

# XỬ LÝ NƯỚC THẢI DỆT NHUỘM BẰNG KỸ THUẬT LỌC NANO

Nguyễn Xuân Hoàng<sup>1</sup> và Lê Hoàng Việt<sup>1</sup>

## ABSTRACT

*Nanofiltration (NF) has become a widely accepted process not only for producing drinking water but also for recovering wastewater in industrial processes or removing pollutants from industrial wastewater effluent. In the textile industry, the treatment of various dye baths with NF at room temperature have already been studied and was found feasible at lab-scale and also pilot scale. The aim of this study was to investigate the capacity of textile wastewater effluent treatment of two nanofiltration DS5DL, DS5DK in a temperature range from 20°C to 70°C for both synthesis dye and real dye bath. The performance of the NF membranes was evaluated by measuring the water flux, salt and colour rejection. A membrane damage was observed for the membranes DS5DL at high temperature (>50°C) and this was eliminated from the next experiment series. The permeate quality of NF membrane DS5DK was satisfactory enough to recycle these effluents in reactive dyeing at elevated temperature (above 50°C) for water and energy savings. Moreover, the fouling effect at higher temperature (>50°C) on NF membrane increased the Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and colour rejection slightly and the plasticizing or swelling effect on water flux and retention of salt and color were also observed. There was a correlation between the results of experiments with synthetic solution and with real wastewater.*

**Keywords:** Dye bath, industrial wastewater, nanofiltration, membrane

**Title:** Treatment of dye-baths from textile industry by nano-filtration

## TÓM TẮT

Kỹ thuật lọc nano (NF) đã được chấp nhận rộng rãi không chỉ trong sản xuất nước uống mà còn sử dụng để xử lý nước thải công nghiệp hoặc trong các ứng dụng tái sử dụng nước thải cho các quá trình công nghiệp. Các nghiên cứu ứng dụng NF trong xử lý nước thải công nghiệp dệt nhuộm ở nhiệt độ phòng đã tiến hành và đã chứng tỏ được hiệu quả của nó cả ở qui mô phòng thí nghiệm hay trên mô hình. Mục tiêu của nghiên cứu này tập trung vào khả năng xử lý nước thải công nghiệp dệt nhuộm của hai loại màng lọc Desal 5 DL, Desal 5 DK ở nhiệt độ từ 20 – 70°C với cả hai loại nước dệt nhuộm ở phòng thí nghiệm và nước thải thực tế. Hiệu suất xử lý của màng lọc được đánh giá qua cường độ lọc, khả năng loại bỏ muối và màu. Có sự tổn thương màng lọc xuất hiện ở NF DS5DL ở nhiệt độ cao (>50°C), vì thế màng lọc này bị loại bỏ trong loạt thí nghiệm kế tiếp. Chất lượng nước lọc đảm bảo cho tái sử dụng ở nhiệt độ tương đối cao (>50°C) để tiết kiệm nước và năng lượng. Ngoài ra, ảnh hưởng của cặn bám làm tăng một ít hiệu quả loại bỏ muối và màu ở nhiệt độ cao (trên 50°C), đồng thời sự giãn nở bề mặt màng lọc cũng ảnh hưởng đến cường độ và hiệu suất lọc muối và màu. Thí nghiệm cũng cho thấy giữa kết quả xử lý cho nước dệt ở phòng thí nghiệm và nước thải thực tế có mối tương quan với nhau.

**Từ khóa:** Nước dệt nhuộm, nước thải công nghiệp, lọc nano, màng lọc

## 1 TỔNG QUAN

NF đã và đang được ứng dụng rộng rãi trong các lĩnh vực làm sạch nước uống và cả trong công nghiệp xử lý nước thải như làm mềm nước, loại bỏ chất ô nhiễm hữu

<sup>1</sup> Khoa Môi trường và Tài nguyên Thiên nhiên, Trường Đại học Cần Thơ

cơ, các ion đơn hóa trị và đa hóa trị,... NF ngày càng có khả năng ứng dụng cho nhiều lĩnh vực công nghiệp, đặc biệt là công nghiệp dệt nhuộm để xử lý và tái sử dụng nước thải. Kỹ thuật lọc màng cho nước thải dệt nhuộm đã bắt đầu từ thập niên 1970, với các loại màng siêu lọc (ultrafiltration), màng vi lọc (microfiltration) và thẩm thấu ngược. Tuy vậy, các nghiên cứu lọc nano trong ngành này chỉ mới bắt đầu thực hiện từ những năm 1990, để loại bỏ một số ion và các hợp chất hữu cơ trong nước nhuộm. Với các đặc trưng sử dụng nhiều nước cùng lượng lớn hóa chất như bột giặt, chất tẩy, cặn, dầu, sáp (hồ) và chất tẩy trắng; vì thế, nước thải từ công nghiệp dệt nhuộm luôn chứa hóa chất hữu cơ, vô cơ, COD nồng độ cao và đậm màu đồng thời các công đoạn nhuộm, rửa sơ cấp và thứ cấp sản sinh ra nhiều nước thải nhất. Do đó, nếu có công nghệ xử lý nước đảm bảo chất lượng để tái sử dụng chúng trong qui trình sản xuất sẽ mang lại lợi ích tiết kiệm đáng kể (Koyuncu *et al.*, 2003; 2004).

Hơn nữa, nước nhuộm và nước nhuộm vải thường có nhiệt độ cao khoảng 90°C (Allègre *et al.*, 2006) hoặc cao hơn; đồng thời chứa nhiều loại hóa chất nên không thể xử lý trực tiếp bằng các biện pháp sinh học. Các ứng dụng NF để xử lý nước thải loại này ở nhiệt độ phòng đã được chứng minh với tính khả thi cao trong phòng thí nghiệm cũng như thực tiễn (Van der Bruggen *et al.*, 2001a). Nhiều nghiên cứu đã công bố kết quả ứng dụng NF để loại bỏ muối, tăng chất lượng nước lọc và tầm quan trọng của sự đóng cặn với thời gian lọc ngắn (Koyuncu *et al.*, 2002; Van der Bruggen *et al.*, 2001b), ảnh hưởng của pH, muối và nhiệt độ lên hiệu suất lọc, và đánh giá chi phí ở nhiệt độ cao (Toshinori *et al.*, 2000; Nilsson *et al.*, 2008), các hạn chế của NF và biện pháp đề phòng (Van der Bruggen *et al.*, 2008). Tuy vậy, kết quả nghiên cứu NF cho nước dệt nhuộm ở nhiệt độ cao vẫn còn rất hạn chế.

