



การประยุกต์ใช้การกรองนาโนฟิลเตรชันสำหรับการกำจัด โลหะหนักและสารอินทรีย์ธรรมชาติ

Application of Nanofiltration for Heavy Metals and Natural Organic Matter Removal

Pakasit Hongthong* and Supatpong Mattaraj**,***

ปกาสิต ฮงทอง* และ สุพัฒน์พงษ์ มัตราจ**,***

*ภาควิชาวิศวกรรมโยธา คณะวิศวกรรมศาสตร์และสถาปัตยกรรมศาสตร์

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลตะวันออก กรุงเทพฯ 10330

**ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี จังหวัดอุบลราชธานี 34190

***ศูนย์ความเป็นเลิศแห่งชาติด้านการจัดการสิ่งแวดล้อมและของเสียอันตราย

มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี จังหวัดอุบลราชธานี 34190

*E-mail : supatpong.mj@gmail.com

บทคัดย่อ

การวิจัยนี้ได้ศึกษาผลของโลหะหนักและสารอินทรีย์ธรรมชาติที่ถูกกำจัดโดยเยื่อกรองแบบนาโน โดยทดสอบด้วยเครื่องกรองที่มีการไหลแนวขวางบนเยื่อกรอง ทั้งนี้ใช้เยื่อกรองแบบนาโนชนิดโพลีเอไมด์ Hydranautics NF membrane รุ่น ESNA 1-4040 ในการทดลอง ผลการทดลองพบว่าสารละลายที่มีโลหะหนัก (ทองแดง แมงกานีส เหล็ก แคดเมียม) ร่วมกับสารอินทรีย์ธรรมชาติส่งผลต่อการลดลงของฟลักซ์มากกว่าสารละลายที่มีแต่โลหะหนักอย่างเดียว ประสิทธิภาพการกำจัดของโลหะหนักมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อร่วมกับสารอินทรีย์ธรรมชาติบ่งชี้การรวมตัวระหว่างประจุบวกของโลหะและประจุลบของสารอินทรีย์ธรรมชาติ ขณะที่โลหะเหล็กส่งผลต่อการลดลงของฟลักซ์สารละลายมากกว่าโลหะอื่นๆ ผลรวมของโลหะหนักและสารอินทรีย์ธรรมชาติทำให้เกิดเค้กที่ห่อหุ้มผิวของเยื่อกรองทำให้ลดการลดลงของฟลักซ์สารละลาย ค่าความต้านทาน $R_{non-rec}$ หลังจากที่มีการล้างด้วยสารเคมีมีค่ามากขึ้น สำหรับผลรวมของโลหะหนักและสารอินทรีย์ธรรมชาติอาจเนื่องจากการลดแรงผลักของประจุระหว่างประจุบวกของโลหะและประจุลบของสารอินทรีย์ธรรมชาติทำให้เกิดการสะสมบนผิวของเยื่อกรอง

คำสำคัญ : สารอินทรีย์ธรรมชาติ; โลหะหนัก; การกำจัด; เยื่อกรองนาโน

Abstract

This research studied the treatment of heavy metal and natural organic matter by nanofiltration using bench-scale crossflow test cell. Polyamide nanofiltration (Hydranautics NF membrane model, ESNA 1-4040) was used in this study. Experimental results showed that solutions including heavy metal (copper, manganese, iron, cadmium) and NOM had greater flux decline than the solution containing with only heavy metals. Removal performance for heavy metals increased with the solution containing heavy metals and NOM, indicating the effect of combination between positively charged metals and negatively charged NOM. Solution having iron ion caused a greater flux decline than the solution having other ions. Combination effects between heavy metals and NOM could caused a loose cake formation at the membrane surface, thus lowering flux decline. Irreversible fouling resistance ($R_{\text{non-rec}}$) after chemical cleaning increased for combined heavy metals and natural organic matter, possibly due to reduced charge repulsion between positively charged metals and negatively charged NOM, thus causing accumulation on the membrane surface.

