để bay hơi ngoài không khí. Ngâm màng vào trong bể nước trong 12 tiếng. Sấy mẫu ở nhiệt độ 60 ÷ 70°C trong tủ sấy chân không.

Ảnh hưởng của nồng độ Polysulfone

Polysulfone là vật liệu cấu thành nên màng, nồng độ của polysulfone ảnh hưởng rất nhiều đến cấu trúc của màng lọc khí, do đó ta khảo sát: 18%, 22%, 26% (khối lượng)

Ảnh hưởng của quá trình khô

Thời gian bay hơi của dung môi là một yếu tố quan trọng trong quá trình hình thành lớp trên ở giai đoạn khô. Thời gian bay hơi trước khi ngâm sẽ thay đổi như sau: để khô ngoài trời 30 giây (O +30), dùng hơi cưỡng bức thổi cho đến khi màng đục sau đó để ổn định 30 giây (T + 30), bay hơi tự nhiên ngoài không khí đến khi màng đục sau đó để ổn định 30 giây (Đ + 30), bay hơi

tự nhiên ngoài không khí đến khi màng đục để ổn định 120 giây (Đ + 120).

Ảnh hưởng của tỷ lệ THF/NMP

NMP là dung môi mạnh có tác dụng tạo nên cấu lỗ xốp ngay tức thời, còn THF là một loại dung môi yếu dễ bay hơi, có tác dụng trì hoãn tách pha. Các tỷ lệ của 2 loại dung môi THF/NMP được khảo sát là: 10/90, 20/80, 30/70.

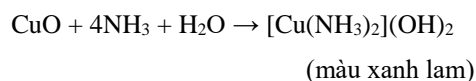
Phương pháp đánh giá

Đánh giá cấu trúc

Thông qua chụp ảnh SEM mặt cắt ngang của màng với các độ phóng đại khác nhau, quan sát hình thái lỗ xốp cũng như mật độ và cấu trúc màng. Sử dụng máy chụp ảnh SEM hiệu FESEM, S4800-Hitachi.

Đánh giá khả năng làm giàu khí oxy

Trong điều kiện tạo được phức bền trong dung dịch NH₃ thì thế của Cu²⁺/Cu giảm xuống nên phi đồng bị oxy hóa bởi oxy có trong dòng khí cần phân tích tạo thành CuO, sau đó tan ngay trong dung dịch NH₃



Oxy của hỗn hợp cần đo tác dụng với phi làm giảm lượng oxy có trong hỗn hợp khí làm thể tích của hỗn hợp giảm xuống. Khi đó, độ giảm thể tích chính là lượng oxy có trong hỗn hợp khí cần phân tích.

Bên cạnh đó, lưu lượng oxy đi qua màng cũng được khảo sát để đánh giá khả năng ứng dụng màng lọc khí hình thành.

Công thức hệ số chọn lọc và lưu lượng oxy đi qua màng được tính như sau:

$$\text{Hệ số } \alpha = \frac{V}{V_0}; \text{ Lưu lượng } Q = \frac{V}{t} \text{ (ml/s)}$$

Trong đó:

- V: thể tích khí oxy đo được trong 100ml khí sau khi qua màng lọc

- V_0 : thể tích khí oxy đo được trong 100ml không khí.

- t: thời gian cần để 100ml khí cần đo đi qua màng.