Các nhà sản xuất màng lọc thường đưa ra thông số chịu nhiệt lớn nhất mà màng lọc có thể áp dụng được; tuy nhiên, chưa chắc đó là cường độ chịu nhiệt của màng lọc đó (Mänttari *et al.*, 2002). Do đó, cần thiết phải có thêm các nghiên cứu về NF để loại bỏ muối, màu, các hợp chất hữu cơ và vô cơ ở nhiệt độ cao (trên 50°C), từ đó sử dụng lại nước cho quá trình sản xuất và tiết kiệm năng lượng đun nóng.

Thí nghiệm này nhằm nghiên cứu xem màng lọc nano có thể hoạt động ở nhiệt độ cao (trên 50°C), ảnh hưởng của nhiệt độ lên hiệu suất loại bỏ muối, màu và sự cố tắc nghẽn lọc như thế nào? Mục tiêu cuối cùng là kết hợp tiết kiệm nước và năng lượng thu được qua nước xử lý dung dịch nhuộm đạt tiêu chuẩn chất lượng ở nhiệt độ tương đối cao để tuần hoàn lại trong quá trình sản xuất.

## 2 PHẠM VI VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

### 2.1 Phạm vi nghiên cứu

Nghiên cứu được thực hiện trong phòng thí nghiệm với hai loại màng lọc nano DS5DL, DS5DK. Nước thải là loại dung dịch nhuộm pha chế ở phòng thí nghiệm và cả nước thải thực tế. Thí nghiệm được thực hiện ở nhiệt độ 20 – 70°C trong cả thiết bị xi lanh (cylinder) và thiết bị lọc dòng chéo (crossflow). Áp lực lọc được cố định ở áp suất 10 bar.

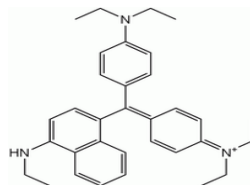
**2.2 Đặc tính của vật liệu thí nghiệm**

*Màng lọc:* Các màng lọc dùng trong thí nghiệm là hai loại màng lọc nano polymeric mỏng có trên thị trường có khả năng hoạt động ở nhiệt độ cao (bảng 1).

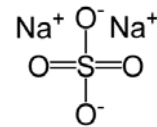
**Bảng 1: Đặc tính của hai loại màng lọc nano dùng trong thí nghiệm**

| Màng lọc   | Desal 5 DK  | Desal 5 DL  |
|--|-------------|-------------|
| Nhà sản xuất   | GE Osmonics | GE Osmonics |
| Vật liệu   | polyamide   | polyamide   |
| Trọng lượng phân tử giới hạn MWCO (Da)                             | 150-300     | 150-300     |
| Cường độ lọc (Lm <sup>-2</sup> h <sup>-1</sup> bar <sup>-1</sup> ) | 5.4         | 9.0         |
| Nhiệt độ tối đa (°C)   | 90          | 90          |
| Lỗ rỗng (nm)   | 0.47        | --          |
| Áp suất tối đa (bar)   | 15          | 40          |
| pH   | 2 - 11.5    | 2 - 11.5    |

*Nước thải:* Các thành phần cấu thành dung dịch nhuộm được pha trộn lẫn lộn vào dung dịch nước nhuộm nhằm đánh giá ảnh hưởng của từng thành phần này một cách độc lập. Cụ thể là chuẩn bị dung dịch nước nhuộm dựa theo công thức cấu tạo thực tế; sau đó, các chất phụ gia và muối được cho thêm vào dung dịch để tạo ra các nghiệm thức khác nhau. Hóa chất sử dụng để tạo ra dung dịch nhuộm axit là victoria blue (VB: C<sub>33</sub>H<sub>32</sub>ClN<sub>3</sub> – triarylmethane) và sodium sulphate (dạng kết tinh màu trắng - Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) (xem Hình 1) được pha chế độc lập hoặc kết hợp. Bước tiếp theo, nước nhuộm thực tế được sử dụng để kiểm tra kết quả của thí nghiệm với dung dịch nhuộm pha chế ở giai đoạn 1.



Victoria blue C<sub>33</sub>H<sub>32</sub>ClN<sub>3</sub> (triarylmethane)



Sodium sulfate

**Hình 1: Cấu trúc hóa học của các chất dùng pha chế dung dịch nhuộm**

Nhằm kiểm tra khả năng hoạt động của màng lọc ở nhiệt độ cao, loạt thí nghiệm đầu tiên được thực hiện lần lượt cho từng màng lọc với nước cất và dung dịch muối vô cơ (10 g/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) và màu (50 mg/L VB) - hữu cơ - trong cả thiết bị xi lanh và thiết bị lọc dòng chéo. Các thí nghiệm được tiến hành cho từng nghiệm thức theo cùng một qui trình. Kế tiếp, là loạt thí nghiệm với dung dịch hữu cơ nồng độ cao 3 g/L và dung dịch hỗn hợp phối trộn từ hai cấp nồng độ VB trên với muối nồng độ 10 g/L và cả nước thải thực tế (từ công ty dệt DESSO) ở nghiệm thức sau cùng. Thông số chi tiết được ghi trong bảng 2.

**Bảng 2: Các nghiệm thức và nồng độ các chất trong mỗi thí nghiệm**

| Nghiệm thức | Nồng độ các chất thành phần | Lọc xi lanh | Lọc dòng chéo |
|-------------|-----------------------------|-------------|---------------|
| F1(NC)      | Nước cất                    | x           | x             |
| F2(M)       | Dung dịch muối, 10 g/L NaCl | x           | x             |
| F3a(VB)     | Dung dịch nhuộm, 50 mg/L VB | x           | x             |
| F3b(VB)     | Dung dịch nhuộm, 3.0 g/L VB |             | x             |
| F4a(M+VB)   | 10 g/L NaCl và 50 mg/L VB   |             | x             |
| F4b(M+VB)   | 10 g/L NaCl và 3.0 g/L VB   |             | x             |
| F5(NT)      | Nước thải thực tế*          |             | x             |

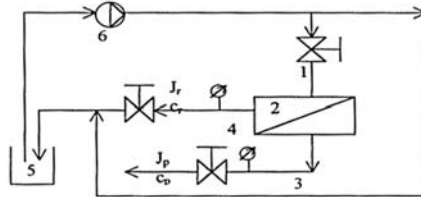
\*: mẫu nước thải từ nhà máy dệt DESSO (Bi)