Keywords : natural organic matter; heavy metal; removal; nanofiltration membrane

บทนำ

เมมเบรนเทคโนโลยี ประยุกต์ใช้อย่างแพร่หลายในอุตสาหกรรมประเภทต่างๆ ในกระบวนการผลิตเพื่อป้อนน้ำเข้าสู่ระบบการผลิตและการบำบัดน้ำออกจากระบบเพื่อการปรับปรุงคุณภาพให้ดีขึ้น ปัจจุบันมีการขยายตัวทางเศรษฐกิจและมีอุตสาหกรรมใหม่เกิดขึ้นอย่างไ้ตามปัญหาด้านสิ่งแวดล้อมส่วนหนึ่งมาจากภาคอุตสาหกรรม มีการปนเปื้อนของโลหะหนักจากอุตสาหกรรมปะปนอยู่ตามแหล่งน้ำธรรมชาติ ได้แก่ ตะกั่ว แคดเมียม ทองแดง เหล็ก สังกะสี เป็นต้น โลหะเหล่านี้บางชนิดพบมีปริมาณน้อยก็ส่งผลกระทบต่อสิ่งมีชีวิตในระยะสั้นและระยะยาว โดยสามารถเกิดโรคมะเร็งในมนุษย์ อีกทั้งสารอินทรีย์ธรรมชาติที่หลงเหลือจากการเติมคลอรีนเกิดสารตกค้างจากการฆ่าเชื้อโรค (Disinfection by-Products: DBPs) ซึ่งส่งผลต่อการเกิดโรคในมนุษย์เช่นกัน แต่ปัญหาที่เกิดขึ้นในกระบวนการคือประสิทธิภาพของการทำงานและการประยุกต์ใช้ระบบการกรองให้เหมาะสมสำหรับผลิต [1]

ดังนั้นวัตถุประสงค์ของการศึกษาเพื่อศึกษาประสิทธิภาพการกำจัดโลหะหนัก (ทองแดง แมงกานีส เหล็ก แคดเมียม) และสารอินทรีย์ธรรมชาติโดยใช้กระบวนการกรองนาโนฟิลเตรชันและการประยุกต์ใช้กระบวนการกรองให้มีประสิทธิภาพและเหมาะสมต่อไป

อุปกรณ์และวิธีการ

เยื่อกรองแบบนาโนที่ใช้ในการศึกษาวิจัย รุ่น ESNA 1-4040 ทำมาจากโพลีเอไมด์ (Polyamide) โดยเยื่อกรองแบบนาโนจะนำมาทดสอบร่วมกับชุดทดลองเยื่อกรอง (Bench scale test cell) ซึ่งมีลักษณะการไหลบนผิวของเยื่อกรอง (Cross flow) การเตรียมสารละลายโลหะหนักจาก $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ และ $\text{CdSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ และการเตรียมสารละลายสารอินทรีย์ธรรมชาติ (Natural Organic Matter, NOM) เตรียมจากแหล่งน้ำผิวดินที่ใช้ผลิตน้ำประปาในมหาวิทยาลัยอุบลราชธานี โดยใช้ระบบเยื่อกรองแบบออสโมซิสย้อนกลับ (Reverse osmosis, RO)

การทดลองโดยการควบคุมฟลักซ์เริ่มต้น (Initial flux) เท่ากับ 45 ลิตร/ตารางเมตร/ชั่วโมง ($L.m^{-2}.h^{-1}$, LMH) ควบคุมความดันให้คงที่ตลอดการทดสอบ อัตราความสามารถในการผลิตน้ำ (Percent recovery) เท่ากับ 85% อัตราความเร็วที่ไหลบนเยื่อกรองเท่ากับ 0.1 เมตรต่อวินาที และระยะเวลาที่ใช้ในการดำเนินระบบ 500 นาที [2] การวิเคราะห์โลหะหนักโดยใช้เครื่อง Atomic Absorption Spectrophotometer (Perkin Elmer, USA) การวัดปริมาณสารอินทรีย์ธรรมชาติจะใช้เครื่องมือวัดปริมาณคาร์บอนทั้งหมดโดยใช้เครื่อง TOC-VCPH (Total organic carbon analyzer, model UV mini 1240, Shimadzu Corporation, Japan) ทั้งความเข้มข้นของเพอร์มิออตและรีเทนเนต