KẾT QUẢ VÀ BÀN LUẬN

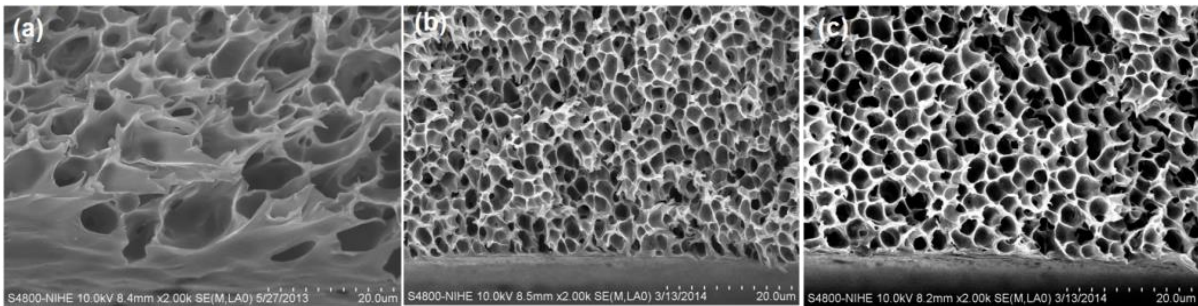
Ảnh hưởng của nồng độ Polysulfone

Lớp màng dung dịch đúc có nồng độ polysulfone là 18% đến 26% sau khi kéo được cho bay hơi tự nhiên ngoài không khí đến khi chuyển đục, chờ ổn định 30 giây, ngâm trong bể đông kết chứa nước.

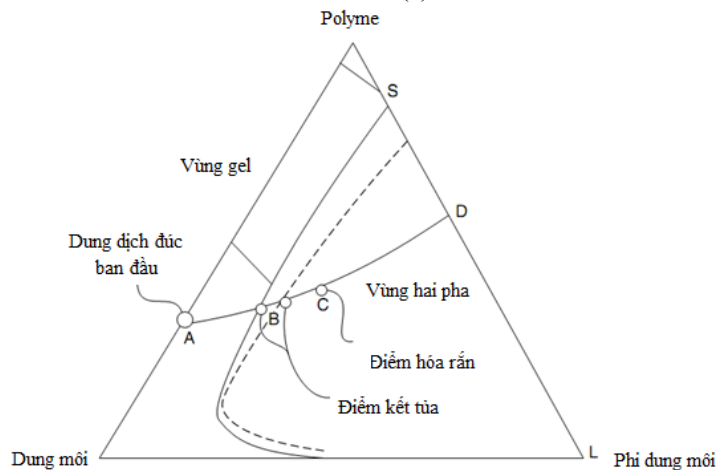
Kết quả chụp SEM ở hình 1 cho thấy, với mẫu 18.10T.Đ+30 màng có cấu trúc rỗng khá cao, kích thước của lỗ xốp lớn và các lỗ xốp thông nhau. Khi tăng dần hàm lượng PSf, cấu trúc lỗ xốp ở cả hai màng 22.10T.Đ+30 và

26.10T.Đ+30 mật độ tăng lên, kích thước lỗ giảm xuống và dày đặc trong toàn bộ lớp dưới.

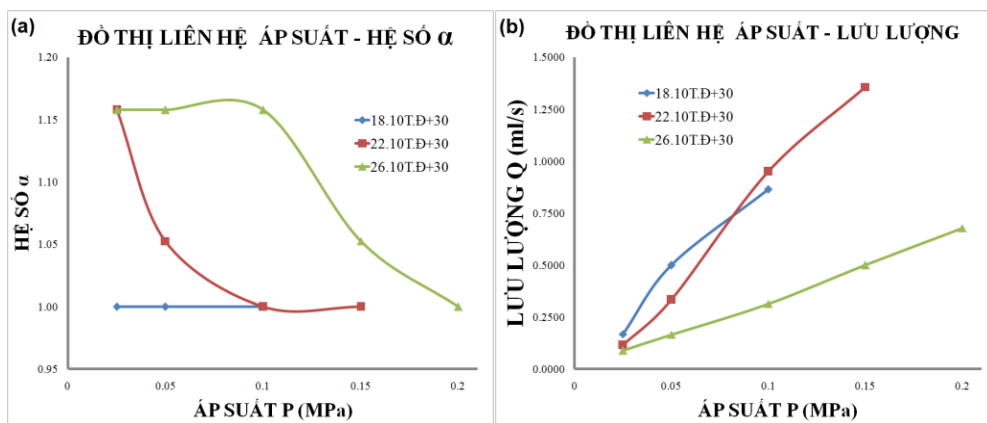
Dựa vào giản đồ 3 cấu tử hình 2 cho thấy, khi hàm lượng polyme càng tăng thì đường đi của quá trình hình thành màng sẽ dịch chuyển càng gần vào vùng gel là vùng một pha sẽ nâng cao tỉ lệ của vùng pha giàu polyme (đoạn DL tăng lên). Hàm lượng vùng giàu polyme càng nhiều, cấu trúc màng càng ổn định và dày đặc hơn [6].



