



## รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

ชื่อโครงการวิจัย (ภาษาไทย) การใช้สารพอลิอิเล็กโทรไลต์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพสารดึงในการ  
บำบัดน้ำเสียหมักพิมพ์ด้วยกระบวนการฟอร์เวิร์ดออสโมซิส  
(ภาษาอังกฤษ) Enhancement forward osmosis (FO) process by using  
Polyelectrolytes as a draw solution for printing  
wastewater treatment.

คณะนักวิจัย

ดร. วัลลภา คงนคร

วีรพงศ์ บุตรลักษณ์

พัชรราวดี ประชุมรัตน์

โครงการวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากงบประมาณแผ่นดิน มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์  
ประจำปีงบประมาณ 2557 รหัสโครงการ ENG570900S



## รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

ชื่อโครงการวิจัย (ภาษาไทย) การใช้สารพอลิอิเล็กโทรไลต์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพสารดึงในการ  
บำบัดน้ำเสียหมักพิมพ์ด้วยกระบวนการฟอร์เวิร์ดออสโมซิส  
(ภาษาอังกฤษ) Enhancement forward osmosis (FO) process by using  
Polyelectrolytes as a draw solution for printing  
wastewater treatment.

คณะนักวิจัย

ดร. วัลลภา คงนคร

วีรพงศ์ บุตรลักษณ์

พัชรราวดี ประชุมรัตน์

ภาควิชาวิศวกรรมโยธา คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์  
สถานวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีเมมเบรน คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์  
ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์

โครงการวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากงบประมาณแผ่นดิน มหาวิทยาลัยสงขลานครินทร์  
ประจำปีงบประมาณ 2557 รหัสโครงการ ENG570900S

## สารบัญ

## หน้า

รายการตาราง .....	v
รายการรูปภาพ.....	vi
รายการสัญลักษณ์.....	vii
บทคัดย่อ .....	viii
Abstract.....	ix
<b>1. บทนำ.....</b>	<b>1</b>
1.1 บทนำต้นเรื่อง.....	1
1.2 วัตถุประสงค์.....	2
1.3 การตรวจเอกสาร.....	2
1.3.1 กระบวนการฟอร์เวิร์ดออสโมซิส (Forward Osmosis, FO).....	2
1.3.2 ทฤษฎี.....	4
1.3.3 เมมเบรน (Membrane) .....	4
1.3.4 สารดึง (Draw Solution) .....	5
1.3.4.1 ระบบฟื้นฟูสภาพ/นำกลับมาใช้ใหม่ของสารดึง.....	5
(Draw solution recovery).....	6
1.3.4.2 สารดึง (Draw Solution).....	6
1.4 การเกิดการอุดตันในเมมเบรน (Concentration polarization (CP) and fouling).....	9
1.4.1 External concentration polarization (ECP) .....	9
1.4.2 Internal concentration polarization (ICP) .....	10
1.5 กระบวนการผลิตหมึกพิมพ์และลักษณะน้ำเสีย.....	12
<b>2. วัสดุอุปกรณ์และวิธีการทดลอง .....</b>	<b>15</b>
2.1 วัสดุ.....	15
2.2 อุปกรณ์.....	15
2.3 วิธีดำเนินการ .....	15
2.3.1 ศึกษาคุณสมบัติน้ำเสีย.....	15
2.3.2 สังเคราะห์ Polyacrylic acid .....	15

## สารบัญ (ต่อ)

รายการ	หน้า
2.3.3 สังกะระห์ Polyacrylic potassium salt (PAA-K) และ .....	
Polyacrylic sodium salt (PAA-Na).....	16
2.3.3.1 สังกะระห์ Polyacrylic potassium salt (PAA-K).....	16
2.3.3.2 สังกะระห์ Polyacrylic sodium salt (PAA-Na) .....	17
2.4 วิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะ (Characteristics).....	18
2.5 ทดสอบประสิทธิภาพการซึมผ่านของน้ำ.....	19
2.6 ศึกษาความสามารถของสารตั้งในระบบพอร์เวียร์ดอสมอซิสด้วยน้ำกลั่น .....	19
2.7 ทดสอบการบำบัดน้ำเสียโรงงานสีและหมึกพิมพ์.....	22
<b>3. ผลการทดลองและวิจารณ์.....</b>	<b>23</b>
3.1 ผลการศึกษาลักษณะสมบัติเบื้องต้นของน้ำเสียจากโรงงานสีหมึกพิมพ์.....	23
3.2 คุณสมบัติเบื้องต้นของเมมเบรน.....	24
3.2.1 คุณสมบัติโครงสร้างของ TFC เมมเบรน.....	24
3.3 ผลการวิเคราะห์ลักษณะคุณสมบัติของสารสังเคราะห์.....	25
3.3.1 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FTIR.....	25
3.3.2 ค่าพีเอช (pH) ของ PAA, PAA-K และ PAA-Na.....	26
3.3.3 ค่าการนำไฟฟ้า ของ PAA, PAA-K และ PAA-Na.....	26
3.3.4 ค่า Viscosity ต่อ PAA, PAA-K และ PAA-Na .....	27
3.3.5 ค่า Osmolality ของ PAA, PAA-K และ PAA-Na .....	28
3.3.6 ผลของขนาดมวลโมเลกุลของ PAA, PAA-K และ PAA-Na.....	28
3.4 ผลของสารสังเคราะห์ต่อค่าฟลักซ์และค่าการผันกลับ .....	29
3.5 ผลของกระบวนการฟื้นฟูสารตั้ง.....	30
3.6 ผลของสภาพความคงตัวของสารตั้งต่อค่าฟลักซ์.....	31
3.7 ผลทดสอบการบำบัดน้ำเสียโรงงานสีและหมึกพิมพ์.....	32
<b>4. สรุปผลการทดลอง.....</b>	<b>34</b>
<b>อ้างอิง.....</b>	<b>35</b>
<b>ภาคผนวก.....</b>	<b>38</b>

## รายการตาราง

รายการ	หน้า
ตารางที่ 1.1. สรุปการใช้เมมเบรนของงานวิจัยในกระบวนการฟอร์เวิร์ดออสโมซิส.....	5
ตารางที่ 1.2. เปรียบเทียบลักษณะกลุ่มสารตั้ง.....	7
ตารางที่ 1.3. เปรียบเทียบลักษณะน้ำเสียของหมักพิมพ์ .....	13
ตารางที่ 3.1 ผลการวิเคราะห์ลักษณะสมบัติเบื้องต้นของน้ำเสียจากโรงงานสีหมักพิมพ์.....	23
ตารางที่ 3.2 แสดงคุณลักษณะของเมมเบรน .....	24
ตารางที่ 3.3 ตารางผลวิเคราะห์ขนาดมวโมเลกุล .....	29
ตารางที่ 3.4 แสดงกระบวนการฟื้นฟูสารตั้ง .....	31
ตารางที่ 3.5 เปรียบเทียบข้อดีข้อด้อยของสารตั้งจากงานวิจัยนี้.....	32
ตารางที่ 3.6 คุณสมบัติน้ำเสียก่อนและหลังการบำบัดเบื้องต้น .....	33

## รายการภาพประกอบ

รายการ	หน้า
รูปที่ 1.2 ระบบพอร์เวิร์ดออสโมซิส .....	3
รูปที่ 1.3 ปัจจัยหลักของการเดินระบบพอร์เวิร์ดออสโมซิส .....	3
รูปที่ 1.4 ค่าแรงดันออสโมติกของเกลืออนินทรีย์แต่ละชนิดในแต่ละความเข้มข้น .....	4
รูปที่ 1.5 สัดส่วนของสารที่นำมาใช้เป็นสารตั้งในงานวิจัยที่ผ่านมา .....	6
รูปที่ 1.6 ตัวอย่างเกณฑ์การเลือกสารตั้ง .....	9
รูปที่ 1.7 กลไกการเกิดฟาวลิงค์ในระบบ FO ที่ใช้ สารตั้ง ต่างกัน .....	11
รูปที่ 1.8 ขั้นตอนการทำงานของโรงงานผลิตหมึกพิมพ์ .....	12
รูปที่ 2.1 ปฏิกริยาการสังเคราะห์ Polyacrylic acid.....	16
รูปที่ 2.2 ปฏิกริยาการสังเคราะห์ Polyacrylic potassium salt (PAA-K) .....	17
รูปที่ 2.3 ปฏิกริยาการสังเคราะห์ Polyacrylic sodium salt (PAA-Na) .....	17
รูปที่ 2.4 ลักษณะกายภาพของสารสังเคราะห์ PAA-Na (a) สังเคราะห์จากการทดลอง .....	18
และ (b) เชิงพาณิชย์ .....	18
รูปที่ 2.5 การละลายด้วยน้ำกลั่น PAA-Na (a) สารสังเคราะห์จากการทดลอง.....	18
(b) สารเชิงพาณิชย์.....	18
รูปที่ 2.6 โมดูลของระบบพอร์เวิร์ดออสโมซิส .....	20
รูปที่ 2.7 โมดูลของระบบอัตราฟิลเตรชัน .....	20
รูปที่ 2.8 ไดอะแกรมของระบบที่ใช้ในการทดลอง .....	21
รูปที่ 2.9 แนวทางการดำเนินการวิจัย.....	22
รูปที่ 3.1 กราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่าฟลักซ์ของเวลาเทียบกับความดัน.....	24
รูปที่ 3.2 แสดงหมู่ฟังก์ชันเคมี FTIR-ATR ของ PAA, PAA-K และ PAA-Na .....	25
รูปที่ 3.3 แสดงค่าพีเอชของ PAA, PAA-K และ PAA-Na .....	26
รูปที่ 3.4 แสดงค่าการนำไฟฟ้าของ PAA, PAA-K และ PAA-Na.....	27
รูปที่ 3.5 แสดงค่าความหนืดของ PAA, PAA-K และ PAA-Na.....	27
รูปที่ 3.6 แสดง Osmolality ของ PAA, PAA-K และ PAA-Na .....	28
รูปที่ 3.7 แสดงค่าฟลักซ์และการผันกลับของเกลือ .....	30
รูปที่ 3.8 แสดงค่าความคงตัวของค่าฟลักซ์.....	31

**รายการสัญลักษณ์**

FO	Forward osmosis
AA	Acrylic acid
PAA	Polyacrylic acid
PAA-K	Polyacrylic acid- Potassium
PAA-NA	Polyacrylic acid- Sodium

## บทคัดย่อ

การศึกษาการสังเคราะห์สารพอลิเอเล็กโทรไลต์และศึกษาคุณลักษณะของสารและลักษณะของสารพอลิเอเล็กโทรไลต์ที่มีความชอบน้ำเพื่อใช้เป็นตัวตั้งตัวสำหรับกระบวนการฟอร์เวิร์ดออสโมซิส โดยผลของอัตราส่วนต่าง ๆ ของกรดอะคริลิก กับเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ มีผลต่อสมบัติของพอลิเอเล็กโทรไลต์ โดยทำการศึกษาสมบัติทางกายภาพและทางเคมีของสารตั้ง เช่น ค่าความเป็นกรด – ค่าการนำไฟฟ้า ความหนืด ความดันออสโมติก น้ำหนักโมเลกุลและกลุ่มฟังก์ชัน ซึ่งผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าค่าความดันออสโมติกเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วนของกรดอะคริลิกกับเบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ และจากการสังเคราะห์พอลิเอเล็กโทรไลต์ด้วยตัวเอง พบว่า ค่าน้ำหนักโมเลกุลแตกต่างกัน มีความสัมพันธ์กับค่าความดันออสโมติกด้วยเช่นกัน จากการสังเคราะห์พอลิเอเล็กโทรไลต์ด้วยตัวเองของโพลีเมียมพอลิอะคริลิกและโซเดียมพอลิอะคริลิก แสดงให้เห็นว่ามีกลุ่มฟังก์ชันที่มีความชอบน้ำเพิ่มสูง ขึ้น คือ กลุ่มไฮดรอกไซด์และกลุ่มคาร์บอกซิลิก โซเดียมพอลิอะคริลิกที่มีค่ามวลโมเลกุลต่ำ มีความดันสูง และมีการผันกลับของเกลือต่ำในระหว่างกระบวนการฟอร์เวิร์ดออสโมซิส ซึ่งแสดงให้เห็นว่าพอลิเอเล็กโทรไลต์ที่มีมวลโมเลกุลสูง ค่าความหนืดสูง จะทำให้ค่าสัมประสิทธิ์การแพร่ลดลง

การศึกษาทดสอบประสิทธิภาพของเมมเบรน พบว่าค่าประสิทธิภาพการซึมผ่านของน้ำเท่ากับ  $4.21 \times 10^{-12}$  เมตรต่อวินาทีต่อปาสคาล และค่าการกักกันเกลือเท่ากับร้อยละ 54.24 ทดสอบค่าฟลักซ์ด้วยสารตั้งชนิดโซเดียมพอลิอะคริลิก พบว่า ค่าฟลักซ์เท่ากับ 0.4 ลิตรต่อตารางเมตรต่อชั่วโมง โดยมีค่าการผันกลับของเกลือเท่ากับ 0.002 กรัมต่อตารางเมตรต่อชั่วโมง และทดสอบกระบวนการฟื้นฟูของสารตั้งด้วยระบบรวมอัลตราฟิลเตรชันพบว่ากระบวนการฟื้นฟูของสารตั้งเพิ่มขึ้นร้อยละ 30 สามารถกักกันเกลือได้ร้อยละ 54 และความคงตัวของสารตั้งมีค่าแนวโน้มของค่าฟลักซ์ค่อยๆ ลดลงตามลำดับ



## Abstract

Synthesis and characterization of hydrophilic polyelectrolyte was performed in this work and used as draw solute for forward osmosis (FO) process. The effect of different ratios of acrylic acid (AA) and benzoyl peroxide (B) on the properties of polyelectrolyte was studied in this work. The physical and chemical properties of draw solution (DS) such as pH, conductivity, osmolality, viscosity, molecular weights and functional group were investigated. Results showed that the solution osmolality increased with increasing AA/B ratio. Self-synthesized polyelectrolytes with different molecular weights (MWs) were further correlated with its solution osmolality. The self-synthesized polyelectrolytes of PAA-K and PAA-Na showed an increasing of hydrophilic functional groups such as -OH and -COOH. PAA-Na with lower MW and high osmotic pressure in the aqueous solution is found to exhibit a lower reverse solute flux during FO process. Meanwhile for the polyelectrolyte with higher MW, higher viscosity and lower diffusion coefficient were reported.

The permeability of membrane is equal to  $4.21 \times 10^{-12} \text{ m.s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$  and salt rejection is equal to 54.24%, respectively. The FO performance testing by using PAA-Na as draw solution obtains water flux and salt reverse flux are equal to 0.4 LMH and 0.002 gMH, respectively. The Ultrafiltration for draw solution recovery is able to recovery draw solution for 30% and salt rejection is equal to 54%. The stability to maintain osmotic pressure is slightly decreasing.

## 1. บทนำ

### 1.1 บทนำต้นเรื่อง

น้ำเสียอุตสาหกรรมกลุ่มสีและหมึกพิมพ์ มีลักษณะเฉพาะ คือ มีมลสารในน้ำทิ้งกลุ่มสารสีซีไอดีและโลหะหนักสูง [1,2] หากไม่บำบัดด้วยระบบบำบัดที่มีประสิทธิภาพอาจส่งผลให้เกิดการตกค้างสะสมอยู่ในสิ่งแวดล้อมโดยเฉพาะอย่างยิ่งในพื้นที่ที่มีการนำน้ำไปผลิตเป็นแหล่งน้ำเพื่อการบริโภคและอุปโภค ดังนั้นกระทรวงอุตสาหกรรมจึงได้มีการประกาศมาตรการควบคุมปริมาณความสกปรกของน้ำทิ้งของภาคอุตสาหกรรมเพื่อฟื้นฟูคุณภาพน้ำในพื้นที่ลุ่มน้ำ โดยกำหนดให้พื้นที่ลุ่มน้ำเจ้าพระยาเป็นพื้นที่นำร่อง ตามประกาศกระทรวงอุตสาหกรรม พ.ศ.2551 หรือ ที่เรียกกันว่า Zero Discharge ที่มุ่งเน้นให้มีการนำน้ำกลับมาใช้ใหม่ในอุตสาหกรรม ทำให้กลุ่มอุตสาหกรรมหนักได้พยายามหากระบวนการที่เหมาะสมที่สามารถลดมลพิษ โดยเทคโนโลยีเมมเบรนมักจะถูกนำมาใช้ในการบำบัด คือ กระบวนการรีเวิร์สออสโมซิส (Reverse Osmosis: RO) อย่างไรก็ตาม ในกระบวนการดังกล่าวมีการใช้พลังงานที่สูงและมีค่าใช้จ่ายในการดำเนินการสูง ดังนั้นในการวิจัยครั้งนี้จึงเลือกใช้ระบบฟอร์เวิร์ดออสโมซิส (Forward Osmosis; FO) ที่มีกลไกการทำงานที่ใช้พลังงานน้อยกว่าและสามารถบำบัดมลพิษได้ดีมีประสิทธิภาพในระดับที่ดีเหมือน RO กระบวนการฟอร์เวิร์ดออสโมซิส (Forward Osmosis; FO) เป็นหนึ่งในกระบวนการที่นำมาใช้ในการบำบัดน้ำโดยใช้ระบบเมมเบรน ซึ่งกระบวนการนี้กำลังเป็นที่สนใจของนักวิจัยเป็นอย่างมากและกำลังได้รับการพัฒนาอย่างแพร่หลายในปัจจุบัน โดยกระบวนการฟอร์เวิร์ดออสโมซิสเป็นกระบวนการที่ใช้แรงดันตามธรรมชาติขับเคลื่อนซึ่งส่งผลดีในเรื่องของการลดค่าใช้จ่ายในการดำเนินระบบ เนื่องจากมีการใช้แรงไฮโดรลิกที่ต่ำ [3,4] นอกจากนี้องค์ประกอบสำคัญที่กำลังได้รับการพัฒนาในกระบวนการ กระบวนการฟอร์เวิร์ดออสโมซิส คือ สารดึง (Draw Solution) เนื่องจากมีคุณสมบัติในการช่วยเพิ่มแรงขับเคลื่อน คือ แรงดันออสโมติกให้แก่ระบบและแก้ปัญหาการเกิดการอุดตันของเกลือ (Salt leakage) ขึ้นในระบบ จากปัญหาที่กล่าวมาข้างต้นทำให้เกิดการคิดค้น สารดึง ที่สามารถทำให้แรงดันออสโมติกสูง และไม่ส่งผลให้เกิด การรั่วซึมของเกลือ ซึ่งหากมีคุณสมบัติตามที่กล่าวมาก็ให้ประสิทธิภาพของระบบฟอร์เวิร์ดออสโมซิส (Forward Osmosis; FO) เพิ่มขึ้นตามต้องการได้ ในปัจจุบันมีการคิดค้นและศึกษาคุณสมบัติต่างๆของ สารดึง หลายชนิดซึ่งในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาและสังเคราะห์สารดึงจากพอลิอิเล็กโทรไลต์ (Polyelectrolyte) ชนิด Polyacrylic acid (PAA) ที่เป็นสารโพลิเมอร์ละลายน้ำให้เป็นกลุ่ม Polyacrylic acid salt ซึ่งช่วยเพิ่มแรงดันออสโมติกและลดการอุดตันของเกลือเพื่อเพิ่มความสามารถในการทำงานของระบบฟอร์เวิร์ดออสโมซิสให้ทำงานมีประสิทธิภาพยิ่งขึ้น

## 1.2 วัตถุประสงค์

1.2.1 เพื่อสังเคราะห์และศึกษาคุณสมบัติเฉพาะสารดึง (Draw Solution) กลุ่มพอลิอิเล็กโทรไลต์ (Polyelectrolyte) ที่ให้ค่าแรงดันออสโมติกสูงเพื่อใช้ในระบบฟอร์เวิร์ดออสโมซิส

1.2.2 เพื่อศึกษาประสิทธิภาพในการบำบัดน้ำเสียหมักพิมพ์ด้วยระบบฟอร์เวิร์ดออสโมซิส

## 1.3 การตรวจเอกสาร

### 1.3.1 กระบวนการฟอร์เวิร์ดออสโมซิส (Forward Osmosis, FO)

กระบวนการฟอร์เวิร์ดออสโมซิส เป็นการแยกสารโดยกลไกการแพร่ผ่านเยื่อแผ่นเมมเบรน จากสารละลายที่มีปริมาณความเข้มข้นน้อย (ปริมาณน้ำสูง) เรียก Feed solution แพร่ผ่านเยื่อแผ่นไปยังด้านสารละลายที่มีปริมาณความเข้มข้นสูง (ปริมาณน้ำน้อย) หรือ สารดึง (Draw solution) เมื่อ ปริมาณของสารละลายเท่ากัน ผลต่างของความดันที่เกิดขึ้น ก็คือ ผลต่างของความดันออสโมติก ( $\Delta\pi$ ) ซึ่งจะเป็นแรงขับเคลื่อนทำให้ค่าฟลักซ์ของน้ำผ่านเยื่อแผ่น ค่าความดันออสโมติกของสารละลายคำนวณได้จากสมการ Van't Hoff's ดังนี้

$$\pi = nCRT \quad (1)$$

เมื่อ  $\pi$  = ความดันออสโมติก, kPa;

$n$  = น้ำหนักโมเลกุลของสาร, g/mol

$C$  = ความเข้มข้นเชิงมวลของสารละลาย, M;

$R$  = ค่าคงที่แก๊ส,  $8.314 \text{ kPa}\cdot\text{l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ;

$T$  = อุณหภูมิ, K.

