บทที่ 1 บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย

กระบวนการเยื่อแผ่น (Membrane processes) เป็นกระบวนการที่นำเอาเยื่อแผ่นมาใช้เพื่อแยกสาร หรือทำให้สารบริสุทธิ์ หรือเพิ่มความเข้มข้น ซึ่งกระบวนการเยื่อแผ่นเป็นกระบวนการที่ประหยัดพลังงาน เนื่องจากสามารถดำเนินการที่อุณหภูมิห้องได้ และยังเป็นกระบวนการที่เป็นมิตรกับสิ่งแวดล้อม เนื่องจากไม่ก่อให้เกิดของเสียเพิ่มขึ้นจากระบบและยังช่วยลดของเสียในระบบได้อีกด้วย เนื่องจากสารที่แยกได้ในกระบวนการเยื่อแผ่นสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้ทั้งในส่วนของรีเทนเทท (Retentate) และ เพอมิเอท (Permeate) [1]

กระบวนการอัลตราฟิลเตรชัน (Ultrafiltration, UF) เป็นกระบวนการแยกที่ใช้ความดันเป็นแรงขับดัน (Pressure driven process) เหมาะที่จะใช้กับอุตสาหกรรมหลายชนิด เช่น อุตสาหกรรมอาหาร อุตสาหกรรมเกี่ยวกับเทคโนโลยีชีวภาพ การกำจัดของเสีย การแพทย์และเภสัชกรรม [2] โดยทั่วไปกระบวนการอัลตราฟิลเตรชันเป็นกระบวนการที่ใช้แยกน้ำ และตัวถูกละลายโมเลกุลเล็ก (เช่น น้ำตาล) ออกจากสารโมเลกุลใหญ่ (เช่น โปรตีน) และสารแขวนลอย ทั้งนี้เพื่อเพิ่มความเข้มข้น (Concentration) หรือเพื่อแยกองค์ประกอบ (Fractionation) เยื่อแผ่นที่ใช้กับกระบวนการ UF มีขนาดรูพรุนอยู่ในช่วง 2 –20 nm.

ปัจจัยหลักที่ทำให้กระบวนอัลตราฟิลเตรชันมีข้อจำกัดคือ การเกิดคอนเซนเตรชันโพลาไรเซชัน (Concentration polarization, CP) และการเกิดฟาวลิง (Fouling) ซึ่งทำให้ค่าฟลักซ์ลดลง โดยเฉพาะอย่างยิ่งการเกิดฟาวลิง เช่น ในกระบวนการอัลตราฟิลเตรชันที่ใช้กรองสารละลายโปรตีน โดยที่การเกิดฟาวลิงเป็นผลมาจากแรงกระทำไฮโดรโฟบิก (Hydrophobic interaction) ระหว่างเยื่อแผ่นกับโปรตีน [3] ซึ่งจะทำให้ค่าฟลักซ์ลดลงอย่างต่อเนื่องขณะดำเนินการ อีกทั้งยังทำให้เยื่อแผ่นเสื่อมสภาพเร็วขึ้น และมีประสิทธิภาพในการกรองลดลง ดังนั้นในรอบหลายปีที่ผ่านมาได้มีความพยายามทำความเข้าใจกลไกการเกิดฟาวลิง การลดและวิธีการกำจัดฟาวลิงที่เหมาะสม ซึ่งพบว่ามีความซับซ้อนมาก การล้างเยื่อแผ่นด้วยสารเคมีเป็นวิธีเดียวที่สามารถกำจัดฟาวลิงให้อยู่ในระดับที่ยอมรับได้ แต่การใช้สารเคมีทำความสะอาดเยื่อแผ่นจะส่งผลทำให้อายุการใช้งานของเยื่อแผ่นลดลงด้วย ในปัจจุบันโรงงานอุตสาหกรรมที่ใช้เยื่อแผ่นในกระบวนการแยก จะมีค่าใช้จ่ายในการทำความสะอาดเยื่อแผ่น 10-30% ค่าใช้จ่ายในการเปลี่ยนเยื่อแผ่นใหม่ 30-50% และค่าพลังงานที่ใช้ 20-30% ของค่าใช้จ่ายโดยรวม [4]

