



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ: อิทธิพลของสารอนินทรีย์ต่อการอุดตันของเยื่อกรองแบบนาโน

Influence of Inorganic Scalants on Fouling of Nanofiltration Membrane

ดร. ชลอ จารุสุทธิรักษ์ และ คณะ

มิถุนายน 2548

รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ: อิทธิพลของสารอนินทรีย์ต่อการอุดตันของเยื่อกรองแบบนาโน

Influence of Inorganic Scalants on Fouling of Nanofiltration Membrane

คณะผู้วิจัย

1. ดร.ชลอ จารุสุทธิรักษ์

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าเจ้าคุณทหารลาดกระบัง

2. ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สุพัฒน์พงษ์ มัตราข

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี

3. ศาสตราจารย์ ดร. รัตนา จิระรัตนานนท์

ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้า ธนบุรี

สนับสนุนโดย

สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษาและสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานผลการวิจัยเป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

โครงการวิจัย: อิทธิพลของสารอนินทรีย์ต่อการอุดตันของเยื่อกรองแบบนาโน

บทคัดย่อ

สารอนินทรีย์มีอิทธิพลต่อการอุดตันของเยื่อกรองนาโน (NF) และการลดลงของฟลักซ์ของเพอร์มิเอทจากการทดสอบการกรองสารละลายที่มีสารอินทรีย์ธรรมชาติ (NOM) ความเข้มข้น 10 มิลลิกรัมต่อลิตร และสารอนินทรีย์ประเภทต่าง ๆ ผ่านเยื่อกรองแบบนาโน (NF) พบว่า ไอออนบวกประจุคู่ (Divalent Cation, Ca^{2+}) ของเกลือคลอไรด์ (Cl^-) ทำให้เพอร์มิเอทฟลักซ์ ลดลงมากกว่าไอออนบวกประจุเดี่ยว (Monovalent Cation, Na^+) โดยแบบจำลองทางคณิตศาสตร์แสดงถึงลักษณะการอุดตันที่สอดคล้องกับ Cake Formation Model ส่วนการลดลงของฟลักซ์อันเนื่องมาจากไอออนบวกประจุคู่ (Ca^{2+} และ Mg^{2+}) ของเกลือซัลเฟต (SO_4^{2-}) สอดคล้องกับ Pore Blocking Model สารอนินทรีย์ที่เกิดจากไอออนประจุลบแตกต่างกัน ได้แก่ คลอไรด์ ซัลเฟต คาร์บอเนต (CO_3^{2-}) และ ฟอสเฟต (PO_4^{3-}) ส่งผลต่อการลดลงของฟลักซ์แตกต่างกัน โดยพบว่าค่าฟลักซ์ที่ลดลงจากอิทธิพลของเกลือซัลเฟต คาร์บอเนต และฟอสเฟต สอดคล้องกับกลไกการอุดตันของ Pore Blocking Model ในขณะที่เกลือคลอไรด์ สอดคล้องกับ Cake Formation Model ทั้งนี้เนื่องมาจากความสามารถในการละลายที่แตกต่างกัน ไดอะแกรม pC-pH แสดงถึงโอกาสการเกิดตะกอนอนินทรีย์ (Inorganic scalants) ที่ทำให้เกิดการอุดตันบนผิวหรือในรูของเมมเบรน การพิสูจน์การอุดตันบนเยื่อกรองแบบนาโนด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR), Scanning Electron Microscope (SEM), Energy Dispersive Spectrometer (EDS) และ X-ray Diffractometer (XRD) แสดงถึงการสะสมตัวของสารอินทรีย์ทางธรรมชาติรวมทั้งตะกอนอนินทรีย์ ซึ่งส่งผลร่วมกันในการเกิดการอุดตันและลดลงของฟลักซ์

คำสำคัญ : การอุดตันของเยื่อกรอง, เกลืออนินทรีย์, ค่าฟลักซ์ของเพอร์มิเอท, ตะกอนอนินทรีย์, เยื่อกรองแบบนาโน, สารอินทรีย์ทางธรรมชาติ

Influence of Inorganic Scalants on Fouling of Nanofiltration Membrane

ABSTRACT

Inorganic scalants affects nanofiltration (NF) membrane fouling and permeate flux decline. Crossflow bench-scale filtration tests were conducted using solution containing 10-mg/L natural organic matter (NOM) and different types of inorganic compounds. The results showed that divalent cation (i.e. Ca^{2+}) of chloride salts caused greater flux decline than monovalent cation (i.e. Na^+). According to mathematic fouling models, the solution flux decline trends of both cations corresponded with cake formation model, especially at high ionic strength. Flux decline curve divalents (Ca^{2+} and Mg^{2+}) of sulfate salts related to pore blocking model. Different anions (i.e. chloride, carbonate, sulphate, and phosphate) exhibited different flux decline trends. Solution flux curve of carbonate, sulphate, and phosphate salts dominated pore blocking module, whereas that of chloride salt indicated cake formation model. Different mechanisms of fouling of these salts related to their solubility. The pC-pH diagram reflected the possibility inorganic scalant formation. Investigation of membrane foulants by different methods, including Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR), Scanning Electron Microscope (SEM), Energy Dispersive Spectrometer (EDS) and X-ray Diffractometer (XRD), indicated a deposition of NOM and inorganic scalants, on membrane surface, leading to membrane fouling and flux decline.

Keywords : Membrane fouling, Inorganic salts, Permeate flux, Inorganic scale, Nanofiltration membrane, Natural Organic Matter

EXECUTIVE SUMMARY

ระบบเยื่อกรองแบบนาโน (Nanofiltration membrane, NF) ถูกใช้ในระบบผลิตน้ำ โดยมีวัตถุประสงค์เพื่อปรับปรุงคุณภาพน้ำและใช้ในการกำจัดสารอินทรีย์ทางธรรมชาติ (Natural Organic Matters, NOM) ที่เป็นสารตั้งต้นของการเกิดสารที่เป็นผลพลอยได้ระหว่างกระบวนการฆ่าเชื้อโรค (Disinfection by-products, DBPs) ซึ่งพบว่าอาจเป็นสารก่อมะเร็ง ข้อเสียของการใช้ระบบเยื่อกรองแบบนาโนได้แก่การอุดตันเยื่อกรอง (Membrane fouling) นอกเหนือจาก NOM ที่มีผลต่อการอุดตันเยื่อกรองแล้ว ชนิดและปริมาณของสารอินทรีย์ที่มีอยู่ในน้ำมีอิทธิพลต่อการอุดตันด้วยเช่นกัน โดยในงานวิจัยนี้ ทำการศึกษาถึงอิทธิพลของสารอินทรีย์ที่มีต่อการอุดตันเยื่อกรองแบบนาโน

จากการวิจัย พบว่า ไอออนบวกประจุคู่ (Divalent Cation, Ca^{2+}) ของเกลือคลอไรด์ (Cl^-) ทำให้เพอร์มีเอทฟลักซ์ ลดลงมากกว่าไอออนบวกประจุเดี่ยว (Monovalent Cation, Na^+) โดยแบบจำลองทางคณิตศาสตร์แสดงถึงลักษณะการอุดตันที่สอดคล้องกับ Cake Formation Model ส่วนการลดลงของฟลักซ์อันเนื่องมาจากไอออนบวกประจุคู่ (Ca^{2+} และ Mg^{2+}) ของเกลือซัลเฟต (SO_4^{2-}) สอดคล้องกับ Pore Blocking Model สารอินทรีย์ที่เกิดจากไอออนประจุลบแตกต่างกัน ได้แก่ คลอไรด์ ซัลเฟต คาร์บอเนต (CO_3^{2-}) และ ฟอสเฟต (PO_4^{3-}) ส่งผลต่อการลดลงของฟลักซ์แตกต่างกัน โดยพบว่าค่าฟลักซ์ที่ลดลงจากอิทธิพลของเกลือซัลเฟต คาร์บอเนต และฟอสเฟต สอดคล้องกับกลไกการอุดตันของ Pore Blocking Model ในขณะที่เกลือคลอไรด์สอดคล้องกับ Cake Formation Model ทั้งนี้เนื่องมาจากความสามารถในการละลายที่แตกต่างกัน ไดอะแกรม pC-pH แสดงถึงโอกาสการเกิดตะกอนอนินทรีย์ (Inorganic scalants) ที่ทำให้เกิดการอุดตันบนผิวหรือในรูของเมมเบรน การพิสูจน์การอุดตันบนเยื่อกรองแบบนาโนด้วยเครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR), Scanning Electron Microscope (SEM), Energy Dispersive Spectrometer (EDS) และ X-ray Diffractometer (XRD) แสดงถึงการสะสมตัวของสารอินทรีย์ทางธรรมชาติรวมทั้งตะกอนอนินทรีย์ ซึ่งส่งผลร่วมกันในการเกิดการอุดตันและลดลงของฟลักซ์

การศึกษานี้ทำให้ทราบถึงปัญหาการอุดตันของระบบเยื่อกรองแบบนาโนจากผลของสารอินทรีย์และองค์ประกอบของสารอินทรีย์ เพื่อนำไปสู่แนวทางการแก้ปัญหาการอุดตันของระบบเยื่อกรอง นอกจากนี้ยังสามารถใช้เป็นแนวทางในการพัฒนาระบบการผลิตน้ำที่มีคุณภาพและมาตรฐานสูงขึ้น อันเป็นการพัฒนาคุณภาพชีวิตของผู้บริโภค

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยนี้ได้รับทุนอุดหนุนจากสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา และ สำนักงาน
กองทุนสนับสนุนการวิจัย คณะผู้วิจัยขอขอบคุณหน่วยงานดังกล่าวที่ให้การสนับสนุนทุนวิจัยตลอด
โครงการวิจัยนี้ จนได้จัดเป็นรูปเล่มรายงานฉบับสมบูรณ์ของงานวิจัยนี้

สารบัญ

เรื่อง	หน้า
บทคัดย่อ	ก
ABSTRACT	ข
EXECUTIVE SUMMARY	ค
กิตติกรรมประกาศ	ง
สารบัญ	จ
สารบัญตาราง	ช
สารบัญรูป	ฉ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา	1
1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	2
1.3 ขอบเขตของงานวิจัย	2
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
บทที่ 2 การทบทวนเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	5
2.1 การกรองผ่านเยื่อกรอง (Membrane filtration)	5
2.2 กระบวนการกรองแบบนาโน (Nanofiltration Process)	7
2.3 กลไกการอุดตันเยื่อกรอง (Fouling Mechanisms)	7
2.3.1 ปรากฏการณ์คอนเซนเตรชันโพลาไรเซชัน (Concentration Polarization, CP)	7
2.3.2 การเกิดชั้นเจล (Gel layer)	8
2.3.3 การเกิดชั้นเค้ก (Cake Formation)	9
2.3.4 การอุดตันรูพรุน (Pore Blockage)	9
2.4 ปัจจัยที่มีผลต่อการอุดตันของเยื่อกรอง	9
2.4.1 คุณลักษณะของเยื่อกรอง	10
2.4.2 ขนาดน้ำหนักโมเลกุล (Molecular Weight)	11
2.4.3 ความเข้มข้นของสารละลาย (Concentration)	11
2.4.4 ความแรงของประจุ (Ionic Strength)	11
2.4.5 อุณหภูมิและ พีเอช (Temperature and pH)	12

2.4.6 สภาพการทำงาน (Operating Conditions)	12
2.5 กลไกการกำจัดสารอินทรีย์โดยเยื่อกรองแบบนาโน	12
2.5.1 กลไกการคัดแยกโดยใช้ขนาด (Size Exclusion)	12
2.5.2 ความแตกต่างของประจุ (Charge Interaction)	12
2.6 แบบจำลองทางคณิตศาสตร์สำหรับเยื่อกรอง	13
2.6.1 อัตราการไหลของกระบวนการออสโมซิสผันกลับ	13
2.6.2 การกรองสารอินทรีย์ทางธรรมชาติด้วยเยื่อกรองแบบนาโน	13
2.6.3 อัตราส่วนระหว่างอัตราการไหลและการเคลื่อนที่กลับของโมเลกุล	14
2.6.4 แบบจำลองการอุดตันของระบบเยื่อกรองแบบนาโน	16
2.6.5 แบบจำลองความต้านทานของการอุดตันแบบอนุกรม	17
2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	19
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	21
3.1 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย	21
3.2 สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้	23
3.3 การเก็บตัวอย่างน้ำและการเพิ่มความเข้มข้นของสารอินทรีย์ทางธรรมชาติ	24
3.4 การศึกษาการทำงานของระบบเยื่อกรองแบบนาโน	26
3.5 การศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการอุดตันของเยื่อกรองแบบนาโน	30
3.6 การวิเคราะห์ตัวอย่าง	31
บทที่ 4 ผลการวิจัย	35
4.1 คุณลักษณะของน้ำตัวอย่าง	35
4.2 การทดสอบการทำงานของระบบเยื่อกรองแบบนาโน	36
4.2.1 การหาปริมาตรของระบบโดยการทดสอบแบบ Tracer	36
4.2.2 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าฟลักซ์และความดันของระบบ	40
4.2.3 การทดสอบความแม่นยำของระบบ (Reproducibility)	41
4.2.4 ความเข้มข้นของสารละลายอินทรีย์ที่มีผลต่อประสิทธิภาพของเยื่อกรองนาโน	42
4.3 การศึกษาปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อการอุดตันเยื่อกรองนาโน	46
4.3.1 ผลของไอออนประจุเดี่ยวและไอออนประจุคู่ต่อการลดลงของฟลักซ์	46
4.3.2 ผลของสารอนินทรีย์ประเภทต่าง ๆ ต่อการลดลงของฟลักซ์	49
4.3.3 ผลของชนิดไอออนประจุคู่ต่อการลดลงของฟลักซ์	55

4.4 การวิเคราะห์การดูดตันของเยื่อกรองแบบนาโน	59
4.4.1 ผลการทดสอบด้วย Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR)	59
4.4.2 ภาพถ่ายเยื่อกรองด้วย Scanning Electron Microscope (SEM)	61
4.4.3 การตรวจวิเคราะห์ด้วย Energy Dispersive Spectrometer (EDS)	62
4.4.4 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer	64
4.5 การศึกษาด้วยแบบจำลองความต้านทานของการดูดตันแบบอนุกรม	65
 บทที่ 5 สรุปผลการทดลอง	 68
 เอกสารอ้างอิง	 70
 ภาคผนวก MANUSCRIPT (DRAFT)	 73

สารบัญตาราง

ตารางที่	ชื่อตาราง	หน้า
2.1	แบบจำลองการอุดตันของการกรองแบบ dead end และ crossflow operation	17
3.1	คุณสมบัติของระบบเยื่อกรองอาร์โอสำหรับแยกสารอินทรีย์ในน้ำธรรมชาติ	26
3.2	คุณสมบัติของเยื่อกรองแบบนาโนที่ใช้ในงานวิจัย	27
3.3	ตารางสรุปการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการอุดตันของเยื่อกรองแบบนาโน	30
3.4	พารามิเตอร์ที่ศึกษาและเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ตัวอย่างน้ำ	31
3.5	พารามิเตอร์ที่ใช้ในการศึกษาตัวอย่างเยื่อกรองแบบนาโน	32
4.1	คุณลักษณะของน้ำตัวอย่างที่ใช้ในการเพิ่มความเข้มข้นของสารอินทรีย์ทางธรรมชาติ	35
4.2	ผลการทดสอบการกักกันสารอินทรีย์โดยเยื่อกรองแบบนาโน	45
4.3	การจำลองทางคณิตศาสตร์ของกลไกการอุดตันระหว่างไอออนประจุเดี่ยวและไอออนประจุคู่ 48	
4.4	ผลการจำลองทางคณิตศาสตร์ของกลไกการอุดตันของสารอนินทรีย์ (I.S. = 0.01 M)	51
4.5	ผลการจำลองทางคณิตศาสตร์ของกลไกการอุดตันของสารอนินทรีย์ (I.S. = 0.05 M)	53
4.6	ผลการจำลองทางคณิตศาสตร์ระหว่างชนิดของไอออนประจุคู่	56

สารบัญรูป

รูปที่	ชื่อรูป	หน้า
2.1	หลักการของกระบวนการของเยื่อกรอง	5
2.2	มวลสมดุลในกระบวนการออสโมซิสผันกลับ	6
2.3	แผนภาพแสดงค่าความต้านทานแบบอนุกรมที่เกิดขึ้นจากการอุดตัน	18
3.1	ผังสรุปขั้นตอนการดำเนินการวิจัย	22
3.2	ภาพแสดงระบบเยื่อกรองแบบออสโมซิสผันกลับ	25
3.3	กระบวนการเพิ่มความเข้มข้นของสารอินทรีย์ทางธรรมชาติด้วยระบบเยื่อกรองแบบอาร์โอ	25
3.4	ภาพแสดงระบบเยื่อกรองแบบนาโน	28
3.5	ภาพแสดงการทำงานของระบบเยื่อกรองแบบนาโนชนิด Bench-scale crossflow	29
4.1	ผลกระทบของอัตราการไหลต่อความสัมพันธ์แบบกราฟ $F(t)$	38
4.2	ผลกระทบของอัตราการไหลต่อความสัมพันธ์แบบกราฟ $E(t)$	38
4.3	ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการกระจาย (d) กับอัตราการไหล	39
4.4	ความสัมพันธ์ระหว่างฟลักซ์กับความดันในการดำเนินระบบ	41
4.5	การทดสอบความแม่นยำของระบบเยื่อกรองแบบนาโน	42
4.6	ผลของความเข้มข้นของสารละลายอินทรีย์ต่อฟลักซ์ของเพอมีเอท	43
4.7	ความเข้มข้นของคาร์บอนไนรีเทนเทท	44
4.8	ผลของไอออนประจุเดี่ยวและไอออนประจุคู่ต่อการลดลงของฟลักซ์	47
4.9	ผลกระทบของไอออนประจุเดี่ยวและไอออนประจุคู่ต่อการกำจัดการนำไฟฟ้า	49
4.10	ผลของสารอนินทรีย์ประเภทต่าง ๆ ต่อการลดลงของฟลักซ์ ($I.S. = 0.01 M$)	50
4.11	ผลของสารอนินทรีย์ประเภทต่าง ๆ ต่อการลดลงของฟลักซ์ ($I.S. = 0.05 M$)	52
4.12	ผลของกำลังไอออนต่อค่าฟลักซ์ (J_v^*) จำแนกตามประเภทของสารอนินทรีย์	54
4.13	สปีชีส์ต่าง ๆ ของสารประกอบฟอสเฟตที่ส่งผลต่อการตกตะกอนบนผิวหน้าเยื่อกรอง	55
4.14	ผลของชนิดไอออนประจุคู่ต่อการลดลงของฟลักซ์	56
4.15	pC-pH ไดอะแกรมของขององค์ประกอบของสารอนินทรีย์แคลเซียมซัลเฟต	57
4.16	pC-pH ไดอะแกรมของขององค์ประกอบของสารอนินทรีย์แมกนีเซียมซัลเฟต	58
4.17	สเปกตรัม FTIR แสดงการเปรียบเทียบการเพิ่มความเข้มข้นของสารอินทรีย์ทางธรรมชาติต่อการเกิดการอุดตันของเยื่อกรองแบบนาโน	59
4.18	สเปกตรัม FTIR แสดงการเปรียบเทียบการทำความสะอาดเยื่อกรองแบบนาโน	60

4.19 ภาพถ่าย SEM แสดงการเปรียบเทียบการอุดต้นบนเยื่อกรองนาโนด้วยสารอินทรีย์ ทางธรรมชาติร่วมเกลืออนินทรีย์เป็นส่วนประกอบ (กำลังขยาย 5,000 เท่า)	61
4.20 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง EDS แสดงการสะสมตัวของธาตุบนเยื่อกรองแบบนาโน	63
4.21 ผลการทดสอบด้วยเครื่อง XRD แสดงถึงการตกผลึกของสารบนเยื่อกรองแบบนาโน	64
4.22 ความต้านทานของการอุดต้นรูปแบบต่างๆ เมื่อเพิ่มความเข้มข้นสารอินทรีย์ทางธรรมชาติ	65
4.23 ความต้านทานของการอุดต้นเปรียบเทียบระหว่างสารละลายที่มีโซเดียมคลอไรด์และ แคลเซียมคลอไรด์	66
4.24 ความต้านทานของการอุดต้นเปรียบเทียบระหว่างสารละลายที่มีแคลเซียมคลอไรด์ แคลเซียมคาร์บอเนต แคลเซียมซัลเฟต และแคลเซียมฟอสเฟต	67

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญของปัญหา

ปัจจุบันการใช้ระบบเยื่อกรอง (Membrane Filtration) ในการพัฒนาคุณภาพน้ำกำลังได้รับความนิยมเป็นอย่างมาก เนื่องจากระบบดังกล่าว สามารถผลิตน้ำที่มีคุณภาพได้ในปริมาณสูง ซึ่งสอดคล้องกับการยกระดับมาตรฐานคุณภาพน้ำดื่ม น้ำใช้ในอนาคตรวมทั้งแนวโน้มการนำน้ำกลับมาใช้ใหม่ (Water Reclamation) เพื่อแก้ไขปัญหาการขาดแคลนน้ำ กระบวนการกรองแบบนาโน (Nanofiltration process, NF) เป็นกระบวนการที่ใช้สำหรับแยกสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ เช่น น้ำตาล กรดอินทรีย์ รวมทั้ง สารอินทรีย์ทางธรรมชาติ (Natural organic matters, NOM) เป็นต้น นอกจากนี้ยังสามารถกรองจุลินทรีย์ได้ถึงระดับไวรัสซึ่งเป็นจุลินทรีย์ที่มีขนาดเล็กที่สุด เป็นการควบคุมปัญหาการแพร่ของเชื้อโรคทางน้ำประปาได้อีกวิธีหนึ่งแทนการใช้สารเคมี เนื่องจากการใช้สารเคมี เช่น คลอรีน สำหรับการฆ่าเชื้อโรค ในขณะที่มีสารอินทรีย์อยู่ในน้ำ อาจทำให้เกิดสารที่เป็นผลพลอยได้จากกระบวนการฆ่าเชื้อโรค (Disinfection By-Products, DBPs) เช่น ไตรฮาโลมีเทน (Trihalomethane, THMs) และกรดฮาโลอะซิติก (Haloacetic acids, HAAs) ขึ้นได้ โดยสำนักงานพิทักษ์สิ่งแวดล้อมแห่งสหรัฐอเมริกา (U.S.EPA) พบว่าสารดังกล่าวอาจมีส่วนที่ก่อให้เกิดโรคมะเร็ง (Carcinogens) การใช้เยื่อกรองแบบนาโน (Nanofiltration membrane, NF) กำจัดสารอินทรีย์ทางธรรมชาติ (Natural organic matters, NOM) ที่มีอยู่ตามแหล่งน้ำธรรมชาติ จึงเป็นวิธีการหนึ่งในการป้องกันการเกิดสาร DBPs ดังกล่าว นอกจากนี้ยังพบว่าระบบเยื่อกรองแบบนาโนมีความเหมาะสมในการปรับปรุงคุณภาพน้ำเพื่ออุปโภคบริโภคเนื่องจากสามารถกรองสารอินทรีย์ได้อย่างมีประสิทธิภาพ และต้นทุนของเยื่อกรองระบบนาโนยังสามารถที่จะปล่อยให้แร่ธาตุบางส่วนผ่านออกมาได้ (มันสิน ตันทุพลเวศน์, 2539 ; รัตนา จิระรัตนานนท์, 2543) จากการศึกษาที่ผ่านมา พบว่าระบบเยื่อกรองแบบนาโนสามารถกำจัดสารอินทรีย์คาร์บอนทั้งหมด (Total organic carbon, TOC) ประมาณ 90-95% กำจัดสารที่ก่อให้เกิดมะเร็ง เช่น ไตรฮาโลมีเทน ประมาณ 91-98% กำจัดความกระด้างที่มีองค์ประกอบของแคลเซียมกับแมกนีเซียมประมาณ 85-95% รวมทั้งกำจัดไอออนที่มีประจุเดียวได้ประมาณ 70% (Watson and Hornburg, 1989 ; Duranceau et al. 1992 ; Escobar and Randall, 1999)

ปัญหาการอุดตันบนผิวของระบบเยื่อกรองแบบนาโนนับเป็นปัญหาที่สำคัญ ซึ่งส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพการทำงานของระบบ การเพิ่มค่าใช้จ่ายในการดำเนินงาน การลดปริมาณการผลิตของระบบ รวมทั้งการลดระยะเวลาการใช้งานของระบบ การอุดตันเยื่อกรอง (Membrane fouling) สามารถเกิดขึ้นได้หลายรูปแบบ ได้แก่ การเกิดปรากฏการณ์คอนเซนเตรชันโพลาไรเซชัน (Concentration Polarization) การเกิดชั้นเจล (Gel layer) การเกิดชั้นเค้ก (Cake formation) การเกิด

ตะกรัน (Scale formation) รวมทั้งการเกิดการอุดตันจากการเจริญเติบโตของจุลินทรีย์ (Biofouling) จากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่า NOM เป็นสาเหตุสำคัญอย่างหนึ่งของการอุดตันบนเยื่อกรอง NF โดย NOM ทำให้เกิดการอุดตันในรูปแบบของการเกิดชั้นเจลและการเกิดชั้นเค้ก (Collins *et al.* 1985 ; Kaiya *et al.* 1996 ; Schafer *et al.* 1998) อย่างไรก็ตามยังมีสาเหตุอีกหลายประการ นอกเหนือจาก NOM ที่สามารถทำให้เกิดการอุดตันเยื่อกรอง NF เช่น ประเภทและคุณสมบัติของเยื่อกรอง คุณสมบัติของน้ำ รวมทั้งวิธีการเดินระบบ เป็นต้น เกลืออนินทรีย์ (Inorganic salts) ในน้ำตัวอย่างนับเป็นปัจจัยอีกประการหนึ่ง ที่ก่อให้เกิดการอุดตันเยื่อกรอง โดยสามารถเกิดการอุดตันได้ในหลายลักษณะ ได้แก่ การเกิดตะกรัน (Scalants) หรือ การทำหน้าที่เป็นสะพาน (Bridging effect) ระหว่างผิวเยื่อกรองและสารอนินทรีย์ ซึ่งล้วนแล้วแต่มีผลให้เกิดการลดประสิทธิภาพของการกรองทั้งสิ้น งานวิจัยด้านการอุดตันของเยื่อกรองโดยส่วนใหญ่มักศึกษาถึงผลของ NOM แต่การศึกษากลไกการอุดตันบนเยื่อกรองจากสารอนินทรีย์ประเภทต่าง ๆ ยังไม่มีการศึกษาแพร่หลายมากนัก งานวิจัยนี้จึงได้ดำเนินการขึ้นเพื่อศึกษาถึงอิทธิพลของสารอนินทรีย์ประเภทต่างๆ ต่อการอุดตันของเยื่อกรองแบบนาโน โดยศึกษาผลของสารอนินทรีย์ร่วมกับผลของ NOM สารอนินทรีย์ที่ทำการศึกษา ได้แก่ สารอนินทรีย์ประเภทต่าง ๆ ที่พบได้ตามแหล่งน้ำ เช่น แคลเซียม (Ca^{2+}) แมกนีเซียม (Mg^{2+}) คาร์บอเนต (CO_3^{2-}) ซัลเฟต (SO_4^{2-}) และ ฟอสเฟต (PO_4^{3-}) เป็นต้น ผลการวิจัยทำให้เข้าใจถึงกลไกการอุดตันเยื่อกรองแบบนาโนในกรณีที่มีสารอนินทรีย์และสารอนินทรีย์ในแหล่งน้ำ รวมทั้งการหาแนวทางแก้ไขปัญหการอุดตันของระบบเยื่อกรองอันจะนำไปสู่การเพิ่มประสิทธิภาพและพัฒนาระบบเยื่อกรองเพื่อ การพัฒนาและยกระดับมาตรฐานคุณภาพน้ำดื่ม น้ำใช้ของประเทศไทยในอนาคต การใช้ระบบเยื่อกรองในการผลิตน้ำที่มีคุณภาพสูง และการประยุกต์ใช้ในงานอื่น ๆ ทางด้านสิ่งแวดล้อมต่อไป

1.2. วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. ศึกษาผลของการอุดตันเยื่อกรองแบบนาโนอันเกิดจากสารอนินทรีย์ทางธรรมชาติและสารอนินทรีย์ประเภทต่าง ๆ ที่มีในแหล่งน้ำ
2. ศึกษากลไกการอุดตันของสารอนินทรีย์ในน้ำและปัจจัยที่มีผลต่อการอุดตันของเยื่อกรองแบบนาโน
3. เพื่อพัฒนาแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ ที่สามารถอธิบายถึงปัจจัยต่างๆ ที่มีผลต่อการอุดตันของเยื่อกรองแบบนาโน

1.3 ขอบเขตของงานวิจัย

1. แหล่งน้ำดิบที่ใช้เป็นแหล่งน้ำดิบภายในมหาวิทยาลัยอุบลราชธานี จังหวัดอุบลราชธานี

2. การตรวจสอบคุณลักษณะของน้ำจากแหล่งน้ำดิบโดยหาค่าการดูดกลืนแสง (UV_{254 nm}) ค่าความเข้มข้นของสารอินทรีย์คาร์บอนทั้งหมด (Total organic carbon) พีเอช ความกระด้าง ค่าของไอออนในสารละลาย
3. การแยกและเพิ่มความเข้มข้นของสารประกอบอินทรีย์ธรรมชาติ (NOM) โดยใช้ระบบเยื่อกรองแบบอาร์โอ (RO membrane)
4. การทดสอบการทำงานของระบบเยื่อกรองแบบนาโน ใช้น้ำที่มีสารอินทรีย์ธรรมชาติสูงที่ผ่านระบบแบบอาร์โอแล้ว มาทำการเจือจางและทดสอบ โดยควบคุมค่าความเข้มข้นของสารอินทรีย์ธรรมชาติ ค่าพีเอช ค่าความเข้มข้นของไอออนของสารละลาย และแปรค่าปริมาณและลักษณะของสารอนินทรีย์ประเภทต่าง ๆ ได้แก่ เช่น แคลเซียม (Ca^{2+}) แมกนีเซียม (Mg^{2+}) คาร์บอเนต (CO_3^{2-}) ซัลเฟต (SO_4^{2-}) และ ฟอสเฟต (PO_4^{3-})
5. การศึกษาประสิทธิภาพการทำงานของระบบเยื่อกรองใช้เยื่อกรองแบบนาโน การทดลองดำเนินการในระดับห้องปฏิบัติการ (Lab scale experiment)
6. ระบบเยื่อกรองแบบนาโนแบบแผ่น (Flat sheet) ใช้ทดสอบกับระบบ Bench-scale test cell ลักษณะการไหลของของเหลวเป็นแบบ Cross-flow
7. การทดสอบประสิทธิภาพของระบบเยื่อกรองแบบนาโนระหว่างทำการทดลอง ได้แก่ ผลของการกักกันสารอินทรีย์ (Organic rejection) และผลของการลดลงของอัตราการไหลต่อพื้นที่ผิวของเยื่อกรอง (Permeate flux) นอกจากนี้ยังหาประสิทธิภาพการฟื้นคืนของ flux (Flux recovery) ของเยื่อกรองทั้งก่อนและหลังการกรอง
8. ทำการศึกษาคุณลักษณะของสารอุดตันบนผิวเยื่อกรอง (Foulants) โดยการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ประเภทต่าง ๆ เช่น เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR) สำหรับวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสารที่เกิดการอุดตัน Scanning Electron Microscope (SEM) สำหรับภาพถ่ายการอุดตัน Energy Dispersive Spectrometer (EDS) สำหรับวิเคราะห์บนผิวเยื่อกรองและเครื่อง X-ray Diffractometer (XRD) สำหรับการวิเคราะห์ผลึกอินทรีย์

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. ทราบถึงปัญหาการกรองของระบบเยื่อกรอง จากผลของสารอินทรีย์และองค์ประกอบของสารอนินทรีย์ เพื่อนำไปสู่แนวทางการแก้ปัญหาการอุดตันของระบบเยื่อกรอง
2. พัฒนาระบบการผลิตน้ำที่มีคุณภาพและมาตรฐานสูงขึ้น โดยการทำจัดสารอินทรีย์ด้วยเยื่อกรองก่อนการเติมคลอรีน เพื่อลดสารที่อาจก่อให้เกิดมะเร็ง และเป็นการพัฒนาคุณภาพชีวิตของผูบริโภค

3. พัฒนาเทคนิคและวิธีการประยุกต์ใช้ระบบเยื่อกรองในการผลิตน้ำให้มีประสิทธิภาพมากยิ่งขึ้น โดยการวางแผนการผลิตตั้งแต่ระบบบำบัดขั้นต้นจนถึงขั้นสุดท้ายของการผลิตน้ำ เพื่อเพิ่มระยะเวลาของการใช้งานของระบบเยื่อกรอง

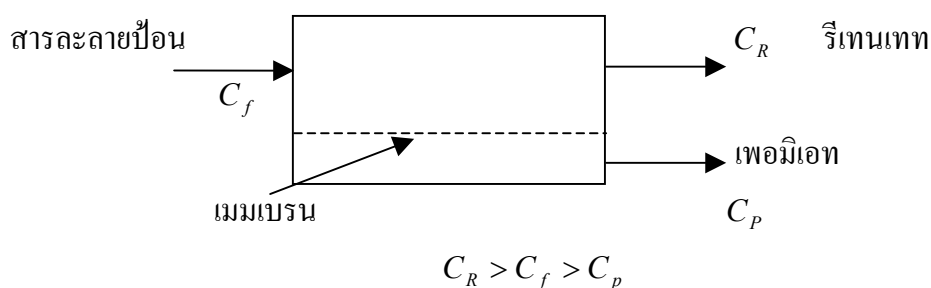
4. เป็นจุดเริ่มต้นในการประยุกต์ใช้ระบบเยื่อกรองในงานด้านการผลิตน้ำและการบำบัดน้ำเสีย รวมทั้งงานด้านสิ่งแวดล้อมด้านอื่นๆ ได้แก่ การใช้ระบบเยื่อกรองในการนำน้ำเสียที่ผ่านการบำบัดกลับมาใช้ใหม่ เป็นการลดปัญหาการขาดแคลนน้ำที่อาจเกิดขึ้นได้ในอนาคต

บทที่ 2

การทบทวนเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

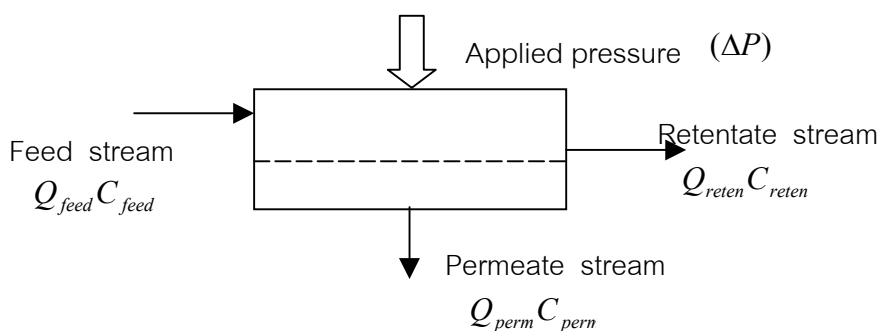
2.1 การกรองผ่านเยื่อกรอง (Membrane filtration)

การกรองผ่านเยื่อกรองอาศัยหลักการแพร่ โดยปกติตามหลักการของกระบวนการออสโมซิสสารละลายที่มีความเข้มข้นต่ำกว่า จะเกิดการแพร่กระจายมายังสารละลายที่มีความเข้มข้นสูงกว่า โดยที่น้ำหรือสารละลายที่มีความเข้มข้นน้อยกว่าสารละลายเกลือแร่ ดังนั้น ทิศทางการแพร่จะเกิดขึ้นไปทางด้านสารละลายเกลือแร่โดยการกระทำของแรงดันออสโมติก หากต้องการให้เกิดการแพร่มาทางน้ำหรือสารละลายที่มีความเข้มข้นน้อยกว่า เพื่อให้เกิดการบำบัดน้ำหรือสารละลายที่มีความเข้มข้นสูงจำเป็นต้องใช้แรงดันที่สูงกว่าแรงดันออสโมติก จะทำให้เกิดการย้อนกลับของทิศทาง ซึ่งกระบวนการนี้เรียกว่า กระบวนการออสโมติกผันกลับ (Reverse osmosis) และเมื่อนำเยื่อกรองมาขวางทิศทางการไหลจะทำให้เกิดการไหลผ่านช่องของเยื่อซึ่งมีขนาดต่างกัน ตามแต่ชนิดของเยื่อกรอง ดังนั้น อนุภาคมวลสารแขวนลอยขนาดเล็กมากจะถูกเก็บกักไว้บริเวณผิวของเยื่อกรองโดยกระบวนการดูดซับ (Adsorption Process) ทำให้แรงดันในระบบต้องสูงกว่าแรงดันออสโมติกรวมกับแรงดันที่ต้องเอาชนะแรงเสียดทานของกระบวนการดูดซับ โดยปกติในกระบวนการออสโมซิสย้อนกลับจะยอมให้โมเลกุลของน้ำหรือตัวทำละลายผ่านได้ และยอมให้เกลือแร่ผ่านได้ในจำนวนที่น้อยมาก ๆ



รูปที่ 2.1 หลักการของกระบวนการของเยื่อกรอง (รัตน จิระรัตนานนท์. 2543)

จากรูปที่ 2.1 หลักการและตัวแปรที่สำคัญของกระบวนการออสโมซิสผันกลับคือ สารละลายที่เข้าสู่กระบวนการออสโมซิสผันกลับจะมีความเข้มข้นด้านเข้าระบบ (C_f) เมื่อผ่านเยื่อกรอง ค่าความเข้มข้นจะลดลงต่ำมากเมื่อออกจากระบบ โดยปกติจะเรียกว่า เพอเมอเท (C_p) ส่วนความเข้มข้นอีกส่วนหนึ่งที่มีค่าสูงมาก ๆ อยู่บริเวณผิวหน้าของเยื่อกรอง ส่วนนี้จะถูกระบายออกจากระบบ เรียกว่ารีเทนเนต (C_R) จากการพิจารณาสมดุลมวลของระบบเพื่อทำการวิเคราะห์แบบจำลอง และเป็นการพิจารณาระบบลักษณะอุณหพลศาสตร์ไม่ผันกลับโดยพิจารณาจากรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 มวลสมดุลในกระบวนการออสโมซิสผันกลับ (Mattaraj and Kilduff, 2003)

จากรูปที่ 2.2 เป็นแบบจำลองการแพร่กระจายสารละลายที่อธิบายการถ่ายเทมวลสารของน้ำหรือสารละลายและตัวถูกละลายผ่านเยื่อกรอง พิจารณาจากสมดุลมวลของทั้งระบบพบว่าเป็นไปตามสมการที่ 2.1 และ 2.2 ตามลำดับ โดยที่ให้ความหนาแน่นของน้ำคงที่

$$Q_{feed} = Q_{perm} + Q_{reten} \quad (2.1)$$

$$Q_{feed} C_{feed} = Q_{perm} C_{perm} + Q_{reten} C_{reten} \quad (2.2)$$

และค่า Recovery ของระบบมีค่าดังสมการที่ 2.3

$$R = \frac{Q_{perm}}{Q_{feed}} \quad (2.3)$$

โดยที่

Q_{feed} , Q_{perm} และ Q_{reten} คือ อัตราการไหลเข้า อัตราการซึมผ่านของเพอมีเอท และอัตราการไหลของ รีเทนเทท ตามลำดับ ($L \cdot min^{-1}$)

