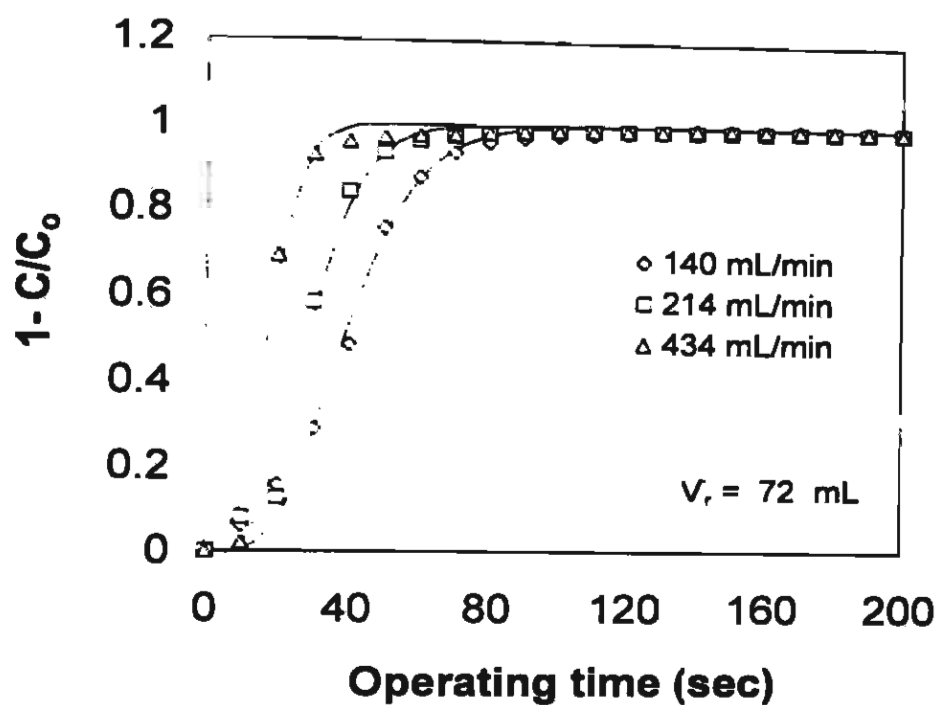
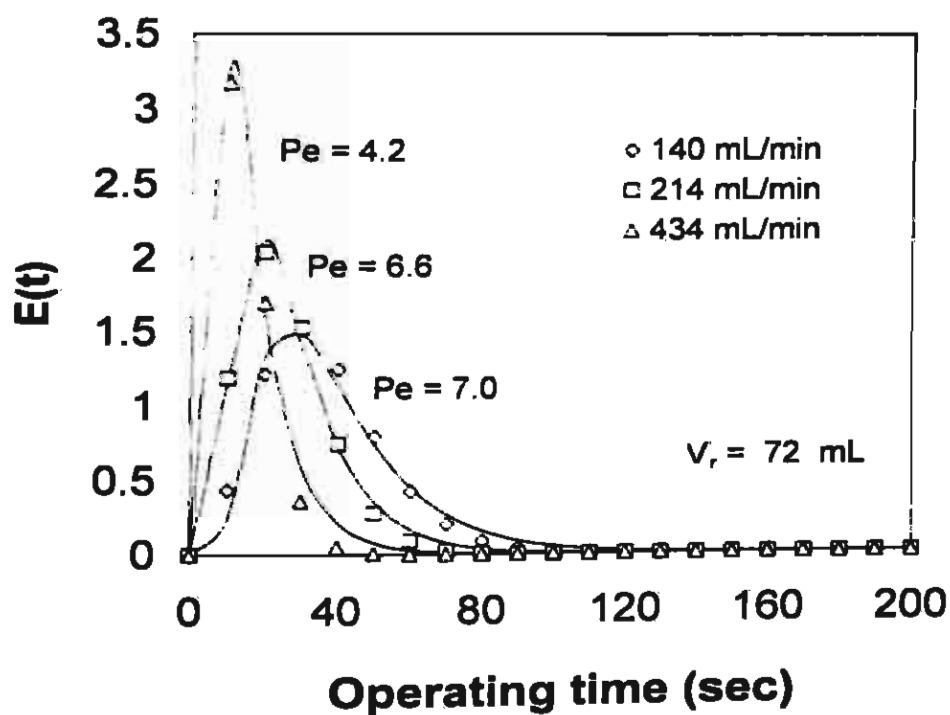
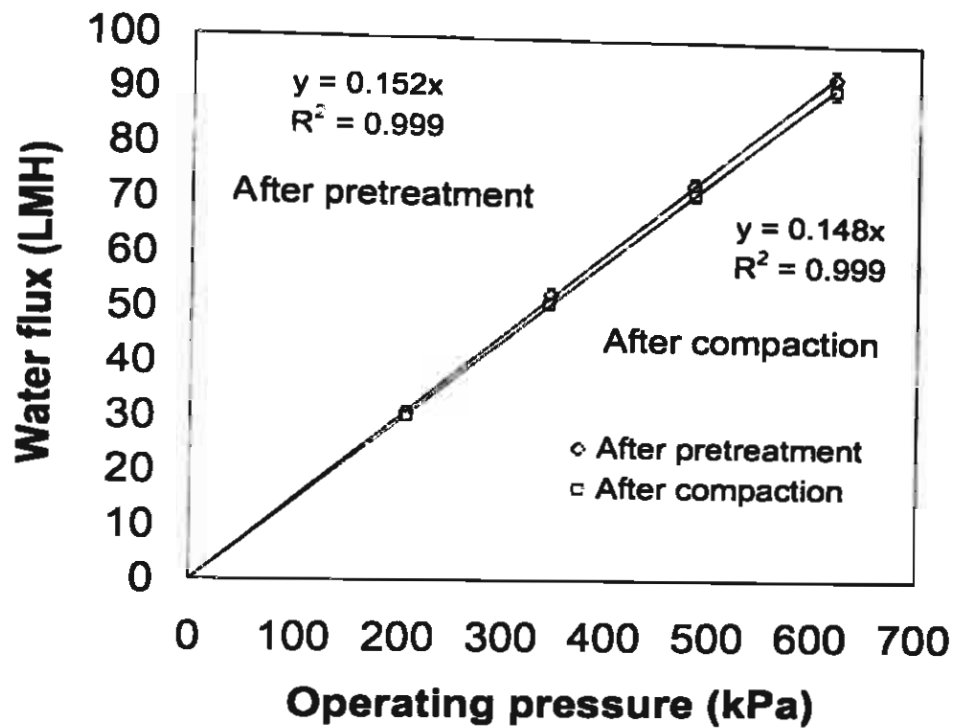




รูปที่ 4.1 ผลกระทบของอัตราการไหลต่อความสัมพันธ์แบบกราฟ $F(t)$



รูปที่ 4.2 ผลกระทบของอัตราการไหลต่อความสัมพันธ์แบบกราฟ $E(t)$



รูปที่ 4.4 ความสัมพันธ์ระหว่างฟลักซ์กับความดันในการดำเนินระบบ

ค่าการซึมผ่านของระบบเยื่อกรองแบบนาโนฟลักซ์ที่ได้หลังการทำความสะอาดด้วยกรดซิตริกและเบสหรือมีค่าเท่ากับ $0.152 \text{ LMH} \cdot \text{kPa}^{-1}$ 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 โดยทำการทดสอบด้วยสภาวะเช่นเดียวกันอย่างน้อย 2 ครั้ง และนำผลที่ได้มาทำการคำนวณความแม่นยำของระบบทางสถิติ จากรูป 4.5 ซึ่งแสดงฟลักซ์ของน้ำเพอร์มิเอทในช่วงเวลาต่างๆ พบว่า การทดลองครั้งที่ 1 และ 2 ให้ผลการทดลองที่ใกล้เคียงกันเมื่อทำการวิเคราะห์ทางสถิติ พบว่า ผลการทดลองที่ได้ไม่มีผลที่แตกต่างทางสถิติที่ระดับ 95% ดังนั้นจึงพบว่าระบบมีความแม่นยำถึง 95%

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) ซึ่งการใช้แบบจำลองมวลสมดุลสำหรับถังปฏิกรณ์แบบ CSTR จึงเหมาะที่จะนำมาประยุกต์กับการทดสอบของระบบ crossflow bench scale test cell

4.2.2 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าฟลักซ์และความดันของระบบ

แผ่นเยื่อกรองแบบนาโนถูกทดสอบเพื่อหาฟลักซ์ของน้ำ DI สำหรับระบบเยื่อกรองแบบนาโนที่แปรตามความดันของระบบ ความดันที่ใช้ในการทดสอบประมาณ 205 kPa ถึง 618 kPa (30 psi - 90 psi) และไม่คำนึงถึงผลของความดันออสโมติกเนื่องจากน้ำ DI เป็นน้ำที่บริสุทธิ์และเป็นสารละลายที่เจือจางมาก รูปที่ 4.4 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างฟลักซ์กับความดันในการดำเนินระบบ จากกราฟเมื่อความดันมีค่ามากขึ้นส่งผลต่อค่าฟลักซ์ที่มากขึ้น ค่าฟลักซ์มีค่าเท่ากับอัตราการไหลของเพอร์มิเอต (Q_p) ค่อยพื้นที่เยื่อกรอง (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 $[LM^{-1}H^{-1}]$ หรือ ms^{-1}

Q_p เท่ากับอัตราการไหลของเพอร์มิเอต $[LH^{-1}]$

A_m เท่ากับพื้นที่หน้าตัดของระบบเยื่อกรอง $[m^2]$

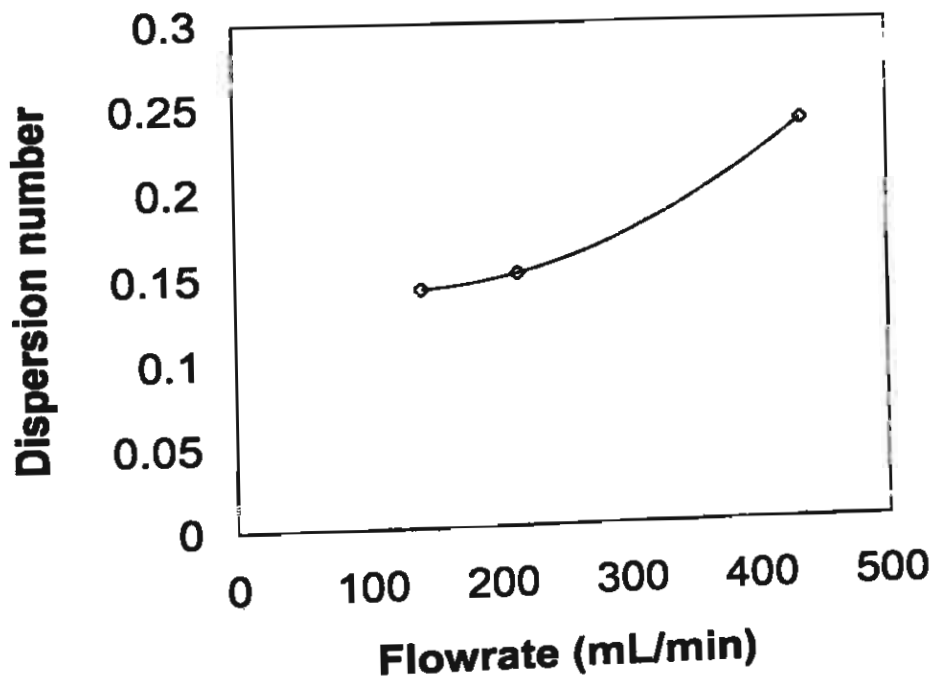
L_p เท่ากับค่าการซึมผ่านของระบบเยื่อกรอง $[LMH \cdot kPa^{-1}]$ หรือ $ms^{-1} kPa^{-1}$

ΔP เท่ากับความดันในการดำเนินระบบ $[kPa]$ หรือ $[psi]$

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

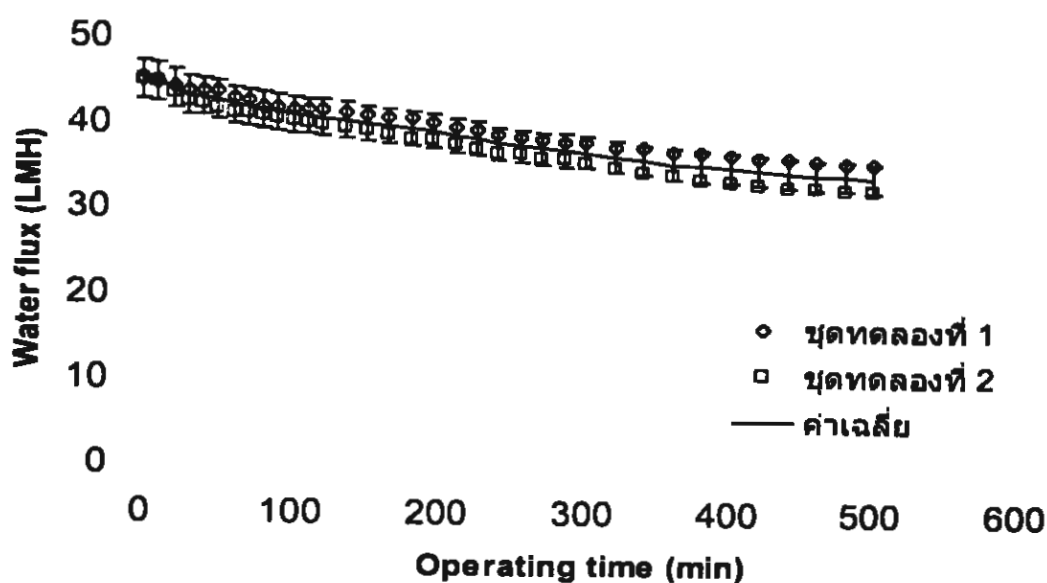
$$\text{dispersion number (d)} = \frac{D}{uL} [-]$$

โดยที่
 D เท่ากับค่าสัมประสิทธิ์การแพร่
 u เท่ากับความเร็วของการไหล
 L เท่ากับความยาวในทิศทางของการไหล



รูปที่ 4.3 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าการกระจาย (d) กับอัตราการไหล

ค่าการกระจายของ dispersion number มีค่ามากขึ้นอาจเนื่องจากอัตราการไหลมีค่ามากขึ้นส่งผลต่อพฤติกรรมของการไหลในระบบที่เปลี่ยนไป



รูปที่ 4.5 การทดสอบความแม่นยำของระบบเยื่อกรองแบบนาโน

4.2.4 ความเข้มข้นของสารละลายอินทรีย์ที่มีผลต่อประสิทธิภาพของเยื่อกรองนาโน

ความเข้มข้นของสารอินทรีย์มีผลต่อค่าการกำจัดของสารอินทรีย์และฟลักซ์ระหว่างการดำเนินการ ระบบ สารละลายอินทรีย์ที่เตรียมขึ้นมามีค่าพีเอชเท่ากับ 7 และปรับค่ากำลังของไอออนเท่ากับ 0.01 M โดยใช้สาร โซเดียมคลอไรด์ (NaCl) หรือวัดค่าการนำไฟฟ้าเท่ากับ $1170 \mu\text{m/cm}$ ที่อุณหภูมิ 25°C ความเข้มข้นของสารละลายอินทรีย์ที่ใช้ทดสอบมีค่าเพิ่มขึ้นจาก 0 ถึง 25 mg ของคาร์บอน/L รูปที่ 4.6 แสดงผลของความเข้มข้นของสารอินทรีย์ต่อฟลักซ์ของเพอร์มิเอท การเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายจาก 0 ถึง 25 mg/L ส่งผลให้อัตราการไหลของเพอร์มิเอทมีค่าลดลงตามลำดับ การลดลงของอัตราการไหลของเพอร์มิเอทอาจเนื่องมาจากความเข้มข้นของสารอินทรีย์ที่มีมากขึ้นบนผิวของเยื่อกรองแบบนาโน สารละลายอินทรีย์โดยการวัดสารคาร์บอนสามารถคำนวณโดยใช้สมการมวลสมดุลโดยพิจารณาการดำเนินการในระบบใน crossflow bench scale test cell ที่มีค่าความเร็วบนผิวของระบบเยื่อกรองแบบนาโนเป็นการเกิดปฏิกิริยาแบบ CSTR ซึ่งได้มีการทดสอบจากผลของ Tracer study ดังนั้นสมการมวลสมดุลแสดงได้ดังนี้

$$V_r \frac{dC_r}{dt} = Q_r C_r - Q_r C_r - Q_p C_p - k_d (C_{ss} - C_r) V_r$$

โดยที่ V_r = ปริมาตรของระบบประมาณ 72 mL

C_r = ความเข้มข้นคาร์บอนในส่วนของการคอนเซนเตรตหรือรีเทนเตท (retentate) $[\text{mg.L}^{-1}]$