**2.3 Phương pháp thí nghiệm**

*2.3.1 Quy trình thí nghiệm*

Ở giai đoạn đầu, màng lọc được kiểm tra qua thiết bị lọc xi lanh (LXL) có khuấy từ (Sterlitech™ HP4750 stirred cell) lần lượt với nước cất, dung dịch muối và dung dịch nhuộm. Màng lọc (diện tích 12.56 cm<sup>2</sup>) được chèn vào đáy xi lanh và được giữ chặt bởi đĩa thép đệm có lỗ rỗng và khuôn đáy. Dung dịch cần lọc được đổ vào thân của xi lanh (cao 22.4 cm, thể tích 300 ml) có lắp đặt cánh khuấy từ khuấy liên tục nhằm tránh cặn bám trên bề mặt màng lọc. Áp suất lọc cố định ở 10 bar, nhiệt độ có thể điều chỉnh tăng mỗi 10°C từ 20 – 70°C. Thể tích nước lọc đầu ra được đo bằng ống đo thủy tinh.

Các thí nghiệm tương tự được thực hiện với thiết bị lọc dòng chéo (LDC) Amafilter Test Rig PSS1TZ ở cùng điều kiện áp suất, nhiệt độ (Hình 2). Trong thí nghiệm này, cả hai dòng thấm qua (permeate) và dòng giữ lại (retentate) được tuần hoàn đến một thùng chứa 10 lít nhằm giữ cho nồng độ các chất ổn định và hạn chế thể tích nước nạp cần thiết (Schaep, 1999; Van der Bruggen *et al.*, 2001a). Dung dịch nạp (5) được bơm vào màng lọc bằng một bơm ba cấp (6). Quá trình lọc xảy ra trong bộ phận bằng thép không rỉ chịu áp gọi là buồng lọc (TZA 944) dạng dòng chéo (2). Màng lọc được chuẩn bị sẵn (đường kính 0.09 m, diện tích 0.004 m<sup>2</sup>) được đặt vào trong đĩa và khuôn của buồng lọc (2). Rãnh chữ nhật dưới đáy khuôn có đường kính thủy lực là 4.2 mm và chiều dài 293 cm. Nhiệt độ kiểm soát bằng bộ điều khiển tự động (OMRON E5AJ). Dòng thấm qua (3) được thu gom và đo bằng ống thủy tinh có chia vạch; chúng có thể được tuần hoàn về thùng chứa hoặc thải bỏ tùy theo thiết kế.



- 1: van nạp
- 2: buồng lọc
- 3: dòng thấm qua
- 4: dòng giữ lại
- 5: thùng chứa
- 6: bơm

**Hình 2:** Sơ đồ dòng quá trình lọc nano bằng thiết bị lọc dòng chéo

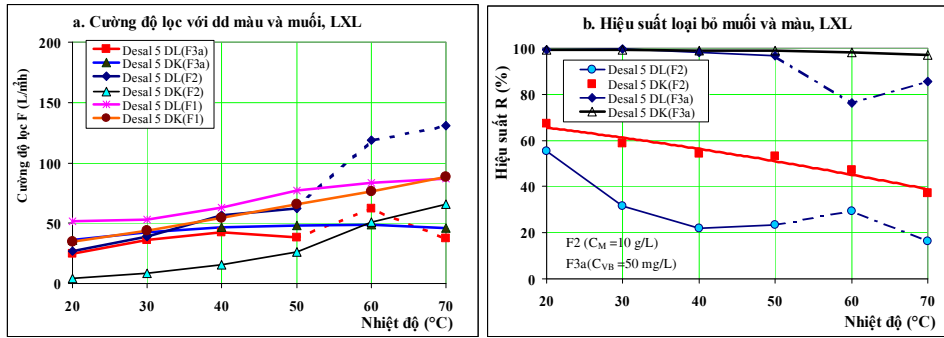
*2.3.2 Kỹ thuật phân tích*

Màu của mẫu nước được phân tích bằng thiết bị quang phổ Shimadzu UV-210A. Hiệu suất của màng lọc nano được đánh giá qua việc đo sự tắc nghẽn màng lọc với cường độ dòng thấm qua, khả năng loại bỏ muối và màu.

**3 KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN**

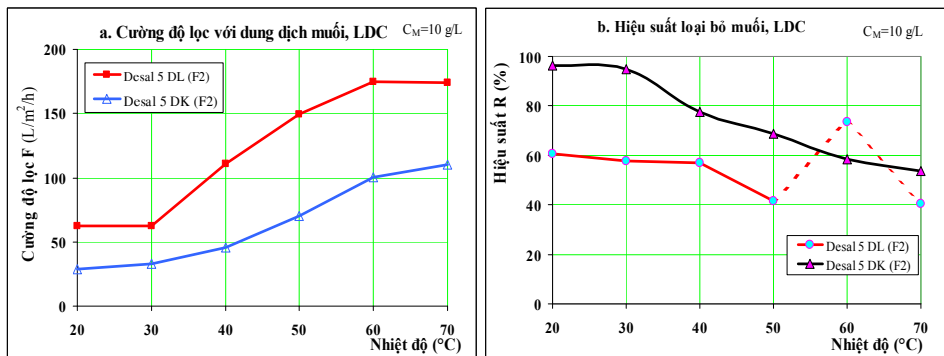
**3.1 Sự phụ thuộc của cường độ lọc vào nhiệt độ và thời gian**

*Khả năng thích ứng của màng lọc ở nhiệt độ cao*



Hình 3: Cường độ lọc (a) và hiệu suất lọc (b) trong LXL

Qua kết quả thí nghiệm kiểm tra ban đầu về khả năng thích ứng của màng lọc ở nhiệt độ cao với các nghiệm thức F1, F2 và F3a (chỉ thực hiện trong LXL), sự khác nhau giữa cường độ lọc và hiệu suất lọc được trình bày trong hình 3 đối với LXL và trong hình 4 đối với LDC.



