



Ảnh hưởng của các thông số công nghệ đến hành vi của quá trình vi lọc hệ huyền phù TiO_2
Effect of operation parameters on the filtration behavior in microfiltration of TiO_2 suspended

Phạm Đức Chinh¹, Nguyễn Thị Thu Thủy¹, Bùi Thị Thắm², Phan Ngọc Quang², Phạm Mạnh Cường¹, Nguyễn Minh Tân^{1*}

¹Viện nghiên cứu và ứng dụng phát triển các hợp chất thiên nhiên (INAPRO), Đại học Bách Khoa Hà Nội

²Viện Kỹ thuật hóa học, Đại học Bách Khoa Hà Nội

*Email: tan.nguyenminh@hust.edu.vn

Hội thảo khoa học "Vật liệu tiên tiến ứng dụng trong xúc tác Hấp phụ và năng lượng" – Huế 2020

ARTICLE INFO

Received: 15/9/2020

Accepted: 12/10/2020

Keywords:

Microfiltration, TiO_2 suspended, cake formation, membrane fouling, transmembrane pressure, permeate flux, resistance cake

ABSTRACT

The photocatalytic reaction using TiO_2 suspended to degrade the residues of toxic organic compounds has been extensively studied, but the utilization of this process has not been recorded on an industrial scale. One of the primary reasons is the separation of TiO_2 catalyst from the treated solution mixture. Conventional mechanical separation methods such as centrifugation, flocculation-deposition do not allow for thorough separation and catalytic reuse, whereas the microfiltration / ultrafiltration membrane process has been demonstrated to be capable of composting isolates very suspended particles. Accordingly, in this study, an experimental system separating TiO_2 -P25 suspension by microfiltration membrane 0.2 μm on laboratory scale was set up. Effects of operating factors: TiO_2 concentration, pH value, transmembrane pressure and cross flow velocity were investigated. Result shown that TiO_2 concentration greater than 1 g / l will fundamentally diminish the permeate flux, furthermore, in the transmembrane pressure differential (ΔP) fluctuating from 0.3 to 1.2 bar, the relationship between J and ΔP is a linear relationship. In addition, the study likewise shown that the formation of the cake layer (scale) on the membrane surface is the fundamental driver of the permeate flux degradation over time. These results are the basis for integrating membrane and photocatalytic processes into a complete system for degradation toxic organic compound residues.

Giới thiệu chung

Gần nửa thế kỷ qua, kể từ khi Fujishima và Honda phát hiện ra sự phân tách nước trên điện cực TiO_2 [1], đã có rất nhiều nỗ lực nghiên cứu áp dụng quá trình quang

xúc tác dị thể UV/ TiO_2 để xử lý dư lượng các hợp chất hữu cơ độc hại [2-4].

Hiện nay, có hai dạng thiết bị phổ biến được nghiên cứu là thiết bị phản ứng quang xúc tác dạng huyền

phù và dạng cố định trên các nền vật liệu như gốm, thủy tinh... [5-7]. Thiết bị quang xúc tác cố định có bề mặt tiếp xúc pha nhỏ, kỹ thuật cố định xúc tác trên các nền vật liệu phức tạp và có tính ổn định chưa cao [8]; ngược lại thiết bị dạng huyền phù có bề mặt tiếp xúc pha lớn giúp cải thiện khả năng xử lý hợp chất hữu cơ nhưng phải đối mặt với vấn đề phân tách các hạt xúc tác ra khỏi nước thải đã xử lý [9]. Các kỹ thuật ly tâm, keo tụ - lắng đều không thích hợp để tách triệt để và tái sử dụng xúc tác trong quy mô công nghiệp. Trong khi đó, các quá trình màng vi lọc/ siêu lọc đã được chứng minh rằng có khả năng phân tách các hạt siêu nhỏ ra khỏi hỗn hợp huyền phù, các hạt rắn có thể thu hồi và tái sử dụng nhờ quá trình sục rửa ngược [10-11].

Các nghiên cứu về xúc tác huyền phù gần đây thường tập trung vào việc tổng hợp xúc tác nhằm tăng diện tích bề mặt tiếp xúc pha hoặc có thể sử dụng được trong vùng ánh sáng khả kiến. Quang xúc tác (chẳng hạn ZnO, TiO₂/SBA-15; TiO₂ pha tạp Cu, Ag...) được tổng hợp và đặc trưng, sau đó chúng được dùng để xử lý một vài hợp chất hữu cơ điển hình như metyl da cam, xanh metylen, và một số dược phẩm [12-14]. Đây là hướng nghiên cứu có ý nghĩa trong việc nâng cao hiệu quả sử dụng năng lượng ánh sáng nhưng hầu hết các tài liệu này đều không đề cập đến công đoạn tách xúc tác bằng màng vi lọc. Sự thiếu sót này làm cho việc triển khai ứng dụng quang xúc tác TiO₂ dạng huyền phù để xử lý nước thải ở quy mô lớn vẫn còn hạn chế.

Một số công trình nghiên cứu đã xem xét khả năng phân tách xúc tác dạng thể TiO₂ ra khỏi hỗn hợp chất hữu cơ sau khi xử lý; tuy nhiên hầu hết chỉ xem xét đến hành vi của dòng lọc và trở lực của lớp cặn. Các thông số vận hành như chênh lệch áp suất, vận tốc dòng nhập liệu, pH, nồng độ huyền phù TiO₂ đã không được xem xét trong mối quan hệ với quá trình phản ứng quang xúc tác trước đó [15-17]. Mặt khác, sự lắng đọng của các hạt rắn trên bề mặt màng gây ra sự tắc nghẽn là không thể tránh khỏi trong quá trình vi lọc. Do vậy, những nghiên cứu liên quan đến hiệu quả phân tách, và sự hình thành lớp cặn trên bề mặt màng vi lọc sẽ rất cần thiết cho việc đề xuất chiến lược vận hành quá trình màng đạt hiệu quả cao.