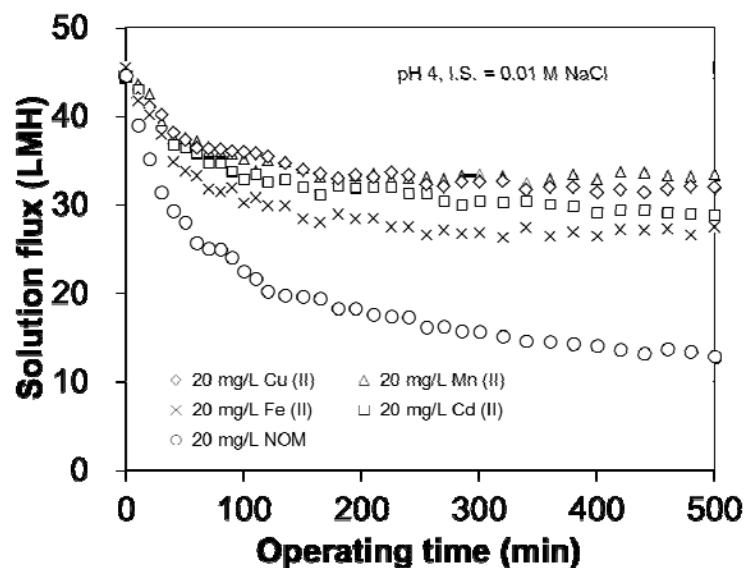
ผลการทดลองและวิจารณ์

ผลของสารละลายโลหะหนักและสารอินทรีย์ธรรมชาติ

จากผลการทดลองพบว่า ฟลักซ์ของสารละลายโลหะทองแดง แมงกานีส เหล็กและแคดเมียม และสารอินทรีย์ธรรมชาติลดลงตามเวลาการดำเนินระบบ

ฟลักซ์ของสารอินทรีย์ธรรมชาติให้ค่าการลดลงสูงกว่าฟลักซ์ของสารละลายโลหะหนักแสดงดังรูปที่ 1 โดยสารอินทรีย์ธรรมชาติส่งผลต่อความสามารถในการผลิตน้ำหรืออัตราการไหลของระบบการกรองแบบนาโนฟิลเตรชันมากกว่าสารละลายโลหะหนัก ซึ่งอาจเป็นผลมาจากขนาดโมเลกุลของสารอินทรีย์ธรรมชาติมีขนาดใหญ่กว่าสารละลายโลหะหนักเกิดการอุดตันขึ้นบนผิวของเยื่อกรองนาโนและส่งผลต่อการลดลงของฟลักซ์

ผลการศึกษาด้านประสิทธิภาพการกำจัดของสารละลายโลหะหนักและสารอินทรีย์ธรรมชาติแสดงดังตารางที่ 1 พบว่าค่าการกำจัดของสารอินทรีย์ธรรมชาติประมาณ 95.4% สูงกว่าประสิทธิภาพการกำจัดของสารละลายโลหะหนัก [3-4] (ทองแดง แมงกานีส เหล็ก แคดเมียม) โดยเฉลี่ยประมาณ 79.5-90.4% เยื่อกรองนาโนมีความสามารถในการประยุกต์ใช้กำจัดสารละลายโลหะหนักและสารอินทรีย์ธรรมชาติ เนื่องจากเกิดการอุดตันของสารอินทรีย์ธรรมชาติบนผิวของเยื่อกรองนาโนเนื่องจากความเข้มข้นของสารอินทรีย์ธรรมชาติ อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพการกำจัดยังขึ้นอยู่กับสภาวะการดำเนินระบบและคุณสมบัติของสารละลาย



