

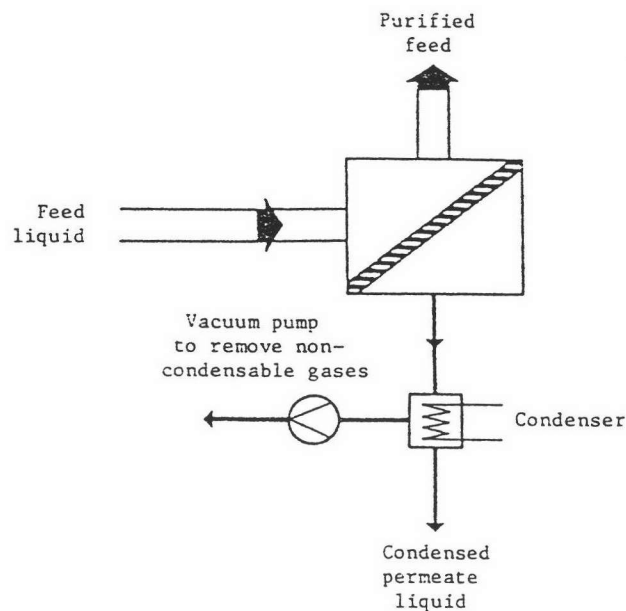
บทที่ 3



ทฤษฎี

กระบวนการเพอร์เมอเรชัน

กระบวนการเพอร์เมอเรชัน เป็นกระบวนการแยกสารผสมของเหลว (liquid mixture separation) โดยผ่านเยื่อเลือกผ่าน (permselective membrane) โดยจะป้อนสารผสมให้สัมผัสโดยตรงกับเยื่อเลือกผ่านทางด้านหนึ่ง และดึงสารเพอร์มิเอต (permiate) ออกจากด้านตรงข้ามของเยื่อในรูปของไอระเหย โดยทำให้เกิดภาวะสุญญากาศ หรือใช้ก๊าซเป็นตัวพา หรือการทำให้ควบแน่นบนผิวที่เย็น (รูป 3.1)



รูปที่ 3.1 แสดงกระบวนการเพอร์เมอเรชัน [21]

กลไกการถ่ายเทมวลสารของกระบวนการการเพอร์เวเพอเรชัน สามารถอธิบายโดยใช้แบบจำลองการละลายและการแพร่ (solution-diffusion model) ซึ่งเกิดขึ้น 3 ขั้นตอน คือ

1. การละลายและการดูดซึมของสารป้อนที่ผิวสัมผัสระหว่างสารป้อนและเยื่อ
2. การแพร่ผ่านเยื่อเนื่องจากเกรเดียนต์ของความเข้มข้น (concentration gradient)
3. การระเหยของสารเพอร์มีเอตจากผิวเยื่อด้านนอก

การละลายหรือการดูดซึมและการแพร่ในพอลิเมอร์ เป็นขั้นตอนสำคัญในการถ่ายเทองค์ประกอบของสารละลาย

1. การละลายหรือการดูดซึมของสารป้อนที่ผิวสัมผัสเยื่อแผ่น-สารป้อน

ที่ผิวสัมผัสเยื่อแผ่น-สารป้อน ของเหลวในเยื่อแผ่นจะสมดุลกับของเหลวในสารป้อน ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารในเยื่อแผ่นและในของเหลวที่สัมผัสกับเยื่อแผ่นแสดงได้ด้วยสัมประสิทธิ์การกระจาย (distribution coefficient) [22]

$$S_i = \frac{X_{im}}{X_{il}} \quad (3.1)$$

S_i คือ สัมประสิทธิ์การกระจาย ของสาร i

X_{im} คือ ความเข้มข้นของสาร i ในเยื่อแผ่น

X_{il} คือ ความเข้มข้นของสาร i ในของเหลวที่สัมผัสเยื่อแผ่น

การดูดซึมของเหลวในฟิล์มพอลิเมอร์คล้ายแก้วอธิบายได้ด้วย ไอโซเทอมของฟลอรี-ฮักกินส์ (Flory-Huggins isotherm) ที่ความเข้มข้นต่ำๆในสารละลาย (รูป 3.2)

$$S_i = \gamma_{il} \exp(-(1 + \chi)) \quad (3.2)$$

χ คือ พารามิเตอร์แสดงแรงกระทำระหว่างของเหลวกับพอลิเมอร์ (liquid-membrane interaction parameter)

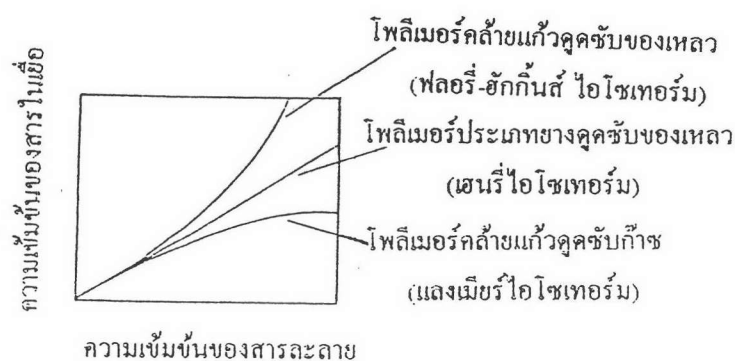
γ_{ii} คือ แอคติวิตีโคเอฟฟิเชียน (activity coefficient) ของสาร i ในของเหลวที่สัมผัสเยื่อแผ่น การดูดซึมของของเหลวและก๊าซในพอลิเมอร์พวักยก อธิบายได้ด้วยไอโซเทอมของเฮนรี (Henry isotherm)

$$S_i = \frac{\gamma_{im}^\infty}{\gamma_{il}^\infty} \quad (3.3)$$

γ_{im}^∞ คือ แอคติวิตีโคเอฟฟิเชียนของสาร i ในเยื่อแผ่น เมื่อของเหลวที่สัมผัสเยื่อแผ่นมีความเข้มข้นต่ำมาก

γ_{il}^∞ คือ แอคติวิตีโคเอฟฟิเชียนของสาร i ในของเหลวที่สัมผัสเยื่อแผ่น เมื่อของเหลวที่สัมผัสเยื่อแผ่นมีความเข้มข้นต่ำมาก

สัมประสิทธิ์การกระจายขึ้นอยู่กับแรงกระทำระหว่างโมเลกุลของตัวทำละลายกับโมเลกุลของเยื่อแผ่น ตัวทำละลายที่มีแรงกระทำกับพอลิเมอร์สูงกว่าจะถูกดูดซึมในพอลิเมอร์ได้ดีกว่า



รูปที่ 3.2 แสดงไอโซเทอมของการดูดซึม [23]

2. การแพร่ในเยื่อแผ่น

การแพร่ผ่านสามารถอธิบายได้ด้วยกฎของฟิกส์ (Fick's law)

$$J_i = -D_i \frac{dc_{im}}{dx} \quad (3.4)$$

J_i คือ ฟลักซ์ของสารผ่านเยื่อแผ่น

D_i คือ สัมประสิทธิ์การแพร่

$\frac{dc_{im}}{dx}$ คือ เกรเดียนต์ (gradient) เนื่องจากความแตกต่างของความเข้มข้น

สัมประสิทธิ์การแพร่ของสารในเยื่อแผ่นขึ้นกับธรรมชาติของเยื่อแผ่นและความเข้มข้นเฉพาะที่ของสาร ฟังก์ชันที่นิยมใช้แสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัมประสิทธิ์การแพร่กับความเข้มข้นของสารคือ [23]

$$D = D^o \exp(bc) \quad (3.5)$$

D^o คือ สัมประสิทธิ์การแพร่เมื่อความเข้มข้นของสารในเยื่อแผ่นเท่ากับศูนย์ ไม่มีการพองตัว

b คือ สัมประสิทธิ์พลาสติกไซซิง (plasticizing coefficient) แสดงผลของการพองตัวของเยื่อแผ่นต่อการแพร่

c คือความเข้มข้นเฉพาะที่ของสารในเยื่อแผ่น

ของเหลวจะประพฤติตัวเป็นพลาสติกไซเซอร์ (plasticizer) ทำให้ส่วนของพอลิเมอร์เคลื่อนไหวได้มากขึ้น ทำให้การแพร่เกิดได้ง่าย แต่ในบางกรณีสัมประสิทธิ์การแพร่อาจลดลงเมื่อความเข้มข้นของสารเพิ่มขึ้น สารเกิดการรวมตัวเป็นกระจุกแทนที่จะรวมกับพอลิเมอร์ การที่โมเลกุลรวมตัวกันทำให้เคลื่อนไหวได้น้อยลงในระบบของผสม สัมประสิทธิ์การแพร่จะเป็นฟังก์ชันของความเข้มข้นของทุกองค์ประกอบ

