



สำนักหอสมุด



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การสร้างแผ่นเยื่อคอมโพสิตคุณภาพสูง สำหรับการผลิตน้ำจืด

Fabrication of high performance thin film composite membrane
for water desalination



หัวหน้าโครงการวิจัย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อุปถัมภ์ นาครักษ์

ภาควิชาวิศวกรรมอุตสาหกรรม คณะวิศวกรรมศาสตร์

มหาวิทยาลัยนเรศวร

สำนักงานหอสมุดฯ มหาวิทยาลัยนเรศวร
รับทราบดีเมื่อวันที่ 05 ส.ค. 2562
เลขที่บันทึก 1034642
เลขเรียกหนังสือ 2 TP
1420

.P55
๖๖๓๙๕
๒๕๖๒

พฤศจิกายน 2562

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การสร้างแผ่นเยื่อคอมโพสิตคุณภาพสูง สำหรับการผลิตน้ำจืด

Fabrication of high performance thin film composite membrane
for water desalination



คณะผู้วิจัย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.อุปลักษณ์ นาครักษ์

ภาควิชาวิศวกรรมอุตสาหกรรม

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.วิลาวัลย์ คณิตชัยเดชา

ภาควิชาวิศวกรรมโยธา

คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยนเรศวร

สนับสนุนโดย

งบประมาณแผ่นดินมหาวิทยาลัยนเรศวร

ปีงบประมาณ 2562

สารบัญ

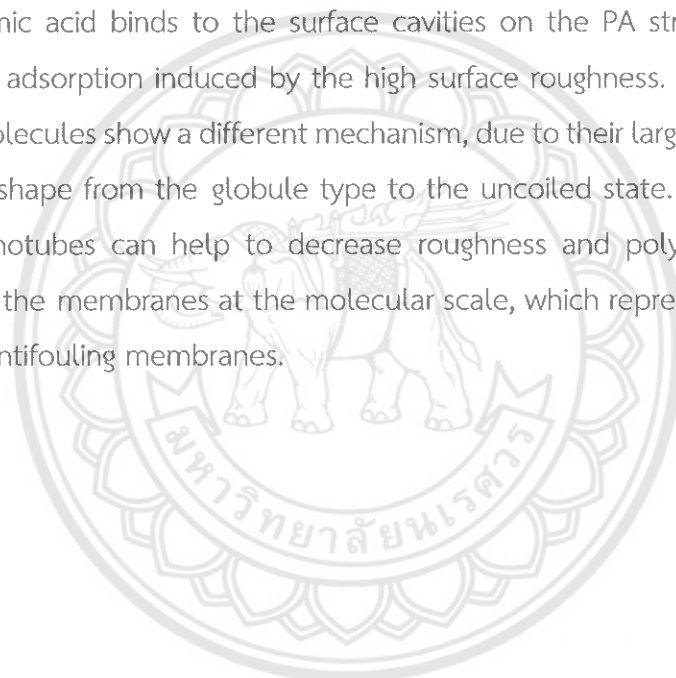
หน้า

Executive Summary	ก
บทคัดย่อ	ข
Abstract	ค
ลักษณะโครงการวิจัย	1
ที่มาและความสำคัญของโครงการวิจัย	1
วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	2
ทฤษฎี สมมุติฐาน และกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย	3
การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศ (Information) ที่เกี่ยวข้อง.....	9
วิธีการดำเนินการวิจัย	14
ผลการทดลองและอภิปรายผล	16
สรุปผลโครงการวิจัย	21
เอกสารอ้างอิง.....	21
ภาคผนวก	23



Executive Summary

Polyamide (PA) membranes comprise most of the reverse osmosis membranes currently used for desalination and water purification. However, their fouling mechanisms with natural organic matter (NOM) is still not completely understood. In this work, we studied three different types of PA membranes: a laboratory made PA, a commercial PA, and a multiwalled carbon nanotube (CNT- PA nanocomposite membrane during cross-flow measurements by NaCl solutions including NOM, humic acid (HA), or alginate, respectively). Molecular dynamic simulations were also used to understand the fouling process of NOM down to its molecular scale. Low molecular weight humic acid binds to the surface cavities on the PA structures that leads to irreversible adsorption induced by the high surface roughness. In addition, the larger alginate molecules show a different mechanism, due to their larger size and their ability to change shape from the globule type to the uncoiled state. This work shows that carbon nanotubes can help to decrease roughness and polymer mobility on the surfaces of the membranes at the molecular scale, which represents a novel method to design antifouling membranes.



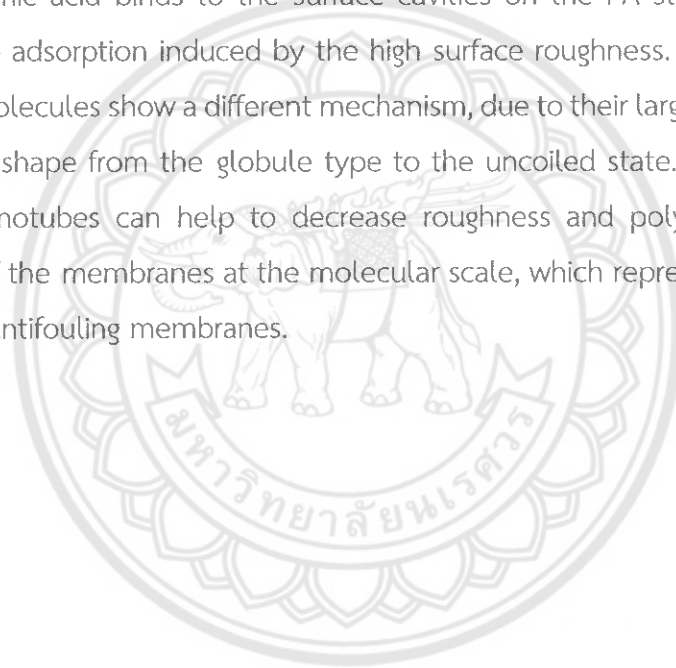
บทคัดย่อ

แผ่นพอลิเอไมด์เป็นส่วนประกอบในแผ่นเมมเบรนแบบออสโมซิสเป็นส่วนใหญ่ ซึ่งใช้ในการกำจัดเกลือออกจากน้ำทะเลและการทำน้ำให้บริสุทธิ์ อย่างไรก็ตาม กลไกการเกิดตะกอนจากสารอินทรีย์ธรรมชาติยังไม่เป็นที่เข้าใจมากนัก ในงานวิจัยนี้ เราจึงได้ศึกษาเยื่อเมมเบรนจากพอลิเอไมด์ 3 ชนิด ได้แก่ แผ่นเมมเบรนพอลิเอไมด์ที่สังเคราะห์ขึ้นในห้องปฏิบัติการ แผ่นเมมเบรนพอลิเอไมด์ที่มีขายในท้องตลาด และแผ่นเมมเบรนพอลิเอไมด์ที่ผสมนาโนคาร์บอนแบบท่อชนิดมัลติวอลล์ (CNT-PA) โดยวัดการไหลผ่านด้วยสารละลาย NaCl ซึ่งประกอบด้วย NOM กรดฮิวมิก (HA) และอัลจินต การจำลองแบบไดนามิกของโมเลกุลถูกใช้ในการอธิบายกระบวนการเกิดตะกอนจากสารอินทรีย์ธรรมชาติในระดับโมเลกุล โดยกรดฮิวมิกที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำจะเชื่อมต่อกับพื้นผิวบนโครงสร้างของพอลิเอไมด์ และนำไปสู่การดูดซับแบบไม่ย้อนกลับในพื้นที่ผิวที่มีความขรุขระ นอกจากนี้โมเลกุลอัลจินตที่มีขนาดใหญ่จะมีกลไกที่แตกต่างกัน เนื่องจากขนาดที่ใหญ่และความสามารถในการเปลี่ยนรูปร่างจากทรงกลมไปเป็นสถานะอื่น ๆ งานวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่าท่อคาร์บอนสามารถช่วยลดความขรุขระและการเคลื่อนตัวของพอลิเมอร์บนพื้นผิวของแผ่นเมมเบรนในระดับโมเลกุล ซึ่งใช้เป็นแนวทางในการออกแบบแผ่นเมมเบรนป้องกันการเกิดตะกอน



Abstract

Polyamide (PA) membranes comprise most of the reverse osmosis membranes currently used for desalination and water purification. However, their fouling mechanisms with natural organic matter (NOM) is still not completely understood. In this work, we studied three different types of PA membranes: a laboratory made PA, a commercial PA, and a multiwalled carbon nanotube (CNT- PA nanocomposite membrane during cross-flow measurements by NaCl solutions including NOM, humic acid (HA), or alginate, respectively). Molecular dynamic simulations were also used to understand the fouling process of NOM down to its molecular scale. Low molecular weight humic acid binds to the surface cavities on the PA structures that leads to irreversible adsorption induced by the high surface roughness. In addition, the larger alginate molecules show a different mechanism, due to their larger size and their ability to change shape from the globule type to the uncoiled state. This work shows that carbon nanotubes can help to decrease roughness and polymer mobility on the surfaces of the membranes at the molecular scale, which represents a novel method to design antifouling membranes.



1. ลักษณะโครงการวิจัย

ยุทธศาสตร์ชาติ 20 ปี: ยุทธศาสตร์ที่ 5 : ด้านการสร้างการเติบโตบนคุณภาพชีวิตที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม

5.5 ร่วมลดปัญหาโลกร้อนและปรับตัวให้พร้อมรับการเปลี่ยนแปลงสภาพภูมิอากาศ

ยุทธศาสตร์การพัฒนาประเทศตามแผนพัฒนาเศรษฐกิจและสังคมแห่งชาติ:

ยุทธศาสตร์การวิจัยที่ 8 : การพัฒนาวิทยาศาสตร์ เทคโนโลยี วิจัย และนวัตกรรม

ยุทธศาสตร์วิจัยและนวัตกรรมแห่งชาติ 20 ปี:

2. การวิจัยและนวัตกรรมเพื่อการพัฒนาสังคมและสิ่งแวดล้อม

2.4 การบริหารจัดการน้ำ การเปลี่ยนแปลงสภาพภูมิอากาศ และสิ่งแวดล้อม

2.4.5 การบริหารจัดการทรัพยากรและสิ่งแวดล้อม

ยุทธศาสตร์การวิจัยของชาติรายประเด็น: ยุทธศาสตร์การวิจัยรายประเด็นด้านการจัดการน้ำ

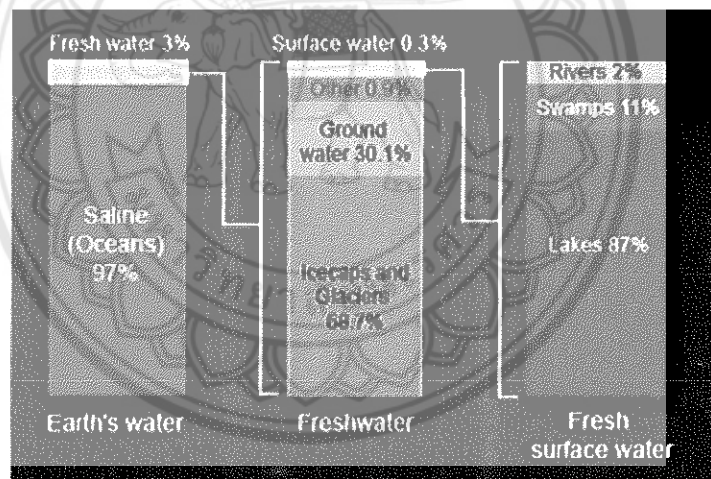
2. ที่มาและความสำคัญของโครงการวิจัย

ปัญหาน้ำจืดไม่เพียงพอต่อการอุปโภค-บริโภค จัดเป็นปัญหาสำคัญของทุกประเทศ ทั้งนี้เนื่องจากความต้องการใช้น้ำในภาคครัวเรือน ภาคอุตสาหกรรม และจำนวนประชากรที่เพิ่มมากขึ้น นอกจากนี้การเปลี่ยนแปลงสภาพอากาศของโลก (Global climate change) การขาดแคลนแหล่งน้ำ ทั้งผิวดินและใต้ดิน (Scarcity of water resource) และมลพิษทางน้ำ (Water pollution) ส่งผลให้ปัญหาน้ำจืดไม่เพียงพอทวีความรุนแรงมากขึ้น จากข้อมูลขององค์การอนามัยโลก (WHO) พบว่ามีประชากรราว 2.3 พันล้านคน หรือคิดเป็น 41% ของประชากรโลกอยู่ในพื้นที่ขาดแคลนน้ำ [1] สำหรับประเทศไทย ปัญหาการขาดแคลนน้ำเพื่อการอุปโภค-บริโภคจะพบมากในพื้นที่บนเกาะ เช่น เกาะล้าน เกาะสีชัง และเกาะสมุย ซึ่งเป็นแหล่งท่องเที่ยวที่สำคัญและสร้างรายได้จำนวนมากให้แก่ประเทศ จากรูปที่ 1 จะเห็นได้ว่า ปริมาณน้ำบนโลกส่วนใหญ่จะเป็นน้ำเค็มอยู่ในทะเลและมหาสมุทร ถึง 97% และเพียง 3% เป็นน้ำจืดที่อยู่ในแม่น้ำ ลำธาร และแหล่งน้ำใต้ดิน ดังนั้นการพัฒนาเทคโนโลยีเพื่อใช้ในการผลิตน้ำจืดจากน้ำทะเล (Desalination) จึงมีความจำเป็นอย่างมาก เพื่อเป็นแหล่งน้ำจืดที่สำคัญในอนาคตของประเทศไทยและประเทศอื่น ๆ ทั่วโลก

เทคโนโลยีการแยกด้วยเยื่อแผ่น (Membrane separation technology) เช่น การกรองระดับนาโน (Nanofiltration) และการออสโมซิสผันกลับ (Reverse osmosis) มีบทบาทสำคัญในการทำน้ำให้บริสุทธิ์ โดยสามารถแยกอนุภาคขนาดต่างๆ และสารปนเปื้อนออกจากน้ำได้ในขั้นตอนเดียว ในปัจจุบัน ระบบผลิตน้ำจืดจากน้ำทะเลจะใช้เทคนิคการกรองระดับนาโนและการออสโมซิสผันกลับร่วมกับเยื่อแผ่นคอมโพสิต (Thin film composite membrane) โดยใช้แรงดันสูงฉีดน้ำให้ซึมผ่าน

เยื่อแผ่นคอมโพสิตที่ประกอบด้วยรูพรุนขนาดเล็กจำนวนมาก มีความละเอียดสูงถึง 0.0001 ไมครอน ซึ่งมีเพียงน้ำเท่านั้นที่สามารถผ่านออกมาได้ ขณะเดียวกัน ปัญหาที่มักพบในระบบการแยกด้วยเยื่อแผ่น ได้แก่ 1) ความสัมพันธ์ระหว่างอัตราการไหล (Water flux) กับการกักกันเกลือ (Salt rejection) กล่าวคือ เมื่อต้องการให้อัตราการไหลของน้ำผ่านเมมเบรนสูง ส่งผลให้ประสิทธิภาพในการแยกเกลือหรือสารปนเปื้อนต่ำ 2) การอุดตัน จากการเกิดคราบสกปรกบนผิวเมมเบรน ทำให้ประสิทธิภาพของระบบลดลง และต้องเสียค่าใช้จ่ายเพิ่มขึ้นในการทำมาสะอาด 3) การเสื่อมสภาพของเยื่อแผ่น อันเนื่องมาจากปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นกับสารบางชนิด เช่น คลอรีน และ 4) ใช้พลังงานในการดำเนินระบบมาก คือ ต้องการพลังงานไฟฟ้าสูงถึง 1.5-2.5 กิโลวัตต์-ชั่วโมง ในการผลิตน้ำจืด 1 ลบ.ม. [2]

ดังนั้น งานวิจัยนี้จึงต้องการพัฒนาและเพิ่มประสิทธิภาพของเยื่อแผ่นคอมโพสิต เพื่อใช้ประโยชน์การในผลิตน้ำจืดจากน้ำทะเล หรือนำไปประยุกต์ใช้ในการบำบัดน้ำเสียจากชุมชนอุตสาหกรรม และปัญหาการรุกของน้ำทะเลเข้าสู่แหล่งน้ำใต้ดิน โดยเยื่อแผ่นคอมโพสิตที่พัฒนาขึ้นนี้ ต้องสามารถแยกสารปนเปื้อนขนาดเล็ก เช่น เกลือ และไอออน ออกจากน้ำได้ดีที่อัตราการไหลต่าง ๆ และใช้แรงดันต่ำในการดำเนินระบบ นอกจากนี้ยังสามารถลดการอุดตันและการเกิดคราบสกปรกในระยะยาวได้อีกด้วย ซึ่งทั้งหมดนี้จะช่วยลดค่าใช้จ่ายในการดำเนินระบบและราคาของน้ำที่ผลิตได้