ซึ่งสมการทั่วไปของการแพร่ผ่านเยื่อแผ่นต่างกัน:

$$J_w = A (\Delta\pi - \Delta P) \quad (2)$$

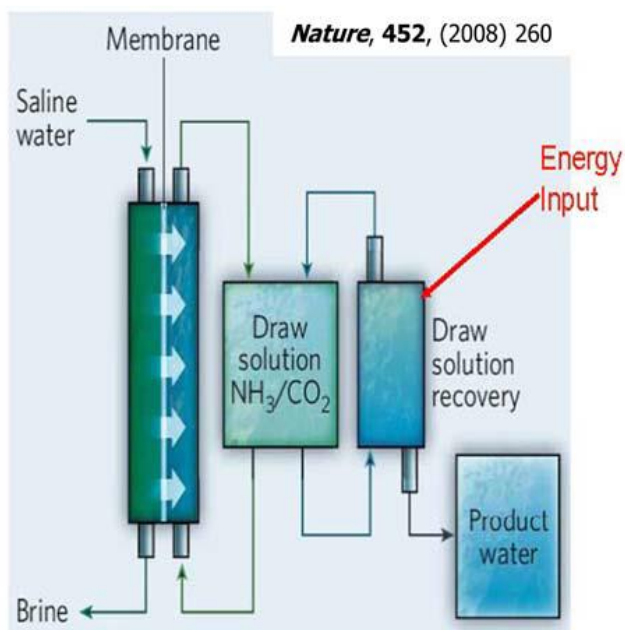
เมื่อ  $J_w$  = ค่าฟลักซ์ของระบบ (LMH)

$A$  = ประสิทธิภาพการซึมผ่านของน้ำ ( $\text{m}^2$ )

$\Delta\pi$  = ผลต่างความดันออสโมติกระหว่างเยื่อแผ่น (Pa)

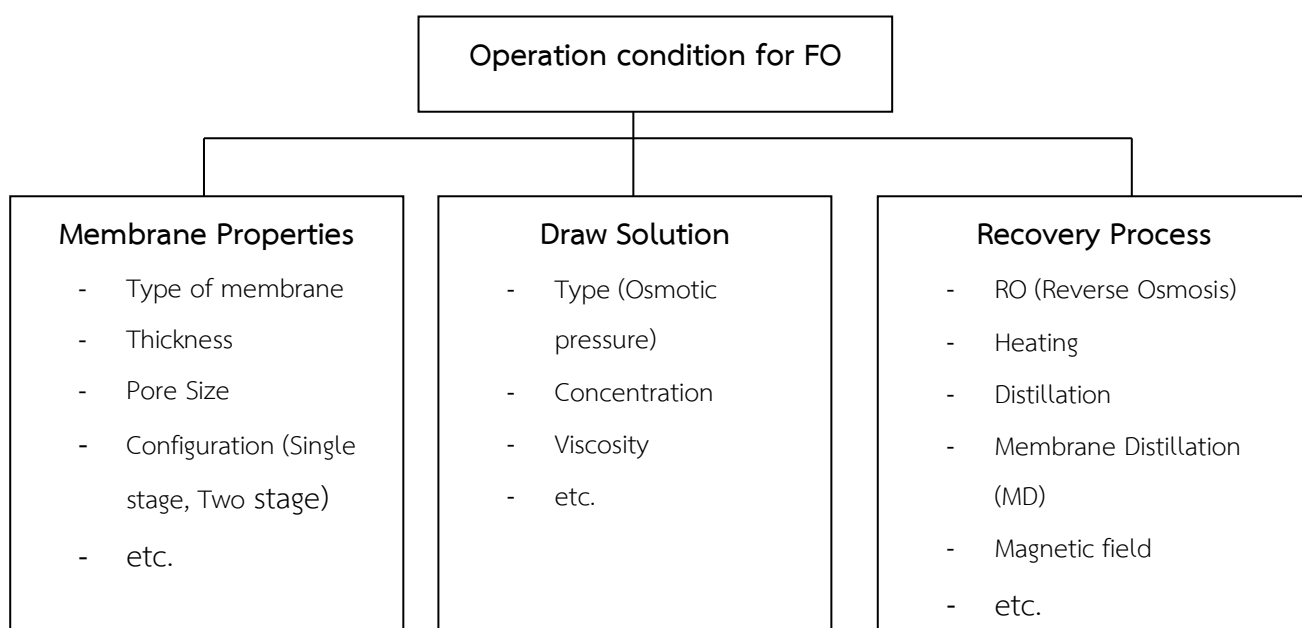
$\Delta P$  = ผลต่างความดันระหว่างเยื่อแผ่น (Pa)

โดยองค์ประกอบของระบบ แสดงดังรูปที่ 1.2



รูปที่ 1.2 ระบบฟอร์เวิร์ดออสโมซิส

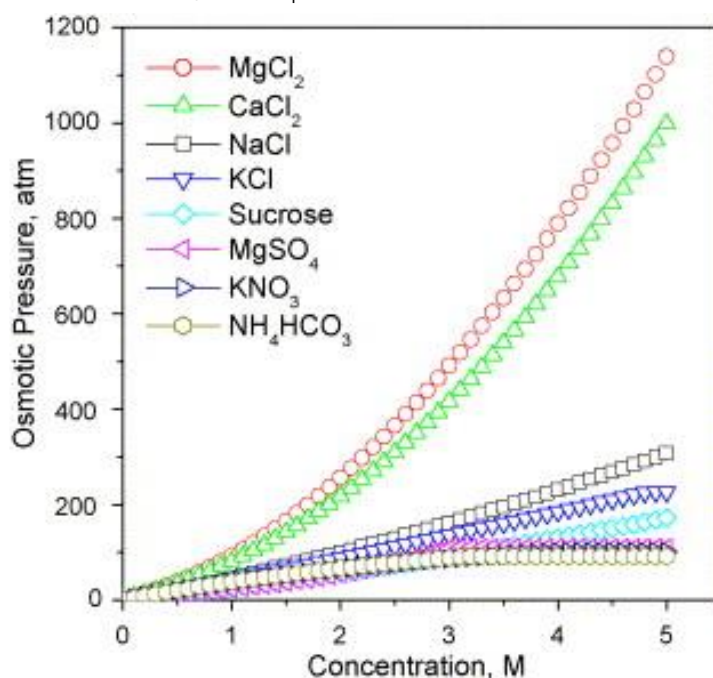
ปัจจัยที่สำคัญของระบบ FO ประกอบด้วยการทำงาน 3 ส่วนด้วยกัน ดังรูปที่ 1.3 และอธิบายเพิ่มเติมได้ดังนี้



รูปที่ 1.3 ปัจจัยหลักของการเดินระบบฟอร์เวิร์ดออสโมซิส

### 1.3.2 ทฤษฎี

การใช้สารกลุ่มเกลือพอลิเล็กโทรไลต์แทนกลุ่มเกลืออนินทรีย์ในการใช้เป็นสารตั้งในระบบฟอร์เวิร์ดออสโมซิส จะทำให้การอุดตันบริเวณบนพื้นผิวของเมมเบรนในบริเวณที่เกิด Internal concentration polarization (ICP) ลดลง ซึ่งทำให้เพิ่มประสิทธิภาพการทำงานของระบบอย่างไรก็ตามในงานวิจัยที่ผ่านมา [5] พบว่า การสังเคราะห์ที่ดีของสารกลุ่มนี้นั้น ควรให้มีขนาดโมเลกุลเล็ก อย่างไรก็ตามเมื่อเปรียบเทียบกับค่าแรงดันกับเกลืออนินทรีย์ดัง รูปที่ 1.4 พบว่าค่าออสโมติกของสารเกลืออนินทรีย์ของ  $MgCl_2$  และ  $CaCl_2$  มีค่าสูงกว่า  $NaCl$  จึงมีแนวคิดในการสังเคราะห์สารกลุ่มเกลือพอลิเล็กโทรไลต์ โดยศึกษาเงื่อนไขในการสังเคราะห์ที่ต่างกัน คือ pH และเวลาในการรีฟลักซ์ โดยคาดหวังคุณสมบัติเฉพาะของสารตั้ง คือ ค่าความดันออสโมติก และความสามารถในการคงตัว ที่ให้อายุการใช้งานของสารตั้งยาวนานขึ้นโดยไม่เปลี่ยนแปลงค่าแรงดันและสภาพในการละลาย เพื่อลดปัญหาการอุดตันและการรั่วซึมของเกลือ (Salt leakage) ในระบบได้



รูปที่ 1.4 ค่าแรงดันออสโมติกของเกลืออนินทรีย์แต่ละชนิดในแต่ละความเข้มข้น [3]

### 1.3.3 เมมเบรน (membrane)

เมมเบรนที่ใช้ในระบบมักให้ความชอบน้ำสูง ซึ่งพัฒนามาจาก Cellulose Acetate (CA) และ Cellulose tri-Acetate (CTA) ซึ่งปัจจุบันได้มีการศึกษาการปรับปรุงพื้นผิวมากยิ่งขึ้นด้วยวิธีต่างๆ เช่น พลาสมา, UV เป็นต้น [6] สามารถสรุปได้ดังตารางที่ 1.1

**ตารางที่ 1.1** สรุปการใช้เมมเบรนของงานวิจัยในกระบวนการฟอร์เวิร์ดออสโมซิส [7]

Membranes	Feed	Draw solution	Water flux (LMH)
CTA flat sheet membrane A, HTI.	DI water	1.0 M NaCl	16.8
CTA flat sheet membrane B, HTI.	DI water	1.0 M NaCl	12.4
CTA flat sheet membrane C, HTI.	DI water	1.0 M NaCl	6.6
CTA flat sheet membrane, HTI.	50 mM NaCl	4.0 M NaCl	27
Dual-layer (PBI-PES/PVP) NF hollow fiber membrane	DI water	5.0 M MgCl <sub>2</sub>	24.2
TS80 NF TFC membrane, TriSep	DI water	1.5 M MgSO <sub>4</sub>	11
TFC polyamide flat sheet membrane	DI water	1.5 M NaCl	18
TFC polyamide flat sheet membrane	0.59 M NaCl	2.0 M NaCl	11.8
CA Flat sheet, HTI	sucrose	2 M NaCl	17.22
CA Flat sheet, HTI	sucrose	4 M NaCl	18.11
CA Flat sheet, HTI	sucrose	4 M NaCl	23.88
CTA Flat-sheet, HTI	BSA	5.0M NaCl	25.2
CTA Flat-sheet, HTI	Oil & Gas waste	NaCl 50g/L	10

### 1.3.4 สารดึง (Draw Solution)

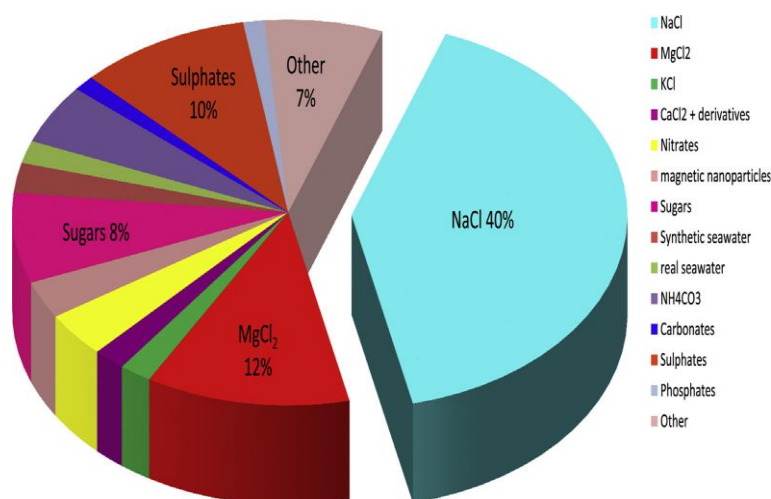
สารดึง คือสารละลายที่เป็นตัวเพิ่มความเข้มข้นให้กับระบบ ส่งผลให้เกิดความต่างของ แรงแดันออสโมติกทำให้เกิดการไหลของน้ำผ่านเมมเบรนในกระบวนการฟอร์เวิร์ดออสโมซิส โดยคุณสมบัติที่ดีของสารดึงมีดังต่อไปนี้ คือ ให้ค่าฟลักซ์ของน้ำสูง แรงแดันออสโมติกสูง ความสามารถในการละลายน้ำสูง สามารถนำกลับมาใช้ใหม่ได้ง่าย การรั่วซึมของเกลือต่ำและไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม

#### 1.3.4.1. ระบบฟื้นฟูสภาพ/นำกลับมาใช้ใหม่ของสารดึง (Draw solution recovery)

คือ ระบบที่ทำเข้มข้นหรือรักษาความเข้มข้นของสารดึงให้คงที่ ซึ่งนิยมใช้ กระบวนการแยกด้วยเมมเบรน เช่น Nanofiltration, Ultrafiltration เป็นต้น หรือการใช้ความร้อน และการกลั่น [8]

### 1.3.4.2 สารดึง (Draw Solution)

สารดึงเป็นองค์ประกอบที่สำคัญในกระบวนการฟอร์เวิร์ดออสโมซิส ซึ่งทำหน้าที่ในการขับเคลื่อนระบบ จากการศึกษางานวิจัยของ K. Lutchimiah และคณะ (2014) พบว่า NaCl มีการนำมาใช้มากที่สุดถึง 40 % เมื่อเปรียบเทียบกับชนิดอื่น ดังแสดงในรูปที่ 1.5 ซึ่งจากการศึกษาที่ผ่านมาสามารถแบ่งชนิดของสารเคมีที่นำมาทำเป็น สารดึง ได้หลายชนิด เช่น กลุ่มสารอินทรีย์ เช่น เกลือ กลุ่ม Highly soluble Zwitterionic substances เช่น Glycine กลุ่ม High charged compounds เช่น EDTA กลุ่มที่มีสารอินทรีย์สูง เช่น ปุ๋ย กลุ่ม Readily available Sources เช่น น้ำทะเล (Seawater), RO brine กลุ่ม Thermolytic solutes เช่น Ammonium bicarbonate กลุ่ม Engineered draw solutions เช่น Magnetic nanoparticles เป็นต้น โดยสารดึงที่ต่างชนิดกันจะส่งผลต่อประสิทธิภาพที่ต่างกันเนื่องจากแต่ละชนิดจะมีข้อดีและข้อเสียที่ต่างกัน โดยตารางเปรียบเทียบลักษณะของกลุ่มสารดึง แสดงดังตารางที่ 1.2



รูปที่ 1.5 สัดส่วนของสารที่นำมาใช้เป็นสารดึงในงานวิจัยที่ผ่านมา [8]

ตารางที่ 1.2 เปรียบเทียบลักษณะกลุ่มสารตั้ง

กลุ่มสารตั้ง	ตัวอย่าง	ข้อดี	ข้อเสีย	อ้างอิง
Inorganic substances	Salts, NaCl, MgCl <sub>2</sub> , KCl, NH <sub>4</sub> CO <sub>3</sub>	-ความสามารถในการละลายสูง -ต้นทุนต่ำ -ความดันออสโมติกสูง	-การรั่วไหลของเกลืออาจจะยับยั้งการย่อยสลายแบบไร้อากาศ -เกิดการอุดตัน มีกลิ่นเหม็น -เกิดการอุดตันบริเวณพื้นผิวด้าน support ของเมมเบรน -นำกลับมาใช้ใหม่ยาก	- Chung et al., 2012 [9] - A.Achilli et al.,2010 [10] - S. Phuntsho et al., 2011[11] -M. Maneechan et al., 2014 [12]
Highly soluble zwitterionic substances	Glycine	-อัตราการไหลสูง, การรั่วไหลต่ำ -ส่วนที่เกิดการรั่วไหลสามารถทำให้เกิดประโยชน์ทางชีววิทยาในภายหลัง โดยเป็นแหล่งกำเนิดพลังงาน	-อายุการใช้งานมีจำกัดเนื่องจากมีการย่อยสลาย	Lutchmiah et al., 2014
High charged compounds	EDTA	-อัตราการไหลของน้ำสูง -การไหลกลับลดลง -ไม่สิ้นเปลืองพลังงานในการนำกลับมาใช้ใหม่	-มีราคาแพงกว่าเกลือธรรมดา -ต้องควบคุมค่า pH -เป็นปัญหาทางสิ่งแวดล้อม	Cornelissen et al., 2013, Hau et al., 2014, Yuchun et al., 2012
Nutrient-riched substances	ปุ๋ย	-ได้จากปุ๋ยโดยตรง -ไม่จำเป็นต้องหาวิธีนำกลับมาใช้ใหม่	-มีข้อจำกัดของสมดุลออสโมติก -เป็นผลกระทบต่อธาตุอาหาร	Phuntsho et al., 2011, Phuntsho et al., 2012
Readily available sources	น้ำทะเล, RO Brine	-หาได้ง่าย	-เกิดการอุดตัน -น้ำทะเลจะทำให้ผลดีเฉพาะบริเวณพื้นที่ชายฝั่ง	Cath et al., 2005b, Cath et al., 2010, Logan and Elimelech, 2012
Thermolytic solutes	NH <sub>4</sub> HCO <sub>3</sub>	-ความสามารถในการละลายน้ำสูง -นำกลับมาใช้ใหม่โดยให้ความร้อน	-มีความเป็นพิษ -เกิดการสูญเสียเนื่องจากการแพร่กระจายสูง	McCutcheon et al., 2005, Qin et al., 2013,
Engineered draw solutions	อนุภาคแม่เหล็กนาโน	-ให้ความดันออสโมติกสูงในขณะที่ใช้ความเข้มข้นต่ำ -ไม่เกิดการรั่วไหล -Overcomes scaling and -ทำให้ตกผลึกใน MD	- เกิดการรวมตัวของแม่เหล็กระหว่างการแยก -ความถี่สูงทำให้คุณสมบัติแม่เหล็กลดลง -ความหนืดของสารละลายทำให้แรงขับเคลื่อนและอัตราการไหลลดลง	Ge et al., 2011, Ling et al., 2010
Polyelectrolyte draw solutions	Polyacrylic Salt	-ความสามารถในการละลายสูง -ความยืดหยุ่นในโครงสร้าง -ความดันออสโมติกสูง -อัตราการไหลสูง -การรั่วไหลน้อย	-มีความหนืดสูง -เกิดการรั่วไหลเล็กน้อย	Q.Ge et al., 2012 [5]