สัมประสิทธิ์การแพร่จะมีค่าเปลี่ยนแปลงตามอุณหภูมิ แสดงได้ด้วยสมการอาร์เรเนียส

(Arrhenius equation)

$$D^o = D^{\infty} \exp\left(-Ed/RT\right) \quad (3.6)$$

Ed คือ พลังงานกระตุ้นของการแพร่

3. การระเหยของสารจากผิวเยื่อด้านเพอร์มิเอต

เป็นขั้นตอนที่เกิดเร็วเทียบกับขั้นตอนอื่น ความดันย่อยของแต่ละองค์ประกอบที่ด้านเพอร์มิเอต แสดงด้วย

$$p_i = y_i P = \gamma_{i,m}^{\infty} x_{i,m} P_i^o \quad (3.7)$$

P_i คือ ความดันย่อยของสาร i

P คือ ความดันด้านเพอร์มิเอต

P_i^o คือ ความดันไอของสาร i

เพอร์เวเพอร์เรชันต่างจากกระบวนการแยกสารด้วยเยื่อแผ่นอื่น ๆ คือมีการเปลี่ยนสถานะเข้ามาเกี่ยวข้อง จึงต้องมีการให้ความร้อนแก่ระบบพลังงานที่ต้องใช้เท่ากับปริมาณความร้อนที่ใช้ในการกลายเป็นไอของสารที่แพร่ และเป็นการแพร่ผ่านเยื่อแผ่นแบบไม่มีรูพรุนซึ่งมีฟลักซ์ต่ำ แต่ค่าการเลือกของกระบวนการสูง เพอร์เวเพอร์เรชันจึงนำมาใช้เมื่อการแยกโดยวิธีอื่นใช้ไม่ได้ผล หรือใช้พลังงานสูงมาก หรือค่าใช้จ่ายในการลงทุนสูง เช่น การแยกสารอะซิโโทโรป หรือสารผสมที่มีจุดเดือดใกล้เคียงกัน

จากแบบจำลองการละลายและการแพร่ (solution-diffusion model) ความสามารถในการซึมผ่าน เป็นผลมาจากความสามารถในการละลายและการแพร่ของสารในเยื่อแผ่น ภายใต

แรงขับเนื่องจากเกรเดียนต์ของศักย์ทางเคมีที่ผิวสัมผัสระหว่างของไหลกับเยื่อแผ่น ของไหลในเยื่อแผ่นจะสมดุลกับของไหลที่สัมผัสเยื่อแผ่น ความเข้มข้นของสารในเยื่อแผ่นจะแปรผันตามศักย์ทางเคมีของสารในของไหลที่อยู่ติดกัน ศักย์ทางเคมีของสารแทนได้ด้วยความดันไอของสาร

พิจารณาระบบที่สารป้อนประกอบด้วยองค์ประกอบ i และ j มีความเข้มข้นโดยโมล c'_i และ c'_j ตามลำดับ (รูป 3.3)

ศักย์ทางเคมีขององค์ประกอบ i ในสารป้อนแทนด้วย p'_i

ศักย์ทางเคมีขององค์ประกอบ j ในสารป้อนแทนด้วย p'_j

ศักย์ทางเคมีขององค์ประกอบ i ในเพอร์มิเอตแทนด้วย p''_i

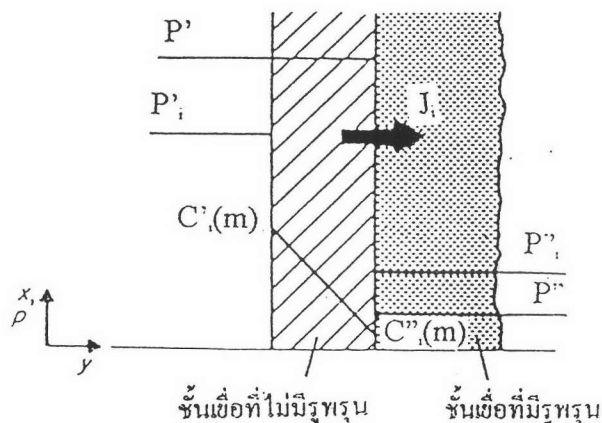
ศักย์ทางเคมีขององค์ประกอบ j ในเพอร์มิเอตแทนด้วย p''_j

ศักย์ทางเคมีขององค์ประกอบ i ในเยื่อแผ่นที่ผิวสัมผัสกับสารป้อนแทนด้วย $c'_i(m) = K_i p'_i$

ศักย์ทางเคมีขององค์ประกอบ j ในเยื่อแผ่นที่ผิวสัมผัสกับสารป้อนแทนด้วย $c'_j(m) = K_j p'_j$

ศักย์ทางเคมีขององค์ประกอบ i ในเยื่อแผ่นที่ผิวสัมผัสด้านเพอร์มิเอตแทนด้วย $c''_i(m) = K_i p''_i$

ศักย์ทางเคมีขององค์ประกอบ j ในเยื่อแผ่นที่ผิวสัมผัสด้านเพอร์มิเอตแทนด้วย $c''_j(m) = K_j p''_j$



รูปที่ 3.3 การกระจายความเข้มข้นและความดันในเยื่อแผ่นแบบการละลายและการแพร่ [24]

จากกฎของฟิคส์ สำหรับองค์ประกอบ i

$$J_i = -D_i \frac{dc_i}{dx} \quad (3.8)$$

อินทิเกรตสมการ (3.8) ตลอดความหนาของเยื่อแผ่น l

$$J_i = \bar{D}_i \frac{(c_i'(m) - c_i''(m))}{l}$$

\bar{D}_i คือค่าเฉลี่ยสัมประสิทธิ์การแพร่ของสารผ่านเยื่อแผ่น

$$J_i = \bar{D}_i K_i \frac{(p_i' - p_i'')}{l}$$

ให้ P_i (Permeability) = $\bar{D}_i K_i$

$$J_i = P_i \frac{(p_i' - p_i'')}{l}$$

สำหรับองค์ประกอบ j

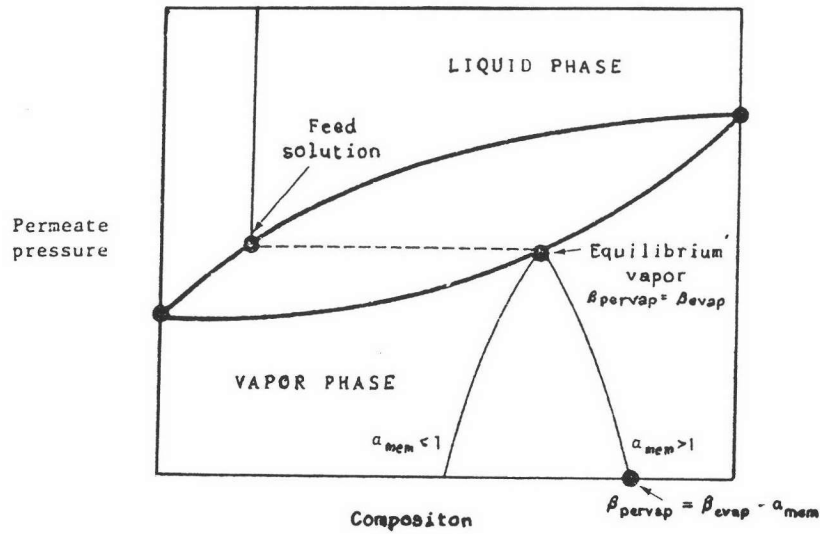
$$J_j = P_j \frac{(p_j' - p_j'')}{l} \quad (3.9)$$

ทางเทอร์โมไดนามิกส์กำหนดขั้นตอน 2 ขั้นตอน ที่ประกอบเป็นกระบวนการเพอร์เวเพอเรชัน คือการกลายเป็นไอแบบสมดุล และการซึมผ่านเยื่อแผ่นของไอสมมุติ (รูป 3.4)

การเลือกของกระบวนการเกิดจากการเลือกของแต่ละขั้นตอน

$$\beta_{pervap} = \beta_{evap} * \beta_{mem} \quad (3.10)$$

β_{pervap} คือแฟคเตอร์การแยกโดยรวม (overall separation factor) เท่ากับสัดส่วนขององค์ประกอบด้านเพอร์มิเอตต่อสัดส่วนของประกอบในสารป้อน



