

KHẢO SÁT MỘT SỐ ĐIỀU KIỆN CHẾ TẠO MÀNG VI LỌC COMPOZIT HIỆU NĂNG CAO

Đến tòa soạn 5 - 7 - 2013

Vũ Quỳnh Thương, Bùi Duy Cam, Lê Viết Kim Ba, Trần Thị Dung,

Phạm Thị Phượng, Ngô Hồng Ánh Thu, Đặng Thị Hương

Trường Đại học Khoa học Tự nhiên - Đại học Quốc gia Hà Nội

SUMMARY

INFLUENCE OF PREPARATION CONDITIONS OF COMPOSITE ULTRAFILTRATION MEMBRANE

Composite membrane has been fabricated from cellulose nitrate using cellulose or polyeste as a supporting material. The sublayer of membrane is made of cellulose nitrate and the toplayer is formed from cellulose nitrate. Influence of preparation conditions on characteristics of each layer has been investigated in terms of casting characteristics of material, membrane thickness, solution composition and evaporation time of solvent. The optimum conditions for each layer have been chosen for preparation of composite membrane, which could have a good separation property in both flux of filtrate and rejection for yeast in beer solution after fermentation process

1. GIỚI THIỆU

Màng lọc là một loại vật liệu dùng để tách và được ứng dụng rộng rãi trong nhiều lĩnh vực ở qui mô công nghiệp như tách nước ngọt từ nước mặn, sản xuất nước sạch và siêu sạch, lọc bia rượu, nước giải khát, sản xuất thuốc tiêm dịch truyền và vắc xin vv...[1-5]. Hiện nay, các loại màng lọc thương mại thường được chế tạo từ vật liệu polyme, sử dụng cùng một loại vật liệu hoặc màng compozit. So với màng lọc thông thường, màng compozit có một số ưu điểm vượt

trội do cấu trúc đặc biệt của nó, gồm lớp đỡ và lớp hoạt động được làm từ các loại vật liệu khác nhau. Bằng cách thay đổi các thông số chế tạo, có thể tối ưu được các tính chất của từng lớp và do đó, làm tăng khả năng tách của màng [6-8]. Ngoài ra, so với màng lọc thường, màng compozit có độ bền cơ học tốt hơn và có khả năng tái sử dụng nhiều lần hơn.

Bài báo này trình bày một số kết quả nghiên cứu chế tạo màng lọc compozit từ xenlulo nitrat. Ảnh hưởng của các lớp đỡ khác nhau và điều kiện chế tạo đến tính

chất của lớp đỡ, lớp bề mặt của màng compozit được khảo sát và đánh giá qua khả năng lọc tách men bia trong dịch bia sau quá trình lên men phụ.

2. PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

Màng compozit được làm từ xenlulozo nitrat (Trung Quốc, TLPT 120000 dalton, 98 % và TLPT 20000 dalton 98%) trên nền vật liệu xenlulo, polyester-1, polyester-2 và cotton. Để chế tạo lớp đỡ, hoà tan xenlulozo nitrat và phụ gia trong dung môi acetone thu được dung dịch đồng nhất, trải dung dịch thành một lớp mỏng trên các vật liệu nền khác nhau với chiều dày xác định, sau đó cho bay hơi dung môi. Lớp hoạt động được chế tạo bằng cách trải dung dịch xenlulozo nitrat và phụ gia trong dung môi axeton lên lớp đỡ, sau đó cho bay hơi dung môi, rửa sạch màng và sấy khô. Các điều kiện tạo màng được khảo sát bao gồm các thông số chế tạo cho lớp đỡ và lớp bề mặt (đặc tính vật liệu nền, nồng độ polyme, chiều dày lớp dung dịch, thành phần phụ gia

vv...). Tính chất tách của màng được đánh giá qua độ trong của dịch lọc thu được (dịch lọc bia sau quá trình men phụ) và năng suất lọc của màng tại áp suất xác định.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