รูปที่ 1 ฟลักซ์ของสารละลายโลหะหนักและสารอินทรีย์ธรรมชาติในการกรองแบบนาโนฟิลเตรชัน

ตารางที่ 1 ผลของการกำจัดโลหะหนักและสารอินทรีย์ธรรมชาติในการกรองแบบนาโนฟิลเตรชัน

Feed	Conductivity Removal (%)	Removal (%)
ทองแดง (Cu)	76.1-79.1 (77.3*)	87.5-90.0 (89.1*)
แมงกานีส (Mn)	75.5-78.6 (76.8*)	82.1-88.1 (85.3*)
เหล็ก (Fe)	78.3-81.3 (81.4*)	88.7-91.2 (90.4*)
แคดเมียม (Cd)	80.2-82.4 (81.4*)	74.4-88.6 (79.5*)
สารอินทรีย์ธรรมชาติ (NOM)	77.3-87.0 (81.0*)	95.7-96.2 (95.4*)

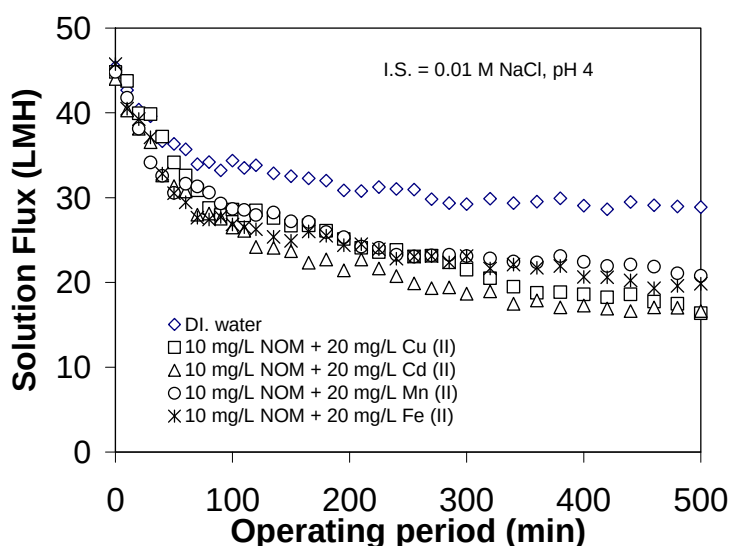
หมายเหตุ (*) ค่าเฉลี่ยการทดลอง

ผลร่วมของสารละลายโลหะหนักและสารอินทรีย์ธรรมชาติ

ผลการศึกษาผลร่วมของสารละลายโลหะหนัก ทองแดง แคดเมียม เหล็ก แมงกานีสและสารอินทรีย์ธรรมชาติต่อฟลักซ์และค่าการกำจัดของเยื่อกรองนาโน ได้แสดงไว้ในรูปที่ 2 โดยความเข้มข้นของสารอินทรีย์ธรรมชาติ 10 มิลลิกรัมต่อลิตร และสารละลายโลหะหนัก เท่ากับ 20 มิลลิกรัมต่อลิตร ค่า Ionic strength เท่ากับ 0.01 M โดยใช้โซเดียมคลอไรด์ และค่าพีเอชเท่ากับ 4 การทดลองพบว่า ฟลักซ์ของสารละลายลดลงตามเวลาของการดำเนินระบบ ซึ่งเป็นผลสืบเนื่องจากการสะสมตัวของสารอินทรีย์ธรรมชาติที่มีขนาดโมเลกุลใหญ่กว่า

สารละลายโลหะหนัก ซึ่งส่งผลต่อการอุดตันขึ้นบนเยื่อกรองนาโน โดยฟลักซ์ของสารละลายที่เป็นผลร่วมของสารละลายโลหะหนักและสารอินทรีย์ธรรมชาติลดลง

