



## บทที่ 2

### ตรวจเอกสาร

ออสโมซิสย้อนกลับเป็นกระบวนการทางกายภาพ (physical process) เพื่อแยกสารที่ละลายออกจากสารละลายโดยอาศัยเยื่อเลือกผ่าน (semi-permeable) โดยการให้ความดันที่สูงกว่าความดันออสโมติกธรรมชาติ บังคับให้สารละลายป้อนเริ่มต้นไหลผ่านเยื่อเลือกผ่านที่มีคุณสมบัติสามารถให้โมเลกุลของสารที่ละลายผ่าน ในขณะที่เก็บกักอิเลคโตรไลต์และสารอินทรีย์ที่ละลายอยู่ในสารละลายไว้

ในเทคโนโลยีการบำบัดน้ำ กระบวนการออสโมซิสย้อนกลับเป็นที่รู้จักกันอย่างกว้างขวาง นอกจากนี้ยังเป็นที่ยอมรับโดยทั่วไปในกระบวนการแยกผลิตภัณฑ์ ไม่เพียงแต่ผลิตน้ำบริสุทธิ์จากน้ำกร่อยหรือน้ำทะเลเท่านั้น แต่ยังใช้เป็นขั้นตอนหนึ่งในการทำน้ำบริสุทธิ์ยิ่งยวด (ultra-pure water) เพื่อใช้ในอุตสาหกรรมอิเลคทรอนิกส์ และเภสัชกรรม ใช้แยกสารประกอบที่มีค่าบางชนิดจากของเสียในอุตสาหกรรมเพื่อนำกลับมาใช้อีก การผลิตน้ำเพื่อใช้ในอุตสาหกรรมเคมี และป้อนหม้อไอน้ำ

#### 2.1 ประวัติความเป็นมาของกระบวนการออสโมซิสย้อนกลับ

กระบวนการออสโมซิสย้อนกลับ ถูกพัฒนาขึ้นในห้องทดลองมานานกว่า 30 ปีแล้ว นับตั้งแต่ปรากฏการณ์ออสโมติกได้เป็นที่รู้จักว่าศตวรรษมาแล้ว ระหว่างกลางศตวรรษที่ 18 Abbe' Nollet ได้ศึกษาการแพร่ผ่านเยื่อเลือกผ่านของสัตว์ หนึ่งร้อยปีต่อมา นักชีววิทยาชาวเยอรมันชื่อ Moritz Traube ทำการทดลองทำนองเดียวกันกับเยื่อเลือกผ่านที่เตรียมขึ้น ในปี ค.ศ. 1870 Pfeffer พบวิธีการวัดปริมาณของปรากฏการณ์ออสโมติกโดยใช้เยื่อเลือกผ่านที่เกิดจากการตกตะกอน เฟอร์โรไซยาไนด์ (ferrocyanide) ในภาชนะที่ปิดสนิท การวัดดังกล่าวให้ผลความถูกต้องสูง สารละลายที่ใช้ได้ไม่เฉพาะแต่สารอินทรีย์เป็นคาร์โบไฮเดรตและโปรตีน

ยังรวมถึงสารละลายอิเล็กโตรไลต์ต่าง ๆ ต่อมาได้รับการพัฒนาโดย van't Hoff จนกระทั่งต้นศตวรรษนี้ก็สามารถอธิบายทฤษฎีทางเทอร์โมไดนามิคของกระบวนการนี้ และเข้าใจลึกซึ้งถึงความดันออสโมติก และปรากฏการณ์ออสโมติก

หลังปี ค.ศ. 1950 ระหว่างสงครามโลกครั้งที่สองและหลังจากนั้นต่อมา ได้มีการพัฒนาเคมีของโพลีเมอร์อย่างรวดเร็ว การวัดความดันออสโมติกเป็นเรื่องง่าย และเชื่อถือได้ด้วยคุณสมบัติของโพลีเมอร์สังเคราะห์ใหม่ การเตรียมเมมเบรนสังเคราะห์ประเภทเซมิเพอมีเอเบิลเริ่มพัฒนาขึ้นเพื่อใช้ประโยชน์ในทางการค้า การทดลองหลาย ๆ อย่างในกระบวนการเมมเบรนหลายรูปแบบ เช่น ออสโมซิสย้อนกลับ, อุลตราฟิวเตรชัน, และอิเล็กโตรไดอะไลซิส เป็นต้น เริ่มศึกษาลึกซึ้งขึ้น