C_{feed} , C_{perm} และ C_{reten} คือ ความเข้มข้นของสารละลายเข้าสู่ระบบ ความเข้มข้นของสารละลายในเพอมีเอท และความเข้มข้นของรีเทนเทท ($mg \cdot L^{-1}$)

และ R (Recovery) คือ อัตราส่วนระหว่างอัตราการซึมผ่านของเพอมีเอทต่ออัตราการไหลเข้าเยื่อกรอง

2.2 กระบวนการกรองแบบนาโน (Nanofiltration Process)

กระบวนการกรองแบบนาโนเป็นกระบวนการเยื่อกรองที่ใช้ความดันอยู่ระหว่างอัลตราฟิลเตรชัน (Ultrafiltration, UF) และออสโมซิสผันกลับ (Reverse Osmosis, RO) โดยปกติ ออสโมซิส ผันกลับจะใช้ความดันอยู่ในช่วง 200 – 1,000 psi (1,378 – 6,893 kPa) โดยที่นาโนจะใช้ความดันอยู่ในช่วง 50 – 150 psi หรือ 3-10 บาร์ (345-1,034 kPa) ในขณะที่ อัลตราฟิลเตรชันจะใช้ความดันอยู่ในช่วง 10-70 psi (69-483 kPa) (Schafer *et al.* 1998 ; Kilduff *et al.* 2002)

กระบวนการนาโนเป็นกระบวนการที่มีหลักการเหมือนออสโมซิสผันกลับ ใช้สำหรับแยกสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ เช่น แกลีคอลอินทรีย์ สารอินทรีย์ เช่น น้ำตาล กลูโคส ซูโครส กรดอินทรีย์ และสารอินทรีย์ที่เจือปนในน้ำทิ้ง การพัฒนากระบวนการแบบนาโนเกิดขึ้นหลังกระบวนการออสโมซิสผันกลับประมาณ 25 ปี เนื่องจากออสโมซิสผันกลับใช้สำหรับแยกเกลือต่าง ๆ ออกจากน้ำกร่อย น้ำทะเลเป็นหลักและความสามารถในการกักกันเกลือในรูปของ NaCl ได้สูงเกิน 98% ดังนั้น ถ้าต้องการใช้แยกตัวถูกละลายที่มีขนาดใหญ่กว่า NaCl แต่น้ำหนักโมเลกุลไม่เกิน 500 กระบวนการออสโมซิสผันกลับจึงไม่เหมาะสม เพราะมีโครงสร้างแน่นเกินไป ทำให้ฟลักซ์ต่ำ จึงมีการพัฒนากระบวนการกรองแบบนาโนขึ้น สำหรับการใช้งานที่ไม่ได้เน้นการแยกเกลือจากน้ำกร่อยหรือน้ำทะเล (รัตนา จิระรัตนานนท์. 2543) กระบวนการนาโน สามารถที่จะกรองสารอินทรีย์ที่มีไอออนบวกแบบประจุได้ และสามารถแยกสารอินทรีย์ทางธรรมชาติออกจากน้ำได้ด้วย (Conlon and McClellan. 1989 ; Duranceau *et al.* 1992)

จากการศึกษาพบว่าความสามารถในการกรองแบบนาโนในด้านการกรองสารอินทรีย์ทางธรรมชาติในรูปของสารคาร์บอนอินทรีย์ทั้งหมด (Total organic carbon ,TOC) ได้ถึง 90-95% กำจัดสาร Trihalomethane (THM_s) ได้ 91-98% กำจัดความกระด้างและสีได้ 85-95 % และ 90-97 % ตามลำดับ รวมทั้งกำจัดสารละลายไอออนประจุเดียว ได้มากกว่า 70 % (Watson and Hornburg. 1989 ; Duranceau *et al.* 1992 ; Kabsch-Korbutowicz *et al.* 1994 ; Mattaraj and Kilduff. 2003)

2.3 กลไกการอุดตันเยื่อกรอง (Fouling Mechanisms)

การอุดตันเยื่อกรองแบบนาโนส่งผลให้อัตราการกรองลดลง (Flux decline) ส่งผลต่อประสิทธิภาพรวมในการผลิตน้ำ การอุดตันอาจเกิดขึ้นจากการที่สารอุดตันเกาะติดค้างบนผิวหน้าหรือในรูพรุนของเยื่อกรอง หรือการสะสมความเข้มข้นของตัวถูกละลายบริเวณผิวของเยื่อกรอง โดยลักษณะการอุดตันของเยื่อกรองสามารถอธิบายได้ดังนี้

2.3.1 ปรากฏการณ์คอนเซนเตรชันโพลาไรเซชัน (Concentration Polarization, CP) คือการสะสมความเข้มข้นของสารถูกละลายบริเวณผิวของเยื่อกรองภายในชั้น Boundary Layer ซึ่งเป็นชั้นที่ใกล้ผิวหน้าของเยื่อกรอง Boundary Layer จะอยู่เป็นอิสระและขัดขวางการไหลผ่านเยื่อกรอง โดยทั่วไปจะมีความเข้มข้นสูงกว่าความเข้มข้นปกติหลายเท่า CP ก่อผลเสียดังต่อไปนี้

- ทำให้แรงดันออสโมติกสูงขึ้นส่งผลให้อัตราการกรองลดลง
- ทำให้มีการรั่วไหลของสารละลายผ่านเยื่อกรองเพิ่มขึ้น ทำให้น้ำมีการปนเปื้อน
- ทำให้เยื่อกรองเสื่อมสภาพเร็วขึ้น
- ทำให้มีการตกผลึกของ CaCO_3 และ CaSO_4 และสารประกอบอนินทรีย์อื่น

จากกลไกการกำจัดเกลือแร่และกลไกในการกำจัดสารอินทรีย์ คุณสมบัติของสารอินทรีย์ทางธรรมชาติ (เช่น น้ำหนักโมเลกุล และ Hydrophobicity) มีผลต่อการลดลงของอัตราการกรองผ่านเยื่อกรองในการกรองที่ใช้ระยะเวลานาน (Nilson and Digiano. 1996 ; Cho *et al.* 1999)

สารอินทรีย์ทางธรรมชาติที่มีน้ำหนักโมเลกุลขนาดใหญ่จะทำให้เกิดการอุดตันบน Polysulfone NF membrane ทั้งนี้เนื่องจากน้ำหนักโมเลกุลที่มากกว่า จะทำให้เกิดแรงดึงดูดมากขึ้นด้วยเช่นกัน (Nilson and Digiano. 1996) การอุดตันเยื่อกรองแบบนาโนนั้นนอกจากน้ำหนักโมเลกุลแล้วยังสามารถเกิดขึ้นจากการรวมตัวกันของอนุภาคและจากขนาดของอนุภาคเนื่องจากการเกิดขึ้นของตะกอนอนุภาคบริเวณผิวหน้าของเยื่อกรอง (Lin *et al.* 2000)

ผลกระทบจากขนาดน้ำหนักโมเลกุลของสารอินทรีย์ทางธรรมชาติขึ้นขึ้นอยู่กับ pH และ ค่าความแรงของประจุ (ionic strength) ของสารละลาย โดยพบว่าอัตราการรวมตัวกันของอนุภาค Humic acid ลดลงเมื่อทำการเพิ่มค่า pH โดยทำให้แรงผลัก (Ionic repulsion forces) ระหว่างอะตอม Humic acid มีค่าเพิ่มขึ้น (Watson and Hornburg. 1989)

2.3.2 การเกิดชั้นเจล (Gel layer) คือชั้นของโมเลกุลที่มีขนาดใหญ่ที่สะสมอยู่ในบริเวณผิวหน้าของเยื่อกรองซึ่งพบมากในกระบวนการอัลตราฟิเตรชัน ซึ่งมีการเกิดขึ้นดังต่อไปนี้ คือหากว่าความเข้มข้นของตัวที่ถูกละลายในที่บริเวณใกล้กับผิวหน้าของเยื่อกรองมีค่าที่สูงมากจนสูงถึงขีดจำกัดของสารที่จะละลายได้ (C_g = Gel concentration) ของสารตัวนั้นๆ ตัวถูกละลายอาจมีลักษณะคล้ายกับเจลเกิดขึ้นในบริเวณผิวหน้าของเยื่อกรอง ซึ่งจะเป็นเหตุทำให้ความต้านทานอัตราการไหลนั้นสูงขึ้นมากกว่าเดิม อัตราการไหลของสารละลายจึงมีค่าที่ลดลงจากค่าเดิม และชั้นของเจลนี้ยังอาจจะทำให้ค่าการ Recovery สารของเยื่อกรองเกิดการเปลี่ยนแปลงไปด้วย ซึ่งขึ้นอยู่กับลักษณะทางกายภาพของชั้นเจลที่มีการเกิดขึ้นที่บริเวณหน้าผิวของระบบ ถ้าตัวถูกละลายที่มีขนาดเล็กจะสามารถที่จะเคลื่อนที่ผ่านในชั้นของเจลได้เร็วกว่าในเยื่อกรอง ดังนั้น จะทำให้ค่าการ Recovery ของตัวถูกละลายที่มีขนาดเล็กจะลดลง แต่ในทางตรงกันข้าม ถ้าตัวถูกละลายนั้นสามารถที่จะเคลื่อนที่ภายในชั้นของเจลได้ช้า หรือเป็นเพราะว่ารูพรุนภายในชั้นของเจลเล็กและแน่นกว่าเยื่อกรองจะทำให้โอกาสที่ตัวถูกละลายที่มีขนาดเล็กจะเคลื่อนที่ผ่านชั้นของเจลเข้าสู่ชั้นของแผ่นเยื่อกรองเดิมย่อมเป็นไปได้ยากกว่าจึงทำให้ค่าการ Recovery ของตัวถูกละลายเพิ่มขึ้น

2.3.3 การเกิดชั้นเค้ก (Cake Formation) การเกิดขึ้นของเค้กนั้นมักกลไกการเกิดมีความใกล้เคียงกันกับกระบวนการการเกิดชั้นเจล แต่การเกิดชั้นเค้กนั้นเป็นการที่เกิดจากระดับของอนุภาคซึ่งสามารถที่จะแบ่งออกได้เป็น 2 แบบคือ

1. ถ้าอนุภาคที่มีขนาดใหญ่กว่ารูพรุนของเยื่อกรอง อนุภาคจะถูกสะสมและเกิดการรวมตัวกันเกิดขึ้นเป็นเค้กขึ้นที่บริเวณผิวหน้าของเยื่อกรอง
2. ถ้าอนุภาคมีขนาดเล็กและขนาดใหญ่ผสมกันอยู่ อนุภาคขนาดเล็กจะสามารถถูกสะสมอยู่ในรูพรุนของเยื่อกรองก่อนจนแน่นและเต็ม ต่อจากนั้นไปจะเกิดการสะสมตัวของอนุภาคที่มีขนาดใหญ่ตามมาแล้วเกิดเป็นเค้กขึ้นที่บริเวณผิวหน้าของเยื่อกรองในที่สุด

เยื่อกรองนั้นสามารถที่จะดูดซับ โมเลกุลหรืออนุภาคที่มีขนาดเล็กไว้เกิดเป็นชั้นของบางๆบริเวณบนผิวหน้าของเยื่อกรอง (ในกรณีที่เป็นโมเลกุลจะถูกเรียกว่า เจล และในกรณีที่เป็นอนุภาคจะถูกเรียกว่า เค้ก) ความแตกต่างระหว่างเจลและเค้กนั้น สามารถสรุปได้ดังนี้คือ

การสะสมตัวของตัวถูกละลาย เจลนั้นจะเป็นการสะสมตัวของโมเลกุลขนาดใหญ่ (Macromolecules) ส่วนในเค้กนั้นจะเป็นการสะสมตัวที่เป็นชั้นของอนุภาคหรือสารแขวนลอย (Particles / Colloids)

จากความหนา โดยที่ชั้นความหนาของเจลนั้นมีความหนาที่เกิดขึ้นอยู่ในระดับของหน่วยไมครอน ในขณะที่ชั้นความหนาของเค้กซึ่งอาจจะทำการวัดได้นั้น มีหน่วยเป็นมิลลิเมตร

2.3.4 การอุดตันรูพรุน (Pore Blockage) คือการอุดตันรูพรุนของเยื่อกรอง ซึ่งได้แสดงลักษณะของการเกิดการอุดตันของแผ่นเยื่อกรองที่มีรูพรุนขนาดต่าง ๆ เมื่อทำการเทียบกับตัวถูกละลาย

1. สำหรับเยื่อกรองที่มีขนาดของรูพรุนที่แน่นและมีขนาดเล็กกว่าตัวถูกละลาย จะทำให้เกิดการอุดตันที่บนบริเวณผิวหน้าของเยื่อกรอง
2. สำหรับในกรณีที่ขนาดของรูพรุนมีขนาดที่ใหญ่กว่าตัวที่ถูกละลายเล็กน้อย จะทำให้เกิดการอุดตันในรูพรุนก่อน ต่อจากนั้นจะเริ่มมีการสะสมตัวที่บริเวณผิวหน้าของเยื่อกรอง ซึ่งจะมีการอุดตันบนบริเวณผิวหน้าเยื่อกรองเป็นส่วนใหญ่
3. สำหรับในกรณีที่ขนาดของรูพรุนของเยื่อกรองห่างกันและมีขนาดที่ใหญ่กว่าตัวถูกละลายมากจะทำให้เกิดการอุดตันบริเวณภายในรูพรุนก่อน ต่อจากนั้นจะเริ่มมีการสะสมตัวที่บริเวณผิวหน้าของเยื่อกรอง

2.4 ปัจจัยที่มีผลต่อการอุดตันของเยื่อกรอง

คุณภาพของน้ำหรือสารละลายที่ผ่านกระบวนการกรอง รวมทั้งอายุการใช้งานของเยื่อกรองขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายประการ ประกอบด้วย ส่วนประกอบของสารอินทรีย์ทางธรรมชาติ ความเข้มข้นของสารละลาย (Concentration) ความแรงของประจุ (Ionic strength) pH ของสารละลาย และลักษณะการ

ไหลเข้าที่เรียกว่า Cross flow velocity รวมทั้ง ประเภทและปริมาณของสารอินทรีย์ โดยสามารถอธิบายได้ดังนี้

2.4.1 คุณสมบัติของเยื่อกรอง

1. **รูพรุน** ความหมายของคำว่า “รูพรุน” ตามที่จำกัดความโดย IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) แบ่งตามขนาดรูพรุนออกเป็น 3 ระดับตามขนาดดังนี้

ขนาดใหญ่ : ขนาดรูพรุนใหญ่กว่า 50 นาโนเมตร

ขนาดกลาง : ขนาดของรูพรุนอยู่ระหว่าง 2 นาโนเมตร ถึง 50 นาโนเมตร

ขนาดเล็ก : ขนาดของรูพรุนมีขนาดที่เล็กกว่า 2 นาโนเมตร

โดยขนาดของรูพรุน หมายถึง ขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางหรือขนาดความกว้างของรูพรุน ดังนั้น เยื่อกรองแบบไมโครฟิลเตรชันจัดว่ามีรูพรุนขนาดใหญ่ และสำหรับอัลตราฟิลเตรชันเป็นขนาดกลาง ถ้าขนาดของรูพรุนเล็กกว่า 2 นาโนเมตร นิยมเรียกว่า เยื่อกรองแบบแน่นมากกว่าที่จะเรียกว่ามีรูพรุนขนาดเล็ก

การแสดงความขนาดของรูพรุนของเยื่อกรอง อาจแสดงด้วยค่าโมเลกุลาร์เวทคัทออฟ (Molecular weight cutoff, MWCO) ซึ่งบ่งชี้ถึง ขนาดของรูพรุนที่สามารถกักสารที่มีขนาดใหญ่กว่า ได้ถึงร้อยละ 90 ขึ้นไป

2. **Hydrophobicity** โดยทั่วไป โพลีเมอร์ที่ใช้ในการผลิตเยื่อกรองสามารถแบ่งตามลักษณะการใช้งานได้เป็น 2 ลักษณะ คือ

1. ถ้าต้องการที่จะทำการแยกน้ำ (ซึ่งอาจจะมียูเรียในปริมาณที่น้อย) ออกจากสารละลายอินทรีย์ โดยโพลีเมอร์ที่จะใช้ในการผลิตเยื่อกรองต้องมีคุณสมบัติที่ชอบน้ำ

2. ถ้าต้องการที่จะทำการแยกสารอินทรีย์ (ซึ่งอาจจะมียูเรียในปริมาณที่น้อย) ออกจากสารละลายเจือจาง โดยโพลีเมอร์ที่จะใช้ในการผลิตเยื่อกรองต้องมีคุณสมบัติที่ไม่ชอบน้ำ แต่ยังไม่มีการนำมาประยุกต์ใช้อย่างจริงจัง

3. **ประจุหรือความมีขั้วของเยื่อกรอง** อัตราการไหลและค่า Recovery ขึ้นอยู่กับอันตรกิริยาระหว่างเยื่อกรองและตัวถูกละลาย โดยปกติ ที่ผิวของเยื่อกรองมีการแสดงประจุหรือความมีขั้วตามลักษณะของโพลีเมอร์ที่ใช้ และหมู่ฟังก์ชันของโพลีเมอร์นั้น เช่น เซลลูโลสอะซิเตดและโพลีเอไมด์ จะแสดงความเป็นขั้วลบเล็กน้อย ในขณะที่โพลีเมอร์อื่น ๆ อาจจะมีคุณสมบัติที่เป็นกลาง

สำหรับเยื่อกรองแบบนาโนส่วนใหญ่จะเป็นเยื่อเชิงประกอบซึ่งบริเวณผิวหน้าผลิตมาจากโพลีเมอร์ได้หลายชนิด และโดยส่วนใหญ่จะมีประจุที่บริเวณผิวหน้าเป็นลบ ดังนั้นจึงมีค่า Recovery สูงกับตัวถูกละลายที่มีประจุเดียวกันกับเยื่อกรอง

2.4.2 ขนาดน้ำหนักโมเลกุล (Molecular Weight)

ขนาดน้ำหนักโมเลกุลของสารอินทรีย์ทางธรรมชาติ เป็นปัจจัยหนึ่งที่จะใช้ทำการศึกษาถึงการอุดตันของเยื่อกรอง โดยสังเกตการลดลงของอัตราการกรองผ่านเยื่อกรอง

Nilson and Digiano (1996) พบว่าสารอินทรีย์ที่มีน้ำหนักโมเลกุลขนาดใหญ่ทำให้เกิดการอุดตันบนเยื่อกรองนาโนแบบ Polysulfone ทั้งนี้เนื่องจากน้ำหนักโมเลกุลที่มากกว่า จะทำให้เกิดแรงดึงดูดมากขึ้นด้วยเช่นกัน

Lin *et al.* (2000) แสดงผลการทดลองว่าการอุดตันอย่างรุนแรงของเยื่อกรองในกระบวนการอัลตราฟิเตรชัน เกิดขึ้นเนื่องจากสารอินทรีย์ทางธรรมชาติที่มีน้ำหนักโมเลกุลขนาดใหญ่ โดยมีการทดลองในช่วงน้ำหนักโมเลกุลขนาด 6.5 – 22.6 kDa

2.4.3 ความเข้มข้นของสารละลาย (Concentration)

ความเข้มข้นของสารอินทรีย์ทางธรรมชาติ มีผลต่อการอุดตันของเยื่อกรอง เป็นอย่างมาก ถือได้ว่าเป็นปัจจัยหลัก เนื่องจากในระบบไฮโดรไดนามิกใด ๆ รวมทั้งระบบออสโมซิสผันกลับ จะมีชั้นน้ำที่เรียกว่า Boundary Layer อยู่ติดกับผิวหน้าของเยื่อกรอง ชั้นดังกล่าวนี้จะอยู่เป็นอิสระไม่ผสมกับน้ำที่อยู่ภายนอกของชั้นความหนาของ Boundary Layer ซึ่งแปรผกผันกับอัตราการไหลของน้ำและความปั่นป่วน น้ำสะอาดจะถูกบังคับออกจากชั้นนี้และกระจายซึมผ่านเยื่อกรองออกไปภายนอก ทำให้มีการสะสมตัวของสารละลายต่าง ๆ เกิดขึ้นภายใน Boundary Layer จนกระทั่งมีค่าสูงกว่าค่าเฉลี่ยของน้ำดิบหลายเท่า ลักษณะเช่นนี้เรียกว่าเกิด Concentration Polarization ระดับการเกิด Concentration Polarization อาจแสดงได้ด้วยอัตราส่วนระหว่างความเข้มข้นสูงสุดของสารละลายใน Boundary Layer และความเข้มข้นเฉลี่ยของน้ำดิบ

2.4.4 ความแรงของประจุ (Ionic Strength)

Hong and Elimelech (1997) ได้ทำการศึกษาการอุดตันเยื่อกรองนาโน อันเนื่องมาจากความเข้มข้นของสารอินทรีย์ทางธรรมชาติ ที่มาจากแหล่งน้ำ 3 แหล่ง พบว่าการเพิ่มความเข้มข้นของโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) จะส่งผลให้เกิดการสะสมของสารอินทรีย์ทางธรรมชาติบนผิวของเยื่อกรอง Hong and Elimelech (1997) พบว่าความแรงของประจุมีผลต่ออัตราการซึมผ่านเยื่อกรอง ทั้งนี้เพราะที่ความแรงของประจุสูงจะทำให้ประจุที่บริเวณผิวของเยื่อกรองและโมเลกุลของอิมิกลดลง เนื่องมาจากการที่ชั้น Double Layer ถูกบีบอัดให้แน่น ทำให้ชั้นมีความหนาลดลง ส่งผลต่อการลดลงของแรงผลักระหว่างผิวของเยื่อกรองกับสารอินทรีย์ทางธรรมชาติ ทำให้สารอินทรีย์ทางธรรมชาติมีโอกาสที่จะเข้าสู่ผิวและติดค้างตามกลไกได้มากขึ้น และย่อมจะส่งผลเสียได้มากขึ้นด้วย

2.4.5 อุณหภูมิและ พีเอช (Temperature and pH)

การเพิ่มอุณหภูมิของน้ำแต่ละองศาในช่วง 15-30 องศาเซลเซียส ช่วยให้อัตราการซึมผ่านเยื่อกรองมีค่ามากขึ้นตามไปด้วยประมาณ 3-5 เปอร์เซ็นต์ การที่เยื่อกรองเป็นสารอินทรีย์ ซึ่งสามารถสลายตัวเนื่องจากปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส อุณหภูมิและค่าพีเอชของสารอินทรีย์ทางธรรมชาติจึงมีบทบาทสำคัญ โดยอัตราเร็วของปฏิกิริยาแปรตามอุณหภูมิของน้ำและค่าพีเอชที่ต่ำเมื่อค่าพีเอชอยู่ในช่วง 4-5 ด้วยเหตุนี้ถ้าต้องการให้เยื่อกรองมีอายุยืนนานควรรักษาระดับค่าพีเอชให้อยู่ในช่วง 3-7 และไม่ใช้กับงานที่มีอุณหภูมิสูง

2.4.6 สภาพการทำงาน (Operating Conditions)

สภาพการทำงานของระบบเยื่อกรอง ได้แก่ ความดัน และความเร็วของการไหลตามขวาง (Crossflow velocity) และแรงเฉือนที่เกิดขึ้นจากสภาพการทำงาน การเพิ่มความดันแก่ระบบทำให้อัตราการไหลของเพอเมตเพิ่มขึ้น แต่ส่งผลให้เกิดการอุดตันเร็วขึ้น ความเร็วของการไหลตามแนวความมีส่วนทำให้เกิดแรงเฉือนบนผิวหน้าเยื่อกรอง เป็นการลดการสะสมตัวของสารอุดตันบนผิวหน้าของเยื่อกรอง ทำให้การลดลงของอัตราการไหลมีค่าน้อยลง

2.5 กลไกการกำจัดสารอินทรีย์โดยเยื่อกรองแบบนาโน

2.5.1 กลไกการคัดแยกโดยใช้ขนาด (Size Exclusion)

เยื่อกรองแบบนาโนมีขนาดรูที่เล็กคือ มีขนาดประมาณ 150 – 300 คาลตัน สามารถคัดแยกสารที่มีขนาดใหญ่กว่าขนาดรูพรุนของเยื่อกรองไม่ให้ผ่านออกมาได้ พบว่า เยื่อกรองแบบนาโนสามารถกรอง Total organic carbon (TOC), สาร Trihalomethane (THM), ความกระด้าง, สี และสารละลายไอออนประจุเดี่ยว คิดเป็น 90-95 %, 91-98 %, 85-95 %, 90-97 % และมากกว่า 70 % ตามลำดับ (Watson and Hornburg. 1989 ; Duranceau *et al.* 1992 ; Kabsch-Korbutowicz *et al.* 1994 ; Mattaraj and Kilduff. 2003)

2.5.2 ความแตกต่างของประจุ (Charge Interaction)

เนื่องจากบริเวณผิวหน้าของเยื่อกรองจะมีประจุที่เกิดจากวัสดุที่ใช้ในการผลิตในแต่ละชนิด แต่โดยส่วนใหญ่แล้วมีประจุเป็นลบ ทำให้เกิดแรงผลักระหว่างประจุชนิดเดียวกัน และยังมีค่าประจุที่มากก็จะทำให้เกิดแรงผลักรวมมากขึ้น อย่างไรก็ตามแรงผลักรวมไม่มีผลมากเพราะว่าเยื่อกรองแบบนาโนมีการใช้แรงดันที่สูงจะทำให้เกิดการแยกตัวของน้ำออกมาจึงทำให้อาจจะมีความเข้มข้นของเกลือที่สูงอยู่ได้

2.6 แบบจำลองทางคณิตศาสตร์สำหรับเยื่อกรอง

2.6.1 อัตราการไหลของกระบวนการออสโมซิสผันกลับ

แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของ Lonsdale ใช้ในการศึกษาการทำงานของกระบวนการออสโมซิสผันกลับ ดังสมการที่ 2.4 ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการซึมของน้ำผ่านเยื่อเมมเบรน (Water Flux, J_v) กับความดันที่ให้กับระบบและความดันออสโมติก ดังนี้

$$J_v = L_p (\Delta P - \Delta \pi) \quad (2.4)$$

โดยที่

J_v คือ อัตราการซึมของน้ำผ่านเยื่อกรอง หรือ Water Flux ($\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$)

L_p คือ สัมประสิทธิ์ของการไหลของน้ำผ่านเยื่อกรอง ($\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{kPa}^{-1}$)

ΔP คือ ความแตกต่างระหว่างแรงดันของน้ำที่อยู่คนละด้านของเยื่อกรอง (kPa)

$\Delta \pi$ คือ ความแตกต่างระหว่างแรงดันออสโมติกของน้ำที่อยู่คนละข้างของเยื่อกรอง (kPa)

จากสมการที่ 2.4 เป็นสมการที่มีลักษณะเป็นเชิงอุดมคติเนื่องจากเยื่อกรอง โดยเฉพาะกระบวนการออสโมซิสผันกลับ จะไม่ยอมให้สารละลายอื่นไหลผ่าน แต่ในความเป็นจริงแล้ว เยื่อกรองไม่สามารถผลักโมเลกุลหรือไอออนได้หมดทุกตัว ทำให้น้ำที่ผลิตได้ (Permeate) มีสิ่งเจือปนเสมอ การรั่วของสารละลายผ่านเยื่อกรอง เรียกว่า Salt Flux (J_s) ระบบออสโมซิสผันกลับที่ดี ควรจะมีอัตราการซึมของน้ำผ่านเยื่อกรอง หรือ Water Flux (J_v) สูง ในขณะที่ Salt Flux (J_s) ควรมีค่าต่ำ และ Salt Flux (J_s) จะขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายเข้าสู่ระบบ และไม่ขึ้นกับแรงดัน

2.6.2 การกรองสารอินทรีย์ทางธรรมชาติด้วยเยื่อกรองแบบนาโน

จากการศึกษาของ Mattaraj and Kilduff (2003) เกี่ยวข้องกับการอุดตันเยื่อกรองอันเป็นผลมาจากสารอินทรีย์ทางธรรมชาติในกระบวนการกรองแบบนาโน ได้ใช้แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของอัตราการซึมผ่านเยื่อกรองดังสมการที่ 2.5

$$J_v = L_p (\Delta P - \sigma \Delta \pi) = \frac{Q_{perm}}{A_m} \quad (2.5)$$

โดยที่ J_v คือ อัตราการซึมผ่านเยื่อกรอง ($\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$)

L_p คือ สัมประสิทธิ์ของการไหลของน้ำผ่านเยื่อกรอง ($\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{kPa}^{-1}$)

ΔP คือ ค่าความแตกต่างของความดันเฉลี่ยมีค่าเท่ากับ

$$\left[\frac{(P_{feed} + P_{reten})}{2} - P_{perm} \right] \text{ (kPa)}$$

σ คือ สัมประสิทธิ์ของแรงดันออสโมติกมีค่าเท่ากับ $1 - \frac{C_{perm}}{C_{mem}}$

$\Delta\pi$ คือ ค่าความแตกต่างของแรงดันออสโมติก ($\pi_{mem} - \pi_{perm}$) (kPa)

จะเห็นได้ว่าหากใช้สารละลายเป็นสารอินทรีย์ทางธรรมชาติแล้ว สิ่งที่ได้จากการผ่านเยื่อกรองจะประกอบด้วยน้ำและบางส่วนของเกลือแร่ซึ่งสิ่งปนเปื้อนดังกล่าวเรียกว่า Solute Flux จะมีค่าเท่ากับผลคูณของอัตราการซึมผ่านเยื่อกรองของน้ำหรือสารละลาย (J_v) กับความเข้มข้นของสารละลายที่ซึมผ่านมาแล้ว (Permeate: C_{perm}) ดังแสดงในสมการที่ 2.6

$$J_s = \frac{Q_{perm} C_{perm}}{A_m} = J_v C_{perm} \quad (2.6)$$

ส่วนการกำจัดตัวถูกละลายออกจากน้ำ (Rejection) โดยการกรองผ่านเยื่อกรองจะสกัดเอาตัวถูกละลายต่าง ๆ ออกจากน้ำ ซึ่งประสิทธิภาพในการกำจัดสารละลายสามารถคำนวณได้จากสมการ 2.7 - 2.9

$$R_{feed} = 1 - \frac{C_{perm}}{C_{feed}} \quad (2.7)$$

$$R_{reten} = 1 - \frac{C_{perm}}{C_{reten}} \quad (2.8)$$

$$R_{mem} = 1 - \frac{C_{perm}}{C_{mem}} \quad (2.9)$$

โดยที่ R คือ อัตราการกำจัดตัวถูกละลายออกจากน้ำ (%)

C_{mem} คือ ความเข้มข้นที่ผิวของเยื่อกรอง (mg.L^{-1})

C_{reten} คือ ความเข้มข้นของรีเทนเทท (mg.L^{-1}) (Mattaraj and Kilduff, 2003)

2.6.3 อัตราส่วนระหว่างอัตราการไหลและการเคลื่อนที่กลับของโมเลกุล

ค่าอัตราส่วนระหว่างอัตราการไหลของน้ำและการเคลื่อนที่กลับของโมเลกุลของตัวถูกละลาย (J/k) แสดงถึงโอกาสของการสะสมตัวของสารอุดตันบนผิวหรือในรูพรุนของเยื่อกรอง ค่า J/k มี

ความสัมพันธ์กับการอุดตันบนเยื่อกรอง นั่นคือ ค่า J/k มักแสดงถึงอัตราการไหลของน้ำที่สูง ในขณะที่เดียวกันมีการเคลื่อนที่กลับของตัวถูกละลายต่ำ ทำให้มีโอกาสเกิดการอุดตันได้สูง ส่วนค่า J/k ที่ต่ำ แสดงถึงอัตราการไหลของน้ำที่น้อย ประกอบกับการเคลื่อนที่กลับของตัวถูกละลายที่สูง นั่นคือโอกาสของการเกิดการอุดตันต่ำ

ค่า J_v คือ ค่าอัตราการไหลของน้ำผ่านเยื่อกรองต่อหนึ่งหน่วยพื้นที่โดยสามารถคำนวณได้จากสมการตามกฎของ Darcy (Darcy's Law) ดังสมการที่ 2.10

$$J_v = \frac{\Delta P}{\mu r_m} \quad (2.10)$$

โดยที่ ΔP คือ ค่าของความดันที่ลดลง (kPa)

μ คือ ค่าความหนืดของน้ำ (kPa.s)

r_m คือ ค่าความต้านทานของเยื่อกรองแผ่นใหม่ (m^{-1})

ค่า k คือ สัมประสิทธิ์ของการถ่ายเทมวล ($m.s^{-1}$) โดยสามารถที่จะหาได้จากสมการที่ 2.11

$$k = 1.62 \left(\frac{UD^2}{d_h L} \right)^{0.33} \quad (2.11)$$

โดยที่ U คือ ความเร็วของการในแนวขวาง ($m.s^{-1}$)

D คือ สัมประสิทธิ์การแพร่ ($m^2.s^{-1}$)

d_h คือ ขนาดของโมเลกุล (m)

L คือ ความยาวของการไหลในแนวขวาง (m)

โดยค่า D สามารถที่จะหาได้จากสมการที่ 2.12 ดังนี้

$$D = \frac{k_b T}{6 \pi \mu r_p} \quad (2.12)$$

โดยที่ k_b คือ ค่าคงที่ของ Boltzmann ($1.381 \times 10^{-23} J.K^{-1}$)

T คือ อุณหภูมิจุดสัมบูรณ์ (K)

μ คือ ค่าความหนืดของน้ำ (kPa.s)

r_p คือ รัศมีของอนุภาค (m)

2.6.4 แบบจำลองการอุดตันของระบบเยื่อกรองแบบนาโน

แบบจำลองการอุดตันของการกรองได้พัฒนาจากการกรองแบบ dead end ที่ได้เสนอโดย Hermia (1982) โดยสมการที่ใช้แสดงความสัมพันธ์สำหรับกลไกการอุดตันบนผิวของเยื่อกรองสามารถเขียนได้ดังนี้

$$\frac{dJ_v}{dt} = kJ_v^{2-n} J_v$$

โดยที่ ค่า k เท่ากับค่าคงที่ของการอุดตัน (fouling coefficient) ขึ้นอยู่กับกลไกการอุดตันของเยื่อกรอง n ซึ่งเท่ากับค่าคงที่สำหรับการกรองไม่มีหน่วย

โดยที่ค่าคงที่ของ n เท่ากับ 0 แสดงกลไกการกรองเกี่ยวข้องกับการเกิดเค้กบนผิวของเยื่อกรอง (cake formation model)

ค่าคงที่ของ n เท่ากับ 1 แสดงกลไกการกรองเกี่ยวข้องกับการเกิดจุดจับของอนุภาคบนผิวของเยื่อกรองที่ระยะเวลาที่นานขึ้นหรืออนุภาคอาจปิดบางส่วนของพื้นที่ของเยื่อกรองทำให้เพิ่มชั้นความหนาของการกรองมากขึ้น (intermediate standard blocking)

ค่าคงที่ของ n เท่ากับ 1.5 แสดงกลไกการกรองเกี่ยวข้องกับการเกิดจุดจับของอนุภาคในรูของผิวของเยื่อกรองทำให้ปริมาตรของรูมีขนาดลดลง (pore constriction or standard blocking)

ค่าคงที่ของ n เท่ากับ 2 แสดงกลไกการกรองเกี่ยวข้องกับการอุดตันที่ตกตะกอนบนผิวของเยื่อกรองและปิดรูของเยื่อกรองทำให้จำนวนรูของเยื่อกรองมีจำนวนลดลง (pore blocking or complete blocking)

สำหรับการกรองที่เกิดจากการดำเนินระบบที่มีความเร็วบนผิวของเยื่อกรอง (crossflow operation) แบบจำลองกลไกการอุดตันแบบ crossflow สามารถประยุกต์ได้กับการดำเนินระบบแบบ dead end operation ดังนี้

$$\frac{dJ_v}{dt} = kJ_v^{2-n} (J_v - J^*)$$

โดยที่ ค่า k เท่ากับค่าคงที่ของการอุดตัน (fouling coefficient) ขึ้นอยู่กับกลไกการอุดตันของเยื่อกรอง n ค่า J^* เท่ากับค่าฟลักซ์ที่เกิดจากความเร็วของ crossflow บนผิวของเยื่อกรอง

ตารางที่ 2.1 แสดงตารางสรุปแบบจำลองการอุดตันของการกรองแบบ dead end และ crossflow operation โดยความสัมพันธ์ของค่าอัตราการเปลี่ยนแปลงของฟลักซ์เท่ากับผลคูณของค่าคงที่ของการอุดตันและสัดส่วนของค่าฟลักซ์ตามแบบจำลองของการกลไกการอุดตันบนผิวของเยื่อกรอง

ตารางที่ 2.1 แบบจำลองการอุดตันของการกรองแบบ dead end และ crossflow operation

Model	Dead end operation	Crossflow operation
Pore Blocking (Complete Pore Blocking)	$\frac{dJ_v}{dt} = -k_A J_v$	$\frac{dJ_v}{dt} = -k_A (J_v - J^*)$
Pore Constriction (Standard Blocking)	$\frac{dJ_v}{dt} = -k_B J_v^{0.5} (J_v)$	$\frac{dJ_v}{dt} = -k_B J_v^{0.5} (J_v - J^*)$
Intermediate Blocking	$\frac{dJ_v}{dt} = -k_C J_v (J_v)$	$\frac{dJ_v}{dt} = -k_C J_v (J_v - J^*)$
Cake formation	$\frac{dJ_v}{dt} = -k_D J_v^2 (J_v - J^*)$	$\frac{dJ_v}{dt} = -k_D J_v^2 (J_v - J^*)$

โดยที่ k_A , k_B , k_C และ k_D เท่ากับ ค่าคงที่ของการอุดตันตามแบบจำลองของกลไกการอุดตัน

จากแบบจำลองนี้ค่า k จะเป็นค่าที่ได้จากการวิเคราะห์ระหว่างข้อมูลอัตราการไหลของเพอมีเอทจากการทดลองและแบบจำลองทางคณิตศาสตร์โดยจะให้ผลรวมของความคลาดเคลื่อนยกกำลังสองน้อยที่สุด หรือ sum of squared error (SSE) โดยใช้การแก้สมการแบบ Fourth-order Runge-Kutta routine และใช้ solver ในการแก้สมการ

2.6.5 แบบจำลองความต้านทานของการอุดตันแบบอนุกรม (Resistance-in-series Model)

จากสมการตามกฎของ Darcy ในส่วนของค่าความต้านทานของเยื่อกรองนั้น เมื่อมีการใช้งานจนเกิดการอุดตันที่ผิวของเยื่อกรอง ค่าความต้านทานที่เกิดขึ้นจะไม่ได้มีเฉพาะความต้านทานของเยื่อกรองเท่านั้น แต่จะมีความต้านทานอันเกิด จากการอุดตันเพิ่มขึ้นไปด้วย ซึ่งค่าความต้านทานที่เกิดขึ้นมีผลต่อค่าความต้านทานรวม ดังแสดงในสมการที่ 2.13

$$J_v = \frac{\Delta P}{\mu(r_m + r_c + r_g + r_{a1} + r_{a2})} \quad (2.13)$$

โดยที่

J_v คือ ค่าอัตราการไหล ($\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}.\text{kPa}^{-1}$)

ΔP คือ ค่าความดันที่ลดลง (KPa)