Trong nghiên cứu này, ảnh hưởng của các thông số vận hành như (chênh lệch áp suất và tốc độ dòng nguyên liệu, pH, nồng độ huyền phù TiO₂...) đến lưu lượng dòng lọc sẽ được đề cập. Sự hình thành lớp cặn trên bề mặt màng vi lọc và cơ chế gây tắc nghẽn màng sẽ được thảo luận trên cơ sở các mô hình toán học được đề xuất bởi Field và cộng sự [18]. Kết quả thu được là cơ sở để tiến hành tích hợp quá trình quang xúc tác và vi lọc thành một hệ thống hoàn chỉnh; góp

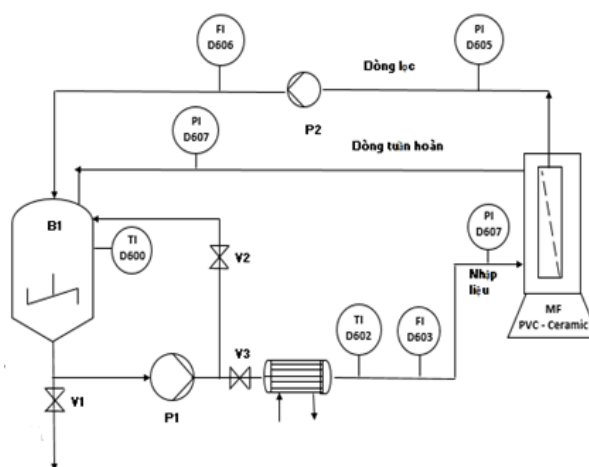
phần thúc đẩy việc áp dụng quá trình UV/TiO₂ để xử lý nước thải trong thực tiễn.

Thực nghiệm và phương pháp nghiên cứu

Hóa chất

- Natri hydroxit (99%), Merck, Đức
- Axitclohydric (36.5%), Xilong, Trung Quốc
- TiO₂ – P25, Degussa, Đức

Sơ đồ hệ thống thí nghiệm



Hình 1: Sơ đồ hệ thống thí nghiệm vi lọc chéo dòng

Trong nghiên cứu này sử dụng màng gốm kích thước lỗ 0.2 μm (ItN Nanovation membrane) chứa trong một modul màng hình hộp chữ nhật, vật liệu là nhựa PVC có kích thước 45x18x12 mm.

Chuẩn bị hệ huyền phù TiO₂

Cân chính xác khối lượng xúc tác TiO₂-P25 cần thiết trên cân phân tích Precisa (dải đo 0.01-220g) và trộn với 6 lít nước deion. pH ban đầu của hệ huyền phù được theo dõi và điều chỉnh bằng dung dịch NaOH 2M hoặc HCl 0.5M thông qua thiết bị đo pH90 (WTW, Đức). Hỗn hợp huyền phù được phân tán bằng thiết bị siêu âm Ika-18 (Đức), mức công suất 30W trong 15 phút

Sau khi được phân tán, hệ huyền phù được phân tích phân bố tập hợp hạt bởi thiết bị Malvern HPP5002 (Đại học Tổng hợp kỹ thuật Dresden, Đức). Kết quả cho thấy, kích thước hạt TiO₂ đặc trưng của hỗn hợp huyền phù là 300 nm.

Quá trình phân tách hệ huyền phù TiO₂ bằng màng vi lọc

Hỗn hợp huyền phù TiO₂ có thể tích 7 lít được đựng trong thùng chứa (B1). Hỗn hợp được bơm (P1) bơm qua thiết bị trao đổi nhiệt rồi vào trong modul màng (MF); lưu lượng dòng nhập liệu (v_c) được theo dõi và điều khiển bởi các van (V2,V3) và lưu lượng kế (FI-D603). Chênh lệch áp suất giữa hai bề mặt màng (ΔP) được theo dõi bởi các áp kế (PI-D605 và PI-D607); điều khiển đồng thời bởi các van (V2,V3) và bơm nhu động (P2). Dòng lọc qua màng (permeate) được theo dõi nhờ lưu lượng kế (FI-D606) và được tuần hoàn cùng với dòng retentate (phần không đi qua màng) trở về thùng chứa (B1) để đảm bảo thể tích làm việc của hệ thống là không đổi. Các quá trình lọc được tiến hành ở nhiệt độ không đổi 25 °C nhờ thiết bị trao đổi nhiệt (H1).

Sau khi kết thúc thí nghiệm, một thùng chứa nước deion được chuẩn bị kết nối với đầu ra của dòng lọc nhờ một bơm nhu động khác để tiến hành sự rửa ngược màng lọc nhằm loại bỏ TiO₂ ra khỏi bề mặt màng. Quá trình rửa màng kết thúc khi dòng nước rửa đi ra khỏi hệ thống có độ truyền quang T tại 660 nm < 0.1% (xác định bằng thiết bị đo UV-VIS AL800)

Phương pháp phân tích

Chuẩn số Reynolds và thông lượng dòng lọc (J)

$$J = \frac{V}{A \cdot t} = \frac{\Delta P}{\mu(R_m + R_c)} \quad (1)$$

Trong đó, J là thông lượng dòng lọc, (l/m².h hoặc m³/m².h); V là thể tích dòng lọc (l hoặc m³), t thời gian lọc (giờ). Trong hệ thống thí nghiệm, lưu lượng dòng lọc (V/t) được theo dõi bởi lưu lượng kế.

A là diện tích bề mặt hoạt động của màng (A= 0.075 m²). ΔP là chênh lệch áp suất giữa hai bề mặt màng (bar hoặc N/m²) μ là độ nhớt của dòng lọc qua màng và được xác định bởi thiết bị đo độ nhớt 2300 RV (μ= 1,2 cP = 0.0012 N.s/m²). R_m là trở lực của màng (m⁻¹) được xác định bởi quá trình lọc với nước cất (khi đó trở lực của lớp cặn R_c = 0).