ที่มา : ดัดแปลงมา K. Lutchmiah et al., (2014) [8], M. Maneechan et al., 2014.[12] และ Q.Ge et al., 2012 [5]

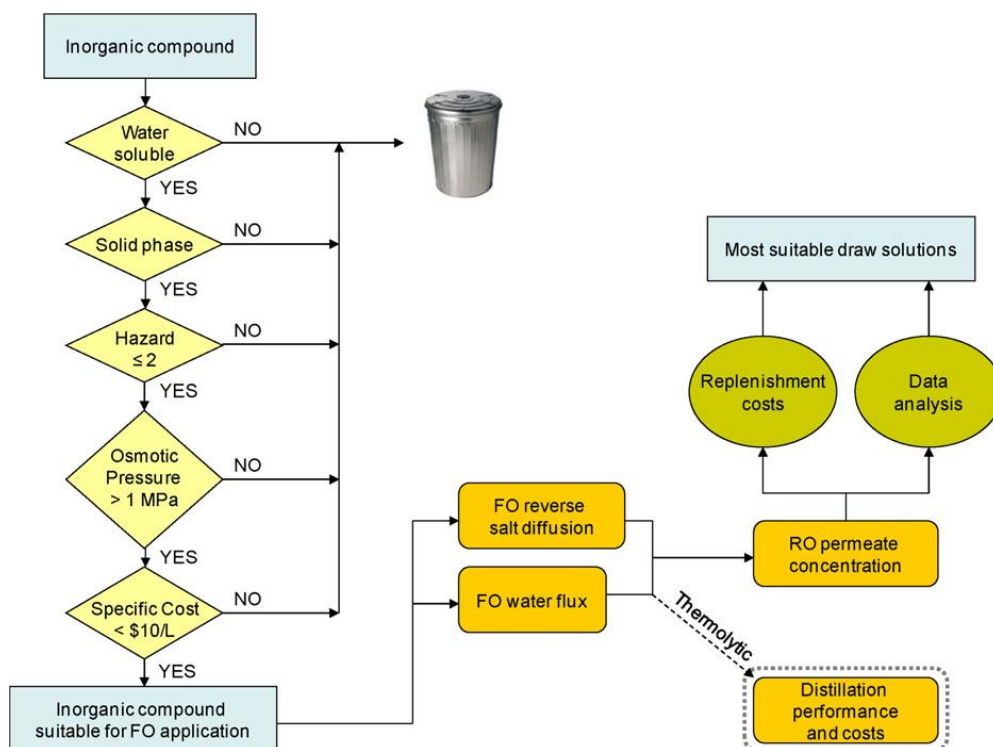


จากตารางจะพบว่า ในแต่ละชนิดของสารตั้ง จะมีข้อดีที่ใกล้เคียงกัน คือ มีความสามารถในการละลายสูง ให้อัตราการไหลสูง (high flux) มีค่าแรงดันออสโมติกสูง เกิดการรั่วไหลน้อย และสามารถนำกลับมาใช้ใหม่โดยใช้พลังงานต่ำ เป็นต้น ซึ่งเป็นคุณสมบัติของสารกลุ่ม สารตั้งต้นอนินทรีย์ , Highly soluble switterionic, High charged compound, Nuyrien-riched substances, Readily available sources, Thermolytic solute, Engineered draw solutions

สารที่กล่าวมาทั้งหมดในข้างต้นส่งผลดีต่อประสิทธิภาพของระบบฟอร์เวิร์ดออสโมซิส แต่อย่างไรก็ตาม ยังพบข้อเสียที่กำลังเป็นปัญหาอยู่ในปัจจุบัน คือ ในกลุ่มของสารตั้งต้นอนินทรีย์ พบว่ามี การรั่วไหลของเกลือและเกิดการอุดตันในบริเวณ support layer และในกลุ่มของ Thermolytic solute พบว่า มีความเป็นพิษและเกิดการสูญเสียจากการแพร่กระจายสูง และในกลุ่มของ Engineered draw solutions พบว่า เกิดการรวมตัวในระหว่างการแยกด้วยแม่เหล็ก, มีความหนืดส่งผลให้แรงขับเคลื่อน และอัตราการไหลลดลง มีความถี่เหนือแสงทำให้ลดคุณสมบัติทางแม่เหล็กของอนุภาค เป็นต้น

โดยเกณฑ์ที่พิจารณาถึงทางเลือกของสารตั้งต้นเป็นไปตามเงื่อนไขของ A. Achilli *et al.*, 2010 [12] แสดงดังรูปที่ 1.6 คือ

1. มีความสามารถในการละลายน้ำสูง
2. ควรมีสถานะเป็นของแข็งที่อุณหภูมิห้อง
3. ไม่มีความเป็นพิษ
4. ได้ค่าแรงดันออสโมติกมากกว่า 100 บาร์
5. ราคาของสารไม่ควรเกิน 3000 บาทต่อลิตร (10 USD/L)
6. ได้ค่าฟลักซ์สูงกว่าค่า CTA membrane ของ Hydration Technology Innovations (HTI)
7. ไม่เกิดการรั่วซึมของเกลือหรือค่าผันกลับของเกลือ (Reverse Salt Flux) ต่ำมาก
8. ไม่เกิดการสูญเสียค่าความเข้มข้นของสารตั้งต้นหลังจากผ่านกระบวนการดึงน้ำออก (สภาพความคงตัวของค่าแรงดันออสโมติกหรือเสถียรภาพของสารตั้ง)



รูปที่ 1.6 ตัวอย่างเกณฑ์การเลือกสารดึง [10]

#### 1.4 การเกิดการอุดตันในเมมเบรน (Concentration polarization (CP) and fouling)

ปรากฏการณ์คอนเซนเตรชันโพลาไรเซชันและฟาวลิง เป็นข้อจำกัดของกระบวนการแยกด้วยเมมเบรน ซึ่งจะส่งผลให้ค่าฟลักซ์ลดลง และทำให้สมรรถนะของกระบวนการลดลงด้วย ซึ่ง CP เป็นปรากฏการณ์การสะสมของตัวถูกละลายบริเวณพื้นผิวของเมมเบรน โดยปรากฏการณ์การเกิด CP ที่เกิดขึ้นในกระบวนการฟอรวีดออสโมซิส จะเกิดขึ้นได้ 2 ลักษณะ คือ เอ็กซ์เทอร์นอลคอนเซนเตรชันโพลาไรเซชัน (External concentration polarization; ECP) และ อินเทอร์นอลคอนเซนเตรชันโพลาไรเซชัน (Internal concentration polarization; ICP)

##### 1.4.1 External concentration polarization (ECP)

ปรากฏการณ์การเกิด ECP จะเกิดบริเวณบนพื้นผิวหน้าของเมมเบรน ด้าน selective layer ซึ่งจะเกิดตรงข้ามกับการป้อนสารจากบริเวณที่มีความเข้มข้นมากกว่า (Draw solution) โดย Lee และคณะ [14] ได้ศึกษากลไกการลดลงของฟลักซ์ในระบบ FO พบว่า การสะสมที่บริเวณพื้นผิวของสารละลายและความดันออสโมติกมีแนวโน้มลดลงเมื่อการแพร่กลับของเกลือจากบริเวณที่มีความเข้มข้นมาก (Draw solution) ที่เพิ่มมากขึ้น โดยได้ทดลองกับ alginate, humic

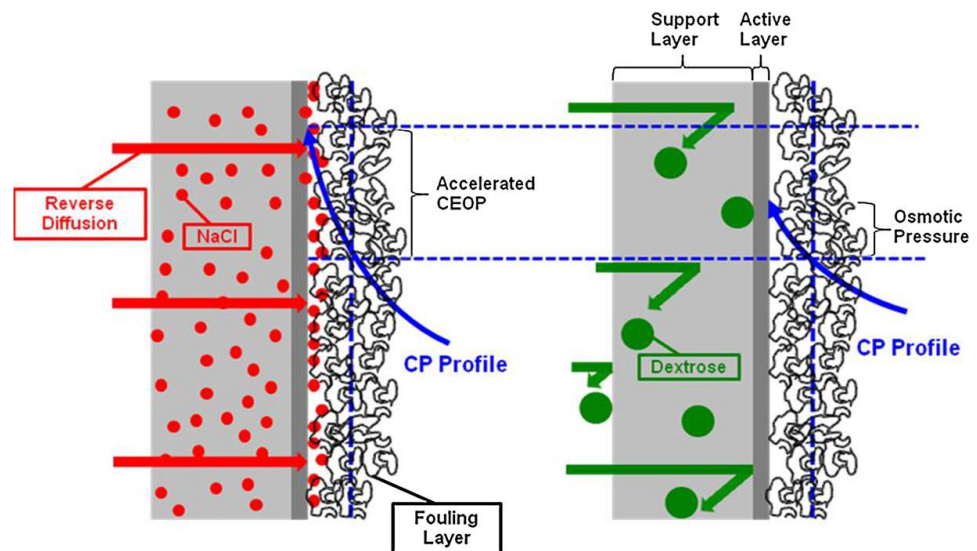
acid และ BSA ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการเกิด ECP เป็นส่วนหนึ่งในการเกิดแรงดันออสโมติก โดยการเกิด ECP สามารถลดได้โดยการเพิ่มอัตราการไหลของสารละลายที่เหมาะสม

#### 1.4.2 Internal concentration polarization (ICP)

เมื่อป้อนความเข้มข้นของสารละลาย (สารตั้ง) มายังบริเวณ support layer เมมเบรน ปรากฏการณ์การเกิด ICP จะเกิดขึ้นบริเวณด้าน support layer โดยน้ำจะแพร่ผ่านจากบริเวณที่มีความเข้มข้นต่ำ (feed solution) ไปยังบริเวณที่มีความเข้มข้นสูง (สารตั้ง) การทำให้เกิด ICP ลดลงด้วยเงื่อนไขต่างๆ เช่น การเพิ่มอัตราการไหล ไม่สามารถที่จะทำให้ลดการเกิด ICP ได้ ในปัจจุบัน ได้มีการปรับปรุงวัสดุของเมมเบรนเพื่อใช้ในการเป็นตัว support layer เพื่อใช้ในขนาด

O.A. Bamaga et al. [13] ศึกษาและคำนวณค่าแรงดันออสโมติกในระบบ FO เพื่อใช้ในออกแบบที่เหมาะสมของระบบผสม FO-RO ในการผลิตน้ำบริสุทธิ์จากทะเล พบว่าค่าความต่างของความเข้มข้นที่ 15 g/L และ 30 g/L ของน้ำทะเล ระบบใช้แรงดันขับเคลื่อนที่ 1.1 kJ/L and 2.2 kJ/L ตามลำดับ และรูปแบบที่เหมาะสมในการออกแบบ คือ รูปแบบ Plate and Frame ซึ่งทำงานได้ง่ายไม่ซับซ้อน

S. Lee et al. [14] ทำการศึกษาพฤติกรรมการเกิดฟาวลิงของระบบ FO และ RO ด้วยสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์และ BSA โดยการทดสอบแปรผันตามเงื่อนไขการเดินระบบของภาวะศาสตร์และลักษณะของสารป้อน พบว่า FO เกิดฟาวลิงแบบ cake layer – Cake enhanced osmotic pressure (CEOP) เนื่องจากการสะสมตัวของเกลือจากสารตั้งทำให้สูญเสียค่าฟลักซ์และค่าความดันลด และการเกิดฟาวลิงจะแปรเปลี่ยนตามชนิดของสารตั้งขนาดของสารคอลลอยด์ และชนิดของสารอินทรีย์ ดังรูปที่ 1.7 ซึ่งการเกิดฟาวลิงในระบบมักเกิดจากปรากฏการณ์ ICP: Internal Polarization Concentration เป็นหลัก [1]

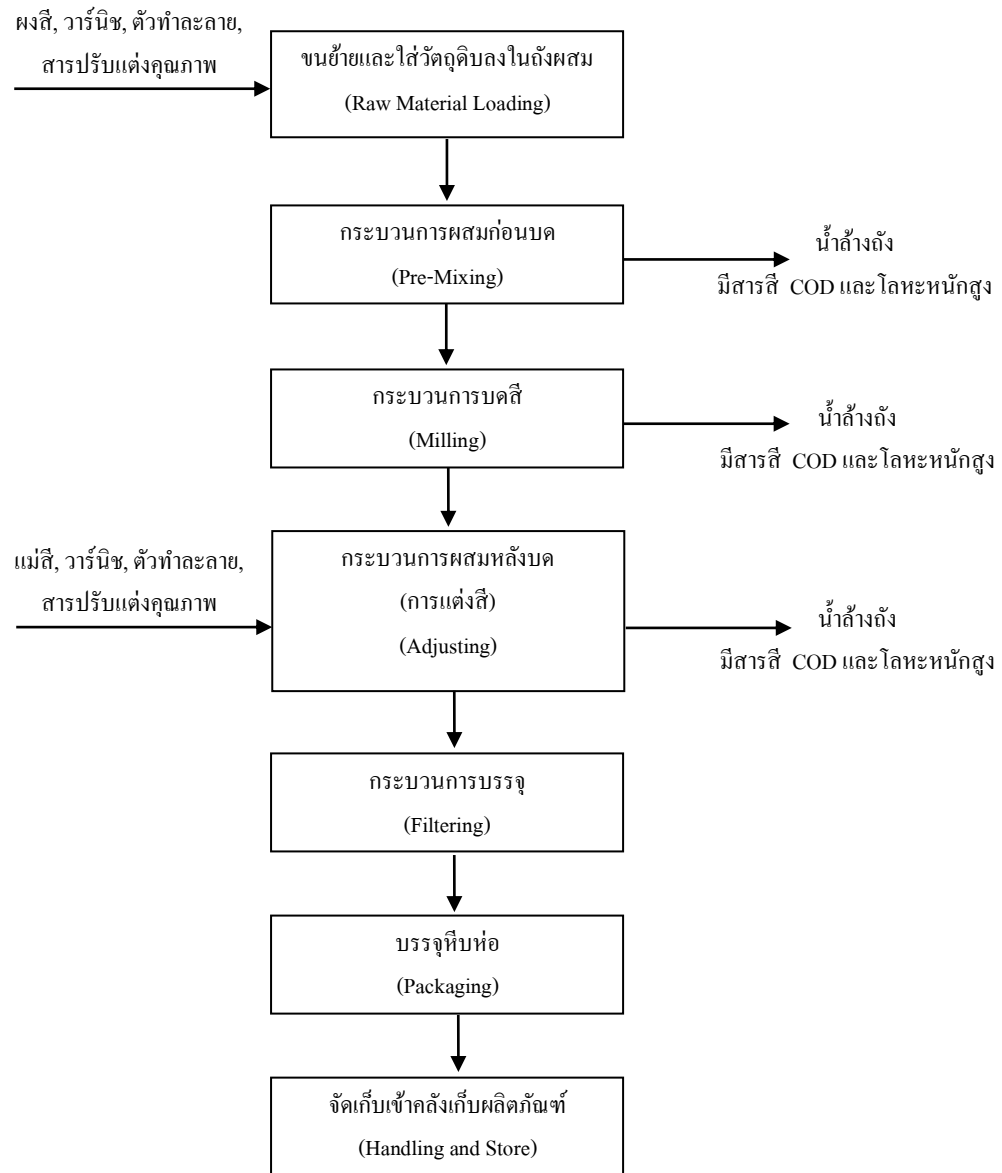


รูปที่ 1.7 กลไกการเกิดฟาวลิงคิในระบบ FO ที่ใช้ สารตั้ง ต่างกัน [15]

B. Gu et al. [15] ศึกษากลไกการทำงานและการเกิดฟาวลิงคิ ของ Plate-and-frame module and spiral-wound module โดยอธิบายด้วยสมการทางคณิตศาสตร์ที่ประกอบด้วยสมการสมดุลมวล สมการ permeate flux model และ สมการ concentration polarization equations พบว่า โมดูลทั้งสองรูปแบบเกิดการอุดตันด้วยปรากฏการณ์ ICP เป็นหลัก ซึ่งการเพิ่มความเข้มข้นของสารตั้งจะช่วยลดการเกิดปรากฏการณ์ ECP: External concentration polarization

### 1.5 กระบวนการผลิตหมักพิมพ์และลักษณะน้ำเสีย

โรงงานผลิตหมักพิมพ์มีขั้นตอนการทำงาน แสดงดังรูปที่ 1.8



รูปที่ 1.8 ขั้นตอนการทำงาน

(ข้อมูลจาก บริษัท ซี. เอ็ม. เค. อีโวกเทค จำกัด)

โดยมีลักษณะน้ำเสียที่มีความเข้มข้นของ COD ระหว่าง 646-79800 mg/L, BOD 210-1,300 mg/L และค่าสีอยู่ที่ประมาณ 1000 Hazen ดังแสดงในตารางที่ 1.3

ตารางที่ 1.3 เปรียบเทียบลักษณะน้ำเสียของหมักพิมพ์

Parameter	Q.Zu-min <i>et al.</i> , 2009 [16]	A Mete <i>et al.</i> , 2004 [17]	Y.Qingxiang <i>et al.</i> , 2012 [18]
COD (mg/L)	79,800	-	646-5,056
BOD <sub>5</sub> (mg/L)	-	-	210-1,300
Color (Hazen)	1,000	-	-
SS (mg/L)	4,900	-	387-980
Petroleum (mg/L)	1,000	-	-
Temperature (°C)	45	-	22-45
pH	13	5.0 - 7.8	8-12
TP (mg/L)	-	-	1.2-11.1
TN (mg/L)	-	-	6.3-28.8
NH <sub>4</sub> -N (mg/L)			5.2-9.9
TC (mg/L)	-	147.5 - 1,094.0	-
TOC (mg/L)	-	134.4 - 1,052.9	-
NTU	-	33.0 - 3,980	-

โดยวิธีการบำบัดน้ำเสียของโรงงานหมักพิมพ์ทั่วไปมีการศึกษาการบำบัดด้วยวิธีทางเคมี เช่น การตกตะกอนเคมี การใช้กระบวนการเฟ้นต้นร่วมกับโคแอกกูเลชัน [19] กระบวนการโอโซนชัน ร่วมกับการลอยตะกอนด้วยหลักการละลายของอากาศ [20] หรือกระบวนการกายภาพเคมี ร่วมกับชีวภาพ เช่น การดูดซับร่วมกับระบบตะกอนเร่ง [2] โดยมีโรงพิมพ์สมุยอักษร เผยแพร่

เทคโนโลยีในการบำบัดด้วยกระบวนการตกตะกอนเคมี การกรองด้วยผงถ่านกัมมันต์และการใช้น้ำ  
อีเอ็มช่วยปรับสภาพน้ำทิ้ง [21] อย่างไรก็ตาม เทคโนโลยีในการบำบัดขึ้นกับปัจจัยหลายด้านในการ  
ตัดสินใจดำเนินการ สำหรับโรงงานหมักพิมพ์ของบริษัทฯในปัจจุบันได้ดำเนินการโดยการ  
ตกตะกอนเคมีร่วมกับการดูดซับด้วยผงถ่าน ร่วมกับระบบตะกอนเร่ง และระบบปริเวียร์สออสโมซิส  
(ข้อมูลจาก บริษัท ซี. เอ็ม. เค. อีโวลูท จำกัด)