Chế tạo lớp đỡ

Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ xenlulozo nitrat

Dung dịch xenlulozo nitrat (Trung Quốc, TLPT 20000 dalton 98%, ký hiệu CNH-20) hòa tan trong dung môi axeton được pha chế với nồng độ của xenlulozo nitrat thay đổi từ 2.0% đến 6.5% với tỉ lệ hàm lượng phụ gia ML-1/ML-2 là 0.03/1. Dung dịch được trải thành lớp mỏng với chiều dày 0.3 mm lên nền polyeste - 2 (vật liệu nền polyester - 2 có chiều dày 0,4 mm), và cho bay hơi dung môi đến khô. Dịch bia sau khi lên men phụ có độ đục ban đầu là 280.0 (NTU) được lọc qua màng ở áp suất 0.5 atm. Kết quả thực nghiệm được đưa ra ở bảng 1

Bảng 1: Ảnh hưởng của nồng độ xenlulozo nitrat trong dung dịch tạo lớp đỡ

Nồng độ CNH-20 (%)	Năng suất lọc ($l.m^{-2}.h^{-1}$)	Độ lưu giữ men bia (%)	Nồng độ CNH-20 (%)	Năng suất lọc ($l.m^{-2}.h^{-1}$)	Độ lưu giữ men bia (%)
2.0	945.9	21.1	4.5	180.2	61.5
2.5	845.5	25.2	5.0	125.3	67.3
3.0	641.7	43.1	5.5	93.5	70.4
3.5	481.3	54.1	6.0	70.1	73.9
4.0	269.0	59.0	6.5	60.2	76.2

Kết quả trong bảng 1 cho thấy, khi tăng hàm lượng xenlulozo nitrat thì năng suất lọc qua màng giảm, độ lưu giữ tăng. Lớp đỡ được tạo từ dung dịch có nồng độ 2.0% -2.5% rất mỏng, bề mặt không phẳng nên khó tạo lớp bề mặt ở trên; dung dịch có nồng độ từ 3.0% - 4.0%, lớp đỡ hình thành có bề mặt phẳng và đồng đều, thuận lợi cho việc tạo lớp bề mặt; dung dịch nồng độ 4.5% đến 6.5% có độ nhớt lớn, nên khó khuếch tán được vào trong nền polyester - 2 để hình thành lớp đỡ, lớp đỡ bị cong và khó tạo lớp bề mặt. Do đó, nồng độ CNH-20 khoảng 3.5% sẽ được chọn để chế tạo lớp đỡ.

Bảng 2. Ảnh hưởng của vật liệu chế tạo lớp đỡ

Năng suất lọc ($\text{l.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$)	Độ lưu giữ (%)	Năng suất lọc ($\text{l.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$)	Độ lưu giữ (%)	Năng suất lọc ($\text{l.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$)	Độ lưu giữ (%)	Năng suất lọc ($\text{l.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$)	Độ lưu giữ (%)
Xenlulozo		Polyester - 1		Polyeste - 2		Cotton	
87.7	90.0	337.3	43.4	481.3	54.1	295.5	43.7
52.63	92.4	325.8	44.4	390.9	58.9	256.4	47.1

Vai trò của lớp đỡ nhằm làm tăng độ bền cơ học mà không cản trở sự vận chuyển của dịch lọc qua màng. Do đó, năng suất lọc và độ bền cơ học là hai yếu tố chính để lựa chọn điều kiện chế tạo lớp đỡ. Kết quả ở bảng 2 cho thấy, với cùng nồng độ CNH-20 như nhau thì lớp đỡ là vật liệu Polyeste - 2 có năng suất lọc cao hơn. Độ giảm năng suất lọc ít hơn và độ lưu giữ khá cao. Do vậy vật liệu polyester - 2 được chọn để chế tạo lớp đỡ.