Chuẩn số Reynolds của dòng đi trong modul màng được tính theo công thức

$$Re = \frac{v p d_e}{\mu} \quad (2)$$

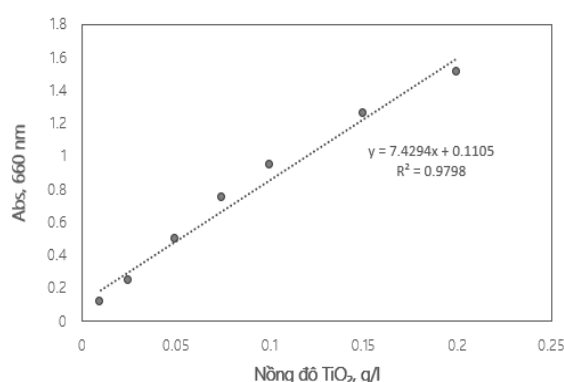
v là tốc độ dòng chảy (m/s) được tính bởi lưu lượng dòng nhập liệu (m³/s) chia cho tiết diện ngang của modul màng (A_{modun}= 0.0002 m²). p khối lượng riêng

của hỗn hợp huyền phù TiO₂, de là đường kính tương đương của modul màng (d_e = 0.014 m).

Xác định khối lượng lớp cặn hình thành trên bề mặt màng vi lọc

Bởi vì màng trong thí nghiệm này là màng gốm phẳng, diện tích bề mặt màng rất nhỏ (A = 0.075 m²), nên có thể giả thiết rằng lớp cặn được phân bố đồng đều trên bề mặt màng.

Gọi V là thể tích hỗn hợp huyền phù (V= 6l), trong thí nghiệm vi lọc khép kín, giá trị của V là không đổi; c là nồng độ TiO₂ ban đầu (g/l); c' là nồng độ TiO₂ trong dịch huyền phù của quá trình vi lọc (g/l); giá trị này có thể được xác định nhờ phép đo UV-VIS ở bước sóng 660 nm.



Hình 2: Đường chuẩn xác định nồng độ TiO₂ trong hỗn hợp huyền phù

Khi đó, khối lượng lớp cặn trên bề mặt màng được tính theo công thức

$$m_c = (c - c') \cdot V \quad (3)$$

Trong đó m_c là khối lượng lớp cặn lắng xuống bề mặt màng (gam)

Lượng cặn riêng trên bề mặt màng (g/m²) có thể được tính bằng cách chia khối lượng lớp cặn cho diện tích bề mặt màng lọc (m_c/A)

Cơ chế gây tắc nghẽn màng vi lọc

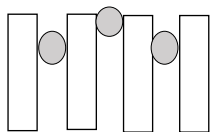
Mô hình toán học của Field và cộng sự [18], được sử dụng để xác định cơ chế chính gây suy giảm thông lượng dòng lọc (tắc nghẽn màng lọc)

Trường hợp 1: Bịt kín hoàn toàn lỗ mao quản của màng

$$J^{-0.5} = J_0^{-0.5} + k_s t \quad (4)$$

Các hạt mịn có kích thước lỗ nhỏ hơn hoặc gần xấp xỉ kích thước lỗ của màng, dưới tác động của áp suất lớn,

chúng sẽ lọt vào trong mao quản và mắc kẹt lại bên trong cấu trúc bề mặt màng (Hình 3), làm màng bị tắc nghẽn nghiêm trọng.

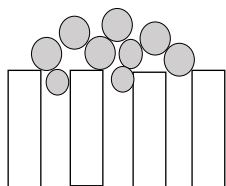


Hình 3: Mô tả hiện tượng tắc nghẽn màng lọc do bị kín lỗ mao quản

Trường hợp 2: Tắc nghẽn do một phần lỗ mao quản của màng bị bị kín (chế độ trung gian)

$$J^{-1} = J_0^{-1} + k_{st} \quad (5)$$

Các hạt mịn có cấu trúc tương tự như đường kính lỗ màng, một số hạt sẽ chặn lối vào bên trong các lỗ rỗng, các hạt còn lại sẽ rơi xuống trên những hạt đã lắng đọng

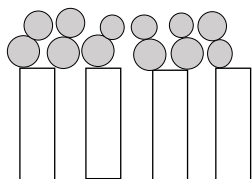


Hình 4: Mô tả sự tắc nghẽn màng lọc ở chế độ trung gian giữa tắc nghẽn hoàn toàn và tạo thành bánh

Trường hợp 3: Hình thành lớp bánh (cặn) trên bề mặt lọc

$$J^{-2} = J_0^{-2} + k_s t \quad (6)$$

Đa số các hạt không đi vào lỗ mao quản của màng lọc, mà chúng được lắng đọng đều trên bề mặt màng tạo thành một lớp cặn xốp.



Hình 5: Sự tạo thành lớp cặn (bánh) trên bề mặt màng

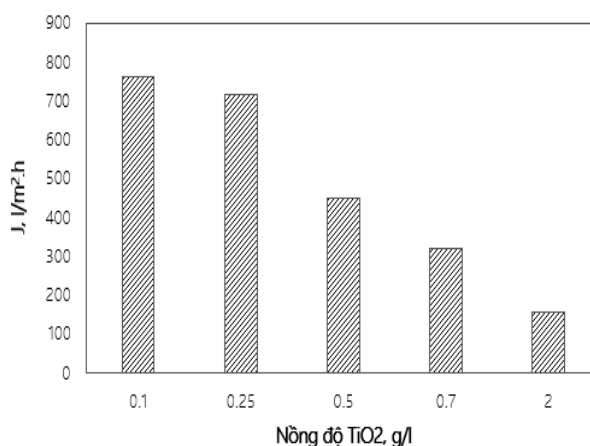
Theo đó, J_0 và J là thông lượng dòng lọc tại thời điểm ban đầu và tại các thời điểm t bất kì. K_s , k_i , k_c là các hệ số của mô hình. Dễ dàng nhận thấy, các mô hình đều có thể quy về hàm bậc nhất có dạng $y = ax + b$. Do đó sử dụng phép hồi quy tuyến tính từ các số liệu thực nghiệm (J_0 , J và t) để xác định hệ số k và phương sai R^2 . Trường hợp nào có hệ số R^2 cao nhất, thì có thể chấp nhận sự suy thoái dòng lọc chủ yếu tuân theo cơ chế đó.