## 2. วัสดุอุปกรณ์และวิธีการทดลอง

### 2.1 วัสดุ

อะคลิลิกแอซิด (AAc, purity 99%, 200 ppm monomethyl ether hydroquinone as inhibitor) LobaChemie, Mumbai, India. เบนโซอิลเปอร์ออกไซด์ (98%, humidified with 25% of H<sub>2</sub>O PS) Panreac Quimica S.L.U., Spain. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH, purity 99%) Merk, Germany. โพแทสเซียม ไฮดรอกไซด์ (KOH, purity 85 %) Ajax Finechem. สารลดแรงตึงผิว (Triton™ X-114, Sigma-Aldrich)

### 2.2 อุปกรณ์

เครื่องตรวจวัดการนำไฟฟ้า (Conductivity Meter, WTW, LF318 Germany), เครื่องพีเอช Cyber scan PC300 ( Eutech Instrument, Singapore) และเครื่องวิเคราะห์ความหนืดแบบ Capillary (Scotth, 531-10)

### 2.3 วิธีการดำเนินการ

#### 2.3.1 ศึกษาคุณสมบัติน้ำเสีย

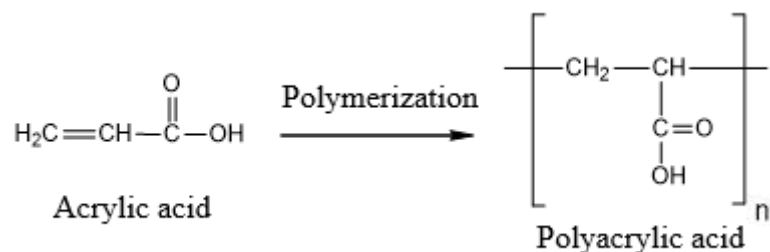
ศึกษาวิเคราะห์น้ำเสียซึ่งประกอบด้วยค่า pH, SS, COD, BOD, TDS, Conductivity, color และโลหะหนัก (As, Pb, Hg) ซึ่งเป็นค่ากำหนดอ้างอิงตามประกาศคุณภาพน้ำทิ้งจากกรมโรงงานอุตสาหกรรม พ.ศ. 2535 โดยวิธีการวิเคราะห์เป็นไปตาม Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, AWWA and WEF, 2012) โดยใช้เป็นค่าเบื้องต้นในการออกแบบระบบและหาค่าความดันออสโมติกในการเดินระบบให้เป็นไปตามสมการ (1) และเตรียมระบบ Pre-treatment ที่เหมาะสมก่อนเข้าระบบฟอว์เวิร์ดออสโมซิส

#### 2.3.2 สังเคราะห์ Polyacrylic acid

การสังเคราะห์ Polyacrylic acid โดยใช้สารตั้งต้นเป็น Acrylic acid ปริมาตร 15 มิลลิลิตร ( 0.52 mol ) ใช้ Toluene เป็นตัวทำละลายอินทรีย์เพื่อช่วยในการระบายความร้อน และลดความหนืดของสารละลายในขณะทำปฏิกิริยา และใช้สารละลาย Benzoyl peroxide เป็นตัวเริ่มปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 110 องศา [5] มีขั้นตอนในการสังเคราะห์โดย นำสารละลาย Acrylic acid monomer ปริมาตร 15 มิลลิลิตร ผสมกับตัวทำละลาย Toluene ปริมาตร 150 มิลลิลิตร ในปิกเกอร์ นำสารละลายที่ได้บรรจุลงในขวดก้นกลมขนาด 250 มิลลิลิตร และหยดสารละลาย Benzoyl peroxide (เข้มข้น 4%) ปริมาตร 15 มิลลิลิตร พร้อมทำการ Reflux ที่อุณหภูมิ 110 องศา เป็นเวลา 90 นาที เกิดปฏิกิริยา polymerization แบบลูกโซ่ (chain



addition polymerization) [6-9,16] ทำให้เกิดเป็นโมเลกุลพอลิเมอร์ มีลักษณะทางกายภาพคือ เป็นของแข็งสีขาวเหลืองอยู่ในสารละลายแล้วนำไปกรองด้วยกระดาษกรอง และอบแห้งที่อุณหภูมิ 100 องศา ได้ของแข็งสีขาวเหลือง น้ำหนัก 15.2781 กรัม มีค่าผลลิตร้อยละ (% yield) เท่ากับร้อยละ 40.77 หลังจากนั้นทำการวิเคราะห์หาคณะลักษณะเฉพาะเพื่อยืนยันยืนยันความเป็นพอลิเมอร์ โดยปฏิกิริยาการสังเคราะห์สารแสดงในรูปที่ 2.1

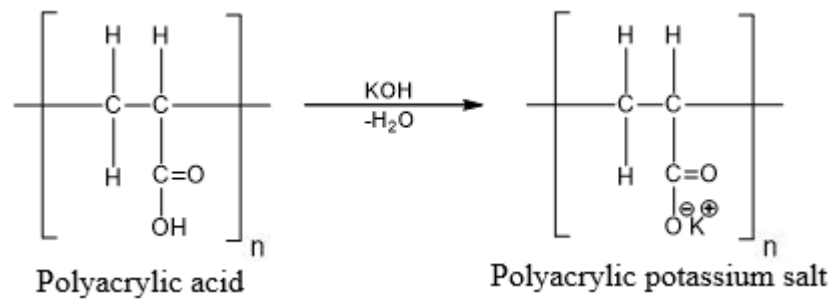


รูปที่ 2.1 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ Polyacrylic acid

### 2.3.3 สังเคราะห์ Polyacrylic potassium salt (PAA-K) และ Polyacrylic sodium salt (PAA-Na)

#### 2.3.3.1 สังเคราะห์ Polyacrylic potassium salt (PAA-K)

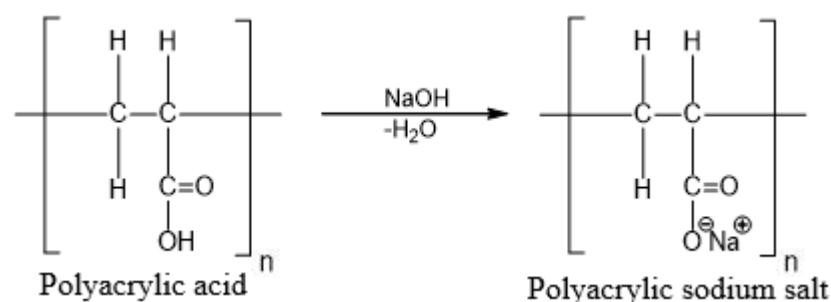
การสังเคราะห์ Polyacrylic potassium salt (PAA-K) โดยใช้สารตั้งต้นเป็น Polyacrylic acid ที่ได้จากการสังเคราะห์ในข้อ 2.3.2 ทำหน้าที่เป็นไอออนลบ (Anion) ในปฏิกิริยา ใช้เบสแก่ชนิด Potassium hydroxide (KOH) ทำหน้าที่เป็นไอออนบวก (Cation) ในปฏิกิริยา และใช้ Ethanol (EtOH) เป็นตัวทำละลาย มีขั้นตอนในการสังเคราะห์โดยนำ Potassium hydroxide (KOH) น้ำหนัก 5.1 กรัม ละลายด้วย EtOH 100 มิลลิลิตร แล้วบรรจุสารละลายลงในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร เติม Polyacrylic acid น้ำหนัก 10 กรัม ลงในบีกเกอร์ข้างต้น แล้วนำสารละลายไปกวน ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที [6-9] เกิดผลิตภัณฑ์ที่มีลักษณะทางกายภาพเป็นของแข็งลักษณะเป็นตะกอนสีขาวแขวนลอยอยู่ในสารละลาย โดยปฏิกิริยาการสังเคราะห์สารแสดงในรูปที่ 2.2 นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปกรองด้วยกระดาษกรองได้ผลิตภัณฑ์หนัก 5.29 กรัม มีค่าผลลิตร้อยละ (% yield) เท่ากับร้อยละ 52.90 และนำสารไปวิเคราะห์หาคณะลักษณะเฉพาะต่อไป



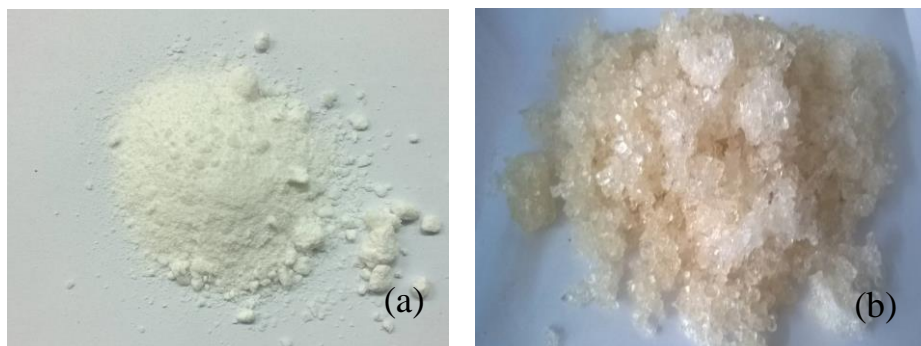
รูปที่ 2.2 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ Polyacrylic potassium salt (PAA-K)

### 2.3.3.2 สังเคราะห์ Polyacrylic sodium salt (PAA-Na)

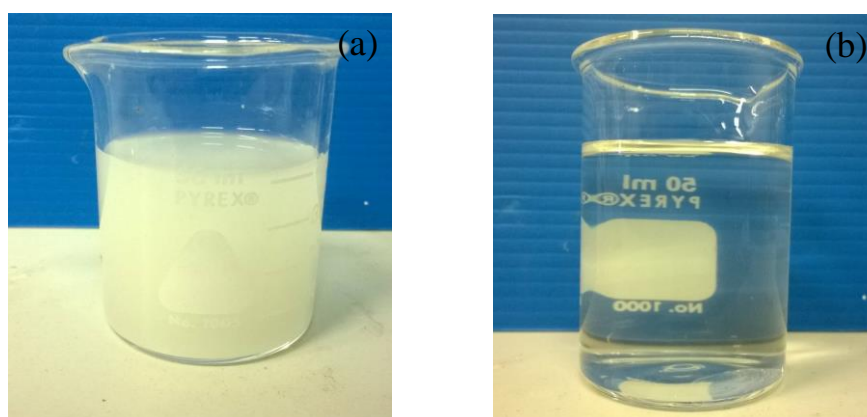
สังเคราะห์ Polyacrylic sodium salt (PAA-Na) โดยใช้สารตั้งต้นเป็น Polyacrylic acid ที่ได้จากการสังเคราะห์ในข้อ 2.3.2 ทำหน้าที่เป็นไอออนลบ (Anion) ในปฏิกิริยา ใช้เบสแก่ชนิด Sodium hydroxide (NaOH) ทำหน้าที่เป็นไอออนบวก (Cation) ในปฏิกิริยา และใช้ Ethanol (EtOH) เป็นตัวทำละลาย มีขั้นตอนในการสังเคราะห์โดยนำ Sodium hydroxide (NaOH) น้ำหนัก 3.56 กรัม ละลายด้วย EtOH 100 มิลลิลิตร แล้วบรรจุสารละลายลงในบีกเกอร์ขนาด 250 มิลลิลิตร เติม Polyacrylic acid น้ำหนัก 10 กรัม แล้วนำสารละลายไป กวน ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 30 นาที [6-9]เกิดผลิตภัณฑ์มีลักษณะทางกายภาพเป็นของแข็งลักษณะเป็นตะกอนสีขาวแขวนลอยอยู่ในสารละลาย นำผลิตภัณฑ์ที่ได้ไปกรองด้วยกระดาษกรองได้ผลิตภัณฑ์หนัก 4.58 กรัม มีค่าผลผลิตร้อยละ (%yield) เท่ากับ 45.80 % โดยปฏิกิริยาการสังเคราะห์สารแสดงในรูปที่ 2.2 จากนั้นนำสารไปวิเคราะห์หาคุณลักษณะเฉพาะต่อไป โดยผลิตภัณฑ์ที่ได้จากสารสังเคราะห์จะมีลักษณะเป็นผงสีขาว ดังแสดงในรูปที่ 2.4 นอกจากนี้เมื่อนำสารสังเคราะห์ไปละลายในน้ำพบว่าของเหลวเป็นลักษณะสีขาวขุ่น ดังแสดงในรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.3 ปฏิกิริยาการสังเคราะห์ Polyacrylic sodium salt (PAA-Na)



รูปที่ 2.4 ลักษณะกายภาพของสารสังเคราะห์ PAA-Na (a) สังเคราะห์จากการทดลอง และ (b) เชิงพาณิชย์



รูปที่ 2.5 การละลายด้วยน้ำกลั่น PAA-Na (a) สารสังเคราะห์จากการทดลอง (b) สารเชิงพาณิชย์

#### 2.4 วิเคราะห์คุณลักษณะเฉพาะ (Characteristics)

โดยนำ Acrylic acid monomer และสารที่สังเคราะห์ได้ในข้อ 2.3.2 และ 2.4 ไปวิเคราะห์ ละลายด้วยน้ำกลั่น จากนั้นเติมสารละลายลดแรงตึงผิว (surfactant) ปริมาตร 120 มิลลิกรัมต่อลิตร จากนั้นกวนสารละลายเป็นเวลา 30 นาที ก่อนนำไปคุณลักษณะเฉพาะ เพื่อยืนยันชนิดของสารที่เกิดขึ้น โดยใช้เทคนิค Fourier Transform Infrared Spectrometer (FT-IR) เพื่อศึกษาหมู่ฟังก์ชันของสาร และใช้เทคนิค Liquid Chromatography Mass Spectrometer (LC-MS) เพื่อศึกษามวลโมเลกุล และหาค่า Osmolality โดยใช้ Osmometer เพื่อวิเคราะห์คุณสมบัติทางด้านฟิสิกส์ของสารซึ่งมีผลในการสร้างแรงดันออสโมติกในระบบพอร์เวิร์ดออสโมซิส

## 2.5 ทดสอบประสิทธิภาพการซึมผ่านของน้ำผ่านเมมเบรน

ตัดเมมเบรนขนาด  $5 \times 10$  เซนติเมตร นำไปแช่ในน้ำกลั่นเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำเมมเบรนจัดลงในชุดอุปกรณ์การทดลองในระบบ RO โดยใช้ น้ำกลั่นเป็นสารป้อน จากนั้นให้ความดันอยู่ในช่วงระหว่าง 1-5 บาร์ เก็บสารละลายอย่างเพอมีเอท (permeate) ทุกๆ 5 นาที แต่ละความดัน วัดปริมาตรของเพอมีเอทด้วยเครื่องชั่ง จากนั้นนำไปคำนวณค่าฟลักซ์ โดยใช้สมการ

$$J_w = \frac{\Delta \text{ weight}}{\text{water density} \times \text{effective membrane area} \times \Delta \text{ time}} \quad (2.1)$$

นำเมมเบรนจัดลงในระบบการทดสอบระบบ RO โดยใช้สารละลายเกลือ ความเข้มข้น 10 mM เป็นสารป้อน โดยให้ความดันอยู่ในช่วง 1-5 บาร์ เก็บสารละลายตัวอย่างทุกๆ 5 นาที แต่ละความดัน จากนั้นนำปริมาตรของของเพอมีเอท ทดสอบค่าการกักกันเกลือโดยใช้ ค่าการนำไฟฟ้า จากนั้นนำไปคำนวณ ค่าการกักกันแสดงถึงเปอร์เซ็นต์ความสามารถการกักกันตัวถูกละลาย สามารถคำนวณได้จากสมการ (2.2)

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad (2.2)$$

เมื่อ

R = สัมประสิทธิ์การกักกัน

$C_p$  = ความเข้มข้นเพอมีเอท

$C_f$  = ความเข้มข้นรีเทนเนท

## 2.6 ศึกษาความสามารถของสารตั้งในระบบฟอร์เวิร์ดออสโมซิสด้วยน้ำกลั่น

ระบบทดลอง ดำเนินการด้วยเซลล์โมดูลเมมเบรนมีขนาดยาว 15 เซนติเมตร กว้าง 5 เซนติเมตร และลึก 0.3 เซนติเมตร ทำจากสแตนเลสหนา 3 มิลลิเมตร และแผ่นเมมเบรนเป็น Thin film composite (TFC) จัดซื้อจากบริษัท HTI สหรัฐอเมริกา ตัวอย่างของโมดูลฟอร์เวิร์ดออสโมซิสแสดงดังรูปที่ 2.6 โมดูลอัลตราฟิวเตรชันและไดอะแกรมระบบของฟอร์เวิร์ดออสโมซิสแสดงในรูปที่ 2.7 และ 2.8 ตามลำดับ โดยใช้ระบบ Ultrafiltration (UF) ทำมาจากเซรามิกส์ มีขนาดรูพรุนเท่ากับ 0.05 ไมโครเมตร โดยให้ความดันแก่ระบบเท่ากับ 0.5 บาร์เป็นหน่วยปฏิบัติการที่ใช้การทำเข้มข้นสารตั้งเพื่อนำกลับมาใช้ใหม่ โดยความคงตัวของความดันออสโมติก โดยการทำการวัดแรงดันออสโมติกด้วยเครื่องวัดสภาพการนำไฟฟ้า (Conductivity Meter)

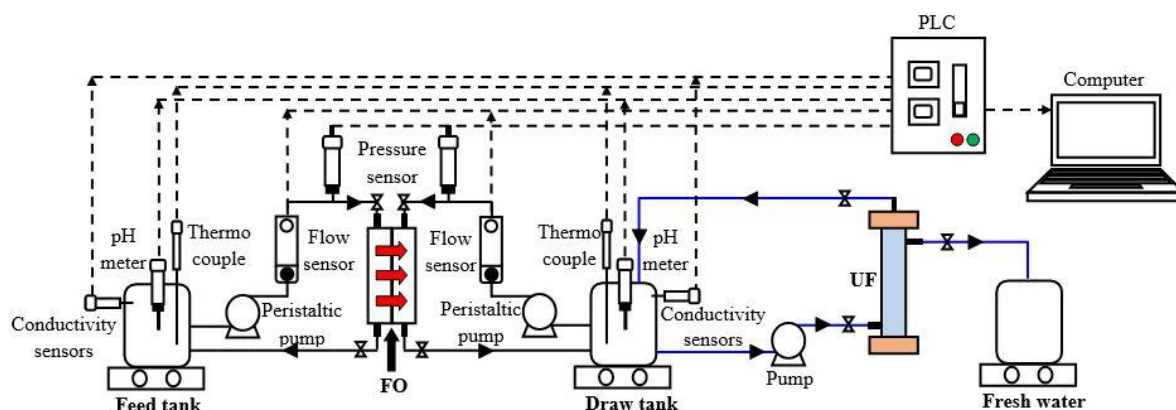
การทดสอบ นำสารตั้งที่เลือกจากขั้นตอนที่ 2.4 ที่เหมาะสมที่สุดที่ได้จากการทดลอง ได้แก่ สารสังเคราะห์ PAA-Na ความเข้มข้น 0.72 กรัมต่อมิลลิลิตร มาใช้ในการเดินระบบด้วยน้ำกลั่น และเติมสารลดแรงตึงผิวปริมาตร 0.026 %w/v และเปรียบเทียบกับการใช้ NaCl ความเข้มข้น 2 โมลลาร์ เป็นสารตั้งควบคุม ด้วยการแบบไหลแบบ Co-current ที่อัตราการไหล 0.2 เซนติเมตรต่อวินาที หรือ 100 มิลลิลิตรต่อนาที ของสารละลายด้านสารป้อนและสารตั้งตามลำดับ โดยประสิทธิภาพของระบบสามารถหาได้จากค่า Water flux, Salt leakage, Percent flux recovery ( $U/J_0$ ), และ Number of recovery cycle ที่สารตั้งยังคงสภาพความคงตัวของค่าแรงดันออสโมติกได้