Khảo sát ảnh hưởng của vật liệu chế tạo lớp đỡ

Dung dịch CNH-20 3.5%, tỉ lệ hàm lượng phụ gia ML-1/ML-2 là 0.03/1. Dung dịch được trải thành lớp mỏng với chiều dày 0.3 mm lên các lớp đỡ khác nhau (xenlulozo, polyester - 1, polyester - 2, cotton) có chiều dày 0.4 mm và cho bay hơi dung môi đến khô. Dịch bia sau khi lên men phụ có độ đục ban đầu là 280.0 (NTU) được lọc qua màng ở áp suất 0.5 atm. Đo năng suất lọc của các loại màng lọc ở 2 phút đầu và 2 phút kế tiếp. Kết quả thực nghiệm được đưa ra ở bảng 2.

Khảo sát ảnh hưởng của chiều dày lớp đỡ polyester-2

Dung dịch CNH-20 3.5%, tỉ lệ phụ gia ML-1/ML-2 là 0.03/1. Dung dịch được trải thành lớp mỏng với chiều dày 0.3 mm trên nền vật liệu polyester -2 với chiều dày lớp đỡ 0.2 mm, 0.4 mm, 0.5 mm và 0.6 mm sau đó cho bay hơi dung môi đến khô. Dịch bia sau khi lên men phụ có độ đục ban đầu là 280.0 (NTU) được lọc qua màng ở áp suất 0.5 atm. Khi tăng chiều dày lớp polyester-2 thì lớp đỡ

bền hơn, cứng hơn và độ lưu giữ tăng hơn, tuy nhiên năng suất lọc giảm rõ rệt. Chiều dày của lớp polyester - 2 là 0.4mm

được chọn để chế tạo lớp đỡ. Kết quả thực nghiệm được đưa ra ở bảng 3

Bảng 3: Ảnh hưởng của chiều dày lớp đỡ polyester -2

Chiều dày lớp đỡ (mm)	Năng suất lọc ($l.m^{-2}.h^{-1}$)	Độ lưu giữ men bia (%)	Đặc điểm lớp đỡ hình thành
0.2	657.4	38.1	Mỏng, yếu
0.4	481.3	54.1	Bền, phẳng
0.5	230.4	69.6	Dày, cứng, màng tạo ra bị cong
0.6	102.1	77.8	Dày, cứng, màng tạo ra bị cong

Chế tạo lớp bề mặt

Khảo sát ảnh hưởng của nồng độ xenlulozo nitrat

Dung dịch xenlulozo nitrat CNH-120 trong dung môi axeton được pha chế với nồng độ thay đổi từ 6.5% đến 10.0%. Dung dịch được trải trên kính chiều dày khe thước 0.3 mm và cho bay hơi dung

môi hoàn toàn, màng được rửa sạch bằng nước cất và sấy khô. Đo năng suất lọc và độ đục của dịch bia sau khi lọc qua màng (dịch bia ban đầu có độ đục 280.0 NTU), quá trình lọc thực hiện ở áp suất 0.5 atm. Kết quả thực nghiệm được đưa ra ở bảng 4.

Bảng 4. Ảnh hưởng của nồng độ CNH-120 trong dung dịch tạo lớp bề mặt

Nồng độ CNH-120 (%)	Năng suất lọc ($l.h^{-1}.m^{-2}$)	Độ lưu giữ men bia (%)	Nồng độ CNH-120 (%)	Năng suất lọc ($l.h^{-1}.m^{-2}$)	Độ lưu giữ men bia(%)
6.5			8.5	66.1	98.9
7.0	128.1	78.2	9.0	27.4	99.1
7.5	83.9	80.6	9.5	5.0	99.4
8.0	76.8	94.0	10.0	2.6	99.5

Tăng nồng độ CNH-120 thì năng suất lọc giảm và độ lưu giữ tăng. Khi tăng nồng độ lớp bề mặt từ 6.0% - 7.5% nhận thấy màng mỏng và dễ rách. Nếu tăng nồng độ dung dịch từ 8.0% - 8.5% cho màng đẹp

và phẳng. Nồng độ dung dịch tăng từ 9.0% - 10.0% cho màng dày và bị cong. Lớp bề mặt chế tạo được có khả năng lưu giữ nấm men tốt, độ đục của bia giảm mạnh. Từ kết quả trên nhận thấy nồng độ

CNH-120 được chọn để chế tạo lớp hoạt động là 8.5%.

Khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng phụ gia trong dung dịch tạo lớp bề mặt

Dung dịch CNH-120 trong dung môi axeton nồng độ 8.5% được cho thêm phụ gia ML-1 và ML-2 với các hàm lượng

Bảng 5: Ảnh hưởng của tỉ lệ phụ gia ML-1/ML-2 trong dung dịch tạo lớp bề mặt

Hàm lượng ML-1/ML-2 (%)	Năng suất lọc ($\text{l.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$)	Độ lưu giữ men bia (%)	Hàm lượng ML-1/ML-2 (%)	Năng suất lọc ($\text{l.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$)	Độ lưu giữ men bia (%)
0.00/1	10.2	87.2	0.04/1	88.5	97.5
0.01/1	32.6	93.5	0.05/1	93.7	77.5
0.02/1	45.7	97.0	0.06/1	117.6	50.1
0.03/1	66.1	98.9	0.07/1		-

Việc cho thêm phụ gia vào dung dịch tạo lớp bề mặt làm tăng năng suất lọc và khả năng lưu giữ nấm men của màng. Tuy nhiên, hàm lượng phụ gia tối đa có thể sử dụng khoảng ML-1/ML-2 là 0.02/1 – 0.04/1, khi tiếp tục tỉ lệ phụ gia ML-1/ML-2 thì độ lưu giữ giảm, đến giá trị 0.07/1 thì dung dịch tạo màng bắt đầu bị tách pha. Tỉ lệ phụ gia ML-1/ML-2 phù hợp để tạo màng là 0.03/1. Do đó, tỉ lệ phụ gia ML-1/ML-2 là 0.03/1 được chọn để chế tạo lớp hoạt động.

Chế tạo màng composít

Từ các kết quả thực nghiệm về lớp đỡ và lớp bề mặt ở trên, màng composít được chế tạo trong điều kiện như sau: lớp đế được làm từ dung dịch CNH-20 nồng độ 3.5% với tỉ lệ phụ gia ML-1/ML-2 là 0.03/1, chiều dày khe thước là 0.3mm. Sau khi sấy khô lớp đỡ, trải dung dịch

phụ gia khác nhau. Trải dung dịch trên kính phẳng với chiều dày khe thước 0.3mm và cho bay hơi dung môi trong 25 phút. Tiến hành quá trình lọc như trên, kết quả thực nghiệm được trình bày ở bảng 5.

lớp bề mặt lên trên, cho bay hơi dung môi hoàn toàn, rửa sạch màng bằng nước cất và sấy khô. Lớp bề mặt được chế tạo từ dung dịch CNH-120 nồng độ 8.5% với tỉ lệ phụ gia ML-1/ML-2 là 0.03/1, chiều dày khe thước 0.3mm.

So sánh tính chất lọc của màng composít với các lớp đỡ và lớp bề mặt chế tạo riêng rẽ

Trong thí nghiệm này, màng composít được chế tạo ở các điều kiện như đã trình bày ở trên. Tính chất tách của màng composít hình thành được so sánh với tính chất của các lớp đỡ và lớp bề mặt chế tạo riêng rẽ ở cùng điều kiện. Kết quả thực nghiệm được đưa ra ở bảng 6.

Bảng 6. So sánh tính chất lọc của màng composít với lớp đỡ, lớp bề mặt

Loại màng	Năng suất lọc ($\text{l.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$)	Độ lưu giữ men bía (%)	Đặc điểm của màng
Lớp đỡ	481.3	54.1	Phẳng, bền
Lớp bề mặt	66.1	98.9	Mỏng, yếu
Màng composít	74.0	98.9	Phẳng, bền

Kết quả thực nghiệm cho thấy, màng composít có khả năng lưu giữ được nấm men tương đương so với lớp bề mặt chế tạo riêng, tuy nhiên năng suất lọc của màng composít cao hơn và độ bền cơ học tốt hơn nhiều.