ประสิทธิภาพการกำจัดสารละลายโลหะหนัก ร่วมกับสารอินทรีย์ธรรมชาติ พบว่าประสิทธิภาพการกำจัดของโลหะทองแดง แมงกานีส เหล็ก และแคดเมียม และสารอินทรีย์ธรรมชาติมีประสิทธิภาพการกำจัดเพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นผลจากการอุดตันขึ้นของสารอินทรีย์ธรรมชาติบนเยื่อกรองและสารอินทรีย์ธรรมชาติเกิดการจับตัวกันกับโลหะหนักทำให้เกิดการอุดตันและส่งผลกระทบต่อค่าการกำจัดสารโลหะหนักที่เพิ่มสูงขึ้นและการกำจัดสารอินทรีย์ที่สูงเช่นกัน แสดงดังตารางที่ 2



รูปที่ 2 ฟลักซ์ของสารละลายโลหะหนักร่วมกับสารอินทรีย์ธรรมชาติในการกรองแบบนาโนฟิลเตรชัน

ตารางที่ 2 ผลของการกำจัดโลหะหนักร่วมกับสารอินทรีย์ธรรมชาติในการกรองแบบนาโนฟิลเตรชัน

Feed	Conductivity Removal (%)	Metal ions Removal (%)	TOC Removal (%)
20 mg/L Cu + 10 mg/L NOM	80.0-84.3 (82.6*)	91.5-94.7 (93.3*)	97.4-98.7 (98.3*)
20 mg/L Mn + 10 mg/L NOM	72.0-78.2 (75.7*)	83.6-90.4 (87.9*)	89.5-95.1 (93.3*)
20 mg/L Fe + 10 mg/L NOM	79.0-82.7 (81.1*)	90.6-93.3 (92.3*)	94.4-96.7 (95.8*)
20 mg/L Cd + 10 mg/L NOM	78.5-85.3 (82.8*)	92.6-94.3 (93.1*)	82.4-87.3 (84.3*)

หมายเหตุ (*) ค่าเฉลี่ยการทดลอง

ผลของความต้านทานของการอุดตันของเยื่อกรองแบบนาโน

การศึกษาผลของความต้านทานของการอุดตันของเยื่อกรองแบบนาโนโดยสารละลายโลหะทองแดง แมงกานีส เหล็ก แคดเมียมและสารอินทรีย์ธรรมชาติ วิเคราะห์จากแบบจำลองความต้านทานของการอุดตันแบบอนุกรม ตารางที่ 3 แสดงค่าความต้านทานแบบอนุกรมของสารละลายโลหะทองแดง แมงกานีส เหล็ก แคดเมียมและสารอินทรีย์ธรรมชาติ โดยที่ค่าเฉลี่ยของความต้านทานของเยื่อกรองนาโน (R_m) เท่ากับ $5.61 \times 10^{13} \text{ m}^{-1}$ จากการศึกษาพบว่าสารละลายที่มีสารอินทรีย์ธรรมชาติให้ค่าความต้านทานจากการล้างด้วยน้ำปราศจากไอออนสูงที่สุด (R_{cl}) อาจเกิดจากการสะสมตัวของสารอินทรีย์ธรรมชาติบนผิวของเยื่อกรองนาโน ส่งผลต่อการลดลงของฟลักซ์สารละลายและ