รูปที่ 2.6 โมดูลของระบบฟอร์เวดออสโมซิส



รูปที่ 2.7 โมดูลระบบอัลตราฟิลเตรชัน

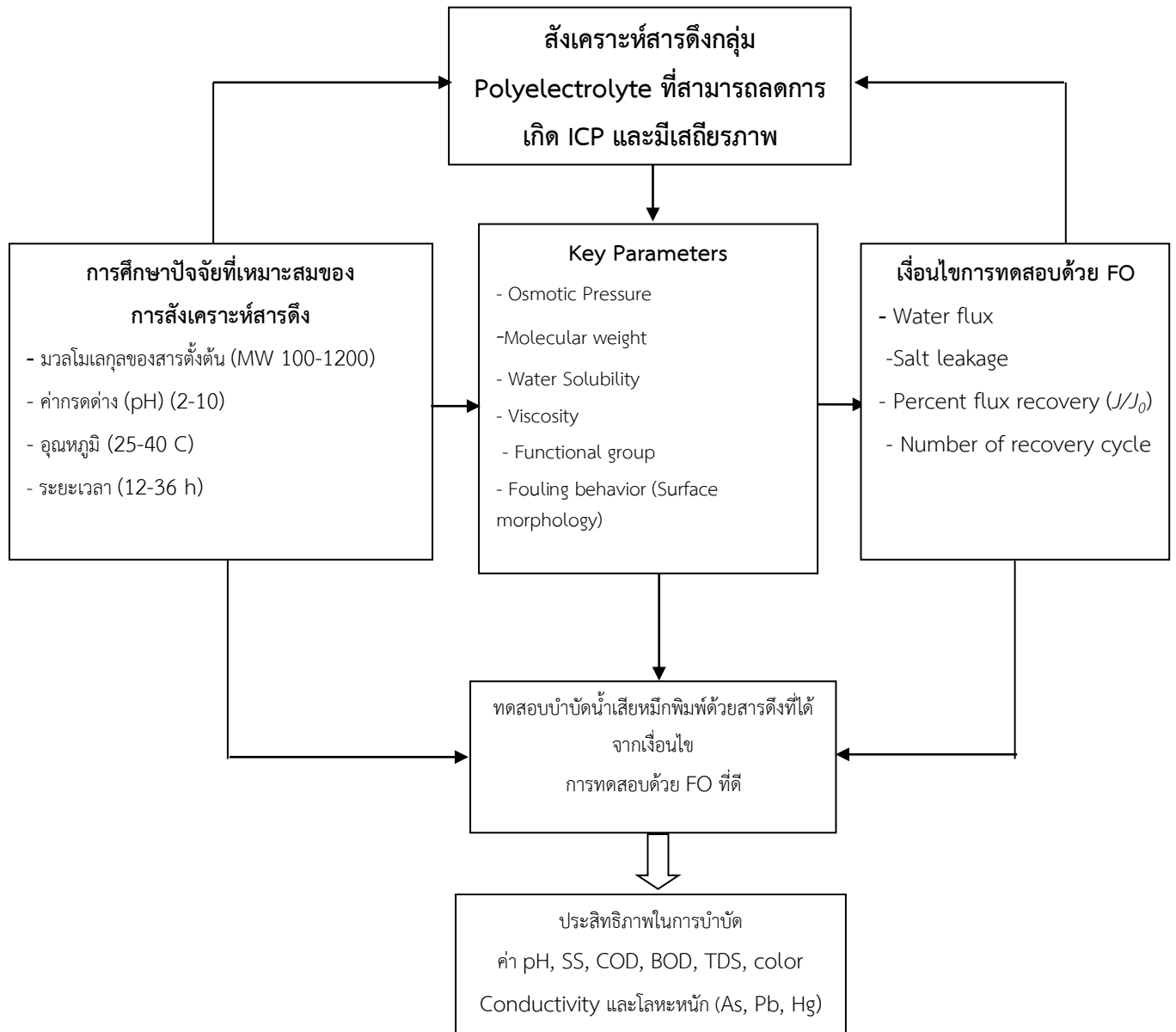


รูปที่ 2.8 ไดอะแกรมของระบบที่ใช้ในการทดลอง

## 2.7 ทดสอบการบำบัดน้ำเสียโรงงานสีและหมักพิมพ์

เลือกสารตั้งที่ดีที่สุดที่สุดในขั้นตอนที่ 2.6 มาดำเนินการระบบฟอร์เวิร์ดออสโมซิสด้วยน้ำเสียจริงจาก บริษัท ซี. เอ็ม. เค. อีโคโนเทค จำกัด เพื่อเปรียบเทียบประสิทธิภาพและการใช้พลังงานของระบบ กับระบบปัจจุบันที่ดำเนินการด้วยระบบรีเวิร์สออสโมซิส (RO) โดยพิจารณาจากค่าฟลักซ์ที่ได้ และลักษณะของการอุดตัน (Fouling behavior)

การวิเคราะห์คุณภาพน้ำทิ้งด้วยพารามิเตอร์ ดังนี้ pH, SS, COD, BOD, TDS, Conductivity, color และโลหะหนัก (As, Pb, Hg) ซึ่งเป็นค่ากำหนดอ้างอิงตามประกาศคุณภาพน้ำทิ้งจากกรมโรงงานอุตสาหกรรม พ.ศ. 2535 โดยวิธีการวิเคราะห์เป็นไปตาม Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (APHA, AWWA and WEF, 2012) [22 ]



รูปที่ 2.9 แนวทางการดำเนินการวิจัย

### 3. ผลการทดลองและวิจารณ์

#### 3.1 ผลการศึกษาลักษณะสมบัติเบื้องต้นของน้ำเสียจากโรงงานสีหมึกพิมพ์

ตัวอย่างน้ำเสียที่ใช้ในการทดลองในครั้งนี้เป็นน้ำเสียจากโรงงานสีหมึกพิมพ์ จากการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมีของน้ำเสียนี้ พบว่า น้ำเสียจากโรงงานหมึกพิมพ์มีค่าพีเอช เท่ากับ 6.89 และเมื่อวิเคราะห์หาค่าซีโอดี โดยวิธี Closed Reflux ผลคือ น้ำเสียมีค่าซีโอดี 17,600 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาณสารแขวนลอยมีค่าเท่ากับ 543 มิลลิกรัมต่อลิตร ในขณะที่การวัดค่าความเข้มสีน้ำเสีย โดยเครื่อง spectrophotometer ที่ความยาวคลื่น 500 นาโนเมตร มีค่าสี เท่ากับ 21,108 Pt-Co ดังแสดงในตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 ผลการวิเคราะห์ลักษณะสมบัติเบื้องต้นของน้ำเสียจากโรงงานสีหมึกพิมพ์

พารามิเตอร์	ลักษณะของน้ำเสีย
pH	6.89
COD (mg/L)	17,600
SS (mg/L)	3,068
TDS (mg/L)	543
Color (Pt-Co)	21,108
Conductivity (uS/cm)	946
BOD (mg/L)	1,368
TOC (g/L)	5.84±0.49
โลหะหนัก (mg/L)	
As	0.009
Pb	0.193
Hg	ไม่พบ

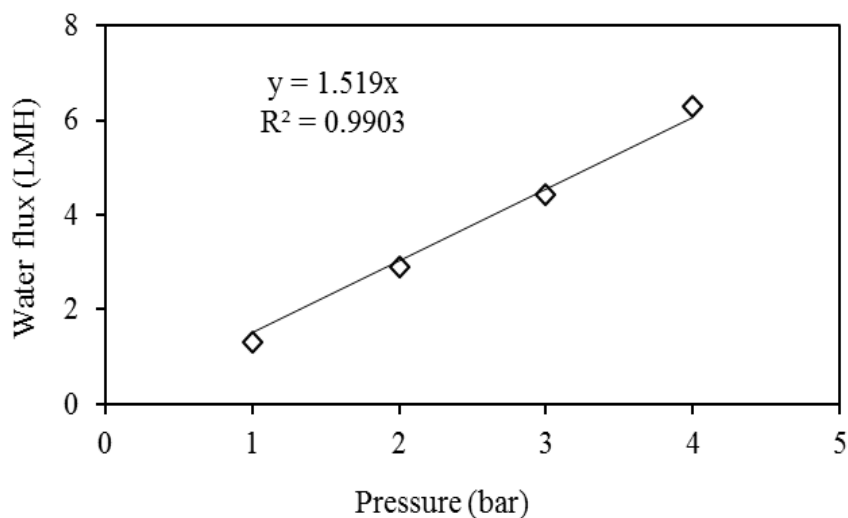
จากผลการวิเคราะห์สมบัติทางกายภาพและเคมี ดังกล่าว พบว่า น้ำเสียจากโรงงานสีหมึกพิมพ์มีค่าซีโอดีและค่าสีสูงมาก เนื่องจากในน้ำเสียประกอบด้วยเม็ดสี ซึ่งเป็นสารอินทรีย์ที่โมเลกุลมีโครงสร้างซับซ้อน อันเป็นสาเหตุสำคัญทำให้น้ำเสียมีค่าสีและค่าซีโอดีสูงมาก



### 3.2 คุณสมบัติเบื้องต้นของเมมเบรน

#### 3.2.1 คุณสมบัติโครงสร้างของ TFC เมมเบรน

จากการทดสอบประสิทธิภาพการซึมผ่านของน้ำ ด้วยเมมเบรนชนิด TFC-ES membrane (HTI OsMem™) สามารถสร้างกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความดัน (bar) และอัตราการไหลของน้ำ (LMH) ดังแสดงในรูปที่ 3.1 แสดงค่าความดันที่ 1, 2, 3 และ 4 bar เกิดอัตราการไหลของน้ำเท่ากับ 1.30, 2.89, 4.42 และ 6.29 LMH ตามลำดับ จากข้อมูลดังกล่าวสามารถคำนวณค่าประสิทธิภาพการซึมผ่านของน้ำ (Water permeability) ได้เท่ากับ 1.52 LMH/bar Water permeability A เท่ากับ  $4.21 \times 10^{-12} \text{ m.s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$  และค่าการกักกันของเกลือ Salt rejection ( NaCl 0.2 g/L ) ได้เท่ากับ 54.24 % ดังแสดงในตารางที่ 3.2



รูปที่ 3.1 ความสัมพันธ์ระหว่าง Water flux (LMH) กับ Pressure (bar)

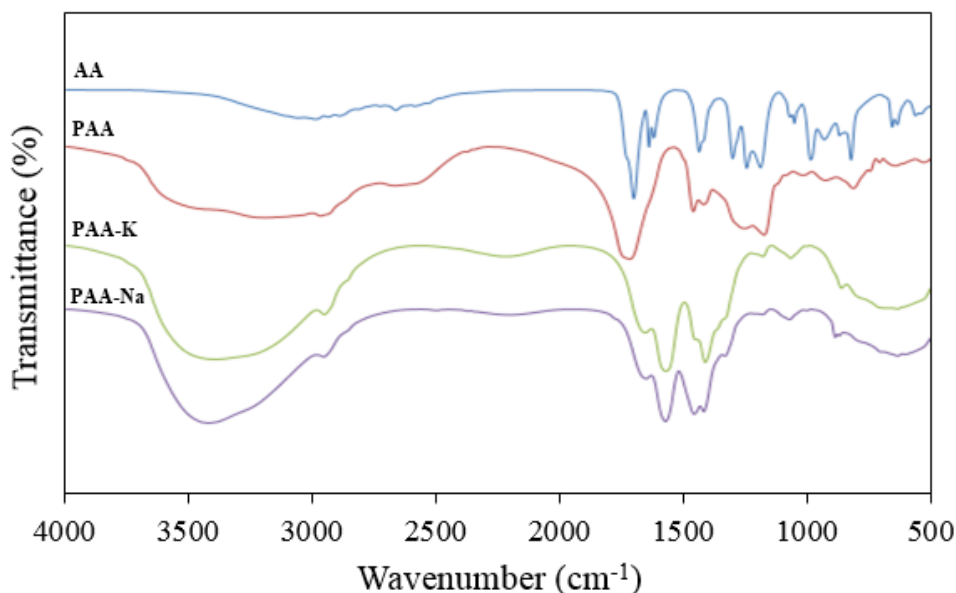
ตารางที่ 3.2 แสดงคุณลักษณะของเมมเบรน

คุณลักษณะโครงสร้างเมมเบรน thin film composite (TFC)	
ประสิทธิภาพการซึมผ่านของน้ำ ( $\text{ms}^{-1} \text{Pa}^{-1}$ )	$4.21 \times 10^{-12}$
การกักกันเกลือ (%)	54.24

### 3.3 ผลการวิเคราะห์ลักษณะคุณสมบัติของสารสังเคราะห์

#### 3.3.1 ผลการวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันด้วยเทคนิค FTIR

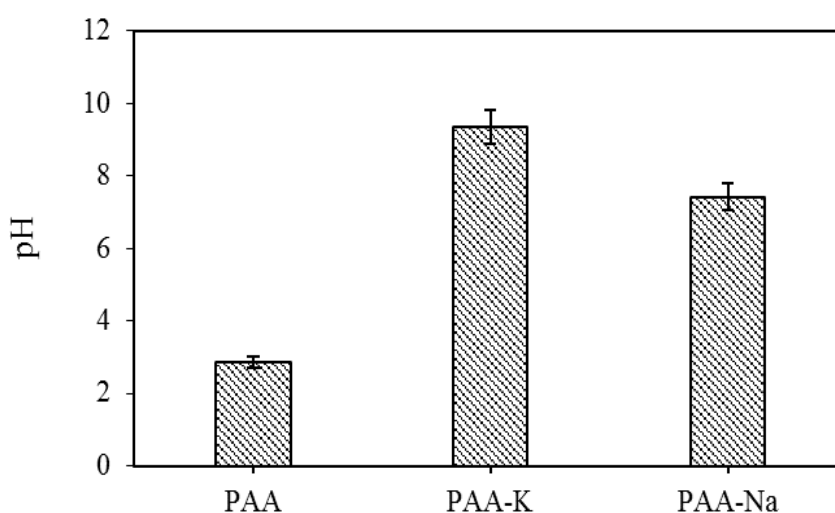
จากผลการวิเคราะห์คุณลักษณะหมู่ฟังก์ชันทางเคมีการสังเคราะห์เฉพาะด้วยเทคนิค Transform Infrared Spectrometer (FTIR) ของ Acrylic acid (AA) พบว่าปรากฏสัญญาณในช่วง  $1600\text{ cm}^{-1}$  ซึ่งเป็นสัญญาณของหมู่ฟังก์ชันกลุ่ม  $\text{C}=\text{C}$  แสดงให้เห็นถึงโมเลกุลของ Acrylic monomer, Polyacrylic acid (PAA) พบว่าไม่ปรากฏสัญญาณในช่วง  $1600\text{ cm}^{-1}$  แสดงให้เห็นว่าไม่มีพันธะคู่ของหมู่ฟังก์ชัน  $\text{C}=\text{C}$  หมายถึงไม่มีโมเลกุลของ Acrylic monomer เหลืออยู่ [10-12] Polyacrylic sodium salt (PAA-Na) และ Polyacrylic potassium salt (PAA-K) พบว่าปรากฏสัญญาณในช่วง  $1400\text{ cm}^{-1}$  แสดงถึงหมู่ฟังก์ชันของ Sodium acetate และ Potassium acetate [13] ดังแสดงในรูปที่ 3.2 นอกจากนี้ผลการวิเคราะห์ FTIR ของสารที่ได้จากการสังเคราะห์โดยวิธีการเดียวกันแต่ใช้ Acrylic acid จำนวน 0.26 mol นอกจากนี้เมื่อพิจารณาในกลุ่มของสารกลุ่มที่ชอบน้ำ ยังพบว่า หมู่ฟังก์ชันที่ชอบน้ำเพิ่มสูงขึ้นได้แก่ หมู่คาร์บอกซิล  $-\text{COOH}$  และ  $-\text{OH}$  ซึ่งเป็นลักษณะความชอบน้ำ



รูปที่ 3.2 แสดงหมู่ฟังก์ชันเคมี FTIR-ATR ของ PAA, PAA-K และ PAA-Na

### 3.3.2 ค่าพีเอช (pH) ของ PAA, PAA-K และ PAA-Na

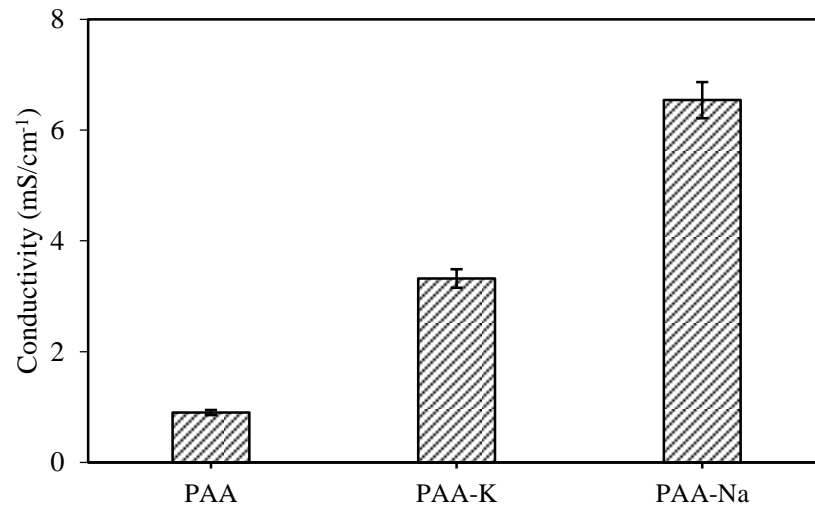
จากการวิเคราะห์ผลของพีเอชดังแสดงในรูปที่ 3.3 พบว่าค่า pH เท่ากับ 2.86 9.36 และ 7.2 สำหรับ PAA, PAA-K และ PAA-Na ตามลำดับ นอกจากนี้ยังพบว่าค่า พีเอชของพอลิเมอร์ที่ยังไม่สังเคราะห์แบบพอลิเมอร์ไรเซชัน (Polymerisation) มีสภาพความเป็นกรดค่อนข้างสูงซึ่งไม่สามารถที่จะใช้เพื่อใช้ระบบฟอร์เวดออสโมซิสได้ เนื่องจากจะส่งผลทำให้แผ่นเมมเบรนเกิดความเสียหาย โดยเมมเบรนที่สามารถใช้ในระบบฟอร์เวดออสโมซิสจะสามารถทำงานได้ดีและมีประสิทธิภาพอยู่ในช่วงพีเอช 3-9



รูปที่ 3.3 แสดงค่าพีเอชของ PAA, PAA-K และ PAA-Na

### 3.3.3 ค่าการนำไฟฟ้าของ PAA, PAA-K และ PAA-Na

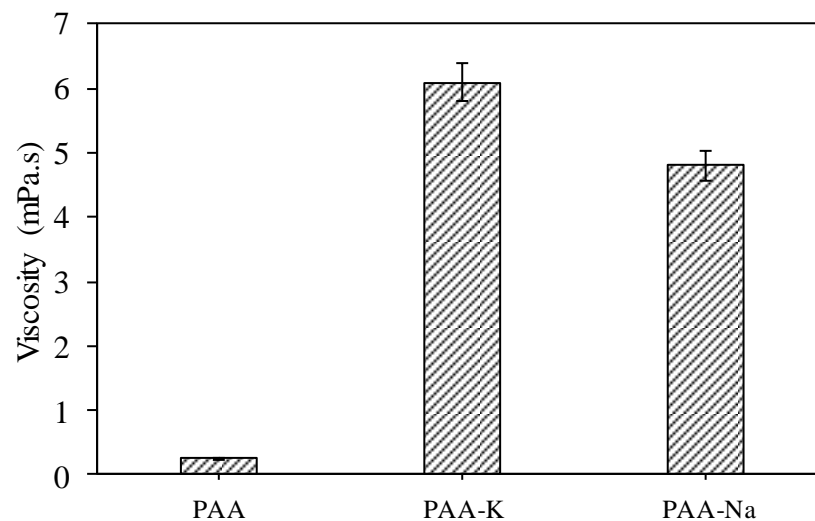
จากผลการศึกษาค่าการนำไฟฟ้าของ PAA, PAA-K และ PAA-Na ดังแสดงในรูปที่ 3.4 พบว่าค่าการนำไฟฟ้า เท่ากับ 0.93, 3.32 และ 6.54  $\text{mS/cm}^{-1}$  สำหรับ PAA, PAA-K and PAA-Na ตามลำดับ โดยพบว่าค่าการนำไฟฟ้าการสังเคราะห์ชนิดของสาร PAA-Na มีค่าสูงที่สุด เนื่องจากการเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันของตัว ซึ่งค่าการนำไฟฟ้าเพิ่มสูงขึ้นร้อยละ 14 ดังนั้นการสังเคราะห์สารชนิด PAA-Na จึงเป็นชนิดของสารที่เหมาะสมที่สุดที่จะใช้ในการเป็นสารตั้งเนื่องจากให้ค่าความนำไฟฟ้าสูงที่สุด