Kết quả và thảo luận

Các yếu tố ảnh hưởng đến quá trình màng vi lọc

Ảnh hưởng của nồng độ TiO_2 đến thông lượng dòng lọc

Hình 6 cho thấy, khi nồng độ TiO_2 tăng từ 0.1 g/l đến 0.5 g/l, dòng lọc giảm tương ứng từ 763.48 l/m².h xuống còn 450.02 l/m².h, tuy nhiên một sự suy giảm thông lượng dòng lọc một cách mạnh mẽ đã được ghi nhận khi tiến hành lọc dung dịch huyền phù TiO_2 nồng độ 2 g/l, lúc này dòng lọc có giá trị 156.4 l/m².h chỉ bằng 20.49 % so với trường hợp nồng độ TiO_2 0.1 g/l



Hình 6: Ảnh hưởng của nồng độ TiO_2 đến thông lượng dòng lọc qua màng (pH = 5.8; $\Delta P = 0.8$ bar, $Re = 11500$, $t = 60$ phút)

Trong hệ thống thiết bị tích hợp quang xúc tác- màng vi lọc, quá trình phân tách có thể tiến hành nối tiếp hoặc song song với quá trình phản ứng [9]. Do đó, việc lựa chọn lượng TiO_2 cần phải cân nhắc đồng thời cả hai khía cạnh là khả năng xử lý dư lượng hợp chất hữu cơ và thông lượng dòng lọc của quá trình phân tách màng. Trong nghiên cứu sự phân hủy axit oxalic bằng UV/ TiO_2 , P.T.H. Quỳnh và cộng sự đã khuyến nghị mức xúc tác hợp lý là 0.4-0.5 g/l, khi đó độ chuyển hóa đạt khoảng 80-90% [19], đồng thời theo nghiên cứu này, thông lượng dòng lọc ở nồng độ TiO_2 ở mức độ 0.4-0.5 g/l không bị suy giảm nghiêm trọng so với khi tiến hành ở nồng độ TiO_2 0.1 g/l. Do đó, trong trường hợp này, sự kết hợp giữa quang xúc tác và màng vi lọc để xử lý axit oxalic là hoàn toàn khả thi.

Tuy nhiên, một số quá trình phân hủy các hợp chất hữu cơ khác đòi hỏi mức sử dụng xúc tác TiO_2 khá cao gây bất lợi cho quá trình màng vi lọc để phân tách TiO_2 ra khỏi hỗn hợp đã xử lý. Do đó, cần phải có những phương án làm giảm lượng xúc tác huyền phù được sử dụng mà vẫn đảm bảo được hiệu suất xử lý.

Một trong những phương án hứa hẹn được đề xuất đó là sử dụng quá trình UV/TiO₂/H₂O₂, theo đó TiO₂ và H₂O₂ sẽ kết hợp với nhau tạo thành phức TiOOH có mức năng lượng vùng cấm thấp, giúp tăng cường hiệu quả sử dụng ánh sáng UV-A, do đó có thể giảm thiểu được cả nồng độ TiO₂ và H₂O₂ được sử dụng so với từng quá trình đơn lẻ mà vẫn đạt hiệu suất phản ứng cao [20].

Ảnh hưởng của giá trị pH ban đầu của hệ huyền phù TiO₂ đến quá trình màng vi lọc

pH là một thông số phức tạp, nó liên quan đến tính chất của hỗn hợp cần xử lý, đến trạng thái ion hóa của bề mặt TiO₂.

Bảng 1 cho thấy thông lượng dòng lọc ghi nhận ở thời điểm t=100 phút tại pH= 5.8 và pH = 9.7 thấp hơn tương ứng là 18.7% và 32.9 % so với tại pH = 2. Tương tự, trở lực lớp cặn trong trường hợp pH = 9.8 cao hơn hẳn so với hai trường hợp còn lại. Hiện tượng này cũng được Zhao và cộng sự mô tả trong nghiên cứu của mình [21].

Bảng 1: Ảnh hưởng của pH đến quá trình vi lọc

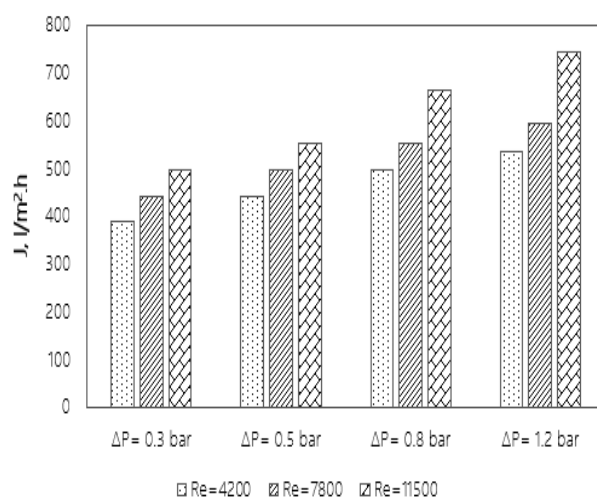
pH ₀	J, l/m ² .h	R _m .10 ⁻¹⁰ , m ⁻¹	R _c .10 ⁻¹¹ , m ⁻¹
2.1	554.9	6.00	3.76
5.8	449.8		4.78
9.8	371.2		5.88