Q_r = อัตราการไหลของน้ำในส่วนของการรีเทนเตท $[\text{L.min}^{-1}]$

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

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

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

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

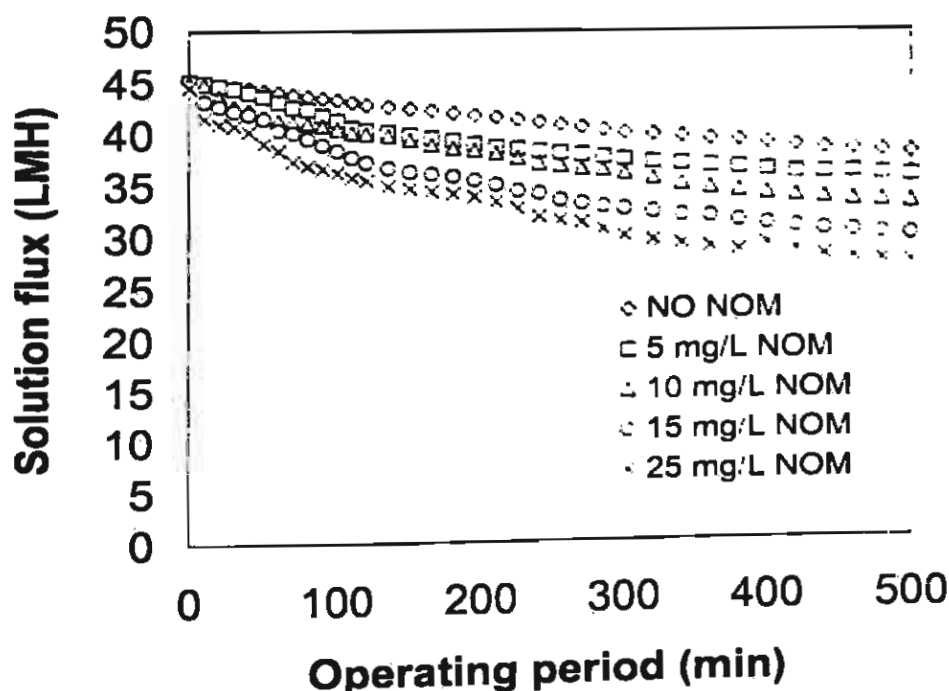
C_{ss} = ความเข้มข้นคาร์บอนในสภาวะสมดุล (steady state condition) [mg.L^{-1}]

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

k_o เท่ากับผลคูณของค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลสาร (K_o) [m.min^{-1}] กับอัตราส่วนของพื้นที่
เยื่อกรองต่อปริมาตรของระบบ (a) ($k_o = K_o a$) [min^{-1}]

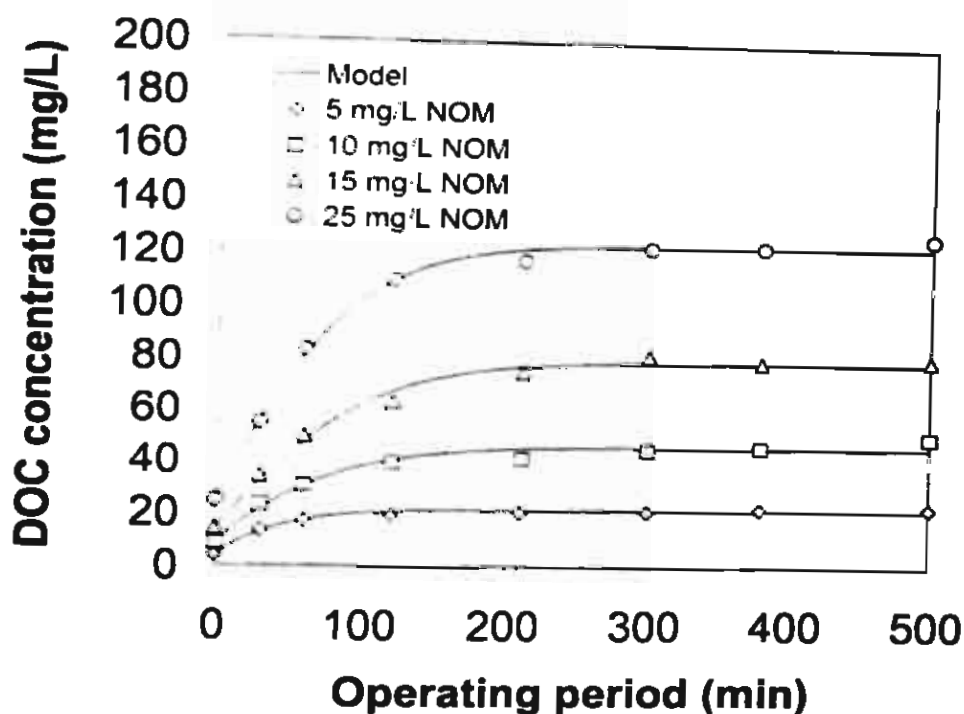
t = เวลาที่ใช้ในการดำเนินระบบ [min]

จากแบบจำลองนี้ค่า k_o และค่า C_{ss} เป็นค่าที่ได้จากการวิเคราะห์ระหว่างข้อมูลการทดลองและ
แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ โดยการแก้สมการโดยใช้ Fourth-order Runge-Kutta routine ซึ่งทำให้ผลรวม
ของความคลาดเคลื่อนยกกำลังสองน้อยที่สุด หรือ sum of squared error (SSE) โดยจะใช้แก้สมการของ
สถานะของความเข้มข้นของสารละลายอินทรีย์



รูปที่ 4.6 ผลของความเข้มข้นของสารละลายอินทรีย์ต่อฟลักซ์ของเพอร์มิเอต

รูปที่ 4.7 แสดงความเข้มข้นของคาร์บอนไนรีเทนเทท จากกราฟจุดที่ได้เป็นข้อมูลที่ได้จากการทดลอง ขณะที่เส้นเป็นข้อมูลที่ได้จากแบบจำลองที่มีการปรับค่า k_d และค่า C_{∞} ให้มีค่า SSE น้อยที่สุด จะสังเกตว่าความเข้มข้นเริ่มต้นที่เพิ่มมากขึ้นส่งผลให้อัตราการเพิ่มขึ้นของความเข้มข้นมีค่ามากขึ้นโดยเฉพาะในช่วงต้นของการดำเนินระบบและค่าความเข้มข้นเริ่มลงที่ C_{∞} เมื่อเวลาในการดำเนินระบบมีค่ามากกว่า 100 นาที การใช้สารละลายอินทรีย์เริ่มต้นที่เพิ่มมากขึ้นส่งผลให้ความเข้มข้นของสารละลายอินทรีย์มากขึ้นบนผิวของเยื่อกรองซึ่งส่งผลต่อการลดลงของอัตราการไหลของเพอร์มิเตท



รูปที่ 4.7 ความเข้มข้นของคาร์บอนไนรีเทนเทท

ตารางที่ 4.2 แสดงผลการทดสอบจากความเข้มข้นของสารอินทรีย์ จากตารางจะสังเกตว่าค่าการกำจัดของสารไฮเดียมคลอไรด์โดยไม่มีสารละลายอินทรีย์มีค่าเท่ากับ 3.3% ในฟีดและ 20.9% ในรีเทนเทท ค่าการกำจัดไนรีเทนเททมีค่ามากกว่าเนื่องจากความเข้มข้นไนรีเทนเททสูงขึ้นระหว่างการทดสอบ การเพิ่มปริมาณของสารละลายอินทรีย์ทำให้เพิ่มค่าการกำจัดของสารไฮเดียมคลอไรด์วัดโดยใช้เครื่องวัดค่าการนำไฟฟ้า และเพิ่มการกำจัดของสารอินทรีย์ระหว่าง 75.3% ถึง 88.4% สำหรับฟีด และระหว่าง 94.9% ถึง 97.6% สำหรับรีเทนเทท การเพิ่มขึ้นของการกำจัดเกลือไฮเดียมคลอไรด์และสารละลายอินทรีย์อาจเนื่องมาจากผลการทำปฏิกิริยาระหว่างประจุบวกของสารไฮเดียมและประจุลบของสารละลายอินทรีย์ทำให้เกิดการสะสมบนผิวของเยื่อกรองส่งผลให้ค่าการกำจัดของสารอินทรีย์มีค่าสูงขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าความเข้มข้นที่เพิ่มขึ้นของสารละลายอินทรีย์ส่งผลต่อการเพิ่มค่าการกำจัดของสารอินทรีย์ ซึ่งแตกต่างจากทฤษฎีของ

ระบบเยื่อกรองแบบอาร์โอที่ความเข้มข้นของสารมากขึ้นค่าการกำจัดมีค่าน้อยลง อย่างไรก็ตามความเข้มข้นของสารอินทรีย์ในเพอร์เมทมีค่ามากขึ้นจากประมาณ 1.08 mg/L เป็น 3.2 mg/L ตามการเพิ่มของความเข้มข้นเริ่มต้นของสารอินทรีย์

ตารางที่ 4.2 ผลการทดสอบการกักเก็บสารอินทรีย์โดยเยื่อกรองแบบนาโน

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

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

ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลสารทั้งหมด (k_d) ได้จากการวิเคราะห์ระหว่างข้อมูลจากการทดลองและแบบจำลองของมวลสมดุลมีค่าประมาณ 0.51 - 0.521 min⁻¹ โดยค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลของสารที่มีองค์ประกอบทั้งสารอินทรีย์และสารไฮเดียมกลอไรด์มีค่าโดยเฉลี่ยเท่ากับ 4.43×10^{-5} m.s⁻¹ ส่วนค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลของสารไฮเดียมกลอไรด์อย่างเดียวมีค่าเท่ากับ 3.41×10^{-5} m.s⁻¹ ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลของเกลือไฮเดียมกลอไรด์ที่ได้จากการวิเคราะห์จากแบบจำลองทางคณิตศาสตร์โดยใช้เยื่อกรองแบบนาโน (NF70, DOW-Filmtec, Co.Ltd.) มีค่าประมาณ 1.6×10^{-5} m.s⁻¹ (Mattaraj, 2001) ส่วนค่าการถ่ายเทมวลสารของสารอินทรีย์ที่ได้จากการคำนวณประมาณ 4.7×10^{-6} m.s⁻¹ ดูรายงาน

โดย Kilduff *et al.*, (2002) จะเห็นว่าผลของค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลของโซเดียมคลอไรด์มีค่าสูงกว่าของสารละลายอินทรีย์เนื่องจากขนาดของสารโซเดียมคลอไรด์มีขนาดเล็กกว่าโมเลกุลของสารละลายอินทรีย์ สำหรับเยื่อกรองที่ทดสอบนี้มีค่าการกักกันเกลือค่อนข้างต่ำประมาณ 4.3 – 5.7% (feed rejection) ดังนั้นการเกิดชั้นของสารโซเดียมคลอไรด์บนผิวของเยื่อกรองมีค่าน้อยอาจเป็นส่วนหนึ่งที่ทำให้ค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลที่ได้มีค่ามากกว่าเยื่อกรองที่ขนาดค่อนข้างเล็กเช่นเปอร์เซ็นต์การกำจัดเกลือโซเดียมคลอไรด์โดยเยื่อกรองนาโนแบบ NF70 ประมาณ 46.3% (feed rejection) (Kilduff *et al.*, 2004b) ที่สถานะของพีเอชเท่ากับ 7 และค่ากำลังของไอออนเท่ากับ 0.01 M โดยทั่วไปความสัมพันธ์ของการค่าสัมประสิทธิ์การถ่ายเทมวลสามารถเขียนได้ดังนี้

$$K_{\text{eff}} = \frac{D}{\delta}$$

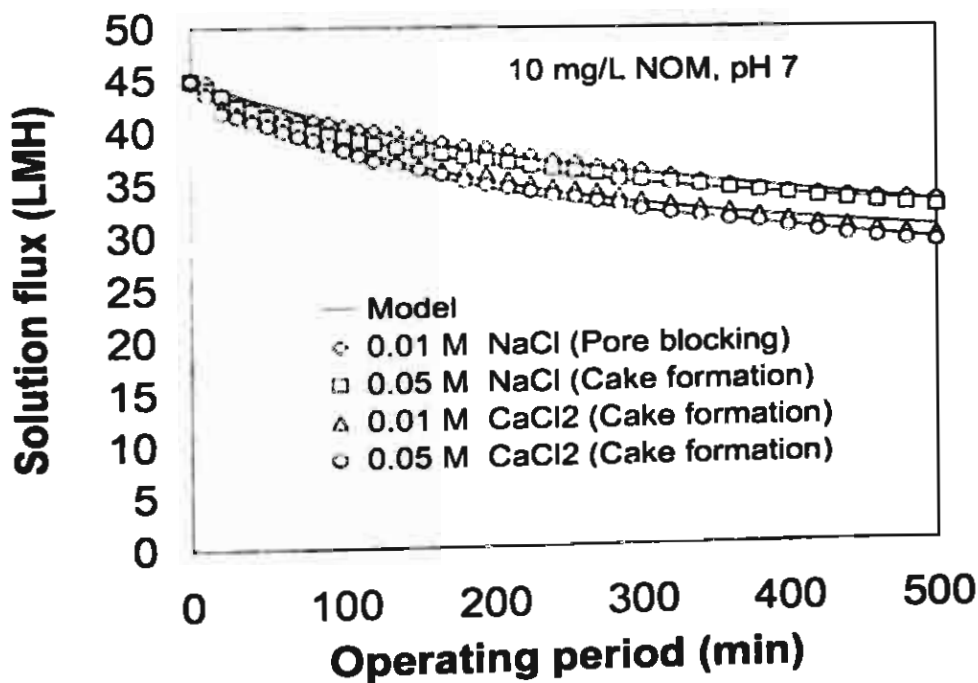
โดยที่ D เท่ากับสัมประสิทธิ์ของการแพร่ [m^2s^{-1}] และค่า δ เท่ากับความหนาของชั้น Concentration Polarization บนผิวของเยื่อกรอง [m]

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 จากกราฟแนวโน้มเส้นแสดงผลจากการจำลองทางคณิตศาสตร์ที่แสดงถึงกลไกการอุดตันหรือการลดลงของฟลักซ์สารละลายในระบบเยื่อกรองนาโนฟิลเตรชันเมมเบรน จุดที่ปรากฏในกราฟแสดงผลการทดสอบของฟลักซ์สารละลายที่ลดลงตามประเภทของไอออนและกำลังของไอออน ผลการทดสอบพบว่าสารละลายที่ประกอบด้วยสารละลายที่ประกอบด้วยไอออนประจุคู่แสดงการลดลงของฟลักซ์สารละลายมากกว่าสารละลายที่ประกอบ ด้วยไอออนประจุเดี่ยว ทั้งสองค่ากำลังของไอออน (0.01 M และ 0.05 M) การทดสอบผลการวิเคราะห์กับแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของกลไกการอุดตันบนผิวของเมมเบรนพบว่าไอออนประจุคู่ที่มีค่ากำลังไอออนต่ำ (0.01 M) และกำลังไอออนสูง (0.05M) จะให้ผลความคลาดเคลื่อนน้อยที่สุด ($\sum (J_{v(\text{model})} - J_{v(\text{measured})})^2$) สำหรับแบบจำลองของการเกิดเค้ก (cake formation model) อาจเนื่องมาจากผลของประจุบวกของไอออนประจุคู่ (Ca^{2+}) ที่สามารถรวมตัวกับประจุลบของสารอินทรีย์ธรรมชาติทำให้ลดแรงการผลักกันทำให้เกิดการสะสมสารอินทรีย์ธรรมชาติบนผิวของเยื่อกรอง และอาจมีผลมากกว่าผลการผลักกันระหว่างประจุลบของสาร

อินทรีย์ธรรมชาติและประจุลบที่เกิดจากเมมเบรน การเพิ่มค่ากำลังของไอออนที่มีค่าสูงอาจแสดงผลการรวมตัวของแคลเซียมและสารอินทรีย์ธรรมชาติทำให้เกิดการจับตัวกันและสะสมสารอินทรีย์ธรรมชาติบนผิวของเมมเบรนและจากผลการวิเคราะห์ของกลไกการอุดตันบนผิวของเมมเบรนยังแสดงผลที่เกิดจากเค้กหรือการสะสมของสารอินทรีย์ธรรมชาติบนผิวของเมมเบรน ลักษณะเดียวกันกับการเพิ่มค่ากำลังของไอออนที่ 0.05 M ผลของไอออนประจุเดี่ยว (Na^+) แสดงการเกิดขึ้นการสะสมของสารอินทรีย์ธรรมชาติทำให้เกิดเค้กบนผิวของเยื่อกรอง อย่างไรก็ตามที่ค่ากำลังของไอออนที่มีค่าต่ำ 0.01 M ไม่ส่งผลแบบการเกิดขึ้นเค้กบนผิวของเมมเบรน แต่ลักษณะการเกิดอาจเป็นผลจากการลดลงของแรงประจุนี้อเนื่องจากการรวมตัวของประจุบวกของ Na^+ กับประจุลบของเยื่อกรองเมมเบรนหรือรูของเมมเบรน ทำให้เกิดการลดลงของ double layer บนผิวหรือรูของเมมเบรน



รูปที่ 4.8 ผลของไอออนประจุเดี่ยวและไอออนประจุคู่ต่อการลดลงของฟลักซ์

ตารางที่ 4.3 แสดงผลการการจำลองทางคณิตศาสตร์ของกลไกการอุดตันระหว่างไอออนประจุเดี่ยวและไอออนประจุคู่ ค่าความคลาดเคลื่อนน้อยที่สุด ($\sum (J_{i(model)} - J_{i(measured)})^2$) หรือ sum squared error (SSE) ใช้เป็นดัชนีที่บ่งบอกถึงผลการทดสอบของฟลักซ์สารละลายที่มีแนวโน้มใกล้เคียงกับชนิดใดของแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของการอุดตัน ผลการทดสอบของไอออนประจุเดี่ยว (Na^+) ที่ 0.01 M