รูปที่ 3.4 ค่าการนำไฟฟ้าของ PAA, PAA-K และ PAA-Na

### 3.3.4 ค่า Viscosity ของ PAA, PAA-K และ PAA-Na

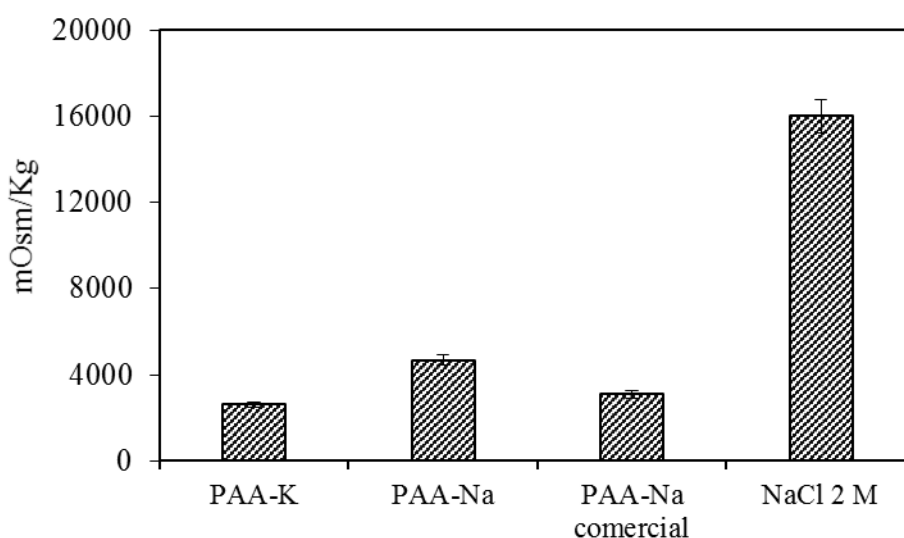
จากผลของความหนืดจากการสังเคราะห์สารพอลิเล็กโตรไลต์ จากรูปที่ 3.5 พบว่า สารละลายมีความหนืดเท่ากับ 0.2 mPa.s เท่ากับ 6.1 mPa.s และ 4.8 mPa.s สำหรับสารสังเคราะห์ชนิด PAA PAA-K และ PAA-Na ตามลำดับ โดยค่าความหนืดของสารสังเคราะห์ที่มีความหนืดน้อยจะส่งผลต่อประสิทธิภาพการทำงานของเมมเบรนในระบบฟอร์เวออสโมซิส นอกจากนี้ความหนืดที่เพิ่มสูงขึ้นจะส่งผลทำให้ลดประสิทธิภาพการทำงานของระบบ เนื่องจากความหนืดส่งผลต่ออัตราการทดลองของการเกิดออสโมซิส ทำให้ค่าฟลักซ์มีค่าลดลงและการอุดตันเพิ่มสูงขึ้น



รูปที่ 3.5 ค่าความหนืดของ PAA, PAA-K และ PAA-Na

### 3.3.5 ผลของ Osmolality ของ PAA, PAA-K และ PAA-Na

จากรูปที่ 3.6 แสดงผลของ Osmolality ของสารสังเคราะห์พอลิอิเล็กโทรไลต์ พบว่า ค่า Osmolality เท่ากับ 2,618 และ 3,070 mOsm/Kg สำหรับสารสังเคราะห์ชนิด PAA-K และ PAA-Na นอกจากนี้ถ้าพิจารณาเปรียบเทียบกับสาร PAA-Na เชิงพาณิชย์มีค่า พบว่าค่าสารสังเคราะห์ขึ้นเองให้ค่า Osmolality สูงกว่า PAA-Na เชิงพาณิชย์มีค่า Osmolality เท่ากับ 3080 mOsm/kg โดยค่าค่า Osmolality ยังมีค่าสูงย่อมจะส่งผลต่อค่าฟลักซ์ในระบบพอร์เวไดออสโมซิสด้วย แต่อย่างไรก็ตามเมื่อเปรียบเทียบค่า Osmolality กับโซเดียมคลอไรด์ 2 โมล ยังพบว่าค่าที่ได้จากค่าเกลือของพอลิอิเล็กโทรไลต์ทั้งสองยังต่ำกว่าโซเดียมคลอไรด์ 2 โมล



รูปที่ 3.6 แสดงผล Osmolality ของ PAA-K, PAA-Na, PAA-Na เชิงพาณิชย์ และ โซเดียมคลอไรด์ 2 โมล

### 3.3.6 ผลของขนาดมวลโมเลกุลของ PAA, PAA-K และ PAA-Na

การศึกษาวิเคราะห์ขนาดมวลโมเลกุลของสารที่ได้จากการสังเคราะห์สารกลุ่มพอลิอิเล็กโทรไลต์ด้วยวิธีการพอลิเมอไรเซชัน ดังแสดงตารางที่ 3.3 พบว่ามวลขนาดโมเลกุลของสารสังเคราะห์เท่ากับ 1903, 3477 และ 1367 g/mol สำหรับสารชนิด PAA, PAA-K และ PAA-Na ตามลำดับ นอกจากนี้มวลโมเลกุลของสาร PAA-Na มีขนาดมวลโมเลกุลขนาดเล็กสุดเมื่อเปรียบเทียบกับขนาดโมเลกุลของ PAA และ PAA-K โดยมวลโมเลกุลขนาดเล็กจะส่งผลต่อความดันออสโมติกที่สูงขึ้น

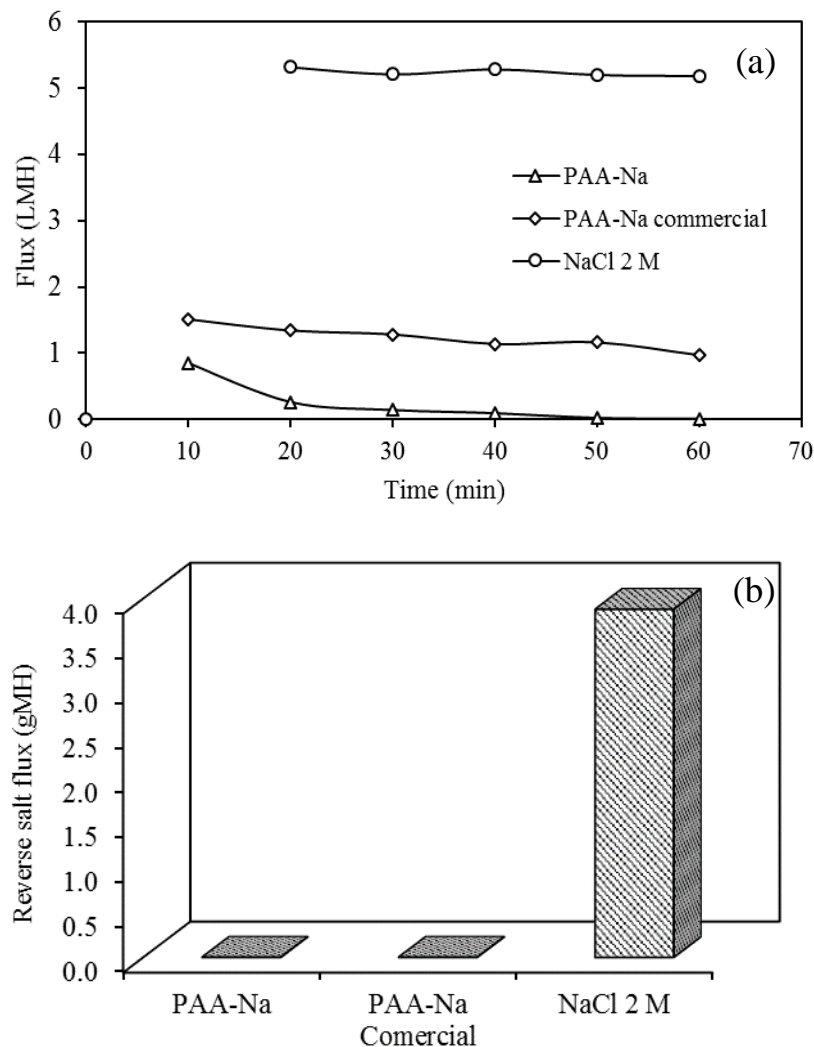
ตารางที่ 3.3 แสดงขนาดมวลโมเลกุลของ PAA, PAA-K และ PAA-Na

Condition	m/z	Molecular (g/mol)
PAA	1,904	1,903
PAA-K	3,478	3,477
PAA-Na	1,368	1,367

นอกจากนี้จากการวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมี พบว่าสารสังเคราะห์ที่เหมาะสมเพื่อใช้ในการทดลองขั้นต่อไปคือสารสังเคราะห์ชนิด PAA-Na เนื่องจากมีลักษณะทางกายภาพและทางเคมีดีสุด เนื่องจากให้ค่านำไฟฟ้าที่สูงและค่า Osmolality สูงด้วยเช่นกัน ซึ่งเป็นลักษณะที่ดีเพื่อใช้เป็นสารตั้งจะส่งผลทำให้เกิดความดันออสโมติกและค่าฟลักซ์สูงตามไปด้วย

### 3.4 ผลของสารสังเคราะห์ต่อค่าฟลักซ์และค่าการผันกลับ

ผลจากการทดลองการสังเคราะห์สาร PAA-Na ต่อค่าฟลักซ์และการผันกลับในระบบฟอร์เวอไดออสโมซิส ดังแสดงในรูปที่ 3.7 (a,b) พบว่าสารสังเคราะห์ PAA-Na มีค่าฟลักซ์เท่ากับ 0.4 LMH และค่าการผันกลับของเกลือเท่ากับ 0.002 gMH ตามลำดับ โดยค่าฟลักซ์มีอัตราแนวโน้มลดลงอย่างรวดเร็ว และมีค่าคงที่ในช่วงเวลาที่ 30 นาที อย่างไรก็ตามเมื่อพิจารณากับเปรียบเทียบกับ PAA-Na เองพบว่ามีค่าการผันกลับของเกลือมีค่าต่ำกว่า นอกจากนี้เมื่อเปรียบเทียบกับชุดควบคุมโดยเกลือยังพบว่า ค่าฟลักซ์ของเกลือมีค่าสูงแต่ค่าการผันกลับของเกลือก็สูงด้วย หากพิจารณาถึงค่าการผันกลับของเกลือเพียงอย่างเดียวพบว่า สารสังเคราะห์ขึ้นให้ค่าการผันกลับของเกลือน้อยที่สุด และนอกจากนี้ค่าฟลักซ์ที่ต่ำอาจเป็นไปได้ว่าความหนืดของสารสังเคราะห์ PAA-Na มีมากกว่าตัวอื่น ส่งผลทำให้เกิดการออสโมซิสผ่านเมมเบรนได้น้อยกว่าจึงทำให้ค่าฟลักซ์ลดลง



รูปที่ 3.7 ผลของสารสังเคราะห์ (a) ค่าฟลักซ์และ (b) การผันกลับของเกลือ

### 3.5 ผลของกระบวนการฟื้นฟูสารดึง

กระบวนการฟื้นฟูสารดึงเพื่อทำให้ความเข้มข้นของสารดึงให้มีค่าคงที่โดยใช้ระบบร่วมกับอุลตราฟิลเตรชันเป็นระบบฟื้นฟูสารดึง โดยใช้ความดัน 0.5 บาร์ เมมเบรนมีขนาดรูพรุน 50 um ดังแสดงในตารางที่ 3.4 พบว่าค่าการกักกันเกลือเท่ากับ 54 และ 21 เปอร์เซ็นต์ สำหรับสารสังเคราะห์ PAA-Na และสาร PAA-Na เชิงพาณิชย์ นอกจากนี้สารสังเคราะห์ PAA-Na มีค่าการกักกันเกลือที่สูงกว่า เนื่องจากมีขนาดโมเลกุลเท่ากับ 1367 g/mol ซึ่งมีขนาดโมเลกุลใหญ่กว่าสาร PAA-Na<sup>1</sup> เชิงพาณิชย์ โดยมีขนาดโมเลกุลเท่ากับ 1200 g/mol ส่งผลทำให้การกักกันเกลือได้ดีกว่า นอกเหนือจากนี้การเพิ่มความเข้มข้นของสารให้คงที่โดยใช้ระบบร่วมส่งผลทำให้ค่าฟลักซ์

เพิ่มขึ้นประมาณร้อยละ 31 และ 10 สำหรับสารสังเคราะห์ PAA-Na และ สารPAA-Na<sup>1</sup> เจริญพาณิชย์ ตามลำดับ

**ตารางที่ 3.4** แสดงกระบวนการฟื้นฟูสารตั้ง

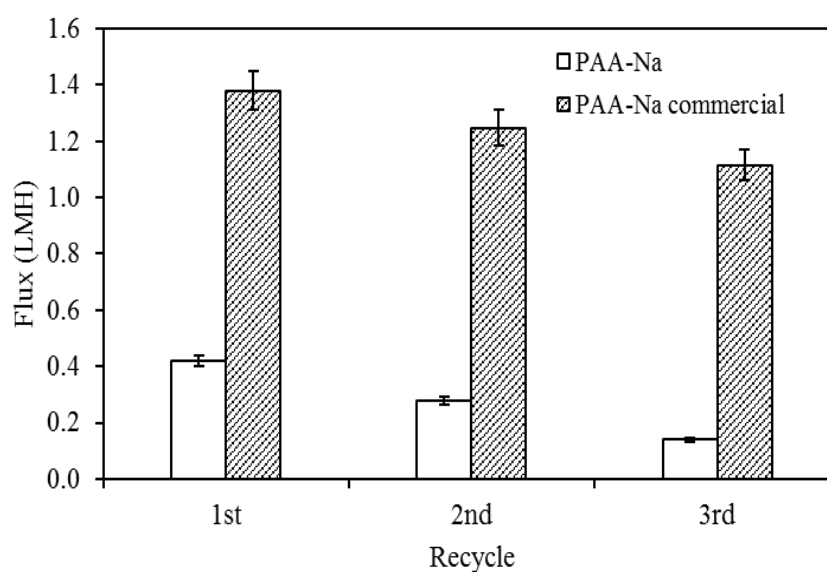
Feed	Membrane	Pressure (bar)	Pore size ( $\mu\text{m}$ )	Rejection (%)	Recovery ( $J/J_0$ )%
PAA-Na	UF	0.5	0.05	54	31
PAA-Na <sup>1</sup>	UF	0.5	0.05	21	10

PAA-Na; สารสังเคราะห์ชนิด PAA-Na

PAA-Na<sup>1</sup>; สารเชิงพาณิชย์

### 3.6 ผลของสภาพความคงตัวของสารตั้งต่อค่าฟลักซ์

**รูปที่ 3.8** แสดงความค่าความคงตัวของค่าฟลักซ์ที่ผ่านการกระบวนการร่วมด้วยระบบอัลตราฟิลเตรชัน พบว่าค่าฟลักซ์หลังจากกระบวนการทำความเข้มข้นมีค่าฟลักซ์ค่อยๆลดลงของสารตั้งทั้ง 2 ชนิด โดยค่าฟลักซ์มีแนวโน้มลดลง จาก 0.42 0.28 0.14 LMH ที่ การฟื้นฟูในช่วงรอบ1, 2 และ 3 ตามลำดับสำหรับสารสังเคราะห์ชนิด PAA-Na โดยค่าฟลักซ์ที่ค่อยๆ ลดลงสอดคล้องกับงานวิจัยของ Zhao และคณะ 2014 [28]



**รูปที่ 3.8** แสดงค่าความคงตัวของค่าฟลักซ์



จากการทดสอบผลการวิเคราะห์ค่าฟลักซ์ การผันกลับของเกลือเพื่อเปรียบเทียบกับสาร PAA-Na ที่สังเคราะห์เองและเชิงพาณิชย์ สามารถสรุปข้อดีข้อด้อยของทั้งสามสารดังได้ดัง**ตารางที่ 3.5**

**ตารางที่ 3.5** เปรียบเทียบข้อดีข้อด้อยของสารตั้งจากงานวิจัยนี้

สารตั้ง	ข้อดี	ข้อด้อย
NaCl 2M	-ให้ค่าฟลักซ์น้ำสูง -ราคาถูก	-ไม่สามารถฟื้นฟูสภาพด้วยกระบวนการอัลตราฟิวเตรชัน -ค่าร้อยละการผันกลับของเกลือสูง
PAA-Na สังเคราะห์เอง	-ร้อยละการนำกลับสูงกว่าเชิงพาณิชย์ -ค่าร้อยละการผันกลับของเกลือต่ำ	-ให้ค่าฟลักซ์น้ำต่ำกว่าเกลือแกง -ราคาแพง -ต้องการการพัฒนาต่อ
PAA-Na เชิงพาณิชย์	-สภาพความคงตัวสูงกว่าสังเคราะห์เอง -ค่าร้อยละการผันกลับของเกลือต่ำ	-ให้ค่าฟลักซ์น้ำต่ำกว่าเกลือแกง -ราคาแพง

### 3.7 ผลการทดสอบการบำบัดน้ำเสียโรงงานสีและหมักพิมพ์

จากการบำบัดน้ำเสียเบื้องต้นก่อนการนำเข้าสู่ระบบฟอว์เวิร์ดออสโมซิสด้วยกระบวนการรวมและสร้างตะกอน (Coagulation and Flocculation) พบว่า ค่าบีโอดี ซีโอดี ตะกอนแขวนลอย และสารสีลดลง และไม่พบสารกลุ่มโลหะหนัก แต่อย่างไรพบว่าคุณค่าของแข็งละลายและค่าสภาพการนำไฟฟ้ามีค่าสูงขึ้นอันเนื่องจากการเติมสารในกระบวนการบำบัดเบื้องต้น แสดงดัง**ตารางที่ 3.6** ทำให้ค่าแรงดันออสโมติกมีค่าสูงกว่าด้านสารตั้งทำให้ในการทดลองไม่สามารถตรวจวัดค่าฟลักซ์ของน้ำเสียจริงได้ จึงไม่สามารถดำเนินการในขั้นตอนนี้ได้สำเร็จ

ตารางที่ 3.6 คุณสมบัติน้ำเสียก่อนและหลังการบำบัดเบื้องต้น

พารามิเตอร์	ลักษณะน้ำเสียก่อน ตกตะกอน	ลักษณะของน้ำเสีย หลังตกตะกอน	หน่วย
pH	6.68-7.14	6.42-6.59	-
Color	31,220	102	Pt-Co
Conductivity	1,176	1,799	μS/cm
Turbidity	2,039	13	NTU
COD	60,759	437	mg/L
BOD	1,368	18	mg/L
SS	21,107	32	mg/L
TDS	1,500	1,823	mg/L
Alkalinity	1,007	188	mg/L as CaCO <sub>3</sub>
TOC	5,840±490	39	mg/L
TKN	270	123	mg/L
Mercury	ไม่พบ	ไม่พบ	mg/L
Arsenic	0.009	ไม่พบ	mg/L
Lead	0.193	ไม่พบ	mg/L