μ คือ ค่าความหนืดของน้ำ (kPa.s)

r_m คือ ค่าความต้านทานที่เกิดจากเยื่อกรอง (m^{-1})

r_c คือ ค่าความต้านทานที่เกิดจากชั้น Concentration Polarization (m^{-1})

r_g คือ ค่าความต้านทานที่เกิดจากชั้นของเจล (m^{-1})

r_{a1} คือ ค่าความต้านทานที่การดูดซับที่สามารถล้างออกได้ (m^{-1})

r_{a2} คือ ค่าความต้านทานที่ไม่สามารถล้างออกได้ (m^{-1}) (Cho *et al.* 2000)

จากการศึกษาของ Cho *et al.* (2000) พบว่าค่าพอมิเอทฟลักซ์ที่ลดลงเกิดจากค่าความต้านทานรวมสูงขึ้น โดยค่าความต้านทานต่างๆ ที่เกิดขึ้นระหว่างการกรอง (รูปที่ 2.3) ประกอบด้วย

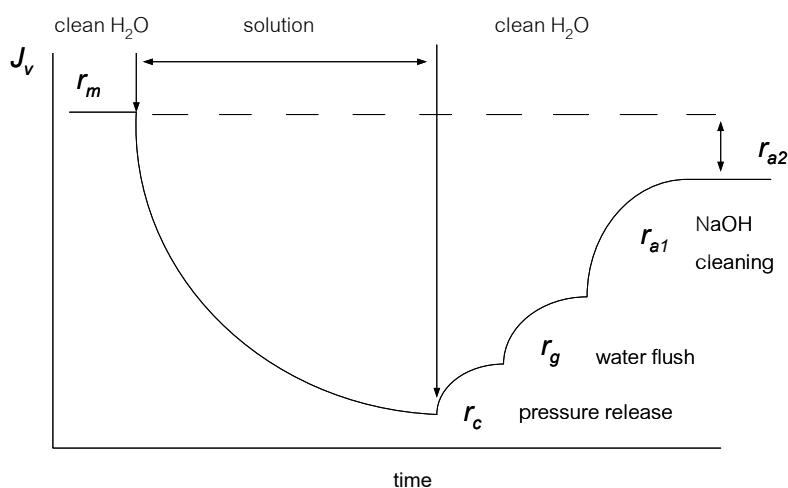
1. ค่าความต้านทานที่เกิดจากเยื่อกรอง (r_m) เกิดขึ้นจากเยื่อกรองแต่ละตัว นั้นมีขนาดรูพรุนที่ใช้ในการคัดแยกสารที่แตกต่างกัน เยื่อกรองที่มีขนาดรูพรุนต่ำ มีค่า r_m สูงกว่าเยื่อกรองที่มีขนาดรูพรุนใหญ่กว่า

2. ค่าความต้านทานที่เกิดจากชั้นของ Concentration Polarization (r_c) เกิดจากการสะสมความเข้มข้นของตัวถูกละลายบริเวณผิวหน้าเยื่อกรอง ภายในชั้น Boundary ส่งผลให้แรงดันออสโมติกสูง หรือเกิดการสะสมตัวของสาร

3. ค่าความต้านทานที่เกิดจากชั้นของเจล (r_g) เกิดขึ้นจากเมื่อบริเวณผิวหน้าเยื่อกรองมีความเข้มข้นที่สูงขึ้น จนมีค่าเกินขีดจำกัดของการละลายของสารที่มีอยู่ในน้ำ จะมีลักษณะคล้ายเจลเกิดขึ้นที่บริเวณผิวหน้าเยื่อกรอง

4. ค่าความต้านทานที่เกิดจากการดูดซับอย่างอ่อน (r_{a1}) เกิดจากการดูดซับที่เกิดขึ้นบนผิวหน้าของเยื่อกรองซึ่งการดูดซับนี้สามารถที่จะล้างออกได้โดยใช้สารเคมี

5. ค่าความต้านทานที่เกิดจากการดูดซับอย่างถาวร (r_{a2}) เกิดจากการดูดซับ อย่างถาวร ซึ่งจะติดแน่นอยู่กับเยื่อกรองดังนั้นจึงไม่สามารถทำความสะอาดด้วยสารเคมีได้



รูปที่ 2.3 แผนภาพแสดงค่าความต้านทานแบบอนุกรมที่เกิดขึ้นจากการอุดตัน (Cho *et al.* 2000)

2.7 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Bowen *et al.* (1995) พบว่าอนุภาคของสารอินทรีย์ทางธรรมชาติที่ปกคลุมผิวหน้าของเยื่อกรองจะมีผลต่อการลดลงของฟลักซ์ เนื่องจากการสะสมตัวที่เกิดขึ้นจะทำให้ความเข้มข้นของสารอินทรีย์ทางธรรมชาติสูง จนมีลักษณะเป็นชั้นคล้ายเค้กปกคลุมที่ผิวเยื่อกรองเป็นผลให้มีความต้านทานของระบบที่เพิ่มมากขึ้น

Cho *et al.* (2000) พบว่าส่วนประกอบของสารอินทรีย์ทางธรรมชาติที่มีขนาดโมเลกุลใหญ่ โดยใช้แหล่งน้ำธรรมชาติในการทดลอง เป็นผลให้เกิดการลดลงของฟลักซ์มากที่สุด เนื่องจากการติดค้างอยู่ในบริเวณรูของเยื่อกรองสูง เป็นผลให้รูของเยื่อกรองแคบลง เกิดการขัดขวางการไหลเป็นผลให้มีความต้านทานสูงขึ้นทำให้เกิดการลดลงของฟลักซ์

Crozes *et al.* (1993) พบว่าการอุดตันของเยื่อกรองแบบอัลตราฟิวเตรชันเป็นผลมาจากการลดจำนวนและขนาดของรูเยื่อกรอง ทำให้น้ำไหลไม่สะดวก ทำให้เกิดความต้านทานที่สูงทำให้ ฟลักซ์ลดลง และยังขนาดของสารอินทรีย์ทางธรรมชาติมีขนาดที่เล็กกว่ารูเยื่อกรอง ยังจะทำให้เกิด การอุดตันได้สูงและทำให้ยากแก่การทำความสะอาด เมื่อมีการใช้งานไปเป็นเวลานาน จะทำให้เกิดการเสื่อมสภาพของเยื่อกรองได้ง่าย

Hong and Elimelech (1997) ศึกษาลักษณะทางกายภาพและเคมีของสารอินทรีย์ทางธรรมชาติ มีผลต่อการเกิดการอุดตันของเยื่อกรองโดยใช้น้ำธรรมชาติจาก 3 แหล่ง โดยที่มีการเพิ่มความเข้มข้นของโซเดียมคลอไรด์ ซึ่งทำให้เกิดการสะสมตัวของสารอินทรีย์ทางธรรมชาติที่ผิวหน้าเพิ่มมากขึ้น ทำให้ความต้านทานเพิ่มมากขึ้น ค่าฟลักซ์ที่ได้มีค่าต่ำลง

Kilduff *et al.* (2004a) พบว่าการเพิ่มความเข้มข้นของสารอินทรีย์ทางธรรมชาติที่ระดับ 0 ถึง 25 มิลลิกรัมต่อลิตร มีผลทำให้ค่าฟลักซ์ลดลง โดยความเข้มข้นสูง ยิ่งทำให้ค่าฟลักซ์ลดลง มากขึ้น เนื่องมาจากความต้านทานจากชั้นเค้ก ความเข้มข้นของโซเดียมคลอไรด์ที่เพิ่มขึ้น มีผลทำให้ค่าฟลักซ์ลดลงและความสามารถในการกำจัดเกลือลดลง และเมื่อมีการเพิ่มระดับพีเอชเป็น 10 พบว่าค่า ฟลักซ์ที่ได้ มีค่าที่ลดลงมากที่สุด

Lin *et al.* (2000) พบว่าการอุดตันของเยื่อกรองแบบนาโน ขึ้นอยู่กับน้ำหนักโมเลกุลและขนาดอนุภาค โดยสารอินทรีย์ทางธรรมชาติที่มีน้ำหนักโมเลกุลขนาด 6.5 – 22.6 kDa เกิดการสะสมตัวบริเวณผิวหน้าของเยื่อกรองแบบอัลตราฟิวเตรชัน ทำให้มีค่าความต้านทานสูง และการลดลงของฟลักซ์

Mattaraj and Kilduff (2003) พบว่าความเข้มข้นของสารอินทรีย์ทางธรรมชาติต่ำจะเกิดกลไกการอุดตันตามแบบจำลองประเภท standard blocking และ intermediate blocking ส่วนความเข้มข้นของสารอินทรีย์ทางธรรมชาติสูง จะเกิดกลไกการอุดตันแบบจำลองประเภท complete blocking และ cake

formation ซึ่งเป็นผลทำให้เกิดการลดลงของฟลักซ์ โดยทำการทดลอง ที่ความเข้มข้นของสารอินทรีย์ทางธรรมชาติตั้งแต่ 5, 10, 20, 25 และ 50 มิลลิกรัมต่อลิตร

Nilson and Digiano (1996) พบว่าสารอินทรีย์ทางธรรมชาติที่มีน้ำหนักโมเลกุลใหญ่ สามารถจะทำให้เกิดการอุดตันบนเยื่อกรองแบบนาโน ทำให้ฟลักซ์ลดลง เนื่องมาจากน้ำหนักโมเลกุลที่เพิ่มขึ้น มีผลทำให้ค่าแรงตึงผิวมากขึ้น ทำให้ติดค้างอยู่กับเยื่อกรอง

Schafer *et al.* (1998) พบว่าถ้ามีการรวมตัวระหว่างแคลเซียมกับสารอินทรีย์ทางธรรมชาติ ที่ระดับความเข้มข้นสูง จะส่งผลต่อการลดลงของฟลักซ์เป็นอย่างมาก เนื่องมาจากแคลเซียมสามารถเป็นตัวสะพานเชื่อม (Bridging) ระหว่างสารอินทรีย์ทางธรรมชาติกับผิวของเยื่อกรอง ทำให้เกิดการอุดตันเร็วขึ้น ซึ่งส่งผลกระทบโดยตรงต่อค่าฟลักซ์ที่ได้ และการเพิ่มขึ้นของแคลเซียมยังสามารถทำให้เกิดการลดลงของฟลักซ์ได้เช่นเดียวกัน

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 ขั้นตอนการดำเนินงานวิจัย

ในการศึกษาการอุดตันระบบเยื่อกรองแบบนาโน โดยสารอินทรีย์ทางธรรมชาติร่วมกับสารอนินทรีย์โดย มีขั้นตอนการดำเนินการโดยสรุป (รูปที่ 3.1) ดังนี้

1. สำรวจและเลือกสถานที่ที่จะเก็บน้ำตัวอย่างรวมทั้งการวิเคราะห์ตัวอย่างน้ำจากห้องปฏิบัติการ โดยใช้ข้อมูลที่ใช้มาวิเคราะห์นั้นคือ ค่าการดูดกลืนแสง (UV_{254nm}) และค่าความเข้มข้นของสารอินทรีย์คาร์บอนทั้งหมด (Total organic carbon, TOC)

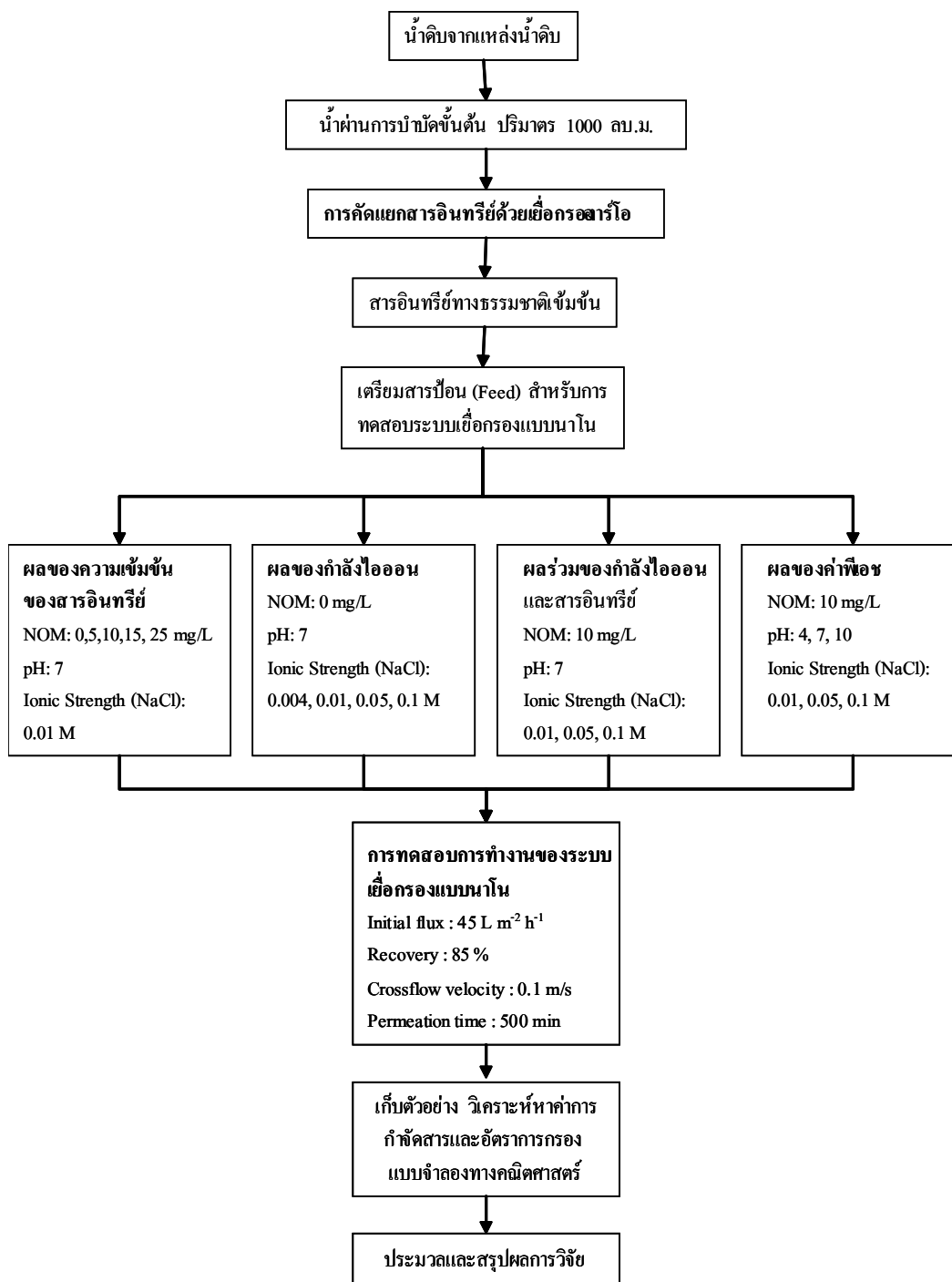
2. คัดแยกสารอินทรีย์ทางธรรมชาติจากแหล่งน้ำ โดยใช้ระบบเยื่อกรองแบบอาร์โอ ทำให้ได้สารอินทรีย์ที่มีความเข้มข้นสูงและเก็บรักษาที่อุณหภูมิต่ำกว่า 4 องศาเซลเซียส เพื่อยับยั้งการย่อยสลายสารอินทรีย์โดยจุลินทรีย์และนำสารอินทรีย์ ความเข้มข้นสูงมาทำการเจือจางตามความเข้มข้นที่ต้องการ ก่อนนำมาทดสอบกับสารอนินทรีย์ประเภทต่าง ๆ ในระบบเยื่อกรองแบบนาโน

3. ทำการศึกษาผลของสารอนินทรีย์ต่อการอุดตันเยื่อกรองแบบนาโนโดยสารละลายผสมที่มีสารอินทรีย์ทางธรรมชาติและสารอนินทรีย์ประเภทต่างๆ เพื่อหาประสิทธิภาพการกำจัดสารอินทรีย์และกลไกการอุดตันของระบบเยื่อกรอง โดยควบคุมความเข้มข้นของสารอินทรีย์ทางธรรมชาติ ค่าพีเอชและค่าความแรงไอออน (Ionic Strength) ในสารละลาย และปรับเปลี่ยนประเภทของสารอนินทรีย์ ได้แก่ โซเดียมคลอไรด์ ($NaCl$) แคลเซียมคลอไรด์ ($CaCl_2$) แคลเซียมซัลเฟต ($CaSO_4$) แคลเซียมฟอสเฟต ($Ca_3(PO_4)_2$) และ แมกนีเซียมซัลเฟต ($MgSO_4$) นำผลการทดลองมาวิเคราะห์โดยเปรียบเทียบกับแบบจำลองเชิงคณิตศาสตร์ของแต่ละกลไกการอุดตัน

4. ทดสอบประสิทธิภาพการกักกันสารของเยื่อกรองแบบนาโน โดยวัดค่าอัตราการไหลผ่านระบบเยื่อกรอง และค่าการกำจัดโดยวัดค่าการดูดกลืนแสงและความเข้มข้นของคาร์บอนทั้งหมด

5. ทดสอบและวิเคราะห์การอุดตันของเยื่อกรองโดยใช้เครื่องมือทดสอบบนผิวของเยื่อกรอง เพื่อวิเคราะห์สารที่มีโอกาสก่อให้เกิดการอุดตันหรือดูดซับบนผิวของเยื่อกรอง โดยการทดสอบก่อนและหลังการทดลองโดยเยื่อกรองถูกทดสอบกับสารละลายสารอินทรีย์ นำเอาข้อมูลมาศึกษาและวิเคราะห์ผลการทดลองที่ได้

6. ประมวลผลการทดลองและสรุปผลการวิจัย



รูปที่ 3.1 ผังสรุปขั้นตอนการดำเนินการวิจัย

3.2 สารเคมีและอุปกรณ์ที่ใช้

3.2.1 สารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

1. Acetic acid (CH_3COOH), Analytical reagent, Carlo Erba reagent
2. Calcium chloride (CaCl_2), Analytical univar reagent, APS Finechem
3. Calcium carbonate (CaCO_3), Analytical univar reagent, APS Finechem
4. Calcium phosphate ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), Laboratory reagent, Himedia laboratory Pvt. Limited
5. Calcium sulfate dehydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Laboratory unilab reagent, APS Finechem
6. Magnesium sulphate hydrated ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), Reagent grade, Scharlau
7. Sodium chloride (NaCl), Analytical univar reagent, APS Finechem
8. Sodium hydroxide (NaOH), Analytical univar reagent, Ajax Finechem
9. Sodium metabisulphite ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$), Analytical univar reagent, APS Finechem

3.2.2 อุปกรณ์

1. ระบบเยื่อกรองแบบอาร์โอ (Reverse Osmosis Membrane)
2. ชุดเยื่อกรองแบบนาโน (Nanofiltration Membrane Module) แบบ Cross-flow bench scale
3. ปีกเกอร์ขนาด 100, 400, และ 1000 มิลลิลิตร
4. แท่งแก้วคนสาร
5. ถังผสมน้ำตัวอย่าง
6. ถังสำหรับใส่น้ำตัวอย่างที่เตรียมแล้ว
7. ซ้อนตักสารเคมี
8. ปุ่มดูดอากาศ
9. เครื่องหั่นความละเอียด 2 ตำแหน่ง
10. สายยางซิลิโคน

3.2.3 เครื่องมือวิเคราะห์

1. เครื่องวัดค่าพีเอช (Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GMBH, ประเทศเยอรมัน)
2. เครื่องวัดสภาพการนำไฟฟ้า (Wissenschaftlich-Technische Werkstätten GMBH, ประเทศเยอรมัน)
3. เครื่อง UV-Visible Spectrophotometer (Shimadzu Corporation รุ่น UV mini 1240, ประเทศญี่ปุ่น)
4. เครื่องวิเคราะห์ Total Organic Carbon (TOC) (Shimadzu Corporation รุ่น TOC-VCPH, ประเทศญี่ปุ่น)

5. เครื่อง Ion Chromatography (IC) (Metrohm Herisaw รุ่น 761 Compact IC, ประเทศสวิตเซอร์แลนด์)
6. เครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) และ Energy Dispersive Spectrometer (EDS) (Leo Co., Ltd รุ่น 1455VP)
7. เครื่อง X-ray Diffractometer (XRD) (Bruker A.G. Co., Ltd รุ่น D8 Advane)
8. เครื่อง Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FT-IR) (Model: FTIR Spectrum GX)

3.3 การเก็บตัวอย่างน้ำและการเพิ่มความเข้มข้นของสารอินทรีย์ทางธรรมชาติ

3.3.1 การเก็บตัวอย่างน้ำ

ตัวอย่างน้ำถูกนำมาจากแหล่งน้ำผิวดินธรรมชาติภายในบริเวณมหาวิทยาลัยอุบลราชธานี ซึ่งใช้เป็นแหล่งน้ำดิบสำหรับกระบวนการผลิตน้ำเพื่อการอุปโภคและบริโภคภายในมหาวิทยาลัย ตัวอย่างน้ำประมาณ 1,500 ลิตรถูกเก็บไว้ในถังสแตนเลส ก่อนนำเข้าสู่กระบวนการเพิ่มความเข้มข้นของสารอินทรีย์ทางธรรมชาติเพื่อใช้ในการทดลอง น้ำตัวอย่างถูกเก็บรวบรวมและทำการวิเคราะห์คุณลักษณะต่าง ๆ ได้แก่ พีเอช, ค่าการนำไฟฟ้า (Conductivity), ค่าการดูดกลืนแสง $UV_{254\text{ nm}}$ และสารอินทรีย์คาร์บอนทั้งหมด (Total Organic Carbon)

3.3.2 การเพิ่มความเข้มข้นของสารอินทรีย์ทางธรรมชาติ

ระบบเยื่อกรองแบบออสโมซิสผันกลับ เป็นระบบที่ใช้แยกสารอินทรีย์ทางธรรมชาติในแหล่งน้ำธรรมชาติ ดังแสดงในรูป 3.2 กระบวนการเพิ่มความเข้มข้นของสารอินทรีย์ทางธรรมชาติแสดงได้ดังรูปที่ 3.3 โดยมีขั้นตอนการดำเนินงาน ดังนี้

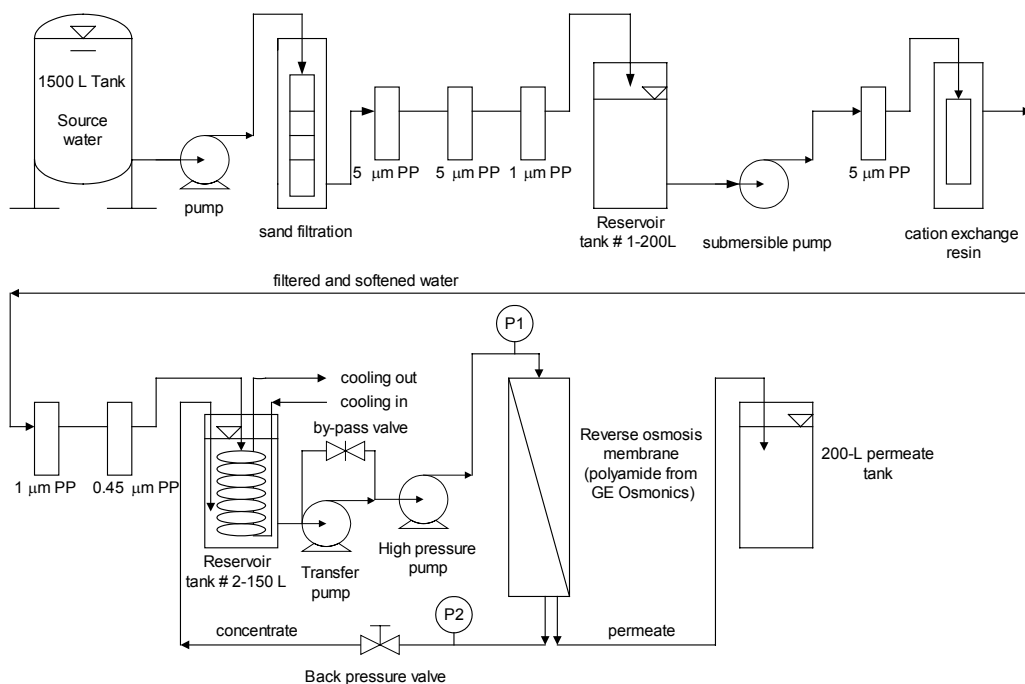
- 1) เก็บตัวอย่างน้ำจากแหล่งน้ำดิบประมาณ 1,000 ลิตร
- 2) ผ่านเข้าสู่กระบวนการบำบัดเบื้องต้นเพื่อกำจัดสิ่งสกปรกที่มีขนาดใหญ่ และกำจัดไออนที่ส่งผลต่อการเกิดตะกอนบนผิวของเยื่อกรองแบบออสโมซิสผันกลับ
- 3) การผ่านน้ำเข้าสู่ระบบเยื่อกรองทำให้สามารถแยกน้ำออกมาได้เป็น 2 ส่วน คือน้ำที่มีผ่านระบบเยื่อกรองแบบออสโมซิสผันกลับที่มีความสะอาดสูงหรือมีความเข้มข้นของสารอินทรีย์ต่ำมากเรียกส่วนนี้ว่า เพอร์มิเอต (Permeate) และน้ำที่ไม่ผ่านเยื่อกรอง เรียกว่า คอนเซนเตรท (Concentrate) ซึ่งมีความเข้มข้นของสารอินทรีย์ทางธรรมชาติสูง อันเนื่องมาจากความสามารถในการกักกัน (Retention) ของเยื่อกรอง
- 4) ทำการเวียนน้ำคอนเซนเตรทกลับไปยังถังป้อน ผสมกับน้ำดิบเพื่อป้อนเข้าสู่ระบบเยื่อกรองตลอดเวลาที่เดินระบบ ส่วนน้ำเพอร์มิเอตที่ผลิตได้ ถือว่าเป็นน้ำที่มีความบริสุทธิ์สูง ถูกเก็บแยกในถังเก็บ เพื่อนำไปใช้ในกระบวนการล้างระบบต่อไป

5) หยุดการเดินระบบชั่วคราว ตามข้อ 4. เมื่อปริมาณน้ำเพอร์มิเอทที่ผลิตได้มีค่าประมาณ 970 ลิตร และน้ำคอนเซนเตรทในถังป้อน ลดลงเหลือประมาณ 30 ลิตร

6) เก็บน้ำคอนเซนเตรท ซึ่งมีความเข้มข้นของสารอินทรีย์ทางธรรมชาติสูงนำไปวิเคราะห์ค่าความเข้มข้นของสารอินทรีย์เพื่อใช้ในการศึกษาประสิทธิภาพ และการเกิดการอุดตันของสารอินทรีย์ทางธรรมชาติบนผิวของเยื่อกรองแบบนาโนต่อไป



ภาพที่ 3.2 ภาพแสดงระบบเยื่อกรองแบบออสโมซิสผันกลับ



รูปที่ 3.3 กระบวนการเพิ่มความเข้มข้นของสารอินทรีย์ทางธรรมชาติด้วยระบบเยื่อกรองแบบอาร์โอ

ระบบเยื่อกรองแบบอาร์โอที่ใช้ในการคัดแยกสารอินทรีย์ธรรมชาติจากโพลีเอมา (Polyamide membrane) ประเภท Brackish Water-RO Polyamide PA โดยบริษัท GE-Osmonics ประเทศสหรัฐอเมริกา คุณสมบัติของระบบเยื่อกรองแบบอาร์โอ แสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 คุณสมบัติของระบบเยื่อกรองอาร์โอสำหรับแยกสารอินทรีย์ในน้ำธรรมชาติ

พารามิเตอร์	คุณสมบัติ
ชนิดของเยื่อกรองอาร์โอ	Thin-film composite
Silt density index (15 min)	น้อยกว่า 5
ความขุ่นเข้าสู่ระบบ	น้อยกว่า 1 NTU
ช่วงค่าพีเอชของการดำเนินงาน	4 - 11
ช่วงค่าพีเอชของการกำจัดที่เหมาะสม	6.5 - 7.5
ช่วงค่าพีเอชสำหรับการทำความสะอาด	2 - 11.5
ค่าความดันที่ใช้ในการดำเนินงาน	200 psig (1,379 กิโลปาสกาล)
ค่าความดันสูงสุดที่ใช้	400 psig (2,758 กิโลปาสกาล)
ค่าการต้านของคลอรีน	น้อยกว่า 1,000 พีพีเอ็ม
อัตราการไหลของน้ำที่ผ่านระบบเยื่อกรอง	2,350 gpd (8.88 m ³ d ⁻¹)
พื้นที่ผิวของระบบเยื่อกรอง	8.36 m ²
ค่าฟลักซ์	1.23×10 ⁻⁵ m.s ⁻¹
การกำจัดเกลือ @ 225 psig (2000 ppm NaCl)	99.4% (สูงสุด) / 99.0% (ต่ำสุด)

3.4 การศึกษาการทำงานระบบเยื่อกรองแบบนาโน

3.4.1 เยื่อกรองแบบนาโน

ในการวิจัย ใช้เยื่อกรองแบบนาโนของ Osmonics รุ่น HL2540F1072 นำมาตัดให้เป็นแผ่นสี่เหลี่ยมขนาด 4 * 6 นิ้ว เพื่อให้สามารถนำมาใส่ลงในชุดทดลองเยื่อกรอง สำหรับแผ่นเยื่อกรองที่ได้ตัดเสร็จเรียบร้อยแล้ว ถ้ายังไม่ได้มีการใช้งานในทันที จะเก็บรักษาโดยแช่ไว้ในสารละลาย Sodium metabisulphite ความเข้มข้น 1% เพื่อป้องกันการทำปฏิกิริยากับออกซิเจน แล้วนำไปแช่ไว้ในตู้เย็นเพื่อ

ลดการเจริญเติบโตของแบคทีเรียที่มีผลต่อผิวหน้าเยื่อกรอง โดยเยื่อกรองแบบนาโนที่ใช้ในการทดลอง มีคุณสมบัติดังตารางที่ 3.2

ตารางที่ 3.2 คุณสมบัติของเยื่อกรองแบบนาโนที่ใช้ในงานวิจัย

พารามิเตอร์	คุณสมบัติ
ผู้ผลิต และรุ่น	Osmonics / รุ่น HL2540F1072
ประเภทของเยื่อกรอง	Thin film membrane
วัสดุที่ใช้ทำเยื่อกรอง	Polyamide
ขนาดรูพรุน	150 – 300 ดาลตัน
การกำจัดเกลือ $MgSO_4$	98% ที่ 100 psi (690kPa)
ช่วงพีเอชของการดำเนินการ	3 – 9
ช่วงพีเอชของการทำความสะอาด	1 – 10
ความทนทานต่อคลอรีน	< 0.1 ppm
ความดันของการดำเนินการ	10 – 30 psi (483 – 2,069 kPa)
ความดันสูงสุดที่ทนได้	400 psi (2,758 kPa)

3.4.2 การทำความสะอาดเยื่อกรอง

การทำความสะอาดเยื่อกรอง มีขั้นตอนดังนี้

- 1) นำเยื่อกรองแบบนาโนที่ได้เก็บรักษาไว้ออกมา ล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน
- 2) ติดตั้งเยื่อกรองในชุดทดลองเยื่อกรอง
- 3) ทำการล้างด้วยกรด โดยการปั๊มสารละลายกรด CH_3COOH เข้มข้น 0.0001 โมลต่อลิตร ผ่านระบบเป็นเวลา 30 นาที
- 4) ล้างออกด้วยน้ำปราศจากไอออน โดยผ่านน้ำปราศจากไอออนปริมาตร 500 มิลลิลิตร เข้าสู่ระบบ
- 5) ทำการล้างเบส โดยใช้ด้วยสารละลาย $NaOH$ เข้มข้น 0.001 โมลต่อลิตร ไหลผ่านระบบเป็นเวลา 30 นาที
- 6) ผ่านน้ำปราศจากไอออนเข้าสู่ระบบ เพื่อทำความสะอาดเยื่อกรองขั้นสุดท้าย ก่อนการเดินระบบด้วยน้ำตัวอย่าง

3.4.3 การทดสอบการทำงานของระบบเยื่อกรองนาโน

เครื่องมือที่ใช้ในการทดสอบการทำงานของเยื่อกรองแบบนาโน ได้แก่ ชุดทดลอง เยื่อกรอง (Bench scale filtration test cell) ซึ่งเป็นระบบเยื่อกรองแบบไหลขวาง (Crossflow filtration unit) ดังรูปที่ 3.4 โดยในการทดลองด้วยระบบเยื่อกรองแบบนาโนทำการควบคุมการทำงานของระบบดังนี้

- อัตราการไหลเริ่มต้น (Initial flux) :	45 L.m ⁻² .h ⁻¹
- เปอร์เซ็นต์การแยกกลับคืน (Percent recovery) :	85 %
- อัตราเร็วที่ไหลตามขวาง (Crossflow velocity) :	0.1 m.s ⁻¹
- เวลาที่ใช้ในการเดินระบบ :	500 min



รูปที่ 3.4 ภาพแสดงระบบเยื่อกรองแบบนาโน

การเดินระบบเยื่อกรองแบบนาโน แสดงได้ดังรูปที่ 3.5 โดยมีขั้นตอนดังนี้

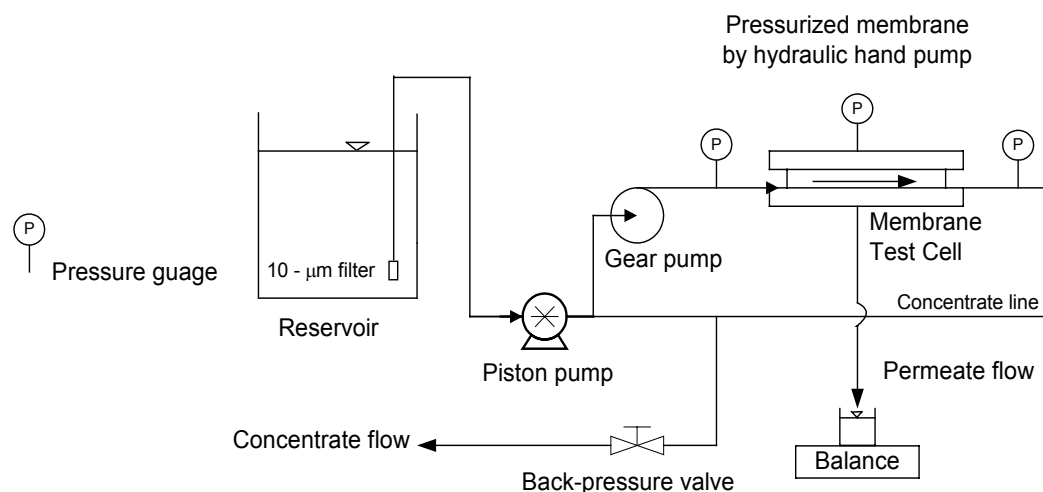
- 1) ติดตั้งเยื่อกรองในระบบ และทำความสะอาดเยื่อกรอง ดังได้กล่าวมาแล้วในข้อ 3.4.1 และ 3.4.2
- 2) หลังจากทำความสะอาดเยื่อกรองก่อนใช้งานแล้ว เดินระบบด้วยน้ำกลั่นเป็นเวลาอย่างน้อย 1 ชั่วโมง วัดอัตราการไหลของน้ำผ่านเยื่อกรอง (Pure water permeability) ปรับสภาวะการทำงานของระบบดังได้กล่าวมาแล้วข้างต้น
- 3) ผ่านน้ำตัวอย่างที่ต้องการศึกษา เริ่มจับเวลานับตั้งแต่น้ำตัวอย่างผ่านเข้าสู่ระบบเยื่อกรอง
- 4) วัดอัตราการไหล ทุก 10 นาทีในช่วง 1 ชั่วโมงแรกและทุก 20 นาทีหลังจากนั้น ตลอดการเดินระบบ เพื่อศึกษาการลดลงของฟลักซ์อันเนื่องมาจากการอุดตัน การวัดอัตราการไหล โดยใช้ปิเกตอร์ขนาด 100 มิลลิลิตร ร่อนน้ำที่ผ่านออกมาทางเพอร์มิเอท เป็นเวลา 1 นาที แล้วนำไปชั่งน้ำหนัก (เนื่องจากการความแม่นยำจึงต้องใช้การชั่งน้ำหนัก) เพื่อคำนวณหาอัตราการไหลของเพอร์มิเอท

5) เก็บตัวอย่างน้ำและนำไปวิเคราะห์ค่าพีเอช สภาพการนำไฟฟ้า ค่าการดูดกลืนแสง สารอินทรีย์ทั้งหมด เพื่อทดสอบความสามารถของเยื่อกรองในการกักสาร โดยเก็บตัวอย่างทั้งหมด 7 ตัวอย่าง ที่เวลาเดินระบบ 30, 60, 120, 210, 300, 380 และ 500 นาที โดยทำการเก็บตัวอย่างทั้งรีเทนเทท และเพอร์มีเอท

6) ทำความสะอาดเยื่อกรองด้วยน้ำปราศจากไอออนเมื่อเดินระบบครบเวลาที่กำหนด โดยแบ่งการทำความสะอาดเป็น 2 ครั้ง คือครั้งที่ 1 โดยการใช้ น้ำปราศจากไอออนไล่สารอินทรีย์ทางธรรมชาติในระบบออกมาก่อน โดยใช้น้ำประมาณ 200 มิลลิลิตร และในครั้งที่ 2 ใช้น้ำประมาณ 1,000 มิลลิลิตร เป็นการทำความสะอาดสารอินทรีย์ที่เกาะอยู่บนผิวหน้าเยื่อกรองโดยใช้เวลาประมาณ 20 นาที วัดอัตราการไหลของน้ำเพอร์มีเอท ด้วยการผ่านน้ำปราศจากไอออน

7) ทำความสะอาดเยื่อกรองด้วยด่าง โดยผ่านด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ เข้มข้น 0.001 โมลต่อลิตร ประมาณ 20 นาที เพื่อทำความสะอาดสารอินทรีย์ทางธรรมชาติที่ถูกดูดซับและอุดตันเยื่อกรองที่ยังเหลืออยู่หลังจากทำความสะอาดด้วยน้ำปราศจากไอออนแล้ว วัดอัตราการไหลของน้ำเพอร์มีเอท ด้วยการผ่านน้ำปราศจากไอออน

8) ล้างเยื่อกรองด้วยน้ำปราศจากไอออนอีกครั้ง และเก็บเยื่อกรองที่ผ่านการใช้งานแล้ว เพื่อนำไปวิเคราะห์หาหลักฐานการอุดตันต่อไป



รูปที่ 3.5 ภาพแสดงการทำงานของระบบเยื่อกรองแบบนาโนชนิด Bench-scale crossflow

3.5 การศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับของเยื่อกรองแบบนาโน

การศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับเยื่อกรองแบบนาโนสามารถที่จะสรุปได้ดังตารางที่ 3.3

ตารางที่ 3.3 ตารางสรุปการศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการดูดซับของเยื่อกรองแบบนาโน

ปัจจัยที่ศึกษา	ค่าที่ศึกษา	ปัจจัยควบคุม
สารอินทรีย์ทางธรรมชาติ	0, 5, 10, 20 และ 30 mg.L ⁻¹	pH = 7, I.S. = 0.01 M
ค่าความแรงของประจุ	0.004, 0.01, 0.05 และ 0.1 M	NOM = 10 mg.L ⁻¹ , pH = 7
ค่าพีเอช	4, 7, 10 ที่ค่า I.S. = 0.01 และ 0.05 M	NOM = 10 mg.L ⁻¹
ผลของสารอนินทรีย์ต่อ	NaCl และ CaCl ₂	NOM = 10 mg.L ⁻¹ , pH = 7
การดูดซับของสารอินทรีย์	ปรับค่า I.S. = 0.004, 0.01, 0.05, 0.1 M	
ทางธรรมชาติ	CaCO ₃ , CaSO ₄ , Ca ₃ (PO ₄) ₂ และ MgSO ₄ ปรับค่า I.S. = 0.01 และ 0.05 M	NOM = 10 mg.L ⁻¹ , pH = 7