ให้พล็อตสารละลายใกล้เคียงกับแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ชนิด pore blocking โดยที่ค่า $k_A = 0.246 \text{ h}^{-1}$ และ $J_c = 32.3 \text{ LMH (L/m}^2\text{/h)}$ สมการความสัมพันธ์เขียนเป็นสมการดังนี้ $\frac{dJ_v}{dt} = -0.246(J_v - 32.3)$

ตารางที่ 4.3 การจำลองทางคณิตศาสตร์ของกลไกการอุดตันระหว่างไอออนประจุเดี่ยวและไอออนประจุคู่

Model Parameter	Pore blocking			Pore constriction			Intermediate			Cake formation		
	k_A	J_c	SSE	k_B	J_c	SSE	k_C	J_c	SSE	k_D	J_c	SSE
Concentration	(1/h)	(LMH)		$(\text{m}^2/\text{h})^{-2}$	(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	5.693	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	7.388	150	25.3	5.645

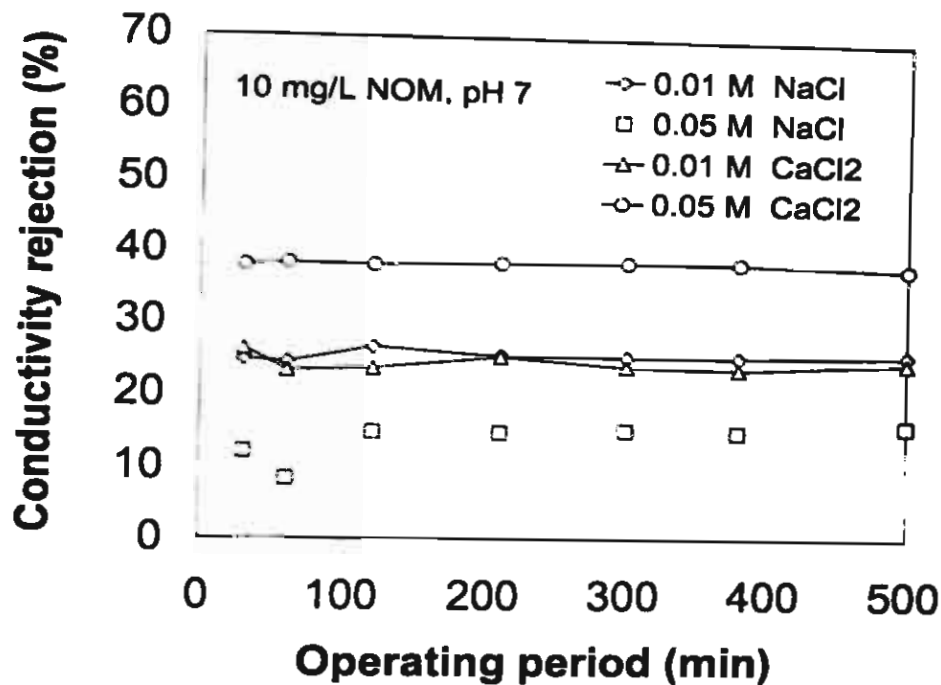
สำหรับผลการทดสอบของไอออนประจุเดี่ยว (Na^+) ที่ 0.05 M แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ชนิด cake formation ให้ผลค่าความคลาดเคลื่อนน้อยที่สุด โดยที่ค่า $k_D = 156 \text{ h/m}^2$ และ $J_c = 30.6 \text{ LMH (L/m}^2\text{/h)}$ สมการความสัมพันธ์เขียนเป็นสมการดังนี้ $\frac{dJ_v}{dt} = -156 \cdot J_c^2 (J_v - 30.6)$

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 $J_c = 27 \text{ LMH (L/m}^2\text{/h)}$ สมการความสัมพันธ์เขียนเป็นสมการดังนี้ $\frac{dJ_v}{dt} = -153 \cdot J_c^2 (J_v - 27)$ ส่วนกำลังของไอออนเท่ากับ 0.05 M ค่า

$k_D = 150 \text{ h/m}^2$ และ $J_c = 25.3 \text{ LMH (L/m}^2\text{/h)}$ สมการความสัมพันธ์เขียนเป็นสมการดังนี้ $\frac{dJ_v}{dt} = -150 \cdot J_c^2 (J_v - 25.3)$ จะสังเกตว่าค่า J_c มีค่าน้อยกว่าเมื่อเทียบกับกำลังของไอออนที่ 0.01 M แสดงถึงกำลังไอออนสูงมีผลทำให้เกิดการลดลงของฟลักซ์สารละลาย

รูปที่ 4.9 แสดงผลกระทบของไอออนประจุเดี่ยวและไอออนประจุคู่ต่อการนำไฟฟ้า จากกราฟค่าการนำไฟฟ้าของค่าการนำไฟฟ้าของไอออนประจุคู่ (Ca^{2+}) มีค่าสูงขึ้นจาก 24.4% (I.S. = 0.01 M) เป็น 38.2% ที่กำลังของไอออนเท่ากับ 0.05 M อาจส่งผลมาจากการสะสมของสารอินทรีย์ธรรมชาติที่เกิดจากการรวมตัวของประจุบวกของแคลเซียมมีค่าสูงขึ้น โดยสอดคล้องกับชนิดของการอุดตันแบบการเกิดเค้กที่ได้จากผลการวิเคราะห์จากแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ บนผิวของเมมเบรน สำหรับไอออนประจุเดี่ยว (Na^+) การเพิ่มกำลังของไอออนจาก 0.01 M เป็น 0.05 M ส่งผลให้ค่าการนำไฟฟ้าลดลงจาก 25.3% เป็น 13.7% อาจเนื่องมาจากผลของการรวมตัวระหว่างประจุบวกของ Na^+ และประจุลบของเยื่อ

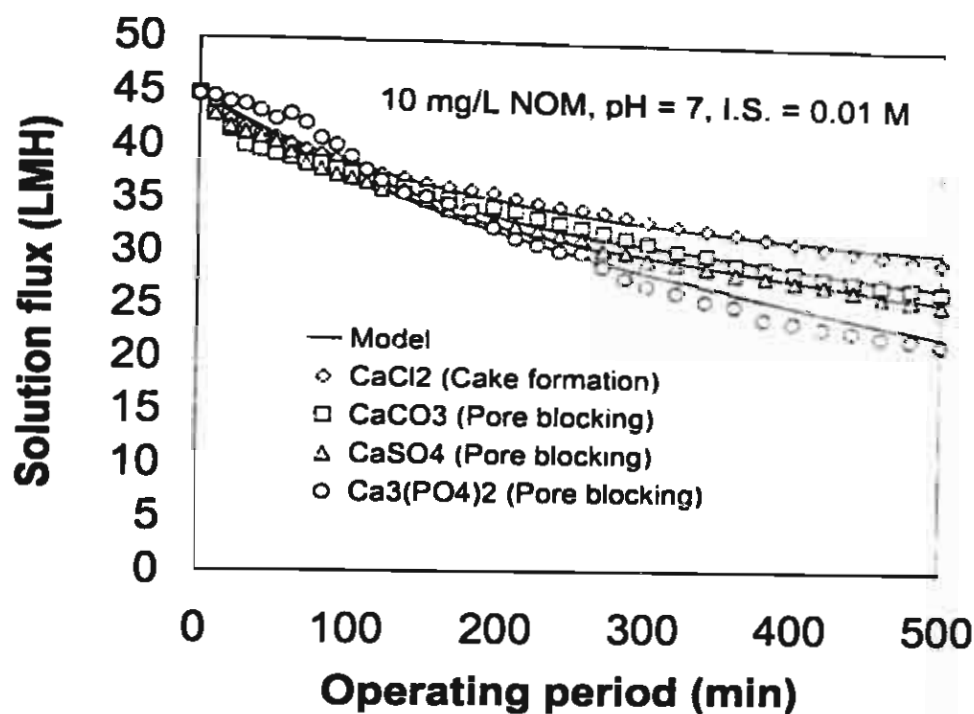
เมมเบรนส่งผลให้ชั้น double layer บนผิวและ/หรือรูของเมมเบรนลดลง และส่งผลทำให้ค่าการกำจัดของสารอนินทรีย์ลดลง ผลการทดสอบนี้มีลักษณะคล้ายกับผลการศึกษาที่ผ่านมาของ Braghetta *et al.* (1997)



รูปที่ 4.9 ผลกระทบของไอออนประจุเดียวและไอออนประจุคู่ต่อการกำจัดคาร์บอนไฟฟ้า

4.3.2 ผลของสารอนินทรีย์ประเภทต่าง ๆ ต่อการลดลงของฟลักซ์

ประเภทของสารอนินทรีย์สามารถส่งผลกระทบต่ออัตราการลดลงของฟลักซ์สารละลาย รูปที่ 4.10 แสดงผลกระทบของสารอนินทรีย์ที่มีต่อการลดลงของฟลักซ์สารละลาย (I.S. = 0.01 M) โดยค่ากำลังของไอออนที่เตรียมในการทดลองเท่ากับ 0.01 M จากกราฟแนวเส้นแสดงผลจากการจำลองทางคณิตศาสตร์ที่แสดงถึงกลไกการอุดตันหรือการลดลงของฟลักซ์สารละลายในระบบเยื่อกรองนาโน จุดที่ปรากฏในกราฟแสดงผลการทดลองของ ฟลักซ์สารละลายที่ลดลงของสาร อนินทรีย์ที่ใช้ทดสอบ จากการทดสอบพบว่าสารอนินทรีย์ส่งผลกระทบต่ออัตราการลดลงของฟลักซ์สารละลาย โดยที่แคลเซียมฟอสเฟต ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3$) ให้การลดลงของฟลักซ์สูงสุด รองลงมาได้แก่ แคลเซียมซัลเฟต (CaSO_4) แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) และแคลเซียมคลอไรด์ (CaCl_2) ตามลำดับ



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

จากการวิเคราะห์ผลการทดลองกับแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของการอุดตันพบว่าสารอนินทรีย์แคลเซียมฟอสเฟต ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) แคลเซียมซัลเฟต (CaSO_4) และแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ให้ผลความคลาดเคลื่อนน้อยที่สุดกับแบบจำลองชนิด pore blocking model อาจเนื่องมาจากสารอนินทรีย์สามารถอุดตันในรูหรือบนผิวของเมมเบรนทำให้จำนวนรูของเมมเบรนลดลง หรือสารอนินทรีย์ที่มีองค์ประกอบของฟอสเฟต ซัลเฟต และคาร์บอเนตอาจส่งผลกระทบโดยตรงกับการกรองแบบนาโนฟิลเตรชัน อย่างไรก็ตามองค์ประกอบของคลอไรด์ไม่ทำให้เกิดผลแบบ pore blocking model แต่การลดลงของฟลักซ์สารละลายอาจเนื่องมาจากการรวมประจุบวก (Ca^{2+}) กับประจุลบที่เกิดจากสารอนินทรีย์ธรรมชาติทำให้เกิดการสะสมของสารอนินทรีย์ธรรมชาติบนผิวของเยื่อกรอง

ตารางที่ 4.4 แสดงผลการจำลองทางคณิตศาสตร์ของกลไกการอุดตันของสารอนินทรีย์ จากตารางพบว่าผลการวิเคราะห์ที่ค่าความคลาดเคลื่อนน้อยที่สุดได้แก่ pore blocking model สำหรับแคลเซียมฟอสเฟต ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$) แคลเซียมซัลเฟต (CaSO_4) และแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ส่วนแคลเซียมคลอไรด์ (CaCl_2) จะให้ผลการวิเคราะห์ใกล้เคียงกับ cake formation แต่ค่าความคลาดเคลื่อนที่น้อยที่สุดจะไม่แตกต่างกันมากเมื่อเทียบกับผลของสารอนินทรีย์ที่มีองค์ประกอบของฟอสเฟต ซัลเฟต และคาร์บอเนต อย่างไรก็ตามองค์ประกอบของฟอสเฟตจะให้ค่าความคลาดเคลื่อนน้อยที่สุดที่แตกต่างกันมากระหว่างแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของการอุดตัน

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

Model Parameter	Pore blocking			Pore constriction			Intermediate			Cake formation		
	k_A	J_c'	SSE	k_B	J_c'	SSE	k_C	J_c'	SSE	k_D	J_c'	SSE
Concentration	(1/h)	(LMH)		$1/(m \cdot h)^{1/2}$	(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	38.28
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	185.7	19.81	244.2

สมการความสัมพันธ์ระหว่างองค์ประกอบของฟอสเฟต จัลเฟต และคาร์บอนเนตเนื่องจากผลของการอุดตันบนผิวของเยื่อกรองทำให้ปริมาตรที่ออกมาจากเพอร์มิเอทมีค่าลดลง สมการความสัมพันธ์แสดงได้ดังนี้

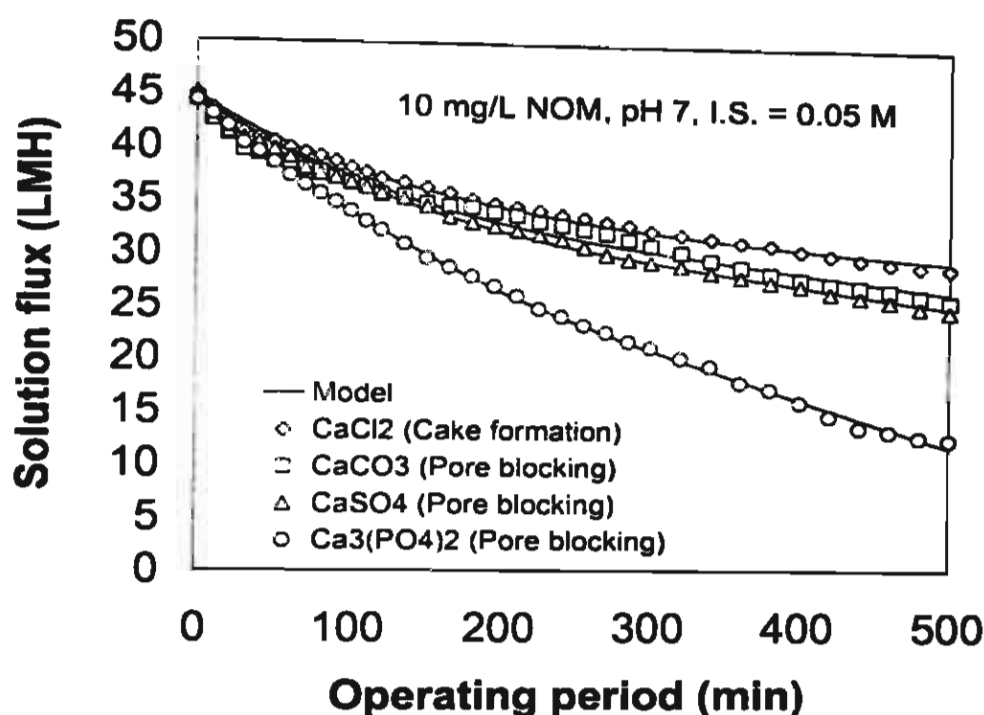
$$\frac{dJ_c}{dt} = -0.212(J_c - 19.9) \quad (\text{For } Ca_3(PO_4)_2)$$

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

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

ค่า J_c' แสดงค่าฟลักซ์สารละลายเนื่องจากผลของความเร็วบนผิวของเมมเบรน (crossflow velocity) เป็นค่าที่ได้จากการวิเคราะห์พารามิเตอร์จากแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ ค่า J_c' ที่ได้จากการวิเคราะห์เท่ากับ 19.9 LMH, 25.9 LMH, และ 27.2 LMH สำหรับองค์ประกอบของฟอสเฟต จัลเฟต และคาร์บอนเนต ตามลำดับ

รูปที่ 4.11 แสดงผลกระทบของสารอนินทรีย์ที่มีต่อการลดลงของฟลักซ์สารละลาย (I.S. = 0.05 M) จากกราฟพบว่าสารอนินทรีย์ส่งผลต่อการลดลงของฟลักซ์สารละลาย องค์ประกอบของฟอสเฟตให้ค่าการลดลงของฟลักซ์สารละลายสูงสุด รองลงมาได้แก่ จัลเฟต คาร์บอนเนตและกลอไรด์ตามลำดับ ซึ่งเกิดในทิศทางเดียวกันกับในกรณีของค่ากำลังของไอออนต่ำ (I.S. = 0.01 M) แต่การลดลงของฟลักซ์สารละลายจะพบมากในกรณีของค่ากำลังของไอออนสูง (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/หรือรูของเมมเบรนทำให้อัตราการไหลของเพอร์มิเอตลดลง 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 (1/h)	J' (LMH)	SSE	k_B $1-(m/h)^{1/2}$	J' (LMH)	SSE	k_C (1/m)	J' (LMH)	SSE	k_D (t/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 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