Hình 4: Cường độ lọc (a) và hiệu suất lọc (b) trong LDC

Đối với cường độ lọc, các giá trị cường độ lọc với dung dịch muối và màu trong thí nghiệm LXL (Hình 3a) tăng khi nhiệt độ tăng; điều này cũng nhận thấy rõ ở thí nghiệm LDC (Hình 4a) đối với dung dịch muối. Các giá trị cường độ lọc đều có xu hướng tăng dần khi nhiệt độ tăng; Tuy nhiên, các giá trị cường độ lọc của dung dịch muối ở LDC lớn hơn ở LXL, có thể là do công suất ở LDC lớn hơn. Quan sát cường độ lọc ở nhiệt độ cao trong thí nghiệm LXL, ta thấy có sự xuất hiện các giá trị không ổn định ở nhiệt độ cao (60 và 70°C) đối với nghiệm thức F3a ở màng lọc DS5DL – đường nét đứt (Hình 3a). Các giá trị cường độ lọc tăng dần ở dải nhiệt độ từ 20 đến 50°C trong cả hai nghiệm thức với dung dịch muối (F2) và màu (F3a), đến nhiệt độ cao 60 – 70°C, thì có sự tăng đột biến các giá trị cường độ lọc đối với nghiệm thức với dung dịch muối F2. Các giá trị tăng bất thường này cho thấy khả năng cho nước qua màng lọc nhiều hơn so với xu hướng tăng của chúng, rất có thể có xuất hiện sự tổn thương màng lọc khi làm việc ở nhiệt độ cao.

Xét đến ảnh hưởng của nhiệt độ lên hiệu suất lọc, ta thấy xu hướng giảm của hiệu suất lọc khi nhiệt độ tăng đối với cả hai màng lọc. Tuy nhiên, một số giá trị tăng, giảm bất thường cũng xuất hiện ở nhiệt độ cao 60 – 70°C. Trên hình 3b, hiệu suất lọc muối của DS5DL đang xu hướng giảm nhanh từ 55-22% khi nhiệt độ tăng từ 20 - 40°C, chúng bất ngờ đổi hướng tăng ở 50°C (23%) và ở 60°C (29%) và lại

giảm thấp ở 70°C (17%). Ở LDC (hình 4b), hiệu suất lọc muối giảm rất ít từ 61-57% khi nhiệt độ tăng từ 20 - 40°C, chúng giảm ở 50°C (42%) nhưng lại tăng độ ngốt ở 60°C (74%) và giảm thấp ở 70°C (41%). Ngược lại với LXL (Hình 3b), hiệu suất lọc màu giảm rất ít từ 99 – 96,5% từ 20-50 °C; nhưng chúng đột ngột giảm đến 76% (ở 60°C) và tăng lên 85% (ở 70°C).

Sự tăng cường độ lọc đối với dung dịch màu cùng với hiệu suất lọc màu giảm ở nhiệt độ cao 60 – 70°C chỉ có thể giải thích bằng sự tổn thương màng lọc, do đó nó cho phép cường độ lọc qua nhiều hơn và làm giảm hiệu suất lọc. Nhưng đối với các giá trị bất thường trong thí nghiệm với dung dịch muối thì rất khó giải thích. Nhìn chung, các giá trị cường độ lọc và hiệu suất lọc của DS5DL đều không ổn định ở nhiệt độ cao hơn 50°C, từ đó có thể khẳng định rằng màng lọc này không thích hợp cho hoạt động ở nhiệt độ cao so với mục tiêu đã đưa; do đó, màng DS5DL bị loại bỏ trong các thí nghiệm tiếp theo. Qua đó, ta có thể khẳng định rằng các thông tin được cung cấp bởi nhà sản xuất chưa chắc chắn hoàn toàn đúng và cần được kiểm chứng trước khi sử dụng.

*Sự phụ thuộc vào thời gian*

**Bảng 3: Phần trăm sự giảm dòng thấm của DS5DK trong thiết bị lọc dòng chéo**

| Màng lọc | Thí nghiệm thức | T. gian (phút) | Sự sụt giảm dòng thấm (%) theo nhiệt độ (°C) |      |      |      |      |      |
|----------|-----------------|----------------|--|------|------|------|------|------|
|          |                 |                | 20   | 30   | 40   | 50   | 60   | 70   |
| DS5 DK   | F2= Muối 10 g/L | 15/30          | 0.00   | 0.00 | 0.00 | 1.99 | 1.68 | 5.48 |
|          |                 | 30/50          | 0.25   | 0.00 | 0.00 | 5.07 | 2.26 | 3.24 |
|          | F3a= 50mg/L VB  | 15/30          | 0.54   | 6.02 | 0.93 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
|          |                 | 30/50          | 0.84   | 2.91 | 0.77 | 0.00 | 0.00 | 0.00 |
|          | F3b= 3.0g/L VB  | 15/30          | 1.83   | 2.01 | 4.55 | 4.71 | 2.74 | 3.79 |
|          |                 | 30/50          | 0.57   | 0.00 | 6.26 | 5.81 | 5.81 | 2.36 |
|          | F4a= F2 + F3a   | 15/30          | 2.87   | 3.73 | 4.98 | 4.62 | 4.52 | 3.45 |
|          |                 | 30/50          | 7.22   | 5.98 | 7.83 | 4.79 | 5.48 | 1.78 |
|          | F4b= F2 + F3b   | 15/30          | 4.75   | 3.18 | 2.85 | 0.79 | 4.68 | 4.51 |
|          |                 | 30/50          | 5.51   | 5.18 | 2.28 | 0.26 | 5.38 | 3.56 |

*15/30: Sự sụt giảm dòng thấm ở phút 30 so với phút 15*

*30/50: Sự sụt giảm dòng thấm ở phút 50 so với phút 30*

Cũng với thí nghiệm trên, thời gian để cường độ lọc đạt trạng thái ổn định được theo dõi và xác định sau 10 phút vận hành hệ thống. Số liệu tính toán trong bảng 3 cho thấy mức độ sự sụt giảm dòng thấm trong thiết bị lọc dòng chéo tương ứng với kết quả quan sát trong lọc xi lanh. Đối với màng lọc DS5DK, cường độ lọc ổn định trong khoảng nhiệt độ từ 20 đến 40°C. Ở nhiệt độ cao hơn 50°C, sự sụt giảm dòng thấm xảy ra, nhưng ảnh hưởng không lớn, chỉ chiếm khoảng vài phần trăm.