(ΔP= 0.8 bar, Re=11500, t =60 phút)

Ảnh hưởng của pH đến quá trình vi lọc thường được xem xét thông qua điểm trung hòa về điện của dung dịch huyền phù TiO₂. Đối với TiO₂-P25 phân tán trong nước, pH_{đẳng điện} = 6.8 [9]. Khi pH dung dịch < pH_{đẳng điện}, các hạt TiO₂ có xu hướng kết tụ lại với nhau để hình thành các hạt có kích thước cũng như khối lượng lớn hơn [19]. Do tồn tại nhiều hạt rắn có kích thước lớn, nên lớp cặn trên bề mặt màng trong quá trình vi lọc sẽ có tính chất xốp hơn so với lớp cặn được tạo nên bởi nhiều hạt nhỏ; do đó thông lượng dòng lọc hệ huyền phù với môi trường axit lớn hơn so với môi trường kiềm. Tuy môi trường axit mạnh thuận lợi cho quá trình vi lọc, nhưng sự kết tụ của các hạt sẽ làm giảm bề mặt tiếp xúc pha giữa xúc tác dị thể và các phân tử chất hữu cơ độc hại, do đó sẽ làm giảm hiệu suất phản ứng quang xúc tác. Do đó, để hệ thống tích hợp quang xúc tác – màng vi lọc đạt hiệu quả cần cân nhắc điều chỉnh pH, tránh những môi trường axit cũng như kiềm mạnh

Ảnh hưởng của chênh lệch áp suất và chế độ thủy động đến thông lượng dòng lọc và đặc tính lớp cặn

Ảnh hưởng của áp suất và vận tốc dòng nguyên liệu (v_c) đến quá trình màng vi lọc được thể hiện trong Hình 7. Nhìn chung, sự gia tăng chênh lệch áp suất giữa hai bề mặt màng làm tăng thông lượng dòng lọc, trong khoảng khảo sát với độ chênh lệch áp suất nhỏ (từ 0,3 – 1.2 bar) mối quan hệ giữa ΔP và thông lượng dòng lọc (J) là mối quan hệ tuyến tính (độ tương quan R²> 0.95), kết quả này phù hợp với nhận định của N.M. Tan và Ripperger [22]. Tuy nhiên, N.M. Tan và cộng sự cũng báo cáo rằng, việc vận hành quá trình màng vi lọc ở áp suất cao mặc dù làm tăng thông lượng dòng lọc tuy nhiên đến một giới hạn nào đó việc gia tăng chênh lệch áp suất không còn có ý nghĩa trong việc nâng cao năng suất quá trình lọc [22].



Hình 7: Ảnh hưởng của áp suất và chế độ thủy động đến quá trình màng vi lọc (Nồng độ TiO₂ = 0.5 g/l, pH=5.8, t = 30 phút)

Bảng 2: Phương trình mô tả mối quan hệ giữa J và ΔP

Re	Mối quan hệ J- ΔP	Hệ số tương quan (R ²)
4200	J = 160.84*ΔP+352.91	0.950
7800	J = 162.69*ΔP + 407.32	0.952
11500	J = 280.72*ΔP + 418.2	0.984

Hình 7, cho thấy, tại Re=11500 khi tăng ΔP từ 0.3-0.8 bar, thông lượng dòng lọc tăng tương ứng 33.33%, nhưng tiếp tục tăng chênh lệch áp suất giữa hai bề mặt màng lên đến 1.2 bar, thông lượng dòng lọc chỉ tăng có 12.25% so với khi vận hành tại 0.8 bar. Nguyên nhân là do, khi vận hành trong điều kiện áp suất cao các hạt TiO₂ có kích thước nhỏ chịu sự nén ép mạnh sẽ

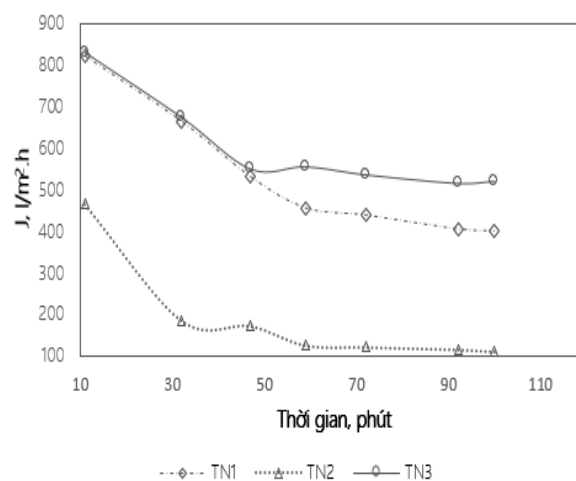
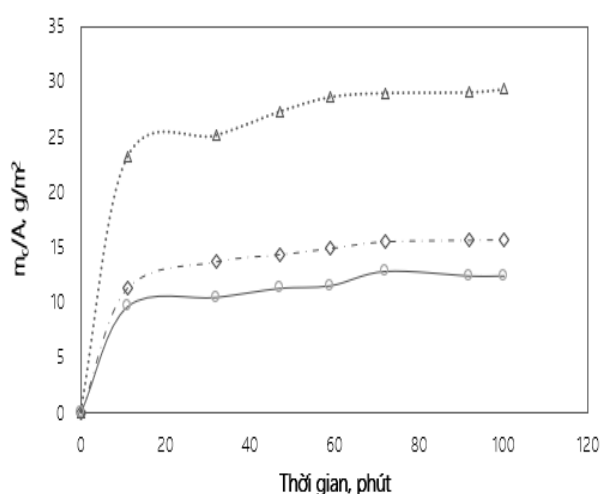
nhánh chóng lắng đọng xuống bề mặt màng và chui vào khoảng trống giữa hạt có kích thước lớn hơn, trong trường hợp này lớp cặn được hình thành có độ rỗng (độ xốp) thấp, làm tăng trở lực của quá trình lọc màng. Do đó, hiệu quả của việc tăng áp suất vận hành đến sự gia tăng thông lượng dòng lọc không còn được như giai đoạn ban đầu. Bên cạnh đó, việc vận hành quá trình màng vi lọc áp suất cao làm tăng nguy cơ tắc nghẽn, và gây tổn hại cấu trúc màng lọc, từ đó dẫn đến tuổi thọ của màng ngắn.