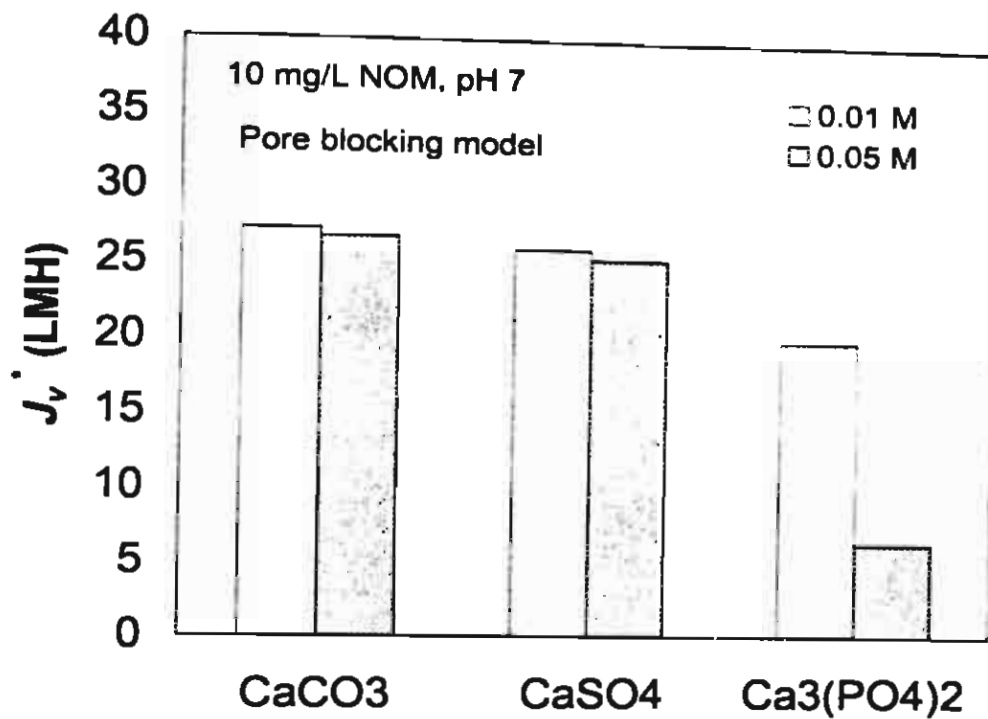
ความสัมพันธ์ของกลไกการอุดตันของแต่ละชนิดสารอนินทรีย์ธรรมชาติที่กำลังไอออนเท่ากับ 0.05 M แสดงเป็นสมการได้ดังนี้

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

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

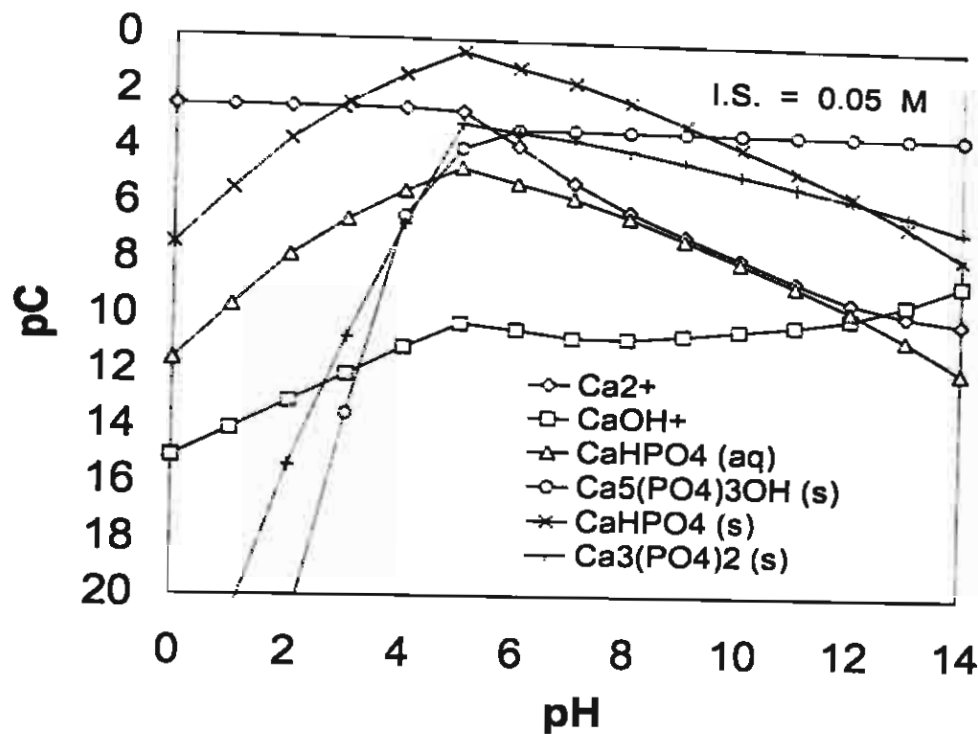
$$\frac{dJ_c}{dt} = -0.309(J_c - 26.7) \quad (\text{For } CaCO_3)$$

จากตารางพบว่าค่า J'_c ที่ได้จากการวิเคราะห์พารามิเตอร์จากแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ไว้ค่าน้อยที่สุดเมื่อสารละลายมีองค์ประกอบของฟอสเฟต รองลงมาได้แก่ซิลเฟต และคาร์บอเนตตามลำดับ การเปลี่ยนค่ากำลังของไอออนจากต่ำ (0.01 M) ไปสูง (0.05 M) ยังแสดงผลต่อการลดลงของค่า J'_c อาจเนื่องมาจากสารอนินทรีย์อุดตันบนผิวของเมมเบรน รูปที่ 4.12 แสดงผลกระทบของกำลังไอออนต่อค่า ฟลักซ์สารละลาย (J'_c) ตามชนิดของสารอนินทรีย์ จากการเพิ่มค่ากำลังของไอออนจาก 0.01 M ถึง 0.05 M ทำให้ค่า J'_c ลดลงโดยเฉพาะสารอนินทรีย์ที่ประกอบด้วยฟอสเฟต ค่าเปอร์เซ็นต์การลดลงของ ฟลักซ์สารละลายเมื่อเพิ่มค่ากำลังของไอออนมีค่าเท่ากับ 1.8%, 2.5% และ 68.1% สำหรับองค์ประกอบของคาร์บอเนต ซิลเฟต และ ฟอสเฟต ตามลำดับ จากผลการทดสอบพบว่าองค์ประกอบของฟอสเฟตส่งผลกระทบอย่างมากต่อระบบการกรองแบบนาโนฟิลเตรชัน โดยเฉพาะที่ค่ากำลังของไอออนสูง อาจเนื่องมาจากผลของการตกตะกอนของฟอสเฟตบนผิวของเมมเบรนและส่งต่อการลดลงของ ฟลักซ์



รูปที่ 4.12 ผลของค่าตั้งไออนต่อค่าฟลักซ์ (J_v) จำแนกตามประเภทของสารอนินทรีย์

รูปที่ 4.13 แสดงชนิดของสารที่ส่งผลต่อการตกตะกอนบนผิวเมมเบรนโดยองค์ประกอบของฟอสเฟต รูปกราฟที่ได้เกิดจากการวิเคราะห์จากโปรแกรม MINEQL- โดยอาศัยข้อมูลจากค่าคงที่จากสถานะสมดุลทางเคมี จากกราฟค่าตั้งไออนเท่ากับ 0.05 M โดยใช้สาร $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ กราฟที่ได้แสดงความเข้มข้นของแต่ละชนิดของสารตามค่าพีเอชจาก 0 ถึง 14 ที่ค่าพีเอชเท่ากับ 7 (ที่ได้จากการทดสอบ) ปรากฏสารที่ให้ความเข้มข้นมากที่สุดได้แก่ $\text{CaHPO}_4(\text{s})$ รองลงมาได้แก่ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2\text{OH}(\text{s})$ (hydroxyapatite) และ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2(\text{s})$ ซึ่งแสดงถึงความเป็นไปได้สำหรับการตกตะกอนองค์ประกอบของแคลเซียมและฟอสเฟตบนผิวของเมมเบรน ทำให้ค่าฟลักซ์ลดลงอาจเนื่องจากการตกตะกอนบนผิวหรือรูของเมมเบรนส่งผลต่อการลดลงของจำนวนรูของเมมเบรนทำให้ผลผลิตของปริมาตรจากเพอร์มิ-เอทมีค่าน้อยลง



รูปที่ 4.13 สปีชีส์ต่าง ๆ ของสารประกอบฟอสเฟตที่ส่งผลต่อการตกตะกอนบนผิวหน้าเชื้อกรอง

4.3.3 ผลของชนิดไอออนประจุต่อการลดลงของฟลักซ์

รูปที่ 4.14 แสดงผลกระทบของชนิดของไอออนประจุต่อการลดลงของฟลักซ์สารละลาย จากกราฟแสดงผลการทดสอบที่กำลังไอออน 0.01 M และ 0.05 M ตามลำดับ โดยทดสอบกับสารอนินทรีย์สองชนิด ได้แก่ 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 และคาร์บอนเป็นต้น

ตาราง 4.6 แสดงผลการจำลองทางคณิตศาสตร์ระหว่างชนิดของไอออนประจุ จากตารางผลของความคลาดเคลื่อนน้อยที่สุดปรากฏในแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ชนิด pore blocking model สำหรับชนิดของไอออนประจุ จะสังเกตว่าค่าความคลาดเคลื่อนน้อยที่สุดที่ปรากฏในแบบจำลองทางคณิตศาสตร์มีค่า

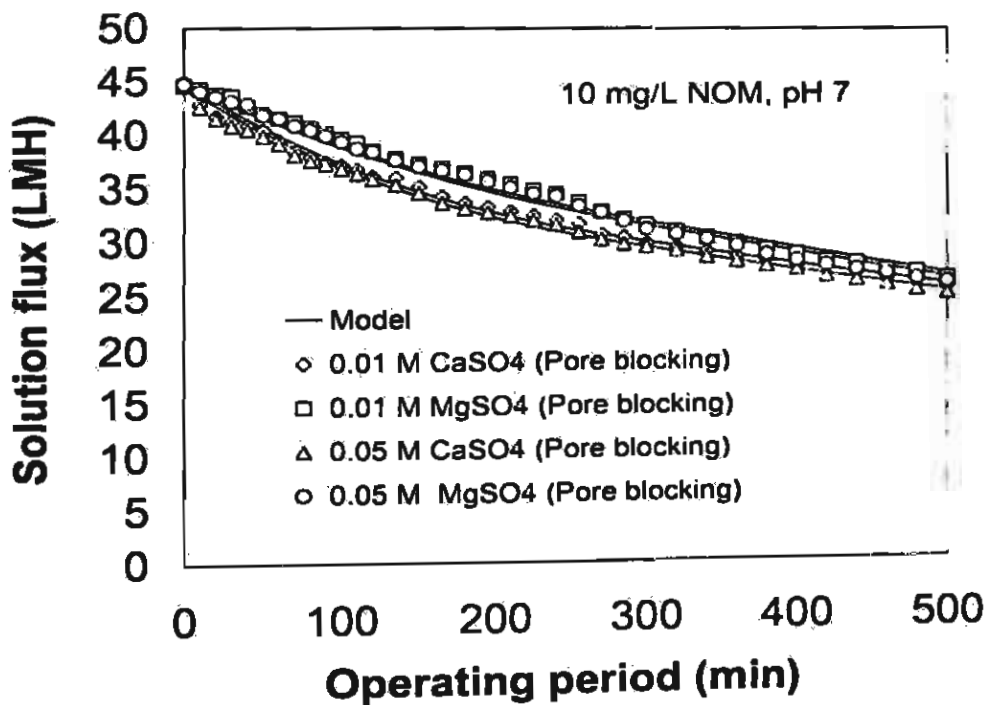
มากขึ้นจาก pore blocking model ไป cake formation model ความสัมพันธ์ของกลไกการอุดตันของเมมเบรนชนิดของไอออนประจุคู่ แสดงเป็นสมการได้ดังนี้

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

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

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

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



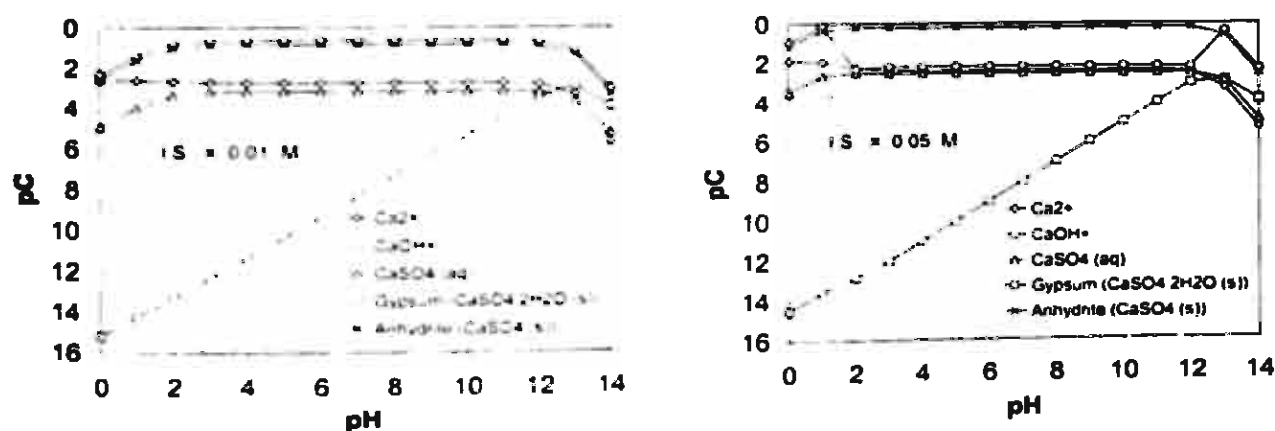
รูปที่ 4.14 ผลของชนิดไอออนประจุคู่ต่อการลดลงของฟลักซ์

ตาราง 4.6 ผลการจำลองทางคณิตศาสตร์ระหว่างชนิดของไอออนประจุคู่

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/min)	J^* (LMH)	SSE	k_D (1/min)	J^* (LMH)	SSE
Concentration												
0.01 M CaSO_4	0.31	25.9	8.386	1.52	24.88	13.136	8.34	25.3	19.751	2.22	24.17	11.424
0.01 M MgSO_4	0.194	24.04	13.07	0.93	22.98	27.66	4.68	22.27	39.63	1.11	24.27	11.177
0.05 M CaSO_4	0.305	25.25	6.979	1.32	22.8	9.225	8.46	25.1	22.50	2.14	24.17	11.424
0.05 M MgSO_4	0.203	23.98	12.54	0.934	22.31	24.97	4.8	21.83	35.62	1.14	23.14	11.177

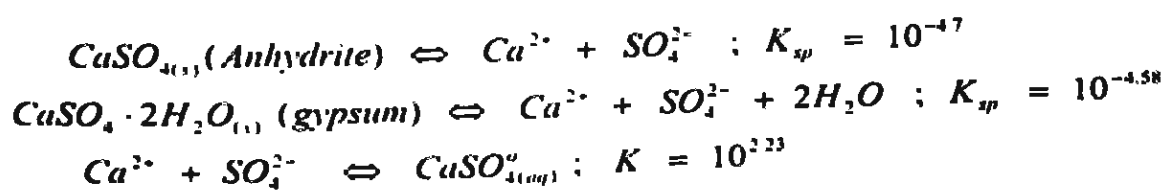
จากผลการทดสอบพบว่าค่าคงที่ของการดูดซับให้ผลการลดลงของฟลักซ์สารละลายมากกว่าเมื่อเทียบกับค่า J_s' โดยที่ค่าคงที่ของการดูดซับของ CaSO_4 (0.305 h^{-1}) มากกว่า MgSO_4 (0.203 h^{-1}) ที่ผลของกำลังไอออนเท่ากับ 0.05 M อย่างไรก็ตามผลของค่าคงที่การดูดซับไม่แตกต่างกันมากที่กำลังไอออนเท่ากับ 0.01 M

รูปที่ 4.15 แสดงผลของ pC - pH โคออร์เดเนตขององค์ประกอบของสารอนินทรีย์แคลเซียมซัลเฟต ($I.S. = 0.01$ และ 0.05 M) จากกราฟที่ค่าพีเอชประมาณ 7 สารที่ให้ความเข้มข้นมากที่สุดที่สามารถก่อให้เกิดการตกตะกอนบนผิวของเมมเบรน ได้แก่ องค์ประกอบของผลึก Gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$) รองลงมา ได้แก่ สารอนินทรีย์แบบผลึก Anhydrite ($\text{CaSO}_4(\text{s})$) สำหรับค่ากำลังไอออนเท่ากับ 0.01 M ส่วนค่ากำลังไอออนเท่ากับ 0.05 M ความเข้มข้นมากที่สุดที่สามารถก่อให้เกิดการตกตะกอนบนผิวของเมมเบรน ได้แก่ องค์ประกอบของผลึก Anhydrite ($\text{CaSO}_4(\text{s})$) รองลงมาได้แก่สารอนินทรีย์แบบผลึก Gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$)