การป้องกันการเกิดฟาวลิงในกระบวนการอัลตราฟิลเตรชันสามารถทำได้ 3 วิธีดังนี้ 1.ปรับสภาวะในการดำเนินการ เช่น อุณหภูมิ ความดัน และอัตราการไหลของสารป้อน 2.ปรับสภาพสารละลายก่อนป้อนเข้าสู่กระบวนการอัลตราฟิลเตรชัน เช่น การกรอง ปรับสภาพความเป็นกรด-เบส pH ของสารละลายให้ต่างจากค่า Isolectric point 3.ปรับปรุงคุณสมบัติของเยื่อแผ่นให้มีคุณสมบัติชอบน้ำ เช่น การผสมสารที่มีคุณสมบัติชอบน้ำในเยื่อแผ่น [5] หรือเคลือบผิวเยื่อแผ่นด้วยสารที่มีคุณสมบัติชอบน้ำ [6] ซึ่งวิธีการเพิ่มคุณสมบัติชอบน้ำในเยื่อแผ่นด้วยวิธีการดังกล่าวเป็นอีกวิธีหนึ่งที่นิยมปฏิบัติ เนื่องจากเป็นวิธีที่สะดวก ไม่ยุ่งยาก ขั้นตอนไม่ซับซ้อน

งานวิจัยนี้ มีวัตถุประสงค์เพื่อเตรียมเยื่อแผ่นและปรับสภาพผิวเยื่ออัลตราฟิลเตรชัน เพื่อลดการเกิดฟาวลิงของเยื่อแผ่น โดยเลือกใช้วิธีการที่ทำได้ง่ายคือ วิธีผสม และวิธีเคลือบผิว โดยจะศึกษา 3 วิธีคือ 1.วิธีการผสมโพลิเมอร์ชอบน้ำในโพลิเมอร์ไม่ชอบน้ำในขั้นตอนการเตรียมเยื่อแผ่นด้วยวิธีการเปลี่ยนเฟส (Phase inversion) 2.การเคลือบผิวเยื่อแผ่นไม่ชอบน้ำด้วยโพลิเมอร์ชอบน้ำ 3.ใช้วิธีการผสมโพลิเมอร์ชอบน้ำในโพลิเมอร์ไม่ชอบน้ำในขั้นตอนการเตรียมเยื่อแผ่นด้วยวิธีการเปลี่ยนเฟสรวมกับการเคลือบผิวเยื่อแผ่นด้วยโพลิเมอร์ชอบน้ำ โดยโพลิเมอร์ชอบน้ำที่สนใจศึกษาคือโพลิไวนิล-แอลกอฮอล์ (Polyvinyl alcohol, PVA) ซึ่งเป็นสารที่มีความชอบน้ำสูง และสามารถผลิตได้ในประเทศไทย ส่วนโพลิเมอร์ไม่ชอบน้ำที่ใช้เป็นโพลิเมอร์หลักนั้น จะใช้โพลิเมอร์ที่ผลิตทางการค้าโดยทั่วไป คือ โพลิอีเทอร์ซัลโฟน (Polyethersulfone, PES)

สำหรับวิธีการแรกคือการผสมโพลิเมอร์ชอบน้ำในโพลิเมอร์ไม่ชอบน้ำ จากงานวิจัยของทราวุธ ราษีจันทร์ [7] พบว่า PVA สามารถผสมกับ PES ได้เป็นเนื้อเดียวกัน โดยใช้ตัวทำละลายที่สามารถละลายได้ทั้ง PVA และ PES คือ N-Methylpyrrolidone (NMP) สารละลายที่ได้สามารถขึ้นรูปโดยวิธีการเปลี่ยนเฟสเป็นเยื่อแผ่นที่มีคุณสมบัติสม่ำเสมอ (Uniform) ได้ นอกจากนี้เยื่อแผ่นจะมีคุณสมบัติชอบน้ำมากขึ้นเมื่อความเข้มข้นของ PVA มากขึ้น และการเติมสารเชื่อมขวางกลูตารัลดีไฮด์ (GA) สามารถป้องกันการหลุดของ PVA ได้ สำหรับวิธีที่สอง คือการเคลือบผิวเยื่อแผ่นไม่ชอบน้ำด้วยโพลิเมอร์ชอบน้ำ ทำได้โดยการกรองสารละลาย PVA ผ่านเยื่อแผ่น PES โดยเติมสารเชื่อมขวาง GA เพื่อเพิ่มความคงทนในการยึดเกาะของ PVA ที่เคลือบผิวเยื่อแผ่น ส่วนวิธีที่สาม คือการการผสมโพลิเมอร์ชอบน้ำในโพลิเมอร์ไม่ชอบน้ำในขั้นตอนการเตรียมเยื่อแผ่นด้วยวิธีการเปลี่ยนเฟสรวมกับการเคลือบผิวเยื่อแผ่นด้วยโพลิเมอร์ชอบน้ำ ทำได้โดยการกรองสารละลาย PVA ผสม GA ผ่านเยื่อแผ่น PES ผสม PVA และเชื่อมขวางด้วย GA