รูปที่ 3.4 แผนภาพทอมป์สัน (Thompson) [20]

$$\beta_{pervap} = \frac{p''_i/p''_j}{c'_i/c'_j} \quad (3.11)$$

β_{evap} คือ แฟคเตอร์การแยกโดยการกลายเป็นไอ (evaporation separation factor) แทนการเปลี่ยนแปลงขององค์ประกอบเมื่อสารป้อนกลายเป็นไอสมมุติในสภาวะที่สมดุลกัน

$$\beta_{evap} = \frac{p'_i/p'_j}{c'_i/c'_j} \quad (3.12)$$

β_{mem} คือ แฟคเตอร์การแยกโดยเยื่อแผ่น (membrane separation factor) แทนสัดส่วนของสารป้อนที่เป็นไอสมมุติต่อสัดส่วนของสารด้านเพอร์มิเอต

$$\beta_{mem} = \frac{p''_i/p''_j}{p'_i/p'_j} \quad (3.13)$$

การวิเคราะห์เป็น 2 ขั้นตอนไม่ได้แสดงว่า สารกลายเป็นไวก่อนแล้วจึงแพร่ ในความเป็น

จริงสารกลายเป็นไอที่ผิวสัมผัสของเยื่อแผ่น สมการ (3.10) แสดงให้เห็นว่าความดันไอของสารป้อนมีผลโดยตรงต่อการแยก เนื่องจากเป็นแรงขับของขั้นตอนการแพร่

กำหนดให้ α แทนค่าการเลือกของเยื่อแผ่น (membrane selectivity)

$$\alpha = \frac{P_i}{P_j} \quad (3.14)$$

จากสมการที่ (3.9)

$$\frac{J_i}{J_j} = \frac{P_i(p'_i - p''_i)}{P_j(p'_j - p''_j)} \quad (3.15)$$

อัตราส่วนของฟลักซ์ขององค์ประกอบเท่ากับอัตราส่วนของความดันไอด้านเพอร์มิเอต

ของสาร

$$\begin{aligned} \frac{J_i}{J_j} &= \frac{p''_i}{p''_j} \\ \frac{p''_i}{p''_j} &= \alpha_{mem} \frac{(p'_i - p''_i)}{(p'_j - p''_j)} \\ \beta_{mem} &= \alpha_{mem} \frac{(p'_i - p''_i)p'_j}{(p'_j - p''_j)p'_i} \end{aligned} \quad (3.16)$$

พิจารณาขอบเขต 2 กรณี

1) เมื่อความดันเพอร์มิเอตเท่ากับความดันไอสมมุติในสารป้อน

$$p''/p' \rightarrow 1$$

$$p''_i/p'_i \rightarrow 1$$

$$p''_j/p'_j \rightarrow 1$$

จากสมการที่ (3.13)

$$\beta_{mem} = 1$$

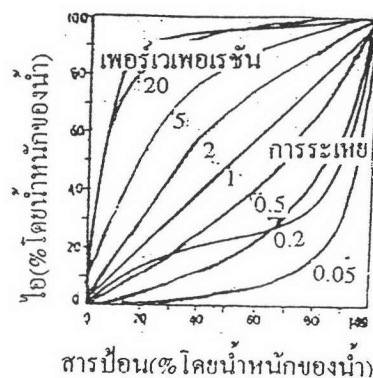
$$\beta_{pervap} = \beta_{evap}$$

2) เมื่อความดันด้านเพอร์มิเอตเป็นศูนย์ ซึ่งเกิดจากการทำให้ระบบเป็นสุญญากาศ หรือการที่เพอร์มิเอตควบแน่นที่อุณหภูมิต่ำๆ และดึงออกจากระบบตลอดเวลา

$$\beta_{pervap} = \beta_{evap} * \alpha_{mem} \quad (3.17)$$

การเลือกของเยื่อแผ่นถูกใช้อย่างเต็มที่เมื่อ $p'' = 0$ ถ้าค่าการเลือกของเยื่อแผ่นมีค่ามากกว่า 1 เยื่อแผ่นจะให้องค์ประกอบที่ระเหยง่ายกว่าผ่านได้มากกว่า เยื่อแผ่นจะเสริมประสิทธิภาพในการแยก ถ้าค่าการเลือกของเยื่อแผ่นมีค่าน้อยกว่า 1 ระบบอาจจะให้ความเข้มข้นขององค์ประกอบที่ระเหยง่ายกว่าเพิ่มขึ้น แต่จะน้อยกว่าความเข้มข้นจากการระเหย หรืออาจจะให้ความเข้มข้นขององค์ประกอบที่ระเหยยากกว่ามากขึ้น

การประเมินค่าการเลือกของเพอร์เวเพอร์เรชันอาจทำได้โดยใช้แผนภาพแม็คเคป-ทิล ดังตัวอย่างในรูป 3.5 เปรียบเทียบการระเหยที่ความดันสุญญากาศ และเพอร์เวเพอร์เรชันผ่านเซลลูโลสอะซิเตทของน้ำกับเอทานอล เส้นอ้างอิงแสดงแฟคเตอร์การแยกคงที่



รูปที่ 3.5 แผนภาพแม็คเคป-ทิล (McCabe-Thiele) [24]

ตัวแปรที่มีผลต่อการกระทำของกระบวนการเพอร์เวเพอเรชัน [25]

1. สมบัติทางกายภาพและเคมี

การดูดซึมของตัวทำละลายจะเกิดขึ้นที่ผิวสัมผัสเยื่อแผ่น-สารป้อน ปริมาณการดูดซึมของตัวทำละลายแต่ละชนิดถูกกำหนดโดยสมบัติทางเคมีของพอลิเมอร์กับตัวทำละลาย องค์ประกอบที่มีแรงกระทำต่อสายโซ่พอลิเมอร์สูงจะทำให้พอลิเมอร์พองได้มาก แต่ถ้าแรงกระทำนี้สูงกว่าแรงดึงดูดระหว่างโซ่พอลิเมอร์ พอลิเมอร์จะถูกละลายในตัวทำละลายนั้น ในกระบวนการเยื่อแผ่นพอลิเมอร์จะต้องคงรูปเป็นของแข็ง วัสดุที่ใช้ต้องมีคุณสมบัติที่เหมาะสม เช่น พอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างตาข่าย กราฟโคพอลิเมอร์ (graft copolymer) หรือการผสมวัสดุเจือในพอลิเมอร์หลัก การพองตัวมากหรือน้อยของพอลิเมอร์ขึ้นกับปัจจัยหลัก 2 อย่าง คือ องค์ประกอบเป็นตัวทำละลายที่ดีของพอลิเมอร์หรือไม่ และความยืดหยุ่นของสายโซ่พอลิเมอร์ ซึ่งจะมีแรงต้านการพองตัวมากหรือน้อย

สัมประสิทธิ์การแพร่ของสารในระบบที่มีตัวทำละลาย 2 ชนิด เขียนได้ในรูป

$$\begin{aligned} D_i &= D_i^o \exp(k_{ii}c_i + k_{ij}c_j) \\ D_j &= D_j^o \exp(k_{ji}c_i + k_{jj}c_j) \end{aligned} \quad (3.18)$$

D_i^o , D_j^o คือสัมประสิทธิ์การแพร่ของสาร i และ j เมื่อไม่มีตัวทำละลายในพอลิเมอร์ เป็นฟังก์ชันของโครงสร้างพอลิเมอร์ ขนาดและรูปร่างโมเลกุลที่แพร่ผ่าน k_{ij} แสดงผลของการเป็นพลาสติกไซเซอร์ของสาร j ที่มีต่อการแพร่ของสาร i แรงกระทำซึ่งกันและกันของตัวทำละลายอาจทำให้การแพร่ในพอลิเมอร์ลดลง

การซึมผ่านเยื่อแผ่นด้วยอัตราที่ต่างกันของแต่ละองค์ประกอบทำให้เกิดความสามารถในการเลือก ซึ่งอาจเป็นผลจากความแตกต่างของการดูดซึมหรือการแพร่ หรืออาจเกิดจากทั้งสองปรากฏการณ์นี้ขึ้นกับสมบัติทางกายภาพและเคมีของระบบ ระบบที่ตัวทำละลายมีขนาดและรูปร่าง

ใกล้เคียงกัน การดูดซึมที่ต่างกันจะเป็นผลให้เกิดค่าการเลือก การแพร่ทำให้เกิดค่าการเลือกเมื่อขนาดและรูปร่างของโมเลกุลต่างกันมาก ๆ