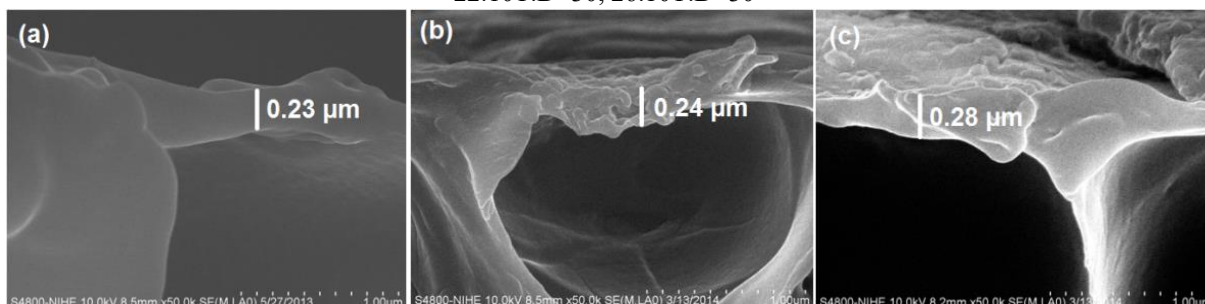
Hình 1. Ảnh SEM mặt cắt ngang x2,00k của các mẫu: 18.10T.Đ+30(a), 22.10T.Đ+30(b), 26.10T.Đ+30 (c)



Hình 2. Giản đồ ba pha thể hiện các pha ứng với các tỷ lệ cấu tử



Hình 3. Đồ thị liên hệ giữa hệ số α - áp suất (a), áp suất - lưu lượng (b) của các mẫu: 18.10T.Đ+30, 22.10T.Đ+30, 26.10T.Đ+30



Hình 4. Ảnh SEM mặt cắt ngang x50,0k của các mẫu: 18.10T.Đ+30 (a), 22.10T.Đ+30 (b), 26.10T.Đ+30 (c)

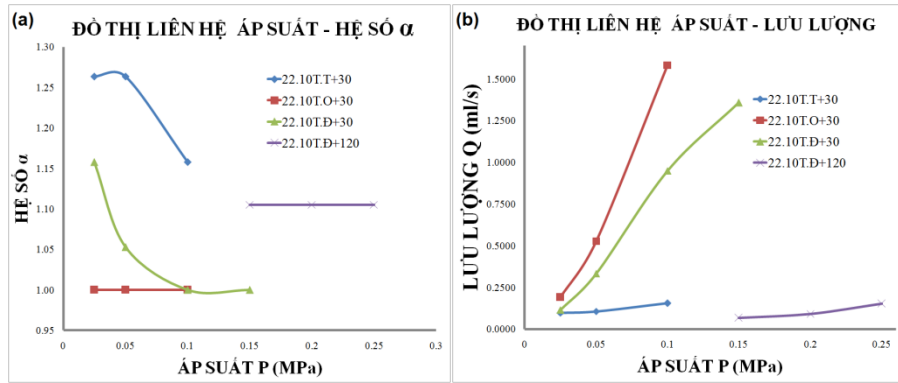
Dựa vào đồ thị (hình 3 - a) cho thấy, màng với nồng độ polysulfone thấp (18%) hầu như không có khả năng chọn lọc ở mọi áp suất khảo sát. Tại hai nồng độ PSf cao hơn là 22% và 26 %, màng đã thể hiện được khả năng chọn lọc nhưng không cao với hệ số $\alpha = 1,16$ tại áp suất nhỏ 0,025 Mpa. Đặc biệt, 26.10T.Đ+30 thì hệ số α cũng chỉ bằng với mẫu 22.10T.Đ+30 nhưng lưu lượng qua màng cũng khá thấp 0,3143 ml/s ở áp suất 0,1 Mpa.