จากสมมุติฐานเบื้องต้น หากเยื่อแผ่นไม่ชอบน้ำมีโพลิเมอร์ชอบน้ำผสมอยู่น่าจะทำให้โพลิเมอร์ชอบน้ำที่นำมาเคลือบผิวเยื่อแผ่นสามารถยึดเกาะกับเยื่อแผ่นได้ติดแน่นมากขึ้น เนื่องจากมีผลของ Hydrophilic interaction ระหว่างโพลิเมอร์ชอบน้ำในเยื่อแผ่นกับโพลิเมอร์ชอบน้ำที่เคลือบผิวเยื่อแผ่น และการเติมสารเชื่อมขวาง GA ทั้งในขั้นตอนผสม และขั้นตอนการเคลือบผิวเยื่อแผ่น ยังสามารถช่วยให้โพลิเมอร์ชอบน้ำที่นำมาเคลือบผิวเยื่อแผ่นยึดเกาะกับเยื่อแผ่นได้ดีขึ้นอีกด้วย

งานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นศึกษาถึงประสิทธิภาพในการลดฟาวลิงและความคงทนในการใช้งานระยะยาวของเยื่อแผ่นที่เตรียมได้โดยการผสมโพลิเมอร์ชอบน้ำในโพลิเมอร์ไม่ชอบน้ำในขั้นตอนการเตรียมเยื่อแผ่นรวมกับการเคลือบโพลิเมอร์ชอบน้ำลงบนเยื่อแผ่นดังกล่าว

1.2 งานวิจัยที่ผ่านมา

Ma และคณะ [6] ได้ทำการเพิ่มคุณสมบัติการต้านทานการเกิดฟาวลิงของเยื่อแผ่นอัลตราฟิลเตรชัน PES โดยวิธีการเคลือบผิวด้วย PVA และทำการเชื่อมขวางด้วยสารละลาย Sodium tetraborate decahydrate (Borax) ขั้นตอนการเตรียมคือ นำ PES 18 %wt และ PEG 15 %wt (สารพองตัว) ละลายในตัวทำละลาย N, N-Dimethyl formamide (DMF) นำเยื่อแผ่นที่เตรียมได้จุ่มในสารละลาย PVA ที่ความเข้มข้น 0.1-2 %wt หลังจากนั้นจุ่มในสารละลาย Borax เพื่อให้เกิดการเชื่อมขวางอย่างสมบูรณ์ ผลการทดสอบพบว่า เมื่อความเข้มข้นของ PVA สูงขึ้น ค่ามุมสัมผัส (Contact angle) มีค่าลดลง จาก 64.1° เป็น 42.8° เนื่องจากโมเลกุลของ PVA ดูดซับบนพื้นผิวของเยื่อแผ่นส่งผลให้เยื่อแผ่นมีความเป็น Hydrophilic มากขึ้น และเมื่อดูที่ค่า Flux recovery พบว่ามีค่าสูงขึ้นเมื่อเพิ่มความเข้มข้นของ PVA และให้ค่าสูงสุดคือ 86.3 เปอร์เซ็นต์ ที่ความเข้มข้น PVA 2 %wt