2. ความหนาของเยื่อแผ่น

ฟลักซ์ของสารเป็นสัดส่วนผกผันกับความหนาของเยื่อ เยื่อแผ่นที่บางจะให้ฟลักซ์สูง ในระบบสารผสม การเพิ่มขึ้นของฟลักซ์ของทุกองค์ประกอบจะมีผลให้ค่าการเลือกลดลง แรงกระทำระหว่างตัวทำละลายจะเป็นตัวกำหนดความหนาต่ำสุดที่เป็นไปได้ในทางปฏิบัติ เพื่อจะรักษาค่าการเลือก เยื่อแผ่นที่บางมาก ๆ จะทำให้ความต้านทานการแพร่ของเยื่อแผ่นลดลง ตัวทำละลายจะแพร่ออกมาได้มาก ฟลักซ์ที่สูงทำให้รักษาความดันด้านเพอร์มิเอตให้ต่ำได้ยาก

3. ความเข้มข้นของสารป้อน

ความเข้มข้นของสารป้อน หมายถึง ความเข้มข้นของสารที่ซึมผ่านได้มากกว่า มีผลโดยตรงต่อการดูดซึมที่ผิวสัมผัสเยื่อแผ่น-สารป้อน แอคติวิตี (activity) ของสารจะเปลี่ยนแปลงมากหรือน้อยตามการเปลี่ยนแปลงของความเข้มข้นของสาร ขึ้นกับธรรมชาติทางเคมีของสารผสม

เทอร์โมไดนามิกส์แอคติวิตี ขององค์ประกอบในของเหลว แสดงได้ด้วยความดันไอขององค์ประกอบ

$$p'_i = x_i \gamma_i p_i^o = a_i p_i^o \quad (3.19)$$

γ_i แอคติวิตีโคเอฟฟิเชียนแสดงพฤติกรรมของสารละลายที่เป็นของเหลว

$\gamma_i = 1$ ($a_i = x_i$) สำหรับสารละลายอุดมคติ ประพฤติตัวตามกฎของราอูลท์ (Raoult's law) ใช้กับสารละลายบริสุทธิ์ ($\gamma_i \rightarrow 1$, $x \rightarrow 1$)

$\gamma_i > 1$ พฤติกรรมเบี่ยงเบนไปทางบวกจากกฎของราอูลท์ แอคติวิตีจะมีค่าสูงกว่าความเข้มข้นที่วิเคราะห์ได้ และจะมีค่าสูงขึ้นเมื่อความเข้มข้นต่ำลง การแยกจะดีขึ้นและฟลักซ์จะลดลง

$H < 1$ พฤติกรรมเบี่ยงเบนไปทางลบจากกฎของราอูลท์ แอคติวิตีจะมีค่าต่ำกว่าความเข้มข้นที่วิเคราะห์ได้ และจะมีค่าต่ำลงเมื่อความเข้มข้นต่ำลง องค์ประกอบที่ถูกดูดซึมง่ายจะถูกดูดซึมได้น้อยลง

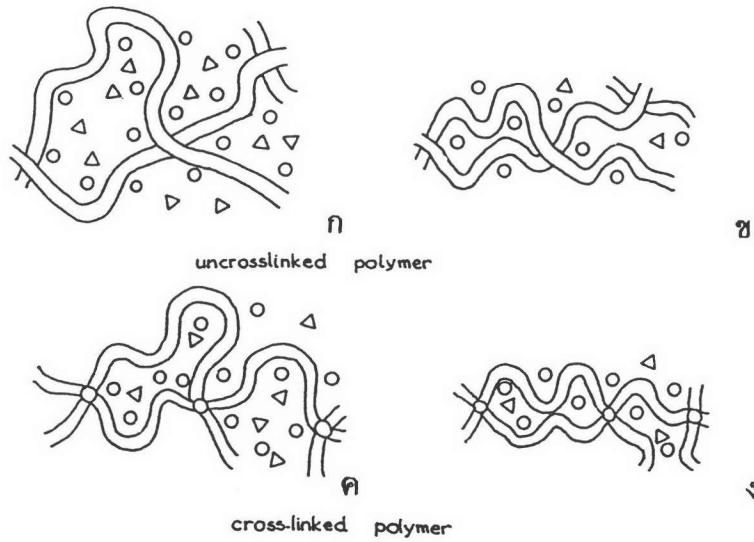
เมื่อองค์ประกอบที่ถูกดูดซึมง่ายในเยื่อแผ่นมากขึ้น เยื่อแผ่นก็จะพองมากขึ้น ทำให้พอลิเมอร์มีขนาดใหญ่ องค์ประกอบอื่น ๆ ที่ถูกดูดซึมยากกว่าจะซึมเข้าได้มากขึ้น ค่าการเลือกจึงลดลง การพองตัวของเยื่อแผ่นขึ้นกับโครงสร้างของโซ่พอลิเมอร์ พอลิเมอร์ที่มีโครงสร้างตาข่าย การขยายตัวของโซ่พอลิเมอร์จะถูกจำกัดด้วยจำนวนที่ถูกเชื่อมโยง (links) จึงมีความไวต่อการเปลี่ยนแปลงของความเข้มข้นต่ำกว่า ดังแสดงในรูป 3.6

การเพิ่มขึ้นแบบเอ็กซ์โปเนนเชียลของฟลักซ์ในรูป 3.7 เป็นผลมาจากความสัมพันธ์ของสัมประสิทธิ์การแพร่กับความเข้มข้น การเพิ่มขึ้นจะถูกจำกัดเมื่อความเข้มข้นสูง ๆ เนื่องจากวัสดุไม่สามารถยืดออกไปได้อีก

เมื่อความเข้มข้นของสารที่ถูกดูดซึมได้ง่ายต่ำ อัตราการแพร่ก็ต่ำ ความเข้มข้นของสารที่ผิวด้านเพอร์มิเอตของเยื่อแผ่นก็ต่ำ ผิวเยื่อแผ่นแห้ง โครงสร้างพอลิเมอร์ที่แน่น จะยอมให้องค์ประกอบที่มีความชอบต่ำซึมผ่านได้ยาก ค่าการเลือกสูง

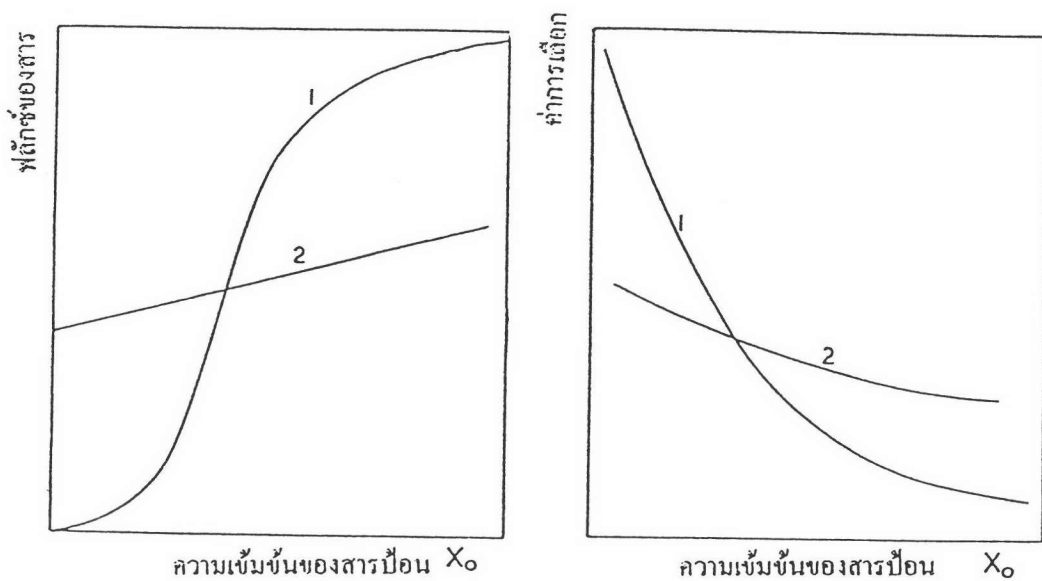
ความเข้มข้นของสารป้อนจะมีผลต่อการกระทำของเยื่อแผ่น ในทางปฏิบัติการเพิ่มความเข้มข้นของตัวทำละลาย จะใช้วิธีการต่อโมดูลของเยื่อแผ่นแบบอนุกรม โดยเลือกใช้เยื่อแผ่นที่เหมาะสมในแต่ละความเข้มข้น ดังตัวอย่างในรูป 3.8