ในปี ค.ศ. 1958 กระบวนการออสโมซิสย้อนกลับได้รับการพัฒนาเจริญรุดหน้ายิ่งขึ้น เมื่อ Breton และ Reid ได้แสดงรีเจคชันของเกลือ และฟลักส์จากเมมเบรนเซลลูโลสอะซิเตท ที่ความดันป้อนสูง นำไปสู่การพัฒนาการขึ้นรูปเมมเบรน ในปี 1960, Loeb และ Sourirajan (3) พัฒนาฟลักส์ให้สูงขึ้น จากเมมเบรนเซลลูโลสอะซิเตทแบบอะซิมเมตริก (asymmetric) คุณสมบัติของเมมเบรนใหม่ๆ นี้ประกอบด้วย ชั้นบางที่มีเนื้อแน่นและเอียงอยู่ชั้นบน และโครงสร้างเบาบางเป็นชั้นพองให้รีเจคชันของเกลือสูง ฟลักส์ และความคงตัวดี

ต้นปี ค.ศ. 1960 กลุ่ม UCLA ใช้เมมเบรนแบบฟิล์มเรียบ (flat file) และแบบแผ่น (plate and frame) แสดงการใช้ประโยชน์ในกระบวนการต่าง ๆ และอีกหลายปีต่อมา กลุ่ม UCLA นี้ก็สามารถผลิตเมมเบรนนี้ได้สมบูรณ์ที่สุด และปี ค.ศ. 1964 เมมเบรนแบบท่อ (tubular) ก็ถูกพัฒนาขึ้น

จากนั้นมาได้มีการพัฒนารูปแบบและประสิทธิภาพของเมมเบรนขึ้นเรื่อย ๆ เพื่อใช้ในการการค้า จนปัจจุบันบริษัทที่เป็นผู้ผลิตและติดตั้งระบบออสโมซิสย้อนกลับมีหลายบริษัทดังนี้คือ

- ก. E.I. Du Pont de Nemours, ผลิตโมดูลแบบเส้นใยกลางละเอียดบนเมมเบรน Aramid โดยใช้ชื่อทางการค้า Permasep
- ข. Dow Chemical Company ผลิตโมดูลแบบเส้นใยกลางของเซลลูโลสไตรอะซิเตท

- ค. Envirogenics Systems เสนอโมดูลแบบม้วนของเซลลูโลสอะซิเตทโดย Incon, เซอร์มัน เป็นเจ้าของ
- ง. Gulf General Atomic ภายใต้การสนับสนุนของ Office of Saline Water (OSW) พัฒนาเมมเบรนเซลลูโลสอะซิเตท ใช้โมดูลแบบม้วนให้ชื่อว่า ROGA
- จ. Hydra Noutics of Goleta เสนอโมดูลแบบม้วนของเซลลูโลสอะซิเตท ขณะนี้มีบริษัทผู้ผลิตเมมเบรนเกิดขึ้นมากมายในสหรัฐอเมริกา และทั่วโลก เช่น PCI ในอังกฤษ, Asahi, Toray และ Toyobo ในญี่ปุ่น ซึ่งพัฒนาเทคโนโลยีของตนเองขึ้น

