



การเตรียมและทดสอบการกรองเกลือด้วยเมมเบรนคอมโพสิตชนิด

โพลีเอเธอร์ซัลโฟน/ไคโตซาน

Preparation and characterization of polyethersulfone/
chitosan composite membranes for salt filtration

=

โดย

รศ. ดร. พิภพ วณิชานิชชาติ

ภาควิชาฟิสิกส์ คณะวิทยาศาสตร์

โครงการนี้ได้รับทุนอุดหนุนจากคณะกรรมการสภာวิจัยแห่งชาติ

กันยายน 2549

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ผลิตเยื่อคอมโพสิตระดับนาโนเพื่อใช้กรองเกลือ การทดลองแบ่งออกเป็น 3 ขั้นตอนคือ การศึกษาคุณลักษณะของเยื่อโคโนซานชนิดแน่นด้านการคัดเลือกไอออน การปรับปรุงผิวเยื่อบางด้วยเทคนิคล้าอนุภาคและพลาสมา และการศึกษาคุณลักษณะของเยื่อคอมโพสิตด้านการกรองเกลือ และกรองตัวอย่างน้ำที่เก็บจากอำเภอควนเนียง จังหวัดสงขลา เยื่อโพลิเอเธอร์ซัลโฟน (PES)/โคโนซาน (CH) ถูกเตรียมขึ้นและศึกษาเปรียบเทียบกับเยื่อคอมโพสิตชนิดเซลลูโลส (CE)/โคโนซาน (CH) ซึ่งใช้วัสดุในท้องถิ่น

เยื่อโคโนซาน 1% ถูกเชื่อมขวางด้วยสาร 2 ชนิดคือกลูตาราลดีไฮด์และกรดซัลฟูริกในเมทานอล ซึ่งค้นพบความเข้มข้นเพื่อศึกษาการคัดเลือกไอออนในสารละลายเกลือ KCl ในรูปของอัตราส่วนสัมประสิทธิ์การซึมได้ของ Cl^- และ K^+ (P_{Cl}/P_K) พบว่าความเข้มข้นของกลูตาราลดีไฮด์และกรดซัลฟูริกที่ระดับ 0.005% และ 0.5% เหมาะสมที่ช่วยให้โคโนซานมีประจุจริงชนิดบวกคี่ที่สุด กล่าวคือช่วยให้เยื่อโคโนซานเพิ่มค่า P_{Cl}/P_K จาก 2.7 เท่าเป็น 42.2 และ 43.6 เท่าตามลำดับ โดยเปรียบเทียบกับเยื่อชุดควบคุม การเหนี่ยวนำให้เกิดโคโนซัลครวในโคโนซานเหลวก่อนการอบช่วยเพิ่ม P_{Cl}/P_K เป็น 9.7 เท่าหากไม่ใช้สารเชื่อมขวาง และเพิ่มเป็น 31.5 เท่าเมื่อเชื่อมขวางด้วยกรดซัลฟูริก 0.5% การศึกษาด้วยเทคนิคอิมพีแดนซ์สเปกโตรสโคปีแสดงให้เห็นว่าเยื่อที่เชื่อมขวางมีค่าอิมพีแดนซ์สูงกว่าเยื่อชุดควบคุม เนื่องจากโคโนซานจะถูกใช้เพื่อคัดเลือกเพื่อเคลื่อนบนเยื่อฐานชนิดรูพรุน จึงได้ทดลองปรับปรุงผิวโคโนซานที่ไม่ได้เชื่อมขวางด้วยเทคนิคล้าอนุภาค N^+ พบว่าค่า P_{Cl}/P_K เพิ่มขึ้นประมาณ 3 เท่าหากใช้พลังงานระดับ 30 kV และไอออนของ N^+ ออกันที่ผิวและลึกลงไปไม่เกิน 30 nm การเพิ่มพลังงานถึงระดับ 120 kV ทำให้เยื่ออ่อนนุ่มเมื่อเปียกน้ำและเปลี่ยนสี ส่วนการปรับปรุงผิวด้วยเทคนิคพลาสมาแบบโคโรนาดีสชาร์จเพื่อให้เยื่อฐาน PES ลดความขบมน้ำลง พบว่าความเข้มสนามไฟฟ้าระดับ 0.6 V m^{-1} มีผลต่อผิวของเยื่อ PES กล่าวคือทำให้ฟลักซ์น้ำลดลงพร้อมกับเพิ่มมุมสัมผัสระหว่างน้ำกับผิววัสดุ อย่างไรก็ตาม เมื่อเคลือบโคโนซานบนเยื่อ PES ความมันวาวของเยื่อฐานซึ่งผลิตเชิงพาณิชย์ เป็นอุปสรรคทำให้โคโนซานเกาะติดยาก ส่งผลให้การกักกันเกลือต่ำคือมีค่าเพียง 20% การเพิ่มความเข้มข้นของเกลือในสารป้อนทำให้เพอเมอเทฟลักซ์ลดลง คาดว่าเกิด Depth filtration ในกระบวนการกรอง พบว่าพลาสมาที่ระดับพลังงานเดียวกันทำให้ผิวโคโนซานเรียบขึ้น

เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของเยื่อโคโนซานเป็น 2% และเคลือบบน PES พบว่าเยื่อคอมโพสิตกักกันเกลือ NaCl ได้ 20% เช่นเดิม แต่สามารถกักกันเกลือ $MgSO_4$ ได้ถึง 45% เมื่อใช้กรองตัวอย่างน้ำจากอำเภอควนเนียงที่มีค่า TDS 780 ppm สามารถลดเกลือได้ 20% เช่นกัน เยื่อชนิดนี้มีขนาดรูพรุนเท่ากับขนาดของโพลิเอทรีนไกลคอล 4,000 Da. และเมื่อเชื่อมขวางด้วยกลูตาราลดีไฮด์พบว่าเยื่อโคโนซานหลุดจากเยื่อฐาน PES จึงได้เปลี่ยนเป็นเยื่อเซลลูโลส CE แทน พบว่าเยื่อคอมโพสิต CE/CH1G0.01 สามารถกักกันเกลือ NaCl และ $MgSO_4$ ได้เพิ่มขึ้นเป็น 60% และ 90% ตามลำดับ หากปรับ pH ของสารป้อนให้เป็นกลางที่ระดับ 6.0 ซึ่งเป็นสมบัติระหว่างประจุในสารป้อนกับผิวโคโนซาน การกักกัน $MgSO_4$ เพิ่มขึ้นถึง 95% หากเพิ่มความดันถึง 2.5 MPa และเมื่อใช้เยื่อคอมโพสิต CE/CH2G0.01 กรองตัวอย่างน้ำดังกล่าว ได้การกักกันเกลือเพิ่มเป็น 50%

Abstract

The aims of this work is to produce a composite nanofiltration membranes for salt filtration. Experiments were carried out mainly for three steps in brief; characterization of dense chitosan membranes for ionic selectivity, characterization of composite PES/Chitosan membranes on salt filtration, and filtration of brackish water collected from Kuang Niang District, Songkhla Province. To produce the composite membranes, supporting membranes were polyethersulfone and cellulose. Composite membranes PES/CH and CE/CH were formed and the latter was made from local produced materials.

On chitosan membrane making, several concentrations of two cross-linking agents; glutaraldehyde and sulfuric acid in methanol were varied. Ionic selectivity of the membranes was studied by means of membrane diffusion potentials. The permeability ratios between anionic and cationic salt under KCl concentrations (P_{Cl}/P_K) were investigated. It was found that concentrations of 0.005% for glutaraldehyde and 0.5% for sulfuric acid in methanol were suitable for making cross-linked chitosan membranes with fixed positive charges. The ratios increased from 2.7 to 42.2 and 43.6, respectively, compared to the non-cross-linked membranes. A temporary dipole induction within the polymer matrix has also been tried and it was found that the dipole induction increased the P_{Cl}/P_K ratio to 9.7 in non-cross-linked membranes and to 31.5 in 0.5% sulfuric acid cross-linked membranes. This information implied changes in the properties at the surface and within the membrane, respectively. Since chitosan was used as a selective layer for micro-porous supporting membranes, enhancing positive fixed charges on the membrane was made using N-ion beams. It was found that 30 kV N-ion beams enhanced positive fixed charge of the membrane to a smaller extent compared to the chemical cross-linking methods, i.e. increasing the P_{Cl}/P_K ratio by 3 times only. The implanted ions penetrated the surface at about 30 nm depth. Increasing the energy level to 120 kV softened the membranes and not possible for experimentation. For plasma modification using corona discharge technique, PES support was modified and it appeared that 0.6 Vm^{-1} reduced water flux through the membrane, agree with increased contact angle observed. When coating with chitosan, polish surface of the support did not allow good adhesion between the two materials. This caused a small NaCl rejection at about 20%. There was a tendency of fouling due to depth filtration when increasing the applied pressure. The plasma at this field strength smoothened the surface of chitosan membranes.

When increasing the chitosan concentration to 2%, composite membrane PES/CH2 could reject NaCl solution of 1g/L by 20%, the same as reported above. The same rejection level was also reported when 780 ppm surface water from Kuan Niang District was filtered. However, it rejected divalent salt, MgSO_4 solution of the same concentration by 45%. The composite membrane pore size was measured in term of MWCO and found to be about 4,000 Da. Since it was not possible to cross-link the composite membrane, due to poor adhesion between the two materials, bacterial cellulose membranes (CE) were used as a support in stead. Composite membrane CE/CH1G0.01 was prepared and salt rejection was increased markedly to 60% and 90% from NaCl and MgSO_4 solution, respectively. This worked well strictly at pH 6.0 of the feed solution, due to repulsion between ionic salts and the membrane surface. For brackish water, composite membrane CE/CH2G0.01 reduced solution salinity about 50%