ในสารป้อนที่ความเข้มข้นไม่คงที่ หลีกเสี่ยงได้โดยการดึงกลับผลิตภัณฑ์บางส่วนเพื่อให้ความเข้มข้นของสารป้อนอยู่ในช่วงที่เหมาะสม (รูป 3.9)



รูปที่ 3.6 การพองตัวของพอลิเมอร์

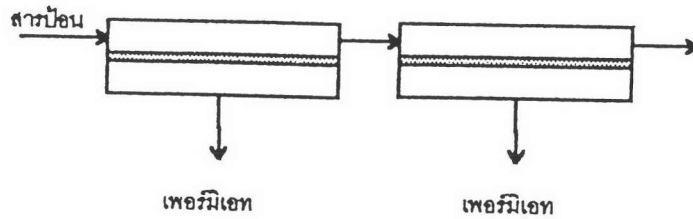
- ก) พอลิเมอร์ที่ไม่มีการเชื่อมโยง เมื่อตัวทำละลายที่ดูดซึมได้ง่ายมีปริมาณมาก
- ข) พอลิเมอร์ที่ไม่มีการเชื่อมโยง เมื่อตัวทำละลายที่ดูดซึมได้ง่ายมีปริมาณน้อย
- ค) พอลิเมอร์ที่มีการเชื่อมโยง เมื่อตัวทำละลายที่ดูดซึมได้ง่ายมีปริมาณมาก
- ง) พอลิเมอร์ที่มีการเชื่อมโยง เมื่อตัวทำละลายที่ดูดซึมได้ง่ายมีปริมาณน้อย



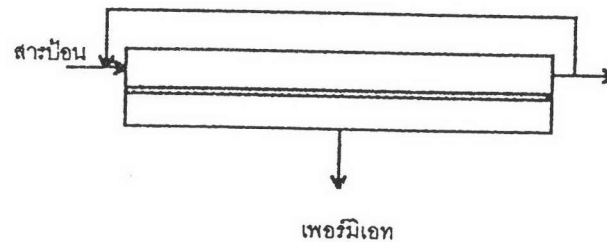
รูปที่ 3.7 ผลของความเข้มข้นของสารป้อนต่อฟลักซ์และค่าการเลือก

1 เยื่อแผ่นพอลิเมอร์ที่ไม่มีการเชื่อมโยง

2 เยื่อแผ่นพอลิเมอร์ที่มีการเชื่อมโยง



รูปที่ 3.8 เพอร์เวเพอร์เรชันต่อเยื่อที่มีการต่อโมดูลแบบอนุกรม

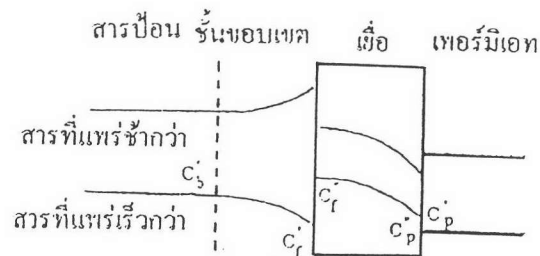


รูปที่ 3.9 เพอร์เวเพอร์เรชันต่อเนื่องที่มีการดึงกลับผลิตภัณฑ์บางส่วน

การเกิดชั้นขอบเขตที่ผิวเยื่อแผ่น ความเข้มข้นของสารในชั้นขอบเขตจะมีค่าต่างจากความเข้มข้นในของเหลว ปรากฏการณ์นี้ เรียกว่า คอนเซนเตรชันโพลาไรเซชัน (concentration polarization) ความเข้มข้นขององค์ประกอบที่ถูกดูดซึมได้ง่ายที่ลดลงในชั้นขอบเขตจะจำกัดการดูดซึมของเยื่อแผ่น (รูป 3.10)

4. อุณหภูมิ

อุณหภูมิมีผลต่อทุกขั้นตอนการถ่ายเทมวลในกระบวนการเพอร์เวเพอร์เรชัน ผลของอุณหภูมิต่อพลັกซ์ของการซึมผ่าน สัมประสิทธิ์การแพร่ และสัมประสิทธิ์การกระจาย สามารถเขียนได้ในรูปแบบอาร์เรเนียนัส (Arrhenius-type)



รูปที่ 3.10 แผนภาพแสดงการกระจายของความเข้มข้นในชั้นขอบเขตที่ผิวเยื่อแผ่น

$$\begin{aligned}
 J_p &= J_o \exp(E_p/RT) \\
 S &= S_o \exp(E_s/RT)
 \end{aligned}
 \tag{3.20}$$

E_p คือ พลังงานกระตุ้นปรากฏของการซึมผ่าน เป็นผลรวมของพลังงานกระตุ้นปรากฏของการแพร่และความร้อนในการดูดซึม

E_s คือ ความร้อนของการดูดซึม

ฟลักซ์รวมและฟลักซ์ของแต่ละองค์ประกอบจะเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น ผลของอุณหภูมิที่มีต่อค่าการเลือกขึ้นกับพลังงานกระตุ้นของการซึมผ่านของสารที่ซึมผ่าน ถ้าสารที่ซึมผ่านได้เร็วมีพลังงานกระตุ้นของการซึมผ่านสูงกว่า เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจะมีผลทำให้ค่าการเลือกลดลง

การเพิ่มของอุณหภูมิจะทำให้ฟลักซ์เพิ่มขึ้น และมักทำให้ค่าการเลือกลดลง อุณหภูมิมีผลต่อกระบวนการเพอร์เวเพอเรชันเป็นอย่างมาก เพราะมีการกลายเป็นไอของเพอร์มิเอต ความร้อนที่ใช้ในการกลายเป็นไมาจากสารป้อน ถ้าให้ความร้อนแก่ระบบไม่เพียงพอ อุณหภูมิของเหลวจะลดลงอย่างรวดเร็ว ถ้าฟลักซ์มีค่ามาก อุณหภูมิก็จะลดลงมาก การดำเนินการโดยใช้

อุณหภูมิสูงจะต้องให้ความร้อนสูงและต้องใช้ปั๊มสุญญากาศที่มีกำลังสูงมาก

5. ความดันเพอร์มิเอต

ความดันเพอร์มิเอต (รูป 3.11) คือความดันรวมของไอที่สัมผัสเยื่อแผ่น เป็นผลลัพธ์จากไอของสารที่ซึมผ่านกับไอที่ถูกดึงไปยังปั๊มสุญญากาศ การเพิ่มความดันด้านเพอร์มิเอต จะลดแรงขับของการถ่ายเทมวล ฟลักซ์ของสารจะลดลงผลที่มีต่อความเข้มข้นของผลิตภัณฑ์อธิบายได้โดย แผนภาพของทอมป์สัน (Thompson diagram)