ทราวุธ รายีจันทร์ [7] ศึกษาการเพิ่มคุณสมบัติการชอบน้ำของเยื่อแผ่นอัลตราฟิลเตรชัน PES เพื่อลดการเกิดฟาวลิงของเยื่อแผ่น โดยการผสม PVA และเชื่อมขวางด้วย GA ในการผลิตเยื่อแผ่นด้วยวิธีการเปลี่ยนเฟส ผลการตรวจสอบการเชื่อมขวางของเยื่อแผ่นที่ความเข้มข้นของ GA 0.5-1.5 %wt ด้วยเครื่อง FTIR พบว่าเยื่อแผ่นโพลิเมอร์ผสม PES+PVA ที่เติม GA 1.0 %wt สามารถป้องกันการหลุดของ PVA ได้ดีที่สุด และยังพบว่า เยื่อแผ่นมีความชอบน้ำสูงขึ้นเมื่อความเข้มข้นของ PVA เพิ่มขึ้น และเมื่อนำไปทดสอบการเกิดฟาวลิงของเยื่อแผ่นด้วยสารละลายโปรตีน BSA พบว่าเยื่อแผ่นโพลิเมอร์ผสมที่ประกอบด้วย PES 16 %wt, PVA 1.0 %wt และเชื่อมขวางด้วย GA 1.0 %wt สามารถป้องกันการเกิดฟาวลิงได้ดีที่สุด โดยสามารถเพิ่มเปอร์เซ็นต์การกลับคืนของฟลักซ์ (% Flux recovery) ได้ 73.70 เปอร์เซ็นต์ เทียบกับเยื่อแผ่นโพลิอีเทอร์ซัลโฟน (ไม่ได้ผสม PVA) ที่มีค่า % Flux recovery เพียง 48.86 เปอร์เซ็นต์

ปิ่นนภา หาญณรงค์ [8] ศึกษาการเพิ่มคุณสมบัติชอบน้ำของเยื่อแผ่น PES ด้วย Al_2O_3 เพื่อลดการเกิดฟาวลิงของเยื่อแผ่น เยื่อแผ่นถูกเตรียมโดยวิธีการเปลี่ยนเฟสและเพิ่มความชอบน้ำด้วย 2 วิธีคือ 1.วิธีผสม Al_2O_3 กับ PES 18 %wt ในขั้นตอนการเตรียมเยื่อแผ่น และ 2.การเคลือบผิวเยื่อแผ่น PES ด้วย Al_2O_3 ผสมกับไคโตซาน 0.2 %w/v.ในกรดอะซิติก โดยใช้ PES 15 %wt ผลการทดลองพบว่า เยื่อแผ่นที่เพิ่มคุณสมบัติชอบน้ำทั้ง 2 วิธี มีค่าฟลักซ์, ความชอบน้ำ และความสามารถในการป้องกันการเกิดฟาวลิงของเยื่อแผ่นสูงกว่าเยื่อแผ่น PES และการเพิ่มความเข้มข้นของ Al_2O_3 ก็จะส่งผลให้ค่าฟลักซ์ ความชอบน้ำ และความสามารถในการป้องกันการเกิดฟาวลิงของเยื่อแผ่นมีค่าเพิ่มขึ้นเช่นกัน สำหรับเยื่อแผ่นที่เพิ่มคุณสมบัติชอบน้ำด้วยวิธีการเคลือบผิวจะมีค่าฟลักซ์น้ำ และ ฟลักซ์สารละลายโปรตีนต่ำกว่าวิธีการผสมแต่จะมีความสามารถในการป้องกันการเกิดฟาวลิงของโปรตีนสูงกว่าและมี Flux recovery สูงกว่าวิธีการผสม แต่การยึดเกาะของ Al_2O_3 บนเยื่อแผ่นไม่สามารถยึดเกาะได้ดีนัก ดังนั้น Al_2O_3 จึงมีโอกาสที่จะหลุดออกไปจากเยื่อแผ่นได้ในขณะดำเนินการ ซึ่งจะส่งผลให้คุณสมบัติของ เยื่อแผ่นเปลี่ยนแปลงไปด้วย