#### 4. สรุปผลการทดลอง

การศึกษาการสังเคราะห์สารพอลิอิเล็กโทรไลต์เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพสารตั้งในการบำบัดน้ำเสียหมักพืชมัดด้วยกระบวนการฟอร์เวิร์ดออสโมซิส โดยการศึกษาการสังเคราะห์สารพอลิอิเล็กโทรไลต์ โดยศึกษาวิเคราะห์หมู่ฟังก์ชันทางเคมี พบว่า หมู่ฟังก์ชันกลุ่มที่ชอบน้ำเพิ่มสูงขึ้น ได้แก่ กลุ่มคาร์บอกซิลิก (-COOH และ -OH) มีค่าพีเอชเท่ากับ 7.2 ค่าการนำไฟฟ้าเท่ากับ 6.54 mS/cm มีค่าความหนืดเท่ากับ 4.8 mPa.s ค่า Osmolality เท่ากับ 3070 mOsm/Kg และขนาดมวลโมเลกุลเท่ากับ 1367 g/mol โดยค่าความดันออสโมติกเพิ่มขึ้นเมื่อมีการเพิ่มขึ้นของสัดส่วนของกรดอะคริลิกและเบนโซอิลเพอร์ออกไซด์ที่เพิ่มสูงขึ้น และ การศึกษาทดสอบประสิทธิภาพของเมมเบรน พบว่าค่าประสิทธิภาพการซึมผ่านของน้ำเท่ากับ  $4.21 \times 10^{-12} \text{ m.s}^{-1}\text{Pa}^{-1}$  และค่าการกักกันเกลือเท่ากับร้อยละ 54.24 ทดสอบค่าฟลักซ์ด้วยสารตั้งชนิด PAA-Na พบว่า ค่าฟลักซ์เท่ากับ 0.4 LMH โดยมีค่าการผันกลับของเกลือเท่ากับ 0.002 gMH และทดสอบกระบวนการฟื้นฟูของสารตั้งด้วยระบบรวมอัลตราฟิลเตรชัน พบว่ากระบวนการฟื้นฟูของสารตั้งเพิ่มขึ้นร้อยละ 30 สามารถกักกันเกลือได้ร้อยละ 54 และความคงตัวของสารตั้งมีค่าแนวโน้มของค่าฟลักซ์ค่อยๆ ลดลงตามลำดับ

#### ปัญหาและอุปสรรค

1. ค่าแรงดันของน้ำเสียจริงสูงกว่าแรงดันออสโมติกของสารตั้งที่ผลิตได้
2. การแก้ปัญหาเรื่องความหนืด ซึ่งมีผลต่อการละลายของสารตั้ง
3. ในกรณีค่าสภาพการนำไฟฟ้าไม่สามารถใช้เป็นการวัดค่าแรงดันออสโมติกของสารกลุ่มพอลิอิเล็กโทรไลต์ได้โดยตรง

#### ข้อเสนอแนะเพื่อพัฒนาในวิจัยต่อไป

1. การหาพารามิเตอร์อื่นที่ทดแทนค่าสภาพการนำไฟฟ้าที่สามารถเป็นตัวแทนการวัดค่าแรงดันออสโมติกของสารกลุ่มพอลิอิเล็กโทรไลต์ได้โดยตรง
2. การพัฒนาเทคนิคการลดขนาดโมเลกุลและความหนืดของสารพอลิอิเล็กโทรไลต์ซึ่งมีผลต่อค่าแรงดันออสโมติกของสารกลุ่มพอลิอิเล็กโทรไลต์

## อ้างอิง

- [1] ภัทธา พระนคร วีรภัทร ฤทธาภิรมย์ และนราพร หาญจนวนวงศ์. 2550. การศึกษาวิธีการบำบัดน้ำเสียจากการฟั่นสีเพื่อผลิตรถยนต์. ปรียญานิพนธ์วิทยาศาสตร์บัณฑิต. มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
- [2] สุปันติต นิมรัตน์ รัตติชล ศิริโรจน์มหาหงษ์ และวีรพงศ์ วุฒิพันธ์ชัย. 2553. การพัฒนาวิธีการบำบัดสีอะมิโดแบล็คด้วยการดูดซับ/ตะกอนเร่ง. วารสารวิทยาศาสตร์บูรพา. 15 (1) หน้า 88-97
- [3] T.Y. Cath., A.E. Childress, M. Elimelech. 2006 .Review: Forward osmosis: Principles, applications, and recent developments. Journal of Membrane Science, 28: 70–87.
- [4] N. Widjojo, T..S. Chung, M. Weber., C. Maletzko., V. Warzelhan. 2011. The role of sulphonated polymer and macrovoid-free structure in the support layer for thin-film composite (TFC) forward osmosis (FO) membranes, Journal of Membrane Science. 383: 214– 223.
- [5] Q. Ge , J.Su, G. L. Amy., T.-S. Chung, 2012. Exploration of polyelectrolytes as draw solutes in forward Osmosis processes. Water r e s e arch, 4 6, 1 3 1 8 -1 3 2 6.
- [6] W. Khongnakorna, W. Bootluck, W. Youravongc 2014. Surface Modification of CTA-FO Membrane by CO<sub>2</sub> Plasma Treatment. Jurnal membrane Teknologi. 70:2, 71–75.
- [7] K. Pochner, W. Neff and R. Lebert, 1995. Atmospheric pressure gas discharges for surface treatment, Surface and Coating, 74-75, 394-398.
- [8] K. Lutcmiah, A.R.D. Verliefe , K. Roest , L.C. Rietveld ,E.R. Cornelissen . 2014. Forward osmosis for application in wastewater treatment: A review, Water r e s e arch, 58, 179 -197.
- [9] T.S. Chung, S.Zhang, K.Y. Wang, J. Su, M.M. Ling. 2012. Forward osmosis processes:yesterday, today and tomorrow. Desalination. 287: 78-81.
- [10] A. Achilli, T.Y. Cath, A.E. Childress. 2010. Selection of inorganic-based draw solutions for forward osmosis applications. Journal of Membrane Science. 364: 233–241.

- [11] S. Phuntsho, H. K. Shon, H. Seungkwon, L. Sangyoun, V. Saravanamuthu , 2011. A novel low energy fertilizer driven forward osmosis desalination for direct fertigation: Evaluating the performance of fertilizer draw solutions. *Journal of Membrane Science*.375. 172-181.
- [12] M. Maneechan, P. Punyapalukul, A. Wongrueng. 2014. Utilization of Ammonium Bicarbonate as Draw Solution in Forward Osmosis Process: A Case Study of Cooling Water Reuse, International Conference on Agricultural, Environmental and Biological Sciences (AEBS-2014) ,April 24-25, 2014 Phuket (Thailand).
- [13] O.A. Bamaga, A. Yokochi, B. Zabara, A.S. Babaqi. 2011. Hybrid FO/RO desalination system: Preliminary assessment of osmotic energy recovery and designs of new FO membrane module configurations. *Desalination*.268. 163-169.
- [14] S. Lee, C. Boo, M. Elimelech, S.K. Hong., 2010. Comparison of fouling behavior in forward osmosis (FO) and reverse osmosis (RO), *Journal of Membrane Science*, 365. 34–39.
- [15] B. Gu, D.Y. Kim, J.H. Kim, D.R. Yang., 2011. Mathematical model of flat sheet membrane modules for FO process: Plate-and-frame module and spiral-wound module, *Journal of Membrane Science*, 379. 403– 415.
- [16] Q. Zu-min., J. Wen-tian, H. Zong-jian. 2009. Post-treatment of banknote printing wastewater using polysilicate ferro-aluminum sulfate (PSFA). *Journal of Hazardous Materials*, 166: 740–745.
- [17] A. Mete, D. Kova, D. Vujevi, S. Papi. 2004. The role of zeolites in wastewater treatment of printing inks. *Water Research*, 38: 14–15.
- [18] Y. Qingxiang, W. Jia, W. Hongtao, C. Xuanyu, R. Siwei, L. Xueling, X. Ying, Z. Hao, L. Xuemei. 2012. Evolution of the microbial community in a full-scale printing and dyeing wastewater treatment system. *Bioresource Technology*, 117: 155–163.
- [19] ระรินธร สายแสงทอง และ สุมินตรา พรหมวงศ์. 2553. การบำบัดน้ำเสียจากสีหมึกพิมพ์โดยกระบวนการเฟนตันร่วมกับโคแอกกูเลชั่น ปริญญานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรบัณฑิต (วิศวกรรมเคมี). มหาวิทยาลัยศรีนครินทรวิโรฒ

- [20] อรชฎา ชันดีกุล. 2549. การบำบัดน้ำเสียจากโรงงานหมักพิมพ์โดยกระบวนการโอโซนชั้นร่วมกับการลอยตะกอนด้วยหลักการละลายของอากาศ. กรุงเทพฯ: สถาบันเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ.
- [21] [http://www.samuiaksorn.com/samuiaksorn\\_nj-v01/](http://www.samuiaksorn.com/samuiaksorn_nj-v01/) เข้าถึงเมื่อวันที่ 21 พย. 2557
- [22] APHA, AWWA and WEF. 2012. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater, 21th ed., American Public Health Association, New York.
- [23] F.-J. Fu, S. Zhang, S.-P.Sun, K-Y. Wang, T.-S. Chung. 2011. A low-energy forward osmosis process to produce drinking water, Energy Environmental Science. 4. 2582-2585.
- [24] J. Chen, T. He, W. Wu, D. Cao, J. Yun, C.K. Tan. 2004. Adsorption of sodium salt of poly(acrylic) acid (PAANA) on nano-sized CaCO<sub>3</sub> and dispersion of nano-sized CaCO<sub>3</sub> in water. Physicochemistry Engineering. 232: 163–168.
- [25] S. Mishra. 2005. Study on sodium and potassium salts of polyacrylic acid as corrosion inhibitors. Department of Chemical Technology. 684- 687.
- [26] O. Nesrin, A. Ahmet. 2000. Low Molecular Weight Polyacrylic Acid with Pendant Aminomethylene Phosphonic Acid Groups. Depart of Chemistry. 870-874.
- [27] K. Frat, E. Ceren, V.H. Behzad, S.C. Mehmet. 2013. Effect of sodium poly acrylic acid (Na-PAA) as a dispersant on colemanite. Mineral Processing Engineering Department. 1245- 1247.
- [28] D. Zhao, P.Wang, Q. Zhao, N. Chen and X. Lu. 2014. Thermoresponsive copolymer-based draw solution for seawater desalination in a combined process of forward osmosis and membrane distillation. *Desalination*. 348: 26–32.

ภาคผนวก

## Synthesis of Hydrophilic Polyelectrolyte as Draw Solute for Forward Osmosis Process

W. Khongnakorn\*, W. Bootluck

Membrane Science and Technology Research Center (MSTRC), Department of Civil Engineering, Faculty of Engineering, Prince of Songkla University, Songkhla, 90112, Thailand

### ABSTRACT

Synthesis and characterization of hydrophilic polyelectrolyte was performed in this work and used as draw solute for forward osmosis (FO) process. The effect of different ratios of acrylic acid (AA) and benzoyl peroxide (B) on the properties of polyelectrolyte was studied in this work. The physical and chemical properties of draw solution (DS) such as pH, conductivity, osmolality, viscosity, molecular weights and functional group were investigated. Results showed that the solution osmolality increased with increasing AA/B ratio. Self-synthesized polyelectrolytes with different molecular weights (MWs) were further correlated with its solution osmolality. The self-synthesized polyelectrolytes of PAA-K and PAA-Na showed an increasing of hydrophilic functional groups such as -OH or COOH. PAA-Na with lower MW and high osmotic pressure in the aqueous solution is found to exhibit a lower reverse solute flux during FO process. Meanwhile for the polyelectrolyte with higher MW, higher viscosity and lower diffusion coefficient were reported.

*Keywords:* Forward osmosis, draw solution, polyelectrolyte, reverse solute flux, diffusion

### 1.0 INTRODUCTION

Forward osmosis (FO) is one of the membrane separations technology for water reuse and desalination. The FO has naturally driven force use osmotic pressure difference across a semi-permeable membrane process [1-4]. Compare FO processes to hydraulic pressure process is more advantage such as low energy consumption and low membrane fouling [5]. There are three components in the FO system. Firstly, the membrane type is important to fabric and modify the high hydrophilic membrane [1]. Secondly, draw solution (DS) is a solution with high osmotic pressure. Finally, the recovery method of DS is the process to maintain a constant concentration of DS, which is commonly used by a membrane

separation process such as Nanofiltration, ultrafiltration membrane distillation, etc [6-8]. Several solutions have been used for DS for instance NaCl, MgCl<sub>2</sub>, KNO<sub>3</sub>, MgSO<sub>4</sub>, sucrose, ammonium bicarbonate (NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>) ammonium hydroxide (NH<sub>4</sub>OH). Lutchmiah *et al.* [8] reported that NaCl is a favored solution used for DS amount 40%. The criteria to consider the selection of the DS by Achilli *et al.* [9] is high water solubility, high flux obtain, high osmolality, lower salt leakage, low energy for recovery and stability after recovery.

Researchers have investigated the use of inorganic salts as draw solutions due to low cost and high osmotic pressure potential, which creates a high water flux. Hydrophilic magnetic nanoparticle (MNP) has been used as a

\* Corresponding to: W. Khongnakorn (email: watsa.k@psu.ac.th)



draw solution with high osmotic and high water flux and easy to recycle of draw solute [4, 6] In addition, other materials have been used for FO. Ge *et al.* [4] have studied the different molecular weights of the sodium salt of polyacrylic acid (PAA-Na). It presented the solute with the lowest molecular weight that obtained the maximum FO flux due to its low viscosity and high dissociation. Nguyen *et al.* [10] studied FO process with 0.1 M EDTA-2Na coupled with 15 mM NP7 as a draw solution. The results showed that the lowest reverse salt flux was observed due to the hydrophobic interaction between the tails of NP7 and the FO membrane. Kumar *et al.* [11] synthesized the hydrolyzed poly (isobutylene-alt-maleic acid) (PIAM-Na) and used as draw solute for FO desalination. Huang *et al.* [12] employed P(SSA-co-MA)-Na as a novel draw solute in FO process and showed high water flux. Nevertheless, the main problem of draw solutions show reasonable water flux but high reverse salt flux (RSF) [10, 12]. Salt leakage is occurred by the accumulation of concentration or internal concentration polarization (ICP). That is based on the diffusion-convection transport of draw solution in the support layer [3]. The objective of this work is to synthesize new type of polyelectrolyte and use it as draw solute for FO process. It is expected that the draw solution could achieve high osmotic pressure and high water flux without minimum low reverse salt

leakage.

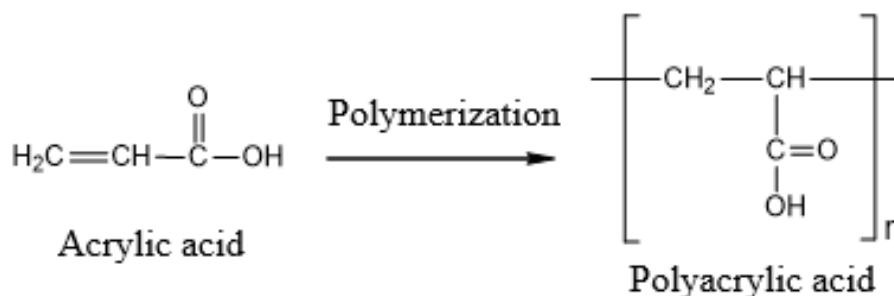
## 2.0 METHODS

### 2.1 Materials

Acrylic acid (AAc, purity 99%, 200 ppm monomethyl ether hydroquinone as inhibitor) was obtained from LobaChemie, Mumbai, India. Ethanol (purity 99.99 %) was purchased from RCI lab scan Limited, Thailand. Benzoyl Peroxide (98%, humidified with 25% of H<sub>2</sub>O PS) was acquired from Panreac Quimica S.L.U., Spain. Sodium hydroxide (NaOH, purity 99%) was purchased from Merck, Germany. Potassium hydroxide (KOH, purity 85 %) was achieved from Ajax Finechem, Australia. Acetone (purity 99.5 %), Surfactant (Triton™ X-114) and PAA-Na (1200) were purchased from Sigma-Aldrich, UK. Membrane TFC was supplied from HTI (Hydration Technologies Inc., OR, USA).

### 2.2 Preparation of PAA

AAc 15 ml and acetone 150 ml were mixed at 110 °C, before adding 10 g of benzoyl peroxide and stirred well for 90 min. The final PAA mixture was dried in vacuum at 100 °C for 30 min. The reaction of synthesis polymerization of acrylic acid was shown in Figure 1.



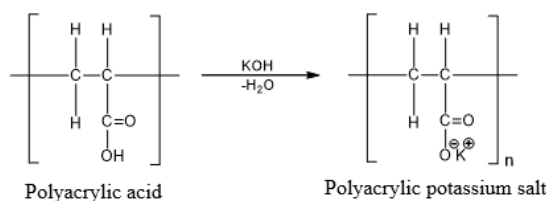
**Figure 1** The reaction of polymerization of polyacrylic acid

### 2.3 Synthesis of PAA-K and PAA-Na

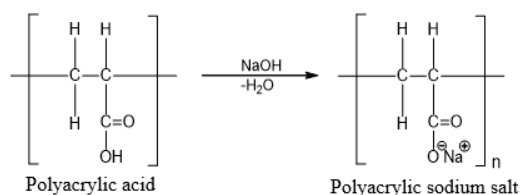
The preparation of PAA-K was taken PAA amount 10 g (From 2.2) and was mixed with 3.5 g of KOH then dissolved in 100 ml of ethanol. Surfactant (Triton™ X-114) 0.026 %w/v was added and stirred well mixing for 30 min at room temperature. The final product of

PAA-K was obtained after filtrated and dried in the vacuum oven. For the preparation of PAA-Na, was also prepared using the same procedure except NaOH used instead of KOH. The initial concentration of each polyelectrolyte for the characterization was used at  $0.48 \text{ g.mL}^{-1}$  [7]. The reaction of synthesis of the polyelectrolytes salt is shown in Figure 2.

#### PAA-K



#### PAA-Na



**Figure 2** The reaction of synthesis of the polyelectrolytes; PAA-K and PAA-Na

### 2.4 Characterization of PAA

The characterization of PAA, the chemical functional group was analyzed by Attenuated Total Reflectance-Fourier transform Infrared spectroscopy, ATR-FTIR (Tensor 27, Bruker, US). The pH was tested by pH meter (Cyberscan Pc 300, Eutech instruments). Conductivity was measured by conductivity meter (WTW, LF318, Germany). The osmolality was measured by Osmometer (Fiske Associates 210, Massachusetts, USA). The viscosity of PAA-Na and PAA-K were measured by viscometer (Brookfield, USA). The molecular weight of self-synthesized polyelectrolytes analyzed by Liquid Chromatography Mass Spectrometer

(LCMS, Q-TOF 6545 Agilent Technologies, USA).