Từ bảng số liệu này cho thấy sự sụt giảm cường độ dòng thấm theo thời gian không đáng kể trong tất cả các thí nghiệm thức (<10%). Ở thí nghiệm thức F3a (VB=50 mg/L) và F2(muối=10mg/L), sự sụt giảm dòng thấm thấp hơn so với các thí nghiệm thức còn lại. Sự sụt giảm cũng thể hiện ở thí nghiệm thức với dung dịch hỗn hợp F4a và F4b. Nhưng nhìn chung kết quả có sự phân bố không rõ ràng và không ổn định nên khó có thể kết luận về xu hướng và mức độ phụ thuộc của cường độ lọc vào thời gian. Qua dải số liệu ghi nhận, ta thấy cường độ lọc ở phút 30 và 50 ổn định hơn so với số liệu ghi nhận ở phút 15; do đó, thời điểm lấy mẫu, đo đạc và phân tích cũng được thực hiện ở hai thời điểm này.

Sự phụ thuộc vào nhiệt độ và độ nhớt

Cường độ lọc của màng nano được đo đạc ở nhiều cấp nhiệt độ khác nhau nên sự ảnh hưởng của độ nhớt dung dịch cũng cần được xét đến trong tính toán. Sự ảnh hưởng của nhiệt độ lên độ nhớt được tính theo công thức của Weast (1982), nhiệt độ từ 20 – 100°C:

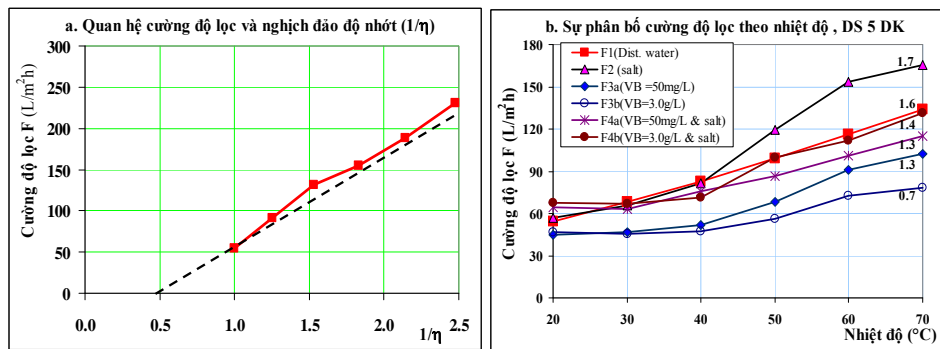
$$\text{Log} \frac{\eta}{\eta_{20}} = \frac{1.3272 (20 - T) - 0.001053 (T - 20)^2}{T + 105}$$

trong đó:  $\eta$ : độ nhớt ở 20°C;  $\eta$ : là độ nhớt ở nhiệt độ T  
T: nhiệt độ (°C)

Độ nhớt được tính toán như trong bảng 4 cho thí nghiệm với nước cất (F1).

**Bảng 4:** Cường độ lọc (L/m<sup>2</sup>h) ở các cấp nhiệt độ thí nghiệm và độ nhớt

| Nhiệt độ (°C)                     | 20    | 30     | 40     | 50     | 60     | 70     |
|-----------------------------------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| $\eta$                            | 1.002 | 0.7975 | 0.6529 | 0.5468 | 0.4665 | 0.4042 |
| 1/ $\eta$                         | 0.998 | 1.254  | 1.532  | 1.829  | 2.144  | 2.474  |
| Cường độ lọc F <sub>DS 5 DK</sub> | 54.09 | 91.53  | 131.42 | 154.57 | 188.49 | 231.27 |
| $\eta F_{DS 5 DK}$                | 54.2  | 73.0   | 85.8   | 84.5   | 87.9   | 93.5   |



**Hình 5:** Cường độ lọc hiệu chỉnh đối với màng lọc DS5DK

a. Ảnh hưởng của độ nhớt lên cường độ lọc b. Sự phân bố cường độ lọc theo nhiệt độ

Nếu tích số của cường độ lọc (y) và nghịch đảo độ nhớt (1/η) bằng hằng số (a) thì có thể khẳng định rằng chỉ có ảnh hưởng của độ nhớt lên cường độ lọc khi nhiệt độ tăng, nói khác đi là chúng có quan hệ  $y = ax$  (với x là nghịch đảo độ nhớt, y là cường độ lọc) và đường thẳng này đi qua gốc tọa độ. Ở trường hợp này, tích số của cường độ lọc và nghịch đảo độ nhớt không phải là hằng số (Hình 5a); khi độ nhớt giảm (hay nhiệt độ tăng) thì cường độ lọc tăng hơn mong đợi và đường quan hệ không đi qua gốc tọa độ. Có nghĩa là có tác nhân ảnh hưởng ngoài ảnh hưởng của riêng độ nhớt. Tác nhân này có thể là sự biến dạng của màng lọc: nhiệt độ tăng sẽ làm tăng bán kính trung bình của lỗ rỗng và làm thay đổi cấu trúc và hình thái của lớp màng polymer (Sharma *et al.*, 2003) hay còn gọi là sự biến dạng dẻo của màng lọc, bề mặt màng nano trở nên căng phồng (Duthie *et al.*, 2007) và có khả năng cho phép lưu lượng chất lỏng thấm qua nhiều hơn và vì thế làm tăng cường độ lọc.

**3.2 Sự phụ thuộc vào nồng độ chất hòa tan và sự tắc nghẽn lọc**

Trong các thí nghiệm có sự khác nhau của nồng độ các chất hòa tan F2, F3a, F3b, F4a và F4b, ta thấy cường độ lọc giảm rất rõ khi có sự hiện diện của muối và

của VB. Sự giảm cường độ lọc đối với dung dịch muối (F2) có thể giải thích bằng sự gia tăng áp suất thẩm thấu hoặc sự chướng ngại do các phân tử hữu cơ bám trên lỗ rỗng bề mặt màng lọc.