รูปที่ 1 ภาพรวมน้ำบนโลก

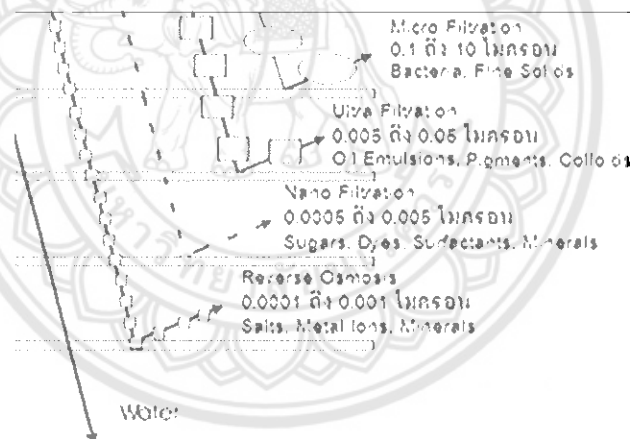
3. วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1. สังเคราะห์เยื่อแผ่นคอมโพสิตที่มีประสิทธิภาพสูงในการแยกสารปนเปื้อนขนาดเล็กออกจากน้ำ
2. ทราบคุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของเยื่อแผ่นคอมโพสิตที่สังเคราะห์ได้ ตลอดจนการยอมให้น้ำผ่านได้ (Permeability)
3. ทราบความสัมพันธ์ของอัตราการไหล (Water flux) และ การกักกันเกลือ (Salt rejection) ของเยื่อแผ่นคอมโพสิตที่สังเคราะห์ได้

4. เปรียบเทียบคุณสมบัติและประสิทธิภาพของเยื่อแผ่นคอมโพสิตที่สังเคราะห์ได้จากเยื่อแผ่นผันทกลับ (Reverse osmosis membrane) เกรดการค้า

4. ทฤษฎี สมมุติฐาน และกรอบแนวความคิดของโครงการวิจัย

การกรองสารปนเปื้อนนอกจากน้ำมีหลายรูปแบบ เมื่อแบ่งตามลักษณะการมองเห็นสามารถแบ่งออกได้เป็น 2 ประเภท คือ การกรองของแข็งที่ตามองเห็นหรือที่เรียกว่าของแข็งแขวนลอย (Suspended solids) และการกรองของแข็งที่ตามองไม่เห็นหรือของแข็งละลาย (Dissolved solids) และเมื่อแบ่งตามขนาดของของแข็งสามารถแบ่งได้เป็น 5 ประเภท คือ สารแขวนลอยขนาดใหญ่ คอลลอยด์ สี สารประกอบอินทรีย์ สารประกอบอนินทรีย์ และไอออน การกรองอย่างมีประสิทธิภาพจำเป็นต้องพิจารณาถึงขนาดของสารปนเปื้อนด้วย การกรองสารขนาดใหญ่หรือการกรองหยาบ จะใช้แผ่นกรองที่มีขนาดรูใหญ่ ส่วนการกรองสารขนาดเล็กในระดับไมโครหรือไอออน จำเป็นต้องใช้แผ่นกรองที่มีขนาดรูเล็กพิเศษ ที่เรียกว่า เยื่อแผ่น (Membrane) ซึ่งกระบวนการที่ใช้เยื่อแผ่นในการกรองจะอาศัยความต่างศักย์ไฟฟ้าเป็นแรงดันในการคัดแยกไอออนต่างๆ หรือใช้ความแตกต่างของความดันเพื่อแยกอนุภาคต่าง ๆ เช่น การออสโมซิสผันทกลับ (Reverse osmosis ; RO)



รูปที่ 2 การกำจัดสารปนเปื้อนด้วยการกรองแบบต่าง ๆ [3]

4.1 เยื่อแผ่นสำหรับการปรับปรุงคุณภาพน้ำ

เยื่อแผ่นที่ใช้ในปัจจุบันมี 2 ชนิด คือ เยื่อแผ่นไม่สมมาตร (Asymmetric membrane) และเยื่อแผ่นคอมโพสิต (Thin film composite membrane) เยื่อแผ่นไม่สมมาตรสร้างจากพอลิเมอร์เพียงชนิดเดียว เช่น เซลลูโลสอะซิเตต (Cellulose acetate) ประกอบด้วย 2 ชั้น คือ ชั้นทึบ (Dense layer) ที่มีความบาง และชั้นโปร่ง (Porous layer) ที่มีความหนา โดยชั้นทึบจะเป็นชั้นแรกสัมผัสกับของเหลวที่กรอง และทำหน้าที่สำคัญในการกรอง ส่วนเยื่อแผ่นคอมโพสิต จะใช้พอลิเมอร์ตั้งแต่ 2 ชนิดขึ้นไปในการผลิตเป็นเยื่อแผ่น ที่นิยมคือ ชั้นทึบเป็นพอลิเอไมด์ (Polyamide) และชั้นโปร่งเป็นพอลิซัลโฟน (Polysulfone) [4]

4.1.1 วัสดุที่ใช้ในการผลิตเยื่อแผ่น

วัสดุที่ใช้ส่วนใหญ่จะใช้พอลิเมอร์ที่มีหมู่ฟังก์ชันที่เป็นขั้ว เพื่อช่วยในการเลือกผ่านของน้ำ ซึ่งสามารถสรุปได้ดังตารางที่ 1 และ 2 [5] การผลิตเยื่อแผ่นคอมโพสิตได้รับความสนใจเป็นอย่างมาก เนื่องจากสามารถนำสมบัติที่ดีของพอลิเมอร์มาผสมเข้าด้วยกัน เพื่อปรับปรุงให้มีประสิทธิภาพในการกรองดีขึ้น ซึ่งการผลิตเยื่อแผ่นคอมโพสิตมีวิธีการผลิตที่หลากหลาย และได้รับการพัฒนาอย่างต่อเนื่อง เช่น Extrusion, Interfacial polymerization และ Polycondensation เป็นต้น

4.1.2 การผลิตพอลิเมอร์ที่ใช้ในการผลิตเยื่อแผ่น

วิธีที่นิยมใช้ในการสังเคราะห์พอลิเมอร์มี 4 แบบ คือ แบบบัลค์ (Bulk) แบบสารละลาย (Solution) แบบแขวนลอย (Suspension) และแบบอิมัลชัน (Emulsion) และแบ่งตามความสามารถในการผสมกันของสารในระบบได้ 2 ระบบ คือ ระบบเนื้อเดียว (Homogeneous system) ในระบบนี้พอลิเมอร์จะละลายเป็นเนื้อเดียวกัน และระบบเนื้อผสม (Heterogeneous system) ในระบบนี้มีพอลิเมอร์อย่างน้อย 1 ชนิด ที่ไม่สามารถละลายเป็นเนื้อเดียวกัน ซึ่งเทคนิคการพอลิเมอไรเซชันแบบระหว่างวัฏภาคสารละลาย (Interfacial polymerisation) เป็นส่วนหนึ่งของพอลิเมอไรเซชันแบบสารละลาย

ในปี 1970 ได้มีการผลิตเยื่อแผ่นผสมจากพอลิเอไมด์และพอลิซิลโพน โดยใช้วิธี Polycondensation อีกวิธีหนึ่งในการผลิตเยื่อแผ่นที่ได้รับความนิยมสูง คือ วิธี Interfacial polymerisation การสังเคราะห์เยื่อแผ่นด้วยวิธีนี้มีข้อดี คือ อุณหภูมิในการเกิดปฏิกิริยาไม่สูง ทำให้ไม่เกิดการสลายตัวของพอลิเมอร์ อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูง ความบริสุทธิ์สูง และได้ผลิตภัณฑ์เกือบ 100% [6]

ระบบพอลิเมอไรเซชันแบบสารละลายประกอบด้วยมอนอเมอร์ตัวเริ่ม และตัวทำละลายที่เหมาะสมเป็นระบบที่เป็นเนื้อเดียวหรือเป็นระบบที่เนื้อผสมก็ได้ ข้อดีของการมีตัวทำละลายอยู่ในระบบ คือ การกระจาย และการถ่ายเทความร้อนของระบบเกิดได้ดีกว่า และทำให้ความหนืดของระบบไม่สูง สามารถควบคุมความร้อนของปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้ง่าย พอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้อาจอยู่ในรูปของสารละลาย ซึ่งสามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้โดยตรง หรืออาจนำพอลิเมอร์ที่ได้ไปเปลี่ยนเป็นพอลิเมอร์ชนิดอื่น โดยทำปฏิกิริยาต่อเนื่องต่อไป ข้อเสียของการสังเคราะห์ด้วยวิธีนี้ คือ เกิดการสลายตัวของพอลิเมอร์จากตัวทำละลาย ซึ่งสามารถแก้ไขได้โดยการเลือกตัวทำละลายที่ละลายพอลิเมอร์ได้น้อยที่สุด หรือการใช้ตัวทำละลายที่ระเหยได้ยาก ซึ่งตัวทำละลายจะปนเปื้อนกับพอลิเมอร์ที่สังเคราะห์ได้ พอลิเมอร์ที่นิยมเตรียมโดยวิธีพอลิเมอไรเซชันแบบสารละลายได้ เช่น พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ พอลิอะคริลาไมด์ พอลิไวนิลแอลกอฮอล์ และพอลิไอโซพรีน เป็นต้น นอกจากนี้การเตรียมพอลิเมอร์โดยพอลิเมอร์ที่ได้ไม่ละลายในตัวทำละลาย ซึ่งมีชื่อเฉพาะว่า เทคนิคพอลิเมอไรเซชันแบบระหว่างวัฏภาค เช่น การเตรียมพอลิเอไมด์ โดยมอนอเมอร์จะแยกอยู่คนละชั้นของสารละลาย และจะทำปฏิกิริยาควบแน่นที่ระหว่างชั้น ขณะที่เกิดปฏิกิริยาควบแน่น พอลิเมอร์ที่เกิดขึ้นระหว่างชั้นของ

สารละลายถูกดึงออกมาอย่างต่อเนื่อง ซึ่งทำให้พอลิเมอร์เกิดขึ้นได้อย่างต่อเนื่อง แต่หากไม่ถึงพอลิเมอร์ออกมา ปฏิกริยาจะเกิดช้าลง และถึงขั้นหยุดปฏิกิริยาในที่สุด

4.2 การปรับปรุงคุณภาพของเยื่อแผ่น

4.2.1 Zeolite coated membrane

ซีโอไลท์ที่นิยมใช้ในการปรับปรุงเยื่อแผ่น เช่น MFI-type, sodalite (SOD), Linde type A (LTA) โดยอัตราส่วนของซิลิกาต่ออลูมิเนียม (Si : Al) ในซีโอไลท์ถือว่ามีความสำคัญอย่างมาก ซึ่งจะสัมพันธ์ต่อภาวะการเปียก (Wettability) และประจุที่ผิวเยื่อแผ่น (Surface charge) อลูมิเนียมที่อยู่ในเยื่อแผ่นจะส่งผลให้ผิวของเยื่อแผ่นมีคุณสมบัติชอบน้ำ (Hydrophilicity) ดังนั้น จึงยอมให้น้ำผ่านได้ดี ขั้นตอนการแยกจะเกิดขึ้นก่อนที่ซีโอไลท์ด้วยการกรองผ่านขนาดโมเลกุล การดูดซับ และการแลกเปลี่ยนไอออน โดยไอออนหรือโมเลกุลที่มีขนาดเล็กจะผ่านรูพรุนของซีโอไลท์ไปอย่างรวดเร็ว นอกจากนี้การดูดซับอนุภาคที่มีประจุบวกจะเกิดขึ้นที่ผิวของซีโอไลท์ที่มีประจุเป็นลบ

จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง [7] พบว่า เยื่อแผ่นซีโอไลท์ ZSM-5 ที่มีความหนาเพียง 0.7 ไมโครเมตร สามารถกำจัด Na^+ ได้ถึง 97.3% ภายใต้การดำเนินระบบ ดังนี้ Flux rate 4.72 กก. ต่อ ตร.ม.-ชั่วโมง ความเข้มข้นของ NaCl 0.1 โมลาร์ และความดัน 28 บาร์ ทั้งนี้ Zhu et al. [8] ได้เสนอวิธีสังเคราะห์เยื่อแผ่นซีโอไลท์ที่มีขนาดรูพรุนเพียง 3-8 อังสตรอม ซึ่งสามารถแยกไอออนได้ 98% ที่ Flux rate 2.15 กก. ต่อ ตร.ม.-ชั่วโมง ความเข้มข้นของ NaCl 3% และความดัน 1-10 บาร์

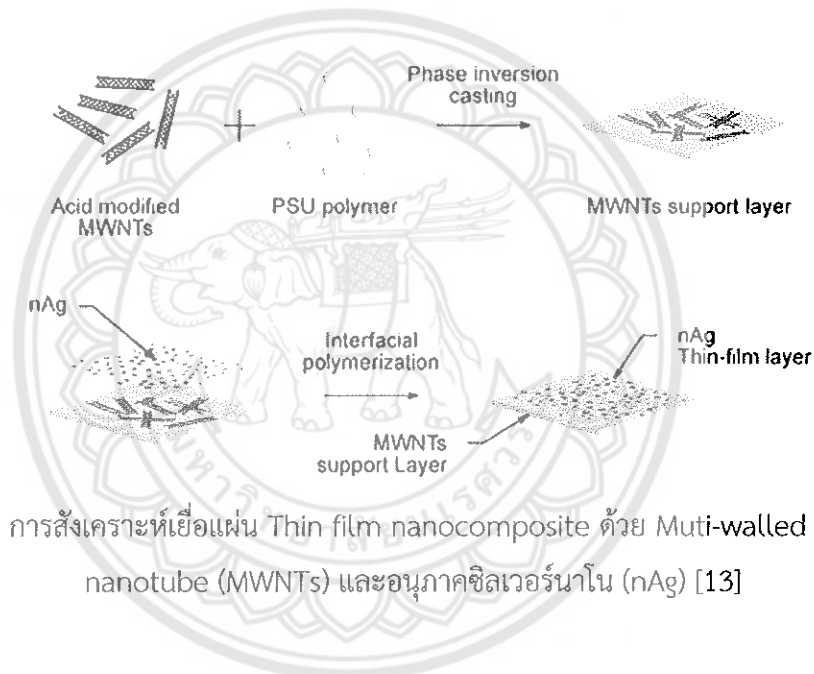
4.2.2 Semiconductor based membrane

โดยการนำสารกึ่งตัวนำ เช่น ไททาเนีย ซิงออกไซด์ และเฟอร์ริกออกไซด์ เคลือบบนผิวของเยื่อแผ่น โดยเยื่อแผ่นนี้จำเป็นต้องสัมผัสกับแสงยูวี หรือแสงอาทิตย์ในการเกิดปฏิกิริยารีดอกซ์ เพื่อสลายอนุภาคของสารอินทรีย์ และเรียกกระบวนการที่เกิดขึ้นนี้ว่า โฟโตคะตะไลซิส (Photocatalysis) [9] ดังนั้น จึงเป็นการผสมผสานของ 2 เทคโนโลยี ได้แก่ การกรองด้วยเมมเบรน และการออกซิเดชันด้วยโฟโตคะตะไลซิส เพื่อใช้ในการบำบัดน้ำและป้องกันการอุดตันของเยื่อแผ่น

ในบรรดาสารกึ่งตัวนำที่กล่าวมาข้างต้น ไททาเนีย (TiO_2) จะเป็นที่นิยมมากที่สุด เนื่องจากมีความคงตัวทางเคมีสูง เกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสได้ดี ไม่มีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม และราคาถูก โดยเยื่อแผ่นไททาเนียที่มีความเป็นผลึกสูง และมีลักษณะพื้นผิวที่เหมาะสม เช่น ความพรุน และปริมาตรของช่องว่าง จะช่วยเพิ่มประสิทธิภาพการเกิดปฏิกิริยาโฟโตคะตะไลซิสได้ดียิ่งขึ้น นอกจากนี้การนำเยื่อแผ่นสารกึ่งตัวนำไปประยุกต์ใช้ในการผลิตน้ำจืดและบำบัดน้ำเสียได้มีการศึกษาและวิจัยมากขึ้นในปัจจุบัน [10-11]