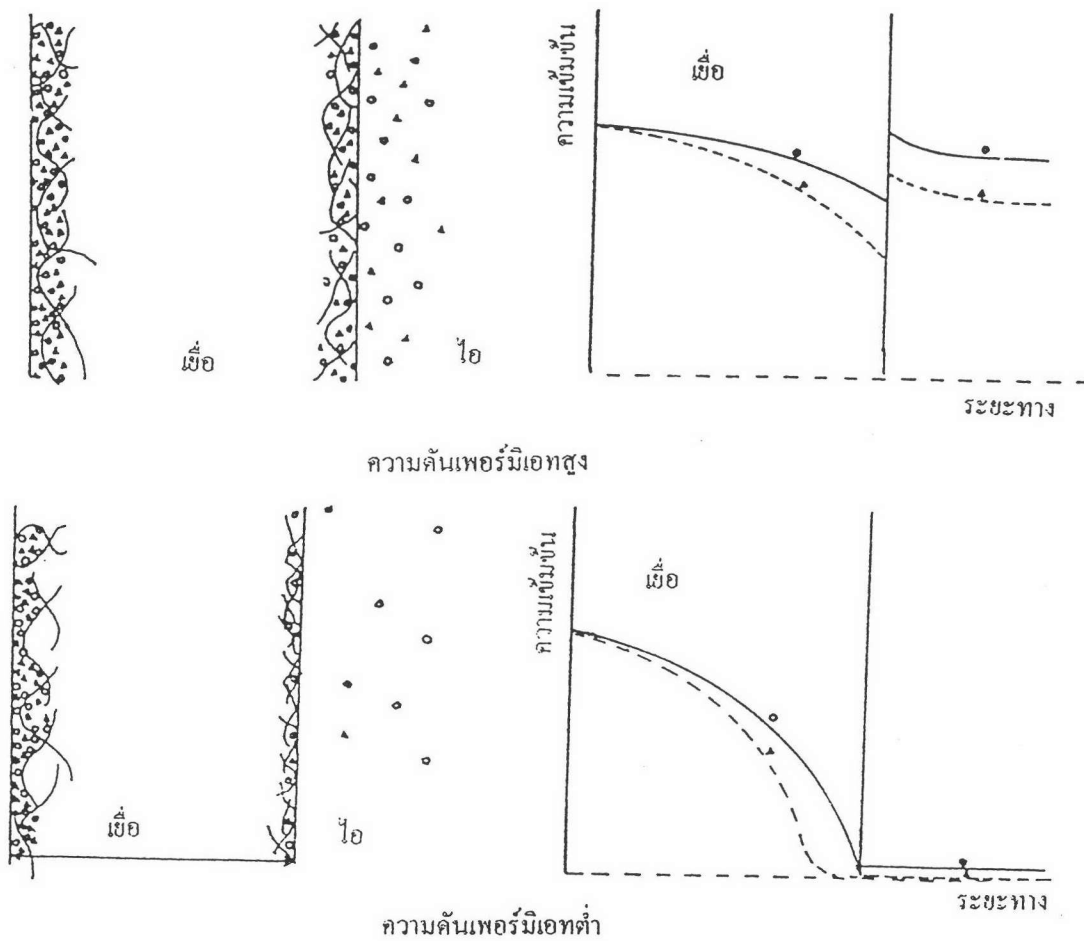
การใช้ปั๊มสุญญากาศที่มีกำลังมาก ความดันเพอร์มิเอตจะมีค่าน้อย เยื่อแผ่นด้านเพอร์มิเอตจะไม่มี การพองตัว ค่าการเลือกสูง แต่ค่าใช้จ่ายก็สูงด้วย

ในบางระบบ อาจเกิดการอิมิตัวของไอขององค์ประกอบหนึ่งในเพอร์มิเอต องค์ประกอบนี้จะเกิดการถ่ายเทได้น้อย องค์ประกอบอื่น ๆ ซึ่งแรงขับมีค่าสูงจะมีฟลักซ์สูงขึ้น ค่าการเลือกจะลดลงอย่างรวดเร็ว พฤติกรรมนี้จะเกิดกับเยื่อแผ่นที่ยอมให้สารระเหยง่ายผ่านได้ดีมาก

เยื่อแผ่นและโมดูล

ลักษณะที่ดีของเยื่อแผ่นในกระบวนการเพอร์เพอเรชัน

1. ค่าการเลือกและฟลักซ์ผ่านเยื่อแผ่นสูง
2. มีความหนาที่เหมาะสมกับระบบที่ดำเนินการ
3. สามารถดึงเพอร์มิเอตออกได้ง่าย
4. คงรูปภายใต้สภาวะการพองตัว
5. อายุการใช้งานนาน

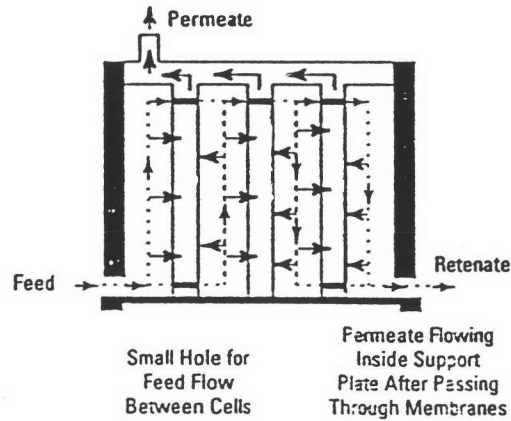


รูปที่ 3.11 ผลของความดันเพอร์มิเอตที่มีต่อการถ่ายเทมวลผ่านเยื่อแผ่น

อุปกรณ์ที่ใช้บรรจุเยื่อแผ่นในกระบวนการแยกคือ โมดูล มี 4 แบบ คือ

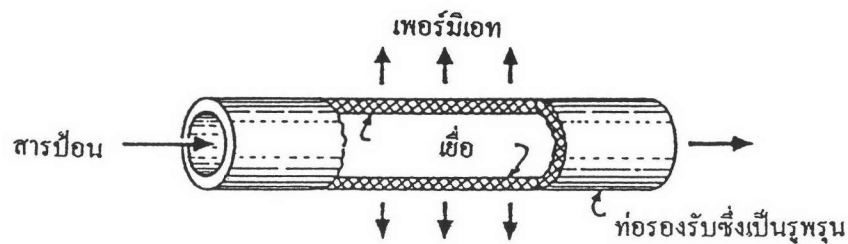
1. โมดูลแบบแผ่นเรียบและกรอบ (plate and frame) เยื่อแผ่นที่ใช้กับโมดูลนี้เป็นแผ่นเรียบ วัสดุหลายชนิดขึ้นรูปเป็นแผ่นเรียบได้ การเปลี่ยนเยื่อแผ่นและทำความสะอาดทำได้ง่าย การถ่ายเทความร้อนจากสารป้อนไปยังเยื่อแผ่นดี แต่พื้นที่ถ่ายเทมวลต่อปริมาตรของโมดูลค่อนข้างต่ำ ค่าใช้จ่ายในการติดตั้งและดูแลรักษาสูง (รูป 3.12)

2. โมดูลแบบท่อ (Hollow fiber) ประกอบด้วยท่อที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางภายในประมาณ 1-2 มิลลิเมตร มีชั้นรองรับที่แข็งแรงอาจจะมีเพียงท่อเดียวหรือหลายท่อภายในภาชนะ เยื่อแผ่น



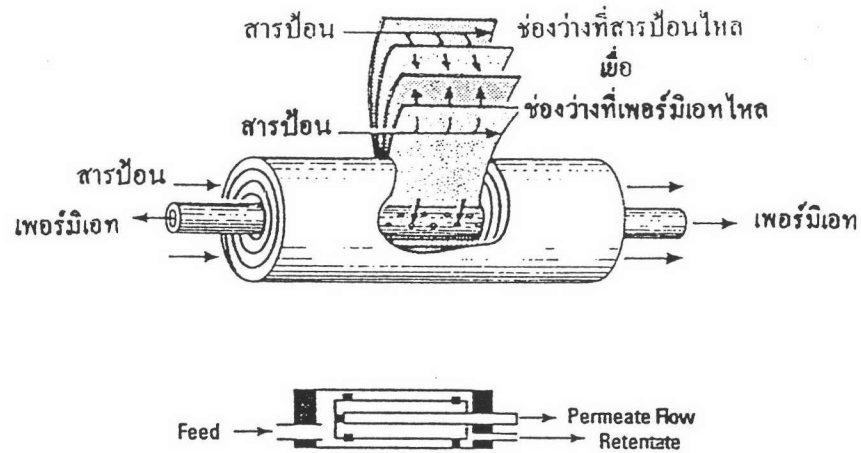
รูปที่ 3.12 โมดูลแบบแผ่นเรียบและกรอบ [26]

อาจเคลือบอยู่มากได้ เหมาะสมที่จะใช้กับของเหลวที่มีความหนืดสูง ค่าใช้จ่ายในการดำเนินการและการลงทุนสูง เนื่องจากพื้นที่ถ่ายเทมวลต่อปริมาตรของโมดูลต่ำมาก หลีกเลี่ยงการเกิดคอนเซนเตรชันโพลาไรเซชันได้โดยใช้อัตราการไหลของสารป้อนที่เหมาะสม ใช้กับเพอร์เวเพอเรชันแบบใช้ก๊าซเป็นตัวพา (รูป 3.13)



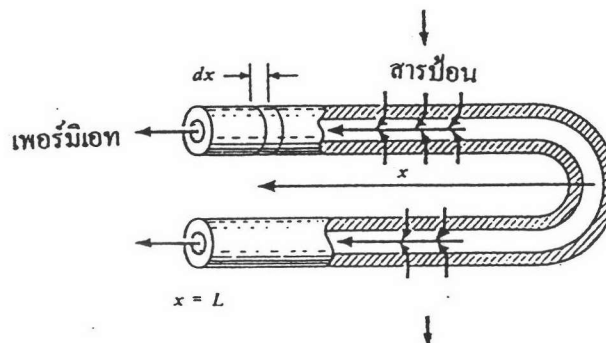
รูปที่ 3.13 โมดูลแบบท่อ

3. โมดูลแบบม้วน (Spiral-Wound Module) แผ่นเยื่อแผ่นและชั้นรองรับที่วางซ้อนกัน ถูกม้วนรอบท่อกลาง บรรจุภายในภาชนะทรงกระบอกพื้นที่ถ่ายเทมวลต่อปริมาตรของโมดูลค่อนข้างสูง ใช้กับเพอร์เวเพอเรชันที่ใช้ป้อนสุญญากาศดึงเพอร์มิเอทจากโมดูล (รูป 3.14)