Tương tự, dòng nguyên liệu (v_c) có tác dụng ngăn chặn sự lắng đọng của hạt xuống bề mặt màng, từ đó làm giảm được chiều cao lớp cặn cũng như trở lực của quá trình lọc lọc, tương ứng với sự gia tăng thông lượng dòng lọc qua màng. Hình 7, cho thấy, trong cùng một điều kiện chênh lệch áp suất 0.8 bar và nồng độ TiO_2 là 0.5 g/l, khi tăng chuẩn số Reynolds của dòng nguyên liệu (tương ứng với tăng tốc độ dòng nhập liệu) từ 4200 lên 11500, thông lượng dòng lọc tăng từ 497 l/m².h lên 663 l/m².h.

Thảo luận thêm về sự hình thành lớp cặn và cơ chế tắc nghẽn màng lọc

Hành vi của dòng lọc và sự phát triển của lớp cặn trên bề mặt màng

Quá trình lắng đọng của các hạt TiO_2 trên bề mặt màng vi lọc có thể được mô tả như sau: Đầu tiên các hạt có kích thước lớn sẽ lắng đọng trước xuống bề mặt màng tạo thành một lớp cặn mỏng, các hạt có kích thước nhỏ hơn sẽ lắng đọng lên phía trên các hạt có kích thước lớn, một số hạt nhỏ hơn do tác động của chênh lệch áp suất có thể chui vào các khoảng trống giữa các hạt lớn hơn.



Hình 8: Hành vi của lớp cặn và dòng lọc qua màng (TN1: $C_{xt} = 0.5$ g/l, $\Delta = 0.8$ bar, $pH = 5.8$, $Re = 11500$; TN2: $CTiO_2 = 2$ g/l; $\Delta = 0.8$ bar, $pH = 5.8$, $Re = 11500$; TN3: $CTiO_2 = 0.5$ g/l; $\Delta = 0.8$ bar, $pH = 2.1$, $Re = 11500$)

Trong giai đoạn này, lớp cặn phát triển nhanh chóng dẫn đến sự suy giảm đột ngột thông lượng của màng lọc. Hành vi của dòng lọc và lớp cặn trong quá trình vi lọc có thể được quan sát trong Hình 8.

Sau đó, khối lượng (tương ứng với bề dày) của lớp cặn trên bề mặt màng tiếp tục phát triển nhưng không đáng kể so với giai đoạn ban đầu. Do vậy, thông lượng dòng lọc cũng như khối lượng lớp cặn gần như đạt trạng thái ổn định.

Cơ chế tắc nghẽn màng vi lọc (fouling màng lọc)

Sự suy giảm thông lượng dòng lọc gây ra bởi lớp cặn hình thành trên bề mặt màng trong quá trình lọc. Tuy nhiên, quá trình vi lọc phân tách hệ huyền phù đa phân tán, không phải trường hợp tắc nghẽn nào cũng là do hình thành một lớp bánh trên bề mặt màng vi lọc (Hình 5- Trường hợp 3), nó có thể xảy ra do hiện tượng các hạt đi sâu vào trong cấu trúc mao quản của màng (Hình 3- Trường hợp 1); hoặc một số hạt mịn bịt kín lỗ mao quản của màng lọc nhưng không đi sâu vào trong cấu trúc màng (Hình 4- Trường hợp 2). Do đó, cần phải tìm ra cơ chế chính gây ra sự suy thoái dòng lọc, để có chiến lược rửa màng thu hồi xúc tác.

Chỉ xét riêng trường hợp vi lọc hệ huyền phù TiO_2 – nước deion. Nếu sự tắc nghẽn màng lọc, xảy ra theo Trường hợp 1, lúc này việc rửa, phục hồi và tái sử dụng màng gặp rất nhiều khó khăn. Các hạt TiO_2 nhỏ và mịn bị mắc kẹt sâu bên trong lỗ mao quản của màng là rất khó để đẩy ra ngoài, kể cả khi sử dụng máy nén thổi khí. Nếu sự tắc nghẽn màng lọc xảy ra theo trường hợp 2, lúc này, cần rửa ngược màng với áp suất cao hơn so với khi vận hành quá trình lọc để có thể đẩy

hoàn toàn TiO_2 ra khỏi bề mặt màng. Cuối cùng, trường hợp 3 chỉ cần rửa ngược màng bằng nước deion với áp suất vừa phải (tương tự như khi tiến hành lọc màng) có thể tái sử dụng màng.

Mô hình toán học của Field và cộng sự đã được áp dụng để xác định cơ chế chính gây ra sự suy thoái dòng lọc. Kết quả tính toán hệ số của mô hình và hệ số tương quan R^2 của một số thí nghiệm được trình bày trong Bảng 2.