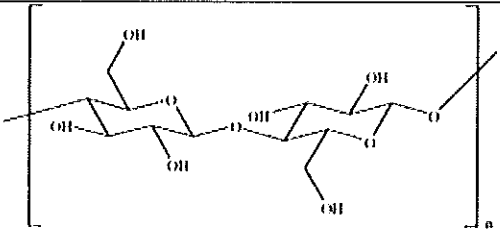
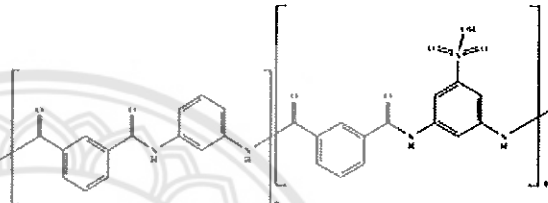
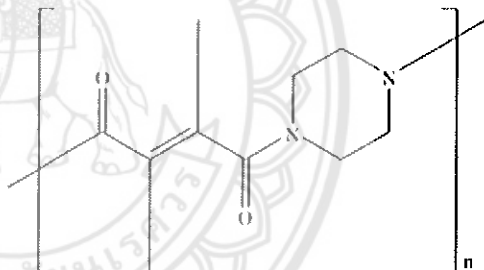
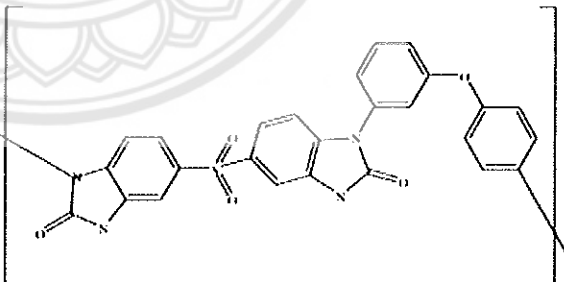
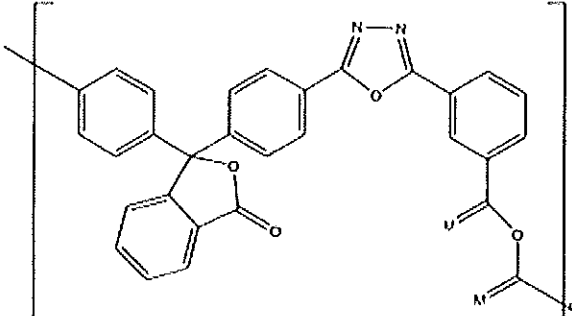
4.2.3 Thin film nanocomposite

ต่อมา Hoek et al. [12] ได้สังเคราะห์เยื่อแผ่น RO แบบใหม่ ที่เรียกว่า Thin film nanocomposite ; (TFN) ซึ่งต่างจากเยื่อแผ่นแบบเดิม (Thin film composite ; TFC) ตรงที่สามารถแยกโมเลกุลของสารได้ในระดับที่เล็กมากๆ โดยในขั้นตอนการสังเคราะห์ จะมีการเติมอนุภาคนาโน เช่น ซีโอไลท์ ไททานีเย ซิลเวอร์ และคาร์บอนนาโนทิว (Carbon nanotubes ; CNTs) ระหว่างพอลิเมอไรเซชัน จากการศึกษาพบว่า เยื่อแผ่น TFN สามารถแยกเกลือได้ดีเทียบเท่ากับเยื่อแผ่น RO ในขณะที่สามารถผลิตน้ำได้มากกว่าถึง 3 เท่า ตัวอย่างการสังเคราะห์ TFN จาก Muti-walled carbon nanotube (MWNTs) และอนุภาคซิลเวอร์นาโน (nAg) แสดงดังรูปที่ 3 โดยใช้ MWNTs และ nAg 5.0%wt และ 10%wt ตามลำดับ ซึ่งสามารถเพิ่มปริมาณน้ำที่ผลิตได้ถึง 20% เมื่อเทียบกับ TFC ที่ไม่มีการเติม MWNTs และ nAg [13]

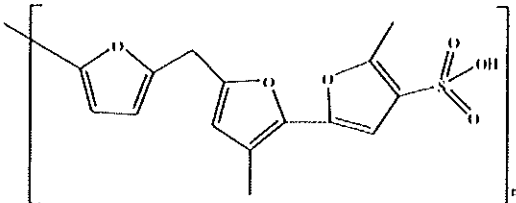
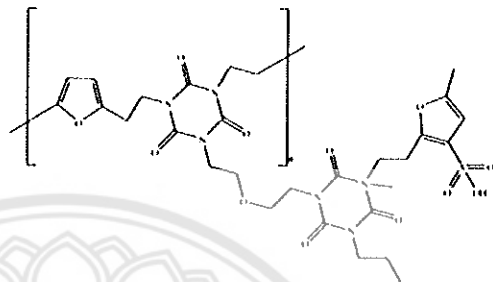
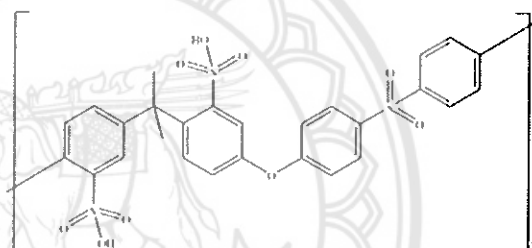
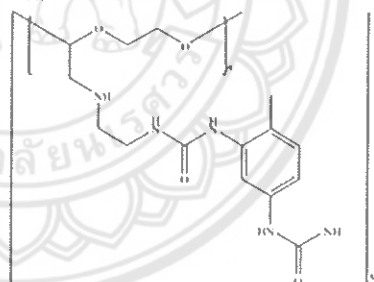
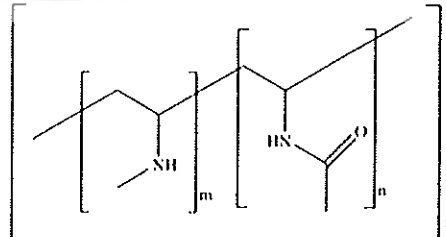
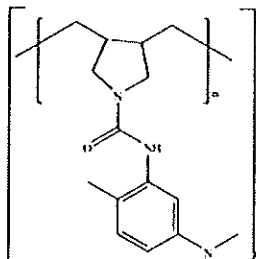


รูปที่ 3 การสังเคราะห์เยื่อแผ่น Thin film nanocomposite ด้วย Muti-walled carbon nanotube (MWNTs) และอนุภาคซิลเวอร์นาโน (nAg) [13]

ตารางที่ 1 พอลิเมอร์ที่ใช้ในการผลิตเยื่อแผ่นไม่สมมาตร [5]

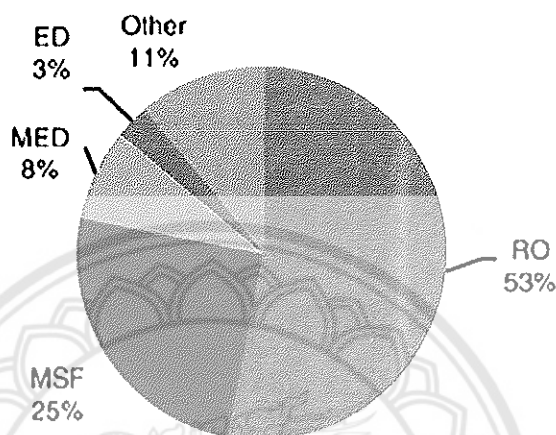
Chemical type & description	Chemical structure
<p>1. Cellulose Acetate - Loeb-Sourirajan C/A Flux: $0.35 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ Salt rejection: 99% Test: > 100 bar, 4% NaCl solution</p>	
<p>2. Aromatic Polyamide - Polyamide- hydrazide Flux: $0.67 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ Salt rejection: 99.5% Test: 30°C, > 100 bar, 3.5% NaCl solution</p>	
<p>3. Polypiperazine-amide Flux: $0.67 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ Salt rejection: 97.2% Test: > 80 bar, 0.36% NaCl solution</p>	
<p>4. Polybenzimidazoline Flux: $0.13 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ Salt Rejection: 95% Test: > 6 bar, 0.105% NaCl solution</p>	
<p>5. Polyoxadiazole Flux: $0.07 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ day}^{-1}$ Salt Rejection: 92% Test: > 45 bar, 0.5% NaCl solution</p>	

ตารางที่ 2 พอลิเมอร์ที่ใช้ในการผลิตเยื่อผ่านคอมโพสิต [5]

Chemical type & description	Chemical structure
<p>1. Polyfuran - Name: NS-200</p> <p>Flux: $0.8 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ day}^{-1}$</p> <p>Salt Rejection: 99.8%</p> <p>Test: > 100 bar, 3.5% NaCl solution</p>	
<p>2. Polyether-Polyfuran - Name: PEC-1000</p> <p>Flux: $0.5 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ day}^{-1}$</p> <p>Salt Rejection: 99.9%</p> <p>Test: > 69 bar, 3.5% NaCl solution</p> <p>-Excellent organic rejection</p>	
<p>3. Sulfonated Polysulfone - Name: Hi-Flux CP</p> <p>Flux: $0.06 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ day}^{-1}$</p> <p>Salt Rejection: 98%</p> <p>Test: > 69 bar, 3.5% NaCl solution</p>	
<p>5. Polyamide via polyeptamine - Name: PA-300 or RC-100</p> <p>Flux: $1.0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ day}^{-1}$</p> <p>Salt Rejection: 99.4%</p> <p>Test: > 69 bar, 3.5% NaCl solution</p>	
<p>6. Polyurethane - Name: WFX-X006</p> <p>Flux: $2.0 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ day}^{-1}$</p> <p>Salt Rejection: 98.7%</p> <p>Test: > 40 bar, Conductivity = $5000 \mu\text{Scm}^{-1}$</p>	
<p>7. Polypyrrolidine</p> <p>Flux: $0.8 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ day}^{-1}$</p> <p>Salt Rejection: 99.7%</p> <p>Test: > 40 bar, 0.5% NaCl solution</p>	

5. การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศ (Information) ที่เกี่ยวข้อง

แหล่งน้ำที่ดีและเหมาะสมที่จะนำไปอุปโภค-บริโภคกำลังขาดแคลนขึ้นทุกทีในหลายพื้นที่ของโลก เนื่องจากการพัฒนาอย่างรวดเร็ว โดยเฉพาะอย่างยิ่งในเขตชุมชนเมือง และความต้องการน้ำที่เพิ่มมากขึ้นทุกที ซึ่งผลที่ตามมา คือ ความต้องการระบบผลิตน้ำจืดที่มีประสิทธิภาพขยายตัวมากขึ้น เพื่อใช้กับแหล่งน้ำเสียและแหล่งน้ำทะเล โดยสัดส่วนปริมาณน้ำจืดที่ผลิตได้จากแต่ละเทคโนโลยี แสดงดังรูปที่ 4



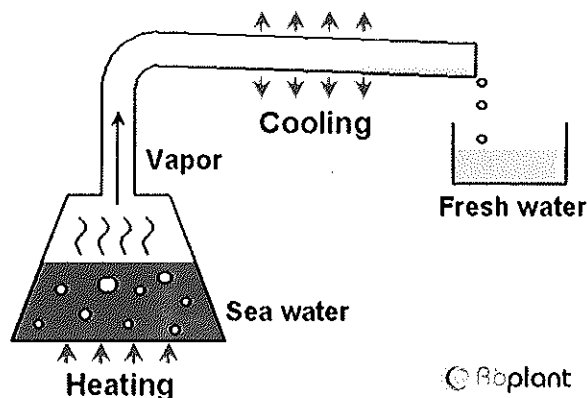
รูปที่ 4 ปริมาณน้ำจืดที่ผลิตได้ด้วยเทคโนโลยีต่าง ๆ [14]

หมายเหตุ RO – Reverse osmosis, MSF – Multi stage flash, MED – Multi effect distillation และ ED - Electrodialysis

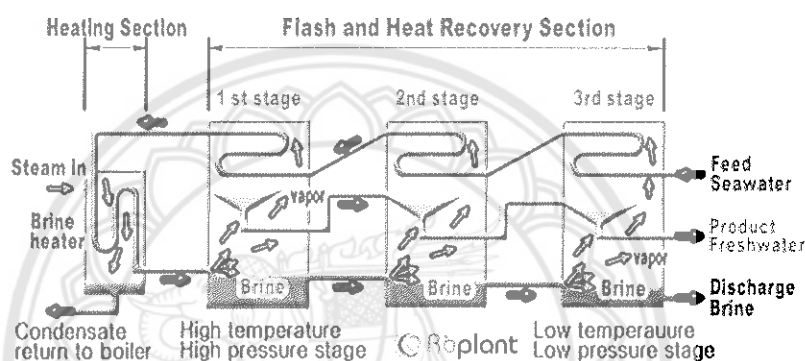
5.1 เทคโนโลยีการผลิตน้ำจืด

การผลิตน้ำจืดจากทะเล เป็นการดึงเกลือและสารแขวนลอยต่าง ๆ ออกจากน้ำทะเลและน้ำกร่อย โดยช่วงแรกจะใช้เทคโนโลยีการกลั่น (Distillation) ซึ่งทำให้น้ำระเหยกลายเป็นไอ ผ่านความเย็นควบแน่นไอน้ำให้กลายเป็นหยดน้ำ และทิ้งเกลือไว้ สำหรับผลิตเป็นเกลือใช้ในครัวเรือนหรืออุตสาหกรรมต่อไป ถึงแม้เทคนิคนี้จะมีราคาแพง แต่ก็ได้รับความนิยมในตะวันออกกลาง เพราะเหมาะกับน้ำในอ่าวเปอร์เซียที่มีเกลือและสารแขวนลอยมาก

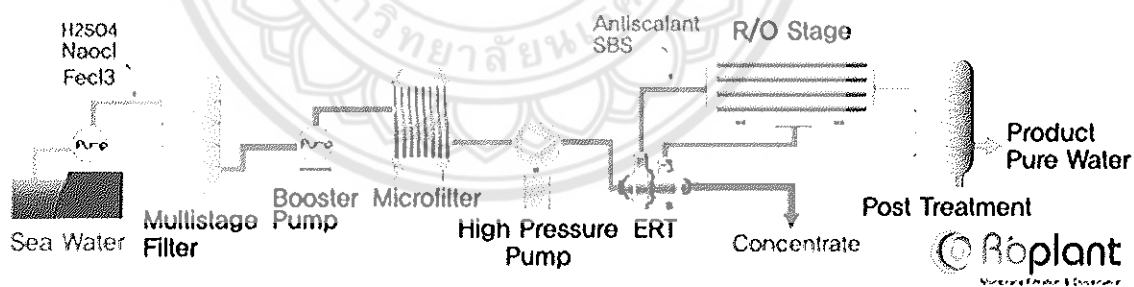
ปัจจุบันมีเทคโนโลยีที่เรียกว่า ออสโมซิสผันกลับ (Reverse osmosis) หรือการซึมผ่านเยื่อแผ่น (Membrane) ที่สามารถแยกน้ำจืดออกจากน้ำเกลือได้ในราคาที่ถูกลงและปริมาณมากกว่า ซึ่งการทำน้ำจืดโดยวิธีนี้ได้นำมาทำน้ำดื่มในเขตชุมชนให้กับหลายประเทศที่อยู่ใกล้ทะเลทราย เช่น สาธารณรัฐอาหรับอิมเรต จอร์แดน ซาอุดีอาระเบีย และเกาะต่าง ๆ สำหรับน้ำทะเลจะใช้พลังงานต้นทุนที่สูงมาก หากความเค็มในระดับปานกลางจะใช้พลังงาน 2.3-4.0 กิโลวัตต์-ชั่วโมง/ลบ.ม. ในขณะที่น้ำกร่อยจะอยู่ในช่วง 0.8-1.7 กิโลวัตต์-ชั่วโมง/ลบ.ม. และแหล่งน้ำผิวดินทั่วไปใช้ต้นทุนพลังงาน 0.1-0.3 กิโลวัตต์-ชั่วโมง/ลบ.ม. เมื่อเทียบกับพลังงานต้นทุนของการทำน้ำเสียกลับมาใช้ใหม่จากการบำบัดทั่วไป ไปจะอยู่ในช่วง 0.8-1.2 กิโลวัตต์-ชั่วโมง/ลบ.ม. [2]



รูปที่ 5 หลักการผลิตน้ำจืดด้วยความร้อน [15]



รูปที่ 6 ตัวอย่างระบบผลิตน้ำจืดด้วยความร้อน Multi-stage flash distillation [15]