3.5.1 ผลของความแรงของประจุ (Ionic Strength)

- 1) ใช้น้ำปราศจากไอออนเป็นน้ำตัวอย่าง
- 2) ปรับพีเอชให้มีค่าประมาณ 7 โดยการใช้ HCl ความเข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร หรือ NaOH ความเข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร
- 3) วัดค่าการนำไฟฟ้าเพื่อใช้ในการปรับค่าความแรงของประจุ (Ionic Strength)
- 4) ปรับค่าความแรงของประจุ โดยใช้ NaCl โดยแปรค่าความแรงของประจุเท่ากับ 0.004, 0.01, 0.05 และ 0.1 โมลต่อลิตร
- 5) ดูดอากาศออกด้วยปั๊มดูดอากาศ เพื่อลดฟองอากาศที่มีอยู่ในน้ำตัวอย่าง โดยใช้เวลาประมาณ 1 ชั่วโมง
- 6) ทำการเดินระบบเยื่อกรองแบบนาโนตามที่ได้กล่าวในหัวข้อ 3.4.4

3.5.2 ผลของค่าพีเอช

- 1) เจือจางสารอินทรีย์ทางธรรมชาติที่มีความเข้มข้นสูง ด้วยน้ำปราศจากไอออนให้มีค่าความเข้มข้นประมาณ 10 มิลลิกรัมของคาร์บอนต่อลิตร
- 2) ปรับพีเอช โดยแปรค่าพีเอช ที่ 4, 7 และ 10 โดยใช้ HCl เข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร หรือ NaOH เข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร
- 3) วัดค่าการนำไฟฟ้าเพื่อใช้ในการปรับค่าความแรงของประจุ (Ionic Strength)
- 4) ปรับค่าความแรงของประจุ โดยใช้ NaCl ให้มีค่าเท่ากับ 0.01 และ 0.05 โมลต่อลิตร

5) ดูดอากาศออกด้วยปั๊มดูดอากาศ เพื่อลดฟองอากาศที่มีอยู่ในน้ำตัวอย่าง โดยใช้เวลาประมาณ 1 ชั่วโมง

6) ทำการเดินระบบเชื่อมต่อระบบนาโนตามที่ได้กล่าวในหัวข้อ 3.4.4

3.5.3 ผลของสารอินทรีย์ต่อการดูดซับของสารอินทรีย์ทางธรรมชาติ

1) เจือจางสารอินทรีย์ทางธรรมชาติที่มีความเข้มข้นสูง ด้วยน้ำปราศจากไอออนให้มีความเข้มข้นประมาณ 10 มิลลิกรัมของคาร์บอนต่อลิตร

2) ปรับพีเอชให้มีความประมาณ 7 โดยการใช้ HCl ความเข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร หรือ NaOH ความเข้มข้น 0.01 โมลต่อลิตร

3) วัดค่าการนำไฟฟ้าเพื่อใช้ในการปรับค่าความแรงของประจุ (Ionic Strength)

4) ปรับค่าความแรงของประจุ โดยใช้เกลืออนินทรีย์ประเภทต่าง ๆ ดังนี้

- NaCl ให้มีความเท่ากับ 0.004, 0.01, 0.05 และ 0.1 โมลต่อลิตร

- CaCl_2 ให้มีความเท่ากับ 0.004, 0.01, 0.05 และ 0.1 โมลต่อลิตร

- CaCO_3 ให้มีความเท่ากับ 0.01 และ 0.05 โมลต่อลิตร

- CaSO_4 ให้มีความเท่ากับ 0.01 และ 0.05 โมลต่อลิตร

- $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ให้มีความเท่ากับ 0.01 และ 0.05 โมลต่อลิตร

- MgSO_4 ให้มีความเท่ากับ 0.01 และ 0.05 โมลต่อลิตร

5. ดูดอากาศออกด้วยปั๊มดูดอากาศ เพื่อลดฟองอากาศที่มีอยู่ในน้ำตัวอย่าง โดยใช้เวลาประมาณ 1 ชั่วโมง

6) ทำการเดินระบบเชื่อมต่อระบบนาโนตามที่ได้กล่าวในหัวข้อ 3.4.4

3.6 การวิเคราะห์ตัวอย่าง

3.6.1 การวิเคราะห์ตัวอย่างน้ำ

ตัวอย่างน้ำที่เก็บจากการศึกษาผลกระทบของปัจจัยต่าง ๆ จากการเดินระบบเชื่อมต่อระบบนาโน นำมาวิเคราะห์ค่าพารามิเตอร์ต่าง ๆ ดังแสดงไว้ในตารางที่ 3.4

ตารางที่ 3.4 พารามิเตอร์ที่ศึกษาและเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ตัวอย่างน้ำ

พารามิเตอร์	เครื่องมือ
ค่าพีเอช	เครื่องวัดค่าพีเอช (pH meter)
สภาพการนำไฟฟ้า	เครื่องวัด Conductivity
ค่าการดูดกลืนแสง	UV-Visible Spectrophotometer
สารอินทรีย์ทั้งหมด	Total Organic Carbon Analyzer(TOC)

3.6.2 การวิเคราะห์เยื่อกรอง

การวิเคราะห์เยื่อกรองแบบนาโน เพื่อการเปรียบเทียบคุณสมบัติระหว่างเยื่อกรองใหม่ที่ยังไม่ได้ผ่านการกรองและเยื่อกรองที่ผ่านการกรองโดยมีสารอุดตันติดค้างอยู่บนผิวของเยื่อกรอง ทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือทางวิทยาศาสตร์ เพื่อพิสูจน์เอกลักษณ์สารที่อุดตันอยู่บนบริเวณผิวหน้าเยื่อกรอง ดังแสดงรายละเอียดในตารางที่ 3.5

ตารางที่ 3.5 พารามิเตอร์ที่ใช้ในการศึกษาตัวอย่างเยื่อกรองแบบนาโน

พารามิเตอร์	เครื่องมือ
โครงสร้างผลึกของสารอินทรีย์	X-ray Diffractometer (XRD)
ภาพถ่ายและธาตุที่อยู่บนผิวเยื่อกรอง	Scanning Electron Microscope (SEM) และ Energy Dispersive Spectrometer (EDS)
สารอินทรีย์ที่ติดค้างบนเยื่อกรอง	Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FT-IR)

3.7 การวิเคราะห์การอุดตันเยื่อกรองด้วยแบบจำลองทางคณิตศาสตร์

3.7.1 แบบจำลองความต้านทานแบบอนุกรม

แบบจำลองความต้านทานแบบอนุกรมที่ใช้ในการวิเคราะห์ ปรับปรุงจากCho *et al.* 1999 โดยหลักการที่ว่า พลั๊กซ์ของเพอร์เมเอตที่ผลิตได้มีการลดลง มีสาเหตุมาจากการอุดตันที่บริเวณผิวหน้าและภายในรูเยื่อกรอง ซึ่งการอุดตันที่เกิดขึ้นทำให้ค่าความต้านทานรวมของเยื่อกรองมีค่าเพิ่มมากขึ้น ค่าความต้านทานที่เพิ่มขึ้นนี้มีหลายสาเหตุด้วยกัน คือ เกิดจาก Concentration Polarization และชั้นเค้ก (r_c), การดูดซับที่สามารถทำความสะอาดด้วยสารละลายต่างได้ (r_g) และการดูดซับอย่างถาวร(r_a) โดยความสัมพันธ์ดังกล่าว สามารถอธิบายได้ตามกฎของ Darcy และแบบจำลองความต้านทานแบบอนุกรม (Cho *et al.* 1999) ดังนี้

$$\text{สำหรับเยื่อกรองที่สะอาด} \quad J_v = \frac{\Delta P}{\mu r_m} \quad (3.1)$$

$$\text{เยื่อกรองที่มีการอุดตัน} \quad J_v = \frac{\Delta P}{\mu(r_t)} = \frac{\Delta P}{\mu(r_m + r_c + r_g + r_a)} \quad (3.2)$$

โดยที่ J_v คือ ค่าอัตราการไหล ($\text{L.m}^{-2}.\text{h}^{-1}$)

ΔP คือ ค่าความดันที่ลดลง (kPa)

μ คือ ค่าความหนืดของน้ำ (kPa.s)

r_m คือ ค่าความต้านทานที่เกิดจากเยื่อกรอง (m^{-1})

r_c คือ ค่าความต้านทานของ Concentration Polarization และชั้นเค้ก (m^{-1})

r_g คือ ค่าความต้านทานของชั้นเจลการดูดซับที่สามารถล้างออกได้ (m^{-1})

r_a คือ ค่าความต้านทานของการดูดซับอย่างถาวร (m^{-1})

ในการทดลองเพื่อหาความต้านทานแบบอนุกรม มีขั้นตอนปฏิบัติดังนี้

1. ทำความสะอาดเยื่อกรองด้วยสารละลายกรดและสารละลายเบส แล้วทำการเดินระบบด้วยน้ำปราศจากไอออนเป็นเวลา 1 ชั่วโมง

2. ปรับอัตราการไหลของน้ำเพอร์มีเอทให้มีค่าประมาณ 45 ลิตรต่อตารางเมตรต่อชั่วโมง บันทึกความดัน และอัตราการไหลเริ่มต้น เพื่อใช้หาความต้านทานของเยื่อกรองแบบนาโน (r_m)

3. เดินระบบด้วยน้ำตัวอย่างที่เตรียมไว้เป็นเวลา 500 นาที โดยการรักษาความดันให้มีค่าคงที่ตั้งแต่เริ่มการทดลองจนถึงสิ้นสุดการทดลอง ค่าอัตราการไหลที่ลดลงในช่วงเวลาสิ้นสุดการทดลองที่เกิดจากความต้านทานประเภทต่าง ๆ ดังที่ได้กล่าวมาแล้ว บันทึกค่าความดันและอัตราการไหลเมื่อสิ้นสุดการทดลอง เพื่อใช้หาความต้านทานที่เกิดจากการอุดตันบนเยื่อกรองแบบนาโน ($r_m + r_c + r_g + r_a$)

4. ป้อนน้ำปราศจากไอออนเข้าในระบบ โดยเพิ่มความเร็วของอัตราการไหลตามขวาง ปรับความดันให้มีค่าเท่ากับความดันที่ใช้ในการทดลองและวัดอัตราการไหลของน้ำ ค่าความต้านทานของเยื่อกรองที่หายไปจากการดำเนินการขั้นตอนนี้ ได้แก่ ความต้านทานที่เกิดจากปรากฏการณ์คอนเซนเตรชันโพลาไรเซชัน และเค้ก (r_c)

5. ป้อนด้วยสารละลาย NaOH เข้าระบบ เป็นเวลา 20 นาที ตามด้วยน้ำปราศจากไอออน ปรับความดันให้มีค่าที่เท่ากับความดันที่ใช้ในการทดลองด้วยน้ำนั้น วัดอัตราการไหลของน้ำ เพอร์มีเอท ความต้านทานที่หายไปจากการดำเนินการขั้นตอนนี้ ได้แก่ ความต้านทานที่เกิดจากชั้นเจล (r_g) ส่วนความต้านทานที่เหลือ ได้แก่ ความต้านทานที่ยังคงติดค้างบนเยื่อกรอง (r_a)

จากขั้นตอนดังกล่าว ทำให้สามารถทราบค่าความต้านทานที่เกิดขึ้นจากสาเหตุต่าง ๆ และถูกนำมาใช้ในการวิเคราะห์การอุดตันบริเวณผิวหน้าเยื่อกรอง

3.7.2 แบบจำลองการอุดตันของเยื่อกรองแบบนาโน

แบบจำลองการอุดตันของการกรองได้พัฒนามาจากการกรองแบบ Dead end ที่ได้เสนอโดย Hermia (1982) สมการที่ 3.3 แสดงความสัมพันธ์สำหรับกลไกการอุดตันบนผิวของเยื่อกรอง

$$\frac{dJ_v}{dt} = kJ_v^{2-n} J_v \quad (3.3)$$

โดยที่ ค่า k เท่ากับค่าคงที่ของการอุดตัน (Fouling coefficient) ขึ้นอยู่กับกลไกการอุดตันของเยื่อกรอง n ซึ่งเท่ากับค่าคงที่สำหรับการกรองไม่มีหน่วย

โดยที่ค่าคงที่ของ n เท่ากับ 0 แสดงกลไกการกรองเกี่ยวข้องกับการเกิดเลนบนผิวของเยื่อกรอง (Cake formation model)

ค่าคงที่ของ n เท่ากับ 1 แสดงกลไกการกรองเกี่ยวข้องกับการเกิดจุดจับของอนุภาคบนผิวของเยื่อกรองที่ระยะเวลาที่นานขึ้นหรืออนุภาคอาจปิดบางส่วนของพื้นที่ของเยื่อกรองทำให้เพิ่มความหนาของการกรองมากขึ้น (Intermediate standard blocking)

ค่าคงที่ของ n เท่ากับ 1.5 แสดงกลไกการกรองเกี่ยวข้องกับการเกิดจุดจับของอนุภาคในรูของผิวของเยื่อกรองทำให้ปริมาตรของรูมีขนาดลดลง (Pore constriction or standard blocking)

ค่าคงที่ของ n เท่ากับ 2 แสดงกลไกการกรองเกี่ยวข้องกับอนุภาคที่ตกตะกอนบนผิวของเยื่อกรองและปิดรูของเยื่อกรองทำให้จำนวนรูของเยื่อกรองมีจำนวนลดลง (Pore blocking or Complete blocking)

สำหรับการกรองที่เกิดจากการดำเนินระบบแบบไหลขวาง (Crossflow operation) แบบจำลองกลไกการอุดตันแบบ Crossflow สามารถทำได้ประยุกต์ได้กับการดำเนินระบบแบบ Dead-end operation ดังสมการที่ 3.4

$$\frac{dJ_v}{dt} = kJ_v^{2-n}(J_v - J^*) \quad (3.4)$$

โดยที่ ค่า k เท่ากับค่าคงที่ของการอุดตัน (Fouling coefficient) ขึ้นอยู่กับกลไกการอุดตันของเยื่อกรอง n ค่า J^* เท่ากับค่าฟลักซ์ที่เกิดจากความเร็วของ Crossflow บนผิวของเยื่อกรอง

ตารางที่ 2.1 สรุปแบบจำลองการอุดตันของการกรองแบบ Dead-end และ Crossflow operation โดยความสัมพันธ์ของค่าอัตราการเปลี่ยนแปลงของฟลักซ์เท่ากับผลคูณของค่าคงที่ของการอุดตันและสัดส่วนของค่าฟลักซ์ตามแบบจำลองของการกลไกอุดตันบนผิวของเยื่อกรอง

จากแบบจำลอง ค่า k เป็นค่าที่ได้จากการวิเคราะห์ระหว่างข้อมูลฟลักซ์จากการทดลองและแบบจำลองทางคณิตศาสตร์โดยจะให้ผลรวมของความคลาดเคลื่อนยกกำลังสองน้อยที่สุด หรือ Sum of squared error (SSE) โดยใช้การแก้สมการแบบ Fourth-order Runge-Kutta routine และใช้ Solver ในการแก้สมการ

บทที่ 4

ผลการวิจัย

4.1 คุณลักษณะของน้ำตัวอย่าง

สารอินทรีย์ทางธรรมชาติที่ใช้ในการทดลอง ได้มาจากแหล่งน้ำผิวดินที่อยู่ภายในบริเวณมหาวิทยาลัยอุบลราชธานี อำเภอวารินชำราบ จังหวัดอุบลราชธานี โดยเป็นแหล่งน้ำผิวดินที่ใช้ในการผลิตน้ำประปาเพื่อการอุปโภคและบริโภคภายในมหาวิทยาลัย ตารางที่ 4.1 แสดงคุณลักษณะทางกายภาพและทางเคมีของน้ำตัวอย่าง น้ำดิบที่มีสารอินทรีย์ทางธรรมชาติอยู่ผ่านกระบวนการเพิ่มความเข้มข้นสารอินทรีย์ทางธรรมชาติด้วยระบบเยื่อกรองแบบออสโมซิสผันกลับ (Reverse Osmosis system) จากนั้นสารอินทรีย์ทางธรรมชาติที่แยกได้จะถูกนำไปใช้ในการทดสอบกับระบบเยื่อกรองแบบนาโน

ตารางที่ 4.1 คุณลักษณะของน้ำตัวอย่างที่ใช้ในการเพิ่มความเข้มข้นของสารอินทรีย์ทางธรรมชาติ

พารามิเตอร์	ค่าที่วัดได้
พีเอช	7.04
สารคาร์บอนทั้งหมด (Total organic carbon)	4.54 mg.L ⁻¹
การดูดกลืนแสง UV _{254nm} (UV Absorbance)	0.185 cm ⁻¹
การดูดกลืนแสงจำเพาะ (Specific UVA (UV _{254nm} /TOC))	4.07 L. mg ⁻¹ . m ⁻¹
การนำไฟฟ้า (Conductivity) ที่อุณหภูมิ 25°C	31.9 μS.cm ⁻¹
ความขุ่น (Turbidity)	6.58 NTU
ความกระด้าง (Hardness)	15 mg as CaCO ₃ /L
ความเป็นด่าง (Alkalinity) i.e. HCO ₃ ⁻	8 mg as CaCO ₃ /L
ปริมาณแคลเซียม (Ca ²⁺)	13.5 mg as CaCO ₃ /L
ปริมาณแมกนีเซียม (Mg ²⁺)	1.5 mg as CaCO ₃ /L
ปริมาณคลอไรด์ (Cl ⁻)	5.4 mg Cl ⁻ /L
ปริมาณซัลเฟต (SO ₄ ²⁻)	93.25 mg SO ₄ ²⁻ /L

จากตารางที่ 4.1 พบว่าค่าความเข้มข้นของคาร์บอนทั้งหมด (TOC) มีค่าประมาณ 4.54 มิลลิกรัมต่อลิตร ซึ่งเป็นค่าที่สามารถพบได้โดยทั่วไปในแหล่งน้ำธรรมชาติ ซึ่งโดยทั่วไปจะมีค่าของความเข้มข้นในช่วงกว้างตามประเภทและแหล่งกำเนิดของแหล่งน้ำนั้นๆ โดยมีค่าอยู่ในระหว่าง 1 – 27 มิลลิกรัมต่อลิตร (Krasner *et al.* 1998 ; Tseng and Edwards. 1999) ค่าการดูดกลืนแสงยูวีโดยวัดที่ความยาวของช่วงคลื่นที่ 254 นาโนเมตร บ่งชี้ถึงพันธะคู่ของคาร์บอนที่มีอยู่ภายในโครงสร้างของสารอินทรีย์ทางธรรมชาติ นั้น ค่าที่วัดได้มีค่าประมาณ 0.185 cm^{-1} ค่าดังกล่าวมีความสัมพันธ์กับค่าของคาร์บอนทั้งหมดเมื่อนำมาเปรียบเทียบเป็นค่าการดูดกลืนแสงจำเพาะ (Specific Ultraviolet Absorbance; SUVA) ซึ่งได้แก่อัตราส่วนระหว่างค่าการดูดกลืนแสงต่อปริมาณของสารอินทรีย์คาร์บอน ($\text{UV}_{254}/\text{TOC}$) ค่า SUVA บ่งบอกถึงคุณสมบัติไฮโดรโฟบิก (Hydrophobic) ของน้ำตัวอย่างนั้น ค่า SUVA ที่สูงแสดงถึงภายในแหล่งน้ำธรรมชาติ นั้น มีสารอินทรีย์ทางธรรมชาติซึ่งเป็นไฮโดรโฟบิก (Hydrophobic) มาก (Mattaraj and Kilduff. 2003) ค่าที่วัดได้จากแหล่งน้ำธรรมชาติที่ใช้ในการทดลองมีค่า SUVA เท่ากับ $4.07 \text{ L.mg}^{-1}.\text{m}^{-1}$ แสดงให้เห็นว่าน้ำตัวอย่างมีปริมาณสารอินทรีย์ทางธรรมชาติที่ค่อนข้างสูง จากการศึกษาของ Cho *et al.* (1999) และ Cho *et al.* (2000) พบว่า น้ำผิวดินอื่น ๆ ที่มีค่า SUVA อยู่ระหว่าง $0.024 - 3.0 \text{ L.mg}^{-1}.\text{m}^{-1}$ และน้ำใต้ดิน ที่มีค่า SUVA เท่ากับ $6 \text{ L.mg}^{-1}.\text{m}^{-1}$ ค่าการนำไฟฟ้าของน้ำตัวอย่างวัดได้ $31.9 \mu\text{S/cm}$ แสดงถึงองค์ประกอบของไอออนทั้งหมดที่มีอยู่ในน้ำธรรมชาติที่นำมาใช้ในการทดลองมีค่าที่ต่ำสอดคล้องกับค่าความกระด้างของน้ำที่วัดได้ซึ่งมีค่าน้อยคือ $15.0 \text{ mg as CaCO}_3/\text{L}$ ความเข้มข้นของแคลเซียมมีค่า $13.5 \text{ mg as CaCO}_3/\text{L}$ ความเข้มข้นของแมกนีเซียมมีค่า $1.5 \text{ mg as CaCO}_3/\text{L}$ ความเข้มข้นของคลอไรด์มีค่า $5.9 \text{ mg Cl}^-/\text{L}$ ความเข้มข้นของซัลเฟตมีค่า $93.25 \text{ mg SO}_4^{2-}/\text{L}$ และค่าความเข้มข้นของไบคาร์บอเนตที่ค่า $8 \text{ mg as CaCO}_3/\text{L}$ ค่าพีเอชของแหล่งน้ำที่วัดได้มีค่าประมาณ 7.04 และค่าความขุ่นของน้ำที่สามารถวัดได้มีค่าประมาณ 6.58 NTU

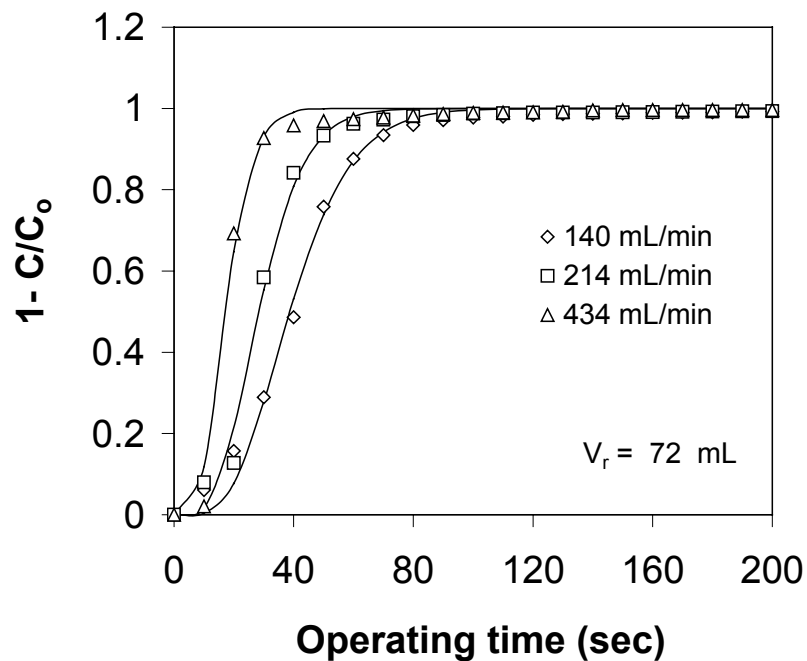
4.2 การทดสอบการทำงานของระบบเยื่อกรองแบบนาโน

4.2.1 การหาปริมาตรของระบบโดยการทดสอบแบบ Tracer

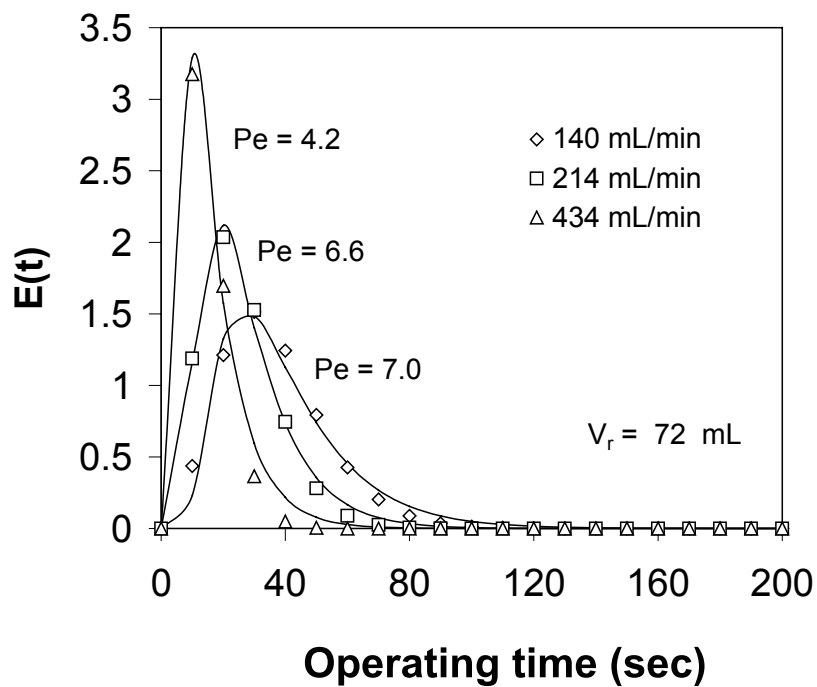
สารโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) ถูกใช้เป็นสาร tracer เพื่อใช้ในการทดสอบหาปริมาตรของระบบ bench scale test cell ที่ใช้ทดสอบระบบเยื่อกรองแบบนาโน ความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลายเท่ากับ 0.3 M NaCl ($2855 \mu\text{S/cm}$ at 25°C) ถูกผ่านเข้าสู่ระบบและปล่อยให้หมุนเวียนในระบบก่อนที่จะใช้น้ำบริสุทธิ์ DI ผ่านเข้าสู่ระบบตามอัตราการไหลที่แตกต่างกัน ความเข้มข้นของสารโซเดียมคลอไรด์ที่ออกจากระบบจะถูกเก็บตัวอย่างทุก ๆ 10 วินาทีจนถึง 200 วินาที เครื่องวัดการนำไฟฟ้าจะถูกใช้

เพื่อวัดปริมาณไอออนตามระยะเวลาของการเก็บตัวอย่าง รูปที่ 4.1 แสดงผลกระทบของอัตราการไหลต่อความสัมพันธ์แบบกราฟ $F(t)$ จากกราฟจุดต่าง ๆ แสดงผลการทดลองที่ได้จากการวัดปริมาณของไอออน ส่วนกราฟเส้นแสดงแบบจำลองของ plug flow reactor (PFD) model with dispersion จากกราฟแสดงผลการทดสอบตามอัตราการไหลที่เปลี่ยนไป ค่าปริมาตรที่ได้จากการวิเคราะห์โดยเฉลี่ยเท่ากับ 72 mL โดยได้จากการหาผลรวมที่น้อยที่สุดระหว่างความแตกต่างระหว่างผลการทดลองกับแบบจำลองยกกำลังสองหรือ sum square error (SSE) จากกราฟอัตราการไหลที่เพิ่มขึ้นส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงของเส้นกราฟ เนื่องจากมวลของสารโซเดียมคลอไรด์ออกมาจากระบบเร็วขึ้นส่งผลให้ระยะเวลาที่ดำเนินในระบบมีค่าน้อยลง

รูปที่ 4.2 แสดงผลกระทบของอัตราการไหลต่อความสัมพันธ์แบบกราฟ $E(t)$ จากกราฟจุดที่ปรากฏจะเป็นข้อมูลจริงที่ได้จากการทดลอง ส่วนกราฟเส้นแสดงความสัมพันธ์ระหว่างข้อมูลจากการทดลองกับแบบจำลองชนิด plug flow reactor (PFD) model with dispersion ที่สามารถให้ปริมาตรโดยเฉลี่ยเท่ากับ 72 mL อัตราการไหลที่เพิ่มขึ้นทำให้เวลาที่ใช้โดยเฉลี่ยมีค่าน้อยลงโดยสังเกตจุดสูงสุดของกราฟที่แสดงในกราฟแบบกราฟ $E(t)$ อัตราการไหลที่มากขึ้นทำให้ค่าที่วิเคราะห์ได้ของ Peclet number (uL/D) มีค่าน้อยลงหรือค่า dispersion number ($d, D/uL$) มีค่ามากขึ้น จากกราฟอัตราการไหลที่เพิ่มขึ้นจาก 140 mL/min เป็น 434 mL/min ทำให้ค่า Peclet number มีค่าลดลงจาก 4.2 เป็น 7.0 ตามลำดับ การเพิ่มขึ้นของอัตราการไหลทำให้ค่าการกระจาย (dispersion number) มีค่ามากขึ้นเนื่องจากเป็นสัดส่วนผกผันกับค่า Peclet number การเพิ่มขึ้นของค่า dispersion number ที่ได้จากการวิเคราะห์ให้เกิดการผสมมากขึ้น อย่างไรก็ตามค่า dispersion number มีค่าเท่ากับ 0.14 ถึง 0.24 ตามการเพิ่มขึ้นของอัตราการไหลของระบบซึ่งถือว่ามีค่ามากและเป็นค่าที่ใกล้เคียงกันมากและเหมาะสำหรับการใช้แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของ PFD model



รูปที่ 4.1 ผลกระทบของอัตราการไหลต่อความเข้มข้นแบบกราฟ $F(t)$

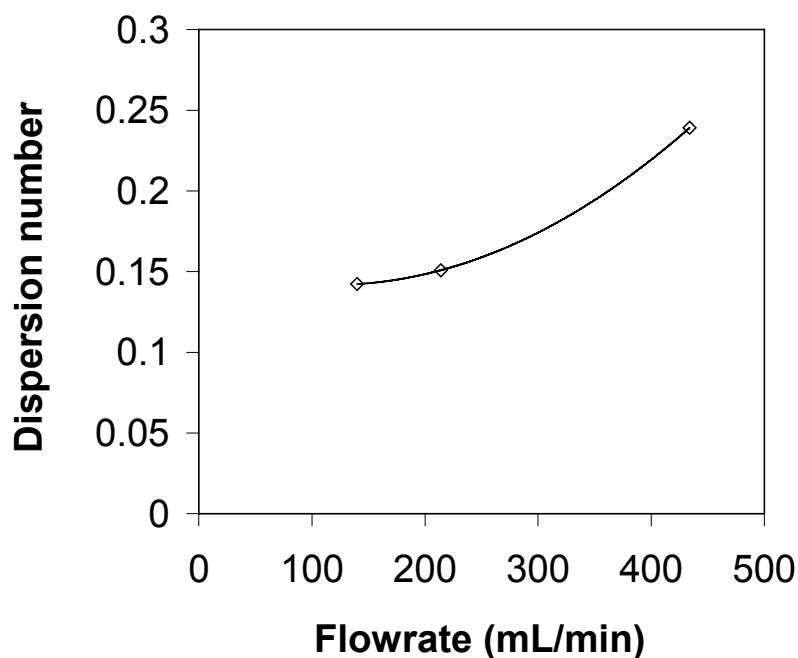


รูปที่ 4.2 ผลกระทบของอัตราการไหลต่อความเข้มข้นแบบกราฟ $E(t)$

รูปที่ 4.3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าการแพร่ (d) และอัตราการไหล จากกราฟพบว่าอัตราการไหลที่เพิ่มมากขึ้นส่งผลต่อค่าการกระจายของ dispersion number (d) มีค่ามากขึ้น จากความสัมพันธ์ของค่า dispersion number แสดงได้ดังนี้

$$\text{dispersion number}(d) = \frac{D}{uL} [-]$$

โดยที่ D เท่ากับค่าสัมประสิทธิ์การแพร่
 u เท่ากับความเร็วของการไหล
 L เท่ากับความยาวในทิศทางของการไหล



รูปที่ 4.3 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการกระจาย (d) กับอัตราการไหล

ค่าการกระจายของ dispersion number มีค่ามากขึ้นอาจเนื่องจากอัตราการไหลมีค่ามากขึ้นส่งผลต่อพฤติกรรมการไหลในระบบที่เปลี่ยนไป

โดยทั่วไป ค่า D/uL เข้าใกล้ศูนย์ พฤติกรรมการไหลจะใกล้เคียงกับการไหลแบบ plug flow ส่วนค่า D/uL ที่มีค่ามากถึง ∞ ค่าพฤติกรรมการไหลเป็นแบบ mixed flow (Levenspiel, 1999)

การเพิ่มขึ้นของอัตราการไหลส่งผลต่อค่าการกระจายที่เพิ่มมากขึ้น และในการทดสอบแบบ bench scale test cell การใช้ปั๊มชนิด gear pump เพื่อเพิ่มความเร็วบนผิวของเยื่อกรองแบบนาโนทำให้เกิด พฤติกรรมการไหลแบบ Continuous Stirred Tank Reactor (CSTR) ซึ่งการใช้แบบจำลองมวลสมดุลสำหรับถึงปฏิริยาแบบ CSTR จึงเหมาะที่จะนำมาประยุกต์กับการทดสอบของระบบ crossflow bench scale test cell

4.2.2 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าฟลักซ์และความดันของระบบ

แผ่นเยื่อกรองแบบนาโนถูกทดสอบเพื่อหาฟลักซ์ของน้ำ DI สำหรับระบบเยื่อกรองแบบนาโนที่แปรตามความดันของระบบ ความดันที่ใช้ในการทดสอบประมาณ 205 kPa ถึง 618 kPa (30 psi - 90 psi) และไม่ว่าถึงผลของความดันออสโมติกเนื่องจากน้ำ DI เป็นน้ำที่บริสุทธิ์และเป็นสารละลายที่เจือจางมาก รูปที่ 4.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างฟลักซ์กับความดันในการดำเนินระบบ จากกราฟเมื่อความดันมีค่ามากขึ้นส่งผลต่อค่าฟลักซ์ที่มากขึ้น ค่าฟลักซ์มีค่าเท่ากับอัตราการไหลของเพอร์มีเอท (Q_p) ต่อพื้นที่เยื่อกรอง (A_m) ความชันของกราฟแสดงค่าการซึมผ่านของระบบเยื่อกรอง (membrane permeability, L_p) แสดงเป็นสมการได้ดังนี้

$$J_v = L_p \cdot (\Delta P) = \frac{Q_p}{A_m}$$

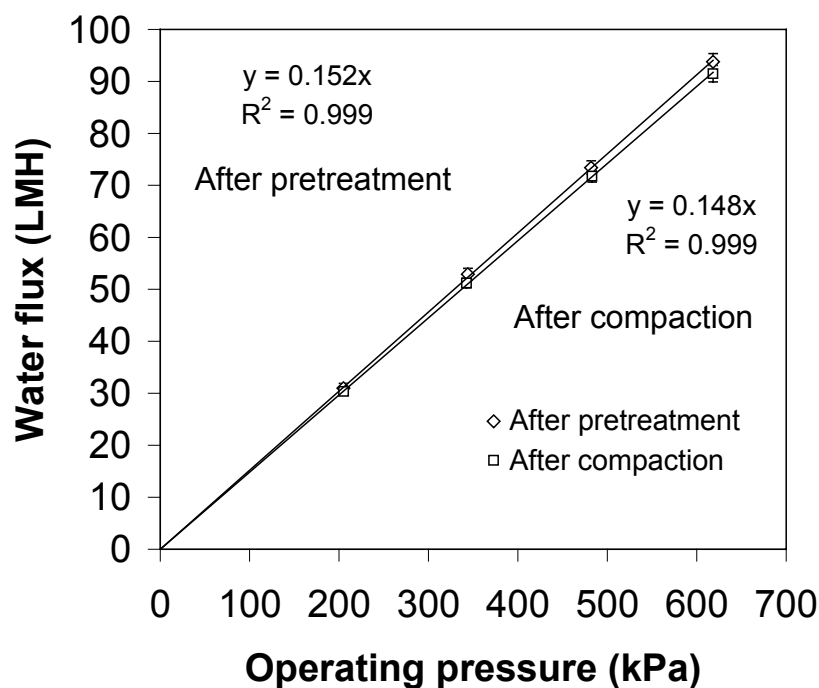
โดยที่ J_v เท่ากับฟลักซ์ของการไหลผ่านของน้ำ มีหน่วยเป็น [$\text{LM}^{-1}\text{H}^{-1}$ หรือ ms^{-1}]

Q_p เท่ากับอัตราการไหลของเพอร์มีเอท [LH^{-1}]

A_m เท่ากับพื้นที่หน้าตัดของระบบเยื่อกรอง [m^2]

L_p เท่ากับค่าการซึมผ่านของระบบเยื่อกรอง [$\text{LMH} \cdot \text{kPa}^{-1}$ หรือ $\text{ms}^{-1} \text{kPa}^{-1}$]

ΔP เท่ากับความดันในการดำเนินระบบ [kPa หรือ psi]

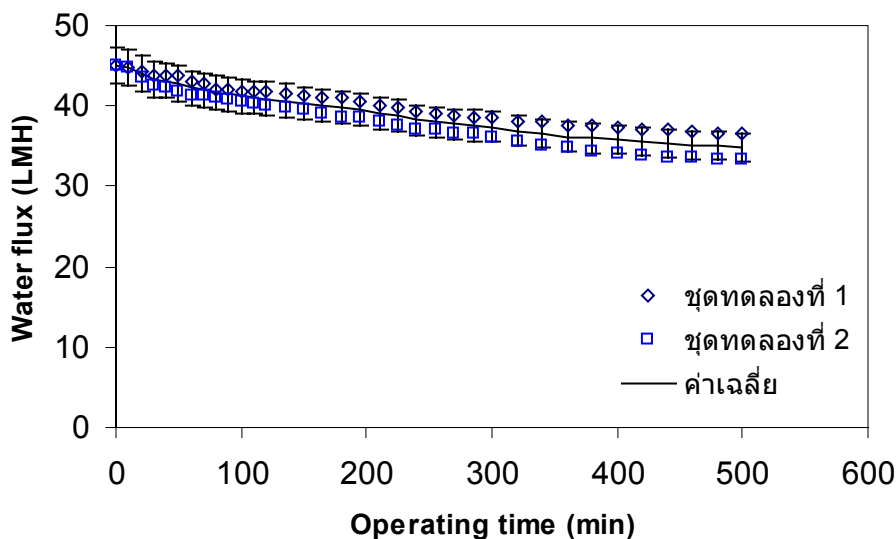


รูปที่ 4.4 ความสัมพันธ์ระหว่างฟลักซ์กับความดันในการดำเนินระบบ

ค่าการซึมผ่านของระบบเยื่อกรองแบบนาโนฟลักซ์ที่ได้หลังการทำความสะอาดด้วยกรดซิตริก และเบสหรือมีค่าเท่ากับ $0.152 \text{ LMH} \cdot \text{kPa}^{-1}$ หลังจากการทดสอบเพื่อลดปัญหาการอุดตันของแผ่นเยื่อกรองแล้ว ค่าการซึมผ่านของระบบเยื่อกรองแบบนาโนเท่ากับ $0.148 \text{ LMH} \cdot \text{kPa}^{-1}$ คิดเป็นการลดลงของฟลักซ์ประมาณ 2.6 % จากนั้นจึงทดสอบด้วยสารละลายอินทรีย์เพื่อศึกษาประสิทธิภาพของเยื่อกรองและการอุดตันบนผิวของเยื่อกรองแบบนาโน