Bảng 3: Kết quả tính toán thông số mô hình xác định cơ chế tắc nghẽn màng lọc

Trường hợp	Trường hợp 1 (Hạt mịn bị kẹt lỗ mao quản bên trong cấu trúc màng)		Trường hợp 2 (Hạt mịn bị kẹt một phần lỗ mao quản trên bề mặt màng)		Trường hợp 3 (Hạt mịn lắng đọng hình thành lớp bánh đều trên bề mặt màng)	
	k_s	R^2	k_i	R^2	k_c	R^2
TN1	0.0002	0.92	2.10^{-5}	0.94	6.10^{-8}	0.97
TN2	0.0005	0.84	7.10^{-5}	0.89	9.10^{-7}	0.95
TN3	0.0001	0.91	8.10^{-6}	0.91	8.10^{-8}	0.95

(TN1: $C_{TiO_2} = 0.5 \text{ g/l}$, $\Delta = 0.8 \text{ bar}$, $pH = 5.8$, $Re = 11500$)

TH2: $C_{TiO_2} = 2 \text{ g/l}$; $\Delta = 0.8 \text{ bar}$, $pH = 5.8$, $Re = 11500$)

TH3: $C_{TiO_2} = 0.5 \text{ g/l}$; $\Delta = 0.8 \text{ bar}$, $pH = 2.1$, $Re = 11500$)

Dựa theo hệ số tương quan của mô hình hồi quy (R^2) thu được, có thể nhận thấy sự hình thành lớp bánh đồng đều trên bề mặt màng là cơ chế gây tắc nghẽn chính trong quá trình vi lọc hệ huyền phù $TiO_2 - P25$, các cơ chế còn lại đều góp phần gây ra hiện tượng suy giảm thông lượng dòng lọc nhưng ở mức độ thấp hơn.

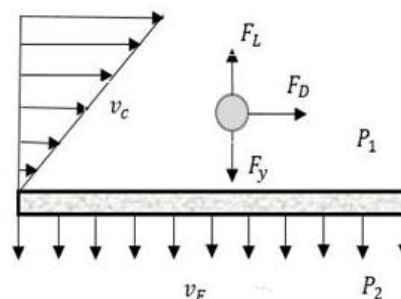
Bên cạnh đó, trường hợp 3 có hệ số tương quan $R^2 > 0.95$; do đó mô hình có thể cho phép dự đoán sơ bộ thông lượng dòng lọc theo thời gian.

Khả năng kiểm soát sự hình thành lớp cặn trên cơ sở các thông số thủy động lực học

Xem xét trạng thái của một hạt rắn lơ lửng trên bề mặt màng trong quá trình vi lọc. Có thể nhận thấy rằng, hạt TiO_2 lơ lửng chịu tác dụng đồng thời của ba lực: lực nâng F_L gây ra do tác động của lực đẩy Acimet, lực F_y gây ra do trọng lực và tác động của chênh lệch áp suất giữa hai bề mặt màng; lực kéo F_D do tác động dòng nhập liệu (v_c).

Điều kiện để hạt mịn TiO_2 không bị lắng xuống bề mặt màng là tổng hợp lực $F_L + F_D > F_y$, do đó có thể kiểm soát được sự hình thành lớp cặn trên bề mặt màng và

thông lượng dòng lọc dựa vào các thông số công nghệ là chênh lệch áp suất và tốc độ dòng nhập liệu.



Hình 9: Trạng thái hạt mịn lơ lửng trên bề mặt màng

Giữa hai thông số này cũng có mối tương quan với nhau, nhìn chung khi tăng vận tốc dòng nhập liệu áp suất trên bề mặt màng cũng gia tăng; tuy nhiên trong nghiên cứu này, chênh lệch áp suất giữa hai bề mặt màng đã được điều chỉnh đồng thời bởi bơm ly tâm và bơm nhu động. Do đó, có thể tiến hành thí nghiệm ở các chế độ thủy động khác nhau nhưng vẫn cùng một độ chênh lệch áp suất giữa hai bề mặt màng.

Trong cùng một chế độ thủy động, khi vận hành ở áp suất cao, các hạt mịn TiO_2 chịu lực nén ép mạnh nên chúng sẽ bị ép chặt vào nhau, đồng thời nhanh chóng lắng đọng và bị ép chặt xuống bề mặt màng, nên lớp cặn được hình thành trong điều kiện này có độ rỗng (xốp) thấp và khối lượng hơn so với khi vận hành ở chế độ chênh lệch áp suất nhỏ. Bên cạnh đó, dòng nhập liệu (v_c) đóng vai trò như một dòng chất lưu quét ngang qua bề mặt màng cuốn theo những hạt rắn lơ lửng trên khu vực đầu lớp cặn ngăn chặn lớp cặn phát triển. Như vậy, có thể tạo được một lớp cặn trên bề mặt màng có đặc tính (khối lượng, độ rỗng, và chiều cao) như mong muốn nhờ việc điều khiển các thông số thủy động lực học. Các đặc tính của lớp cặn (độ rỗng và chiều cao) đều có thể được xác định gián tiếp thông qua khối lượng lớp cặn trên bề mặt màng [23].

Trong một số nghiên cứu gần đây, P.D. Dũng và cộng sự, đã chỉ ra rằng, nếu tạo được cấu trúc lớp cặn TiO_2 có chiều dày và độ rỗng hợp lý, kết hợp với việc thiết lập hệ thống chiếu xạ UV ngay trên bề mặt màng, thì lớp cặn lúc này có thể đóng vai trò như một lớp quang xúc tác cố định có khả năng thực hiện phản ứng oxy hóa tiên tiến [24-25]. Như vậy sự lắng đọng của các hạt trên bề mặt màng là không thể tránh khỏi, nhưng việc vận hành quá trình màng vi lọc với các thông số hợp lý ngoài việc góp phần giảm thiểu được sự cố, chi phí vận hành; còn có tác dụng tích cực trong việc tận dụng lớp cặn-xúc tác được hình thành trên bề mặt màng- thứ mà trước đây thường được xem là một yếu tố không mong muốn và cần phải loại bỏ triệt để.