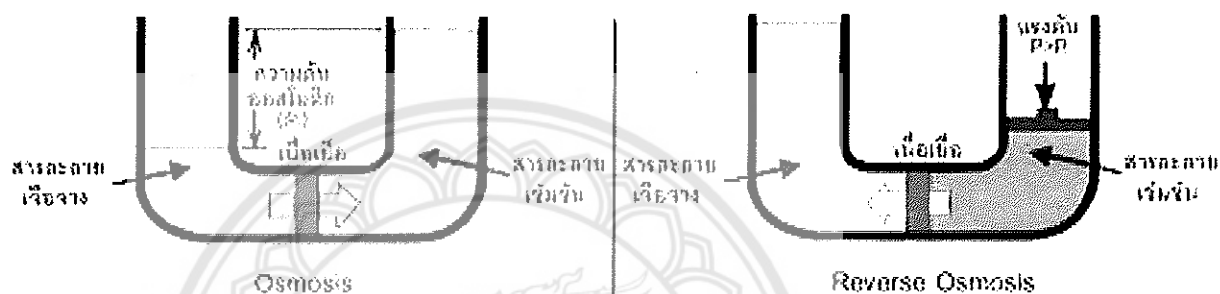
รูปที่ 7 ตัวอย่างระบบผลิตน้ำจืดด้วยออสโมซิสผันกลับ [15]

5.2 การออสโมซิสผันกลับ

การออสโมซิส (Osmosis) เป็นปรากฏการณ์ที่ของเหลวซึมผ่าน Semi-permeable membrane ซึ่งมีลักษณะเป็นเยื่อบางๆ มีรูพรุน เส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 0.0001 ถึง 0.1 ไมครอน โดยที่โมเลกุลของตัวทำละลายของสารละลายที่มีความเข้มข้นต่ำซึมผ่านเยื่อแผ่น (Membrane) ไปยังสารละลายที่มีความเข้มข้นสูง จนกระทั่งเกิดสภาวะสมดุลระหว่างความเข้มข้นของสารละลายทั้งสอง ดังรูปที่ 8 ความสามารถในการออสโมซิสของสารละลายขึ้นอยู่กับสมบัติของสารละลาย ได้แก่ ความดันออสโมติก (Osmotic pressure) ความดันออสโมติกถือเป็นสมบัติเฉพาะ

ของสารละลายมีหน่วยเป็นบรรยากาศ โดยความดันออสโมติกจะมีค่าสูงหรือต่ำขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลาย สารละลายที่มีความเข้มข้นสูงจะมีความดันออสโมติกสูงกว่าสารละลายที่มีความเข้มข้นต่ำ

การออสโมซิสผกกลับ (Reverse osmosis; RO) เป็นการบังคับให้เกิดการย้อนกลับของปรากฏการณ์ออสโมซิส โดยการให้ความดันไฮดรอลิก (Hydraulic pressure) แก่สารละลายที่มีความเข้มข้นสูง เพื่อให้เกิดการออสโมซิสจากสารละลายที่มีความเข้มข้นสูงไปยังสารละลายที่มีความเข้มข้นต่ำ ซึ่งความดันไฮดรอลิกที่ใส่เข้าไปต้องมีค่ามากกว่าความดันออสโมติก จึงจะเกิดการออสโมซิสผกกลับได้ ดังรูปที่ 8



รูปที่ 8 หลักการออสโมซิสและออสโมซิสผกกลับ [3]

5.2.1 การประยุกต์ใช้ในการบำบัดน้ำ

การบำบัดน้ำแบบ RO นี้ จะเกี่ยวข้องกับการแยกไอออนด้วยโดยเทคนิค Ion exclusion เนื่องด้วยคุณสมบัติของน้ำจะผ่าน Semi-permeable membrane ได้ แต่พวกโมเลกุลของตัวถูกละลายได้ เช่น เกลือ จะถูกกักไว้ Semi-permeable membrane จะขจัดโมเลกุลของเกลือ (ไอออน) โดยใช้หลักการของประจุ ถ้ายังมีประจุมากจะยิ่งถูกขจัดได้ง่ายมากขึ้น ดังนั้น พวกไอออนที่มีพันธะยึดเหนี่ยวที่แข็งแรง (มีประจุมาก) จะถูกขจัดได้ง่าย คือ ประมาณ 98% แต่พวกไอออนที่มีพันธะยึดเหนี่ยวอย่างอ่อน (ประจุน้อย) เช่น โซเดียม จะถูกขจัดเพียง 93% เท่านั้น

RO คือ ระบบการกรองโดยการเพิ่มแรงดันให้กับน้ำ เพื่อให้ น้ำดิบไหลผ่านเยื่อแผ่น RO ที่มีขนาดรูพรุน 0.0001 ไมครอน จึงทำให้โมเลกุลของน้ำสามารถไหลผ่านเยื่อแผ่นดังกล่าวได้ สารละลายที่มีขนาดโมเลกุลขนาดใหญ่กว่าเยื่อแผ่น RO อาทิเช่น โปรตีน ตะกั่ว โลหะหนักชนิดต่างๆ รวมถึงไวรัส และแบคทีเรีย จะถูกขับออกทางท่อน้ำทิ้งของระบบไป น้ำที่ผ่านกระบวนการผลิตด้วยระบบ RO จึงได้รับการรับรองจาก The Environmental Protection Agency (US-EPA) ว่าเป็นระบบการผลิตน้ำบริสุทธิ์ที่ดีที่สุดระบบหนึ่งของโลกในปัจจุบัน ซึ่งสามารถพิสูจน์ได้ด้วยกระบวนการวิเคราะห์ทางฟิสิกส์ เคมี พืชวิทยา และจุลชีววิทยา ดังนั้นจะพบได้ว่า เมื่อนำน้ำที่ผ่านการกรองดังกล่าวไปดื่มจะไม่เกิดคราบตะกรัน ซึ่งนั่นเป็นผลมาจากการที่ระบบ RO จะแยกโมเลกุลของน้ำออกจากสารละลายต่างๆ ที่เจือปนอยู่ในน้ำ จึงทำให้มั่นใจได้ว่าน้ำที่ผ่านกระบวนการกรองด้วยระบบ RO เป็นน้ำที่สะอาดบริสุทธิ์ปราศจากโลหะหนัก ไวรัส และแบคทีเรียที่เป็นอันตรายต่อร่างกาย

ตารางที่ 3 ปริมาณสารปนเปื้อนต่าง ๆ ที่ถูกกำจัดจากการออสโมซิสผันกลับ

ชนิดของสารปนเปื้อน	ประสิทธิภาพการกำจัด (%)	
	ห้องปฏิบัติการ	สถานที่จริง
ไนเตรต	83-92	92
ของแข็งละลายได้	96-99	60-99
ซัลเฟต	90-98	60-98
โซเดียม	87-93	60-93

5.2.2 ชนิดของเยื่อแผ่นออสโมซิส

ปัจจุบันเยื่อแผ่นที่นิยมใช้กันมีอยู่ 2 ชนิด คือ เยื่อแผ่นที่ทำจากเซลลูโลสอะซิเตต และพอลิเอไมด์ ซึ่งสรุปคุณสมบัติของเยื่อแผ่นทั้ง 2 ได้ ดังตารางที่ 4 เนื่องจากเยื่อแผ่นพอลิเอไมด์มีคุณสมบัติที่ดีกว่าเซลลูโลสอะซิเตต ปัจจุบันจึงนิยมใช้วัสดุพอลิเอไมด์ในระบบออสโมซิสผันกลับในอุตสาหกรรม นำน้ำทิ้งกลับมาใช้ประโยชน์ แต่อย่างไรก็ตาม พอลิเอไมด์มีข้อจำกัดเรื่องการไม่ทนต่อสารออกซิไดซ์ เช่น คลอรีน (Cl₂) เมื่อพอลิเอไมด์ได้รับ Cl₂ ที่มีความเข้มข้น 0.1 มิลลิกรัม/ลิตร ในระยะเวลา 1,000 ชั่วโมง ก็อาจถูกทำลายได้ ดังนั้น ในการออกแบบระบบออสโมซิสผันกลับโดยใช้พอลิเอไมด์เป็นวัสดุของเยื่อแผ่น จะต้องออกแบบระบบป้องกัน Cl₂ เข้าระบบไม่เกิน 0.1 มิลลิกรัม/ลิตร เพื่อรักษาเยื่อแผ่นให้มีอายุการใช้งานที่ยาวนาน

ตารางที่ 4 เปรียบเทียบคุณสมบัติของเยื่อแผ่นเซลลูโลสอะซิเตตและพอลิเอไมด์

คุณสมบัติ	เซลลูโลสอะซิเตต	พอลิเอไมด์
การกำจัดเกลือ (%)	95-97	> 99
การทนต่อความดัน	ดีกว่า	ด้อยกว่า
การทนต่อจุลินทรีย์	ไม่ดี	ทนได้ดีกว่า
การทนต่อช่วง pH	2.0-8.0	2.0-12.0
การทนต่ออุณหภูมิ (30 °C)	ไม่ดี	ดีกว่า
การทนต่อสารออกซิไดซ์	ดี	ไม่ดี
ปริมาณคลอรีนในน้ำ (ppm)	0.2-2.0	< 0.1
อุณหภูมิในการดำเนินระบบ (°C)	< 30	< 45

5.2.3 ปัจจัยที่มีผลต่อการออสโมซิสผันกลับ

- อุณหภูมิ และค่าความเป็นกรด-ด่าง

โดยทั่วไปอุณหภูมิที่สูงจะมีผลทำให้เยื่อแผ่นเกิดการเสื่อมสภาพได้ และค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายก็เช่นกัน ต้องอยู่ในช่วงที่เหมาะสม คือ ประมาณ 3 – 7 ซึ่งจะยืดอายุการของระบบเยื่อแผ่นให้ยาวนานขึ้น

- ความดันใช้งาน

ความดันของระบบที่ใช้ในการเดินระบบออสโมซิสผันกลับควรอยู่ในช่วงที่เหมาะสมตามที่ผู้ออกแบบได้กำหนดไว้ ถ้าความดันมีค่าน้อยเกินไป จะมีผลทำให้ Salt flux เพิ่มขึ้น แต่ถ้าความดันของระบบมีค่าสูงเกินไป จะทำให้โครงสร้างของเยื่อแผ่นเกิดการอัดตัว น้ำที่มีความเข้มข้นมากจะไหลทิ้งไม่สะดวก ซึ่งถ้าใช้ไปนาน ๆ จะทำให้เยื่อแผ่นเสื่อมประสิทธิภาพได้

- คุณภาพของน้ำ

น้ำดิบที่พร้อมจะเข้าระบบออสโมซิสผันกลับควรมีคุณสมบัติเหมาะสม เพื่ออายุการใช้งานของเยื่อแผ่นที่ยาวนาน และระบบมีประสิทธิภาพการกรองสูงสุด คือ ค่าสารคลอรีนอิสระคงเหลือต้องมีค่าไม่เกิน 0.1 มิลลิกรัม/ลิตร (สำหรับเยื่อแผ่นพอลิเอไมด์) ส่วนการกำจัดคลอรีน ทำได้โดยการติดตั้งถังคาร์บอน หรือการเติม Bisulfite ให้แก่น้ำที่มีคลอรีน นอกจากนี้ค่าความขุ่นของน้ำควรมีค่าไม่เกิน 1.0 NTU รวมทั้งค่าเหล็กและแมงกานีสของน้ำควรมีค่าไม่เกิน 0.1 มิลลิกรัม/ลิตร

นอกจากปัจจัยต่าง ๆ ที่ผู้ใช้งานต้องควบคุมดูแลให้เป็นไปตามค่าการออกแบบ เพื่อการทำงานของระบบที่มีประสิทธิภาพ แต่อย่างไรก็ตาม เนื่องจากระบบการกรองด้วยระบบออสโมซิสผันกลับ ซึ่งเป็นการกรองในระดับที่ละเอียดมาก ดังนั้น ความเสียหายของเมมเบรนอาจเกิดขึ้นเนื่องจากการอุดตันได้ ซึ่งมีสาเหตุส่วนใหญ่ที่เกิดการอุดตันสามารถแบ่ง ได้เป็น 5 แบบ คือ

- การอุดตันจากตะกรัน

การอุดตันจากตะกรันเกิดจาก Ca^{2+} , Mg^{2+} รวมถึง Silica ที่อยู่ในน้ำ เมื่อมีความเข้มข้นมาก ๆ จะเกิดการตกผลึกกลายเป็นตะกรัน คราบหินปูนของ $CaCO_3$, $CaSO_4$ และ Aluminum Silicate เป็นต้น

- การอุดตันจากเหล็กและแมงกานีส

การอุดตันในกรณีนี้ โดยส่วนใหญ่ที่พบจะเป็นผลึกของเหล็กออกไซด์ ปกติเหล็กจะอยู่ในรูปของ Ferrous (Fe^{2+}) ซึ่งละลายน้ำ เมื่อถูก Oxidize จะกลายเป็น Fe^{3+} (Ferric) ซึ่งตกตะกอนเป็น Fe_2O_3 โดยปกติถ้ามีน้อยไม่เป็นปัญหา แต่ถ้ามีมากควรกำจัดก่อนนำน้ำเข้าระบบ

- การอุดตันจากคอลลอยด์

เป็นการอุดตันอันเกิดจากมีสารแขวนลอยและคอลลอยด์ในน้ำเข้าไปอุดตันที่รูของเยื่อแผ่น โดยสารแขวนลอยสามารถกำจัดโดยใช้ระบบการกรองละเอียด ความละเอียดประมาณ 5 ไมโครเมตร แต่คอลลอยด์ที่มีขนาดเล็กกว่า 5 ไมโครเมตร จะผ่านไปได้และเข้าสู่ระบบได้ เมื่อคอลลอยด์มีความเข้มข้นมากขึ้นก็จะเกิดรวมตัวกันเป็นตะกอนมีขนาดโตขึ้น ทำให้อุดตันเมมเบรนได้

- การอุดตันจากจุลินทรีย์และสารอินทรีย์

จุลินทรีย์บางชนิดสามารถเจริญเติบโตได้ดีบนเยื่อแผ่น ซึ่งสามารถก่อให้เกิดปัญหาต่าง ๆ ได้ เช่น เยื่อแผ่นถูกทำลาย เนื่องจากเยื่อแผ่นเป็นสารอินทรีย์ ซึ่งจุลินทรีย์สามารถใช้เป็นอาหารได้ ทำให้เยื่อแผ่นเกิดการอุดตัน หรือส่งผลให้จุลินทรีย์อาจรั่วผ่านเยื่อแผ่น และหลุดออกไปพร้อมกับน้ำสะอาดที่ผลิตได้

- การเสื่อมสภาพของเยื่อแผ่น

อาจเกิดขึ้นได้อันเนื่องจากหลายปัจจัย เช่น มีค่าความเป็นกรด-ด่างเกินค่าที่กำหนด มีค่าคลอไรด์สูง อุณหภูมิของน้ำเข้าระบบสูงเกินมาตรฐานที่เยื่อแผ่นจะทนได้ หรือแม้แต่อายุใช้งานของเยื่อแผ่น รวมทั้งจำนวนครั้งในการล้างเยื่อแผ่นมากเกินไป อันเนื่องจากการอุดตันเกิดขึ้นบ่อย ๆ หรือรอบการล้างบ่อยผิดปกติ อันเนื่องจากคุณภาพน้ำไม่เหมาะสมหรือไม่ดีพอ

6. วิธีการดำเนินการวิจัย

6.1 การเตรียมแผ่นเมมเบรน

แผ่นเมมเบรนที่ใช้งานในงานวิจัยนี้เป็นพอลิเอไมด์ที่ผสมนาโนคาร์บอนแบบท่อชนิดมัลติวอลล์ เมมเบรนที่สังเคราะห์ขึ้นในห้องปฏิบัติการ และแผ่นเมมเบรนพอลิเอไมด์ที่มีขายในท้องตลาด ในการสังเคราะห์แผ่นเมมเบรนนั้นใช้กระบวนการพอลิเมอไรเซชันบนพื้นผิวรอยต่อ โดยมีรายละเอียดดังนี้