## 2.2 การพัฒนาเมมเบรนสำหรับกระบวนการออสโมซิสย้อนกลับ

โดยประวัติแล้ว ในผลงานแรก ๆ C.E. Reid แห่งมหาวิทยาลัยฟลอริดา เป็นผู้ค้นพบเซลลูโลสอะซิเตท (cellulose acetate) เมื่อกลางทศวรรษ 1950 เขา ค้นพบว่า เซลลูโลสอะซิเตทมีความสามารถยอมให้น้ำผ่าน ในขณะที่ไม่ยอมให้เกลือที่ละลายในน้ำ ผ่าน ในปี ค.ศ. 1962 Loeb และ Sourirajan (3) ได้รายงานการค้นพบวิธีการหล่อเมมเบรนเซลลูโลสอะซิเตทแบบอะซิมเมตริก (Asymmetric Cellulose Acetate Membranes) ซึ่งประกอบด้วยชั้นผิวบางมากรองรับด้วยชั้นพรุนที่หนากว่า แสดงถึงข้อได้เปรียบของเมมเบรน บางที่ให้ฟลักซ์ของน้ำสูงกว่าและเมมเบรนหน้าให้ความแข็งแรงคงทน จากนั้นได้มีทีมค้นคว้า มากมาย ศึกษาการเลือกใช้เมมเบรนออสโมซิสย้อนกลับที่ดีที่สุด เพื่อใช้งานด้านต่าง ๆ งานที่

### ตาราง 2.1 แสดงคุณสมบัติที่พึงมีของเมมเบรนสำหรับกระบวนการออสโมซิสย้อนกลับ

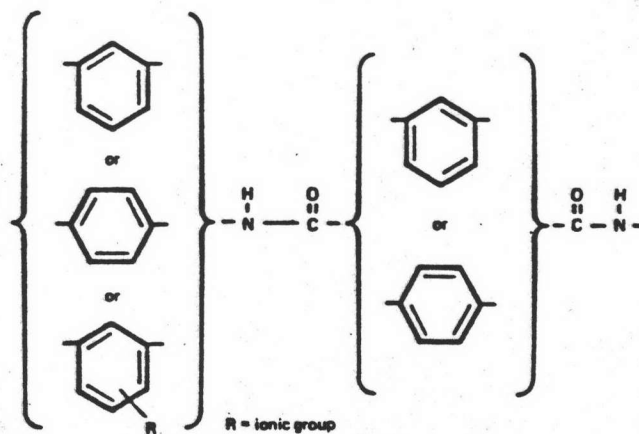
1. Good salt rejection combined with high water flux.
2. Capability of forming thin barriers with high strength (asymmetric membrane structure).
3. Capability of being fabricated with high surface-to-volume ratio (hollow fibres).
4. Wide operating range:
  - (a) ion content of water source,
  - (b) pressure,
  - (c) temperature.
5. Long service life.
6. Resistance to chemical and biological attack.
7. Versatility: to fit different requirements.
8. Low cost.

Du Pont โดย Beasley ได้ทำการสรุปไว้ในตาราง 2.1 ซึ่งแสดงถึงคุณสมบัติที่ควรเป็นของ เมมเบรน โดยจะเห็นว่าในข้อแรกเกี่ยวข้องกับโครงสร้างทางเคมี การส่งผ่านน้ำ ขณะที่มีการ ปิดกั้นเกลือ โดยมีโพลีเมอร์บางกลุ่มได้รับการพัฒนาและนำมาเปรียบเทียบเพื่อเลือกใช้ ดังแสดง ในตาราง 2.2