Hình 4 với độ phóng đại x50,0k cho thấy: khi nồng độ PSf tăng lên thì bề dày lớp trên không khác nhau nhiều, tuy nhiên cấu trúc lớp dưới quá dày đặc ở mẫu 26.10T.Đ+30 lại ảnh hưởng rất nhiều đến lưu lượng khí đi qua màng. Như vậy, màng 22% PSf sẽ được chọn để tiếp tục nghiên cứu ảnh hưởng của quá trình bay hơi lên bề dày của lớp trên nhằm nâng cao hiệu quả chọn lọc của màng.

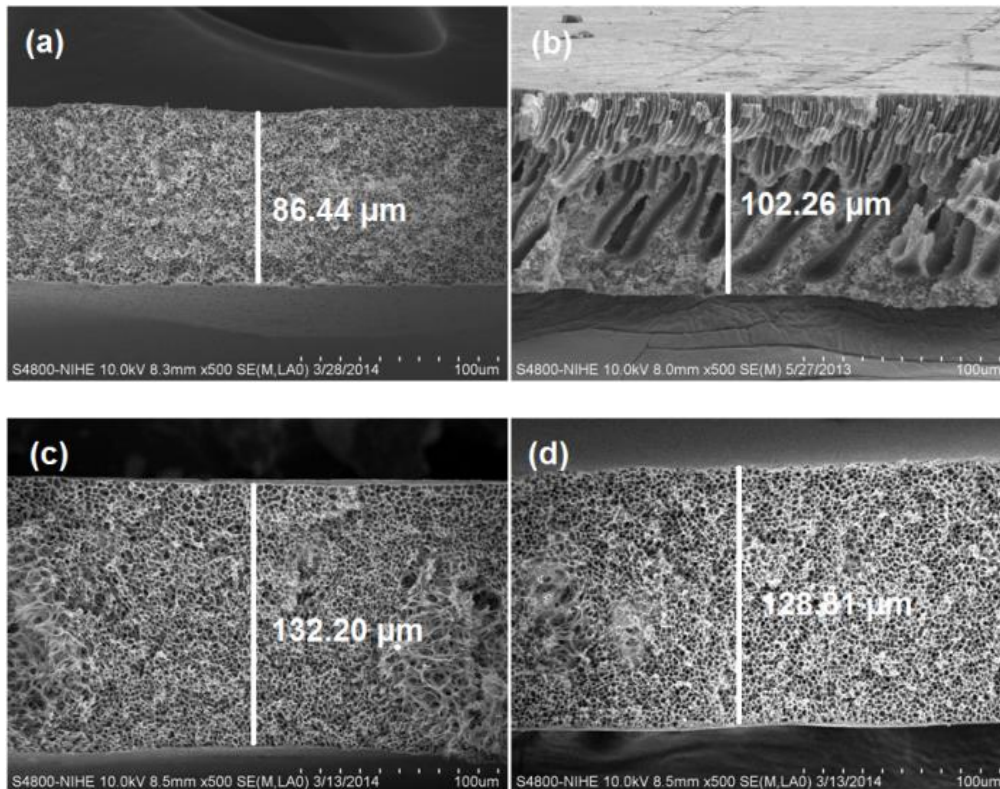
Ảnh hưởng của quá trình khô

Với các thời gian và điều kiện bay hơi dung môi khác nhau của các mẫu màng ta nhận thấy: màng có hệ số chọn lọc cao nhất là màng 22.10T.T+30 với $\alpha = 1,26$ và lưu lượng 0,1067ml/s ở áp suất 0,2 Mpa. Tiếp đó, màng 22.10T.Đ+120 cũng thể hiện khả năng chọn lọc khá tốt với hệ số $\alpha = 1,11$, lưu lượng 0,1520ml/s ở áp suất 0,25 Mpa, cao hơn màng 22.10T.Đ+30.