4.2.3 การทดสอบความแม่นยำของระบบ (Reproducibility)

ในการทดสอบระบบการทำงานของระบบเยื่อกรองแบบนาโน ได้ทำการทดสอบซ้ำ (Reproducibility Test) เพื่อตรวจสอบความแม่นยำของระบบที่ใช้ในการทดลอง โดยทำการทดสอบในสารละลายที่มีความเข้มข้นของสารอินทรีย์ทางธรรมชาติที่ 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ปรับค่าพีเอชเป็น 7 และความแรงของประจุ 0.01 โมลต่อลิตรปรับด้วยโซเดียมคลอไรด์ ทดสอบกับระบบเยื่อกรองนาโน โดยทำการทดสอบด้วยสถานะเช่นเดียวกันอย่างน้อย 2 ครั้ง และนำผลที่ได้มาทำการคำนวณความแม่นยำของระบบทางสถิติ จากรูป 4.5 ซึ่งแสดงฟลักซ์ของน้ำเพอร์มิเอทในช่วงเวลาต่างๆ พบว่า การทดลองครั้งที่ 1 และ 2 ให้ผลการทดลองที่ใกล้เคียงกันเมื่อทำการวิเคราะห์ทางสถิติ พบว่า ผลการทดลองที่ได้ไม่มีผลที่แตกต่างทางสถิติที่ระดับ 95% ดังนั้นจึงพบว่าระบบมีความแม่นยำถึง 95%



รูปที่ 4.5 การทดสอบความแม่นยำของระบบเยื่อกรองแบบนาโน

4.2.4 ความเข้มข้นของสารละลายอินทรีย์ที่มีผลต่อประสิทธิภาพของเยื่อกรองนาโน

ความเข้มข้นของสารอินทรีย์มีผลต่อค่าการกำจัดของสารอินทรีย์และฟลักซ์ระหว่างการดำเนินระบบ สารละลายอินทรีย์ที่เตรียมขึ้นมามีค่าพีเอชเท่ากับ 7 และปรับค่ากำลังของไอออนเท่ากับ 0.01 M โดยใช้สารโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) หรือวัดค่าการนำไฟฟ้าเท่ากับ $1170 \mu\text{m/cm}$ ที่อุณหภูมิ 25°C ความเข้มข้นของสารละลายอินทรีย์ที่ใช้ทดสอบมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0 ถึง 25 mg ของคาร์บอน/L รูปที่ 4.6 แสดงผลของความเข้มข้นของสารอินทรีย์ต่อฟลักซ์ของเพอร์เมเอท การเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายจาก 0 ถึง 25 mg/L ส่งผลให้อัตราการไหลของเพอร์เมเอทมีค่าลดลงตามลำดับ การลดลงของอัตราการไหลของเพอร์เมเอทอาจเนื่องมาจากความเข้มข้นของสารอินทรีย์ที่มีมากขึ้นบนผิวของเยื่อกรองแบบนาโน สารละลายอินทรีย์โดยการวัดสารคาร์บอนสามารถคำนวณโดยใช้สมการมวลสมดุลโดยพิจารณาการดำเนินระบบใน crossflow bench scale test cell ที่มีค่าความเร็วบนผิวของระบบเยื่อกรองแบบนาโน เป็นการเกิดปฏิกิริยาแบบ CSTR ซึ่งได้มีการทดสอบจากผลของ Tracer study ดังนั้นสมการมวลสมดุลแสดงได้ดังนี้

$$V_s \frac{dC_r}{dt} = Q_f C_f - Q_r C_r - Q_p C_p - k_a (C_{ss} - C_r) V_s$$

โดยที่ V_s = ปริมาตรของระบบประมาณ 72 mL

C_r = ความเข้มข้นคาร์บอนในส่วนของคอนเซนเตรตหรือรีเทนเตท (retentate) [mg.L^{-1}]

Q_r = อัตราการไหลของน้ำในส่วนของรีเทนเตท [L.min^{-1}]

C_f = ความเข้มข้นของคาร์บอนในส่วนของฟีด (feed) [mg.L^{-1}]

Q_f = อัตราการไหลของน้ำในส่วนของฟีด [L.min^{-1}]

C_p = ความเข้มข้นคาร์บอนในส่วนของเพอร์มีเอท (permeate) [mg.L^{-1}]

Q_p = อัตราการไหลของน้ำในส่วนของเพอร์มีเอท (permeate) [L.min^{-1}]

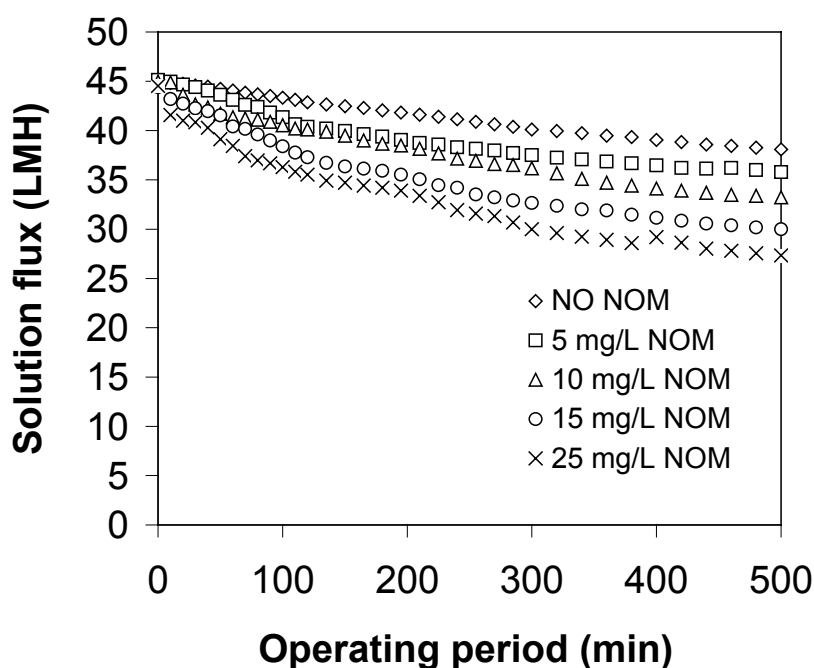
C_{ss} = ความเข้มข้นคาร์บอนในสภาวะสมดุล (steady state condition) [mg.L^{-1}]

k_a = ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลสารทั้งหมด (overall mass transfer coefficient) [min^{-1}]

โดยที่ k_a เท่ากับผลคูณของค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลสาร (K_a) [m.min^{-1}] กับอัตราส่วนของพื้นที่ที่เยื่อกรองต่อปริมาตรของระบบ (a_s) ($k_a = K_a a_s$) [$\text{m}^2.\text{m}^{-3}$]

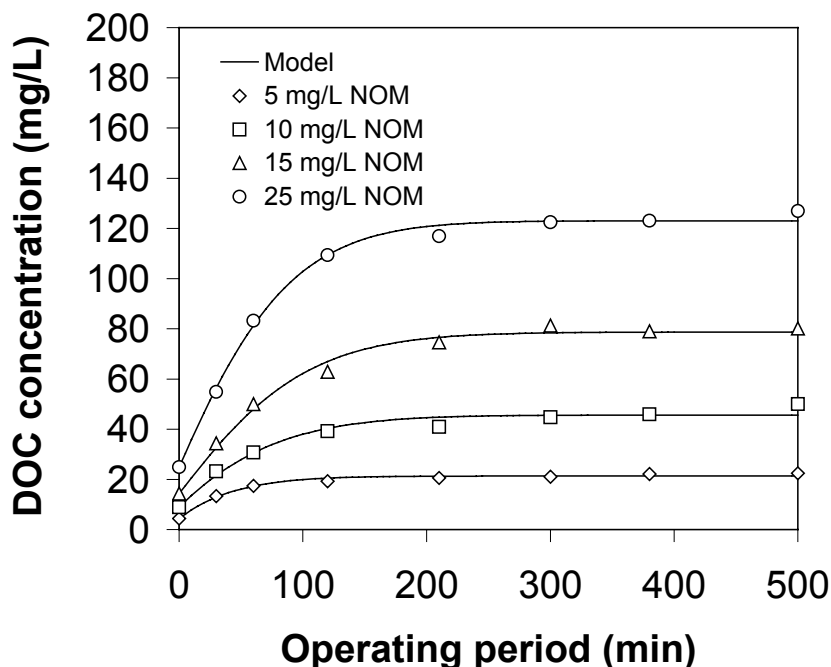
t = เวลาที่ใช้ในการดำเนินระบบ [min]

จากแบบจำลองนี้ค่า k_a และค่า C_{ss} เป็นค่าที่ได้จากการวิเคราะห์ระหว่างข้อมูลการทดลองและแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ โดยการแก้สมการโดยใช้ Fourth-order Runge-Kutta routine ซึ่งทำให้ผลรวมของความคลาดเคลื่อนยกกำลังสองน้อยที่สุด หรือ sum of squared error (SSE) โดยจะใช้แก้สมการของแต่ละชนิดของความเข้มข้นของสารละลายอินทรีย์



รูปที่ 4.6 ผลของความเข้มข้นของสารละลายอินทรีย์ต่อฟลักซ์ของเพอร์มีเอท

รูปที่ 4.7 แสดงความเข้มข้นของคาร์บอนในรีเทนเทท จากกราฟจุดที่ได้เป็นข้อมูลที่ได้จากการทดลอง ขณะที่เส้นเป็นข้อมูลที่ได้จากแบบจำลองที่มีการปรับค่า k_d และค่า C_{ss} ให้มีค่า SSE น้อยที่สุด จะสังเกตว่าความเข้มข้นเริ่มต้นที่เพิ่มมากขึ้นส่งผลให้อัตราการเพิ่มของความเข้มข้นมีค่ามากขึ้น โดยเฉพาะในช่วงต้นของการดำเนินระบบและค่าความเข้มข้นเริ่มคงที่ C_{ss} เมื่อเวลาในการดำเนินระบบมีค่ามากกว่า 100 นาที การใช้สารละลายอินทรีย์เริ่มต้นที่เพิ่มมากขึ้นส่งผลให้ความเข้มข้นของสารละลายอินทรีย์มากขึ้นบนผิวของเยื่อกรองซึ่งส่งผลต่อการลดลงของอัตราการไหลของเพอร์มีเอท



รูปที่ 4.7 ความเข้มข้นของคาร์บอนในรีเทนเทท

ตารางที่ 4.2 แสดงผลการทดสอบจากความเข้มข้นของสารอินทรีย์ จากตารางจะสังเกตว่าค่าการกำจัดของสารโซเดียมคลอไรด์โดยไม่มีสารละลายอินทรีย์มีค่าเท่ากับ 3.3% ในฟีดและ 20.9% ในรีเทนเทท ค่าการกำจัดในรีเทนเททมีค่ามากกว่าเนื่องจากความเข้มข้นในรีเทนเททสูงขึ้นระหว่างการทดสอบ การเพิ่มปริมาณของสารละลายอินทรีย์ทำให้เพิ่มค่าการกำจัดของสารโซเดียมคลอไรด์วัดโดยใช้เครื่องวัดค่าการนำไฟฟ้า และเพิ่มการกำจัดของสารอินทรีย์ระหว่าง 75.3% ถึง 88.4% สำหรับฟีดและระหว่าง 94.9% ถึง 97.6% สำหรับรีเทนเทท การเพิ่มขึ้นของการกำจัดเกลือโซเดียมคลอไรด์และสารละลายอินทรีย์อาจเนื่องมาจากผลการทำปฏิกิริยาระหว่างประจุบวกของสารโซเดียมและประจุลบของสารละลายอินทรีย์ทำให้เกิดการสะสมบนผิวของเยื่อกรองส่งผลทำให้ค่าการกำจัดของสารอินทรีย์มีค่าสูงขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าความเข้มข้นที่เพิ่มขึ้นของสารละลายอินทรีย์ส่งผลต่อการเพิ่มค่าการ

ค่ากำจัดของสารอินทรีย์ ซึ่งแตกต่างจากทฤษฎีของระบบเยื่อกรองแบบอาร์โอที่ความเข้มข้นของสารมากขึ้นค่าการกำจัดมีค่าน้อยลง อย่างไรก็ตามความเข้มข้นของสารอินทรีย์ในเพอร์มีเอทมีค่ามากขึ้นจากประมาณ 1.08 mg/L เป็น 3.2 mg/L ตามการเพิ่มความเข้มข้นเริ่มต้นของสารอินทรีย์

ตารางที่ 4.2 ผลการทดสอบการกักกันสารอินทรีย์โดยเยื่อกรองแบบนาโน

พารามิเตอร์	ความเข้มข้นของสารอินทรีย์ (mg/L)				
	0	5	10	15	25
$C_{p,NOM}$ (mg/L)	-	1.08	1.93	3.2	2.9
$C_{ss,NOM}$ (mg/L)	-	21.2	45.5	78.7	122.1
$R_{f,NOM}$ (%)	-	75.3	78.5	77.7	88.4
$R_{r,NOM}$ (%)	-	94.9	95.8	95.9	97.6
$R_{f,salt}$ (%)	3.3	4.3	5.4	4.6	5.7
$R_{r,salt}$ (%)	20.9	26.3	25.3	25.4	28.2
k_a (min ⁻¹)	0.398	0.510	0.517	0.519	0.521
K_a (ms ⁻¹)	3.41×10^{-5}	4.38×10^{-5}	4.43×10^{-5}	4.45×10^{-5}	4.47×10^{-5}
Average K_a (ms ⁻¹)	3.41×10^{-5}	4.43×10^{-5}			

โดยที่ $R_f = (1 - \frac{C_p}{C_f}) \times 100$ (โดยที่ C_f = feed concentration) และ $R_r = (1 - \frac{C_p}{C_r}) \times 100$

ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลสารทั้งหมด (k_a) ได้จากการวิเคราะห์ระหว่างข้อมูลจากการทดลองและแบบจำลองของมวลสมดุลมีค่าประมาณ 0.51 - 0.521 min⁻¹ โดยค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลของสารที่มีองค์ประกอบทั้งสารอินทรีย์และสารโซเดียมคลอไรด์มีค่าโดยเฉลี่ยเท่ากับ 4.43×10^{-5} m.s⁻¹ ส่วนค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลของสารโซเดียมคลอไรด์อย่างเดียวมีค่าเท่ากับ 3.41×10^{-5} m.s⁻¹ ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลของเกลือโซเดียมคลอไรด์ที่ได้จากการวิเคราะห์จากแบบจำลองทางคณิตศาสตร์โดยใช้เยื่อกรองแบบนาโน (NF70, DOW-Filmtec, Co.Ltd.) มีค่าประมาณ 1.6×10^{-5} m.s⁻¹ (Mattaraj, 2001) ส่วนค่าการถ่ายเทมวลสารของสารอินทรีย์ที่ได้จากการคำนวณประมาณ

$4.7 \times 10^{-6} \text{ m.s}^{-1}$ จากรายงานโดย Kilduff *et al.*, (2002) จะเห็นว่าผลของค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลของโซเดียมคลอไรด์มีค่าสูงกว่าของสารละลายอินทรีย์เนื่องจากขนาดของสารโซเดียมคลอไรด์มีขนาดเล็กกว่าโมเลกุลของสารละลายอินทรีย์ สำหรับเยื่อกรองที่ทดสอบนี้มีค่าการกักกันเกลือค่อนข้างต่ำประมาณ 4.3 – 5.7% (feed rejection) ดังนั้นการเกิดขึ้นของสารโซเดียมคลอไรด์บนผิวของเยื่อกรองมีค่าน้อยอาจเป็นส่วนหนึ่งที่ทำให้ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลที่ได้มีค่ามากกว่าเยื่อกรองที่ขนาดค่อนข้างเล็กเช่นเปอร์เซ็นต์การกำจัดเกลือโซเดียมคลอไรด์โดยเยื่อกรองนาโนแบบ NF70 ประมาณ 46.3% (feed rejection) (Kilduff *et al.*, 2004b) ที่สภาวะของพีเอชเท่ากับ 7 และค่ากำลังของไอออนเท่ากับ 0.01 M โดยทั่วไปความสัมพันธ์ของการค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลสามารถเขียนได้ดังนี้

$$K_a = \frac{D}{\delta}$$

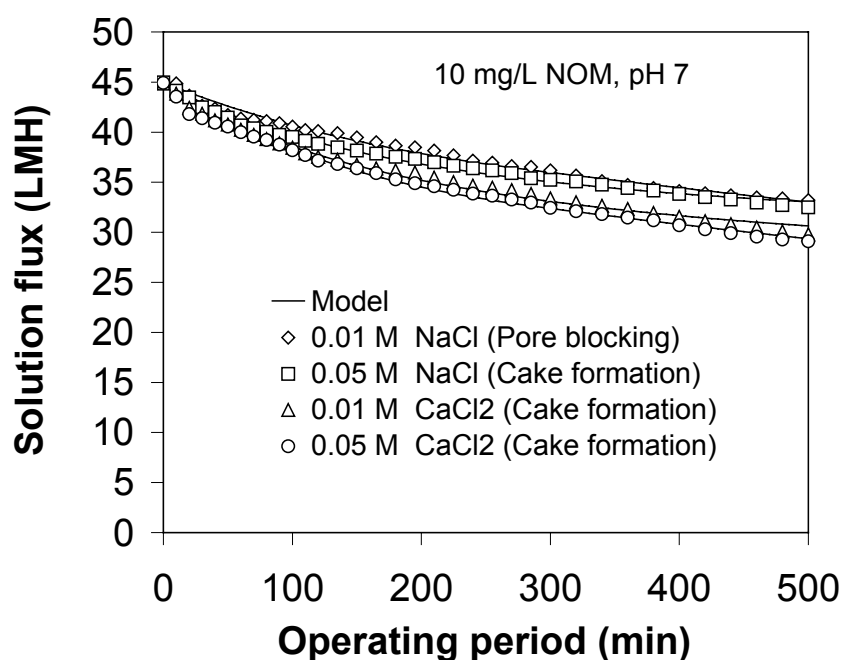
โดยที่ D เท่ากับสัมประสิทธิ์ของการแพร่ [$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$] และค่า δ เท่ากับความหนาของชั้น Concentration Polarization บนผิวของเยื่อกรอง [m]

4.3 การศึกษาปัจจัยที่มีอิทธิพลต่อการอุดตันเยื่อกรองนาโน

4.3.1 ผลของไอออนประจุเดี่ยวและไอออนประจุคู่ต่อการลดลงของฟลักซ์

สารอนินทรีย์ชนิดไอออนประจุเดี่ยว (Na^+) และไอออนประจุคู่ (Ca^{2+}) สามารถส่งผลกระทบต่อประสิทธิภาพของระบบเยื่อกรองนาโนฟิลเตรชันเมมเบรน (Hong and Elimelech, 1997; Schafer, *et al.* 1998) สารละลายที่ใช้ทดสอบประกอบด้วยความเข้มข้นของสารอินทรีย์ธรรมชาติที่ 10 มิลลิกรัมต่อลิตร ค่าความเป็นกรดต่างเท่ากับ 7 และค่ากำลังไอออนถูกทดสอบที่ 0.01 M และ 0.05 M รูปที่ 4.8 แสดงผลกระทบของไอออนประจุเดี่ยวและไอออนประจุคู่ต่อการลดลงของฟลักซ์สารละลาย จากกราฟแนวโน้มแสดงผลจากการจำลองทางคณิตศาสตร์ที่แสดงถึงกลไกการอุดตันหรือการลดลงของฟลักซ์สารละลายในระบบเยื่อกรองนาโนฟิลเตรชันเมมเบรน จุดที่ปรากฏในกราฟแสดงผลการทดสอบของฟลักซ์สารละลายที่ลดลงตามประเภทของไอออนและกำลังของไอออน ผลการทดสอบพบว่าสารละลายที่ประกอบด้วยสารละลายที่ประกอบด้วยไอออนประจุคู่แสดงการลดลงของฟลักซ์สารละลายมากกว่าสารละลายที่ประกอบด้วยไอออนประจุเดี่ยวทั้งสองค่ากำลังของไอออน (0.01 M และ 0.05 M) การทดสอบผลการวิเคราะห์กับแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของกลไกการอุดตันบนผิวของเมมเบรนพบว่าไอออนประจุคู่ที่มีค่ากำลังไอออนต่ำ (0.01 M) และกำลังไอออนสูง (0.05M) จะให้ผลความคลาดเคลื่อนน้อยที่สุด ($\sum (J_{v(model)} - J_{v(measured)})^2$) สำหรับแบบจำลองของการเกิดเค้ก (cake formation model) อาจเนื่องมาจากผลของประจุบวกของไอออนประจุคู่ (Ca^{2+}) ที่สามารถรวมตัวกับประจุลบของสารอินทรีย์ธรรมชาติทำให้ลดแรงการผลักกันทำให้เกิดการสะสมสารอินทรีย์ธรรมชาติบนผิวของเยื่อกรอง

และอาจมีผลมากกว่าผลการปลั๊กกันระหว่างประจุลบของสารอินทรีย์ธรรมชาติและประจุลบที่เกิดจากเมมเบรน การเพิ่มค่ากำลังของไอออนที่มีค่าสูงอาจแสดงผลการรวมตัวของแคลเซียมและสารอินทรีย์ธรรมชาติทำให้เกิดการจับตัวกันและสะสมสารอินทรีย์ธรรมชาติบนผิวของเมมเบรนและจากผลการวิเคราะห์ของกลไกการอุดตันบนผิวของเมมเบรนยังแสดงผลที่เกิดจากเค้ก หรือการสะสมของสารอินทรีย์ธรรมชาติบนผิวของเมมเบรน ลักษณะเดียวกันกับการเพิ่มค่ากำลังของไอออนที่ 0.05 M ผลของไอออนประจุเดี่ยว (Na^+) แสดงการเกิดชั้นการสะสมของสารอินทรีย์ธรรมชาติทำให้เกิดเค้กบนผิวของเยื่อกรอง อย่างไรก็ตามที่ค่ากำลังของไอออนที่มีค่าต่ำ 0.01 M ไม่ส่งผลแบบการเกิดชั้นเค้กบนผิวของเมมเบรน แต่ลักษณะการเกิดอาจเป็นผลจากการลดลงของแรงประจุเนื่องจากการรวมตัวของประจุบวกของ Na^+ กับประจุลบของเยื่อกรองเมมเบรนหรือรูของเมมเบรน ทำให้เกิดการลดลงของ double layer บนผิวหรือรูของเมมเบรน



รูปที่ 4.8 ผลของไอออนประจุเดี่ยวและไอออนประจุคู่ต่อการลดลงของฟลักซ์

ตารางที่ 4.3 แสดงผลการการจำลองทางคณิตศาสตร์ของกลไกการอุดตันระหว่างไอออนประจุเดี่ยวและไอออนประจุคู่ ค่าความคลาดเคลื่อนน้อยที่สุด ($\sum (J_{v(model)} - J_{v(measured)})^2$) หรือ sum squared error (SSE) ใช้เป็นดัชนีที่บ่งบอกถึงผลการทดสอบของฟลักซ์สารละลายที่มีแนวโน้มใกล้เคียงกับชนิดใดของแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของการอุดตัน ผลการทดสอบของไอออนประจุเดี่ยว (Na^+)

ที่ 0.01 M ให้ฟลักซ์สารละลายใกล้เคียงกับแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ชนิด pore blocking โดยที่ค่า k_A
 $= 0.246 \text{ h}^{-1}$ และ $J_v^* = 32.3 \text{ LMH (L/m}^2\text{/h)}$ สมการความสัมพันธ์เขียนเป็นสมการดังนี้

$$\frac{dJ_v}{dt} = -0.246(J_v - 32.3)$$

ตารางที่ 4.3 การจำลองทางคณิตศาสตร์ของกลไกการอุดตันระหว่างไอออนประจุเดียวและไอออนประจุคู่

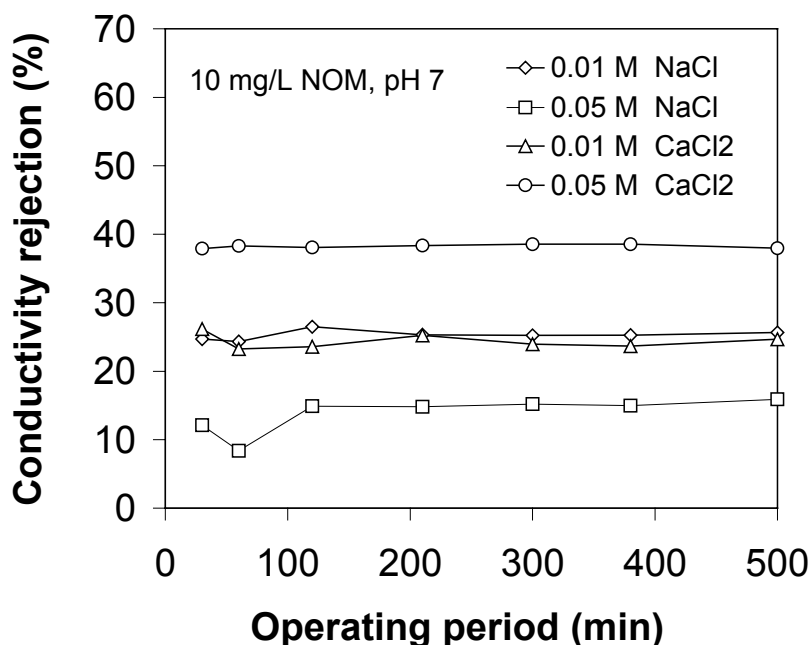
Model Parameter	Pore blocking			Pore constriction			Intermediate			Cake formation		
	k_A	J^*	SSE	k_B	J^*	SSE	k_C	J^*	SSE	k_D	J^*	SSE
Concentration	(1/h)	(LMH)		$1/(\text{m.h})^{1/2}$	(LMH)		(1/m)	(LMH)		(h/m^2)	(LMH)	
0.01 M NaCl	0.246	32.3	5.31	0.968	30.2	5.756	4.5	29.5	5.41	108	29	5.474
0.05 M NaCl	0.355	33.1	3.895	1.5	32	5.683	7.08	31.6	4.906	156	30.6	3.693
0.01 M CaCl_2	0.337	30.5	6.406	1.41	28.9	8.925	6.96	28.6	7.765	153	27	5.955
0.05 M CaCl_2	0.343	29.6	6.716	1.44	27.9	8.684	6.84	27.2	7.389	150	25.3	5.645

สำหรับผลการทดสอบของไอออนประจุเดียว (Na^+) ที่ 0.05 M แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ชนิด cake formation ให้ผลค่าความคลาดเคลื่อนน้อยที่สุด โดยที่ค่า $k_D = 156 \text{ h/m}^2$ และ $J_v^* = 30.6 \text{ LMH (L/m}^2\text{/h)}$ สมการความสัมพันธ์เขียนเป็นสมการดังนี้ $\frac{dJ_v}{dt} = -156 \cdot J_v^2 (J_v - 30.6)$

สำหรับไอออนประจุคู่ (Ca^{2+}) ที่กำลังไอออนเท่ากับ 0.01 M และ 0.05 M สมการแสดงความสัมพันธ์ที่ให้ผลความคลาดเคลื่อนน้อยที่สุดได้แก่สมการการเกิดเค้ก (cake formation) สำหรับกำลังไอออนเท่ากับ 0.01 M ค่า $k_D = 153 \text{ h/m}^2$ และ $J_v^* = 27 \text{ LMH (L/m}^2\text{/h)}$ สมการความสัมพันธ์เขียนเป็นสมการดังนี้ $\frac{dJ_v}{dt} = -153 \cdot J_v^2 (J_v - 27)$ ส่วนกำลังของไอออนเท่ากับ 0.05 M ค่า $k_D = 150 \text{ h/m}^2$ และ $J_v^* = 25.3 \text{ LMH (L/m}^2\text{/h)}$ สมการความสัมพันธ์เขียนเป็นสมการดังนี้ $\frac{dJ_v}{dt} = -150 \cdot J_v^2 (J_v - 25.3)$ จะสังเกตว่าค่า J_v^* มีค่าน้อยกว่าเมื่อเทียบกับกำลังของไอออนที่ 0.01 M แสดงถึงกำลังไอออนสูงมีผลทำให้เกิดการลดลงของฟลักซ์สารละลาย

รูปที่ 4.9 แสดงผลกระทบของไอออนประจุเดียวและไอออนประจุคู่ต่อการกำจัดคาร์บอนไดออกไซด์จากกราฟค่าการกำจัดของค่าการนำไฟฟ้าของไอออนประจุคู่ (Ca^{2+}) มีค่าสูงขึ้นจาก 24.4% (I.S. = 0.01 M) เป็น 38.2% ที่กำลังของไอออนเท่ากับ 0.05 M อาจส่งผลมาจากการสะสมของสารอินทรีย์ธรรมชาติที่เกิดจากการรวมตัวของประจุบวกของแคลเซียมมีค่าสูงขึ้น โดยสอดคล้องกับชนิดของการอุดตันแบบการเกิดเค้กที่ได้จากผลการวิเคราะห์จากแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ บนผิวของเมมเบรน สำหรับไอออนประจุเดียว (Na^+) การเพิ่มกำลังของไอออนจาก 0.01 M เป็น 0.05 M ส่งผลให้ค่าการกำจัด

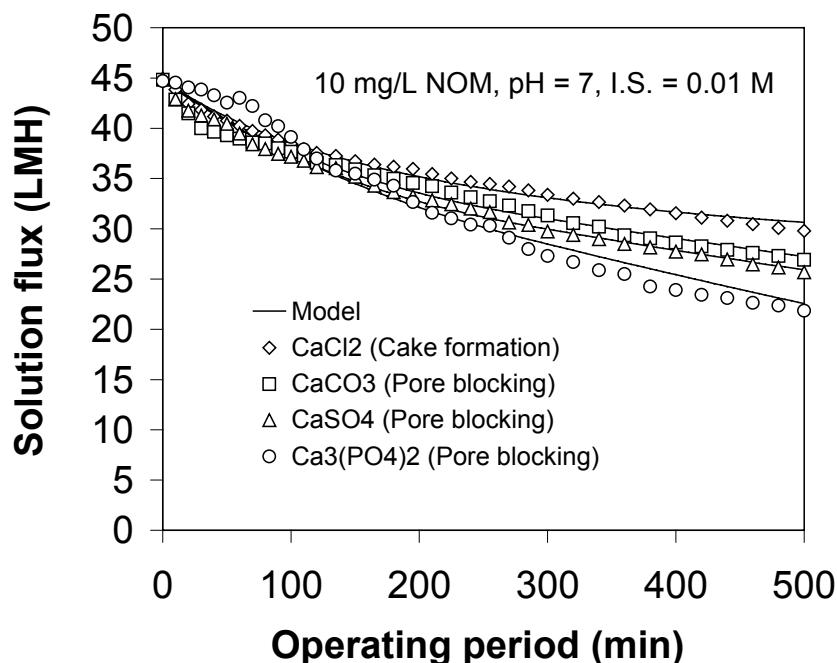
ของการนำไฟฟ้าลดลงจาก 25.3% เป็น 13.7% อาจเนื่องมาจากผลของการรวมตัวระหว่างประจุบวกของ Na^+ และประจุลบของเยื่อเมมเบรนส่งผลให้ชั้น double layer บนผิวและ/หรือรูของเมมเบรนลดลง และส่งผลทำให้ค่าการกำจัดของสารอนินทรีย์ลดลง ผลการทดสอบนี้มีลักษณะคล้ายกับผลการศึกษาที่ผ่านมาของ Braghetta *et al.* (1997)



รูปที่ 4.9 ผลกระทบของไอออนประจุเดี่ยวและไอออนประจุคู่ต่อการกำจัดการนำไฟฟ้า

4.3.2 ผลของสารอนินทรีย์ประเภทต่าง ๆ ต่อการลดลงของฟลักซ์

ประเภทของสารอนินทรีย์สามารถส่งผลกระทบต่ออัตราการลดลงของฟลักซ์สารละลาย รูปที่ 4.10 แสดงผลกระทบของสารอนินทรีย์ที่มีต่อการลดลงของฟลักซ์สารละลาย (I.S. = 0.01 M) โดยค่ากำลังของไอออนที่เตรียมในการทดลองเท่ากับ 0.01 M จากกราฟแนวโน้มแสดงผลจากการจำลองทางคณิตศาสตร์ที่แสดงถึงกลไกการอุดตันหรือการลดลงของฟลักซ์สารละลายในระบบเยื่อกรองนาโน จุดที่ปรากฏในกราฟแสดงผลการทดลองของ ฟลักซ์สารละลายที่ลดลงของสาร อนินทรีย์ที่ใช้ทดสอบ จากการทดสอบพบว่าสารอนินทรีย์ส่งผลกระทบต่ออัตราการลดลงของฟลักซ์สารละลาย โดยที่แคลเซียมฟอสเฟต ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) ให้การลดลงของฟลักซ์สูงสุด รองลงมาได้แก่ แคลเซียมซัลเฟต (CaSO_4) แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) และแคลเซียมคลอไรด์ (CaCl_2) ตามลำดับ



รูปที่ 4.10 ผลของสารอนินทรีย์ประเภทต่าง ๆ ต่อการลดลงของฟลักซ์ (I.S. = 0.01 M)

จากการวิเคราะห์ผลการทดลองกับแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของการอุดตันพบว่าสารอนินทรีย์ แคลเซียมฟอสเฟต ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) แคลเซียมซัลเฟต (CaSO_4) และแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ให้ผล ความคลาดเคลื่อนน้อยที่สุดกับแบบจำลองชนิด pore blocking model อาจเนื่องมาจากสารอนินทรีย์ สามารถอุดตันในรูหรือบนผิวของเมมเบรนทำให้จำนวนรูของเมมเบรนลดลง หรือสารอนินทรีย์ที่มีองค์ ประกอบของฟอสเฟต ซัลเฟต และคาร์บอเนตอาจส่งผลกระทบโดยตรงกับการกรองแบบนาโนฟิลเตรชัน อย่างไรก็ตามองค์ประกอบของคลอไรด์ไม่ทำให้เกิดผลแบบ pore blocking model แต่การลดลงของฟลักซ์สารละลายอาจเนื่องมาจากการรวมประจุบวก (Ca^{2+}) กับประจุลบที่เกิดจากสารอนินทรีย์ธรรมชาติทำให้เกิดการสะสมของสารอนินทรีย์ธรรมชาติบนผิวของเยื่อกรอง

ตารางที่ 4.4 แสดงผลการจำลองทางคณิตศาสตร์ของกลไกการอุดตันของสารอนินทรีย์ จากตารางพบว่าผลการวิเคราะห์ที่ค่าความคลาดเคลื่อนน้อยที่สุดได้แก่ pore blocking model สำหรับแคลเซียม ฟอสเฟต ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) แคลเซียมซัลเฟต (CaSO_4) และแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ส่วนแคลเซียมคลอไรด์ (CaCl_2) จะให้ผลการวิเคราะห์ใกล้เคียงกับ cake formation แต่ค่าความคลาดเคลื่อนที่น้อยที่สุดจะไม่ แตกต่างกันมากเมื่อเทียบกับผลของสารอนินทรีย์ที่มีองค์ประกอบของฟอสเฟต ซัลเฟต และคาร์บอเนต อย่างไรก็ตามองค์ประกอบของฟอสเฟตจะให้ค่าความคลาดเคลื่อนน้อยที่สุดที่แตกต่างกันมากระหว่าง แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของการอุดตัน

ตารางที่ 4.4 ผลการจำลองทางคณิตศาสตร์ของกลไกการอุดตันของสารอนินทรีย์ (I.S. = 0.01 M)

Model Parameter	Pore blocking			Pore constriction			Intermediate			Cake formation		
	k_A	J^*	SSE	k_B	J^*	SSE	k_C	J^*	SSE	k_D	J^*	SSE
Concentration	(1/h)	(LMH)		$1/(m.h)^{1/2}$	(LMH)		(1/m)	(LMH)		(h/m ²)	(LMH)	
0.01 M CaCl ₂	0.337	30.5	6.406	1.41	28.9	8.925	6.96	28.6	7.765	153	27	5.955
0.01 M CaCO ₃	0.307	27.2	24.81	1.23	24.31	27.55	8.34	26.81	33.96	216	26.36	38.26
0.01 M CaSO ₄	0.31	25.9	8.386	1.52	24.88	13.136	8.34	25.3	19.781	212	24.97	30.424
0.01 M Ca ₃ (PO ₄) ₂	0.212	19.9	66.92	1.35	21.21	153.8	6.48	19.9	170.8	165.7	19.81	244.2

สมการความสัมพันธ์ระหว่างองค์ประกอบของฟอสเฟต ชัลเฟต และคาร์บอเนตเนื่องจากผลของการอุดตันบนผิวของเยื่อกรองทำให้ปริมาตรที่ออกมาจากเพอร์มิเอทมีค่าลดลง สมการความสัมพันธ์แสดงได้ดังนี้

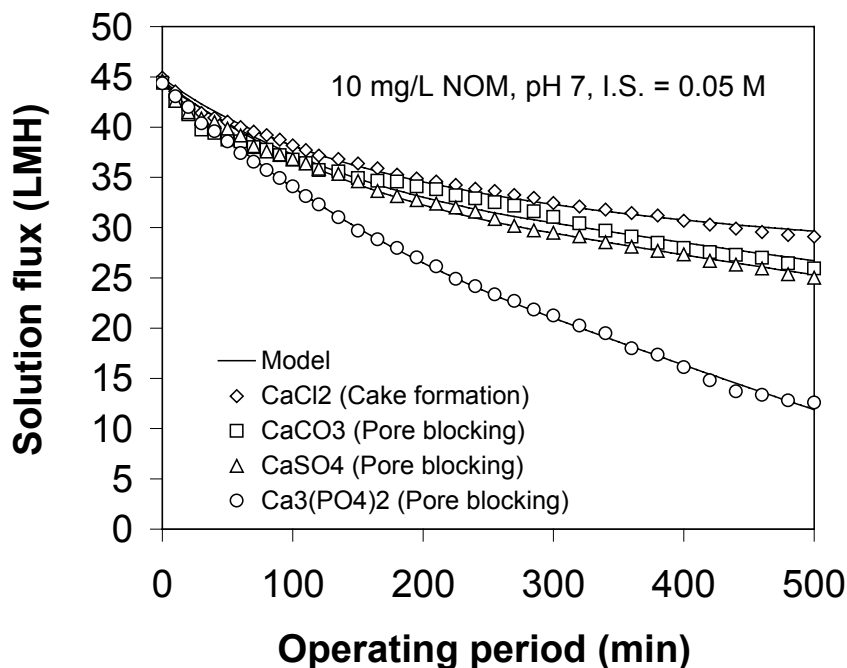
$$\frac{dJ_v}{dt} = -0.212(J_v - 19.9) \quad (\text{For } Ca_3(PO_4)_2)$$

$$\frac{dJ_v}{dt} = -0.31(J_v - 25.9) \quad (\text{For } CaSO_4)$$

$$\frac{dJ_v}{dt} = -0.307(J_v - 27.2) \quad (\text{For } CaCO_3)$$

ค่า J_v^* แสดงค่าฟลักซ์สารละลายเนื่องจากผลของความเร็วบนผิวของเมมเบรน (crossflow velocity) เป็นค่าที่ได้จากการวิเคราะห์พารามิเตอร์จากแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ ค่า J_v^* ที่ได้จากการวิเคราะห์เท่ากับ 19.9 LMH, 25.9 LMH, และ 27.2 LMH สำหรับองค์ประกอบของฟอสเฟต ชัลเฟต และคาร์บอเนต ตามลำดับ