ให้ค่าความต้านทานของการอุดตันทั้งหมดของเยื่อกรอง (R_T) สูง สารละลายที่มีโลหะอย่างเดียวให้ค่า R_{cl} และ R_T น้อยกว่า เมื่อเทียบกับสารละลายที่มีทั้งโลหะและสารอินทรีย์ธรรมชาติ อาจเป็นผลมาจากเกิดการสะสมความเข้มข้นของสารละลายโลหะบริเวณผิวของเยื่อกรอง ซึ่งเป็นชั้นที่ใกล้ผิวหน้าของเยื่อกรองและขัดขวางการไหลผ่านเยื่อกรอง และยังพบว่าการจับตัวของประจุบวกโลหะหนักกับสารอินทรีย์ธรรมชาติส่งผลให้ค่าความต้านทาน R_{cl} น้อยลงอาจเนื่องจากการสะสมตัวของเกลือหลวมบนผิวของเยื่อกรอง ขณะที่ค่าความต้านทาน $R_{non-rec}$ มีค่ามากขึ้นหลังจากที่มีการล้างด้วยสารเคมีทั้งกรดและด่างอาจเนื่องจากการจับตัวของโลหะหนักและสารอินทรีย์ธรรมชาติทำให้เกิดการอุดตันในรูและ/หรือสะสมบนผิวของเยื่อกรอง

ตารางที่ 3 ผลของความต้านทานของการอุดตันของเยื่อกรองแบบนาโน

Conditions	Resistance ($\times 10^{13}$) (m^{-1})			
	R_{cl}	R_{c2}	$R_{non-rec}$	R_T
20 mg/L NOM	4.380	1.598	1.656	6.576
20 mg/L Cu	1.311	0.092	0.539	6.803
20 mg/L Cd	3.853	0.123	0.619	9.469
20 mg/L Mn	1.545	0.194	0.418	7.762
20 mg/L Fe	2.165	0.221	0.690	8.682
20 mg/L Cu + 10 mg/L NOM	4.350	1.064	1.433	11.369
20 mg/L Cd + 10 mg/L NOM	5.591	1.102	1.338	11.880
20 mg/L Mn + 10 mg/L NOM	2.330	0.959	1.527	10.421
20 mg/L Fe + 10 mg/L NOM	3.604	1.123	1.616	11.948

สรุป

ประสิทธิภาพการกำจัดของโลหะหนักทั้ง โลหะทองแดง แมงกานีส เหล็กและแคดเมียมมี ประสิทธิภาพสูง โดยประมาณมากกว่า 80% ฟลักซ์ของ สารละลายอินทรีย์ธรรมชาติส่งผลต่อการลดลงของ ฟลักซ์ที่สูงกว่าฟลักซ์ของสารละลายโลหะทองแดง แมงกานีส เหล็กและแคดเมียม เนื่องมาจากสารอินทรีย์ ธรรมชาติเกิดการสะสมบนผิวของเยื่อกรองและเกิดการ อุดตันบนผิวเยื่อกรองของสารอินทรีย์ธรรมชาติ และ ส่งผลต่อค่าความต้านทานการอุดตันของเยื่อกรอง เมมเบรน อย่างไรก็ตามประสิทธิภาพการกำจัดของ สารอินทรีย์สูงสุดในการทดสอบระบบการกรองแบบ นาโนฟิลเตรชัน

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี ในการสนับสนุนสำหรับการใช้ห้องปฏิบัติการในการทำวิจัยในครั้งนี้

เอกสารอ้างอิง

- [1] Mattaraj, S., Phimpha, W., Hongthong, P. and Jiratananon, R. 2010. Effect of operating conditions and solution chemistry on model parameters in crossflow reverse osmosis of natural organic matter, *Desalination*, 253, 38-45.
- [2] Kilduff, J. E., Mattaraj, S. and Georges, B. 2004. Flux decline during nanofiltration of naturally-occurring dissolved organic matter: Effects of osmotic pressure, membrane permeability and cake formation. *J. membrane Sci.*, 239: 39-53.
- [3] Tanninen, J., Manttari, M. and Nystrom, M. 2006. Nanofiltration of concentrated acidic copper sulphate solution. *Desalination*. 189: 9 2-96.
- [4] Ku, Y., Chen, S.-W. and Wang, W.-Y. 2005. Effect of solution composition on the removal of copper ions by nanofiltration. *Separation and Purification Tech.* 43: 135-142.