รูปที่ 4.15 pC - pH โคออร์เดเนตขององค์ประกอบของสารอนินทรีย์แคลเซียมซัลเฟต

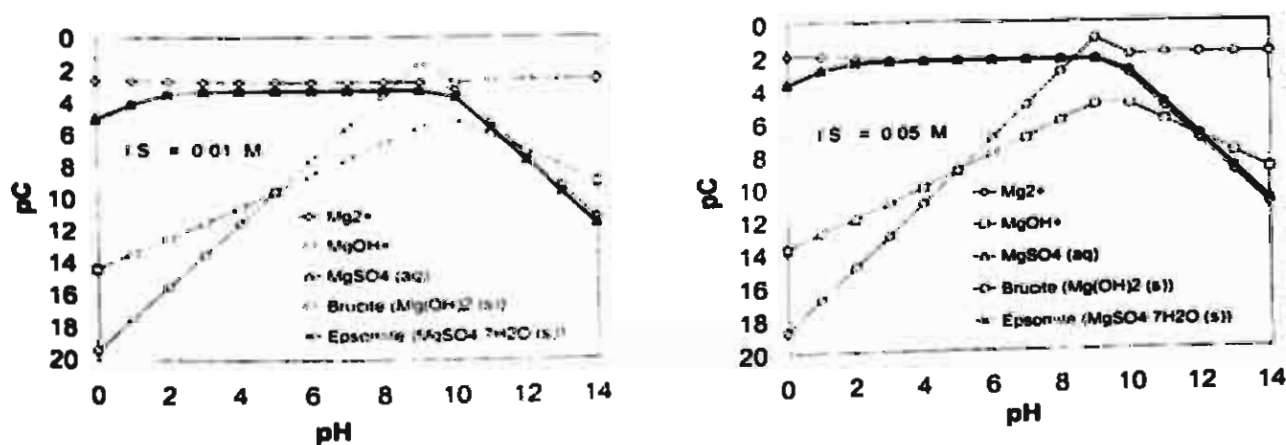
ค่าคงที่ของการละลายของสาร $\text{CaSO}_{4(\text{s})}$ (Sawyer et. al. 2003) $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(\text{s})}$ (Drever, 1988) และ $\text{CaSO}_{4(\text{aq})}$ (Drever, 1988) แสดงได้ดังนี้



จะสังเกตว่าค่า K_{sp} ของตะกอน $\text{CaSO}_4(\text{s})$ มีค่าใกล้เคียงกันกับค่า K_{sp} ของตะกอนของ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, โดยทั่วไปค่า K มีค่าน้อยอาจทำให้ผลคูณระหว่างความเข้มข้นของ $[\text{Ca}^{2+}]$ และ $[\text{SO}_4^{2-}]$ มีค่ามากกว่า K ทำให้เกิดการตกผลึกของสารอนินทรีย์นั้น ๆ การส่งผลของความเข้มข้นของ CaSO_4 , แสดงผลเด่นชัดที่ค่ากำลังของไอออนเท่ากับ 0.05 M (ที่ค่าพีเอชเท่ากับ 7) ส่วนที่ค่ากำลังของไอออนเท่ากับ 0.01 M แสดงผลใกล้เคียงกันระหว่างความเข้มข้นขององค์ประกอบของ CaSO_4 และ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ที่ค่าพีเอชเท่ากับ 7

รูปที่ 4.16 แสดงผลของ pC-pH ไดอะแกรมขององค์ประกอบของสารอนินทรีย์แมกนีเซียมซัลเฟต ($\text{I.S.} = 0.01$ และ 0.05 M) จากการที่ค่ากำลังไอออนเท่ากับ 0.01 M และค่าพีเอชประมาณ 7 ความเข้มข้นของ Mg^{2+} ให้ค่าสูงกว่าผลึกของ Epsomite ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) ส่วนตะกอนของ Brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$) จะให้ค่าความเข้มข้นสูงขึ้นเมื่อค่าพีเอชมากกว่า 9 ที่จะส่งผลต่อการตกตะกอนบนผิวของเมมเบรน ดังนั้นที่ค่าพีเอชประมาณ 7 จะไม่ส่งผลต่อการลดลงของ Epsomite ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

และ Brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$) ส่วนที่ค่ากำลังไอออนสูง (0.05 M) ความเข้มข้นของ $[\text{Mg}^{2+}]$ [$\text{MgSO}_4(\text{aq})$] และ Epsomite ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) มีค่าใกล้เคียงกันแต่ความเข้มข้นของ Epsomite ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) มีค่ามากขึ้นจากค่ากำลังไอออน 0.01 M เป็น 0.05 M อย่างไรก็ตามผลของการลดลงของฟลักซ์ไม่แตกต่างกันมากระหว่างค่ากำลังไอออนต่ำและสูง อาจเป็นไปได้ว่าผลการลดลงของ ฟลักซ์ไม่ได้เกิดจากผลของการตกตะกอนของ Epsomite ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) และ Brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2(\text{s})$) ที่ค่าพีเอชประมาณ 7

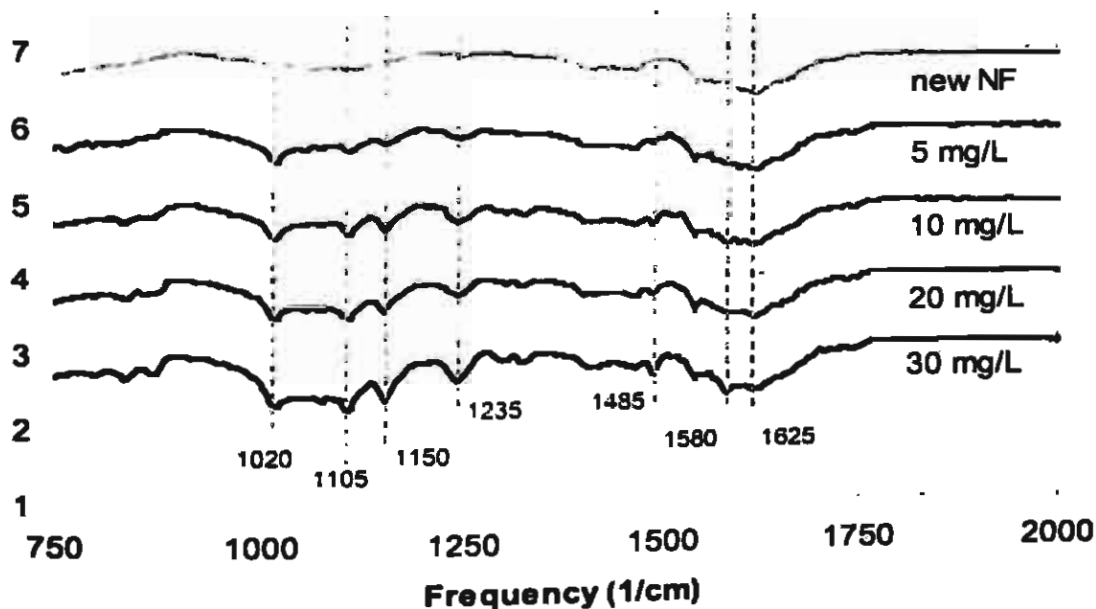


รูปที่ 4.16 pC-pH ไดอะแกรมขององค์ประกอบของสารอนินทรีย์แมกนีเซียมซัลเฟต

4.4 การวิเคราะห์การดูดตันของเยื่อกรองแบบนาโน

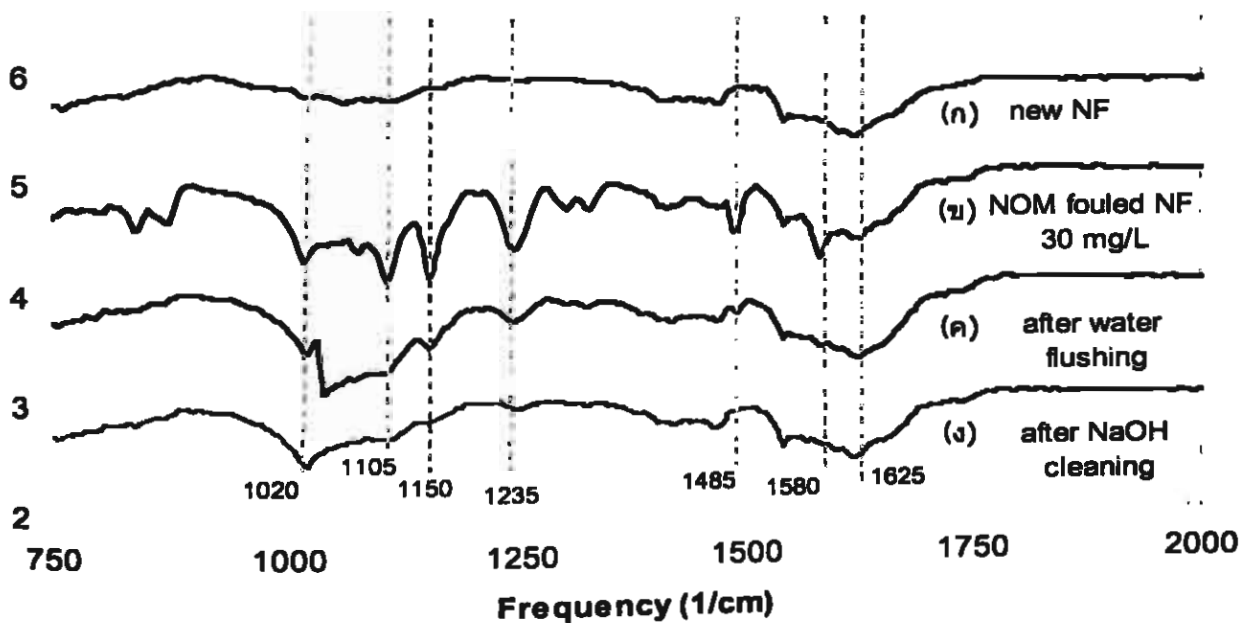
4.4.1 ผลการทดสอบด้วย Fourier Transform Infrared Spectrophotometer (FTIR)

การทดสอบเยื่อกรองแบบนาโนด้วย FTIR ใช้ในการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันประกอบต่าง ๆ ที่เกี่ยวข้องกับสารอินทรีย์ทางธรรมชาติบนผิวเยื่อกรอง รูปที่ 4.17 แสดงสเปกตรัมของอินฟราเรดซึ่งเปรียบเทียบระหว่างเยื่อกรองสะอาดที่ยังไม่ใช้งานกับเยื่อกรองที่ถูกดูดตันด้วยสารอินทรีย์ทางธรรมชาติที่ความเข้มข้นต่าง ๆ จากการทดสอบพบว่า เยื่อกรองแบบนาโนที่ยังไม่ได้ใช้งาน พบหมู่ฟังก์ชันของ N - H bending ที่ความถี่ 1540 cm^{-1} และ C=O Stretching ที่ความถี่ 1625 cm^{-1} ซึ่งสองหมู่ฟังก์ชันนี้แสดงถึงโครงสร้างโมเลกุลของโพลีเอไมด์ (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} และพันธะ C=C Stretching ในหมู่อะโรมาติก ที่ความถี่ 1485 และ 1580 ซึ่งหมู่ฟังก์ชันที่พบนี้ เป็นหมู่ฟังก์ชันของโครงสร้างโมเลกุลของสารชีวโมเลกุล (Song *et al.* 2004) การเพิ่มขึ้นของค่าพิกมมีความสัมพันธ์กับการลดลงของเพอร์มิเอฟลักซ์ จากการเพิ่มความเข้มข้นของสารอินทรีย์ทางธรรมชาติ



รูปที่ 4.17 สเปกตรัม FTIR แสดงการเปรียบเทียบการเพิ่มความเข้มข้นของสารอินทรีย์ทางธรรมชาติต่อการเกิดการดูดตันเยื่อกรองแบบนาโน

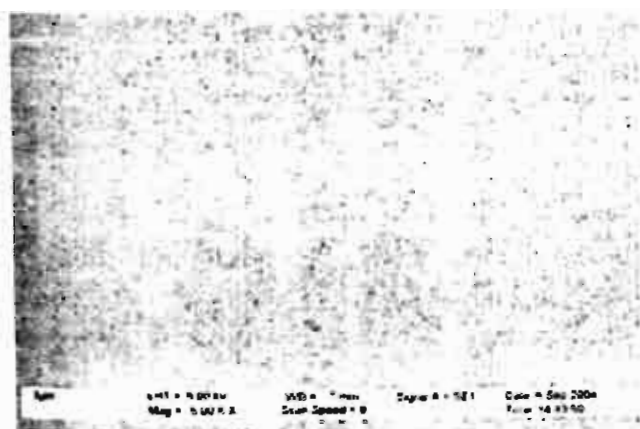
เมื่อนำเยื่อกรองที่มีการอุดตันด้วยสารอินทรีย์ทางธรรมชาติไปทำความสะอาด ดังรูปที่ 4.18 แสดงสเปกตรัมของอินฟราเรดของเยื่อกรองที่ผ่านการทำความสะอาด พบว่า สเปกตรัมอินฟราเรดของเยื่อกรองที่มีการอุดตัน (ข) จะพบพันธะ C - O ที่ความถี่ 1,020 และ 1,105 cm^{-1} ที่อาจพบได้ในอีเทอร์, กรดคาร์บอกซิลิก และโพลีแซคคาไรด์ 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} ซึ่งส่วนใหญ่เป็นหมู่ฟังก์ชันของ ไฮโดรโฟบิกไม่สามารถละลายน้ำได้หายไป แต่ยังพบพิกของอีเทอร์ที่ความถี่ 1,020 และ 1,105 cm^{-1} เมื่อเปรียบเทียบกับสเปกตรัมของเยื่อกรองที่สะอาด (ก) แสดงถึงสารที่มีหมู่ฟังก์ชันนี้ สามารถดูดซับอยู่บนเยื่อกรองได้ดีส่งผลให้เกิดการอุดตันบนเยื่อกรองแบบนาโนอย่างถาวร



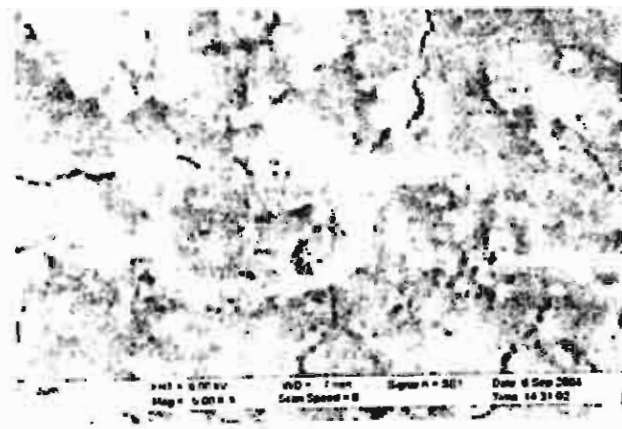
รูปที่ 4.18 สเปกตรัม FTIR แสดงการเปรียบเทียบการทำความสะอาดเยื่อกรองแบบนาโน

4.4.2 ภาพถ่ายเยื่อกรองด้วย Scanning Electron Microscope (SEM)

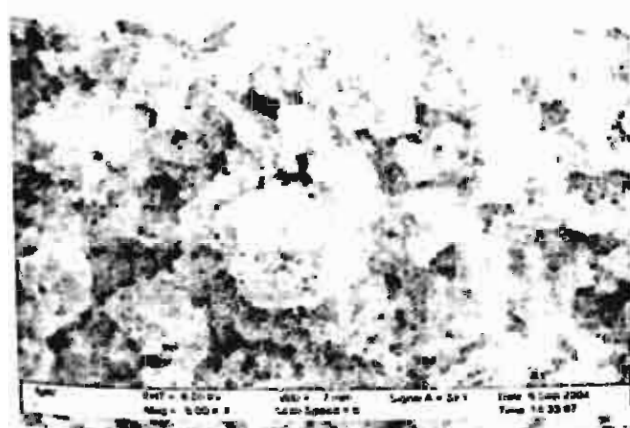
จากภาพถ่าย Scanning Electron Microscope กำลังขยาย 5,000 เท่า ซึ่งทำการเปรียบเทียบลักษณะของผิวหน้าเยื่อกรองแบบนาโนสโอดที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน และเยื่อกรองที่ผ่านการดูด รูปที่ 4.19 แสดงภาพถ่าย SEM ของเยื่อกรองสโอดเปรียบเทียบกับเยื่อกรองนาโนที่ผ่านการกรองสารละลายสารอินทรีย์ทางธรรมชาติที่มีเกลืออนินทรีย์ประเภทต่าง ๆ ที่กำลังขยาย 5,000 เท่า จากการทดสอบไม่พบผลึกของเกลือจากโซเดียมคลอไรด์ แคลเซียมคลอไรด์ และแมกนีเซียมซัลเฟต บนเยื่อกรองแบบนาโนเนื่องจากความสามารถในการละลายน้ำของเกลือทั้งสามชนิด แต่จากรูป 4.19 (ข) - 4.19 (ง) แสดงผลึกของแคลเซียมคาร์บอเนต แคลเซียมซัลเฟต และแคลเซียมฟอสเฟต ตามลำดับ ซึ่งภาพดังกล่าว มีความสัมพันธ์กับการลดลงของฟลักซ์เนื่องจากผลของการอุดตันของการเกิดตะกอน (Scale formation) ร่วมกับการสะสมตัวของสารอินทรีย์ทางธรรมชาติ