ตาราง 2.2 แสดงรายชื่อโพลีเมอร์บางชนิดที่นำมาใช้ผลิตเมมเบรน

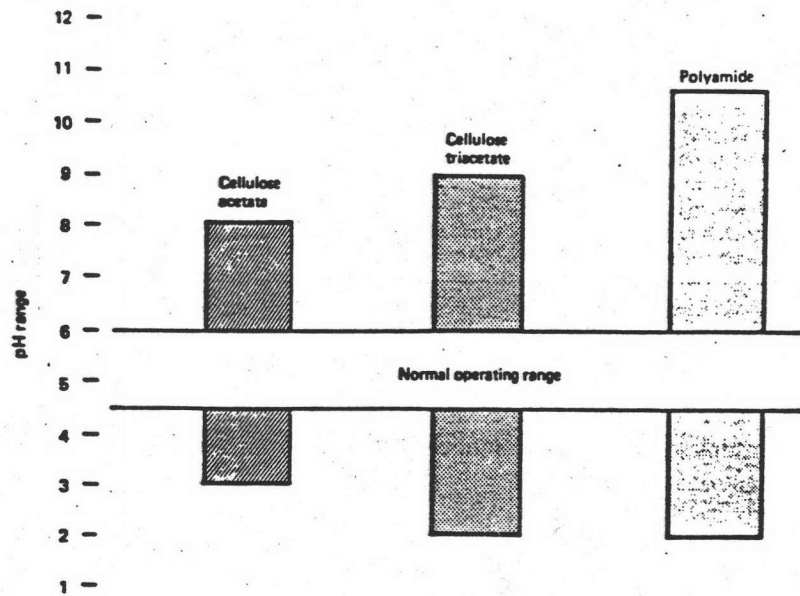
1. Cellulose-based polymers (e.g., cellulose acetate, cellulose triacetate, cellulose acetate butyrate).
2. Commercial polymers (e.g., 66-nylon, polyethylene terephthalate, polyvinyl alcohol, polyacrylonitrile).
3. Polymer blends (e.g., polyvinyl alcohol-polyvinyl pyrrolidone, polyacrylonitrile-polyvinyl tetrazole).
4. Graft copolymers (e.g., 66-nylon-graft polyacrylic acid).
5. Miscellaneous experimental polymers (e.g., acrylonitrile-N-[2-hydroxyethyl] acrylamide, polyaminopivalic acid, ethylene-N-[sulphoethyl]-methacrylamide).
6. Nitrogen-linked polymers (e.g., aliphatic polyamides, aromatic polyamides, aliphatic/aromatic polyamides, polybenzimidazoles, aromatic polyhydrazides, polysemicarbazides, polyimides).

หลังจากนั้นได้มีการศึกษาพัฒนาต่อมาอีกหลายปี โพลีเมอร์ที่ Rechter และ Hoehn คัดเลือกไว้ได้รับการยอมรับ เขาอธิบายถึงโพลีเมอร์ที่แน่นอนมีลักษณะเป็นเส้นตรง



รูปที่ 2.1 แสดงโครงสร้างโมเลกุลของอะโรมาติกโพลีเอไมด์  
(Aromatic Polyamides)

(linear) ประกอบด้วยอะโรมาติก (aromatic) ที่มีแขนเชื่อมด้วยไนโตรเจน (Nitrogen-Linked) ประกอบด้วยอะโรมาติกโพลีไฮไดรไรด์ (Aromatic Polyhydrazides) และ



รูปที่ 2.2 แสดงช่วง pH ในการใช้งานของเมมเบรนที่ผลิตด้วยเซลลูโลสอะซิเตท, เซลลูโลส ไตรอะซิเตท, และโพลีเอไมด์

อะโรมาติกโพลีเอไมด์ (Aromatic Polyamides) ดังแสดงในรูปที่ 2.1 เมมเบรนที่ได้จากสารทั้ง 2 ชนิด แสดงคุณสมบัติที่น่าสนใจและสามารถนำมาพัฒนาได้ต่อไปอีกในที่สุด Du pont ได้เลือกเมมเบรนที่ทำจากอะโรมาติกโพลีเอไมด์ ด้วยเหตุผลจากคุณสมบัติที่ใช้งานได้ในสภาวะกว้างและให้อายุการใช้งานนาน ทนทานต่อผลกระทบจากสารเคมีและเชื้อจุลินทรีย์ ด้วยคุณสมบัติเอนกประสงค์และราคาที่สามารถยอมรับได้ ทำให้เมมเบรนดังกล่าวได้รับความนิยมมากขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2.2