Na และคณะ [9] ได้ทำการศึกษาการลดการเกิดฟาวลิงบนเยื่อแผ่น TFC (Thin film composite membrane) โดยการปรับสภาพผิวด้วย PVA โดยวิธีไดนามิก ด้วยวิธีการไหลแบบ Dead-end ที่ความดัน 0.2 MPa เป็นเวลา 5 นาที โดย PVA ที่ใช้มีน้ำหนักโมเลกุลเฉลี่ย 11,300-31,000 ที่ความเข้มข้น 0.3-1.0 wt% และใช้ GA เป็นสารเชื่อมขวางที่มีความเข้มข้น 0.1-1.2 %vol และทำการศึกษาผลของความเข้มข้นของ PVA, GA และเวลาที่ใช้ในการปรับสภาพผิวที่ส่งผลต่อค่าฟลักซ์และการเกิดฟาวลิงของเยื่อแผ่น ซึ่งพบว่า เมื่อความเข้มข้นของ PVA และ GA เพิ่มขึ้น จะทำให้ค่าฟลักซ์ที่ได้ลดลง เนื่องจากขนาดของรูพรุนในเยื่อแผ่นมีขนาดเล็กลง และเมื่อเวลาที่ใช้ในการปรับสภาพผิวเพิ่มขึ้นก็จะส่งผลให้ฟลักซ์ลดลงเช่นเดียวกัน นอกจากนี้ จากการทดสอบการเกิดฟาวลิงของเยื่อแผ่นด้วยสารละลายโปรตีน BSA พบว่า เยื่อแผ่นที่ได้รับการปรับสภาพผิวให้ผลในการป้องกันการเกิดฟาวลิงได้ดีกว่าเยื่อแผ่นที่ยังไม่ผ่านการปรับสภาพผิว เนื่องจากเยื่อแผ่นที่ปรับสภาพผิวมีความชอบน้ำมากขึ้น

Liu และคณะ [10] ได้ทำการศึกษาการปรับสภาพผิวของเยื่อแผ่น PES โดยวิธีการกราฟท์เยื่อแผ่นด้วย PVA,โพลิเอทิลีนไกลคอล (Polyethylene Glycol, PEG) และไคโตซาน (Chitosan, CS) หลังจากนั้นนำไปทดสอบค่ามุมสัมผัส ทดสอบค่าการดูดซับของโปรตีน เพื่อดูความสามารถในการลดการเกิดฟาวลิง จากผลการทดลองพบว่าเยื่อแผ่น PES ที่ผ่านการกราฟท์ด้วย PVA, PEG และ CS มีค่า Contact angle ต่ำกว่าเยื่อแผ่น PES ที่ไม่ได้ผ่านการกราฟท์ โดยเยื่อแผ่นที่ผ่านการกราฟท์ด้วย PEG มีค่า Contact angle 35^{o} ส่วนเยื่อแผ่นที่ผ่านการกราฟท์ด้วย CS และ PVA มีค่า Contact angle 36^{o} และ 57^{o} ตามลำดับ ส่วนเยื่อแผ่น PES ที่ไม่ได้ผ่านการกราฟท์มีค่า Contact angle 71^{o} สำหรับผลของการดูดซับโปรตีนพบว่า เยื่อแผ่นที่ผ่านการกราฟท์ด้วย PVA, PEG และ CS มีค่าการดูดซับโปรตีนต่ำกว่า

เยื่อแผ่น PES ที่ไม่ได้ผ่านการกราฟท์ โดยเยื่อแผ่นที่ผ่านการกราฟท์ด้วย PEG มีค่าการดูดซับโปรตีนต่ำสุดที่ 20 mg/g ส่วนเยื่อแผ่นที่ผ่านการกราฟท์ด้วย PVA และ CS มีค่าการดูดซับโปรตีนที่ 31 และ 37 mg/g ตามลำดับ ส่วนเยื่อแผ่น PES ที่ไม่ได้ผ่านการกราฟท์มีค่าการดูดซับโปรตีนที่ 47 mg/g จะเห็นได้ว่า เยื่อแผ่นที่ผ่านการกราฟท์ด้วย PVA, PEG, CS จะมีค่ามุมสัมผัสและค่าการดูดซับโปรตีนต่ำกว่าเยื่อแผ่น PES ที่ไม่ได้ผ่านการกราฟท์ เนื่องจากเยื่อแผ่นมีคุณสมบัติชอบน้ำมากขึ้น