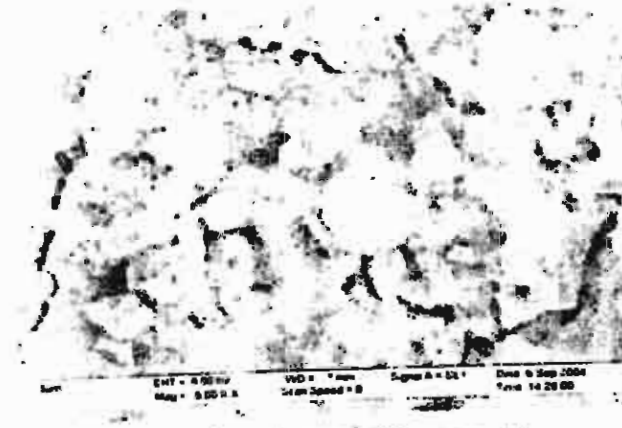
(ก) เยื่อกรองสโอด



(ข) แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3)



(ค) แคลเซียมซัลเฟต (CaSO_4)

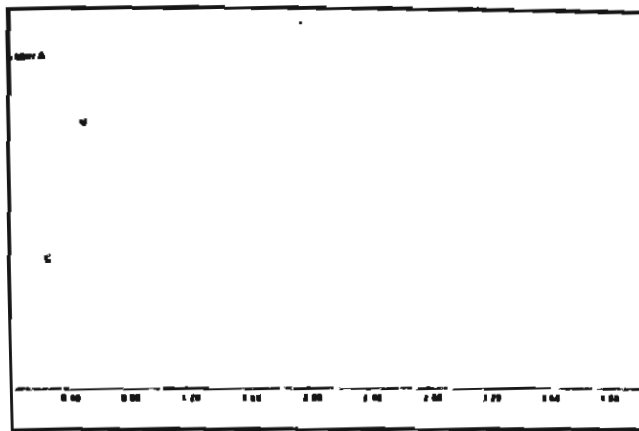


(ง) แคลเซียมฟอสเฟต ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)

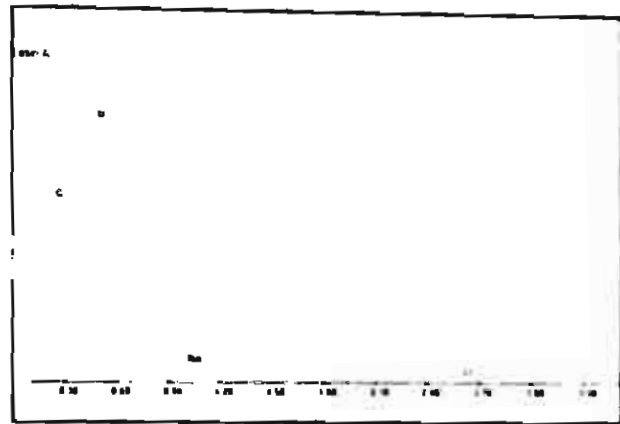
รูปที่ 4.19 ภาพถ่าย SEM แสดงการเปรียบเทียบการอุดตันบนเยื่อกรองนาโนด้วยสารอินทรีย์ทางธรรมชาติร่วมเกลืออนินทรีย์เป็นส่วนประกอบ (กำลังขยาย 5,000 เท่า)

4.4.3 การตรวจวิเคราะห์ด้วย Energy Dispersive Spectrometer (EDS)

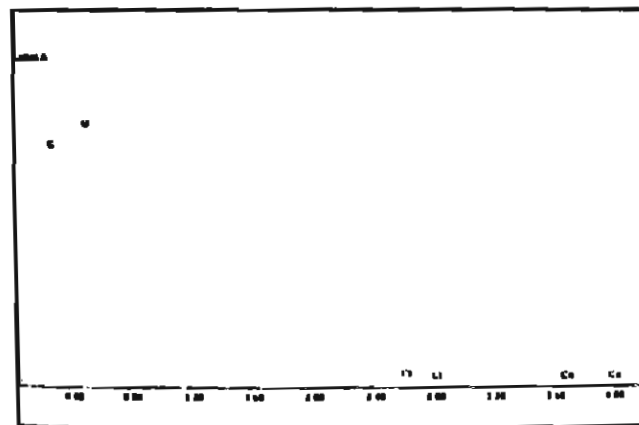
การทดสอบด้วย Energy Dispersive Spectrometer แสดงถึงธาตุที่พบบนผิวเยื่อกรอง รูปที่ 4.20 (ก) แสดงกราฟของเยื่อกรองนาโนที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน ซึ่งพบธาตุที่เป็นองค์ประกอบหลักของเยื่อกรอง คือ คาร์บอน (C) และออกซิเจน (O) สำหรับในรูปที่ 4.20 (ข)-(จ) แสดงผลของ EDS สำหรับเยื่อกรองแบบนาโน ที่ผ่านการกรองสารละลายที่มีความเข้มข้นของ จากภาพพบธาตุที่เป็นองค์ประกอบหลัก คือ คาร์บอน ออกซิเจน เช่นเดียวกับบนเยื่อกรองที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน และยังพบธาตุที่เป็นองค์ประกอบของเกลืออนินทรีย์ที่ใช้ปรับความแรงประจุ โดยที่เกลืออนินทรีย์ที่มีค่าคงที่ของการละลายต่ำ (ละลายน้ำได้น้อย) ตรวจพบได้มากกว่าเกลือที่ละลายน้ำได้ เช่น แมกนีเซียมฟอสเฟต ซึ่งบ่งชี้ถึงการสะสมตัวของผลึกดังกล่าวบนเยื่อกรอง



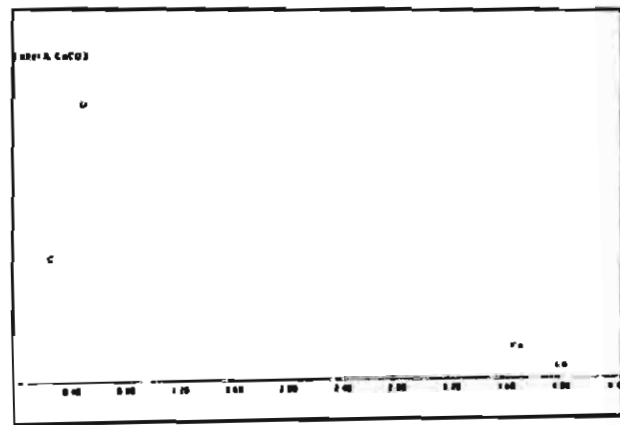
(ก)



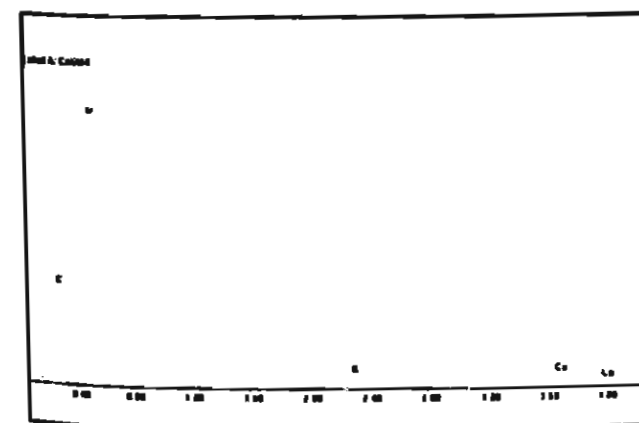
(ข)



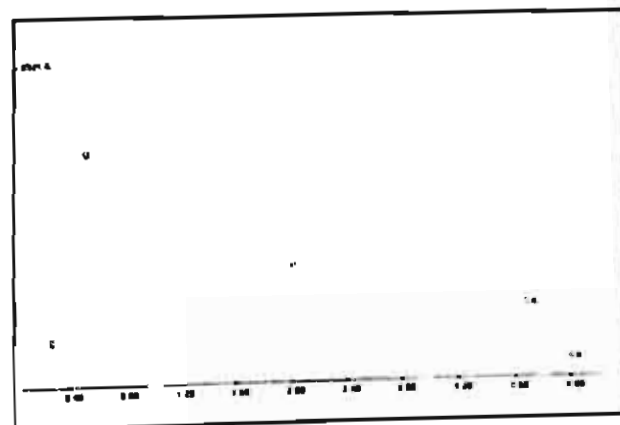
(ค)



(ง)



(จ)

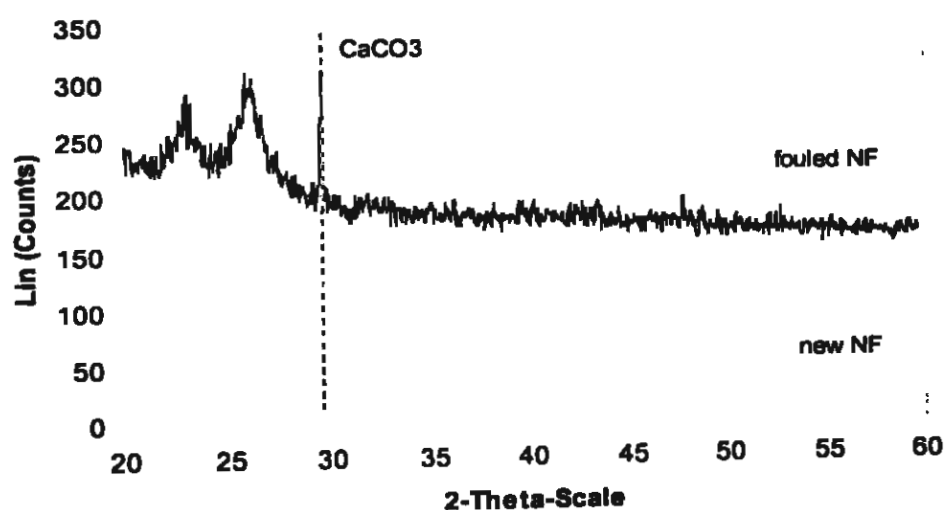


(ฉ)

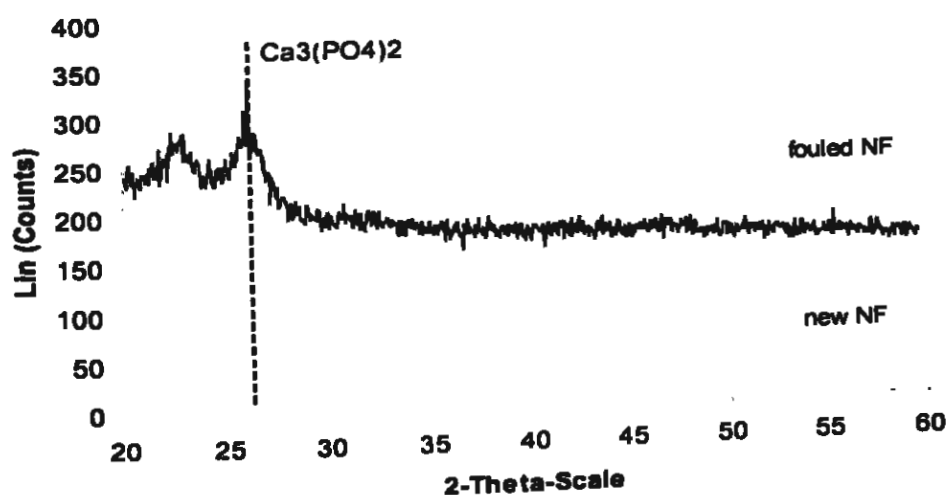
รูปที่ 4.20 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง EDS แสดงการสะสมตัวของธาตุบนเยื่อกรองแบบนาโน (ก) เยื่อกรองสะอาด (ข)-(ฉ) เยื่อกรองที่อุดตันโดยการปรับความแรงประจุด้วย NaCl , CaCl_2 , CaCO_3 , CaSO_4 และ $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ตามลำดับ

4.4.4 ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง X-Ray Diffractometer

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



(ก) CaCO_3



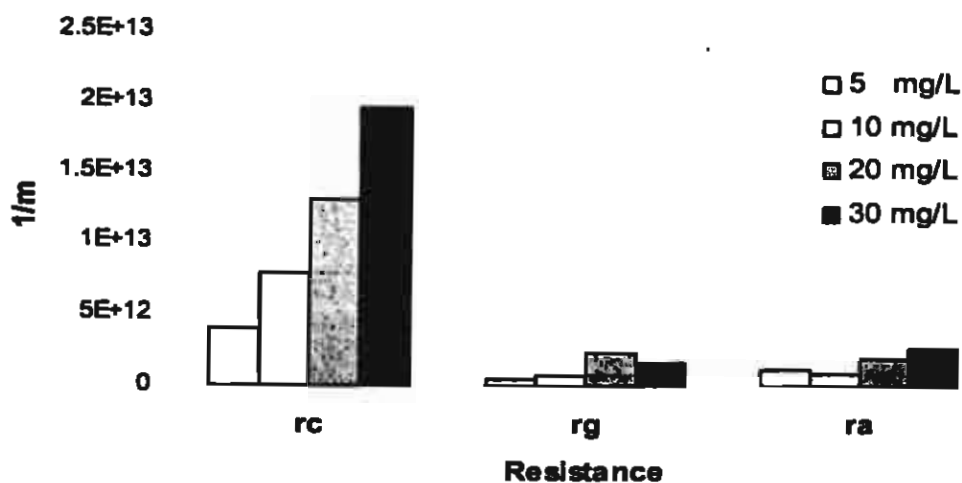
(ข) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$

รูปที่ 4.21 ผลการทดสอบด้วยเครื่อง XRD แสดงถึงการตกผลึกของสารบนเยื่อกรองแบบนาโน

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

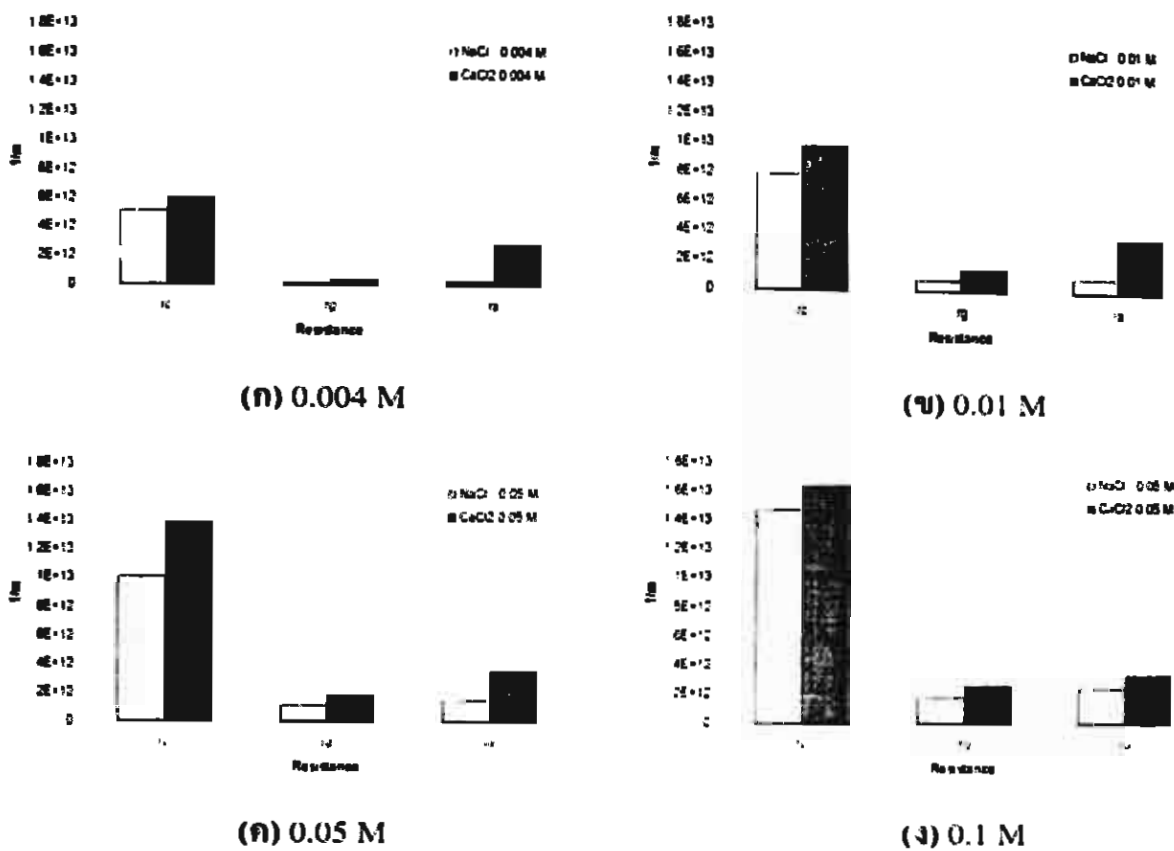
4.5 การศึกษาด้วยแบบจำลองความต้านทานของการดูดซับแบบอนุกรม