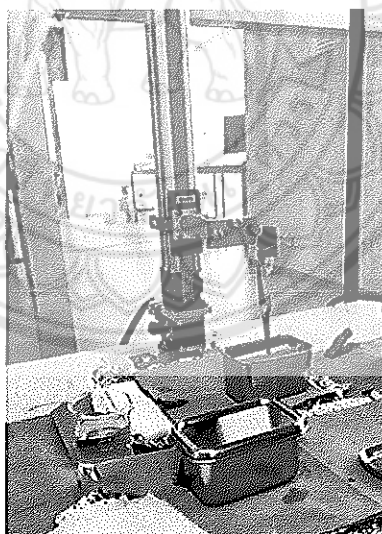
- 1) แผ่นพอลิซัลโฟนจะถูกนำไปแช่ในน้ำปอดประจุเป็นระยะเวลา 12 ชั่วโมง หลังจากนั้นจะทิ้งไว้ให้แห้งที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 4 ชั่วโมง
- 2) สารละลาย m-phenylenediamine (MPD) ความเข้มข้น 3 wt% จะถูกเตรียมจากการผสมกันของ triethylamine (3 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก), sodium lauryl sulfate (0.15 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก), camphorsulfonic acid (6.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) และ i-propanol (6 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) ในน้ำปอดประจุ 100 มิลลิลิตร
- 3) แผ่นพอลิซัลโฟนจะถูกนำไปแช่ในสารละลาย MPD และทำการเคลือบ ก่อนจะนำไปทิ้งให้แห้งในอากาศเป็นเวลา 5 นาที
- 4) ชั้นรอยต่อพอลิเอไมด์จะถูกสร้างโดยการนำสารละลาย TMC หยดลงบนพื้นผิวของตัวอย่างเป็นระยะเวลา 60 วินาที หลังจากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 3 นาที
- 5) เมื่อเสร็จกระบวนการพอลิเมอไรเซชันแล้ว แผ่นเมมเบรนจะถูกนำไปเก็บไว้ในน้ำปอดประจุ

6.2 การศึกษาสมบัติของแผ่นเมมเบรน

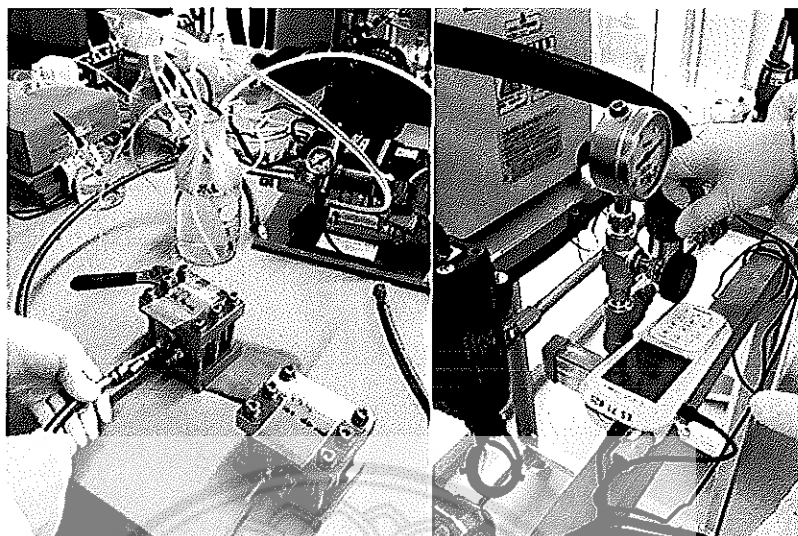
- 1) องค์ประกอบของพื้นผิวเมมเบรนจะใช้เทคนิค X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) โดยทำการวัดในช่วงระดับพลังงาน 280 ถึง 294 eV ขนาดของลำแสง X-Ray มีเส้น

ผ่านศูนย์กลาง 100 ไมโครเมตร ทำการปรับค่าเทียบมาตรฐานกับพีคที่ตำแหน่ง 284.6 eV และมีการใช้เทคนิคดีคอนโวลูชันในการแยกพีคที่มีการซ้อนทับกัน

- 2) แผ่นเมมเบรนหลังจากที่ทำการทดสอบการเกาะตัวของตะกรัน แผ่นเมมเบรนจะถูกล้างด้วยน้ำปilotเป็นประจำเป็นเวลา 1 นาที และทิ้งให้แห้ง องค์ประกอบของตะกรันที่เกาะบริเวณพื้นผิวของเมมเบรนจะถูกวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XPS ส่วนสภาพพื้นผิวของเมมเบรนนั้นจะสำรวจโดยการเครื่อง Scanning electron microscope ซึ่งแผ่นเมมเบรนจะเคลือบด้วยแพลตินัมที่ความหนา 1 นาโนเมตร
- 3) กระบวนการรีเวิร์สออสโมซิส แผ่นเมมเบรนจะถูกตัดเป็นทรงกลมเส้นผ่านศูนย์กลาง 25 มิลลิเมตร ใช้สารละลายมาตรฐาน NaCl ความเข้มข้น 0.06 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก เงื่อนไขการดำเนินการ คือ ใช้แรงดัน 0.7 MPa และอัตราการไหล 500 มิลลิลิตร/นาที
- 4) การทดสอบการเกาะตัวของตะกรันกรดฮิวมิก สารละลายฮิวมิกจะถูกเตรียมที่ความเข้มข้นต่าง ๆ ตั้งแต่ 2 – 20 มิลลิกรัม/ลิตร และมีค่าพีเอชประมาณ 7 – 8 โดยใช้ HCl และ NaOH ในการปรับค่าพีเอชของสารละลาย สารประกอบแคลเซียมคลอไรด์ความเข้มข้น 3 มิลลิกรัม/ลิตร จะถูกเติมในสารละลายฮิวมิก การทดสอบการเกาะตัวของตะกรันจำทำการทดลองแบบต่อเนื่อง 5 วัน



รูปที่ 9 ชุด Dipped coating



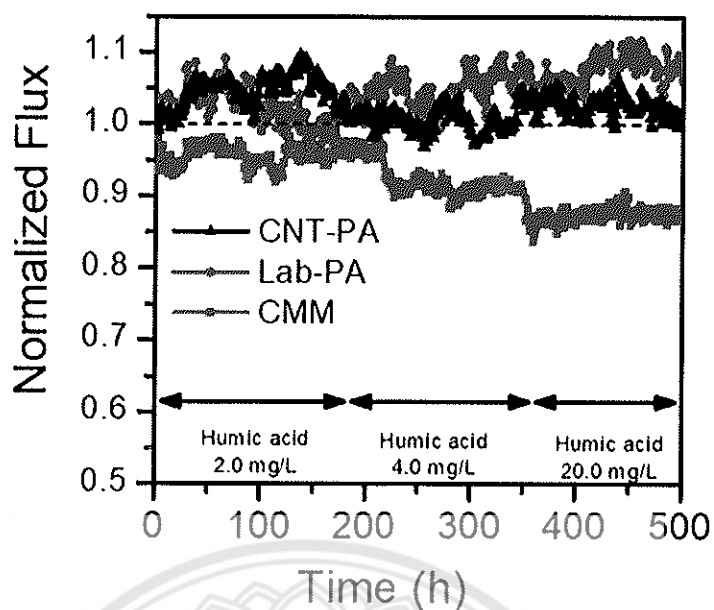
รูปที่ 10 ชุด Cross flow testing

7. ผลการทดลองและอภิปรายผล

ตารางที่ 5 แสดงค่าประสิทธิภาพในการกรองเกลือ และอัตราความสามารถในการกรองของเมมเบรนทั้ง 3 ชนิด (เมมเบรนในท้องตลาด เมมเบรนที่สังเคราะห์ขึ้นในห้องปฏิบัติการ และเมมเบรนที่มีส่วนผสมของคาร์บอนนาโนทิวที่สังเคราะห์ขึ้นในห้องปฏิบัติการ) จากค่าที่ได้แสดงให้เห็นว่าเมมเบรนทั้ง 3 ชนิดที่ใช้ในการทดลองมีประสิทธิภาพใกล้เคียงกันมาก แต่เมมเบรนที่มีส่วนผสมของคาร์บอนนาโนทิวนั้นจะให้ประสิทธิภาพสูงกว่าชนิดอื่นเล็กน้อย เมื่อทำการทดลองการเกาะตัวของตะกอนโดยมีการเพิ่มความเข้มข้นของตะกอนเป็น 3 ระดับ จะได้ผลการดังรูปที่ 11

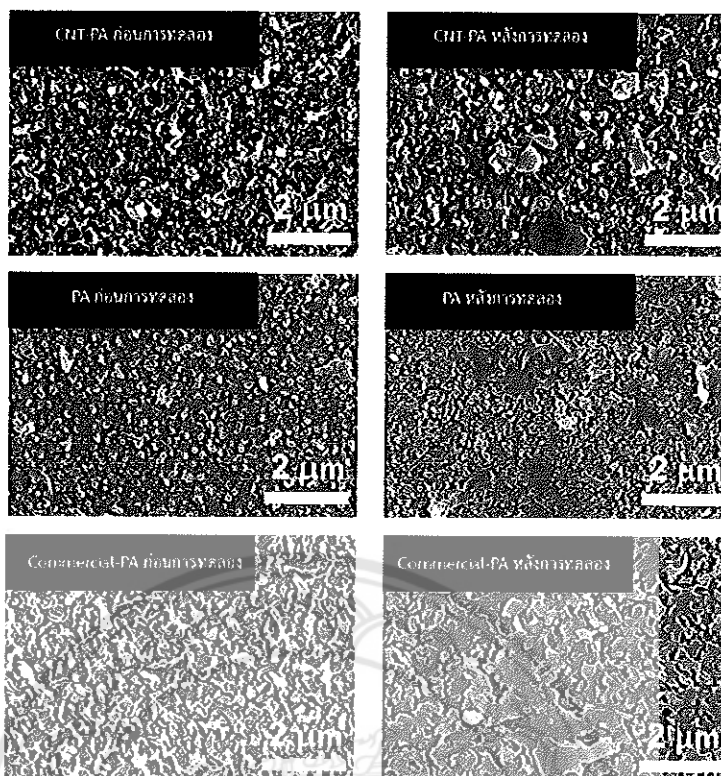
ตารางที่ 5 ค่าความสามารถในการกรองเกลือ และปริมาณของน้ำที่ผ่านการกรองของเมมเบรน

ชนิดของเมมเบรน	เปอร์เซ็นต์การกรองเกลือ (%)	ปริมาณน้ำที่ผ่านแผ่นเมมเบรน ($m^3/m^2.d$)
เมมเบรนในท้องตลาด	99.7	1.20
พอลิเอไมด์ที่สังเคราะห์ในห้องปฏิบัติการ	99.1	0.18
พอลิเอไมด์ผสมคาร์บอนนาโนทิวที่สังเคราะห์ในห้องปฏิบัติการ	99.8	0.21



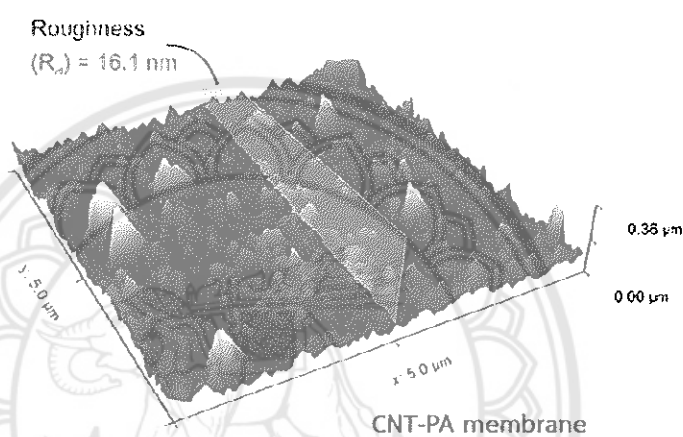
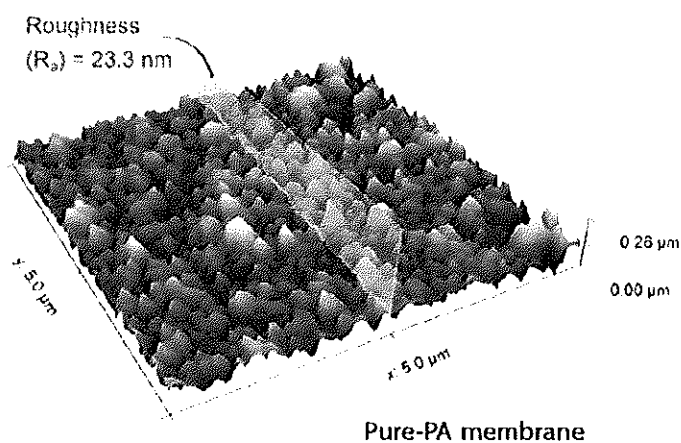
รูปที่ 11 แสดงประสิทธิภาพของปริมาณน้ำที่ผ่านแผ่นกรองทั้ง 3 ชนิด ภายใต้สภาวะที่มีการเจือปนของกรดฮิวมิกที่ความเข้มข้นต่าง ๆ

ในช่วงความเข้มข้นของกรดฮิวมิกเท่ากับ 2 มิลลิกรัม/ลิตร จะเห็นได้ว่าประสิทธิภาพของแผ่นเมมเบรนที่สังเคราะห์ขึ้นในห้องปฏิบัติการทั้ง 2 ชนิดนั้นไม่มีการเปลี่ยนแปลงแต่อย่างใด แต่เมมเบรนที่ขายในตลาดกลับมีประสิทธิภาพลดลงประมาณ 5% ซึ่งจากภาพถ่าย SEM (รูปที่ 12) แสดงให้เห็นว่ามีตะกอนเกาะตัวบนพื้นผิวของเมมเบรนทั้ง 3 ชนิด แต่มีน้อยมากในเมมเบรนที่สังเคราะห์ขึ้นในห้องปฏิบัติการ ด้วยเหตุนี้จึงทำให้ประสิทธิภาพของเมมเบรนที่สังเคราะห์ขึ้นในห้องปฏิบัติการนั้นไม่มีการเปลี่ยนแปลง



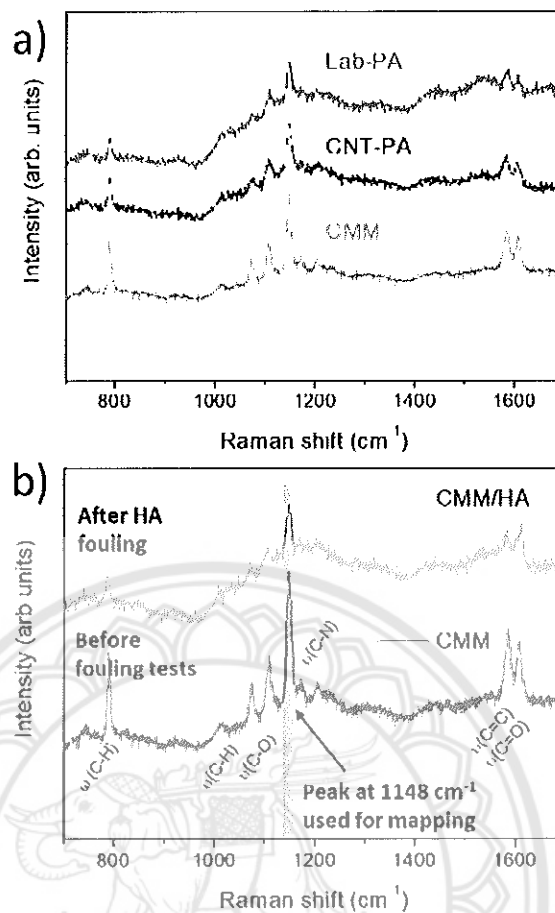
รูปที่ 12 แสดงภาพถ่าย SEM ของพื้นผิวเมมเบรนทั้ง 3 ชนิด ก่อนและหลังการทดลองการเกาะตัวของตะกอน

จากผลการทดลองจะเห็นได้ว่า สภาพพื้นผิวของแผ่นเมมเบรนที่ขายในท้องตลาดนั้นมีสภาพขรุขระและมีพื้นที่ผิวสัมผัสมาก ทำให้มีความสามารถในการให้ฟลักของน้ำที่ผ่านกระบวนการกรองได้มากด้วย แต่ในสิ่งที่ตามมาก็คือ เมื่อมีพื้นที่ผิวมากย่อมจะมีโอกาสที่จะเกิดตะกอนได้มากขึ้นเช่นกัน ในทางตรงข้าม แผ่นเมมเบรนที่สังเคราะห์ในห้องปฏิบัติการนั้นมีสภาพพื้นผิวที่เรียบมากกว่า ดังแสดงในภาพถ่าย AFM (รูปที่ 13) ซึ่งส่งผลต่อการป้องกันการเกิดตะกอนบริเวณพื้นผิวของแผ่นเมมเบรนได้ดีกว่านั่นเอง ดังแสดงในภาพถ่าย SEM และ AFM แผ่นเมมเบรนที่สังเคราะห์ในห้องปฏิบัติการทั้ง 2 ชนิด (PA และ CNT-PA) มีความเรียบมากกว่าแผ่นเมมเบรนการค้า ดังนั้น จึงสามารถป้องกันการเกิดตะกอนที่สูงกว่า นอกจากนี้แล้ว แผ่นเมมเบรนที่มีส่วนผสมของคาร์บอนนาโนทิวยังสามารถในการให้ฟลักที่มากกว่าแผ่นเมมเบรนที่ไม่มีส่วนผสมของคาร์บอนนาโนทิวถึง 20% ทั้งนี้เนื่องจากความสามารถในกระบวนการไฮเดรชันของ CNT นั้นเอง