Từ kết quả hình 5b, ta thấy nồng độ của VB gần như ảnh hưởng không đáng kể lên cường độ lọc trong nghiệm thức với dung dịch hỗn hợp (F5a và F5b). Bên cạnh đó, độ dốc tương đối của các đường cong (ghi chú trên mỗi đường cong) biểu diễn sự phụ thuộc của nhiệt độ và nồng độ các chất hòa tan lên cường độ lọc. Đối với nghiệm thức F1 (nước cất) biểu diễn sự phụ thuộc của cường độ lọc vào nhiệt độ, độ dốc tương đối là 1.6; hầu hết các nghiệm thức còn lại cho độ dốc thấp hơn (ngoại trừ F2). Ta thấy rằng khi dung dịch chỉ chứa muối, độ dốc tương đối của đường cong F2 tăng (1.7), chứng tỏ sự hiện diện của muối có thể làm giảm sự ảnh hưởng của nhiệt độ lên cường độ lọc. Khi có sự hiện diện của chất hữu cơ F3a và F3b (độ dốc 0.7 và 1.3) hoặc cả hai F4a và F4b (độ dốc 1.3 và 1.4) đều cho độ dốc thấp hơn. Điều này nói lên rằng, nhiệt độ có ảnh hưởng ít hơn khi dung dịch lọc có nồng độ các chất hữu cơ/vô cơ hòa tan cao hơn. Do đó ta có thể khẳng định chắc chắn rằng có sự ảnh hưởng của dung dịch hữu cơ/vô cơ lên cường độ lọc. Điều này cũng đã được khẳng định bởi Schäfer *et al.* (1998) và Van der Bruggen, 2002.

#### *Sự tắc nghẽn màng lọc*

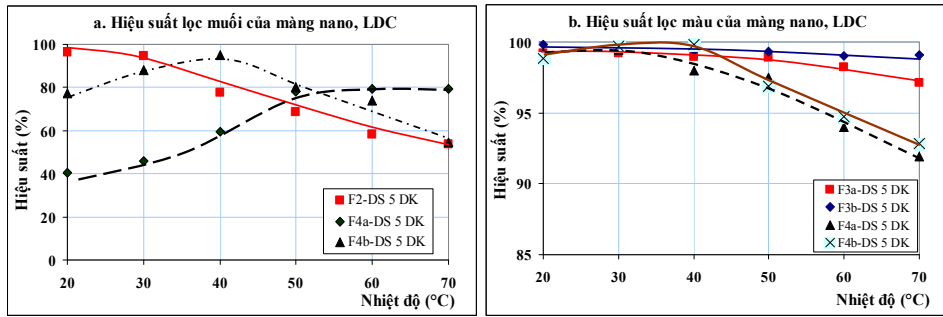
Đây là một yếu tố rất quan trọng có ảnh hưởng lớn đến hiệu suất của màng lọc. Thảo luận ở trên cho nghiệm thức F2 (muối) cho thấy dịch muối chắc chắn không ảnh hưởng đến sự tắc nghẽn màng lọc. Vì thế, sự tắc nghẽn dần màng lọc chỉ xét khi có sự hiện diện của chất hữu cơ với các nghiệm thức chỉ có VB F3a, F3b, F4a và F4b.

Ta thấy rằng, khi chỉ có sự hiện diện của VB, F3a và F3b, độ dốc tương ứng là 1.2 và 0.7 (Hình 5b). Độ dốc thấp khẳng định có sự ảnh hưởng của nồng độ chất hữu cơ lên cường độ lọc; nồng độ của VB càng cao, sự ảnh hưởng càng lớn. Điều này có thể giải thích bằng sự hấp phụ của VB lên bề mặt của màng lọc làm cản trở sự vận chuyển của chất lỏng do đó làm giảm dòng thấm qua màng nano. Ở nghiệm thức với hỗn hợp chất hữu cơ và vô cơ, F4a và F4b, đường cong biểu diễn cường độ lọc gần trùng nhau. Từ đó cho thấy sự hiện diện của muối làm giảm ảnh hưởng của sự hấp phụ chất hữu cơ lên bề mặt màng lọc và làm tăng cường độ lọc. Nhìn chung, các giá trị cường độ lọc giảm dần khi tăng nồng độ chất hữu cơ và xuất hiện sự sụt giảm hay suy giảm cường độ lọc nhưng chưa xảy ra sự tắc nghẽn lọc.

### **3.3 Hiệu suất lọc muối và màu (thuốc nhuộm)**

Hiệu suất loại bỏ muối và màu là một yếu tố quan trọng của việc xử lý dung dịch nhuộm. Biểu đồ hiệu suất lọc muối ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) và màu (VB) cho màng lọc DS5DK được biểu thị trong hình 6 với các nghiệm thức chứa muối, màu hoặc cả hai.





Hình 6: Hiệu suất lọc muối và màu của màng lọc DS5DK

*Hiệu suất lọc muối*

Trên hình 6a, đường cong hiệu suất lọc muối trong nghiệm thức F2 (10 g/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) giảm khi nhiệt độ tăng, điều đó một lần nữa khẳng định ghi nhận của Nilsson *et al.* (2006) rằng hiệu suất lọc muối phụ thuộc vào nhiệt độ. Nó có thể được giải thích bởi sự mềm hóa (giãn nở) màng lọc ở nhiệt độ cao làm tăng dòng thấm dẫn đến hiệu suất lọc muối giảm.

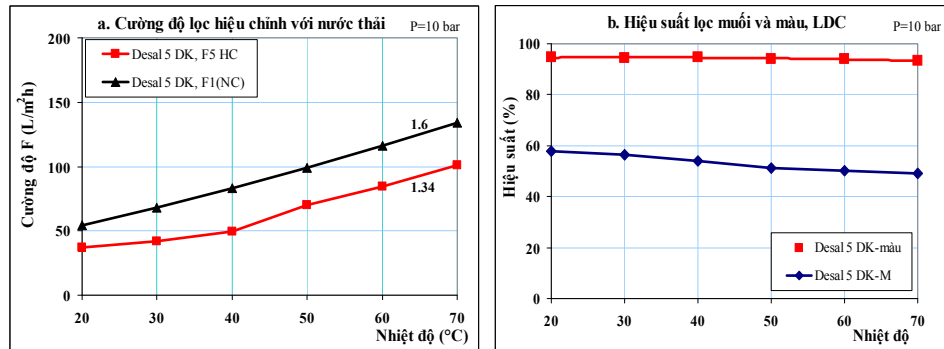
Khi có sự hiện diện của muối trong dung dịch nhuộm, F4a và F4b, đường cong biểu diễn hiệu suất lọc rất khác nhau. Ở nhiệt độ nhỏ hơn 45°C, khi nồng độ VB thấp (50 mg/L) thì hiệu suất lọc muối thấp, khi nồng độ VB cao (3 g/L) thì hiệu suất lọc muối cao hơn; còn ở nhiệt độ cao hơn 45°C thì hoàn toàn ngược lại. Qua đó ta thấy, khi có sự hiện diện của thuốc nhuộm (VB) thì hiệu suất lọc muối giảm. Hiệu suất lọc muối tăng khi nhiệt độ tăng (< 45°C), đó là do các phân tử hữu cơ bám vào bề mặt của màng lọc làm giảm kích thước của lỗ rỗng. Sự ảnh hưởng giãn nở màng lọc cũng xảy ra đồng thời, nhưng ở nhiệt độ này, thì sự hút bám của chất hữu cơ mạnh hơn nên kích thước của lỗ rỗng suy giảm lớn hơn và vì thế làm tăng hiệu suất lọc muối. Ở nhiệt độ cao (>50°C), sự giãn nở do biến dạng hình thái lớn hơn nên làm cho khả năng thấm cao hơn; do đó làm giảm hiệu suất loại bỏ muối. Điều này dễ dàng nhận biết ở nghiệm thức có nồng độ VB cao (3g/L). Như vậy có thể kết luận rằng khi có sự hiện diện của thuốc nhuộm thì hiệu suất lọc muối giảm, điều đó trái ngược với kết luận công bố bởi nghiên cứu của Jiraratananon *et al.* (2000) rằng hiệu suất lọc muối tăng khi có sự hiện diện của thuốc nhuộm.