Kết luận

Quá trình vi lọc phân tách hệ huyền phù TiO₂ phụ thuộc mạnh mẽ vào các thông số công nghệ như (nồng độ TiO₂, pH, chế độ thủy động lực học). Nghiên cứu đã cho thấy, nồng độ TiO₂ lớn hơn 1 g/l sẽ làm suy giảm đáng kể thông lượng dòng lọc, đồng thời trong khoảng chênh lệch áp suất thấp ($\Delta P = 0.3-1.2$ bar) mối quan hệ giữa J và ΔP là mối quan hệ tuyến tính. Hơn nữa, nghiên cứu cũng chỉ ra rằng, sự hình thành lớp bánh (cặn) trên bề mặt màng là nguyên nhân chủ yếu gây ra suy thoái dòng lọc theo thời gian. Có thể kiểm soát sự hình thành lớp cặn trên bề mặt màng vi lọc (cũng như thông lượng dòng lọc) nhờ việc điều khiển cân bằng giữa chênh lệch áp suất giữa hai bề mặt màng và chế độ thủy động của dòng nguyên liệu đi vào modun màng. Kết quả nghiên cứu thu được là nền tảng cho việc nghiên cứu tích hợp quá trình quang xúc tác và màng vi lọc chéo dòng để xử lý dư lượng các hợp chất hữu cơ độc hại.

Lời cảm ơn

Học viên cao học/Nghiên cứu sinh được hỗ trợ bởi chương trình học bổng đào tạo thạc sĩ, tiến sĩ trong nước của Quỹ Đổi mới sáng tạo Vingroup (Mã số VINIF.2019.Ths.35)

Tài liệu tham khảo

1. A. Fujishima, K. Honda, *Nature*, 238 (1972) 37-38 <https://doi.org/10.1038/238037a0>
2. H. Dong, G. Zeng, L. Tang, C. Fan, C. Zhang, X. He, Y. He, *Water Research*, 79 (2015) 128-146 <https://doi.org/10.1016/j.watres.2015.04.038>
3. R. Molinari, C. Lavorato, P. Argurio, *Catalysis Today*, 281 (2017) 144-164 <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.06.047>
4. I. K. Konstantinou, T.A. Albanis, *Applied Catalysis B: Environmental* 49 (2004) 1-14 <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2003.11.010>
5. J. Kumar, A. Bansal, *Heat Mass Transfer* 48 (2012) 2069-2077 <https://doi.org/10.1007/s00231-012-1052-4>
6. L.M. Thang, N.H. Lien, V.A. Tuan, N.V. Chuc, J. C. S. Wu, *Journal of The Chinese Chemical Society* (2019) 1-8 <https://doi.org/10.1002/jccs.201800492>
7. M.A. Musa, J.M. Joui, Z.M. Rosli, N.D. Johari, *Solid State Phenomena* 264 (2017) 38-41 <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.264.38>
8. S. Mozia, M. Tomaszewska, A. W. Morawski, *Dyes and Pigments* 75 (2007) 60-66
9. S. Mozia, *Sep. Purif. Technol.*, 73 (2010) 71-91 <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2010.03.021>
10. S. Kagaya, K. Shimizu, R. Arai, K. Hasegawa, *Water Res.* 33 (1999), 1753-1755 [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(99\)00004-4](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(99)00004-4)
11. S.A. Lee, K.H. Choo, C.H. Lee, I.H. Lee, T. Hyeon, W. Choi, H.H. Kwon, *Ind. Eng. Chem. Res.* 40 (2001) 1712-1719 <https://doi.org/10.1021/ie000738p>
12. S. Rehman, R. Ullah, A.M. Butt, N.D. Gohar, *Journal of Hazardous Materials*, 170 (2009) 560-56 <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.05.064>
13. N.T.T. Trang, N.T. Nhiem, T.Q. Vinh, N.K. Hong, L.T.H. Nam, N.M. Tan, *Journal of Experimental Nanoscience* 11 (2016) 226-238 <https://doi.org/10.1080/17458080.2015.1053541>
14. J.Q. Wei, X.J. Chen, P.F. Wang, Y.B. Han, J.C. Xu, B. Hong, H.X. Jin, D.F. Jin, X.L. Peng, J. Li, Y.T. Yang, H.L. Ge, X.Q. Wan, *Chemical Physics* 510 (2018) 47-53 <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2018.05.012>
15. T.T. H. Trang, W. Samhaber, *Chemical Engineering Transactions* 47 (2016) 247-252 <https://doi.org/10.3303/CET1647042>
16. P. Cui, Y. Chen, G. Chen, *Ind. Eng. Chem. Res.* 50 (2011) 3947-3954 <https://doi.org/10.1021/ie100832q>
17. R.A. Damodar, S.J. You, *Sep. Purif. Technol.* 71 (2010) 44-49 <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2009.10.025>
18. R.W. Field, T.C. Arnot, A.B. Koltuniewicz, *Journal of Membrane Science* 169 (2000) 1-15 [https://doi.org/10.1016/S0376-7388\(99\)00321-X](https://doi.org/10.1016/S0376-7388(99)00321-X)
19. P.T.H. Quynh, N.T. Thao, T.T.H. Trang, N.T.T. Trang, P.D. Chinh, N.M. Tan, *Vietnam Journal of Catalysis and Adsorption*, 8-issue 2 (2019) 81-85
20. Q. Zhang, C. Li, T. Li, *Chemical Engineering Journal* 217 (2013) 407-413 <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.11.106>
21. Y. Zhao, Y. Zhang, W. Xing, N. Xu, *Desalination* 177(2005) 59-68. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2004.10.032>
22. N.M. Tan, S. Ripperger, *Proceeding of International Conference & Exhibition for Filtration and Separation Technology, Germany* (2005) 536-545
23. S. S. Chin, T.M. Lim, K. Chiang, A.G. Fane, *Chem. Eng. J.* 130 (2007) 53-63 <https://doi.org/10.1016/j.cej.2006.11.008>

24. P.D. Dung, F. Babick, N.M. Tan, B. Wessely, M. Stinz, Chemical Engineering Science 173 (2017) 242-252
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2017.07.043>
25. P.D. Dung, F. Babick, T.T.H. Trang, N.M. Tan, W.Samhaber, M. Stinz, Chemical Engineering Science 191 (2018) 332-342
<https://doi.org/10.1016/j.ces.2018.06.062>