### 2.3 งานวิจัยเกี่ยวกับการใช้เมมเบรนสังเคราะห์ในการแยกอัลกอฮอล์

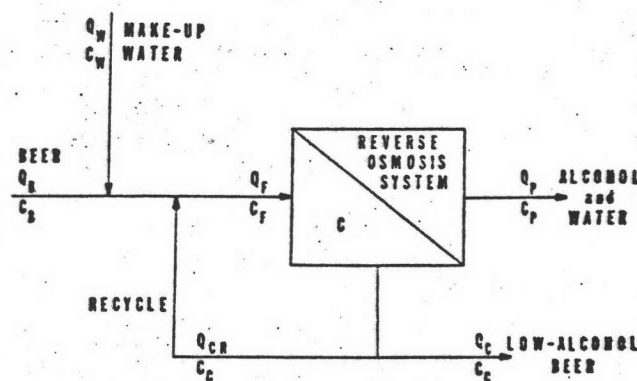
ปี ค.ศ. 1984 J.P Choudhury และคณะ (4) ได้ทำการทดลองใช้เมมเบรนที่เป็นเซลลูโลสอะซิเตทแยกอัลกอฮอล์ ประสบความสำเร็จในช่วงความเข้มข้น 5 ถึง 20%

โดยปริมาตร ที่ช่วงความดัน 800 ถึง 1400 ปอนด์ต่อตารางนิ้ว โดยพบว่า เพอเมอเทฟลักซ์เพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มความดัน และการเพิ่มความเข้มข้นของอัลกอฮอล์จะลดเพอเมอเทฟลักซ์ ค่าประสิทธิภาพในการแยกอัลกอฮอล์ (% ethanol separation)

$$\% \text{ ethanol separation} = \frac{[\text{ethanol}]_{\text{Feed}} - [\text{ethanol}]_{\text{Permeate}}}{[\text{ethanol}]_{\text{Feed}}} \times 100$$

สูงสุดเท่ากับ 93% และลดลงเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของอัลกอฮอล์เริ่มต้น โดยสรุปว่าระหว่างการทดลองอัลกอฮอล์ไม่มีผลกระทบต่อเมมเบรน

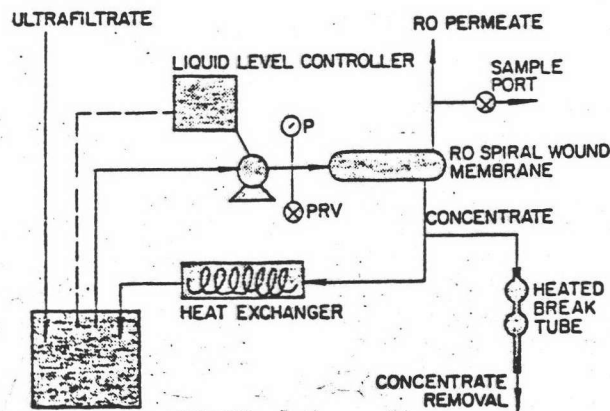
W.G. Light และคณะ (5) 1986 ได้ทำการศึกษา การแยกอัลกอฮอล์ออกจากเบียร์เพื่อผลิตเบียร์อัลกอฮอล์ต่ำ (low-alcohol beer) โดยใช้เมมเบรนออสโมซิสย้อนกลับแบบ thin-film composite (TFC) ในโมดูลแบบม้วนที่ได้รับการรับรองจาก Food and Drug Administration (FDA) ทางสหรัฐอเมริกาว่าใช้กับผลิตภัณฑ์อาหารได้ และดำเนินการทดลองตามไดอะแกรม ในรูปที่ 2.3



รูปที่ 2.3 ไดอะแกรมการทดลองการผลิตเบียร์อัลกอฮอล์ต่ำ

ผลการทดลองพบว่าสามารถลดเอชานอลในเบียร์ได้ 62 ถึง 74% ของเริ่มต้น โดยไม่สูญเสียสารที่ให้กลิ่นรสอื่น ๆ ในเบียร์ จากความเข้มข้นเอชานอลเริ่มต้น 3.4% โดยน้ำหนัก เหลือเพียง 0.9% โดยน้ำหนัก โดยเมมเบรนที่ใช้พบว่าที่ความดัน 1380 และ 3450 kPa ให้ค่ารีเจคชันของเอชานอล 34 และ 68 % ตามลำดับ