จากการคำนวณหาความต้านทานของเยื่อกรอง ตามกฎของ Darcy โดยใช้สมการที่ 3.1 พบว่า ค่าความต้านทานที่เกิดจากเยื่อกรองแบบนาโนสะอาดมีค่าโดยเฉลี่ย $2.75 \times 10^{11} \text{ m}^2$ เนื่องจากการดูดซับบนเยื่อกรองทำให้ความต้านทานของเยื่อกรองเพิ่มสูงขึ้น ผลจากการคำนวณหาความต้านทานด้วยแบบจำลองความต้านทานของการดูดซับแบบอนุกรม ดังรูป 4.22 ซึ่งแสดงผลการดูดซับแบบต่างๆ ที่เกิดขึ้นโดยการเพิ่มความเข้มข้นสารอินทรีย์ทางธรรมชาติ พบว่า ความต้านทานที่เกิดจากชั้นเค้ก (r_c) ซึ่งมีความสำคัญและอิทธิพลต่อการเกิดการดูดซับของเยื่อกรองแบบนาโนเป็นอย่างมาก แสดงถึงการสะสมตัวของสารอินทรีย์ทางธรรมชาติบนผิวเยื่อกรอง ผลจากการวิเคราะห์ยังพบว่า ส่งผลให้ค่าความต้านทานที่เกิดจากชั้นเค้กมีค่าสูงขึ้น เมื่อทำการเพิ่มความเข้มข้นของสารอินทรีย์ทางธรรมชาติ



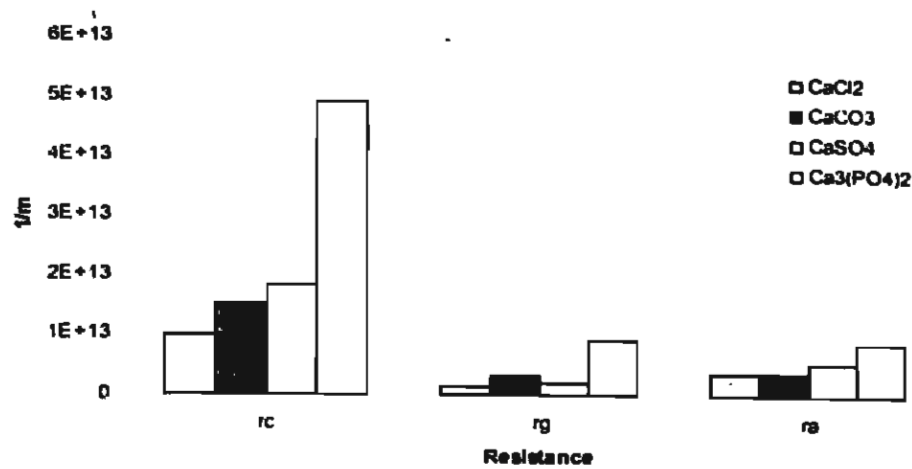
รูปที่ 4.22 ความต้านทานของการดูดซับรูปแบบต่างๆ เมื่อเพิ่มความเข้มข้นสารอินทรีย์ทางธรรมชาติ

เมื่อเปรียบเทียบระหว่าง สารละลายสารอินทรีย์ทางธรรมชาติที่ปรับค่าความแรงประจุด้วย โซเดียมคลอไรด์กับแคลเซียมคลอไรด์ จากรูปที่ 4.23 พบว่า ความต้านทานที่เกิดจากชั้นเค้ก (r_c) มีความสัมพันธ์ต่อการลดลงของเพอร์มิเอตฟลักซ์ เนื่องจากเกิดการสะสมตัวของสารอินทรีย์ทางธรรมชาติ จากการจับตัวกับไอออนบวกสองของแคลเซียมคลอไรด์ด้วยกลไกสะพานเชื่อม ทำให้มีค่าความต้านทานที่สูงกว่าสารละลายที่มีไอออนบวกหนึ่งของโซเดียมคลอไรด์ และเมื่อความแรงของประจุเพิ่มขึ้น จะส่งผลให้ความต้านทานของระบบเพิ่มขึ้นด้วย อันเนื่องมาจากเมื่อเพิ่มความแรงของประจุเป็นผลให้ความเข้มข้นของสารที่ใช้ปรับค่าความแรงประจุเพิ่มขึ้นทำให้เกิดความต้านทานที่สูงขึ้น

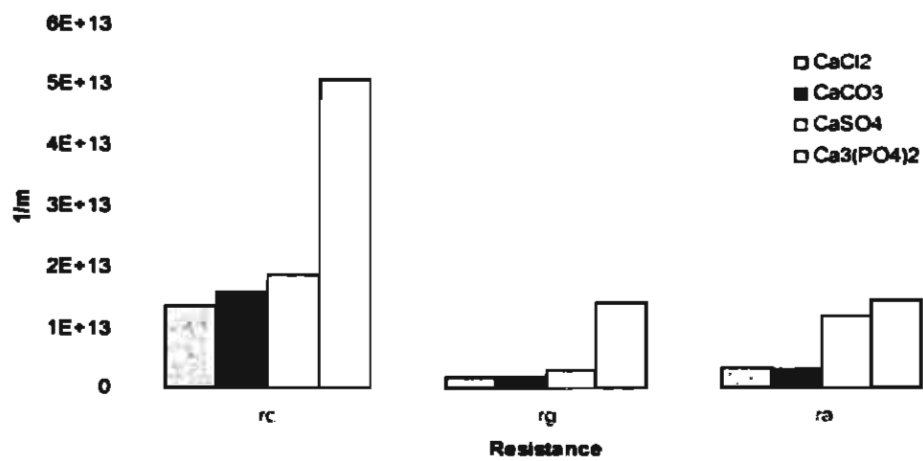


รูปที่ 4.23 ความต้านทานของการดูดตันเปรียบเทียบระหว่างสารละลายที่มีไฮเดียมคลอไรด์และแคลเซียมคลอไรด์ที่ความแรงประจุ (ก) 0.004 M (ข) 0.01 M (ค) 0.05 M และ (ง) 0.1 M

เมื่อเปรียบเทียบการลดลงของเพอร์มิเทฟลักซ์ เนื่องจากความแตกต่างของไอออนประจุลบพบว่าความต้านทานที่ทำให้ฟลักซ์ลดลงเกิดจากการสะสมตัวของชั้นกักหรือตะกอนบนผิวหน้าเยื่อกรอง ดังรูปที่ 4.24 แสดงผลการความต้านทานที่เกิดจากการใช้เกลือ อามิเนียมประเภทต่างๆปรับค่าความแรงของประจุ ได้แก่ แคลเซียมคลอไรด์ แคลเซียมคาร์บอเนต แคลเซียมซัลเฟต และแคลเซียมฟอสเฟต พบว่า แคลเซียมฟอสเฟตมีความต้านทานของการดูดตันแบบการเกิดเค้ก (r_c) ที่สูง ซึ่งเกิดจากการสะสมตัวในรูพรุนหรือเคลือบติดแน่นผิวหน้าในลักษณะของการเกิดเจล ส่วนความต้านทานที่เกิดจากการดูดตันอย่างถาวร (r_{av}) ที่มีปริมาณที่สูงเนื่องจากไฮเดียมไฮดรอกไซด์ซึ่งมีคุณสมบัติเป็นด่างไม่สามารถที่ละลายตะกอนได้



(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 อิทธิพลของสารอนินทรีย์เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อการอุดตันของเยื่อกรองนาโนและการลดลงของฟลักซ์ของเพอร์มิเอท ทั้งนี้ ขึ้นอยู่กับ ชนิดของ ไอออนประจุบวก และประเภทของสารอนินทรีย์
2. ไอออนประจุบวก ($\text{Na}^+, \text{Ca}^{2+}$) ของเกลือคลอไรด์ที่มีอยู่ในสารละลาย มีอิทธิพลต่อการลดลงของเพอร์มิเอทฟลักซ์ โดยสามารถลดแรงผลักระหว่างโมเลกุลของสารอินทรีย์ธรรมชาติ ทำให้เกิดการสะสมตัวของสารอินทรีย์ธรรมชาติบนผิวเยื่อกรอง การวิเคราะห์ผลการลดลงของเพอร์มิเอทฟลักซ์ด้วยแบบจำลองทางคณิตศาสตร์ แสดงถึงกลไกการอุดตันที่เกิดจากชั้นเค้ก (Cake Formation Model) นอกจากนี้ไอออนบวกประจุคู่ (Divalent cation) ได้แก่ แคลเซียมไอออน (Ca^{2+}) ทำให้เพอร์มิเอทฟลักซ์ลดลงมากกว่าไอออนบวกประจุเดี่ยว (Monovalent cation) ได้แก่ โซเดียมไอออน (Na^+) ทั้งนี้ เนื่องมาจากผลของการเป็นสะพานเชื่อม (Bridging effect) ระหว่างสารอินทรีย์ทางธรรมชาติกับผิวหน้าของเยื่อกรองแบบนาโน ทำให้เกิดการสะสมของสารอินทรีย์ธรรมชาติได้มากกว่า
3. ประเภทของสารอนินทรีย์ส่งผลกระทบต่อการลดลงของฟลักซ์สารละลาย 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 เนื่องจากความสามารถในการละลายของสารอนินทรีย์ดังกล่าวมีค่าต่ำ ตะกอนอนินทรีย์ (Inorganic scalants) ที่เกิดขึ้นทำให้เกิดการอุดตันในรูหรือบนผิวของเมมเบรนทำให้จำนวนรูของเมมเบรนลดลง อย่างไรก็ตาม แคลเซียมคลอไรด์ (CaCl_2) ไม่ทำให้เกิดผลแบบ pore blocking model แต่การลดลงของฟลักซ์สารละลายเป็นผลจากการรวมประจุบวก (Ca^{2+}) กับประจุลบที่เกิดจากสารอินทรีย์ธรรมชาติทำให้เกิดการสะสมของสารอินทรีย์ธรรมชาติบนผิวเยื่อกรองในรูปแบบของการเกิดเค้ก (Cake Formation)
4. ผลการทดสอบไอออนบวกประจุคู่ ($\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}$) ของเกลือซัลเฟต พบว่าองค์ประกอบของแคลเซียมแสดงการลดลงของฟลักซ์สารละลายมากกว่าองค์ประกอบของแมกนีเซียม การวิเคราะห์แบบจำลองทางคณิตศาสตร์ของกลไกการอุดตัน พบว่า ลักษณะการอุดตันเยื่อกรองใกล้เคียงกับ pore blocking model

5. ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันของสารอุดฟันบนเยื่อกรองแบบนาโนด้วยเครื่อง FTIR พบการสะสมตัวของสารอินทรีย์ทางธรรมชาติบนผิวหน้าของเยื่อกรองแบบนาโน
6. ผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM, EDS และ XRD แสดงถึงการสะสมตัวของสารอินทรีย์ทางธรรมชาติ รวมทั้งผลึกของเกลืออนินทรีย์ ซึ่งส่งผลร่วมกันกับสารอินทรีย์ทางธรรมชาติในการเกิดการอุดฟันและลดลงของฟลักซ์
7. ผลการวิเคราะห์ด้วยแบบจำลองความต้านทานของการอุดฟันแบบอนุกรม พบว่า ความต้านทานที่เกิดจากชั้นของเคลก (r_c) มีผลต่อการลดลงของเพอร์มิเอทฟลักซ์มากกว่าความต้านทานของชั้นเจล (r_g) และความต้านทานแบบถาวร (r_p) โดยที่ความต้านทานของชั้นเคลกเพิ่มขึ้น เมื่อมีการเพิ่มความเข้มข้นของสารอินทรีย์ทางธรรมชาติ และค่าความต้านทานของชั้นเคลกยังแสดงถึงผลการอุดฟันโดยเกลืออนินทรีย์และการเกิดตะกอน
8. การทำความสะอาดเยื่อกรองโดยใช้ความเร็วของน้ำ สามารถลดชั้นของเคลกสะสมอยู่ใต้น้อยลงได้ ส่วนการใช้ด่างทำความสะอาด สามารถลดชั้นของเจลที่เกิดขึ้นได้ แต่ไม่สามารถที่จะทำความสะอาดการอุดฟันที่เกิดจากตะกอนอนินทรีย์

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 Mallevalle, 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." *Desalination* 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 ATRP 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." *Desalination*. 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: kjchalor@kmitl.ac.th*

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

³*Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, King Mongkut's University of
Technology Thonburi, Prachautid Road, Tungkrui, 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:

$$\frac{dJ_t}{dt} = -k(J_t)(J_0)^{2-n} \quad (1)$$

where J_t 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.

$$\frac{dJ_1}{dt} = -\frac{\alpha_{block} A_m C_{bulk} J_0}{n_0} (J_1 - J^*) = -k_1 (J_1 - J^*) \quad (2)$$

where α_{block} is the pore blocking efficiency, C_{bulk} is the concentration in the bulk solution, A_m is the membrane area, J_0 is the initial solution flux, J^* is solution flux associated with the back-transport mass transfer, n_0 is the initial number of pores, and k_1 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.

$$\frac{dJ_1}{dt} = -\frac{(2 \cdot \alpha_{pore} A_m C_{bulk} J_0)^{0.5}}{\pi r_0^2 \delta_m} J_1^{0.5} (J_1 - J^*) = -k_H J_1^{0.5} (J_1 - J^*) \quad (3)$$

where α_{pore} is the standard pore block efficiency, r_0 is initial pore radius of membrane, and k_H 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.

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

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_i is the kinetic rate for the intermediate blocking model ($\text{LMH}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ 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} .

$$\frac{dJ_c}{dt} = -\frac{\alpha_{cake} C_{bulk}}{R_m J_c} J_c^2 (J_c - J^*) = -k_p J_c^2 (J_c - J^*) \quad (5)$$

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

3. Experimental

3.1 Inorganic Scalants

Inorganic scalants used in this study were NaCl, CaCl_2 , CaCO_3 , $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, and $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. 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% $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ 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

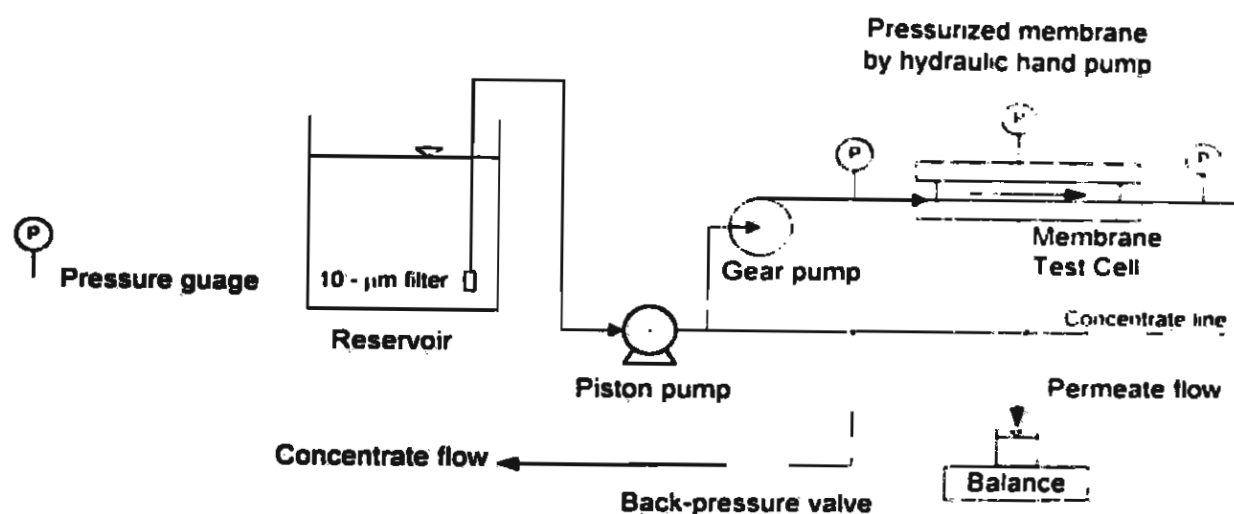


Figure 1 Schematic Diagram of Crossflow Bench-Scale Test Cell

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_w , 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

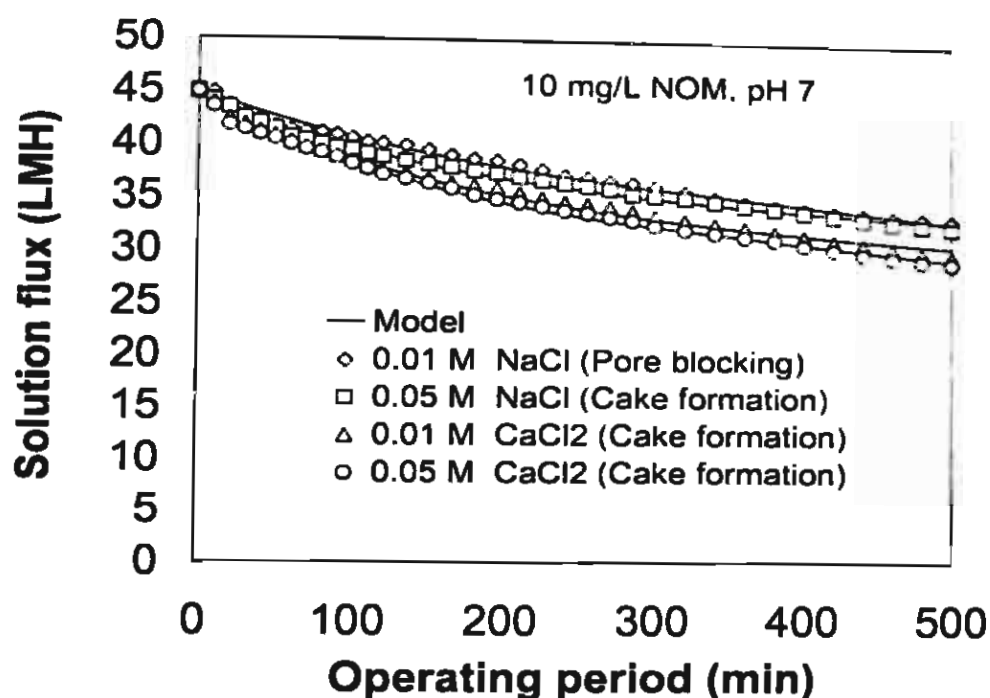


Figure 2 Influence of monovalent and divalent inorganic scalants on solution flux