### 2.5 Membrane Permeability and DS Testing in FO Process

A lab-scale FO system was employed for all FO tests. The commercial thin film composite (TFC) FO membrane from HTI (Hydration Technologies Inc., OR, USA) was used in this work. The FO module was made from Acrylic plastic with 15 cm. length, 5 cm. width, and 0.3 cm. depth for each side. NaCl, PAA-Na and PAA-K were used as the draw solutions and DI water was used as the feed solution. During the FO test, both feed and draw solutions operated at a fixed volumetric flow rate (100 ml/min) at

room temperature ( $25 \pm 1$  °C) in co-current mode. Ultrafiltration was used for the recovery process. For UF experiments, polyvinylidene difluoride (PVDF) hollow fiber membrane (Steritech, USA) of 0.05 mm pore size was operated under pressure of 5 bars. The schematic of laboratory scale is presented in Figure 3. The water flux ( $J_w$ , L/m<sup>2</sup>·h, referenced to as LMH) was measured from the weight of permeate and calculated following Eq. (1).

$$J_w = \frac{\Delta \text{weight}}{\text{water density} \times \text{effective membrane area} \times \Delta \text{time}} \quad (1)$$

The reverse solute flux, RSF ( $J_s$ , g/m<sup>2</sup>·h, referenced to as gMH) was measured based on the calibration curve of the conductivity versus the polyelectrolytes salt concentration. The RSF was determined using Eq. (2).

$$J_s = \frac{\Delta C_t V_t}{A \Delta t} \quad (2)$$

where  $C_t$  (g/L) and  $V_t$  (L) are the reverse solute concentration and the volume of the feed solution, respectively, at an arbitrary time  $t$  [11]. Number of recovery cycle were determined for water flux ( $J$ , LMH) production after filtrated by ultrafiltration.

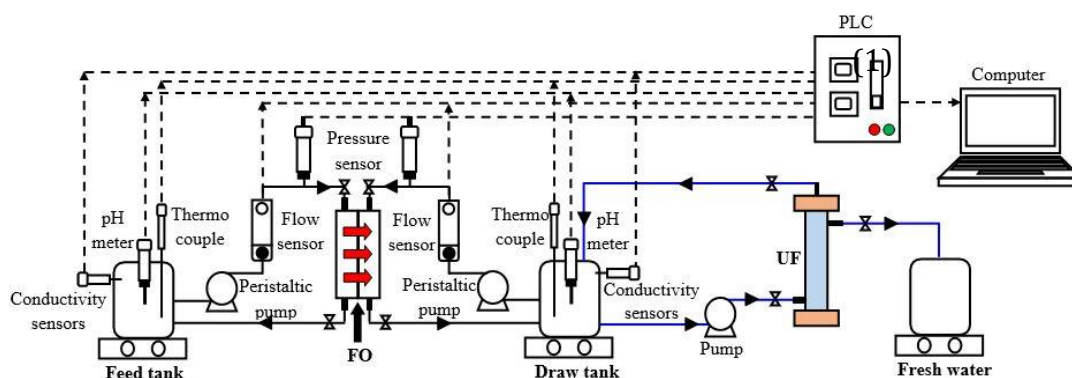


Figure 3 The schematic of laboratory scale

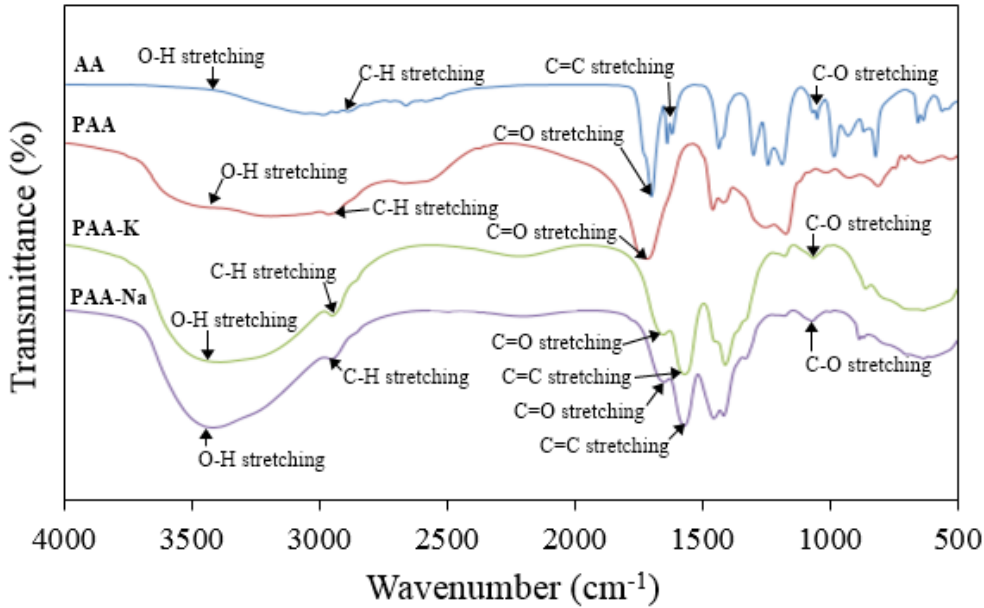
### 3.0 RESULTS AND DISCUSSION

#### 3.1 Characterization

##### 3.1.1 Functional Group of PAA, PAA-K and PAA-Na

FTIR-ATR spectrum of synthetic polyelectrolytes (Figure 4) showed the strong peak at wavenumber  $3,422 \text{ cm}^{-1}$  and  $3,428 \text{ cm}^{-1}$  (O-H stretching) of hydroxyl group for PAA-K and PAA-

Na, respectively. The FTIR spectra showed the increasing of hydrophilic functional group such as -OH group, formed after the polymerization of polyelectrolytes. In addition for PAA-Na, showed the shoulder peaks of C=C and C=O attributed to carboxylic acid groups. These results are similar to Kumar *et al.* [11] that demonstrated these peaks after the hydrolysis of anhydride.

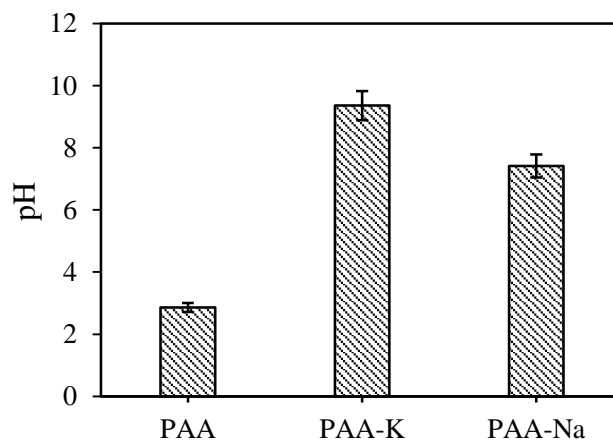


**Figure 4** ATR-FTIR spectra of; PAA, PAA-K, PAA-Na

### 3.1.2 pH of PAA, PAA-K and PAA-Na

pH value of self-synthesized polyelectrolytes (Figure 5), they were 2.6 (acidity), 9.3 (alkalinity) and 7.1 (neutral) for PAA, PAA-K and PAA-Na, respectively. The self-synthesized polyelectrolytes of PAA-Na showed neutral pH that similar to the commercial PAA-Na is equal to 7.1.

These results presented that self-synthesized PAA-Na is suitable to use in the FO process. The FO membrane such as cellulose triacetate membrane (CTA) and thin film composite membrane (TFC) are famous commercial membrane use for the system and operate in the neutral pH values [9].

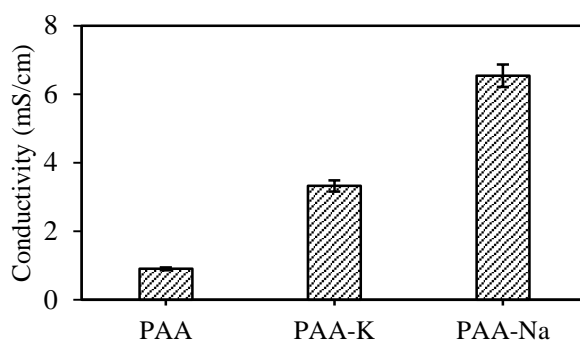


**Figure 5** The pH of PAA, PAA-K, PAA-Na

### 3.1.3 Conductivity of PAA, PAA-K and PAA-Na

Figure 6 presents the conductivity of self-synthesized polyelectrolytes as draw solution in FO process. These were found that the conductivity were increased after salt co-polymerization.

PAA-Na showed the highest conductivity at 6.54 mS/cm while as the commercial presented at 5.3 mS/cm. These results are less than obtained by Huang *et al.* [12] at 47.5 mS/cm. These are difference value due to the initial moles are difference in mass concentration.

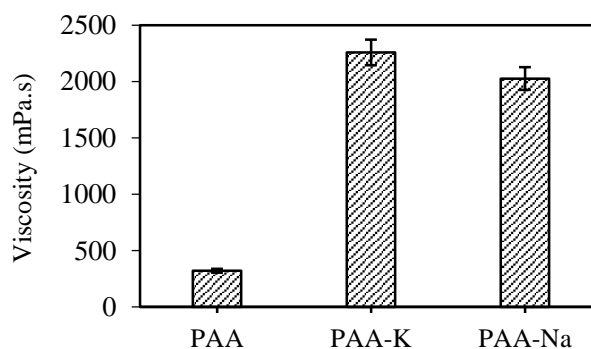


**Figure 6** Conductivity of PAA, PAA-K, PAA-Na

### 3.1.4 Viscosity of PAA, PAA-K and PAA-Na

The viscosity of self-synthesized polyelectrolytes is presented in Figure 7. The viscosity increased from 21.48 257.79 226.28 mPa/s for PAA, PAA-K and PAA-Na, respectively. The viscosity of PAA-K shown higher with a larger of MW of draw solution. The viscosity of commercial PAA-Na is 0.1 mPa/s. It is higher solubility than the

self-synthesized PAA-Na. However, the higher of viscosity is the main problem in the FO process that decreased flux [12]. Nguyen *et al.* [10] said the hydrophobic of tail of surfactant show the reaction at the membrane surface that low RSF. These confirmed that behaviors because of the viscosity of self-synthesized polyelectrolytes is too high but less of RSF (*in section 3.2.1*).



**Figure 7** The viscosity of PAA, PAA-K, PAA-Na

**3.1.5 Molecular Weight of PAA Salts and Their Osmolality**

As the result, PAA salts in term of PAA-NA was lower molecular weight than PAA-K and PAA, respectively. In addition, it showed highest osmolality in this study (Figure 8). Table 1 presents the molecular weight of the PAA salts, the self-synthesized PAA-

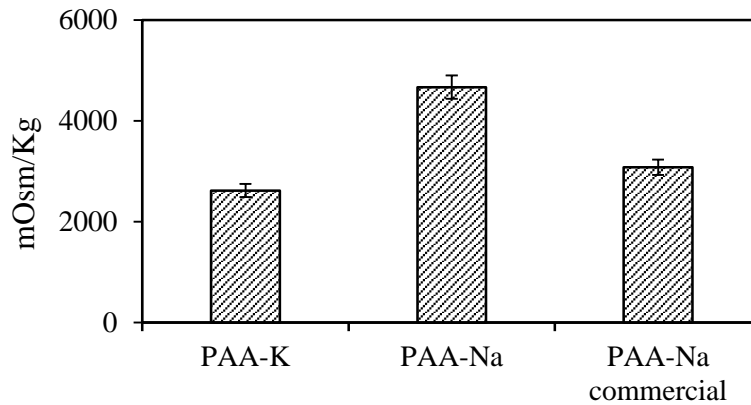
Na is close to the commercial PAA-Na (MW1200). In comparison, self-synthesized polyelectrolytes is high osmotic pressure than the commercial PAA-Na. This results might be explained by the different concentration of the free counter ion in the solution from the synthesized process [11].

**Table 1** The molecular weight of polyelectrolytes

Condition	m/z	Molecular (g/mol)
PAA	1,904	1,903
PAA-K	3,478	3,477
PAA-Na*	1,268	1,267
PAA-Na**	1,200	1,200

\* Self-synthesized PAA-Na

\*\* Commercial PAA-Na



**Figure 8** The osmolality of PAA-K, PAA-Na and Commercial PAA-Na

**3.2 FO performances**

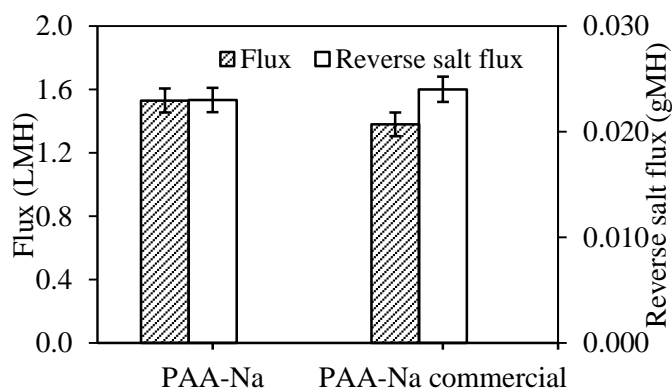
**3.2.1 Water Permeation Flux and Reverse Solute Flux**

The application of the self-synthesized PAA-Na and commercial PAA-Na as the draw solute in the FO system were evaluated by measuring the water permeation flux and reverse solute flux (RSF) values as shown in Figure 9. The water flux of the self-synthesized PAA-Na was higher than commercial PAA-Na due to their chemical

characteristics are difference especially the osmotic pressure. The osmorlity is the key parameters for the flux obtained. In addition, the molecular weight of polymer chains in the solution and the initial concentration are effect on the osmolality. The RSF of both polyelectrolytes found that similar value at 0.023 and 0.024 gMH for self-synthesized PAA-Na and commercial PAA-Na, respectively. These result could be explained by the effect of the adding the surfactant that present hydrophobic interaction effect.

The hydrophobic tail of the surfactant interacts with the hydrophobic membrane and trapped the membrane pores, leading to a significant reduction in the reverse salt diffusion of  $\text{Na}^+$  [10]. In addition, compared with the control by the NaCl was also investigated. The osmotic pressure of NaCl was high, but the salt conversion was also high.

Considering only the RSF, it was found that self-synthesized PAA-Na presented lower salt reversion than other. Moreover, the low RSF value due to the viscosity of PAA-Na is higher and molecular weight of PAA-Na is lower than others.



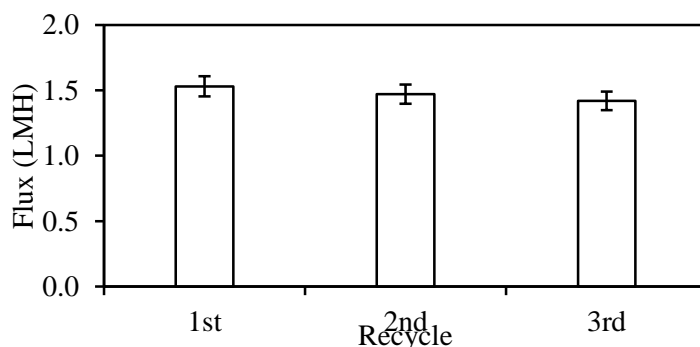
**Figure 9** Water permeation flux and reverse solute flux of synthesis PAA-Na and Commercial PAA-Na

### 3.2.2 Draw Solution Recovery Process

Recovery process to achieve a constant concentration of draw solution by using Ultrafiltration system. The results was showed that the salt rejection were 54% and 21% for self-synthesized PAA-Na and commercial PAA-Na, respectively. In addition, self-synthesized PAA-Na is higher salt rejection because of higher molecular weight than commercial PAA-Na [12].

### 3.2.3 Stability of Synthesis PAA-Na

Figure 10 shows the stability values of the flux after fed through the Ultrafiltration process. It was found that the flux was gradually decreased for each recycle number. The decrease was synchronized with the research of Zhao *et al.* [14] that maybe the stability of the polymer in solution was loss due to the decrease of mas of polyelectrolytes.



**Figure 10** The recovery flux after filtrated by Ultrafiltration for each recycle

#### 4.0 CONCLUSION

The self-synthesized polyelectrolytes of PAA-K and PAA-Na showed the increasing of hydrophilic functional group like carboxyl –OH or COOH. It was found that the lighter the molecular weight, the higher the osmolality and the greater the osmotic pressure. However, the molecular weight of PAA-Na was lower than PAA-K due to the different of the salt molecule compounds in salt polymerization. Self-synthesized polyelectrolytes obtained a small molecular weight and high osmotic pressure in the aqueous solution may exhibit a lower reverse solute flux in FO process. These result could be explained by the effect of the adding of the surfactant that presented hydrophobic interaction effect.

#### ACKNOWLEDGEMENT

The work was supported by the Government budget of Prince of Songkla University (ENG570900S). The authors are grateful thanks to all members of Membrane Science and Technology Research Center (MSTRC) for supporting.

#### REFERENCES

- [1] W. Khongnakorn, W. Bootluck, and W. Youravong. 2014. Surface Modification of CTA-FO Membrane by CO<sub>2</sub> Plasma Treatment. *Jurnal Teknologi*. 70 (2): 71–75.
- [2] B. Mi, and M. Elimelech. 2010. Organic Fouling of Forward Osmosis Membranes: Fouling Reversibility and Cleaning Without Chemical Reagents. *J. Membr. Sci.* 348: 337–345.
- [3] T. Y. Cath., A. E. Childress, and M. Elimelech. 2006. Review: Forward Osmosis: Principles, Applications, and Recent Developments. *J. Membr. Sci.* 281: 70–87.
- [4] Q. Ge, M. Ling, and T. S. Chung. 2013. Draw Solutions for Forward Osmosis Processes: Developments, Challenges, and Prospects for the Future. *J. Membr. Sci.* 442: 225–237.
- [5] K. Y. Wang, M. M. Teoh, A. Nugroho, and T. S. Chung. 2011. Integrated Forward Osmosis–membrane Distillation (FO–MD) Hybrid System for the Concentration Of Protein Solutions. *Chem. Eng. Sci.* 66: 2421–2430.
- [6] M. M. Ling and T. S. Chung. 2011. Novel Dual-stage FO System for Sustainable Protein Enrichment Using Nanoparticles as Intermediate Draw Solutes. *J. Membr. Sci.* 372: 201–209.
- [7] E. Tiana, C. Hu, Y. Qin, Y. Ren, X. Wang, X. Wang, P. Xiaoa, and X. Yang. 2015. A Study of Poly (sodium 4-styrenesulfonate) as Draw Solute in Forward Osmosis. *Desalination*. 360: 130–137.
- [8] K. Lutchmiah, A. R. D. Verliefe, K. Roest, L. C. Rietveld, and E. R. Cornelissen. 2014. Forward Osmosis For Application In Wastewater Treatment: A Review. *Wat. Res.* 58: 179–197.
- [9] A. Achilli, T. Y. Cath, and A. E. Childress. 2010. Selection of Inorganic-based Draw Solutions for Forward Osmosis Applications. *J. Membr. Sci.* 364: 233–241.
- [10] H. T. Nguyen, N. C. Nguyen, S.S. Chen, H. H. Ngo, W. Guo, and C.W. Li. 2015. A New Class of Draw Solutions for



- Minimizing Reverse Salt Flux to Improve Forward Osmosis Desalination. *Sci. Total. Environ.* 538: 129–136.
- [11] R. Kumar, S. Al-Haddad, M. Al-Rughaib, and M. Salman. 2016. Evaluation of Hydrolyzed Poly (isobutylene-alt-maleic anhydride) as a Polyelectrolyte Draw Solution for Forward Osmosis Desalination. *Desalination.* 394: 148–154.
- [12] J. Huang, Q. Long, S. Xiong, L. Shen, and Y. Wang. 2017. Application of Poly (4-styrenesulfonic Acid-co-maleic acid) Sodium Salt as Novel Draw Solute in Forward Osmosis for Dye-containing Wastewater Treatment. *Desalination.* In Press.
- [13] S. Zao and L. Zou, 2011. Relating Solution Physicochemical Properties to Internal Concentration Polarization in Forward Osmosis. *J. Membr. Sci.* 379: 459–467.
- [14] J. J. Kim, H. Kang, Y.-S. Choi, Y. Ah. Yua, and J.-C. Lee. 2016. Thermo-responsive Oligomeric poly(tetrabutyl-phosphonium styrenesulfonate)s as Draw Solutes for Forward Osmosis (FO) Applications. *Desalination.* 381: 84–94.
- [15] D. Zhao, P. Wang, Q. Zhao, N. Chen and X. Lu. 2014. Thermo Responsive Copolymer-based Draw Solution for Seawater Desalination in a Combined Process of Forward Osmosis and Membrane Distillation. *Desalination.* 348: 26–32.