*Hiệu suất lọc màu*

Theo biểu đồ hình 6b ta thấy, hiệu suất lọc màu cao nhất (>98%) ở nhiệt độ 20 - 30°C, sau đó giảm dần khi nhiệt độ tăng. Khi chỉ có thuốc nhuộm trong dung dịch, cả hai nghiệm thức F3a và F3b, hiệu suất loại bỏ màu không khác nhau nhiều và lớn hơn 97%. Với dung dịch có nồng độ VB cao (3g/L), hiệu suất loại bỏ màu lớn hơn. Điều này có thể giải thích bằng sự hút bám chất hữu cơ lên bề mặt của màng lọc làm cho lỗ rỗng của màng hẹp và khả năng thấm giảm và vì thế hiệu suất loại bỏ màu tăng. Ở nghiệm thức F4a và F4b, khi có sự hiện diện của muối trong dung dịch, sự cộng hưởng của áp suất thẩm thấu và độ phân cực của dung dịch làm cho cường độ lọc suy giảm (Jiraratananon *et al.*, 2000) và vì thế làm tăng hiệu suất lọc màu ở nhiệt độ thấp 20 - 40°C. Ở nhiệt độ cao hơn, sự giãn nở của cấu trúc màng lọc như đã thảo luận cùng với sự cộng hưởng ảnh hưởng của muối trong dung dịch sẽ làm tăng cường độ lọc đáng kể và vì thế làm giảm hiệu suất lọc màu.

### 3.4 Thí nghiệm với nước thải thực tế

Đối với nước thải thực tế, cường độ lọc và hiệu suất lọc màu và muối được ghi nhận, tính toán và trình bày trong biểu đồ hình 7.



Hình 7: Cường độ và hiệu suất lọc của màng DS5DK với nước thải thực tế

Ở hình 7a ta thấy cường độ lọc của màng DS5DK với nước thải thực tế thấp hơn của nước cất; giá trị lần lượt là 32 L/m<sup>2</sup>h (20°C) và 90 L/m<sup>2</sup>h (70°C) đối với nước thải thực tế và 55 L/m<sup>2</sup>h (20 °C) và 135 L/m<sup>2</sup>h (70°C) đối với nước cất. Giá trị này tương ứng với độ sụt giảm dòng thấm 42% ở 20°C và 34% ở 70°C. Thêm vào đó, độ dốc tương đối của cường độ lọc đối với nước thải là 1.34, thấp hơn giá trị này đối với nước cất là 1.6 cho thấy rằng có ảnh hưởng của nhiệt độ lên sự tắc nghẽn dần màng lọc, nhiệt độ càng cao, ảnh hưởng này càng lớn. Do đó ta có thể kết luận rằng, cường độ lọc giảm do sự tắc nghẽn dần màng lọc và sự ảnh hưởng của nhiệt độ giảm là do yếu tố này.

#### Hiệu suất loại bỏ muối

Từ biểu đồ hình 7b, hiệu suất lọc muối của DS5DK giảm dần khi nhiệt độ tăng; hiệu suất loại bỏ muối khoảng 60% ở 20°C và giảm còn 50% ở 70°C. Điều này một lần nữa khẳng định rằng hiệu suất lọc muối phụ thuộc vào nhiệt độ. Do hiệu suất lọc muối thấp khoảng hơn 50%, giá trị này cũng tương ứng với hiệu suất lọc bỏ muối đối với dung dịch hỗn hợp muối và màu pha chế ở phòng thí nghiệm (dao động từ 40% - 80%).

#### Hiệu suất loại bỏ màu

Hiệu suất lọc màu của màng lọc nano là một nhân tố quan trọng của nghiên cứu này. Trên hình 7b, hiệu suất lọc màu lớn hơn 93% và tương đối ổn định và không phụ thuộc vào nhiệt độ. Với hiệu suất lọc tương đối cao này hoàn toàn có thể tuần hoàn nước cho mục đích tái sử dụng ở nhiệt độ cao (đến 70°C).

Với kết quả thu được ta thấy màng lọc nano DS5DK ít chịu ảnh hưởng của sự tắc nghẽn dần màng lọc trong thời gian nghiên cứu. Hiệu suất lọc muối tương đối thấp, hiệu suất lọc màu rất cao sẽ là một thuận lợi lớn trong việc tái sử dụng nước thải xử lý ở nhiệt độ cao (đến 70°C) thông qua việc giảm nguy cơ tắc lọc và tránh rửa cột lọc liên tục, tiết kiệm được một lượng muối đồng thời tiết kiệm năng lượng đun nóng nước đáng kể. Tuy nhiên, chất lượng nước cần được kiểm tra và kiểm soát trước khi đưa ứng dụng vào thực tế.