Với màng khi cho bay hơi trong không khí 30 giây rồi ngâm ngay vào nước thì cấu trúc màng với số lượng lỗ macrovoid hình dạng thon nhiều do quá trình đảo pha diễn ra tức thời và rất mạnh nên không có khả năng chọn lọc (hình 6 - b). Trong khi đó nếu quá trình bay hơi đến khi bề mặt màng chuyển dần đục hay dùng hơi cường bức để màng chuyển đục rồi mới ngâm vào nước, bề mặt màng hình thành nên lớp trên đặc giúp trì hoãn quá trình tách pha do đó các lỗ macrovoid không xuất hiện.



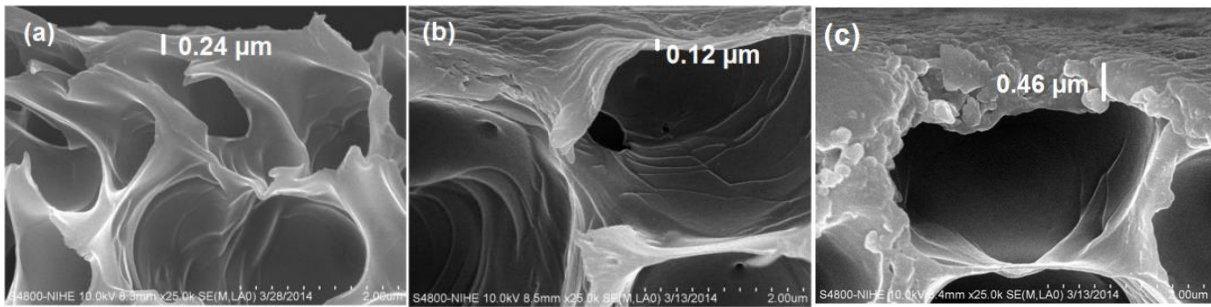
Hình 5. Đồ thị liên hệ giữa hệ số α - áp suất (a), áp suất – lưu lượng (b) của các mẫu: 22.10T.O+30, 22.10T.T+30, 22.10T.Đ+30, 22.10T.Đ+120



Hình 6. Ảnh SEM mặt cắt ngang x500 của các mẫu: 22.10T.T+30 (a), 22.10T.O+30 (b), 22.10T.Đ+30(c), 22.10T.Đ+120 (d)

Qua ảnh SEM chụp bề dày lớp trên của màng 22.10T.Đ+30 và 22.10T.Đ+120 cho thấy, thời gian ổn định sản phẩm dài thì bề dày lớp trên tăng lên, lớp dưới đặc hơn nên lưu lượng

qua màng giảm rất đáng kể. Trong khi đó, màng 22.10T.T+30 có cấu trúc lớp dưới mật độ lỗ xốp khá cao và bề dày lớp trên khá mỏng khoảng 0.24 μm sẽ tăng lưu lượng khí đi qua màng.

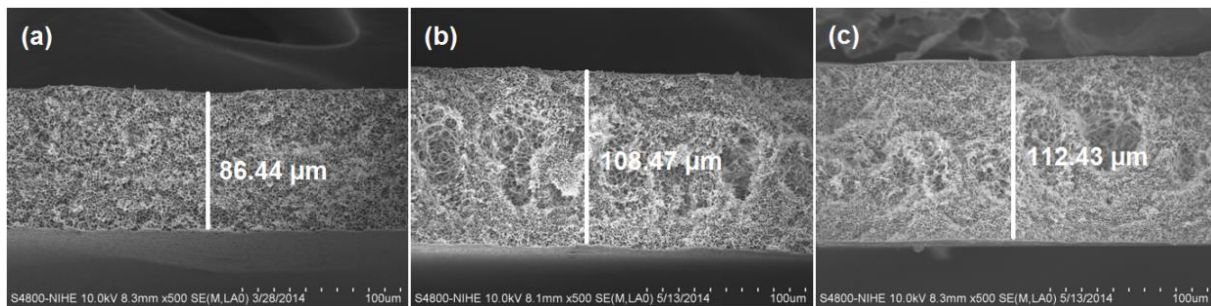


Hình 7. Ảnh SEM mặt cắt ngang x25,0k của các mẫu: 22.10T.T+30 (a), 22.10T.Đ+30 (c), 22.10T.Đ+120 (d)