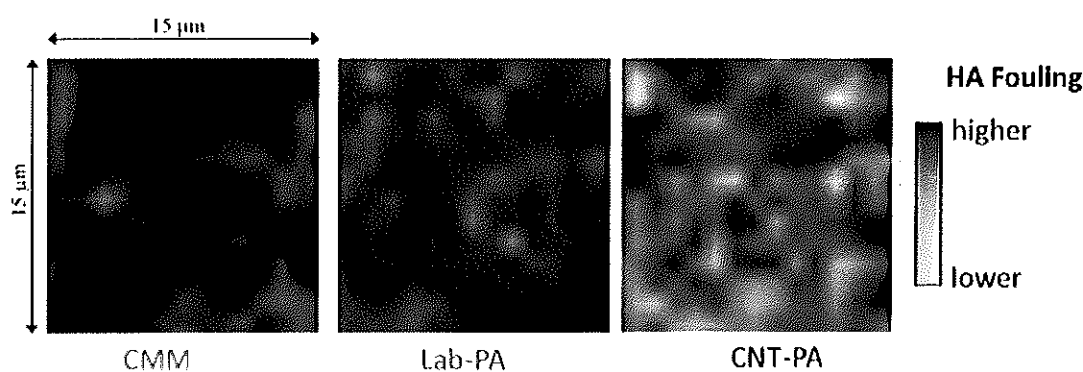
รูปที่ 13 แสดงภาพการวิเคราะห์ AFM ของพื้นผิวเมมเบรนที่สังเคราะห์ในห้องปฏิบัติการ

การวิเคราะห์โดยเทคนิค Raman แสดงให้เห็นว่าแผ่นพอลิเอไมด์จะแสดงพีค C-H ที่ตำแหน่ง 800 cm^{-1} และระนาบ C-H, C-O, C-N ที่ตำแหน่ง 1070 , 1108 , 1148 cm^{-1} ตามลำดับ นอกจากนี้ยังมีพีคที่ตำแหน่ง 1585 cm^{-1} และ 1608 cm^{-1} ของพันธะ C-C และ C=O อีกด้วย ซึ่งพีคทั้งหมดจะถูกพิจารณาว่าเป็นพีคของสารพอลิเอไมด์ โดยหลังจากการทำการทดลองการเกิดตะกรันแล้วนั้น ความเข้มพีคของ PA จะลดลง เนื่องจากจาก HA จะปกคลุมบริเวณพื้นผิวของแผ่นเมมเบรนนั่นเอง ดังแสดงในรูปที่ 14



รูปที่ 14 แสดงกราฟ Raman ของแผ่นเมมเบรน a) ก่อนทำการทดสอบการเกิดตะกรัน b) กลังทำการทดสอบการเกิดตะกรันโดยแสดงตำแหน่งของพีคที่ใช้ในการทำ mapping

จากผลการทำ Mapping Raman นั้นจะเห็นได้ชัดเจนว่า แผ่นเมมเบรนที่มีขายในท้องตลาด นั้นถูกปกคลุมด้วย HA ในบริเวณกว้าง แต่แผ่นเมมเบรนที่มีส่วนผสมของ CNT นั้นแสดงความเข้มของพีค PA อย่างชัดเจน อาจกล่าวได้ว่าแผ่นเมมเบรนที่มีส่วนผสมของ CNT นั้น มีความสามารถในการป้องกันการเกิดตะกรันได้ดีกว่าแผ่นเมมเบรนที่ไม่มีการผสม CNT นั้นเอง (รูปที่ 15)



รูปที่ 15 แสดงภาพการทำ mapping Raman ของพื้นผิวเมมเบรนหลังการทดสอบการเกาะตัวของ ตะกรัน

9. สรุปผลการทดลอง

แผ่นพอลิเอไมด์เป็นส่วนประกอบในแผ่นเมมเบรนแบบออสโมซิสเป็นส่วนใหญ่ ซึ่งใช้ในการกำจัดเกลือออกจากน้ำทะเลและการทำน้ำให้บริสุทธิ์ อย่างไรก็ตาม กลไกการเกิดตะกรันจากสารอินทรีย์ธรรมชาติยังไม่เป็นที่เข้าใจมากนัก ในงานวิจัยนี้ เราจึงได้ศึกษาเยื่อเมมเบรนจากพอลิเอไมด์ 3 ชนิด ได้แก่ แผ่นเมมเบรนพอลิเอไมด์ที่สังเคราะห์ขึ้นในห้องปฏิบัติการ แผ่นเมมเบรนพอลิเอไมด์ที่มีขายในตลาด และแผ่นเมมเบรนพอลิเอไมด์ที่ผสมนาโนคาร์บอนแบบท่อชนิดมัลติวอลล์ (CNT-PA) โดยวัดการไหลผ่านด้วยสารละลาย NaCl ซึ่งประกอบด้วย NOM กรดฮิวมิก (HA) และอัลจินเนต การจำลองแบบไดนามิกของโมเลกุลถูกใช้ในการอธิบายกระบวนการเกิดตะกรันจากสารอินทรีย์ธรรมชาติในระดับโมเลกุล โดยกรดฮิวมิกที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำจะเชื่อมต่อกับพื้นผิวบนโครงสร้างของพอลิเอไมด์ และนำไปสู่การดูดซับแบบไม่ย้อนกลับในพื้นที่ที่มีความขรุขระ นอกจากนี้โมเลกุลอัลจินเนตที่มีขนาดใหญ่จะมีกลไกที่แตกต่างกัน เนื่องจากขนาดที่ใหญ่และความสามารถในการเปลี่ยนรูปร่างจากทรงกลมไปเป็นสถานะอื่น ๆ งานวิจัยนี้แสดงให้เห็นว่าท่อนาโนคาร์บอนสามารถช่วยลดความขรุขระและการเคลื่อนตัวของพอลิเมอร์บนพื้นผิวของแผ่นเมมเบรนในระดับโมเลกุล ซึ่งใช้เป็นแนวทางในการออกแบบแผ่นเมมเบรนป้องกันการเกิดตะกรัน

10. เอกสารอ้างอิง

- [1] บุษราคม ผนังทอง การผลิตน้ำจืดจากทะเล สำนักจัดการคุณภาพน้ำ กรมควบคุมมลพิษ กรกฎาคม 2558
- [2] Pearce G.K. 2008 UF/MF pre-treatment to RO in seawater and wastewater reuse applications : a comparison of energy cost. Desalination 222, 66-73.
- [3] กรมทรัพยากรน้ำ กระทรวงทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม <http://www.dwr.go.th>
- [4] ทวีศักดิ์ วั่งไพศาล 2554 วิศวกรรมกรรมการประปา : กระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำแบบพิเศษ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

- [5] Lee K.P., Arnot T.C., Mattia D. 2011 A review of reverse osmosis membrane materials for desalination : Development to date and future potential. *Journal of Membrane Science* 370, 1-22.
- [6] Shawky H.A., Chae S.R., Lin S., Wiesner M.R. 2011 Synthesis and characterization of a carbon nanotube/polymer nanocomposite membrane for water treatment. *Desalination* 272, 46-50.
- [7] Lu J., Liu N., Li L., Lee R. 2010 Organic fouling and regeneration of zeolite membrane in wastewater treatment. *Separation and Purification Technology* 72, 203-207.
- [8] Zhu G., Qiu S., Qiu E., Zhou B. 2012 Method for desalinating water using zeolite membrane. Patent US2012132591
- [9] Pendergast M.T., Hoek E.M.V. 2011 A review of water treatment membrane nano-technology. *Energy and Environmental Science* 4, 1946-1971.
- [10] Habibpanah A.A., Pourhashem S., Sarpoolaky H. 2011 Preparation and characterisation of photocatalytic titania-alumina composite membranes by sol-gel methods. *Journal of European Ceramic Society* 31, 2867-2875.
- [11] Choi W.Y., Chung J., Choc C.H., Kim J.O. 2011 Fabrication and photocatalytic activity of a novel nanostructured TiO₂ metal membrane. *Desalination* 279, 359-366.
- [12] Hoek E. 2009 Nanotechnology based membranes for water purification. William Andrew Publishing
- [13] Kim E.S., Hwang G., Gamal El-Din M., Liu Y. Development of nanosilver and multi-walled carbon nanotubes thin-film nanocomposite membrane for enhanced water treatment. *Journal of Membrane Science* 394, 37-48.
- [14] Buonomenna M.G. 2013 Nano-enhanced reverse osmosis membranes. *Desalination* 314, 73-88
- [15] Water Industry Network. <http://www.roplant.org>



บทความที่ตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ

New Insights in the Natural Organic Matter Fouling Mechanism of Polyamide and Nanocomposite Multiwalled Carbon Nanotubes-Polyamide Membranes

Rodolfo Cruz-Silva,^{*,†,‡,⊙} Yoshihiro Takizawa,[†] Auppatham Nakaruk,[†] Michio Katouda,^{†,‡} Ayaka Yamanaka,^{†,‡,⊙} Josue Ortiz-Medina,^{†,⊙} Aaron Morelos-Gomez,^{†,⊙} Syogo Tejima,^{†,‡} Michiko Obata,[⊙] Kenji Takeuchi,^{†,⊙} Toru Noguchi,^{†,⊙} Takuya Hayashi,^{†,⊙} Mauricio Terrones,^{⊙,§} and Morinobu Endo^{*,†,⊙}

[†]Global Aqua Innovation Center, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano 380-8553, Japan

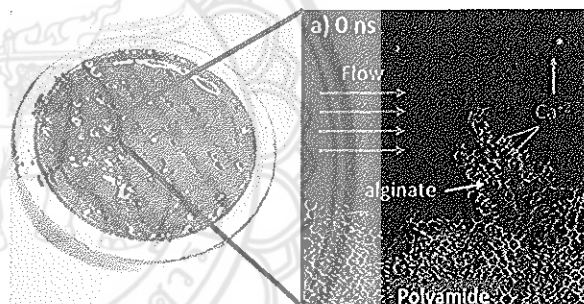
[‡]Research Organization for Information Science & Technology, 2-32-3, Kitashinagawa, Shinagawa-ku, Tokyo 140-0001, Japan

[§]Department of Physics, Department of Materials Science and Engineering, and Department of Chemistry, The Pennsylvania State University, University Park, Pennsylvania 16802, United States

[⊙]Institute of Carbon Science and Technology, Shinshu University, 4-17-1 Wakasato, Nagano 380-8553, Japan

Supporting Information

ABSTRACT: Polyamide (PA) membranes comprise most of the reverse osmosis membranes currently used for desalination and water purification. However, their fouling mechanisms with natural organic matter (NOM) is still not completely understood. In this work, we studied three different types of PA membranes: a laboratory made PA, a commercial PA, and a multiwalled carbon nanotube (CNT)-PA nanocomposite membrane during cross-flow measurements by NaCl solutions including NOM, humic acid (HA), or alginate, respectively). Molecular dynamic simulations were also used to understand the fouling process of NOM down to its molecular scale. Low molecular weight humic acid binds to the surface cavities on the PA structures that leads to irreversible adsorption induced by the high surface roughness. In addition, the larger alginate molecules show a different mechanism, due to their larger size and their ability to change shape from the globule type to the uncoiled state. Specifically, alginate molecules either bind through Ca^{2+} bridges or they uncoil and spread on the surface. This work shows that carbon nanotubes can help to decrease roughness and polymer mobility on the surfaces of the membranes at the molecular scale, which represents a novel method to design antifouling membranes.



1. INTRODUCTION

Membrane fouling is a critical factor that reduces the service life of reverse osmosis (RO) membranes used in desalination and water purification processes. Fouling is caused by the adsorption and accumulation of various contaminants on the membrane surface, forming a layer that increases the hydraulic resistance across the membrane, thus decreasing the efficiency of the process.¹ This layer might contain a combination of inorganic ions, organic compounds, and microorganisms present in the feedwater source. One of the most pernicious foulants in surface waters is natural organic matter (NOM), which results mainly from the decay of plants. NOM consists of several compounds such as humic acid, polysaccharides, and low molecular weight organic compounds. A large fraction of the NOM is composed of polysaccharides, particularly abundant in seawaters and in surface waters.² These compounds cause serious irreversible fouling by their transformation into water-insoluble compounds.

Besides the fouling problem of NOM that decreases the efficiency of desalination, there are other problems. NOM is not toxic; however, it might form toxic halogenated compounds when reacting with chlorine,^{3,4} which occurs during chlorination treatment, a process commonly used to reduce biofouling and clean the membranes. Polysaccharides also promote the formation of biofilms due to the enhancement of their interaction with microorganisms that release additional metabolites.⁵ For these reasons, the improvement of antifouling behavior against NOM has become one of the most important challenges in membrane technology, and a lot of attention has been paid over the past years to understand the fouling mechanism and develop better antifouling membranes.

Received: December 26, 2018

Revised: May 10, 2019

Accepted: May 10, 2019

Published: May 10, 2019

Several types of antifouling RO membranes have been developed by tailoring the membrane surface charge,⁶ by increasing the hydrophilicity of the membrane surface by grafting hydrophilic polymers,⁷ and by adding inorganic nanomaterials to the active layer during the synthesis.⁸ Among these nanomaterials, multiwalled carbon nanotubes (CNTs) are perhaps the most studied for reverse osmosis nanocomposite membranes, because they have been found to improve not only flow and salt rejection^{9–11} but also chlorine resistance^{12–15} and antifouling performance.^{17,18} Recently, we have investigated nanocomposite RO membranes that incorporate CNTs with a positive effect on their chlorine resistance properties,¹⁶ improved antifouling performance against proteins,¹⁷ and reduced scaling in the presence of calcium ions.¹⁸

While the general mechanism of NOM fouling is known, details about the adsorption at the atomic level are still being investigated. For polysaccharides such as alginates, the role of divalent ions such as Mg^{2+} or Ca^{2+} has been discussed, and it is well-known that alginate salts of monovalent ions are highly soluble but can undergo cross-linking in the presence of divalent ions such as Ca^{2+} .^{19,20} Recently, Chu et al. proposed a fouling mechanism for HA molecules that considers the formation of a fouling cake layer on the membrane surface along with an accumulation within the membrane surface pores.²¹ Similarly, Crozes et al.²² reported that most of the NOM fouling was reversible. However, a small amount of the foulant remained attached to the membrane due to the irreversible adsorption of NOM within the membrane surface pores. It seems that roughness at the molecular level plays an important role in the case of nonreversible fouling, but there has not been a detailed study about it. From a mechanistic point of view, the fouling behavior of NOM is completely different from that of proteins such as bovine serum albumin (BSA) because of the hydrophobicity of NOM that consists of aliphatic and aromatic groups.²³ In comparison with proteins, NOM is thus adsorbed easily on hydrophobic membranes. When solutions contain both polysaccharides and humic acid substances, a typical composition of surface waters, it has been observed that adsorption of small-size humic substances usually precedes the adsorption of alginates.^{24,25}

In this work, we have studied experimentally the fouling behaviors of nanocomposite CNT-PA membranes and plain PA membranes and simulated the fouling process using HA and alginate as NOM models in order to understand the initial stages of NOM adsorption on plain PA and CNT-PA membranes.