รูปที่ 3.14 โมดูลแบบม้วน

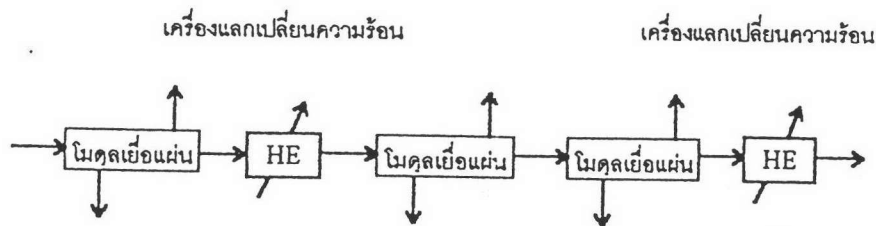
4. โมดูลแบบเส้นใยกลวง เส้นใยมีขนาดเล็กมาก ประมาณ 100 นาโนเมตร และแข็งแรงมาก ไม่ต้องใช้ชั้นรองรับ ชั้นเยื่อแผ่นที่ไม่มีรูพรุนจะอยู่ภายนอกเส้นใยจะถูกมัดรวมกันและงอเป็นรูปเกือกม้า บรรจุอยู่ภายในท่อทรงกระบอก พื้นที่ถ่ายเทมวลต่อปริมาตรของโมดูลสูงมาก ใช้กับเพอร์เวเพอเรชันที่ใช้ป้อนสุญญากาศดึงเพอร์มิเอตจากโมดูล (รูป 3.15)



รูปที่ 3.15 โมดูลแบบเส้นใยกลวง

รูปแบบการไหลของสารป้อนในโมดูล ต้องหลีกเลี่ยงการเกิดคอนเซนเตรชันโพลาไรเซชัน (concentration polarization) และคำนึงถึงปริมาณความร้อนที่ให้แก่ระบบ การถ่ายเทความร้อนจากสารป้อนไปยังเยื่อแผ่น ซึ่งมีผลอย่างมากต่อฟลักซ์ของกระบวนการ

ถ้าแรงเสียดทานการไหลของเพอร์มิเอตมีค่าสูง จะส่งผลให้ความดันด้านเพอร์มิเอตเพิ่มขึ้น โดยเฉพาะบริเวณที่อยู่ห่างจากท่อสุญญากาศ มีผลให้ฟลักซ์และค่าการเลือกลดลง หรืออาจสูงมากจนทำให้เกิดการควบแน่นของเพอร์มิเอตที่ผิวของเยื่อแผ่น ตำแหน่งการวางท่อดึงสุญญากาศจึงมีความสำคัญมาก ในเพอร์เวเพอเรชันแบบต่อเนื่องต้องจัดให้มีตำแหน่งการดึงเพอร์มิเอตออก และแลกเปลี่ยนความร้อนหลาย ๆ ตำแหน่งดังตัวอย่างในรูป 3.15



รูปที่ 3.16 เพอร์เวเพอเรชันแบบต่อเนื่อง

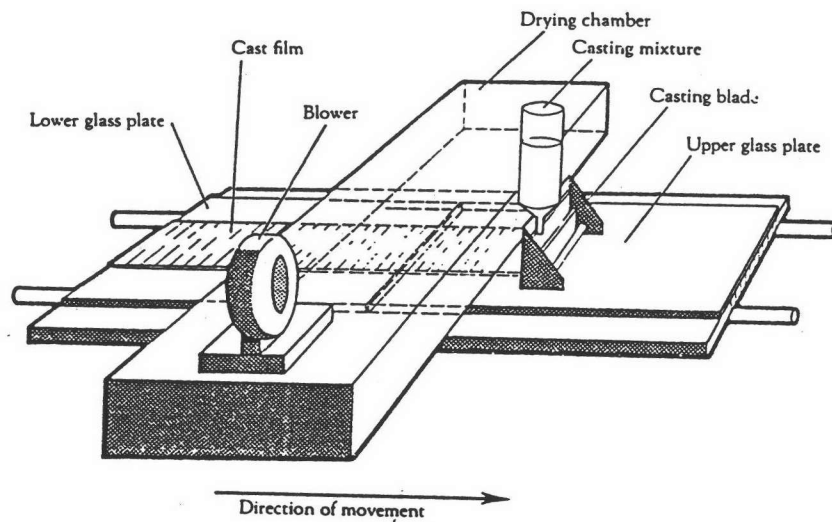
การขึ้นรูปของเยื่อแผ่นพอลิเมอร์ [27]

สำหรับเยื่อที่ใช้ในกระบวนการเพอร์เวเพอเรชัน สามารถเตรียมจากพอลิเมอร์ได้ 3 ลักษณะ ดังนี้

1. เตรียมจากสารละลายพอลิเมอร์ โดยการละลายพอลิเมอร์ด้วยตัวทำละลายที่เหมาะสม แล้วขึ้นรูปเป็นแผ่น โดยใช้เครื่องมือดังแสดงในรูป 3.17
2. เตรียมจากพอลิเมอร์หลอมเหลว สำหรับพอลิเมอร์แบบเทอร์โมพลาสติก (thermo-plastic) จะให้ความร้อนแก่พอลิเมอร์จนหลอมเหลว แล้วขึ้นรูปในแบบพิมพ์

3. เตรียมขณะเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชัน (polymerization)

สำหรับโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ เป็นเทอร์โมพลาสติกชนิดหนึ่ง มีอุณหภูมิหลอมตัวผลึก (T_m) สูงถึง 230 องศาเซลเซียส เมื่อมีหมู่ไฮดรอกซิล (OH group) 88 เปอร์เซ็นต์ แต่เมื่อให้ความร้อนจนถึงอุณหภูมิหลอมตัวผลึกแล้ว โพลีไวนิลแอลกอฮอล์จะไม่หลอมตัวเหมือนเทอร์โมพลาสติกทั่วไป แต่จะสลายตัวให้น้ำกับสารที่มีพันธะคู่แบบคอนจูเกตทำให้เกิดสีขึ้น ดังนั้น การขึ้นรูปของโพลีไวนิลแอลกอฮอล์จึงนิยมเตรียมจากสารละลาย

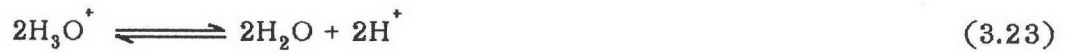
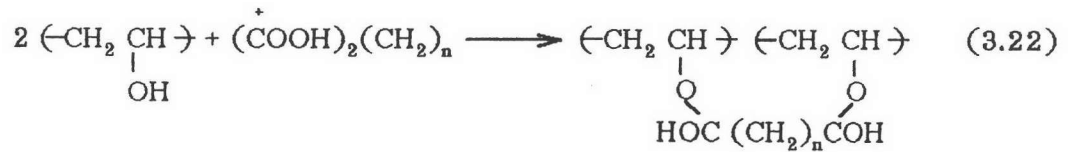
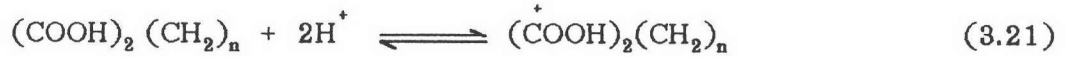


รูปที่ 3.17 แสดงเครื่องมือที่ใช้ขึ้นรูปสารละลายพอลิเมอร์

การทำปฏิกิริยาเชื่อมโยงโครงร่างตาข่ายของเยื่อแผ่น [28,29]

เนื่องจากโพลีไวนิลแอลกอฮอล์สามารถละลายได้ดีในน้ำ ในกระบวนการเพอร์เวเพอเรชันของระบบที่มีน้ำเป็นองค์ประกอบ โพลีไวนิลแอลกอฮอล์อาจจะละลายได้ในระบบ การทำให้เกิดโครงร่างตาข่ายจะช่วยเพิ่มความเสถียรต่อการละลายน้ำในระบบได้

กลไกของปฏิกิริยาเชื่อมโยงโครงสร้างของโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ โดยใช้กรดไดคาร์บอกซิลิก (dicarboxylic acid) เป็นสารเชื่อมโยงนั้นสามารถเขียนได้ดังต่อไปนี้