## 4 KẾT LUẬN VÀ KIẾN NGHỊ

### 4.1 KẾT LUẬN

Qua thí nghiệm lọc nano với dung dịch nhuộm ở phòng thí nghiệm và với nước thải thực tế chúng ta ghi nhận một số kết luận như sau:

- Cường độ lọc tăng khi nhiệt độ tăng (hoặc độ nhớt giảm) theo định luật Hagen-Poiseuille; nhưng ảnh hưởng của nhiệt độ thấp hơn ảnh hưởng của các chất hòa tan trong dung dịch. Khi nồng độ chất hữu cơ (VB) cao thì có hiện tượng suy giảm cường độ lọc, nhưng ở một chừng mực nào đó lại làm tăng hiệu quả loại bỏ màu.
- Ngoài sự ảnh hưởng của nhiệt độ lên cường độ và hiệu suất lọc, sự giãn nở hay trương phồng màng lọc nano cho phép chất lỏng thấm qua màng lọc nhiều hơn, kết quả làm giảm hiệu suất lọc muối và màu. Hơn nữa, sự hiện diện của muối NaCl trong dung dịch cũng làm tăng cường độ lọc và làm suy giảm hiệu suất lọc của màng.
- Có sự hấp phụ chất hữu cơ (VB) lên bề mặt màng lọc làm cản trở sự di chuyển của chất lỏng hay làm giảm dòng thấm qua màng nano nhưng chưa xảy ra hiện tượng tắc nghẽn lọc, đặc biệt là đối với dung dịch có nồng độ chất hữu cơ cao.
- Màng lọc nano DS5DL bị tổn thương và không thích hợp làm việc với nhiệt độ cao ( $\geq 50^{\circ}\text{C}$ ). Vì thế cần kiểm tra lại các thông số kỹ thuật cung cấp bởi nhà sản xuất.
- Nước thải thực tế cho hiệu suất loại bỏ màu cao và hiệu suất loại bỏ muối thấp sẽ là ưu thế cho mục đích tái sử dụng nước chứa muối và tiết kiệm đáng kể năng lượng (tái sử dụng nước ở  $60-70^{\circ}\text{C}$ ). Tuy nhiên cũng cần kiểm tra kỹ chất lượng của nước xử lý theo yêu cầu cụ thể của dây chuyền sản xuất.

### 4.2 KIẾN NGHỊ

- Điểm bất lợi lớn nhất của ứng dụng lọc nano là ảnh hưởng của sự biến dạng dẻo màng lọc và sự tắc lọc nếu thời gian vận hành dài. Do đó, cần có nghiên cứu ảnh hưởng của thời gian vận hành lên quá trình tắc nghẽn lọc và sự biến dạng màng lọc.
- Hỗn hợp nước dệt nhuộm khác nhau sẽ có độ nhớt khác nhau, vì vậy cũng cần có nghiên cứu ảnh hưởng của độ nhớt từng loại dung dịch lọc lên hiệu suất loại bỏ muối và màu.

## TÀI LIỆU THAM KHẢO

- Allègre, C., Molulin, P., Maisseu, M., and Charrbit, F., 2006. Treatment and reuse of reactive dyeing effluents. *J. Membr. Sci.*, 269:15.
- Duthie X., S. Kentish, C. Powell, K. Nagai, G. Qiao and G. Stevens, 2007. Operating temperature effects on the plasticization of polyimide gas separation membranes. *J. Membr. Sci.*, 294, 40-49.
- Jiraratananon R., A. Sungpet, P. Luangsowan, 2000. Performance evaluation of NF membranes for treatment of effluents containing reactive dye and salt. *Desalination* 130, 177-183.
- Koyuncu I., 2003. Influence of dyes, salts and auxiliary chemicals on nanofiltration of reactive dye baths: experimental observations and model verification, *Desalination* 154 (1), 79–88.

- Koyuncu I., D. Topacik, and E. Yuksel, 2004. Reuse of reactive dyehouse wastewater by NF: process water quality and economical implications, *Separ. Purif. Technol.*, 36: 77-78.
- Koyuncu I., D. Topacik, 2002. Effect of organic ion on the separation of salts by nanofiltration membranes. *J. Membr. Sci.*, 195((1)): p. 247-263.
- Mänttari M., A. Pihlajamäki, A. Kaipainen, M. Nystrom, 2002. Effect of temp. and membrane pre-treatment by pressure on the filtration properties of NF membranes, *Desalination* 145, 81-86.
- Mulder M., 1997. Basic principles of membrane technology. 2<sup>nd</sup> ed. Kluwer Academic Publishers.
- Nilsson M., F. Lipnizki, G. Trägårdh, and K. Östergren, 2008a. Performance, energy and cost evaluation of a NF plant operated at elevated temperatures. *J. Membr. Sci.*, 60: p.36-45.
- Nilsson M., Gun Trägårdh, and Karin Östergren 2008b The influence of pH, salt and temperature on nanofiltration performance. *J. Membr. Sci.*, 312: p. 97-106.
- Schaep J., 1999. Nanofiltration for the removal of ionic components from water. PhD thesis. Katholieke Universiteit Leuven, Heverlee, Belgium.
- Schäfer, A.I., Fane, A.G., Waite, T.D., 1998. Nanofiltration of Natural Organic Matter: Removal, Fouling and the Influence of Multivalent Ions, *Desalination* 118, 109-122.
- Sharma R. R. , Rachana Agrawal, Shankaraman Chellam, 2003. "Temperature effects on sieving characteristics of thin-film composite nanofiltration membranes: pore size distributions and transport parameters". *J. Membr. Sci.*, 223, 69–87.
- Toshinori T., S. Izumi, T. Yoshioka and M. Asaeda, 2000. Temperature effect on transport performance by inorganic nanofiltration membranes. *Journal of AIChE* 46 (3): p. 565-574.
- Van der Bruggen B., Daems B., Vandecasteele C., 2001a. Mechanisms of retention and flux decline for the NF of dye baths from the textile industry. *Separ. Purif. Technol.*, 22-23, 519-528.
- Van der Bruggen B., Daems B., Vandecasteele C., 2001b. Water reclamation in the textile industry: NF of dye bath for wool dyeing. *Ind. Engineering Chemistry Resource*. 40(18): p. 3973-3978.
- Van der Bruggen B., Braeken L., Vandecasteele C., 2002. Flux decline in nanofiltration due to adsorption of organic compounds. *Separation and purification technology*, 29 (1), 23-31.
- Van der Bruggen B., Mänttari M., Nyström M., 2008. Drawbacks of applying nanofiltration and How to avoid them: A review. *Separ. Purif. Technol.*, 63, 251-263.
- Weast R. C., 1982. CRC Handbook of Chemistry and Physics. CRC Press Inc., 62<sup>nd</sup> ed.