รูปที่ 4.11 แสดงผลกระทบของสารอนินทรีย์ที่มีต่อการลดลงของฟลักซ์สารละลาย (I.S. = 0.05 M) จากกราฟพบว่าสารอนินทรีย์ส่งผลต่อการลดลงของฟลักซ์สารละลาย องค์ประกอบของฟอสเฟตให้ค่าการลดลงของฟลักซ์สารละลายสูงสุด รองลงมาได้แก่ ชัลเฟต คาร์บอเนตและคลอไรด์ตามลำดับ ซึ่งเกิดในทิศทางเดียวกันกับในกรณีของค่ากำลังของไอออนต่ำ (I.S. = 0.01 M) แต่การลดลงของฟลักซ์สารละลายจะพบมากในกรณีของกำลังของไอออนสูง (I.S. = 0.05 M)



รูปที่ 4.11 ผลของสารอนินทรีย์ประเภทต่าง ๆ ต่อการลดลงของฟลักซ์ (I.S. = 0.05 M)

การวิเคราะห์ข้อมูลของฟลักซ์สารละลายเทียบกับแบบจำลองทางคณิตศาสตร์พบว่าข้อมูลของฟลักซ์ของสารอนินทรีย์ใกล้เคียงกับแบบจำลองทางคณิตศาสตร์แบบ pore blocking model ซึ่งมีแนวโน้มเดียวกันกับสารละลายที่มีกำลังไอออนเท่ากับ 0.01 M อาจเนื่องมาจากการสะสมของสารอนินทรีย์บนผิวและ/หรือรูของเมมเบรนทำให้อัตราการไหลของเพอร์มีเอตลดลง และอาจแสดงผลมากกว่าการเกิดชั้นเค้กบนผิวของเมมเบรน สำหรับแคลเซียมคลอไรด์ ค่าฟลักซ์สารละลายปรากฏในลักษณะการเกิดชั้นเค้กบนผิวของเมมเบรนโดยอาศัยผลการวิเคราะห์จากแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ อาจเนื่องจากการรวมตัวของแคลเซียมกับสารอนินทรีย์ธรรมชาติทำให้เกิดการสะสมสารอนินทรีย์ธรรมชาติบนผิวของเยื่อกรองส่งผลต่อการลดลงของฟลักซ์สารละลาย

ตาราง 4.5 แสดงผลการจำลองทางคณิตศาสตร์ของกลไกการอุดตันของสารอนินทรีย์ (I.S. = 0.05 M) จากตารางผลของความคลาดเคลื่อนน้อยที่สุดปรากฏในแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ชนิด pore blocking model สำหรับองค์ประกอบของฟอสเฟต ซัลเฟต และคาร์บอเนต ส่วนแคลเซียมคลอไรด์พบว่าแบบจำลองทางคณิตศาสตร์แบบการเกิดชั้นเค้ก (cake formation model) เป็นแบบจำลองที่เหมาะสมเนื่องจากการสะสมของสารอนินทรีย์ธรรมชาติบนผิวของเมมเบรน จากตารางพบว่าความแตกต่างมากที่สุดของค่าความคลาดเคลื่อนน้อยที่สุดระหว่างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ได้แก่ ฟอสเฟต รองลงมาได้แก่ ซัลเฟต คาร์บอเนต และคลอไรด์ ตามลำดับ

ตารางที่ 4.5 ผลการจำลองทางคณิตศาสตร์ของกลไกการอุดตันของสารอนินทรีย์ (I.S. = 0.05 M)

Model Parameter	Pore blocking			Pore constriction			Intermediate			Cake formation		
	k_A	J^*	SSE	k_B	J^*	SSE	k_C	J^*	SSE	k_D	J^*	SSE
Concentration	(1/h)	(LMH)		$1/(m.h)^{1/2}$	(LMH)		(1/m)	(LMH)		(h/m ²)	(LMH)	
0.05 M CaCl ₂	0.343	29.6	6.716	1.44	27.9	8.684	6.84	27.2	7.389	150	25.3	5.645
0.05 M CaCO ₃	0.309	26.7	27.09	1.27	24.13	31.13	8.22	26	35.52	223.9	25.9	41
0.05 M CaSO ₄	0.305	25.25	6.979	1.32	22.8	9.285	8.46	25.1	22.59	223.8	24.91	37.55
0.05 M Ca ₃ (PO ₄) ₂	0.19	6.34	2.847	1.13	6.74	59.94	6.76	8.07	145	179.6	3.81	279.5

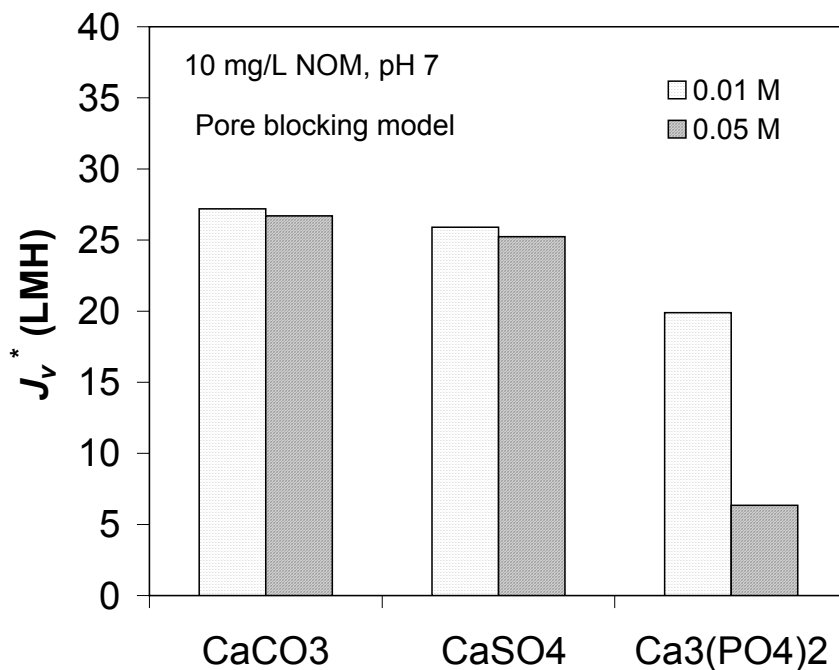
ความสัมพันธ์ของกลไกการอุดตันของแต่ละชนิดสารอนินทรีย์ธรรมชาติที่กำลังไอออนเท่ากับ 0.05 M แสดงเป็นสมการได้ดังนี้

$$\frac{dJ_v}{dt} = -0.19(J_v - 6.34) \quad (\text{For } Ca_3(PO_4)_2)$$

$$\frac{dJ_v}{dt} = -0.305(J_v - 25.25) \quad (\text{For } CaSO_4)$$

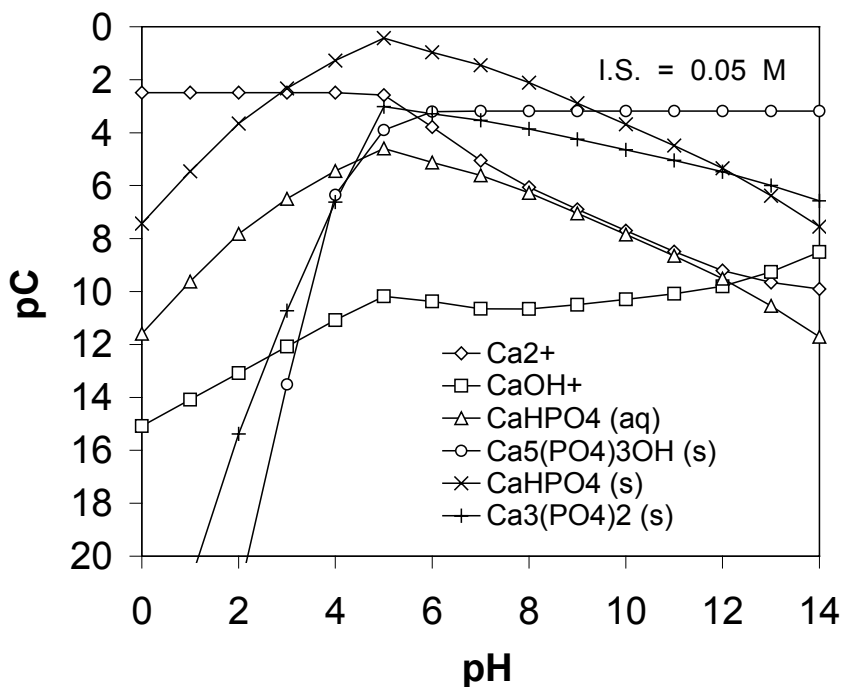
$$\frac{dJ_v}{dt} = -0.309(J_v - 26.7) \quad (\text{For } CaCO_3)$$

จากตารางพบว่าค่า J_v^* ที่ได้จากการวิเคราะห์พารามิเตอร์จากแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ให้ค่าน้อยที่สุดเมื่อสารละลายมีองค์ประกอบของฟอสเฟต รองลงมาได้แก่ซัลเฟต และคาร์บอเนตตามลำดับ การเปลี่ยนค่ากำลังของไอออนจากต่ำ (0.01 M) ไปสูง (0.05 M) ยังแสดงผลต่อการลดลงของค่า J_v^* อาจเนื่องมาจากสารอนินทรีย์อุดตันบนผิวของเมมเบรน รูปที่ 4.12 แสดงผลกระทบของกำลังไอออนต่อค่าฟลักซ์สารละลาย (J_v^*) ตามชนิดของสารอนินทรีย์ จากกราฟการเพิ่มค่ากำลังของไอออนจาก 0.01 M ถึง 0.05 M ทำให้ค่า J_v^* ลดลงโดยเฉพาะสารอนินทรีย์ที่ประกอบด้วยฟอสเฟต ค่าเปอร์เซ็นต์การลดลงของฟลักซ์สารละลายเมื่อเพิ่มค่ากำลังของไอออนมีค่าเท่ากับ 1.8%, 2.5% และ 68.1% สำหรับองค์ประกอบของคาร์บอเนต ซัลเฟต และฟอสเฟต ตามลำดับ จากผลการทดสอบพบว่าองค์ประกอบของฟอสเฟตส่งผลกระทบอย่างมากต่อระบบการกรองแบบนาโนฟิลเตรชันโดยเฉพาะที่ค่ากำลังของไอออนสูง อาจเนื่องมาจากผลของการตกตะกอนของฟอสเฟตบนผิวของเมมเบรนและส่งผลต่อการลดลงของ ฟลักซ์



รูปที่ 4.12 ผลของกำลังไอออนต่อค่าฟลักซ์ (J_v^*) จำแนกตามประเภทของสารอนินทรีย์

รูปที่ 4.13 แสดงชนิดของสารที่ส่งผลต่อการตกตะกอนบนผิวเมมเบรนโดยองค์ประกอบของฟอสเฟต รูปกราฟที่ได้เกิดจากการวิเคราะห์จากโปรแกรม MINEQL+ โดยอาศัยข้อมูลจากค่าคงที่จากสถานะสมดุลทางเคมี จากกราฟค่ากำลังไอออนเท่ากับ 0.05 M โดยใช้สาร $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ กราฟที่ได้แสดงความเข้มข้นของแต่ละชนิดของสารตามค่าพีเอชจาก 0 ถึง 14 ที่ค่าพีเอชเท่ากับ 7 (ที่ได้ทำการทดสอบ) ปรากฏสารที่ให้ความเข้มข้นมากที่สุดได้แก่ $\text{CaHPO}_4(\text{s})$ รองลงมาได้แก่ $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}(\text{s})$ (hydroxyapatite) และ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_3(\text{s})$ ซึ่งแสดงถึงความเป็นไปได้สำหรับการตกตะกอนองค์ประกอบของแคลเซียมและฟอสเฟตบนผิวของเมมเบรน ทำให้ค่าฟลักซ์ลดลงอาจเนื่องจากการตกตะกอนบนผิวหรือรูของเมมเบรนส่งผลต่อการลดลงของจำนวนรูของเมมเบรนทำให้ผลผลิตของปริมาตรจากเพอร์มิเอทีมน้อยลง



รูปที่ 4.13 สปีชีส์ต่าง ๆ ของสารประกอบฟอสเฟตที่ส่งผลต่อการตกตะกอนบนผิวหน้าเยื่อกรอง

4.3.3 ผลของชนิดไอออนประจุต่อการลดลงของฟลักซ์

รูปที่ 4.14 แสดงผลกระทบของชนิดของไอออนประจุต่อการลดลงของฟลักซ์สารละลาย จากกราฟแสดงผลการทดสอบที่กำลังไอออน 0.01 M และ 0.05 M ตามลำดับ โดยทดสอบกับสารอนินทรีย์สองชนิดได้แก่ CaSO_4 และ MgSO_4 โดยเปรียบเทียบระหว่างไอออนประจุได้แก่ Ca^{2+} และ Mg^{2+} จากผลการทดสอบพบว่าองค์ประกอบของแคลเซียมแสดงการลดลงของฟลักซ์สารละลายมากกว่าองค์ประกอบของแมกนีเซียมและเกิดทั้งที่กำลังไอออน 0.01 M และ 0.05 M อย่างไรก็ตามเมื่อเปรียบเทียบแต่ละชนิดสารอนินทรีย์จะไม่เห็นผลการลดลงของฟลักซ์สารละลายเด่นชัดระหว่างกำลังไอออนต่ำและสูง ส่วนการทดสอบเทียบกับแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของกลไกการอุดตันพบว่าแบบจำลองชนิด pore blocking model แสดงผลของการลดลงของฟลักซ์ใกล้เคียงกับผลการทดสอบของสารอนินทรีย์ทั้งสองชนิดและผลเกิดการอุดตันในทิศทางเดียวกันกับชนิดของสารอนินทรีย์อื่นๆ ได้แก่ องค์ประกอบของฟอสเฟต และคาร์บอเนตเป็นต้น

ตาราง 4.6 แสดงผลการจำลองทางคณิตศาสตร์ระหว่างชนิดของไอออนประจุ จากตารางผลของความคลาดเคลื่อนน้อยที่สุดปรากฏในแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ชนิด pore blocking model สำหรับชนิดของไอออนประจุ จะสังเกตว่าค่าความคลาดเคลื่อนน้อยที่สุดที่ปรากฏในแบบจำลองทาง

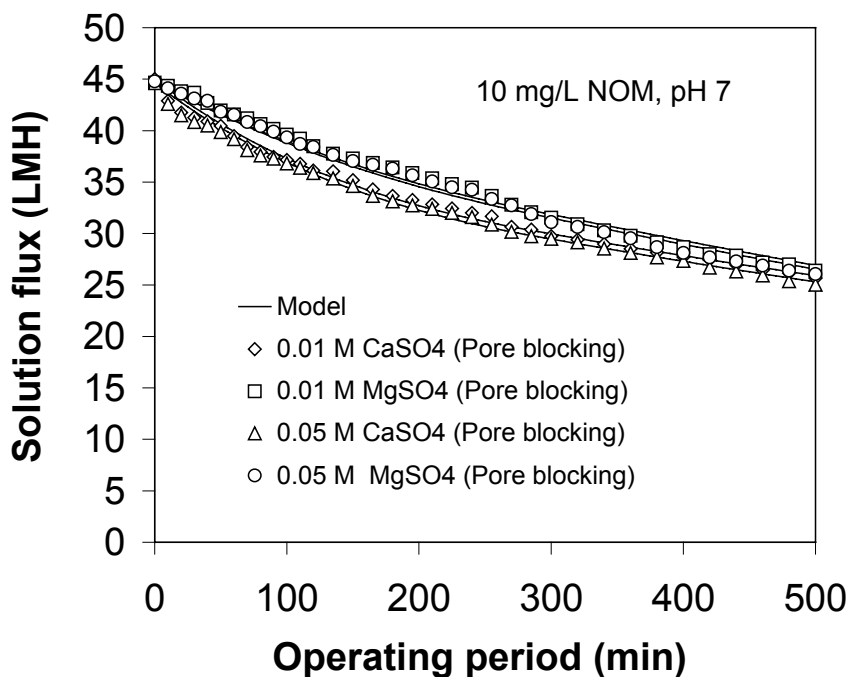
คณิตศาสตร์มีค่ามากขึ้นจาก pore blocking model ไป cake formation model ความสัมพันธ์ของกลไกการอุดตันของแต่ละชนิดของไอออนประจุคู่ แสดงเป็นสมการได้ดังนี้

$$\frac{dJ_v}{dt} = -0.31(J_v - 25.9) \quad (\text{For } \text{CaSO}_4) \quad (0.01 \text{ M})$$

$$\frac{dJ_v}{dt} = -0.194(J_v - 24.04) \quad (\text{For } \text{MgSO}_4) \quad (0.01 \text{ M})$$

$$\frac{dJ_v}{dt} = -0.305(J_v - 25.25) \quad (\text{For } \text{CaSO}_4) \quad (0.05 \text{ M})$$

$$\frac{dJ_v}{dt} = -0.203(J_v - 23.98) \quad (\text{For } \text{MgSO}_4) \quad (0.05 \text{ M})$$



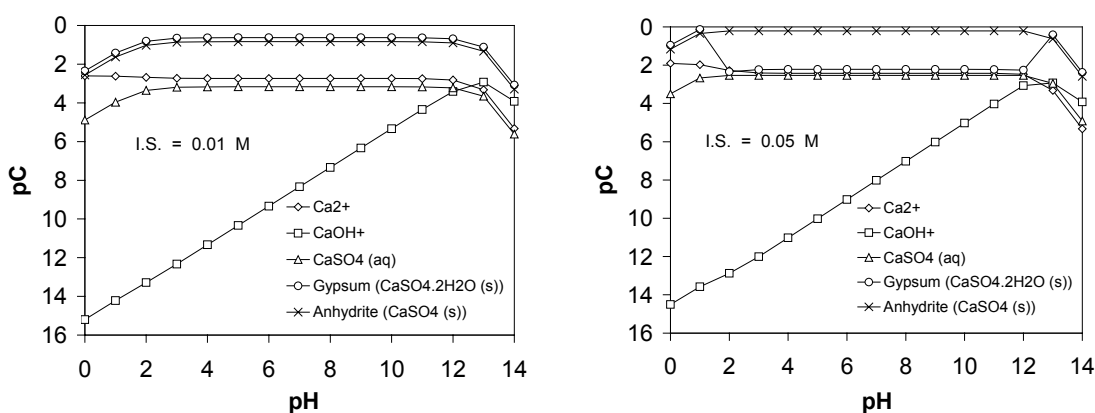
รูปที่ 4.14 ผลของชนิดไอออนประจุคู่ต่อการลดลงของฟลักซ์

ตาราง 4.6 ผลการจำลองทางคณิตศาสตร์ระหว่างชนิดของไอออนประจุคู่

Model Parameter	Pore blocking			Pore constriction			Intermediate			Cake formation		
	k_A	J^*	SSE	k_B	J^*	SSE	k_C	J^*	SSE	k_D	J^*	SSE
Concentration	(1/h)	(LMH)		$1/(m.h)^{1/2}$	(LMH)		(1/m)	(LMH)		(h/m ²)	(LMH)	
0.01 M CaSO ₄	0.31	25.9	8.386	1.52	24.88	13.136	8.34	25.3	19.781	212	24.97	30.424
0.01 M MgSO ₄	0.194	24.04	13.07	0.93	22.98	27.66	4.68	22.21	36.63	103.8	19.91	51.67
0.05 M CaSO ₄	0.305	25.25	6.979	1.32	22.8	9.285	8.46	25.1	22.59	223.8	24.91	37.55
0.05 M MgSO ₄	0.203	23.98	12.54	0.934	22.31	24.91	4.8	21.83	35.62	108	19.34	50.87

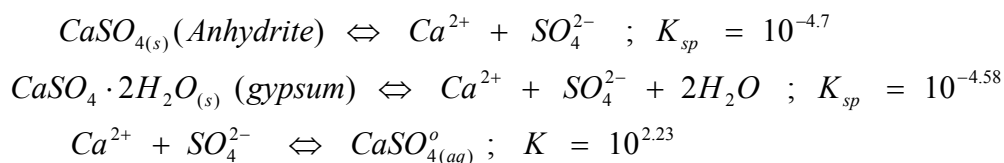
จากผลการทดสอบพบว่าค่าคงที่ของการอุดตันให้ผลการลดลงของฟลักซ์สารละลายมากกว่าเมื่อเทียบกับค่า J_v^* โดยที่ค่าคงที่ของการอุดตันของ CaSO₄ (0.305 h⁻¹) มากกว่า MgSO₄ (0.203 h⁻¹) ที่ผลของกำลังไอออนเท่ากับ 0.05 M อย่างไรก็ตามผลของค่าคงที่การอุดตันไม่แตกต่างกันมากที่กำลังไอออนเท่ากับ 0.01 M

รูปที่ 4.15 แสดงผลของ pC-pH ไดอะแกรมขององค์ประกอบของสารอนินทรีย์แคลเซียมซัลเฟต (I.S. = 0.01 และ 0.05 M) จากกราฟที่ค่าพีเอชประมาณ 7 สารที่ให้ความเข้มข้นมากที่สุดที่สามารถก่อให้เกิดการตกตะกอนบนผิวของเมมเบรน ได้แก่องค์ประกอบของผลึก Gypsum (CaSO₄·2H₂O(s)) รองลงมาได้แก่ สารอนินทรีย์แบบผลึก Anhydrite (CaSO₄(s)) สำหรับค่ากำลังไอออนเท่ากับ 0.01 M ส่วนค่ากำลังไอออนเท่ากับ 0.05 M ความเข้มข้นมากที่สุดที่สามารถก่อให้เกิดการตกตะกอนบนผิวของเมมเบรน ได้แก่องค์ประกอบของผลึก Anhydrite (CaSO₄(s)) รองลงมาได้แก่สารอนินทรีย์แบบผลึก Gypsum (CaSO₄·2H₂O(s))



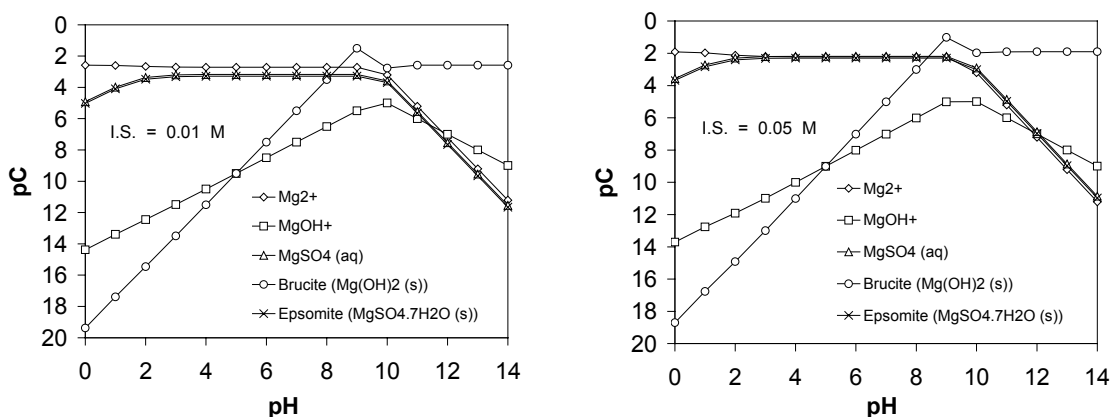
รูปที่ 4.15 pC-pH ไดอะแกรมขององค์ประกอบของสารอนินทรีย์แคลเซียมซัลเฟต

ค่าคงที่ของการละลายของสาร CaSO_{4(s)} (Sawyer et. al. 2003) CaSO₄·2H₂O_(s) (Drever, 1988) และ CaSO_{4(aq)} (Drever, 1988) แสดงได้ดังนี้



จะสังเกตว่าค่า K_{sp} ของตะกอน $CaSO_{4(s)}$ มีค่าใกล้เคียงกันกับค่า K_{sp} ของตะกอนของ $CaSO_4 \cdot 2H_2O_{(s)}$ โดยทั่วไปค่า K_{sp} มีค่าน้อยอาจทำให้ผลคูณระหว่างความเข้มข้นของ $[Ca^{2+}]$ และ $[SO_4^{2-}]$ มีค่ามากกว่า K_{sp} ทำให้เกิดการตกผลึกของสารอนินทรีย์นั้น ๆ การส่งผลของความเข้มข้นของ $CaSO_{4(s)}$ แสดงผลเด่นชัดที่ค่ากำลังของไอออนเท่ากับ 0.05 M (ที่ค่าพีเอชเท่ากับ 7) ส่วนที่ค่ากำลังของไอออนเท่ากับ 0.01 M แสดงผลใกล้เคียงกันระหว่างความเข้มข้นขององค์ประกอบของ $CaSO_{4(s)}$ และ $CaSO_4 \cdot 2H_2O_{(s)}$ ที่ค่าพีเอชเท่ากับ 7

รูปที่ 4.16 แสดงผลของ pC-pH ไดอะแกรมขององค์ประกอบของสารอนินทรีย์แมกนีเซียมซัลเฟต เฟต (I.S. = 0.01 และ 0.05 M) จากกราฟที่ค่ากำลังไอออนเท่ากับ 0.01 M และค่าพีเอชประมาณ 7 ความเข้มข้นของ Mg^{2+} ให้ค่าสูงกว่าผลึกของ Epsomite ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) ส่วนตะกอนของ Brucite ($Mg(OH)_2(s)$) จะให้ค่าความเข้มข้นสูงขึ้นเมื่อค่าพีเอชมากกว่า 9 ที่จะส่งผลต่อการตกตะกอนบนผิวของเมมเบรน ดังนั้นที่ค่าพีเอชประมาณ 7 จะไม่ส่งผลต่อการตกตะกอนของ Epsomite ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) และ Brucite ($Mg(OH)_2(s)$) ส่วนที่ค่ากำลังไอออนสูง (0.05 M) ความเข้มข้นของ $[Mg^{2+}]$ [$MgSO_4(aq)$] และ Epsomite ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) มีค่าใกล้เคียงกันแต่ความเข้มข้นของ Epsomite ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) มีค่ามากขึ้นจากค่ากำลังไอออน 0.01 M เป็น 0.05 M อย่างไรก็ตามผลของการลดลงของฟลักซ์ไม่ได้เกิดจากผลต่างกันมากระหว่างค่ากำลังไอออนต่ำและสูง อาจเป็นไปได้ว่าผลการลดลงของ ฟลักซ์ไม่ได้เกิดจากผลของการตกตะกอนของ Epsomite ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) และ Brucite ($Mg(OH)_2(s)$) ที่ค่าพีเอชประมาณ 7

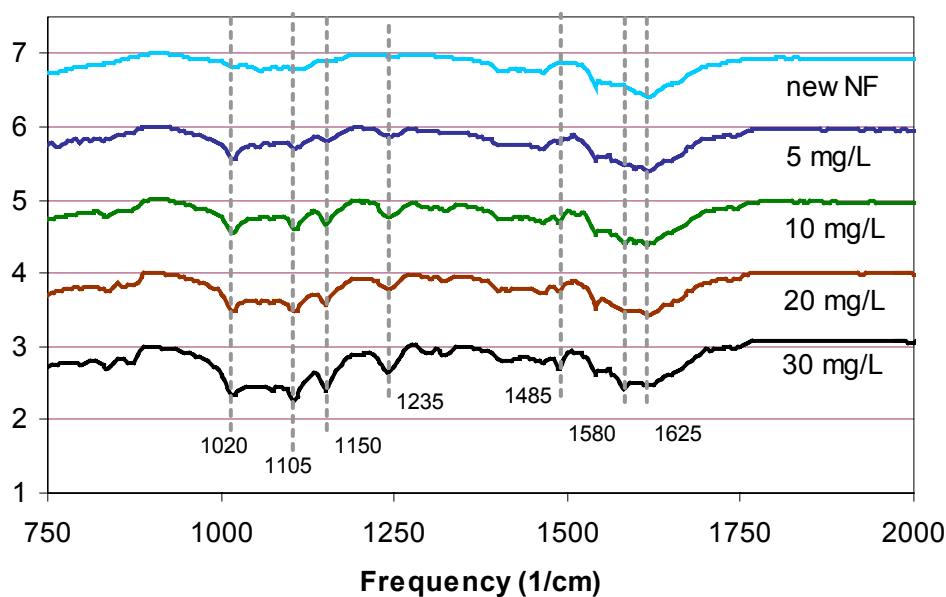


รูปที่ 4.16 pC-pH ไดอะแกรมขององค์ประกอบของสารอนินทรีย์แมกนีเซียมซัลเฟต

4.4 การวิเคราะห์การดูดตันของเยื่อกรองแบบนาโน

4.4.1 ผลการทดสอบด้วย Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR)

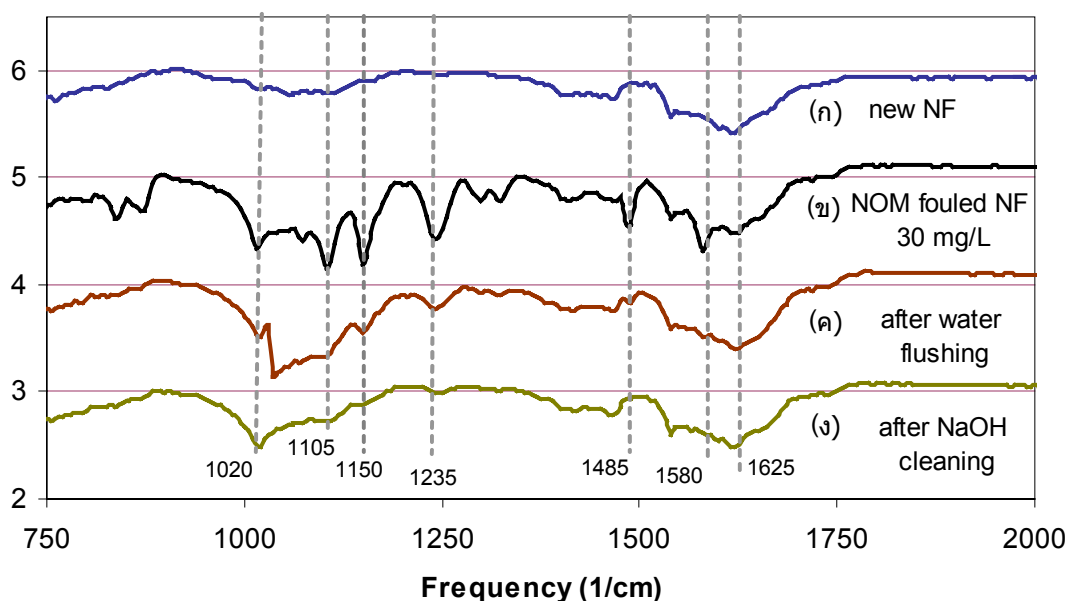
การทดสอบเยื่อกรองแบบนาโนด้วย FTIR ใช้ในการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันประกอบต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับสารอินทรีย์ทางธรรมชาติบนผิวเยื่อกรอง รูปที่ 4.17 แสดงสเปกตรัมของอินฟราเรดซึ่งเปรียบเทียบระหว่างเยื่อกรองสะอาดที่ยังไม่ใช้งานกับเยื่อกรองที่ดูดตันด้วยสารอินทรีย์ทางธรรมชาติที่ความเข้มข้นต่าง ๆ จากการทดสอบพบว่า เยื่อกรองแบบนาโนที่ยังไม่ได้ใช้งาน พบหมู่ฟังก์ชันของ N-H bending ที่ความถี่ 1540 cm^{-1} และ C=O Stretching ที่ความถี่ 1625 cm^{-1} ซึ่งสองหมู่ฟังก์ชันนี้แสดงถึงโครงสร้างโมเลกุลของ โพลีเอไมด์ (Polyamide) ซึ่งเป็นวัสดุที่ใช้ทำเยื่อกรอง เมื่อเยื่อกรองผ่านการดูดตันด้วยสารอินทรีย์ทางธรรมชาติ สเปกตรัม FTIR แสดงหมู่ฟังก์ชันของสารที่ทำให้เกิดการดูดตันบนเยื่อกรอง โดยพบ พันธะ C-O ที่ความถี่ 1020 และ 1105 cm^{-1} ที่อาจพบได้ในอีเทอร์, กรด คาร์บอกซิลิก และโพลีแซคคาไรด์ (Shon *et al.* 2004 และ Cho *et al.* 1998) พันธะ C-O Stretching ในแอลกอฮอล์ ที่ความถี่ 1150 cm^{-1} พันธะ C-O Stretching ในหมู่คาร์บอกซิลิก ที่ความถี่ 1235 cm^{-1} และ พันธะ C=C Stretching ในหมู่อะโรมาติก ที่ความถี่ 1485 และ 1580 ซึ่งหมู่ฟังก์ชันที่พบนี้ เป็นหมู่ฟังก์ชันของโครงสร้างโมเลกุลของสารชีวโมเลกุล (Song *et al.* 2004) การเพิ่มขึ้นของค่าฟีกมีความสัมพันธ์กับการลดลงของเพอร์มิเอตฟลักซ์ จากการเพิ่มความเข้มข้นของสารอินทรีย์ทางธรรมชาติ



รูปที่ 4.17 สเปกตรัม FTIR แสดงการเปรียบเทียบการเพิ่มความเข้มข้นของสารอินทรีย์ทางธรรมชาติ

ต่อการเกิดการอุดตันของเยื่อกรองแบบนาโน

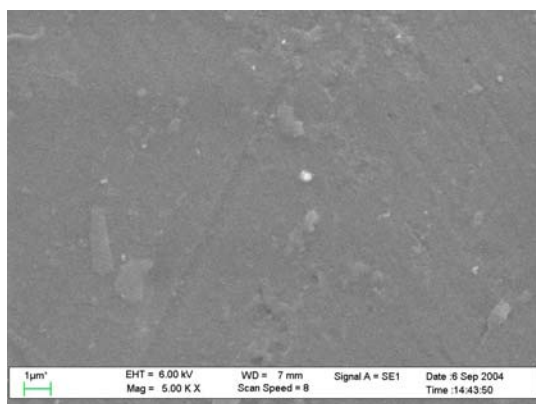
เมื่อนำเยื่อกรองที่มีการอุดตันด้วยสารอินทรีย์ทางธรรมชาติไปทำความสะอาด ดังรูปที่ 4.18 แสดงสเปกตรัมของอินฟราเรดของเยื่อกรองที่ผ่านการทำความสะอาด พบว่า สเปกตรัมอินฟราเรดของเยื่อกรองที่มีการอุดตัน (ข) จะพบพันธะ C – O ที่ความถี่ 1,020 และ 1,105 cm^{-1} ที่อาจพบได้ในอีเทอร์, กรดคาร์บอกซิลิก และโพลีแซคคาไรด์ พันธะ C – O Stretching ในแอลกอฮอล์ ที่ความถี่ 1,150 cm^{-1} พันธะ C – O Stretching ในหมู่คาร์บอกซิลิก ที่ความถี่ 1,235 cm^{-1} และพันธะ C=C Stretching ในหมู่อะโรมาติก ที่ความถี่ 1,485 และ 1,580 cm^{-1} ซึ่งเป็นหมู่ฟังก์ชันของสารชีวโมเลกุล ที่พบในสารอินทรีย์ทางธรรมชาติ ที่เพิ่มขึ้นเมื่อเทียบกับสเปกตรัมอินฟราเรดของเยื่อกรองที่สะอาด (ก) เมื่อมีการทำความสะอาดด้วยน้ำดังแสดงในสเปกตรัมของอินฟราเรด (ค) พบว่า พิกที่ช่วงความถี่ 1,150 และ 1,235 cm^{-1} หายไป แสดงถึงความสามารถในการละลายน้ำของสารที่มีหมู่ฟังก์ชันดังกล่าว แต่ยังพบพิกที่ช่วงความถี่ 1,020 1,105 1,485 และ 1,580 cm^{-1} และเมื่อทำความสะอาดด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ดังแสดงในสเปกตรัมของอินฟราเรด (ง) พิกที่ช่วงความถี่ 1,485 และ 1,580 cm^{-1} ซึ่งส่วนใหญ่เป็นหมู่ฟังก์ชันของไฮโดรโฟบิกไม่สามารถละลายน้ำได้หายไป แต่ยังพบพิกของอีเทอร์ที่ความถี่ 1,020 และ 1,105 cm^{-1} เมื่อเปรียบเทียบกับสเปกตรัมของเยื่อกรองที่สะอาด (ก) แสดงถึงสารที่มีหมู่ฟังก์ชันนี้ สามารถดูดซับอยู่บนเยื่อกรองได้ดีส่งผลให้เกิดการอุดตันบนเยื่อกรองแบบนาโนอย่างถาวร



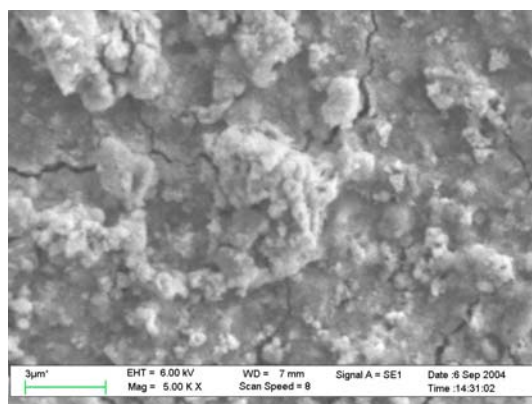
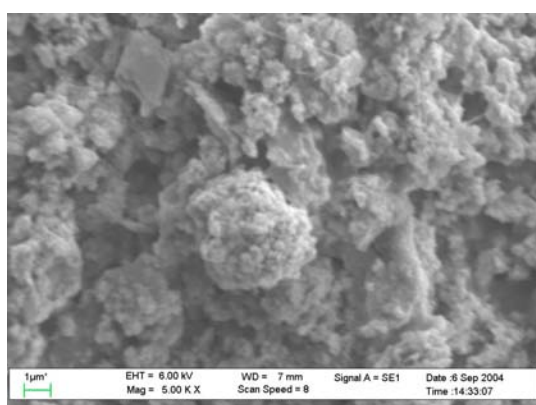
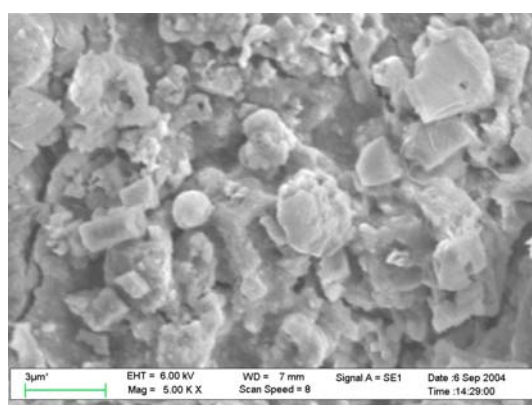
รูปที่ 4.18 สเปกตรัม FTIR แสดงการเปรียบเทียบการทำความสะอาดเยื่อกรองแบบนาโน

4.4.2 ภาพถ่ายเยื่อกรองด้วย Scanning Electron Microscope (SEM)

จากภาพถ่าย Scanning Electron Microscope กำลังขยาย 5,000 เท่า ซึ่งทำการเปรียบเทียบลักษณะของผิวหน้าเยื่อกรองแบบนาโนสะอาดที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน และเยื่อกรองที่ผ่านการอุดตัน รูปที่ 4.19 แสดงภาพถ่าย SEM ของเยื่อกรองสะอาดเปรียบเทียบกับเยื่อกรองนาโนที่ผ่านการกรองสารละลายสารอินทรีย์ทางธรรมชาติที่มีเกลืออนินทรีย์ประเภทต่าง ๆ ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า จากการทดสอบไม่พบผลึกของเกลือจาก โซเดียมคลอไรด์ แคลเซียมคลอไรด์ และแมกนีเซียมซัลเฟต บนเยื่อกรองแบบนาโนเนื่องจากความสามารถในการละลายน้ำของเกลือทั้งสามชนิด แต่จากรูป 4.19 (ข) – 4.19 (ง) แสดงผลึกของแคลเซียมคาร์บอเนต แคลเซียมซัลเฟต และแคลเซียมฟอสเฟต ตามลำดับ ซึ่งภาพดังกล่าว มีความสัมพันธ์กับการลดลงของฟลักซ์เนื่องจากผลของการอุดตันของการเกิดตะกอน (Scale formation) ร่วมกับการสะสมตัวของสารอินทรีย์ทางธรรมชาติ