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 (1/h)	J' (LMH)	SSE	k_R $1/(m\ h)^{1/2}$	J' (LMH)	SSE	k_C (1/m)	J' (LMH)	SSE	k_D (nm ²)	J' (LMH)	SSE
Concentration												
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 ($\sum (J_{i(model)} - J_{i(measured)})^2$). 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 (CO_3^{2-}), sulphate

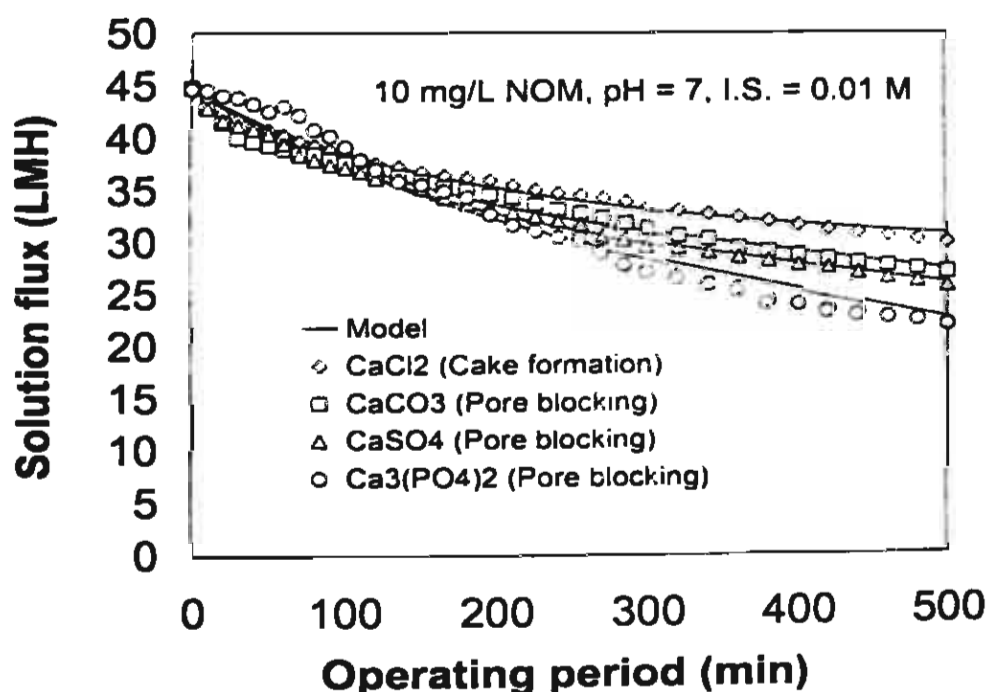


Figure 3 Influence of inorganic scalants on solution flux (I.S. = 0.01 M)

(SO_4^{2-}), and phosphate (PO_4^{3-}) 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 ($1 - J/J_0$) 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)		$1/(m \cdot h)^{1/2}$	(LMH)		(1/m)	(LMH)		(1/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	153.3	6.48	19.9	170.8	165.7	19.61	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 ($1 - J/J_0$) 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

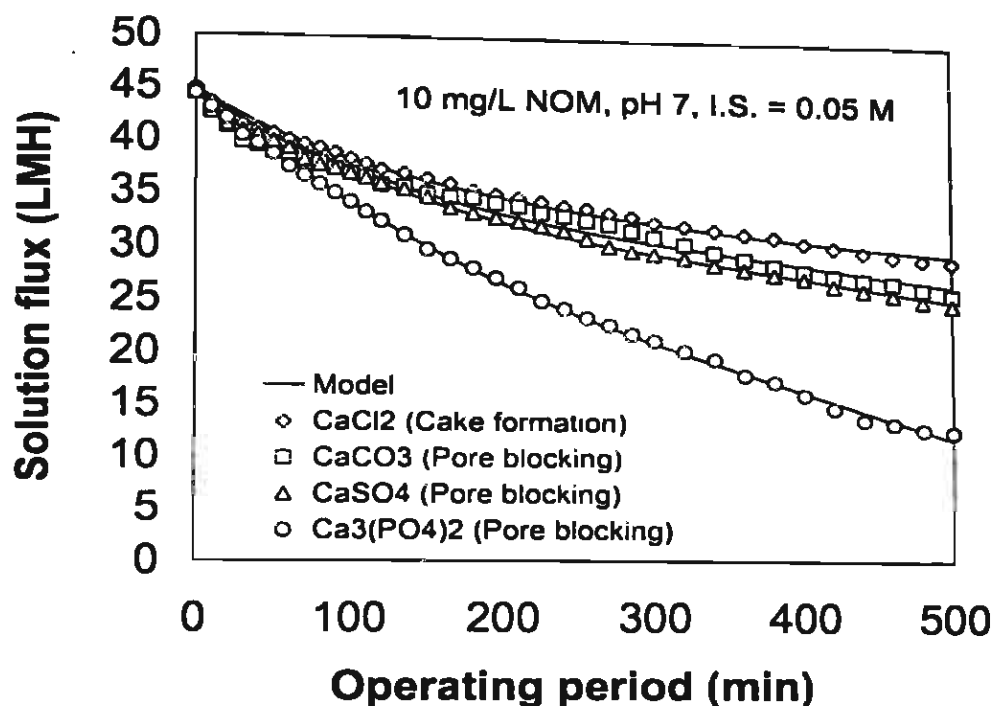


Figure 4 Influence of inorganic scalants on solution flux (I.S. = 0.05 M)

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	J	SSE	k_f	J	SSE	k_c	J	SSE	k_c	J	SSE
Concentration	(1/h)	(LMH)		$1/(m \cdot h)^{1/2}$	(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	4 ^a
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

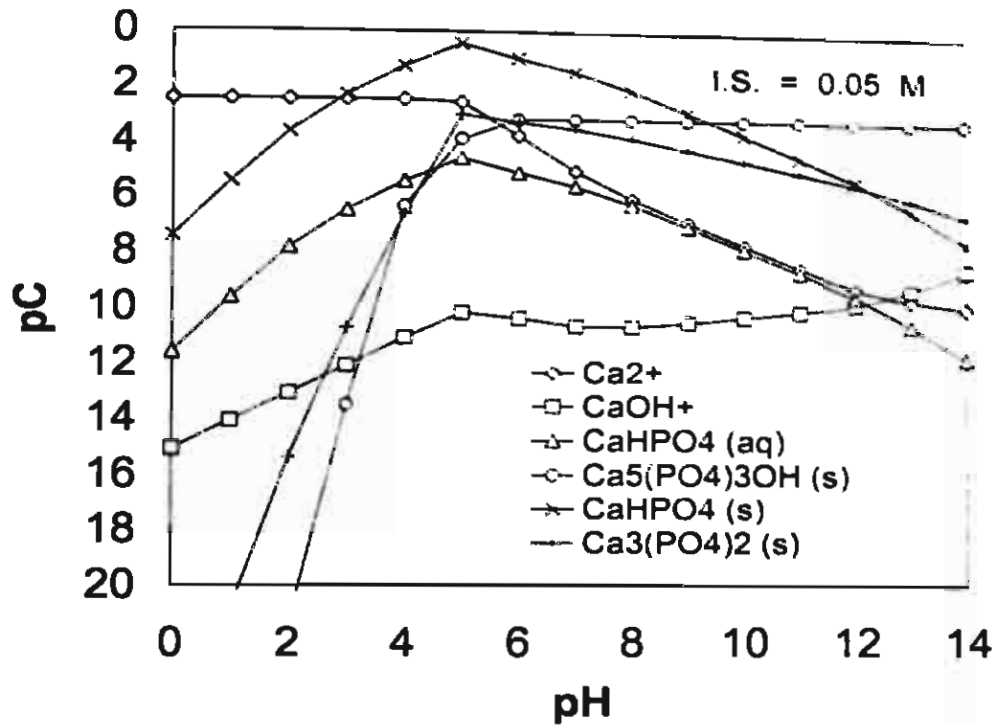
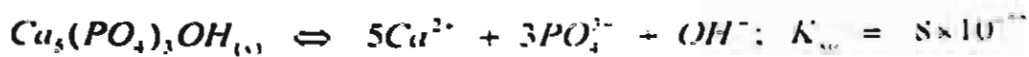
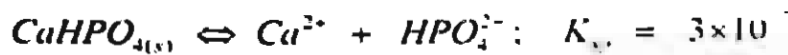


Figure 5 The pC-pH diagram on calcium phosphate scalant (I.S. = 0.05 M)

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

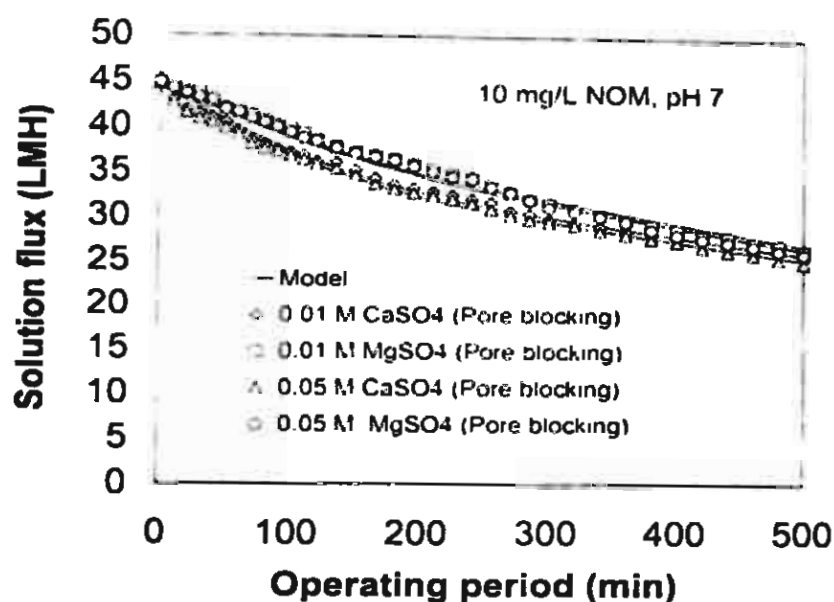


Figure 6 Influence of divalent inorganic scalants on solution flux

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 ($1 - J/J_0$) 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 ($1 - J/J_0$) 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_b (1/h)	J^* (LMH)	SSE	k_b $1/(m\ h)^{1/2}$	J^* (LMH)	SSE	k_c (1/m)	J^* (LMH)	SSE	k_p (h/m ²)	J^* (LMH)	SSE
Concentration												
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	9.265	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

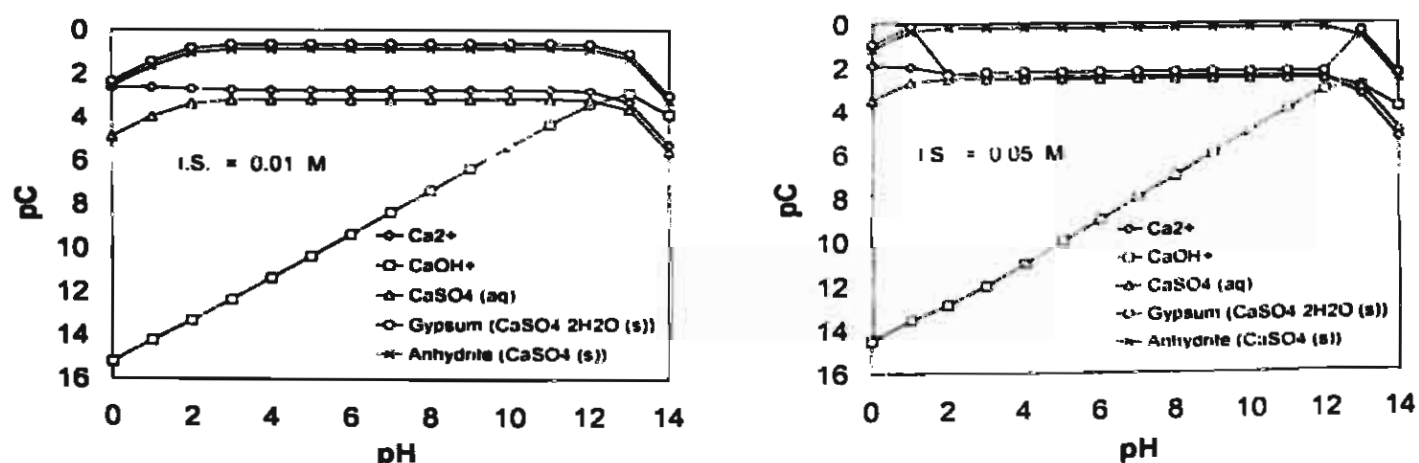
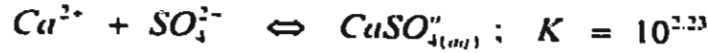
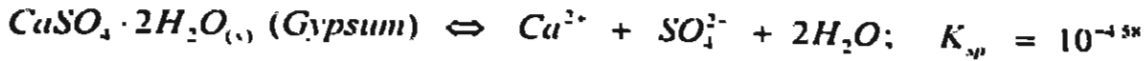
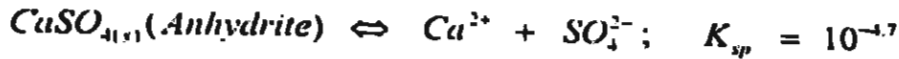


Figure 7 The pC-pH diagram on calcium sulphate scalant

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 $\text{CaSO}_{4(s)}$ and $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ were relatively low about $10^{-4.7}$ and $10^{-4.58}$, respectively. The dissolved $\text{CaSO}_{4(aq)}$ 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 $\text{CaSO}_{4(aq)}$ species. For low ionic strength of 0.01 M, the precipitated $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ species could be easily formed based on high concentration in the pC-pH diagram while the precipitated $\text{CaSO}_{4(s)}$ 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 ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}_{(s)}$) and $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$). However, the precipitated magnesium species of $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$ had higher concentration than that of Epsomite ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}_{(s)}$) when pH was greater than 9. For high ionic strength of 0.05 M, the concentrations of dissolved magnesium (Mg^{2+}), $\text{Mg}(\text{OH})_{2(s)}$, and epsomite ($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}_{(s)}$) were not significantly different when pH was about 7. However, at high ionic strength of 0.05 M, the precipitated species of $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ 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 $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ could be

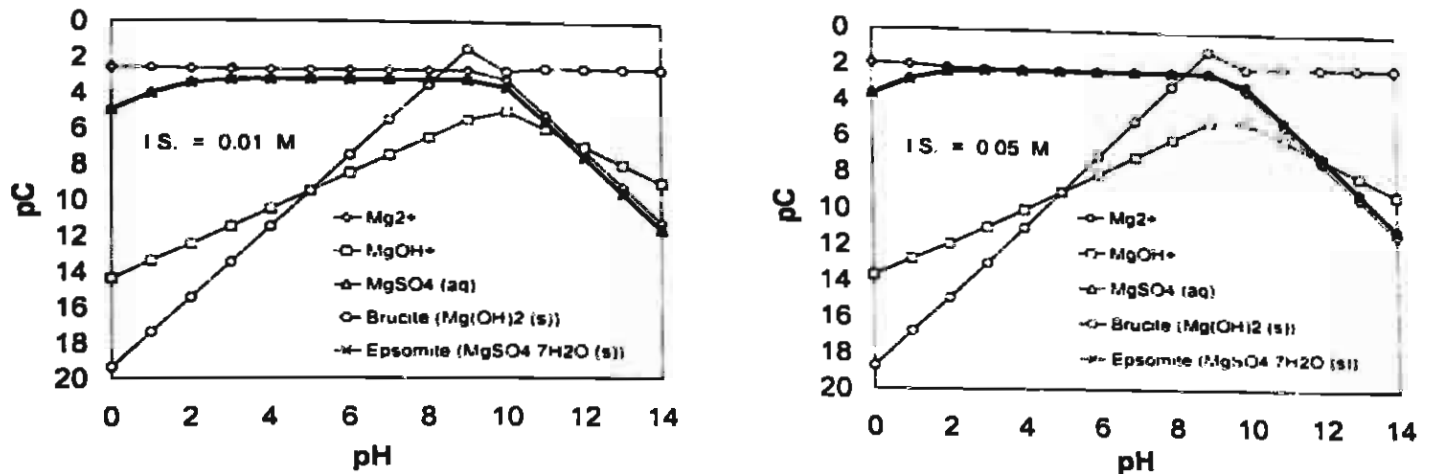


Figure 8 The pC-pH diagram on magnesium sulphate scalant

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.