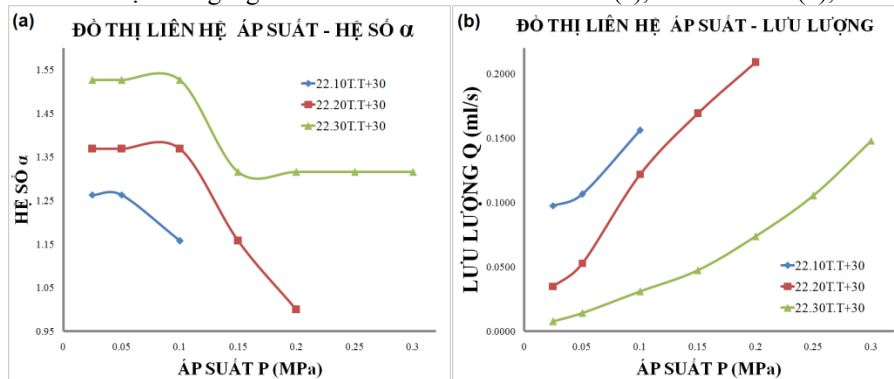
Ảnh hưởng của tỷ lệ THF/NMP

Khi tăng hàm lượng THF trong dung dịch đúc từ 10% đến 30% ta nhận thấy: hệ số α của mẫu 10% THF nhỏ hơn nhiều so với hai mẫu kia, màng 22.30T.T+30 cho hệ số $\alpha = 1,53$ cao nhất với lưu lượng khoảng 0,0310 ml/s ở áp suất 0,1 Mpa (hình 9), màng 22.20T.T+30 cho lưu lượng

cao hơn nhiều (0,1221 ml/s) cũng tại áp suất 0,1 Mpa và cho hệ số $\alpha = 1,37$, trong khi đó cấu trúc lớp dưới của các màng với kích thước lỗ giảm dần và mật độ lỗ tăng dần và không thấy có sự hình thành của các lỗ Macrovoid (hình 8).



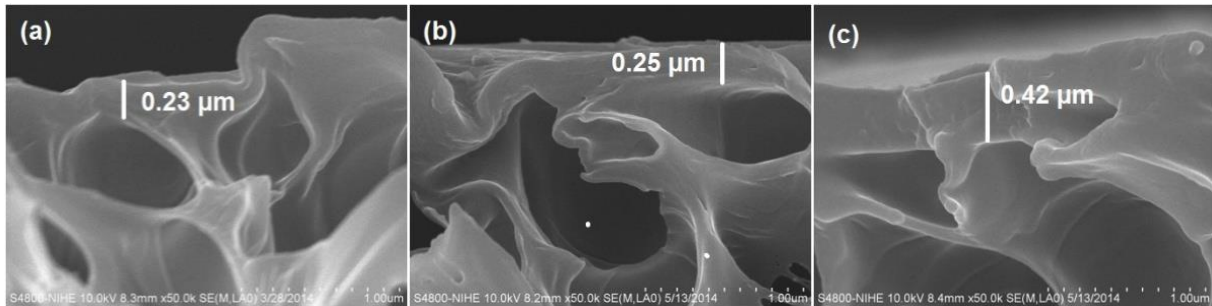
Hình 8. Ảnh SEM mặt cắt ngang x500 của các mẫu: 22.10T.T+30(a), 22.20T.T+30(b), 22.30T.T+30(c)



Hình 9. Đồ thị liên hệ giữa hệ số - áp suất (a) và áp suất - lưu lượng (b) của các mẫu: 22.10T.T+30, 22.20T.T+30, 22.30T.T+30

Quan sát bề dày của lớp trên của ba mẫu cũng cho thấy, hàm lượng THF càng cao khi bay hơi sẽ để lại lớp trên có nồng độ PSf tăng dần ở giai đoạn khô hình thành nên lớp trên. Khả năng chọn lọc của màng tăng lên khi tăng bề dày của

lớp trên của màng (hình 10). Các kết quả cho thấy, hàm lượng THF chiếm 30 % có cấu trúc lớp trên dày, lớp dưới với mật độ các lỗ xốp cao cho hệ số chọn lọc cao nhất ở áp suất 0,1 Mpa.