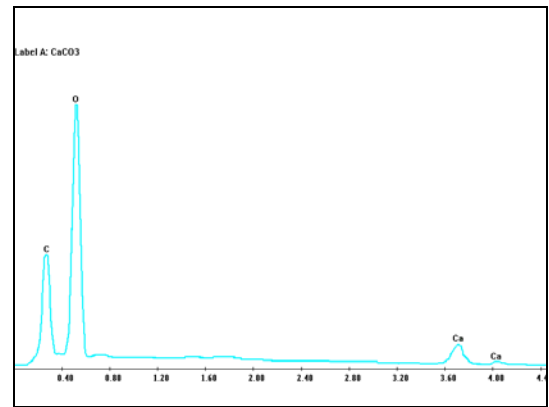
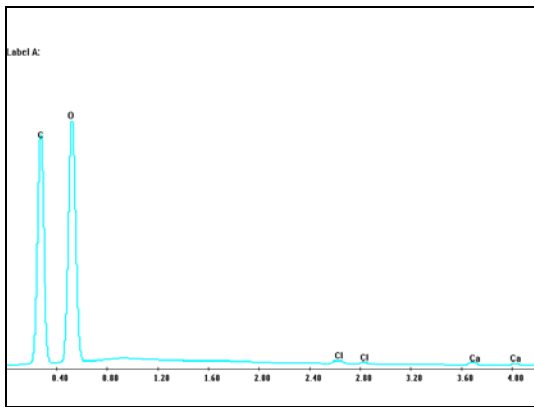
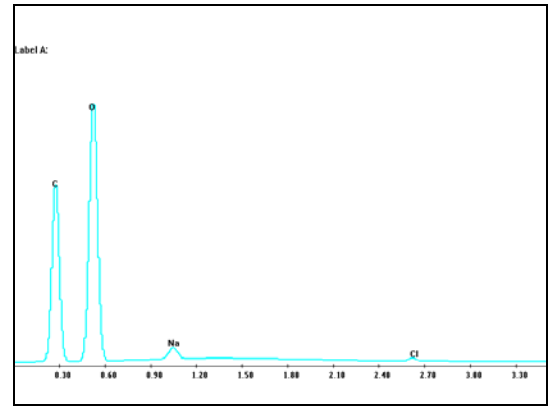
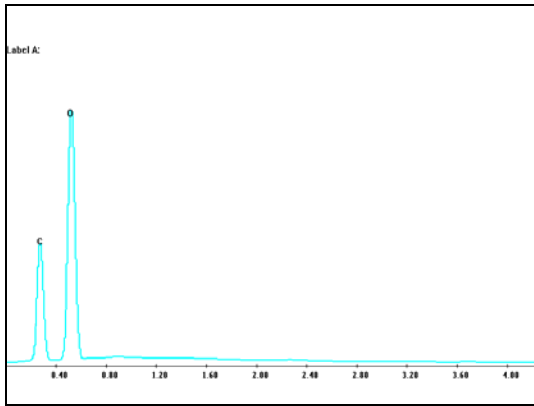
(ก) เยื่อกรองสะอาด

(ข) แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3)(ค) แคลเซียมซัลเฟต (CaSO_4)(ง) แคลเซียมฟอสเฟต ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)

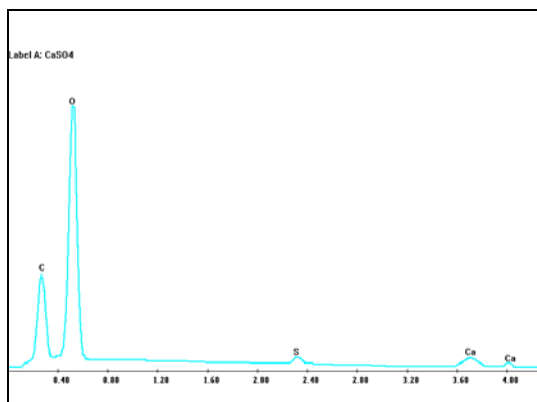
รูปที่ 4.19 ภาพถ่าย SEM แสดงการเปรียบเทียบการอุดตันบนเยื่อกรองนาโนด้วยสารอินทรีย์ทางธรรมชาติร่วมเกลืออนินทรีย์เป็นส่วนประกอบ (กำลังขยาย 5,000 เท่า)

4.4.3 การตรวจวิเคราะห์ด้วย Energy Dispersive Spectrometer (EDS)

การทดสอบด้วย Energy Dispersive Spectrometer แสดงถึงธาตุที่พบบนผิวเยื่อกรอง รูปที่ 4.20 (ก) แสดงกราฟของเยื่อกรองนาโนที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน ซึ่งพบธาตุที่เป็นองค์ประกอบหลักของเยื่อกรอง คือ คาร์บอน (C) และออกซิเจน (O) สำหรับในรูปที่ 4.20 (ข)-(ง) แสดงผลของ EDS สำหรับเยื่อกรองแบบนาโนที่ผ่านการกรองสารละลายที่มีความเข้มข้นของ จากภาพพบธาตุที่เป็นองค์ประกอบหลัก คือ คาร์บอน ออกซิเจน เช่นเดียวกับบนเยื่อกรองที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน และยังพบธาตุที่เป็นองค์ประกอบของเกลืออนินทรีย์ที่ใช้รับความแรงประจุ โดยที่เกลืออนินทรีย์ที่มีค่าคงที่ของการละลายต่ำ (ละลายน้ำได้น้อย) ตรวจพบได้มากกว่าเกลือที่ละลายน้ำได้ เช่น แคลเซียมฟอสเฟต ซึ่งบ่งชี้ถึงการสะสมตัวของผลึกดังกล่าวบนเยื่อกรอง

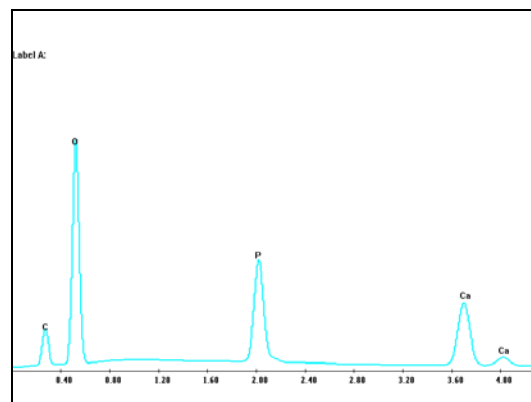


(ค)



(อ)

(ง)

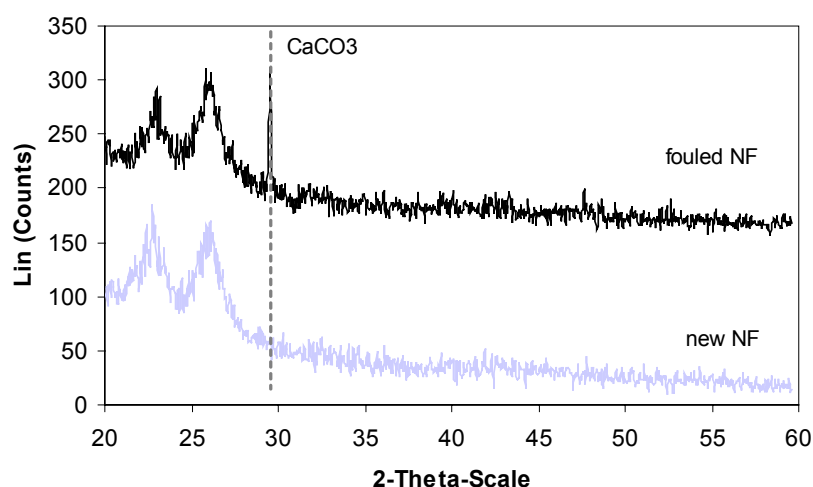


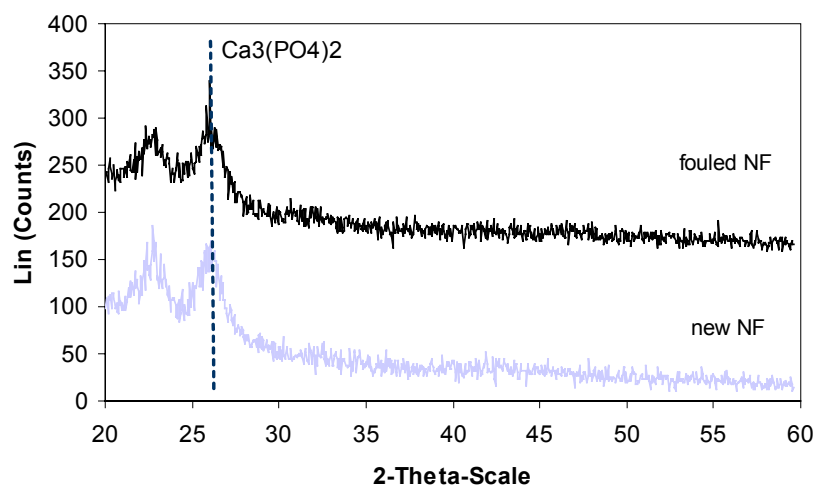
(จ)

รูปที่ 4.20 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง EDS แสดงการสะสมตัวของธาตุบนเยื่อกรองแบบนาโน (ก) เยื่อกรองสะอาด (ข)-(ง) เยื่อกรองที่อุดตันโดยการปรับความแรงประจุด้วย NaCl, CaCl_2 , CaCO_3 , CaSO_4 และ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ตามลำดับ

4.4.4 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer

การวิเคราะห์ด้วย X – Ray Diffractometer ใช้ในการตรวจสอบเอกลักษณ์ของสารอนินทรีย์ที่อยู่บนผิวเยื่อกรองแบบนาโน รูปที่ 4.21 แสดงกราฟที่ได้จากการทดสอบเยื่อกรองแบบนาโนที่สะอาดเปรียบเทียบกับที่ได้จากการทดสอบเยื่อกรองแบบนาโนโดยใช้แคลเซียมคาร์บอเนต และแคลเซียมฟอสเฟตปรับความแรงประจุ พบว่าเกิดพีคของ CaCO_3 และ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ บนเยื่อกรองแบบนาโนที่ปรับความแรงประจุด้วย CaCO_3 และ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ดังนั้นสามารถยืนยันผลการลดลงของ ฟลักซ์ เกิดมาจากการตกผลึกของสารอนินทรีย์



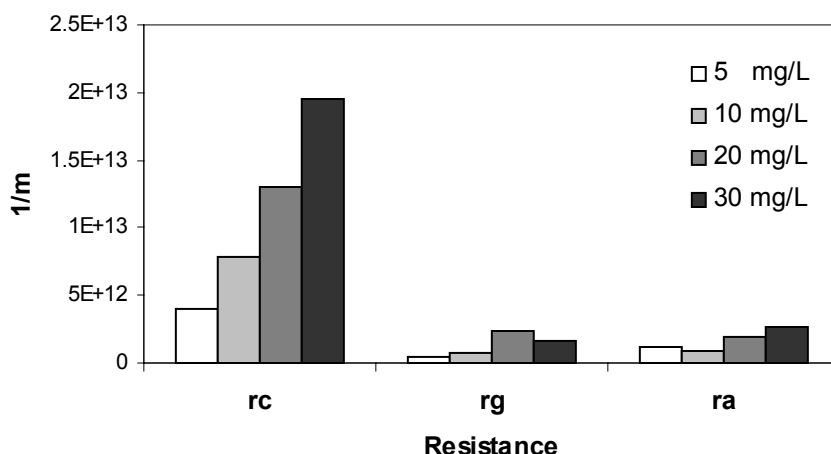
(ก) CaCO_3 (ข) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

รูปที่ 4.21 ผลการทดสอบด้วยเครื่อง XRD แสดงถึงการตกผลึกของสารบนเยื่อกรองแบบนาโน

(ก) สารละลายที่มี CaCO_3 และ (ข) สารละลายที่มี $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

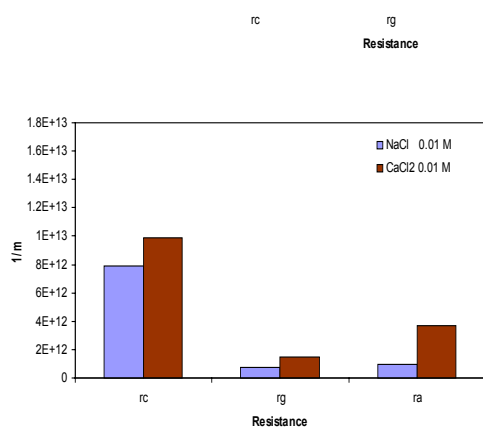
4.5 การศึกษาด้วยแบบจำลองความต้านทานของการอุดตันแบบอนุกรม

จากการคำนวณหาความต้านทานของเยื่อกรอง ตามกฎของ Darcy โดยใช้สมการที่ 3.1 พบว่า ค่าความต้านทานที่เกิดจากเยื่อกรองแบบนาโนสะอาดมีค่าโดยเฉลี่ย $2.75 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$ เนื่องจากการอุดตันบนเยื่อกรองทำให้ความต้านทานของเยื่อกรองเพิ่มสูงขึ้น ผลจากการคำนวณหาความต้านทานด้วยแบบจำลองความต้านทานของการอุดตันแบบอนุกรม ดังรูป 4.22 ซึ่งแสดงผลการอุดตันแบบต่างๆ ที่เกิดขึ้น โดยการเพิ่มความเข้มข้นสารอินทรีย์ทางธรรมชาติ พบว่า ความต้านทานที่เกิดจากชั้นเค้ก (r_c) ซึ่งมีความสำคัญและอิทธิพลต่อการเกิดการอุดตันของเยื่อกรองแบบนาโนเป็นอย่างมาก แสดงถึงการสะสมตัวของสารอินทรีย์ทางธรรมชาติบนผิวเยื่อกรอง ผลจากการวิเคราะห์ยังพบว่า ส่งผลให้ค่าความต้านทานที่เกิดจากชั้นเค้กมีค่าสูงขึ้น เมื่อทำการเพิ่มความเข้มข้นของสารอินทรีย์ทางธรรมชาติ



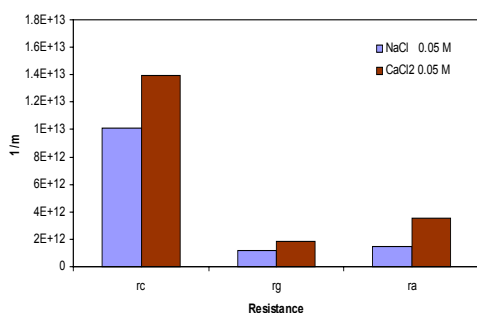
รูปที่ 4.22 ความต้านทานของการอุดตันรูปแบบต่างๆ เมื่อเพิ่มความเข้มข้นสารอินทรีย์ทางธรรมชาติ

เมื่อเปรียบเทียบระหว่าง สารละลายสารอินทรีย์ทางธรรมชาติที่ปรับค่าความแรงประจุด้วย โซเดียมคลอไรด์กับแคลเซียมคลอไรด์ จากรูปที่ 4.23 พบว่า ความต้านทานที่เกิดจากชั้นเล็ก (r_c) มีความสัมพันธ์ต่อการลดลงของเพอร์มิเททฟลักซ์ เนื่องจากเกิดการสะสมตัวของสารอินทรีย์ทางธรรมชาติ จากการจับตัวกับไอออนบวกสองของแคลเซียมคลอไรด์ด้วยกลไกสะพานเชื่อม ทำให้มีค่าความต้านทานที่สูงกว่าสารละลายที่มีไอออนบวกหนึ่งของโซเดียมคลอไรด์ และเมื่อความแรงของประจุเพิ่มขึ้น จะส่งผลให้ความต้านทานของระบบเพิ่มขึ้นด้วย อันเนื่องมาจากเมื่อเพิ่มความแรงของประจุเป็นผล ให้ความเข้มข้นของสารที่ใช้ปรับค่าความแรงประจุเพิ่มขึ้นทำให้เกิดความต้านทานที่สูงขึ้น

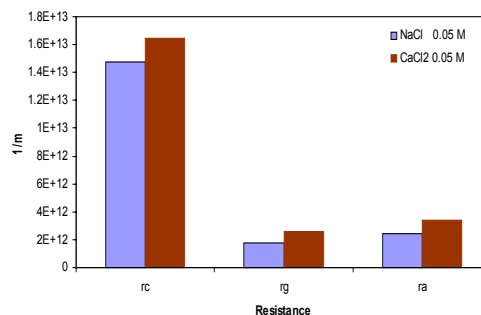


(ก) 0.004 M

(ข) 0.01 M



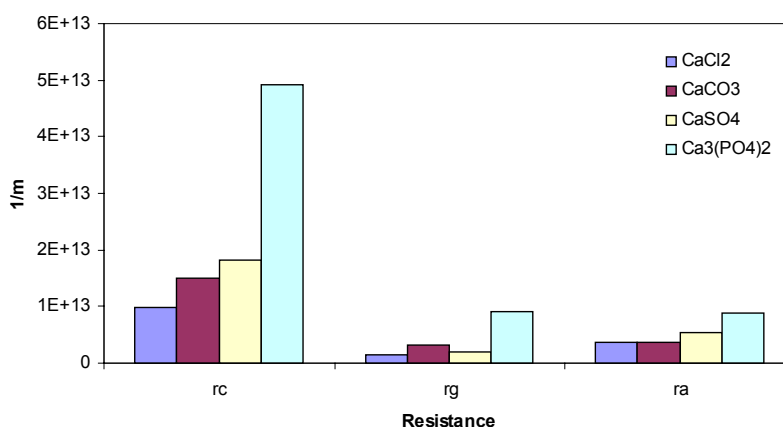
(ค) 0.05 M



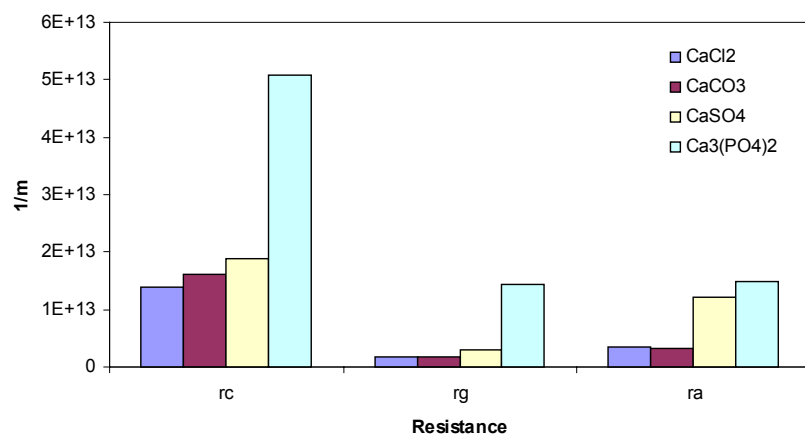
(ง) 0.1 M

รูปที่ 4.23 ความต้านทานของการดูดตันเปรียบเทียบระหว่างสารละลายที่มีโซเดียมคลอไรด์และแคลเซียมคลอไรด์ที่ความแรงประจุ (ก) 0.004 M (ข) 0.01 M (ค) 0.05 M และ(ง) 0.1 M

เมื่อเปรียบเทียบการลดลงของเพอร์มิเอฟลักซ์ เนื่องจากความแตกต่างของไอออนประจุลบพบว่า ความต้านทานที่ทำให้ฟลักซ์ลดลงเกิดจากมีการสะสมตัวของชั้นเล็กหรือตะกอนบนผิวหน้าเยื่อกรอง ดังรูปที่ 4.24 แสดงผลการความต้านทานที่เกิดจากการใช้เกลือ อนินทรีย์ประเภทต่างๆปรับค่าความแรงของประจุ ได้แก่ แคลเซียมคลอไรด์ แคลเซียมคาร์บอเนต แคลเซียมซัลเฟต และแคลเซียมฟอสเฟต พบว่า แคลเซียมฟอสเฟตมีความต้านทานของการดูดตันแบบการเกิดเล็ก (r_c) ที่สูง ซึ่งเกิดจากการสะสมตัวในรูพรุนหรือเคลือบติดแน่นผิวหน้าในลักษณะของการเกิดเจล ส่วนความต้านทานที่เกิดจากการดูดตันอย่างถาวร (r_a) ที่มีปริมาณที่สูงเนื่องจากโซเดียมไฮดรอกไซด์ซึ่งมีคุณสมบัติเป็นด่างไม่สามารถที่ละลายตะกอนได้



(ก) 0.01M



(ข) 0.05 M

รูปที่ 4.24 ความต้านทานของการดูดซับเปรียบเทียบระหว่างสารละลายที่มีแคลเซียมคลอไรด์ แคลเซียมคาร์บอเนต แคลเซียมซัลเฟต และแคลเซียมฟอสเฟต ที่ความแรงประจุ (ก) 0.01 โมลต่อลิตร และ(ข) 0.05 โมลต่อลิตร

บทที่ 5

สรุปผลการทดลอง

1. ในการคัดแยกสารอินทรีย์ทางธรรมชาติด้วยเยื่อกรองนาโน นอกจากความเข้มข้นของสารอินทรีย์ทางธรรมชาติจะมีผลต่อการอุดตันเยื่อกรองนาโนแล้ว อิทธิพลของสารอินทรีย์เป็นอีกปัจจัยหนึ่ง ที่ส่งผลต่อการอุดตันของเยื่อกรองนาโนและการลดลงของฟลักซ์ของเพอร์มิเอท ทั้งนี้ ขึ้นอยู่กับชนิดของไอออนประจุบวก และประเภทของสารอินทรีย์
2. ไอออนประจุบวก ($\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}$) ของเกลือคลอไรด์ที่มีอยู่ในสารละลาย มีอิทธิพลต่อการลดลงของเพอร์มิเอทฟลักซ์ โดยสามารถลดแรงผลักระหว่างโมเลกุลของสารอินทรีย์ธรรมชาติ ทำให้เกิดการสะสมตัวของสารอินทรีย์ธรรมชาติบนผิวเยื่อกรอง การวิเคราะห์ผลการลดลงของเพอร์มิเอทฟลักซ์ ด้วยแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ แสดงถึงกลไกการอุดตันที่เกิดจากชั้นเค้ก (Cake Formation Model) นอกจากนี้ไอออนบวกประจุคู่ (Divalent cation) ได้แก่ แคลเซียมไอออน (Ca^{2+}) ทำให้เพอร์มิเอทฟลักซ์ลดลงมากกว่าไอออนบวกประจุเดี่ยว (Monovalent cation) ได้แก่ โซเดียมไอออน (Na^+) ทั้งนี้เนื่องจากผลของการเป็นสะพานเชื่อม (Bridging effect) ระหว่างสารอินทรีย์ทางธรรมชาติกับผิวหน้าของเยื่อกรองแบบนาโน ทำให้เกิดการสะสมของสารอินทรีย์ธรรมชาติได้มากกว่า
3. ประเภทของสารอินทรีย์ส่งผลกระทบต่อการลดลงของฟลักซ์สารละลาย โดยจากการทดสอบพบว่าแคลเซียมฟอสเฟต ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) ส่งผลให้การลดลงของฟลักซ์สูงสุด รองลงมาได้แก่ แคลเซียมซัลเฟต (CaSO_4) แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) และแคลเซียมคลอไรด์ (CaCl_2) ตามลำดับ แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของการอุดตันสำหรับแคลเซียมฟอสเฟต ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) แคลเซียมซัลเฟต (CaSO_4) และแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) แสดงถึงกลไกการอุดตันชนิด Pore blocking เนื่องจากความสามารถในการละลายของสารอินทรีย์ดังกล่าวมีค่าต่ำ ตะกอนอนินทรีย์ (Inorganic scalants) ที่เกิดขึ้นทำให้เกิดการอุดตันในรูหรือบนผิวของเมมเบรนทำให้จำนวนรูของเมมเบรนลดลง อย่างไรก็ตาม แคลเซียมคลอไรด์ (CaCl_2) ไม่ทำให้เกิดผลแบบ pore blocking model แต่การลดลงของฟลักซ์สารละลายเป็นผลจากการรวมประจุบวก (Ca^{2+}) กับประจุลบที่เกิดจากสารอินทรีย์ธรรมชาติทำให้เกิดการสะสมของสารอินทรีย์ธรรมชาติบนผิวของเยื่อกรองในรูปแบบของการเกิดเค้ก (Cake Formation)
4. ผลการทดสอบไอออนบวกประจุคู่ ($\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$) ของเกลือซัลเฟต พบว่าองค์ประกอบของแคลเซียม แสดงการลดลงของฟลักซ์สารละลายมากกว่าองค์ประกอบของแมกนีเซียม การวิเคราะห์แบบ

จำลองทางคณิตศาสตร์ของกลไกการอุดตัน พบว่า ลักษณะการอุดตันเยื่อกรองใกล้เคียงกับ pore blocking model

5. ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสารอุดตันบนเยื่อกรองแบบนาโนด้วยเครื่อง FTIR พบการสะสมตัวของสารอินทรีย์ทางธรรมชาติบนผิวหน้าของเยื่อกรองแบบนาโน
6. ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM, EDS และ XRD แสดงถึงการสะสมตัวของสารอินทรีย์ทางธรรมชาติ รวมทั้งผลึกของเกลืออนินทรีย์ ซึ่งส่งผลร่วมกันกับสารอินทรีย์ทางธรรมชาติในการเกิดการอุดตันและลดลงของฟลักซ์
7. ผลการวิเคราะห์ด้วยแบบจำลองความต้านทานของการอุดตันแบบอนุกรม พบว่า ความต้านทานที่เกิดจากชั้นของเค้ก (Rc) มีผลต่อการลดลงของเพอร์มิเอตฟลักซ์มากกว่าความต้านทานของชั้นเจล (Rg) และความต้านทานแบบถาวร (Ra) โดยที่ความต้านทานของชั้นเค้กเพิ่มขึ้น เมื่อมีการเพิ่มความเข้มข้นของสารอินทรีย์ทางธรรมชาติ และค่าความต้านทานของชั้นเค้กยังแสดงถึงผลการอุดตันโดยเกลืออนินทรีย์และการเกิดตะกอน
8. การทำความสะอาดเยื่อกรองโดยใช้ความเร็วของน้ำ สามารถลดชั้นของเค้กสะสมอยู่ให้น้อยลงได้ ส่วนการใช้ด่างทำความสะอาด สามารถลดชั้นของเจลที่เกิดขึ้นได้ แต่ไม่สามารถที่จะทำความสะอาดการอุดตันที่เกิดจากตะกอนอนินทรีย์

เอกสารอ้างอิง

- รัตนา จิระรัตนานนท์. 2543. *กระบวนการแยกด้วยเยื่อแผ่นสังเคราะห์*. พิมพ์ครั้งที่ 2. กรุงเทพฯ : โรงพิมพ์ไทยเส็ง.
- Bowen, W. R., Calvo, J. I. and Hernandez, A. 1995. "Steps of Membrane Blocking in Flux Decline During Protein Microfiltration." *J. Membr. Sci.* 101 : 153-165.
- Braghetta, A., F. A. DiGiano, and W. P. Ball. 1997. "Nanofiltration of Natural Organic Matter: pH and Ionic Strength Effects," *J. Environ. Engrg.*, ASCE, 123(7): 628-641.
- Cho, J., Amy, G., Pellegrino, J. and Yoon, Y. 1998. "Characterization of Clean and Natural Organic Matter (NOM) Fouled NF and UF Membranes, and the Foulants Characterization." *Desalination*. 118 : 101– 108.
- Cho, J., Amy, G. and Pellegrino, J. 1999. "Membrane Filtration of Natural Organic Matter : Initial Comparison of Rejection and Flux Decline Characteristics with Ultrafiltration and Nanofiltration Membrane." *Wat. Res.* 33(11): 2517-2526.
- Cho, J., Amy, G. and Pellegrino, J. 2000. "Membrane Filtration of Natural Organic Matter: Comparison of Flux Decline, NOM Rejection, and Foulants During Filtration with Three UF Membranes." *Desalination*. 127 : 283-298.
- Conlon, W.J. and McClellan. 1989. "Membrane Softening : A Treatment Process Comes of Age." *J. AWWA*. 81(11), 47-51.
- Crozes, G., Anselme, C. and Mallevialle, J. 1993. "Effect of Adsorption of Organic Matter on Fouling of Ultrafiltration Membranes." *J. Membr. Sci.* 84 : 61-77.
- Drever, J. I. 1988. *The Geochemistry of Natural Waters*, 2nd ed., Prentice Hall, NJ, USA.
- Duranceau, S. J., J. S. Taylor, and L. A. Mulford. 1992. "SOC Removal in a Membrane Softening Process," *J. AWWA*, 84(1): 68-78.
- Escobar, I.C. and Randall, A.A. 1999. "Influence of NF on Distribution System on Distribution System biostability." *J. AWWA*. 91(6) : 76-89.
- Hermia, J. 1982. "Constant Pressure Blocking Filtration Laws: Application to Power-law non-Newtonian Fluids," *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 60, 183-187.

- Hong, S. and Elimelech, M. 1997. "Chemical and Physical Aspects of Natural Organic Matter (NOM) Fouling of Nanofiltration Membranes." *J. Membr. Sci.* 132 : 159-181.
- Kabsch-Korbutowicz, M., K. Majewska-Nowak, and T. Winnicki. 1999. "Analysis of Membrane Fouling in the Treatment of Water Solutions Containing Humic Acids and Mineral Salts," *Desalinatn*, 126, 179-185.
- Kilduff, J. E., Mattaraj, S., Sensibaugh, J., Pieracci, J. P., Yuan, T., and Belfort, G. (2002) "Modeling Flux Decline during Nanofiltration of NOM with Poly(arylsulfone) Membranes Modified Using VU-Assisted Graft Polymerization," *Environmental Engineering Science*, 19: 6, 477-495.
- Kilduff, J. E., Mattaraj, S., Belfort, G. (2004a) "Flux Decline during Nanofiltration of Naturally-Occurring Dissolved Organic Matter: Effects of Osmotic Pressure Membrane Permeability, and Cake Formation, ongoing for publication in *J. Mem. Sci.*
- Kilduff, J. E., Mattaraj, S., Wigton, A., Kitis, M., Karanfil, T. (2004b) "Effects of Reverse Osmosis Isolation on Reactivity of Naturally Occurring Dissolved Organic Matter in Physicochemical Processes," *Water Research*, 38, 1026-1036.
- Krasner, S. W., M. J. McGuire, J. G. Jacangelo, N. L. Patania, K. M. Reagan, and E. M. Aieta. 1989. "The Occurrence of Disinfection By-products in US Drinking Water," *J. AWWA*, 81(8): 41-53.
- Levenspiel, O. (1999) *Chemical Reaction Engineering*, 3rd ed., John Wiley & Sons, NY, USA.
- Lin, C-F., Lin, T-Y. and Hao, O.J. 2000. "Effect of Humic Substances Characteristics on UF Performance." *Wat. Res.* 34(4) : 1097-1106.
- Mattaraj, S. 2001. "The Influence of Natural Organic Matter Properties on Nanofiltration Fouling," *Ph.D. Thesis*, Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, New York.
- Mattaraj, S. and J. E. Kilduff. 2003. "Effect of Natural Organic Matter Properties on Nanofiltration Flux," *The Fourth Regional Symposium on Infrastructure Development in Civil Engineering*," Kasetsart University, Bangkok, Thailand, 1051-1060.
- Nilson, J.A. and DiGiano, F.A. 1996. "Influence of NOM Composition on Nanofiltration." *J. AWWA*. 88(5) : 53-66.
- Sawyer, C. N., McCarty P. L., and Parkin G. F. (2003) *Chemistry for Environmental Engineering and Science*, 5th ed., McGraw-Hill, NY, USA.

- Schafer, A. I., A. G. Fane, and Waite, T. D. 1998. "Nanofiltration of Natural Organic Matter: Removal, Fouling and the Influence of Multivalent Ions," *Desalination*, 118, 109-122.
- Shon, H.K., Vigneswaran, S., Kim, I.S., Cho, J. and Ngo, H.H. 2004. "Effect of Pretreatment on The Fouling of Membranes: Application in Biologically Treated Sewage Effluent." *J. Membr. Sci.* 234 : 111-120.
- Song, W., Ravindran V, Bruce E.K. and Massoud P. 2004 "Nanofiltration of Natural Organic Matter with H_2O_2 /UV Pretreatment : Fouling Mitigation and Membrane Surface Characterization." *J. Membr. Sci.* 241 : 143-160.
- Tseng, T., and M. Edwards. 1999. "Predicting Full-Scale TOC Removal," *J. AWWA*, 91(4): 159-170.
- Watson, B.M., and Hornburg, C.D. 1989. "Low-Energy Membrane Nanofiltration for Removal of Color, Organics and Hardness from Drinking Water Supplies." *Desalinatn.* 72 : 11-22.

ภาคผนวก

MANUSCRIPT (DRAFT)

Influence of Inorganic Scalants and Natural Organic Matter on Nanofiltration Membrane Fouling

Chalor Jarusutthirak¹, Supatpong Mattaraj², Ratana Jiraratananon³

¹*Department of Chemistry, Faculty of Science, King Mongkut's Institute of Technology Ladkrabang,
Chalongkrung Road, Ladkrabang Bangkok 10520 Thailand
Email: kjchalar@kmitl.ac.th*

²*Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Ubon Ratchathani University
Warinchumrab, Ubon Ratchathani 34190 Thailand
Email: mattas@ubu.ac.th*

³*Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, King Mongkut's University of
Technology Thonburi, Prachautid Road, Tungkru, Bangkok 10140 Thailand
Email: ratana.jir@kmutt.ac.th*

ABSTRACT

The influence of inorganic scalants and NOM on nanofiltration (NF) membrane fouling was investigated by a crossflow bench-scale test cell. Mathematical fouling models were used to determine kinetics and fouling mechanisms of NF membrane. It was observed that, with natural organic matter (NOM) at a concentration of 10 mg/L, divalent cation (Ca^{2+}) exhibited greater flux decline than monovalent (Na^+) while solution flux curves dominated cake formation model, especially at high ionic strength. For inorganic scalants of polyanions, i.e. carbonate, sulphate, and phosphate, solution flux curves were relatively fit well with pore blocking model, possibly due to precipitated species formed and blocked on membrane surface and/or pores. For different divalent cations (Ca^{2+} and Mg^{2+}), calcium showed greater flux decline than magnesium, possibly due to higher concentration of precipitated calcium species than that of precipitated magnesium species based on the pC-pH diagram.

Keywords: Nanofiltration; inorganic scalants; natural organic matter; fouling; membrane fouling model

1. Introduction

Nanofiltration (NF) membrane can be employed in several applications, including drinking water treatment, wastewater treatment and reclamation, as well as industrial water treatment, to produce high water quality. NF process in drinking water treatment is found to be very effective in removal of natural organic matters (NOM), as known as disinfection by-product (DBP) precursors during chlorination process. The NF membrane has also been applied to water softening due to rejection efficiency for monovalent and multivalent ions in hard water. A limitation in the use of NF process is potential of

membrane fouling which significantly causes permeate flux decline, an increase of operation cost, and a decrease of membrane lifetime. The possible causes of NF membrane fouling depend on various factors, for example, membrane properties, feedwater characteristics, types of solutes, and operating conditions. Of these, NOM containing in feedwater is found as a major foulant for NF membrane (Seidel and Elimelech, 2002 and Schafer et al, 1998). Additionally, inorganic compounds can be responsible for flux decline. Hong and Elimelech (1997) found that an increase of NaCl concentration or a presence of divalent cations increased membrane fouling. Alkaline earth metal cations, for example, calcium (Ca^{2+}) and magnesium (Mg^{2+}) ions, led to more fouling problems on membrane when combined with polyanions, such as carbonate (CO_3^{2-}), sulphate (SO_4^{2-}), and phosphate (PO_4^{3-}) ions (Dydo et al., 2003). Membrane fouling characteristics were described by many researchers as pore blockage, pore constriction, and cake formation (Hermia, 1982; Bowen *et al.*, 1995; Field *et al.*, 1995; and Peng, et al, 2004). However, the fouling characteristics and influence of inorganic scalants with NOM on NF membrane fouling are required more exploration to be a basis of fouling prevention or membrane cleaning.

The objective of this study was to understand the influence of inorganic scalants and NOM on NF membrane fouling. Mathematical fouling models were used to determine kinetics of membrane fouling and to describe fouling behaviors during nanofiltration.

2. Theory

2.1 Fouling models of dead-end operation

Hermia (1982) has developed mathematical fouling models to explain permeate flux reduction in the dead-end operation during filtration. These fouling models have been used for further membrane research fields (i.e. Bowen *et al.* (1995); Field *et al.* (1995)). The mathematical fouling models based on dead-end operation can be illustrated as follows:

$$\frac{dJ_v}{dt} = -k(J_v)(J_v)^{2-n} \quad (1)$$

where J_v is the solution (permeate) flux, k is the rate constant or fouling coefficient, t is the operating period, n is the dimensionless filtration constant: (1) cake formation model corresponds to $n = 0$, (2) intermediate blocking model corresponds to $n = 1$, (3) pore constriction or standard blocking model corresponds to $n = 1.5$, and (4) complete pore

blocking corresponds to $n = 2.0$. For a dead-end operation, permeate flux caused by crossflow velocity is not included in the mathematical fouling models.

2.2 Fouling models of crossflow operation

The difference between dead-end and crossflow operation is caused by crossflow velocity on the membrane surface. For crossflow operation, the solution flux (J^*) associated with the back-transport mass transfer (i.e. crossflow velocity) is incorporated in the fouling mechanism models. The mathematical models can be described in the following equations.

2.2.1 Pore blocking model (or complete pore blocking model)

The rate of change in the number of open pores is assumed to be proportional to the rate of particle convection to the membrane surface.

$$\frac{dJ_v}{dt} = -\frac{\alpha_{block} A_m C_{bulk} J_o}{n_o} (J_v - J^*) = -k_A (J_v - J^*) \quad (2)$$

where α_{block} is the pore blocking efficiency, C_{bulk} is the concentration in the bulk solution, A_m is the membrane area, J_o is the initial solution flux, J^* is solution flux associated with the back-transport mass transfer, n_o is the initial number of pores, and k_A is the kinetic rate for the pore blocking model (min^{-1}).

2.2.2 Pore constriction model (or standard blocking model)

The rate of change in the pore volume is assumed to relate to the rate of particle convection to the membrane surface.

$$\frac{dJ_v}{dt} = -\frac{(2 \cdot \alpha_{pore} A_m C_{bulk} J_o)^{0.5}}{\pi r_o^2 \delta_m} J_v^{0.5} (J_v - J^*) = -k_B J_v^{0.5} (J_v - J^*) \quad (3)$$

where α_{pore} is the standard pore block efficiency, r_o is initial pore radius of membrane, and k_B is the kinetic rate for the pore constriction model ($\text{LMH}^{-0.5} \cdot \text{min}^{-1}$ or $\text{m}^{-0.5} \cdot \text{min}^{-0.5}$).