Màng lọc được chế tạo theo điều kiện như trên, sau đó dùng màng chế tạo được do năng suất lọc và độ lưu giữ liên tục cứ sau 1 phút lại đo 1 lần. Kết quả thu được như bảng 7.

Bảng 7: So sánh độ giảm năng suất lọc và độ lưu giữ men bía của màng chế tạo

Lớp hoạt động		Màng composít	
Năng suất lọc ($\text{l.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$)	Độ lưu giữ men bía (%)	Năng suất lọc ($\text{l.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$)	Độ lưu giữ men bía (%)
66.1	98.9	74.0	98.9
49.1	99.3	69.7	99.2
32.4	99.6	64.2	99.4
24.3	99.7	62.1	99.5
17.5	99.8	60.3	99.6
11.2	99.8	58.8	99.7
6.8	99.8	56.2	99.7

Độ giảm năng suất lọc của màng composít tạo ra từ lớp đỡ và lớp hoạt động trên có độ lưu giữ tương đương so với lớp hoạt động riêng lẻ, tuy nhiên

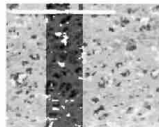
năng suất lọc của màng composít lại cao hơn và giảm chậm hơn so với lớp hoạt động riêng lẻ.



(a)



(b)



(c)

Hình ảnh chụp SEM của lớp đỡ (a), lớp hoạt động bề mặt riêng rẽ (b) và lớp bề mặt của màng composít (c).

4.KẾT LUẬN

Chúng tôi đã chế tạo được màng composít từ xenlulozo nitrat có khối lượng phân tử khác nhau (CNH-20 và CNH-120) trên nền các vật liệu khác nhau, trong đó vật liệu polyester-2 cho năng suất lọc cao, màng phẳng, bền đẹp. Lớp đỡ chế tạo từ dung dịch xenlulozo nitrat CNH-20 nồng độ 3.5% với tỉ lệ phụ gia ML-1/ML-2 0.03/1 là thích hợp. Lớp bề mặt tạo thành từ dung dịch xenlulozo nitrat CNH-120 nồng độ 8.5% với tỉ lệ phụ gia ML-1/ML-2 là 0.03/1 và thời gian bay hơi dung môi khoảng 25 – 35 phút cho kết quả tách tốt nhất. Màng composít hình thành từ các lớp đỡ và lớp bề mặt chế tạo trong điều kiện như trên có khả năng lưu giữ được nấm men tốt, có năng suất lọc cao và độ bền cơ học tốt. Kết quả kiểm tra vi sinh cho thấy màng có khả năng loại bỏ hầu như toàn bộ E.coli và lạc khuẩn trong dịch bia.

Lời cảm ơn: Tác giả cảm ơn đề tài TN-12-28 đã giúp tác giả hoàn thành bài báo này.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

1. R. W. Baker, *Membrane Technology and Applications*, John Wiley & Sons, Ltd, Chicheste (2004).
2. A. J. Abrahamse, A. van der Padt, and R. M. Boom, *Journal of Membrane Science*, 230, 149-159 (2004).
3. A. Figoli, G. De Luca, E. Longavita, and E. Drioli, *Separation Science and Technology*, 42, 2809-2827 (2007).
4. S.S. Madaeni, "The application of membrane technology for water disinfection", *Review paper, Wat. Res.*, 33 (2), 301-308 (1999).
5. M. Ulbricht and H. H. Schwarz, *Journal of Membrane Science*, 136, 25-33 (1997).
6. B. H. Jeong, E. M. V. Hoek, Y. Yan, A. Subramani, X. Huang, G. Hurwitz, A. K. Ghosh, and A. Jawor, *Journal of Membrane Science*, 294, 1-7 (2007).
7. M. Ulbricht, *Polymer*, 47, 2217-2262 (2006).
8. M. Muder, *Basic Principles of Membrane Technology*, Kluwer Academic Publisher, Dordrecht (1998).