Albert Garcia III และคณะ (6,7) ได้ทำการทดลองการใช้กระบวนการออสโมซิสย้อนกลับ ทำการแยกน้ำจากน้ำหมักในการผลิตบิวทานอล-อะซิโตน เพื่อให้สารละลายที่ผลิตได้เข้มข้นขึ้น โดยใช้เมมเบรนที่ทำจากโพลีเอไมด์ในโมดูลแบบม้วน ในปี ค.ศ. 1984 เขาได้ทำการทดลองกับสารละลายสังเคราะห์ที่เตรียมจากบิวทานอล 1.5% และอะซิโตน 0.75% โดยน้ำหนักในน้ำ พบว่าค่ารีเจคชันของบิวทานอลสูงถึง 85% โดยที่ใช้ความดัน 5.5-6.5 MPa และไฮโดรลิครีโควอร์รี่ 50-70% ช่วงฟลักส์  $0.5-1.8 \text{ L.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$  ต่อมาในปี ค.ศ. 1986 ได้ทำการทดลองโดยการใช้สารละลายน้ำหมักที่ผ่านกระบวนการอุตรราฟิวเตรชันแล้ว โดยดำเนินการทดลองตามรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 แสดงไดอะแกรมการทดลองแยกน้ำจากน้ำหมักบิวทานอล

จากการทดลองให้ค่าบิวทานอลรีเจคชันสูงถึง 98% ในช่วงไฮโดรลิครีโควอร์รี่ 20-45% ฟลักส์  $0.05-0.6 \text{ L.m}^{-2}.\text{min}^{-1}$

Zhu Changluo และคณะ (8) ปี ค.ศ. 1987 ได้ทำการทดลองแยกของผสมระ

หว่างเอชานอลกับน้ำด้วยกระบวนการเพอเวปอเรชัน (pervaporation) เพื่อให้สารละลายอัลกอฮอล์ที่เจือจางจากกระบวนการหมักบริสุทธิ์ และแยกสารละลายอะซิโโทปของเอชานอลกับน้ำด้วยเมมเบรนหลายชนิดคือเซลลูโลสอะซิเตท (cellulose acetate), เซลลูโลสไตรอะซิเตท (cellulose triacetate), โพลีไดเมทิลซิลิโคน (polydimethylsiloxane), โพลีไวนิลิดีนฟลูออไรด์ (polyvinylidene fluoride) และ โพลีซัลโฟน (polysulfone) พบว่าการทดลองให้ผลสอดคล้องกับการทำนายทางทฤษฎี ซึ่งจะนำไปสู่การทดลองหาค่าคงที่การละลาย (solubility constant) และทำนายค่าต่าง ๆ ที่เกี่ยวกับการถ่ายเทมวลและการแพร่ (diffusivity) และพบว่าสามารถทำให้ประหยัดพลังงานในการทำอัลกอฮอล์บริสุทธิ์รวมกันกับการกลั่น แต่มีข้อเสียเปรียบคือ ให้อัตราการผลิตต่ำ

M. matsumura และคณะ (9) ค.ศ. 1988 ได้ทำการเตรียมเมมเบรนเหลว (liquid membrane) ด้วยอัลกอฮอล์โอเลอิล (oleyl alcohol) เพื่อใช้ในกระบวนการเพอเวปอเรชัน (pervaporation) ของสารละลายบิวทานอลเจือจาง พบว่ามีค่า ซีเลคตีวิตี (selectivity) ของเมมเบรนสูงกว่าเมมเบรนที่ผลิตจากฮางซิลิโคนให้ แฟคเตอร์การแยก (separation factor) เท่ากับ 180 เปรียบเทียบการใช้พลังงานแยกสารละลายบิวทานอล 0.5% โดยน้ำหนัก 3 ระบบ คือ การกลั่นปกติ, กระบวนการเพอเวปอเรชันร่วมกับการกลั่น และกระบวนการเพอเวปอเรชันที่ใช้เมมเบรนชนิดไฮโดรโฟบิก (hydrophobic) และไฮโดรฟิลิก (hydrophilic) ต่อกัน พบว่าระบบที่เมมเบรนเหลวร่วมกับการกลั่น กระบวนการเพอเวปอเรชันใช้พลังงานเพียง 1 ใน 10 ของการกลั่นปกติ