จากอัตราส่วนความสัมพันธ์โดยสัดส่วนโมล (stoichiometric relationship) ในสมการที่ (3.22) เราสามารถเขียนได้ว่า

$$A_o - A = \frac{I}{2} \left(H_o - H \right) \frac{V_p}{V_c} \quad (3.24)$$

A คือ ความเข้มข้นของกรดไดคาร์บอกซิลิกในสารละลายเชื่อมโยง

H คือ ความเข้มข้นของหมู่ไฮดรอกซิล (OH group) ของฟิล์มโพลีไวนิลแอลกอฮอล์

V_c คือ ปริมาตรของสารละลายเชื่อมโยง

V_p คือ ปริมาตรโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการขึ้นรูป

ตัวห้อย 'o' หมายถึงภาวะเริ่มต้น

ความเข้มข้นของหมู่ไฮดรอกซิลของฟิล์มโพลีไวนิลแอลกอฮอล์กำหนดให้เป็นจำนวนของโมลของหน่วย $\left(\text{--CH}_2 \underset{\text{OH}}{\underset{|}{\text{CH}}}\text{--} \right)$ ของโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ในฟิล์มโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ต่อหน่วยปริมาตรของสารละลายโพลีไวนิลแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการขึ้นรูป ค่า H_o สามารถคำนวณจากสมการต่อไปนี้

$$\begin{aligned}
 H_o &= \left(\frac{\rho V_p W_p}{M_u} \right) / \left(\frac{V_p}{1000} \right) \\
 &= \frac{1000 \rho W_p}{M_u}
 \end{aligned}
 \tag{3.25}$$

M_u คือ น้ำหนักโมเลกุลของหน่วย $\left(\text{CH}_2\underset{\text{OH}}{\text{CH}} \right)$ ที่ซ้ำกันของโพลิไวนิลแอลกอฮอล์ซึ่งเท่ากับ 44

ρ คือ ความหนาแน่นของสารละลายโพลิไวนิลแอลกอฮอล์ โดยจะสมมุติว่ามีค่าเท่ากับ 1.0 กรัมต่อมิลลิลิตร

W_p คือ เศษส่วนโดยน้ำหนัก (weight fraction) ของโพลิไวนิลแอลกอฮอล์ในสารละลาย

ดัชนีของการเชื่อมโยงของเยื่อแผ่นโพลิไวนิลแอลกอฮอล์สามารถกำหนดในเทอมของความเข้มข้นของหมู่ไฮดรอกซิลดังนี้

$$D_c = \frac{H_o - H}{H_o} \times 100 \quad (\%) \tag{3.26}$$

D_c คือ ดัชนีของการเกิดโครงร่างตาข่าย

อย่างไรก็ตามเป็นการยากที่จะวิเคราะห์หาปริมาณ H ในเยื่อแผ่นโพลิไวนิลแอลกอฮอล์

ดังนั้น จากความสัมพันธ์ในสมการที่ 3.24 เราสามารถแทนที่ H ได้ดังนี้

$$H = H_o - 2(A_o - A) \frac{V_c}{V_p} \tag{3.27}$$

สมบัติของพอลิเมอร์ [3]

สารพอลิเมอร์จะแตกต่างไปจากสารโมเลกุลเล็กๆ ในด้านสถานะทางกายภาพ ถ้าพิจารณาความสามารถในการตกผลึก สำหรับสารที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำและบริสุทธิ์ ส่วนมากมีอุณหภูมิ

หลอมตัวชัดเจน ช่วงแคบ แต่สำหรับสารพอลิเมอร์ซึ่งมีโมเลกุลยาวมาก จะมีอุณหภูมิหลอมตัวไม่ชัดเจน ช่วงกว้างมาก

พอลิเมอร์สังเคราะห์ หรือพอลิเมอร์ที่เกิดจากธรรมชาติ ส่วนใหญ่จะมีลักษณะของความ เป็นผลึกอยู่บ้าง เรียกว่า มีลักษณะกึ่งผลึก (semi-crystalline) ซึ่งขึ้นกับชนิดของพอลิเมอร์ ความ เป็นผลึกของพอลิเมอร์พิจารณาในรูปของดีกรีของความเป็นผลึก (degree of crystalline) ซึ่งขึ้น กับชนิดของพอลิเมอร์ พอลิเมอร์ที่มีหมู่ข้างเคียงขนาดใหญ่ มักมีดีกรีของความเป็นผลึกต่ำ เนื่องจากความไม่เป็นระเบียบของโครงสร้าง และหมู่ข้างเคียง ทำให้การจัดตัวของสายโมเลกุลไม่ดี เท่าที่ควร ส่วนพอลิเมอร์ที่มีดีกรีของความเป็นผลึกสูง เนื่องจากการจัดเรียงตัวของสายโซ่ โมเลกุลดี คือเข้าใกล้ชิดกันมากจึงมีแรงยึดเหนี่ยวระหว่างสายโมเลกุลมาก ซึ่งเกิดจากพันธะทุติย ภูมิ เช่น พันธะไฮโดรเจนระหว่างสายโซ่โมเลกุล อย่างไรก็ตามการเกิดโครงร่างตาข่ายในพอลิเมอร์ ที่มีความเป็นผลึกสูงจะทำให้พอลิเมอร์นั้นสูญเสียความเป็นผลึก

การละลายของพอลิเมอร์

โดยทั่วไปพอลิเมอร์สามารถละลายในตัวทำละลายได้อย่างช้าๆ ซึ่งเกิดได้ 2 ลักษณะ คือ ในกรณีแรก โมเลกุลของตัวทำละลายจะซึมผ่านเข้าไปในพอลิเมอร์ ทำให้มีลักษณะพองตัวขึ้น ขนาดของพอลิเมอร์จะใหญ่ขึ้น กรณีนี้พอลิเมอร์ต้องมีแรงดึงระหว่างสายโซ่โมเลกุลสูง ซึ่งอาจเป็น โครงร่างแหหรือร่างตาข่าย มีความเป็นผลึกสูง หรืออาจมีพันธะไฮโดรเจนที่แข็งแรง ส่วนการ ละลายในลักษณะที่สอง คือ กรณีที่แรงกระทำระหว่างตัวทำละลายกับพอลิเมอร์มากกว่าแรงดึงดูด ระหว่างสายโซ่โมเลกุลของพอลิเมอร์ ก็จะทำให้เกิดการละลายที่สมบูรณ์ สำหรับ กระบวนการเพอร์ เวเพอเรนซ์เยื่อแผ่นพอลิเมอร์จะต้องคงสภาพเป็นของแข็ง ดังนั้นการละลายสำหรับเยื่อแผ่น ของกระบวนการจะต้องเป็นแบบการพองตัวในลักษณะแรก

การพองตัวของพอลิเมอร์โครงร่างตาข่าย

พอลิเมอร์โครงร่างตาข่ายไม่สามารถละลายในตัวทำละลายได้อย่างสมบูรณ์ แต่จะละลายในลักษณะพองตัวขึ้น เนื่องจากโมเลกุลของตัวทำละลายที่ซึมผ่านเข้าไปในสายโซ่ของพอลิเมอร์จะทำให้เอนโทรปี (entropy) เพิ่มขึ้น ในขณะที่โมเลกุลของตัวทำละลายซึมผ่านเข้าไปโมเลกุลตาข่ายของพอลิเมอร์จะถูกยืดออกจนกระทั่งถึงจุดสมดุล สามารถหาดีกรีของการพองตัวของพอลิเมอร์ต่อน้ำหนักแห้งของพอลิเมอร์ (D_s) ได้จาก

$$D_s = \frac{W_m - D_m}{D_m} \times 100 \%$$

D_s แทน ดีกรีของการพองตัวของพอลิเมอร์

W_m แทน น้ำหนักของเยื่อแผ่นที่พองตัวเต็มที่ในสารละลาย

D_m แทน น้ำหนักของเยื่อแผ่นที่แห้ง

ดีกรีของการพองตัวของพอลิเมอร์ขึ้นอยู่กับปัจจัย 2 อย่างคือ ชนิดของตัวทำละลายของพอลิเมอร์และจำนวนโครงร่างตาข่ายของพอลิเมอร์ สำหรับตัวทำละลายของพอลิเมอร์ชนิดหนึ่ง ดีกรีของการพองตัวจะขึ้นกับจำนวนโครงร่างตาข่ายของพอลิเมอร์