2. RESULTS AND DISCUSSION

2.1. Flow Measurements and Membranes Characterization.

We studied a carbon nanotube-cross-linked aromatic polyamide membrane (CNT-PA) against two plain PA membranes: a commercial seawater desalination polyamide (CMM) and a laboratory made plain PA used as control (Lab-PA). The latter was prepared using a similar process as the CNT-PA membranes except the addition of carbon nanotubes in order to study the specific influence of this nanomaterial. The salt rejection and permeate flux of these membranes are reported in Table S1. The three types of membranes studied were stabilized for filtration and later tested for fouling under increasing concentrations of NOM for about 3 weeks, and the results are shown in Figure 1. During this time, both the permeation and salt rejection were measured every hour. The

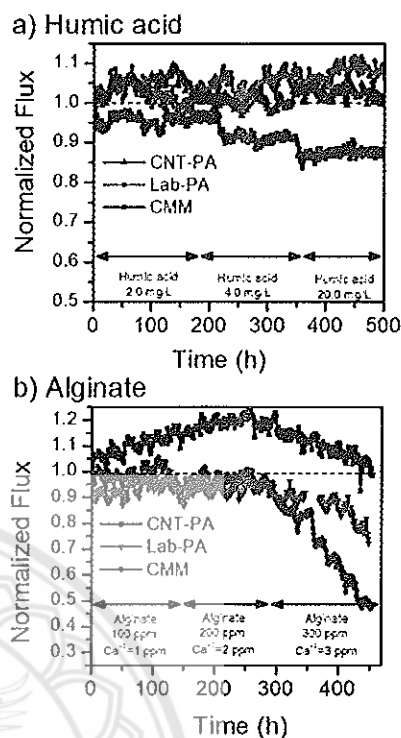


Figure 1. Normalized flow permeation of the membranes under increasing fouling conditions of NOM model compounds. (a) Humic acid (HA). (b) Alginate.

first set of experiments shown in Figure 1a depict the results of fouling against HA where both the CNT-PA and the Lab-PA membranes' permeations were not drastically affected. In addition, the CMM membrane flow decreased by about 5% of the original value at each stage. However, Figure 2 shows a closer examination of the membranes under scanning electron microscopy (SEM), and it is observed that HA did accumulate on the surfaces of all three membranes, but the concentrations were not high enough on the CNT-PA and the Lab-PA membranes to affect the permeate flow. The second set of fouling experiments were done to test the resistance against alginate fouling. Figure 1b shows that both the CMM and Lab-PA membranes exhibit good tolerance at concentrations of alginate up to 200 ppm, thus reducing its permeation by only about 5 to 10% of its original value. However, at concentrations of 300 ppm, both the Lab-PA and CMM membranes started to decrease their permeations, and interestingly, the latter quickly decreased to almost half of its initial permeation, while the Lab-PA showed better tolerance. It is well-known that fouling is severely affected by the roughness of the polyamide samples.^{16,26,27} We characterized the surface morphology of the three types of RO membranes studied before and after fouling by SEM, and the images are shown in Figure 2. The pictures correspond to a CNT-PA nanocomposite membrane (Figure 2a), a laboratory made plain polyamide membrane (Figure 2d), and a commercial membrane (Figure 2g), respectively.

The highly convoluted surface of the CMM shows the characteristic ridges and valleys formed during the interfacial polymerization that is thought to provide higher surface area and consequently high permeability at the expense of higher

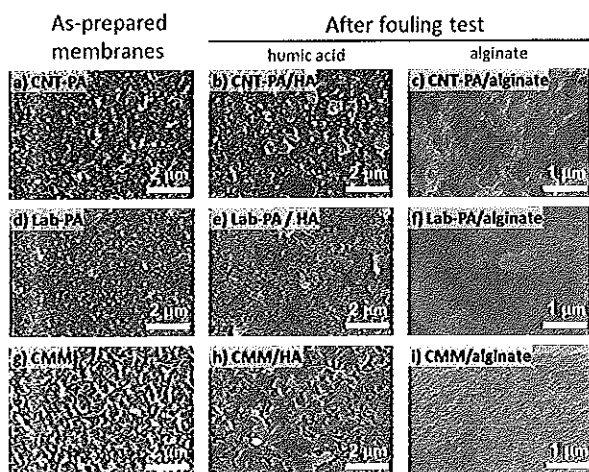


Figure 2. SEM images showing the surface of each RO membrane before and after fouling tests. (a) As prepared CNT-PA. (b) CNT-PA membrane fouled with humic acid. (c) CNT-PA membrane fouled with alginate. (d) Laboratory made polyamide (Lab-PA). (e) Laboratory made PA fouled with humic acid. (f) Laboratory made PA fouled with alginate. (g) As received commercial polyamide (CMM). (h) Commercial PA fouled with humic acid. (i) Commercial PA fouled with alginate.

roughness that promotes fouling.²⁶ Indeed, the mesoscale roughness of PA membranes has long been associated with increased permeation but also with increased fouling.^{26,28} Thus, it is possible that because of the lower roughness of the Lab-PA and CNT-PA membranes, as seen in SEM in Figure 2a,d and the AFM images shown in Figure S2a,b, these membranes show overall better fouling resistance compared to the highly convoluted CMM shown in Figure 2g. Interestingly, the CNT-PA membrane showed an increase in permeation of up to 20% of the original flow, which might be due to the slow hydration process. However, after 250 h at 300 ppm of an alginate fouling test, the membrane started to decrease its permeation, most likely due to foulant deposition on the surface. Indeed, the SEM images shown in Figure 2c,f,i indicate that alginate formed a thick gel layer on the surface of all the membranes which hindered the surface of the membrane. Unlike the thin HA deposited fouling layer, which was only visible by optical or SEM, the alginate layer was highly hydrated and was visible as shown in the photographic images in Figure S3. This type of gel fouling is particularly deleterious because it might affect the water flow between the thin spaces of a spiral wounded membrane module. After drying, we quantified the amount of alginate that was deposited; it was measured at 0.29 mg/cm² for CNT-PA, which was considerably lower than 1.1 mg/cm² and 1.4 mg/cm² from the Lab-PA and CMM membranes, respectively. In spite of the thickness, the deposition of the alginate foulant is well-known to be self-catalyzed, and for that reason, the characteristic surface of the membranes can influence drastically the amount of foulant deposited.²⁹ The amount of alginate deposited suggests an intrinsic antifouling property of the CNT-PA membrane. The difference in the amounts deposited of HA and alginate seems to be related not only to the concentration but also to the molecular architecture and chemistry of the probe molecules used. Indeed, alginates are linear molecules

that can increase considerably the viscosity of the feed, whereas HA is a small cross-linked molecule with globular shape.

The SEM images show a different type of fouling cake layer for the two types of NOM foulants studied. HA resulted in particle-like precipitate adhering to the surface features of the membrane (Figures 2b,c,h), while alginate deposited as a homogeneous gel layer (Figures 2c,f,i, also photographs in Figure S3c,f,i). Further evidence of the antifouling capability of the CNT-PA membranes, when compared to the Lab-PA and the commercial CMM membrane, was obtained by Raman mapping. Figure S4a shows the Raman of the as-prepared polyamide membranes, showing peaks that correspond mainly to the polyamide, such as the out of plane C–H bending at 800 cm⁻¹, the in-plane bending of C–H, C–O, and C–N at 1070 cm⁻¹, 1108 cm⁻¹, and 1148 cm⁻¹, respectively, and finally, the two peaks located at 1585 and 1608 cm⁻¹, corresponding to aromatic C–C stretching and C=O stretching.³⁰ After the fouling experiment, partial coverage of the surface by the HA occurred, and the intensity of all the aromatic PA peaks decreased, as shown in Figure S4b. We were able to observe the spatial relative distribution of the HA foulant by mapping the relative changes in intensities of these peaks over the surface. The maps shown in Figure S5 indicate clearly that less amount of HA was deposited on the CNT-PA membrane, while both the Lab-PA and particularly the CMM membrane had a higher amount of HA, by comparing the intensity of each image. However, unlike the alginate fouling, the HA fouling followed a different pattern. These differences in the cake-layer structure might arise from the different molecular architectures of the HA and the alginate. Flow measurements show similar antifouling performances between the CNT-PA and Lab PA membranes when using humic acid, but the CNT-PA membrane reveals a better performance with alginate. In all cases, the commercial membrane shows the worst performance, most likely due to its high roughness. In order to investigate the effects of the molecular structures of both the foulant and the membranes, we carried out molecular dynamics calculations.

2.2. Alginate Fouling Simulations. We conducted several calculations to study the stability and absorption of the alginate molecule and humic acid molecules on the surfaces of two different models of polyamide. Cross-linked aromatic polyamide is an amorphous polymer, and an accurate description of its topology has been one of the main challenges in the performance of accurate simulations.³¹ For a nanocomposite structure, it is very important to take into account the effect of the dispersed phase on the polyamide matrix. We previously developed a protocol to build the PA structure that considers the effect of CNT during polymerization³² and water permeation.³³ Since the diameter of the CNTs used in this study are ca. 12 nm it is impossible to build a simulation cell containing an entire CNT. Instead, we prepared a model that shows the PA attached to the outer walls of the CNT. Since the diameter of the CNT is relatively large, we dismissed the curvature effect and thus the outer wall of the CNT is represented by a three-layer graphene located at the bottom of the simulation cell. The simulations were carried out for both the alginate and HA molecules on these surfaces. First, we will discuss the analysis of the alginate molecules. We found that alginate can attach to both types of polyamide structures (plain-PA and CNT-PA models), using two different mechanisms. The first one is by the pinning in of a surface carboxylic group using a Ca²⁺ ion, and this is shown in Figure 3

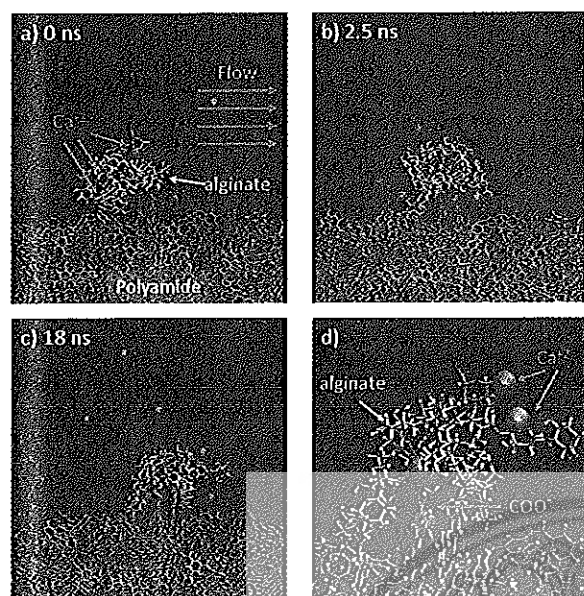


Figure 3. Pinning of an alginate molecule on the surface of polyamide by a calcium bridge. (a) Initial conformation before being pinned. (b) Alginate is pinned to the surface by means of a carboxylic–Ca²⁺ bridge. (c) After 15.5 ns of the pinning event, the alginate molecule remains on the surface. (d) Detail of the calcium bridge on the surface. It can be clearly seen how the alginate molecule pulls the carboxylic group from the surface (Video S1 in Supporting Information).

and Video S1. Figure 3a shows a frame of the simulation before the attachment. In the presence of 100 ppm of CaCl₂, the alginate undergoes complexation to form an alginate–Ca²⁺ complex. Even though alginate is a linear molecule, it self-coils and cross-links with the Ca²⁺ ions, shown in green. In Figure 3b, it attaches to the polyamide molecule by pinning in a surface carboxylic group. The molecule remains in this position and keeps its coiled conformation despite the turbulent flow. Indeed, Figure 3c shows the molecule still pinned with the same conformation after 15.5 ns of the initial contact. Figure 3d shows an enlarged view showing the surface carboxylic group involved in the contact with the molecule. The role of calcium on the binding of alginate on the membranes has been seen experimentally³⁴ and has also been simulated by MD's by other authors.^{35,36} Since this mechanism depends on the abundance of carboxylic groups on the surface, we believe the slightly less abundance of these groups on the CNT-PA membrane, as shown by XPS (Figure S1), might contribute to the lower fouling capability of this membrane.

Interestingly, our simulations found a new method of initial foulant adsorption that has not been reported so far, and that was statistically prevalent in the CNT-PA model. Figure 4 and Video S2 show the MD simulations of the attachment of a single alginate–Ca²⁺ complex on the surface of polyamide by uncoiling and spreading. It is well-known that most polymer molecules in solution keep a coiled structure, yet the uncoiling of molecules due to extensional flow is a well-known phenomenon.^{37,38} Under turbulent conditions occurring on the surface of the RO desalination membrane, and simulated here by MDs (Figure 4a), strong extensional flows might take place. The simulations indicate (Figure 4b) that uncoiling is favored when the foulant–membrane interaction starts at one

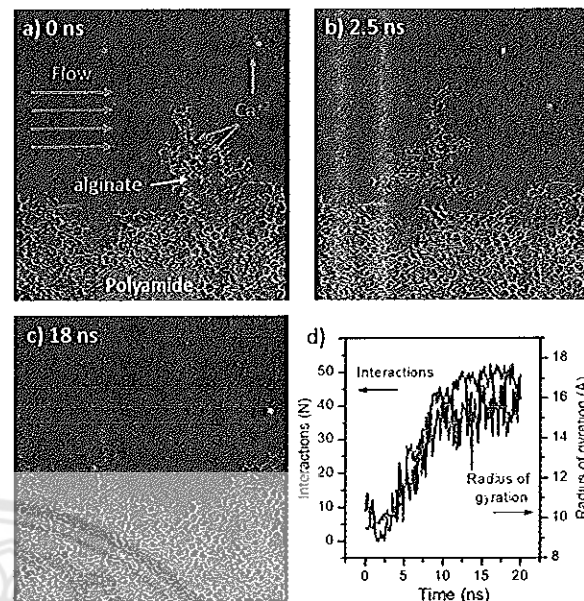


Figure 4. Mechanism of pinning and further unzipping of a coiled linear alginate molecule on the surface of a polyamide membrane. (a) Free coiled calcium alginate molecule tumbling in the PA surface. (b) Still right before the initial attachment to the surface. This initial attachment occurs through a saccharide terminal unit. (c) Alginate molecule unzipped on the surface of PA. (d) Plot of the radius of gyration vs time showing the unzipping of the foulant molecule (Video S1 in Supporting Information).

of the terminal saccharide units of the alginate molecule.³⁷ The cross-flow then acts as a stretching force, and by a combination of rotation and uncoiling, the alginate spreads on the surface (Figure 4c; see also Video S2). This process requires significant energy to not only uncoil but also break the cross-linking bonds of the Ca²⁺ ions. Such energy is provided by a combination of the same alginate kinetic energy in combination with the hydraulic drag caused by the intense cross-flow. Figure 4d shows the radius of gyration of the molecule that clearly indicates how it changes its conformation after the pinning event, from a coiled shape to an uncoiled shape. The uncoiling is accompanied by an increment in the number of interactions (a hydrogen bond < 4 Å), which means the alginate molecule bonds to the PA surface while it uncoils. We believe this mechanism should be dominant under strong cross-flow, as it has been demonstrated that other highly coiled molecules such as DNA can uncoil into linear molecules and attach to surfaces, while coiled molecules are practically absent on the surface, as shown experimentally.³⁹

We carried out 5 simulations for each model, and the results are summarized in Figure 5. Interestingly, all the simulations showed that alginate molecules attached and spread by uncoiling on the surface of the CNT-PA model (Figure 5a), whereas in the plain PA structure, some molecules were attached by pinning on a surface carboxylic group. Even though these simulations did not show a mechanism of pinning on the CNT-PA membrane, in principle, it is possible but probably not favored. Regarding the plain PA structure, from the five simulations, two resulted in pinning through a Ca²⁺ bridge in the coiled state, two resulted in spreading, similar to the simulations carried out with the CNT-PA model, and one

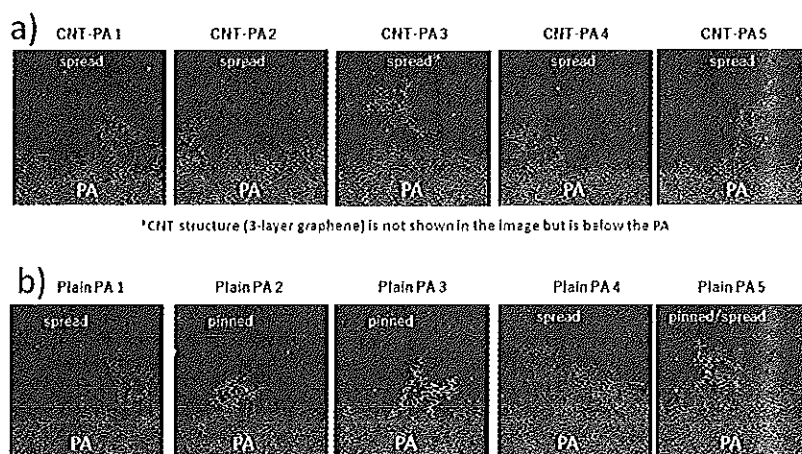


Figure 5. Stills from the simulation of alginate molecules under hydrodynamic flow on the CNT-PA and the plain PA models. Simulations were carried out by following the same protocol but using a different membrane structure (Video S2 in Supporting Information).