Hình 10. Ảnh SEM mặt cắt ngang x50,0k của các mẫu: 22.10T.T+30(a), 22.20T.T+30(b), 22.30T.T+30(c)

KẾT LUẬN

Các kết quả cho thấy hàm lượng PSf có trong dung dịch đúc tăng lên thì màng tạo thành có cấu trúc dày đặc, kích thước các lỗ xốp giảm dần, bề mặt màng ít khuyết tật và lưu lượng khí đi qua màng giảm. Quá trình bay hơi cưỡng bức sẽ hình thành màng lọc khí có cấu trúc lớp trên rất mỏng và lớp dưới có mật độ lỗ xốp cao, màng có hệ số chọn lọc tương đối cao và lưu lượng oxy đi qua màng cao. Lượng THF bay hơi sẽ dẫn đến màng hình thành có cấu trúc lớp trên phù hợp cho yêu cầu điều chỉnh bề dày để có hệ số chọn lọc

thích hợp nhất. Màng lọc bất đối xứng hình thành theo phương pháp đảo pha kết tủa ngâm khô/ướt với dung dịch chứa 22% PSf với tỉ lệ THF/NMP là 30/70, cho bay hơi cưỡng bức có dòng khí đi qua màng với hệ số chọn lọc là 1,53 có khả năng ứng dụng trong lĩnh vực môi trường.

ACKNOWLEDGEMENT

Nghiên cứu này được tài trợ bởi Trường Đại học Bách Khoa trong khuôn khổ đề tài mã số T-CNVL-2014-07.

Enhancing concentration of oxygen by polysulfone membrane for environmental applications

• Phan Quoc Phu

• La Thi Thai Ha

University of Technology, VNU–HCM

ABSTRACT

For the purpose of using membranes from polysulfone (PSF) for oxygen enrichment, the membranes were prepared by dry/wet method. This method was involved in evaporation step in the air followed by an immersion into a water bath. Then a thin top layer of the asymmetric membrane was formed in the evaporation step. There are three experimental parameters that influence

the formation of membrane including polymer concentration, evaporation time, and the ratio of tetrahydrofuran (THF)/N-methylpyrrolidone (NMP) were studied. From experiments, some results of polysulfone membrane formed by dry/wet method showed high selectivity coefficient of 1,53 at 0,1 MPa pressure with the flow of oxygen through the membrane of 0,310ml/s.

Keywords: polysulfone, phase inversion, oxygen, asymmetric membrane, immersion bath

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. Reed J. Hendershot, Timothy D. Lebrecht, Nancy C. Easterbrook, Use Oxygen to Improve Combustion and Oxidation, *Chemical Engineering Progress*, (2010).
- [2]. Ramlah Mohd Tajuddin, Ahmad Fauzi Ismail, Mohd Razman Salim, Oxygen enriched air using membrane for palm oil waster treatment, *Songklanakarin J. Sci. Technol.*, vol. 24, pp. 989-998, (2002).
- [3]. Mohammed Fahed Mohammed Alsayed, Oxygen Enriched Combustion of High Emission Fuels, *An-Najah National University*, (2008).
- [4]. S. S. Madaeni, P. Moradi, *Preparation and Characterization of Asymmetric Polysulfone Membrane for Separation of Oxygen and Nitrogen Gases*, Membrane Research Center,
- [5]. Department of Chemical Engineering, Razi University, Kermanshah, Iran, (2010).
- [6]. Inco Pinnau" and William J. Koros', *Structures and Gas Separation Properties of Asymmetric Polysulfone Membranes Made by Dry, Wet, and Dry/Wet Phase Inversion*, The University of Texas at Austin, Austin.
- [7]. Prof. Dr. H. Berghmans, *Membrane formation by phase inversion in multicomponent polymer systems*, University of Twente, (1998).