Rahimpour และคณะ [11] ศึกษาการเตรียมเยื่อแผ่น PES และปรับปรุงคุณสมบัติให้มีความชอบน้ำด้วยการผสม PAI และใช้ Dimethyl acetamide (DMAC) เป็นตัวทำละลาย โดยควบคุมความเข้มข้นของโพลิเมอร์รวมไว้ที่ 16 %wt ซึ่งอัตราส่วน PES/PAI คือ 100/0, 90/10, 80/20, 70/30 และ 60/40 ตามลำดับ จากผลการทดลองพบว่า เมื่อความเข้มข้นของ PAI สูงขึ้น ค่า Contact angle มีค่าลดลง คือ 55.1-48.1^{o} ซึ่งเป็นผลมาจากคุณสมบัติความชอบน้ำของ PAI มีผลทำให้ค่าฟลักซ์น้ำสูงขึน และให้ค่าสูงสุดที่อัตราส่วนของ PES/PAI: 60/40 คือ 256 L/m^2.h เมื่อเทียบกับเยื่อแผ่น PES/PAI 100/0 ที่มีค่าเพียง 150 L/m^2.h และเมื่อนำเยื่อแผ่น PES/PAI ที่อัตราส่วนต่างๆ ไปทดสอบฟาวลิง พบว่า เมื่ออัตราส่วนของ PAI เพิ่มขึ้น ค่า R_f มีแนวโน้มลดลง จาก 0.6-0.14×10^{11} m^{-1} ซึ่งบ่งชี้ว่าเยื่อแผ่นมีความต้านทานการเกิดฟาวลิงเพิ่มขึ้น โดยเยื่อแผ่น PES/PAI: 60/40 สามารถลดการเกิดฟาวลิงได้ดีที่สุด คือ มีค่า % Flux recovery 82 เปอร์เซ็นต์ ส่วนเยื่อแผ่น PES/PAI: 100/0 มีค่า % Flux recovery เพียง 62 เปอร์เซ็นต์

1.3 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. ศึกษาเปรียบเทียบวิธีการเพิ่มคุณสมบัติชอบน้ำให้กับเยื่อแผ่น PES ด้วยวิธีผสม, เคลือบ และผสม/เคลือบ ด้วย PVA

2. เปรียบเทียบคุณสมบัติของเยื่อแผ่นหลังจากเพิ่มความชอบน้ำด้วยวิธีดังกล่าว ได้แก่ โครงสร้างเยื่อแผ่น, ค่าความชอบน้ำ, ค่าฟลักซ์น้ำ, คุณสมบัติเชิงกล, ค่าความคงทน, และความสามารถในการต้านทานฟาวลิง

1.4 ขอบเขตงานวิจัย

1. เตรียมเยื่อแผ่น PES ด้วยวิธีการเปลี่ยนเฟส

2. เพิ่มคุณสมบัติความชอบน้ำของเยื่อแผ่น PES ด้วยวิธีการผสม PVA ในขั้นตอนการเตรียมเยื่อแผ่นและเคลือบด้วย PVA และเชื่อมขวางด้วย GA เพื่อเพิ่มความคงทนของเยื่อแผ่น

3. ศึกษาโครงสร้าง, Contact angle, ค่าฟลักซ์น้ำ, คุณสมบัติเชิงกล, ค่าความคงทน, และความสามารถในการต้านทานฟาวลิงของเยื่อแผ่นหลังจากได้รับการปรับปรุงคุณสมบัติ

4. ใช้ความเข้มข้นของ PVA 0, 0.5, 1 และ 1.5 % wt ในขั้นตอนการเตรียมเยื่อแผ่นและความเข้มข้นของ PVA 0.01, 0.03, 0.05 และ 0.10 % wt การเคลือบเยื่อแผ่นด้วย PVA

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. สามารถผลิตเยื่อแผ่นอัลตราฟิลเตรชันที่มีคุณสมบัติเหมาะกับการแยกโปรตีน

2. สามารถเปรียบเทียบคุณสมบัติของเยื่อแผ่นที่เพิ่มความชอบน้ำด้วยวิธีการดังกล่าวได้