2.2.3 Intermediate blocking model

The rate of change in the cake thickness (limit on the membrane surface) is assumed to relate with the rate of particle convection to the membrane surface.

$$\frac{dJ_v}{dt} = -\frac{R_c}{(R_m + R_c) \cdot \delta_c} A_m C_{bulk} J_v (J_v - J^*) = -k_C J_v (J_v - J^*) \quad (4)$$

where δ_c is the depth of the particle cake (m), R_m is the resistance of the membrane (m^{-1}), R_c is the resistance of the cake (m^{-1}), and k_C is the kinetic rate for the intermediate blocking model ($\text{LMH}^{-1}.\text{min}^{-1}$ or m^{-1}).

2.2.4 Cake formation model

The hydraulic resistance caused by the particle cake is assumed to be proportional to the cake mass, m_{cake} .

$$\frac{dJ_v}{dt} = -\frac{\alpha_{\text{cake}} C_{\text{bulk}}}{R_m J_o} J_v^2 (J_v - J^*) = -k_D J_v^2 (J_v - J^*) \quad (5)$$

where, α_{cake} is the specific resistance of cake layer (m/mg), and k_D is the kinetic rate for the cake formation model ($\text{LMH}^{-2}.\text{min}^{-1}$ or min/m^2).

3. Experimental

3.1 Inorganic Scalants

Inorganic scalants used in this study were NaCl, CaCl_2 , CaCO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{CaSO}_4.2\text{H}_2\text{O}$, and $\text{MgSO}_4.7\text{H}_2\text{O}$. Solutions having inorganic scalants were prepared for ionic strengths of 0.01 M and 0.05 M. Conductivity meter was used to measure conductivity for feed solutions and samples during filtration.

3.2 Natural Organic Matter

Natural organic matter (NOM), obtained from surface water reservoir at Ubon Ratchathani's University, Thailand, was isolated by field reverse osmosis (RO) membrane. This method was previously studied by Sun *et al.* (1995) and Serkiz and Perdue (1990). The concentrated NOM after RO isolation were prepared about 10 mg/L NOM and pH of 7 for all filtration experiments.

3.3 Nanofiltration Membrane

Nanofiltration thin-film membrane (TFM), obtained from GE Osmonics, Inc., was used to determine system performance under crossflow operation system. This membrane has a model number of HL 2540F1072 (series 7933937). According to the manufacturer's information, the membrane has a molecular weight cutoff (MWCO) of 150-300 Da, determined with uncharged organic molecules (i.e. glucose and sucrose compounds). The operating pH condition is in the range of 3.0 - 9.0 while the cleaning pH condition is in the range of 1.0-10.0. This membrane has relatively low for chlorine

resistance about 0.1 ppm. The maximum operating temperature is about 50 °C. Nanofiltration membrane sheets were stored in 1% Na₂S₂O₅ and kept in 4 °C to minimize bacterial activities.

3.4 Crossflow Bench-Scale Test Cell

Figure 1 shows the schematic diagram of crossflow bench-scale test cell with recycle loop. This system was previously studied by Kilduff et al. (2004). This system consists of a stainless steel test cell (SEPA, Osmonics) that houses a single membrane sheet of 0.014 m² with a maximum operating pressure of 1,000 psi. A high-pressure

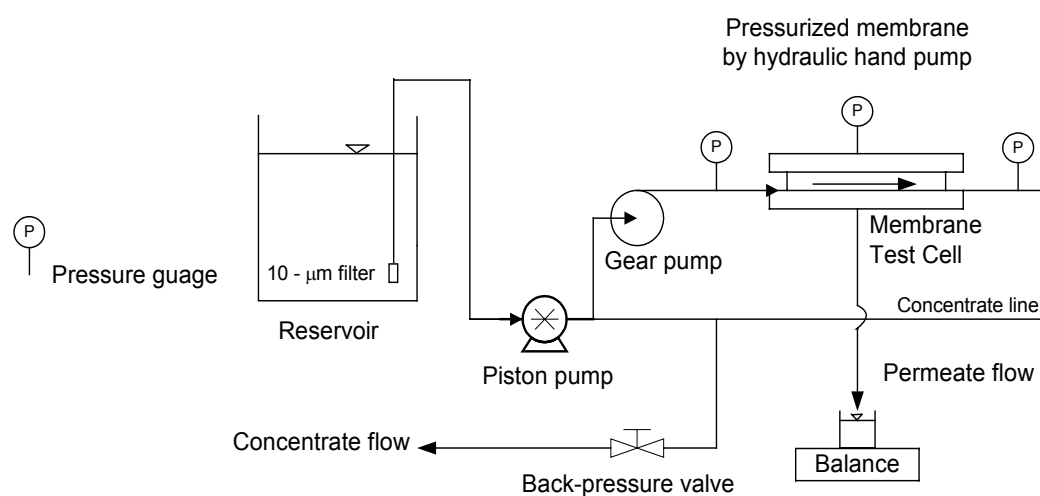


Figure 1 Schematic Diagram of Crossflow Bench-Scale Test Cell

stainless steel piston feed pump (30 mL/min @ 3,000 psi, Eldex, model CC-100-S-4 (No. 19351), Napa, CA, USA) was used for membrane operating pressures while a high capacity booster recycle pump (Gear pump: Model 75211-35, Cole-Parmer Instrument, Co., Vernon Hills, IL, USA) was used to adjust a high crossflow velocity in the recycle loop. Hydraulic hand pump was used to hold the system pressure at the top of bench-scale test cell. Mesh feed spacer was used to create hydrodynamic flow conditions similar to that employed in full-scale spiral-wound elements. Inlet temperature was approximately 25 °C. Recovery was operated at 85% during filtration experiments, and crossflow velocity of 0.1 m/s, similar to that of full-scale membrane (Allgeier and Summers, 1995), corresponding to a flowrate of 530 mL/min in the recycle loop.

3.5 Filtration Experiments

Membrane sheets were initially rinsed with cleaned DI water and then transferred to the bench scale test cell. The membrane sheets were then cleaned with citric acid solution of pH 3-4, and followed with sodium hydroxide solution of pH 10 for 30-min each. The system was rinsed with cleaned DI water and was subsequently tested for 30-min membrane compaction with initial water flux of 45 LMH ($\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$). Clean water flux, J_o , was subsequently determined before NOM solution was used to the system.

Prior to filtration experiments, NOM solution was initially used to flush the crossflow bench-scale system. The piston feed pump was subsequently used to adjust an initial solution flux about 45 LMH and water recovery of 85% ($Q_p/Q_f = 0.85$). The transmembrane pressure was initially recorded and kept constant during filtration experiments. Permeate and retentate flow was periodically measured by using analytical balance (Model BL-2200H, Shimadzu, Japan) in order to determine solution flux and recovery throughout filtration experiments. Permeate and retentate samples were collected to determine total organic carbon (TOC) and conductivity rejection. After filtration termination (500 minutes), two steps of cleaning were performed; firstly, a hydrodynamic cleaning, and secondly, a chemical cleaning. For hydrodynamic cleaning, DI water was used to recirculate in the recycle loop for 30 minutes with increasing crossflow velocity of 0.25 m/s, higher than the velocity of operation. After the cleaning, clean water flux was determined with operating pressures. For chemical cleaning, DI water with pH of 10 (using NaOH) and followed with pH of 3 (using HCl), was used to recirculate the system for 30-min each. Clean DI water was flushed to clean the system and water flux associated with operating pressures was then determined.

4. Results and Discussion

4.1 Influence of Monovalent and Divalent Cations on Solution Flux

Mono- and di-valent cations can cause fouling effects on nanofiltration membrane (Hong and Elimelech, 1997; Schafer, et al. 1998). Figure 2 presents the influence of monovalent and divalent cations of chloride salts on solution flux. Dot points were the experimental data while solid lines were fitted with fouling models of crossflow operation. It was observed that monovalent (Na^+) and divalent (Ca^{2+}) cations caused flux reduction from 26.1% (I.S. NaCl of 0.01 M) to 35.2% (I.S. CaCl_2 of 0.05 M). Solutions containing CaCl_2 showed greater flux decline than that containing NaCl. This finding

indicated that calcium ion has a marked effect on membrane fouling. Similar results were observed by Hong and Elimelech (1997) and Schafer, et al. (1998). For monovalent cation, the experimental results were fitted with pore blocking model (at low ionic strength of 0.01 M) while the results were followed with cake formation (at high ionic strength of 0.05 M). This was possibly dominated by reduced charge repulsion between

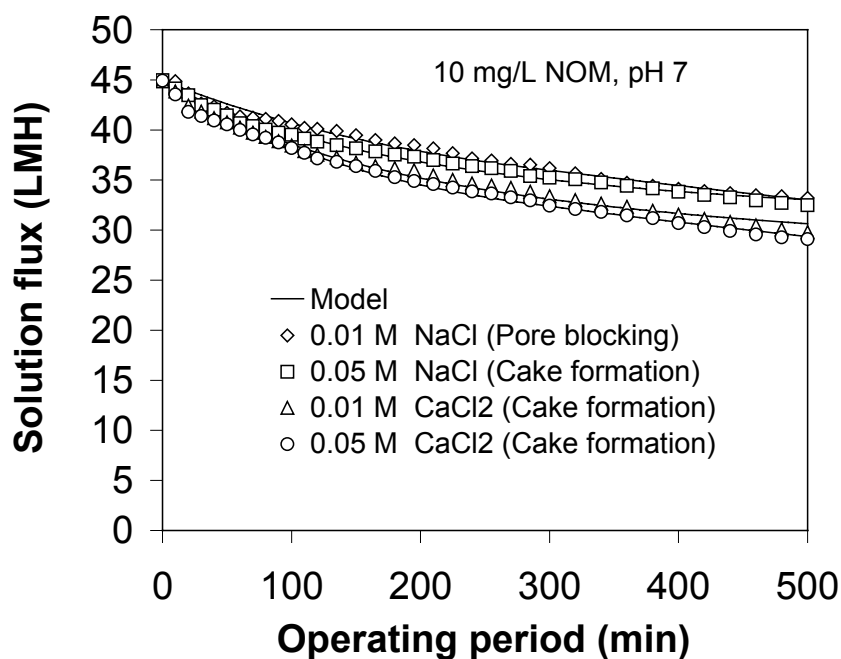


Figure 2 Influence of monovalent and divalent inorganic scalants on solution flux

positively charged Na^+ and negatively charged NOM, thus resulting an increase of NOM accumulation on the membrane surface. However, an increase of ionic strength from 0.01 M to 0.05 M can also decrease charge repulsion between positively charged Na^+ and negatively charged membrane, thus decreased conductivity rejection from 25.3% to 13.7%. This can possibly decrease double layer thickness on membrane matrix as reported by Braghetta *et al.* (1997). For divalent cation, the effect of calcium ion and NOM interaction could dominate solution flux decline on the membrane surface. It was found that the rejection of conductivity increased from 24.4% to 38.2% with increasing ionic strength from 0.01 M to 0.05 M.

Table 1 shows the model parameters from fouling models for monovalent and divalent cations. It was observed that the experimental data were relatively fitted with cake formation model for calcium chloride solution (both low and high ionic

Table 1 Model parameters from fouling models for monovalent and divalent inorganic scalants

Model Parameter	Pore blocking			Pore constriction			Intermediate			Cake formation		
	k_A	J^*	SSE	k_B	J^*	SSE	k_C	J^*	SSE	k_D	J^*	SSE
Concentration	(1/h)	(LMH)		$1/(m.h)^{1/2}$	(LMH)		(1/m)	(LMH)		(h/m ²)	(LMH)	
0.01 M NaCl	0.246	32.3	5.31	0.968	30.2	5.756	4.5	29.5	5.41	108	29	5.474
0.05 M NaCl	0.355	33.1	3.895	1.5	32	5.683	7.08	31.6	4.906	156	30.6	3.693
0.01 M CaCl ₂	0.337	30.5	6.406	1.41	28.9	8.925	6.96	28.6	7.765	153	27	5.955
0.05 M CaCl ₂	0.343	29.6	6.716	1.44	27.9	8.684	6.84	27.2	7.389	150	25.3	5.645

strength). These results were based on minimizing sum squared errors (SSEs) between experimental data and estimated data from fouling models ($\sum (J_{v(model)} - J_{v(measured)})^2$). However, the SSEs were not significantly different for each fouling model.

4.2 Influence of Inorganic Scalants on Solution Flux

Figure 3 illustrates the influence of inorganic scalants on solution flux (I.S. = 0.01 M). Inorganic scalants used in this study were chloride (Cl⁻), carbonate (CO₃²⁻), sulphate

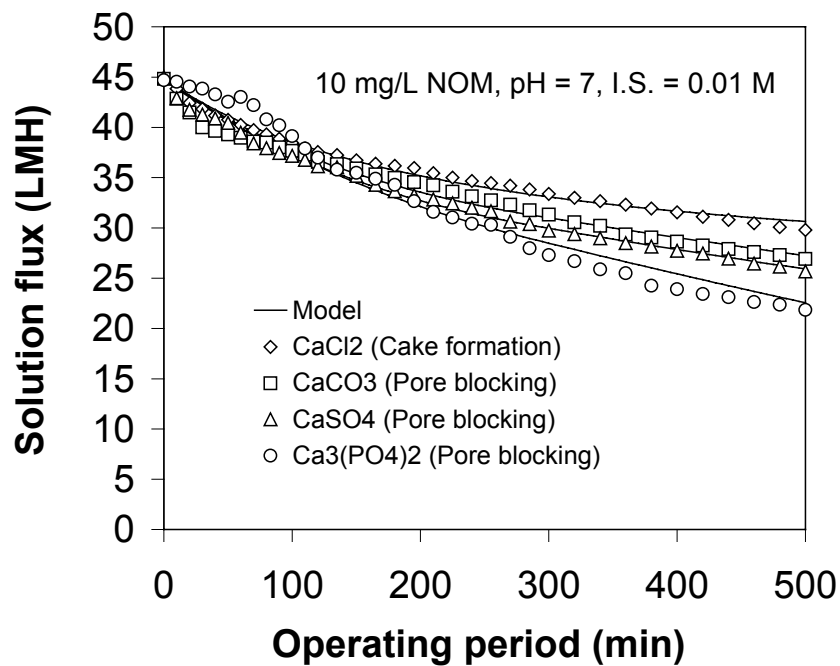


Figure 3 Influence of inorganic scalants on solution flux (I.S. = 0.01 M)

(SO₄²⁻), and phosphate (PO₄³⁻) with interaction with positively charged calcium ion. It was observed that solutions having different inorganic scalants exhibited different solution flux decline. Solution having phosphate species showed the greatest flux decline

while solution having chloride species exhibited the least flux decline. The relative flux declines ($1 - J/J_o$) were estimated about 33.6%, 40%, 43%, and 51.1% for Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , and PO_4^{3-} species, respectively. Based on mathematical fouling models, the experimental data were relatively fitted with pore blocking model for all solutions having CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , and PO_4^{3-} scalants, suggesting inorganic scalants accumulated on the membrane surface and/or pores, thus decreasing solution flux.

Table 2 shows model parameters from fouling models for inorganic scalants (I.S. = 0.01 M). For each mathematical fouling model, pore blocking model was fitted well with experimental data based on minimized SSEs for CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , and PO_4^{3-} species.

Table 2 Model parameters from fouling models for inorganic scalants (I.S.=0.01 M)

Model Parameter	Pore blocking			Pore constriction			Intermediate			Cake formation		
	k_A	J^*	SSE	k_B	J^*	SSE	k_C	J^*	SSE	k_D	J^*	SSE
Concentration	(1/h)	(LMH)		$1/(\text{m.h})^{1/2}$	(LMH)		(1/m)	(LMH)		(h/m ²)	(LMH)	
0.01 M CaCl_2	0.337	30.5	6.406	1.41	28.9	8.925	6.96	28.6	7.765	153	27	5.955
0.01 M CaCO_3	0.307	27.2	24.81	1.23	24.31	27.55	8.34	26.81	33.96	216	26.36	38.26
0.01 M CaSO_4	0.31	25.9	8.386	1.52	24.88	13.136	8.34	25.3	19.781	212	24.97	30.424
0.01 M $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	0.212	19.9	66.92	1.35	21.21	153.8	6.48	19.9	170.8	165.7	19.81	244.2

However, solution flux of phosphate species was not fitted well at the beginning of the run, thus causing the highest SSEs when compared with other solutions. From the solution flux decline, these results were possibly due to decreased membrane pores from inorganic fouling on membrane surface/pores, thus reduced permeate volume. However, this phenomena was not significantly affected with solution having calcium chloride, possibly due to cake formation from Ca-NOM interaction dominated solution flux curve.

Figure 4 exhibits the influence of inorganic scalants on solution flux (I.S. = 0.05 M). Experimental results showed similar trend with low ionic strength of 0.01 M. From this figure, it was obvious that solution having phosphate scalant showed the greatest flux decline. The relative flux declines ($1 - J/J_o$) were estimated about 35.2%, 41.6%, 43.9%, and 71.6% for Cl^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , and PO_4^{3-} species, respectively. An increase of ionic strength from 0.01 M to 0.05 M increased flux decline from 51.1% to 71.6% for phosphate species. Table 3 shows model parameters from fouling models for inorganic

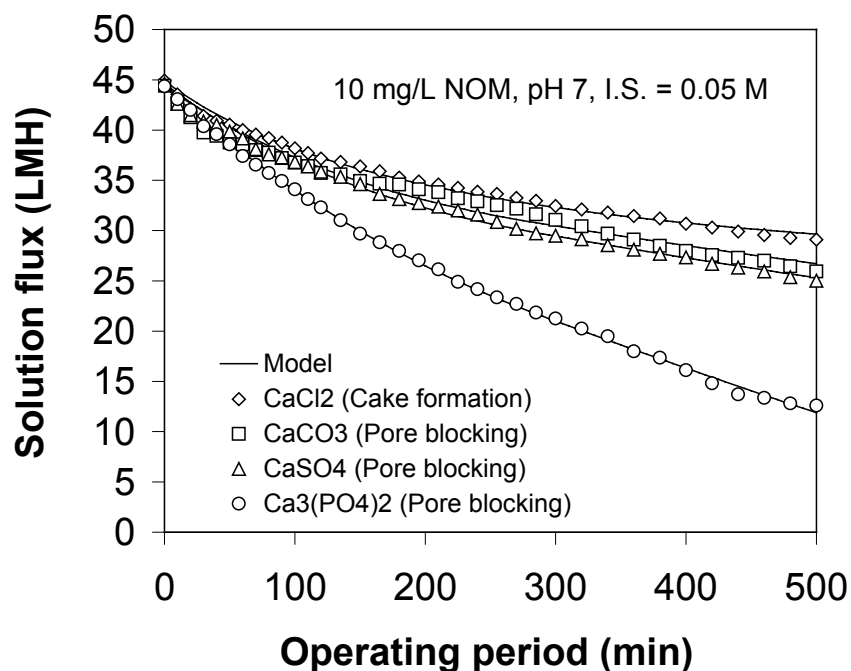


Figure 4 Influence of inorganic scalants on solution flux (I.S. = 0.05 M)

scalants (I.S. = 0.05 M). Based on minimized SSEs, the pore blocking model was relatively fitted well with the experimental data of CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , and PO_4^{3-} species.

Table 3 Model parameters from fouling models for inorganic scalants (I.S.=0.05 M)

Model Parameter	Pore blocking			Pore constriction			Intermediate			Cake formation		
	k_A (1/h)	J^* (LMH)	SSE	k_B $1/(m.h)^{1/2}$	J^* (LMH)	SSE	k_C (1/m)	J^* (LMH)	SSE	k_D (h/m ²)	J^* (LMH)	SSE
0.05 M CaCl_2	0.343	29.6	6.716	1.44	27.9	8.684	6.84	27.2	7.389	150	25.3	5.645
0.05 M CaCO_3	0.309	26.7	27.09	1.27	24.13	31.13	8.22	26	35.52	223.9	25.9	41
0.05 M CaSO_4	0.305	25.25	6.979	1.32	22.8	9.285	8.46	25.1	22.59	223.8	24.91	37.55
0.05 M $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$	0.19	6.34	2.847	1.13	6.74	59.94	6.76	8.07	145	179.6	3.81	279.5

This indicated that inorganic scalants showed significant effect on membrane fouling, thus increased solution flux decline. Solutions having phosphate species had greater solution flux decline than those of other species. The solution flux (J^*) associated with the back-transport mass transfer was approximately 6.34 LMH based on mathematical pore blocking model while the solution fluxes (J^*) were about 26.7 and 25.25 LMH for solutions having carbonate and sulphate species, respectively. This exhibited significant differences between inorganic species on nanofiltration fouling. Figure 5 exhibited the

pC-pH diagram on calcium phosphate scalant (I.S. = 0.05 M). The concentration lines were analyzed based on MINEQL+ program for chemical equilibrium system. For ionic

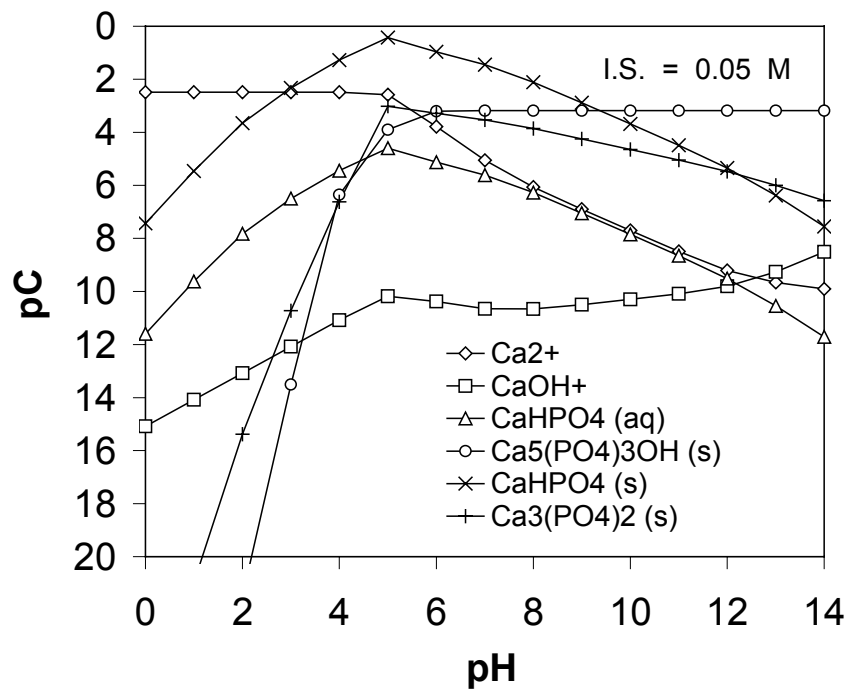
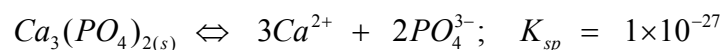
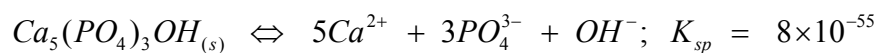
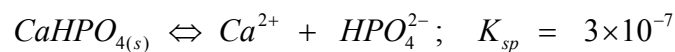


Figure 5 The pC-pH diagram on calcium phosphate scalant (I.S. = 0.05 M)

strength of 0.05 M and pH of 7, phosphate scalant showed higher concentrations of precipitated species than those of dissolved species. The precipitated species could be $\text{CaHPO}_4(\text{s})$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}(\text{s})$, and $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})$, which showed relatively high concentration. However, the concentrations of these species were dependent on pH value. From this figure, the precipitated species could be $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}(\text{s})$ if the pH of solution was greater than 9.5. The solubility product constants (K_{sp}) were reported as follows (Sawyer et al., 2003):



It was observed that the solubility products of phosphate species were relatively low, thus indicating the capacity of phosphate precipitation on membrane surface. It was noticed that solution flux curve was relatively fitted with pore blocking model for most

divalent inorganic scalants. This suggested that divalent inorganic scalants could form precipitated species due to relatively high ion concentrations, thus suggesting a precipitated fouling on membrane surface and/or pores, thus decreasing permeate volume.

4.3 Influence of Different Divalent Inorganic Scalants on Solution Flux

Figure 6 shows the influence of different divalent inorganic scalants on solution flux. Calcium and magnesium represents different divalent species which interact with

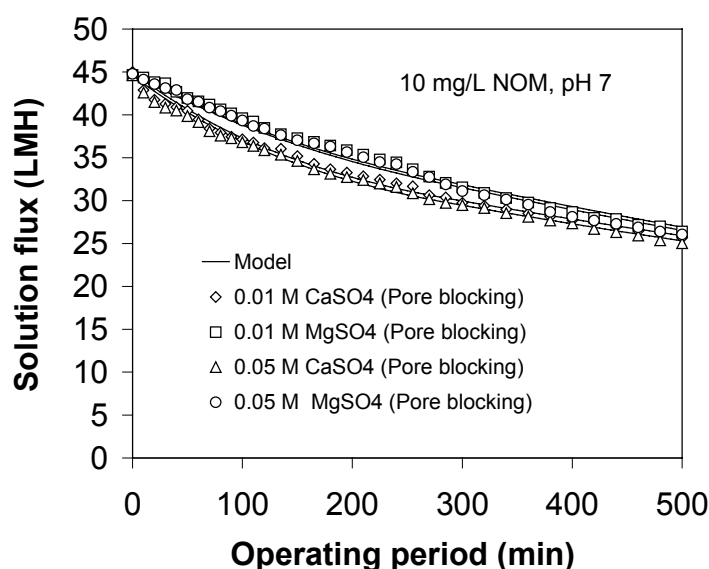


Figure 6 Influence of divalent inorganic scalants on solution flux

sulphate inorganic scalants for both low and high ionic strengths. It was observed that solution flux curve of calcium species showed greater flux decline than that of magnesium species for both low and high ionic strengths. An increase of ionic strength from 0.01 M to 0.05 M showed no significant effect on solution flux for both calcium sulphate and magnesium sulphate. The relative flux declines ($1 - J/J_o$) of calcium were determined about 43% and 43.9% for ionic strengths of 0.01 M and 0.05 M, respectively. For magnesium, the relative flux declines ($1 - J/J_o$) were estimated about 40.9% and 41.8% for ionic strengths of 0.01 M and 0.05 M, respectively. Based on mathematical fouling model, pore blocking model was relatively fitted with experimental data for both inorganic species. Table 4 presents model parameters from fouling models for different divalent inorganic scalants. It was observed that pore blocking model showed minimized SSEs compared with other mathematical fouling models (i.e. pore constriction,

intermediate, and cake formation). The results indicate that precipitated species dominated solution flux decline when compared with Ca-NOM interaction forming cake

Table 4 Model parameters from fouling models for different divalent inorganic scalants

Model Parameter	Pore blocking			Pore constriction			Intermediate			Cake formation		
	k_A	J^*	SSE	k_B	J^*	SSE	k_C	J^*	SSE	k_D	J^*	SSE
Concentration	(1/h)	(LMH)		$1/(m.h)^{1/2}$	(LMH)		(1/m)	(LMH)		(h/m ²)	(LMH)	
0.01 M CaSO ₄	0.31	25.9	8.386	1.52	24.88	13.136	8.34	25.3	19.781	212	24.97	30.424
0.01 M MgSO ₄	0.194	24.04	13.07	0.93	22.98	27.66	4.68	22.21	36.63	103.8	19.91	51.67
0.05 M CaSO ₄	0.305	25.25	6.979	1.32	22.8	9.285	8.46	25.1	22.59	223.8	24.91	37.55
0.05 M MgSO ₄	0.203	23.98	12.54	0.934	22.31	24.91	4.8	21.83	35.62	108	19.34	50.87

on membrane surface. Figure 7 presents the pC-pH diagram on calcium sulphate scalant. For low ionic strength of 0.01 M, precipitated species (CaSO₄·2H₂O(s) and CaSO₄ (s)) showed relatively high concentrations on membrane surface. It was possible that the precipitated species (CaSO₄·2H₂O(s) and CaSO₄ (s)) could cause membrane fouling corresponding to the mathematical fouling model based on pore blocking model. This suggests a reduction of membrane pores, thus decreased permeate volume. For high ionic strength of 0.05 M, the precipitated species (CaSO₄(s)) could easily form due to higher concentration than the CaSO₄·2H₂O(s) species. The different forms of precipitated species were possibly dependent on solubility-product constants. It was reported that the solubility-product

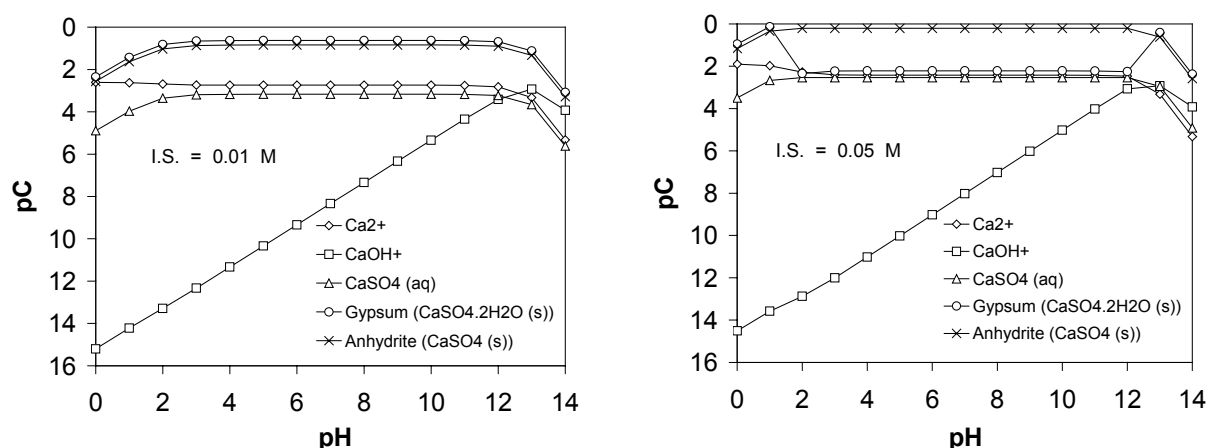
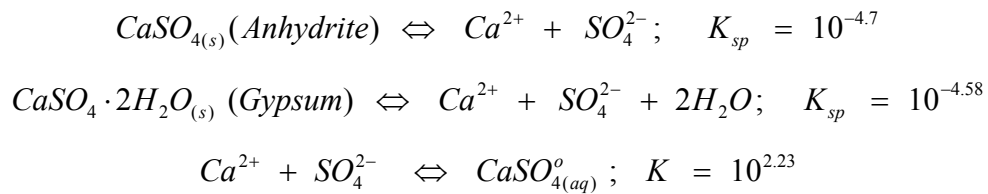


Figure 7 The pC-pH diagram on calcium sulphate scalant

constants of CaSO_{4(s)} (Sawyer *et al.* 2003), CaSO₄·2H₂O_(s) (Drever, 1988), and CaSO_{4(aq)} (Drever, 1988) were as follows (Sawyer *et al.*, 2003):



It was observed that the solubility-product constants of $CaSO_{4(s)}$ and $CaSO_4 \cdot 2H_2O_{(s)}$ were relatively low about $10^{-4.7}$ and $10^{-4.58}$, respectively. The dissolved $CaSO_{4(aq)}$ species had relatively high solubility-product constant (about $10^{2.23}$). This suggests that the precipitated species could be easily formed when compared with the dissolved $CaSO_{4(aq)}$ species. For low ionic strength of 0.01 M, the precipitated $CaSO_4 \cdot 2H_2O_{(s)}$ species could be easily formed based on high concentration in the pC-pH diagram while the precipitated $CaSO_{4(s)}$ could dominate on membrane surface for high ionic strength of 0.05 M.

Figure 8 presents the pC-pH diagram on magnesium sulphate scalant. For low ionic strength of 0.01 M and pH 7, dissolved magnesium species (Mg^{2+}) had higher concentration than precipitated species (i.e. Epsomite ($MgSO_4 \cdot 7H_2O_{(s)}$) and $Mg(OH)_{2(s)}$). However, the precipitated magnesium species of $Mg(OH)_{2(s)}$ had higher concentration than that of Epsomite ($MgSO_4 \cdot 7H_2O_{(s)}$) when pH was greater than 9. For high ionic strength of 0.05 M, the concentrations of dissolved magnesium (Mg^{2+}), $Mg(OH)_{2(s)}$, and epsomite ($MgSO_4 \cdot 7H_2O_{(s)}$) were not significantly different when pH was about 7. However, at high ionic strength of 0.05 M, the precipitated species of $MgSO_4 \cdot 7H_2O_{(s)}$ showed greater concentration than that of low ionic strength of 0.01 M but solution flux curves of low and high ionic strength exhibited no significant difference. The experimental results suggested that precipitated species of $MgSO_4 \cdot 7H_2O_{(s)}$ could be

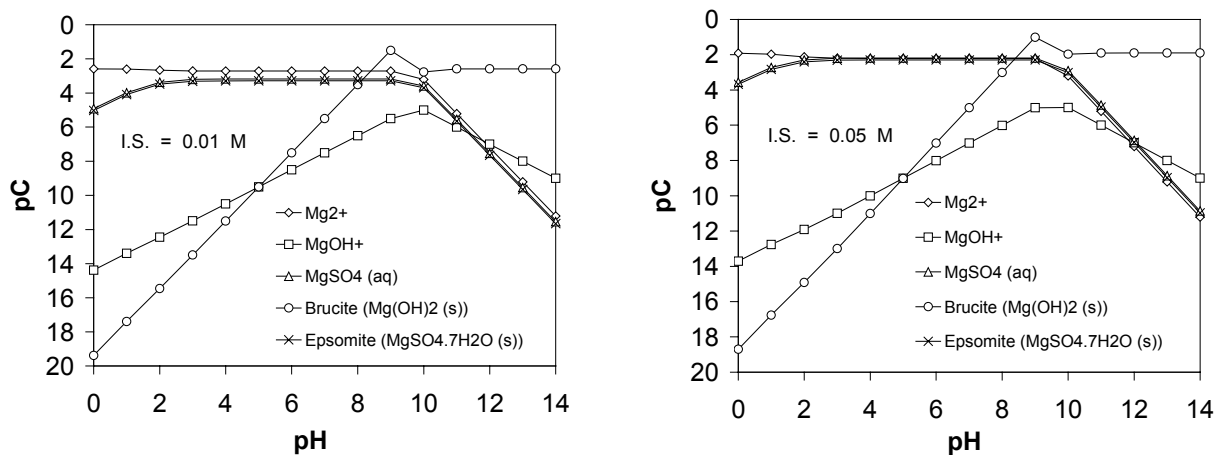


Figure 8 The pC-pH diagram on magnesium sulphate scalant

formed on the membrane surface because the experimental data were relatively fitted well with pore blocking model. However, the precipitated magnesium species showed no significant effect on solution flux and presented less solution flux decline than the precipitated calcium.

5. Conclusions

The influence of inorganic scalants and NOM on NF fouling was dependent on number of ion valency (monovalent and divalent cations), types of inorganic scalants (chloride, carbonate, sulphate, and phosphate) and different divalent inorganic scalants (calcium and magnesium). Mathematical fouling models were successfully used to determine kinetics and fouling mechanisms on the NF membrane surface. For chloride inorganic scalant, solution flux curve of divalent cation (Ca^{2+}) showed greater flux decline than that of monovalent cation (Na^+). For divalent cation, experimental data were relatively fitted well with cake formation model while experimental results dominated cake formation model for monovalent cation (Na^+) with high ionic strength of 0.05 M. This was possibly caused by reduced charged repulsion between positive charges (Na^+ and/or Ca^{2+}) and negatively charged NOM, thus increasing NOM mass accumulation on the membrane surface. For carbonate, sulphate, and phosphate scalants, pore blocking model dominated solution flux curve, suggesting precipitated species accumulated on membrane surface and/or pores, thus decreased solution flux. Phosphate scalant showed greater flux decline than sulfate and carbonate scalants for both low and high ionic strength, suggesting easily formed a precipitated phosphate scalant on the membrane

surface and /or pores. The precipitated phosphate species would be $\text{CaHPO}_4(\text{s})$, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}(\text{s})$, and $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})$, which showed relatively high concentration based on the pC-pH diagram of calcium phosphate scalant. For different divalent inorganic scalants (calcium and magnesium), calcium showed greater flux decline than magnesium, possibly due to higher concentration of precipitated calcium species than that of precipitated magnesium species based on the pC-pH diagram.

6. Acknowledgements

The authors would like to thank the Thailand Research Fund (TRF) and the Commission on Higher Education for financial support.

7. References

- Allgeier, S. C., and R. S. Summers. 1995. "Evaluating NF for DBP Control with the RBSMT," *J. AWWA*, 87(3): 87-99.
- Bowen, W. R., J. I. Calvo, and A. Hernandez. 1995. "Steps of Membrane Blocking in Flux Decline During Protein Microfiltration," *J. Membr. Sci.*, 101, 153-165.
- Braghetta, A., F. A. DiGiano, and W. P. Ball. 1997. "Nanofiltration of Natural Organic Matter: pH and Ionic Strength Effects," *J. Environ. Engrg.*, ASCE, 123(7): 628-641.
- Drever, J. I. 1988. *The Geochemistry of Natural Waters*, 2nd Edition, Prentice Hall, NJ, USA, ISBN 0-13-351396-3.
- Dydo, P., M. Turek, and J. Ciba. 2003. *Scaling Analysis of Nanofiltration Systems Fed with Saturated Calcium Sulfate Solutions in the Presence of Carbonate Ions*, *Desal.*, 159, 245-251.
- Field, R. W., D. Wu, J. A. Howell, and B. B. Gupta. 1995. "Critical Flux Concept for Microfiltration Fouling," *J. Membr. Sci.*, 100, 259-272.
- Hermia, J. 1982. "Constant Pressure Blocking Filtration Laws: Application to Power-law non-Newtonian Fluids," *Trans. Inst. Chem. Eng.*, 60, 183-187.
- Hong, S., and M. Elimelech. 1997. "Chemical and Physical Aspects of Natural Organic Matter (NOM) Fouling of Nanofiltration Membranes," *J. Membr. Sci.*, 132, 159-181.
- Kilduff, J. E., S. Mattaraj, , and G. Belfort, 2004 "Flux Decline during Nanofiltration of Naturally- Occurring Dissolved Organic Matter: Effects of Osmotic Pressure, Membrane Permeability, and Cake Formation," *J. Membr. Sci.*, 239(1), 39-53.
- Peng, W., I.C.Escobar, and D.B.White 2004 "Effects of Water Chemistries and Properties of Membrane on the Performance and Fouling- a Model Development Study," *J. Membr. Sci.*, 238, 33-46.
- Sawyer, C. N., P. L. McCarty, G. F. Parkin. (2003) *Chemistry for Environmental Engineering and Science*, 5th Edition, McGraw-Hill, NY, USA, ISBN 0-07-119888-1 (ISE).

- Seidel, A. and M. Elimelech 2002 Coupling between Chemical and Physical Interaction in Natural Organic Matters (NOM) Fouling of Nanofiltration Membranes: Implications for Fouling Control. *J. Membr. Sci.*, 203, 245-255.
- Schafer, A. I., A. G. Fane, and T. D. Waite. 1998. "Nanofiltration of Natural Organic Matter: Removal, Fouling and the Influence of Multivalent Ions," *Desal.*, 118, 109-122.
- Serkiz, S. M., and E. M. Perdue. 1990. "Isolation of Dissolved Organic Matter From the Suwannee River Using Reverse Osmosis," *Wat. Res.*, 24(7): 911-916.
- Sun, L., E. M. Perdue, and J. F. McCARTHY. 1995. "Using Reverse Osmosis To Obtain Organic Matter From Surface and Ground Waters," *Wat.Res.*, 29(6): 1471-1477.