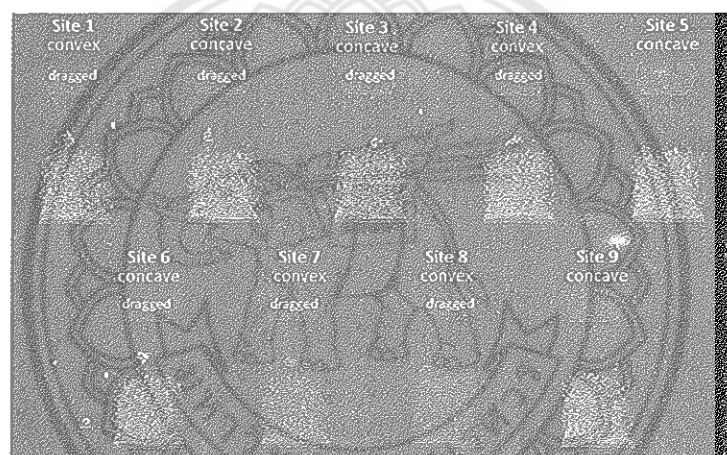


Figure 6. Stills from the simulation of HA molecules on different adsorption sites of the CNT-PA model. Simulations with plain PA (Lab-PA model) were carried out by following the same protocol but by using a different membrane structure (Video S3 in Supporting Information).

was an intermediate case with partial spreading. We believe the three main factors promoting one mechanism or the other are (1) presence of carboxylic groups on the surface, (2) surface roughness, and (3) PA mobility and slightly positive charge. Indeed, z -potential measurements (Figure S2c) show that both PA membranes have a more negative surface compared to the CNT-PA membrane. Figure S6a,b shows the topographic maps of the plain PA and CNT-PA structures used for the simulations. The difference in roughness can be clearly observed when comparing the distributions of height in the histograms shown in Figure S6c,d, respectively. The narrower distribution of the CNT-PA means a flatter surface. In addition, CNT-PA structures tend to have higher density,³² and that can be seen by analyzing the pores in the structure, as is shown in Figure S6e,f. Regarding the mobility, it is expected that a stiffer structure will have less freedom to make short-range bonds with the fouling molecules. In this regard, previous studies have demonstrated the effect of CNTs addition on the PA molecular mobility.³² Interestingly, we found spreading in the CNT-PA simulations and a mixture of spreading and pinning in the PA simulations. However, due to the large amount of time needed for the simulations, we could

not indicate a ratio for the coil/uncoil cases with accuracy. Nevertheless, we do believe the probability of alginate spreading must be higher in the CNT-PA membrane, due to the slightly higher positive charge of the PA.

2.3. Humic Acid Simulations. Humic acid presents a challenge for MD simulations due to its complex and varied structure. The Temple–Northwestern–Birmingham (TNB) model has been used as a standard to represent a low M_w humic acid with a diversity of functional groups.^{40,41} Interestingly, due to pretreatment and prefiltration, this model's M_w and chemical composition are very approximate to those of the HA molecules that might be the first to attach to the RO membranes. Indeed, we found that the composition of the foulant on the membranes after fouling with humic acid has a chemical composition that matches that of the TNB model (see Table S2). The dynamics of a globule or star-shaped molecule under flow are different from that of a linear molecule, such as alginates.⁴² In order to explore the effect of the surface roughness, we carried out several simulations consisting of two stages (see Figure 6 and Video S3). In the first one, we equilibrated one HA molecule on the surface of the PA or CNT-PA structure. These adsorption sites were

classified either as concave or convex as a function of the local topography. A concave site has a lower position than the average of its neighbor sites, while a convex site is the opposite. In the second stage, a water flow was applied on top of the membrane to simulate the effect of the cross-flow. The estimated average velocity of water was 0.24 nm/ps, which was at least 3 orders of magnitude higher than the real velocities of water in a typical cross-flow system but was necessary to clearly induce the dragging of the HA molecules within the time of the simulation. The results of the simulation were analyzed quantitatively and are shown in Table S3. For the plain PA membrane, 6 of the 9 simulations (67%) showed stable attachment, while 3 were dragged. However, for the CNT-PA membrane, only 2 of 18 cases showed clear attachment, and in 4 cases, a partial attachment was achieved; in 12 of 18 cases (66%), there was no attachment. Regardless of the membrane model, all the total attachments of HA to polyamide occurred in concavities, and 3 of 4 of the partial attachments occurred also in concavities. These results indicate that the primary adsorption of HA small molecules follows a pattern similar to the docking of small molecules on the surface of proteins. This mechanism has been already discussed by Ridgeway et al.³¹ by using the term *ligand binding*. We carried out a simple experiment to measure the irreversible fouling of HA on a Lab-PA and a CNT-PA membrane. After the fouling test in the presence of 300 ppm of HA and 3 ppm of Ca²⁺ for 5 days, we washed the membranes in an ultrasonic bath. Figure S10 shows that the treatment removed most of the fouling leaving only the strongly attached HA+Ca²⁺ complex. From simple observation, it is clear that a larger amount of foulant remains attached to the plain PA membrane, compared to the CNT-PA membrane. The difference in the attachment seems to be closely related to the surface roughness, thus suggesting that because CNTs induce a higher and stiffer PA surface,³³ with a flatter topography, they might be the key to the intrinsically good NOM antifouling behavior. Molecular dynamic simulations demonstrate the importance of the PA roughness and molecular mobility, mainly at the molecular level, necessary to prevent the initial attachment of small foulant molecules such as humic acid. These results show that adding CNT is an easy method to achieve membranes with low roughness at the molecular scale leading to intrinsic antifouling properties and represents a new method to develop antifouling membranes.

3. EXPERIMENTAL PART

3.1. Membrane Preparation. The membranes studied here included a laboratory made plain PA, a multiwalled CNT-PA nanocomposite membrane, and a PA commercial RO membrane (CMM). The plain PA, CNT-PA, and CMM membranes were synthesized by a typical interfacial polymerization process using a typical reverse osmosis support, i.e., a porous polysulfone-nonwoven membrane. The membranes were prepared as described before but with a few modifications.^{9,17} Briefly, the support membrane was soaked in deionized water overnight and dried in air at room temperature for 4 h. Separately, a solution of the monomer was prepared by mixing *m*-phenylenediamine (MPD) (3 wt %), triethylamine (3 wt %), sodium lauryl sulfate (0.15 wt %), camphorsulfonic acid (6.0 wt %), and *i*-propanol (6 wt %) in DI water. For CNT-PA membranes, 2 wt % carbon nanotubes were added to this MPD solution. The support membrane was soaked either in the MPD solution or the MPD/CNT aqueous dispersion and was then dried under air for 5 min. The

interfacial polymerization process was carried out by pouring a trimesoyl chloride organic solution (TMC; made of 0.25 wt % of TMC dissolved in isopar 420) over the support membrane and letting it react for 60 s to form a very thin reverse osmosis membrane. Finally, the thin film composite membrane was heat-treated in an oven operating at 120 °C for 3 min and washed to remove any monomer traces, and it was kept in water until further use.

3.2. Membrane Characterization. Prior to the fouling study, the surface composition of the RO membranes was analyzed by X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) using a PHI Quantera II (Ulvac-Phi, Kanagawa, Japan) with monochromatic Al K α on C(1s) from 280 to 294 eV. The spot size used was 100 μ m in diameter. All spectra were charge-normalized using the peak at the lowest binding energy (284.6 eV) as a reference, and the C 1s peak deconvoluted into three different electronic environments. After the fouling test, the membranes were carefully removed from the cross-flow cell, rinsed with DI water for 1 min, and dried at room temperature. The amount of foulant per membrane area was measured gravimetrically. The relative composition of the alginate-Ca gel foulant on each membrane was analyzed by XPS, whereas the morphology was observed by a scanning electron microscope (SEM) using a SU8000 ultrahigh-performance SEM (Hitachi, Tokyo). The samples were coated with platinum (approximately 1.0 nm thickness) to avoid surface charging during the observation. Raman spectra were acquired in a Horiba equipment (inVia Reflex Renishaw system) using the 532 nm excitation line.

3.3. Membrane Fouling Testing. Membrane Conditioning. RO membranes with a diameter of 25.0 mm were first conditioned under cross-flow filtration using a 0.06 wt % NaCl solution at 0.7 MPa and 500 mL/min of flow rate in a cross-flow cell (diameter = 25.0 mm, height = 0.356 mm in the cell chamber, effective membrane surface area = 3.46 cm²). A feed spacer (1.2 mm thick, GE Water & Process Technologies, Trevose, PA, U.S.A.) was placed on the RO membrane to replicate the typical flow patterns in an actual RO module system.

Humic Acid Fouling Tests. Humic acid solutions were prepared by that addition of humic acid to DI water that was adjusted to pH 11 with 0.1 M NaOH. Then, the solution was filtered with a 1 μ m filter paper to remove insoluble humic acid aggregates. The concentration of humic acid in the feed solution was varied from 2.0 to 20.0 mg/L, and the pH was adjusted to 7–8 by the addition of 0.1 M HCl solution. To quantify the irreversible fouling in the presence of HA and calcium, the experiment was carried out in a similar fashion using 300 ppm of HA, but we added calcium chloride to reach a 3 ppm concentration of calcium. After 5 days of fouling, the membranes were washed with water for 10 min in an ultrasonic bath (Branson 2510). Humic acid was purchased from Wako Chemicals, (prod. number 082-04625; lot number LKL1101; dark brown powder; HCl insoluble matter = 78.1 wt %, NaOH solution insoluble matter = 10.7 wt %, loss on drying at 105 °C = 15.7%; residue after ignition = 19.0 wt %; pH of 10 g/L slurry at 25 °C = 5.4). XPS spectra of the as received material are shown in Figure S7.

Alginate Fouling Tests. A typical model mixture for alginate fouling (SA (100 ppm) and CaCl₂ (1.0 mM) for 144 h at pH 7–8) was prepared according to the literature.¹⁹ During the test, the concentration increased to 200 ppm and 2.0 mM for 144 h and then 300 ppm and 3.0 mM, while the permeate flux

was monitored continuously. Sodium alginate was purchased from Wako (prod. number 196-13325; lot WDNS479, manufacturer data: viscosity at 10 g/L and 20 °C = 112 mPa s; loss on drying at 105 °C = 9%; residue after ignition as sulfate after drying = 35.2 wt %; pH of 10 g/L at 25 °C = 7.0). XPS spectra of the as-received material is shown in Figure S8. In addition, both alginate and humic acid were characterized by FTIR and the spectra are shown in Figure S9.

3.4. Computational Studies. Computer simulations were performed by the LAMMPS code based on the classical molecular dynamics (MD) simulation package.⁴³ We simulated both the alginate and humic acid adsorptions on the plain PA model and the multiwalled CNT-PA composite model that consisted of three layers of graphene and PA. We built this model to simulate a large diameter multiwalled CNT embedded in a PA matrix, which is strongly attached by charge transfer.³³ Water was simulated using the SPC/E model,⁴⁴ while the General Amber Force Field (GAFF) was used to treat the polyamide structure dynamics.⁴⁵ The initial atom charges for the polyamide were set with the ANTECHAMBER⁴⁶ 1.27 and AM1-BCC tools⁴⁷ and later adjusted by the charge equilibration (CEq) method.⁴⁸ The interactions between the molecules were calculated using the Lennard-Jones (LJ) and Coulomb interactions with the particle-particle mesh solver (PPPM). For all MD simulations, the time step was set to 1.0 fs. The model is similar to the model used previously in our studies on water diffusion,³³ protein fouling,¹⁷ and scaling.¹⁸ The alginate foulant structure consisted of 404 atoms with a typical (1-4)-linked β -D-mannuronate (M) and its C-5 epimer α -L-guluronate (G) residues, using a 50/50 (M/G) ratio. The humic acid structure corresponded to that of the TNB model⁴⁰ and was simulated using the GAFF force field⁴⁵ while the model partial atomic charges were taken from the OPLS-AA model.⁴⁹ Water flow was simulated by applying a force of 0.005 kcal/molÅ to all the water atoms located from the top of the PA surface ($z = 85$ Å) to 15 Å below the bottom of the three-layer graphene surface. We calculated the diffusion by extrapolating the mean square displacement to infinite time.³² The rendering of the computational graphics was done using the Visual Molecular Dynamics Package.⁵⁰

■ ASSOCIATED CONTENT

● Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.est.8b07203.

Calculations of salt rejection and flux; chemical composition of humic acid; XPS spectra of the membranes, humic acid, and alginate; AFM images of the Lab-PA and CNT-PA membranes; z-potential measurements; Raman spectroscopy of the membranes; optical microscopy images and photographs of the membranes; FTIR spectra of the alginate and humic acid; additional information on the simulation of the membranes (PDF)

Video 1: Fouling of alginate through pinning by Ca²⁺ (MPG)

Video 2: Possible effects of CNTs on the alginate fouling mechanism (MPG)

Video 3: Simulations of humic acid model molecule on plain PA and CNTs-PA membrane (MPG)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Authors

*E-mail: rcruzsilva@shinshu-u.ac.jp.

*E-mail: endo@endomoribu.shinshu.ac.jp.

ORCID [✉]

Rodolfo Cruz-Silva: 0000-0002-6120-9524

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

This research was supported by the Center of Innovation (COI) Program "Global Aqua Innovation Center for Improving Living Standards and Water-sustainability" from Japan Science and Technology Agency through the grant JPMJCE1316. The numerical calculations were carried out on the TSUBAME2.5 supercomputer in the Tokyo Institute of Technology and Earth Simulator in the Japan Marine Science and Technology Center (JAMSTEC). This work was also partly supported (for R.C.-S., A.G., K.T., T.H., and M.E.) by JSPS KAKENHI Grant Number JP17H0340100.

■ REFERENCES

- (1) Jamaly, S.; Darwish, N. N.; Ahmed, I.; Hasan, S. W. A short review on reverse osmosis pretreatment technologies. *Desalination* 2014, 354, 30–38.
- (2) Hashino, M.; Katagiri, T.; Kubota, N.; Ohmukai, Y.; Maruyama, T.; Matsuyama, H. Effect of membrane surface morphology on membrane fouling with sodium alginate. *J. Membr. Sci.* 2011, 366 (1–2), 258–265.
- (3) Lu, J. F.; Zhang, T.; Ma, J.; Chen, Z. L. Evaluation of disinfection by-products formation during chlorination and chloramination of dissolved natural organic matter fractions isolated from a filtered river water. *J. Hazard. Mater.* 2009, 162 (1), 140–145.
- (4) Zazouli, M. A.; Kalankesh, L. R. Removal of precursors and disinfection by-products (DBPs) by membrane filtration from water; a review. *Journal of Environmental Health Science and Engineering* 2017, 15, 10.
- (5) Luo, J. X.; Zhang, J. S.; Tan, X. H.; McDougald, D.; Zhuang, G. Q.; Fane, A. G.; Kjelleberg, S.; Cohen, Y.; Rice, S. A. The correlation between biofilm biopolymer composition and membrane fouling in submerged membrane bioreactors. *Biofouling* 2014, 30 (9), 1093–1110.
- (6) Wang, Z. X.; Jin, J.; Hou, D. Y.; Lin, S. H. Tailoring surface charge and wetting property for robust oil-fouling mitigation in membrane distillation. *J. Membr. Sci.* 2016, 516, 113–122.
- (7) Liu, M. H.; Chen, Q.; Wang, L. Z.; Yu, S. C.; Gao, C. J. Improving fouling resistance and chlorine stability of aromatic polyamide thin-film composite RO membrane by surface grafting of polyvinyl alcohol (PVA). *Desalination* 2015, 367, 11–20.
- (8) Jeong, B. H.; Hoek, E. M. V.; Yan, Y. S.; Subramani, A.; Huang, X. F.; Hurwitz, G.; Ghosh, A. K.; Jawor, A. Interfacial polymerization of thin film nanocomposites: A new concept for reverse osmosis membranes. *J. Membr. Sci.* 2007, 294 (1–2), 1–7.
- (9) Inukai, S.; Cruz-Silva, R.; Ortiz-Medina, J.; Morelos-Gomez, A.; Takeuchi, K.; Hayashi, T.; Tanioka, A.; Araki, T.; Tejima, S.; Noguchi, T.; Terrones, M.; Endo, M. High-performance multi-functional reverse osmosis membranes obtained by carbon nanotube-polyamide nanocomposite. *Sci. Rep.* 2015, 5, 10.
- (10) Chan, W. F.; Chen, H. Y.; Surapathi, A.; Taylor, M. G.; Hao, X. H.; Marand, E.; Johnson, J. K. Zwitterion Functionalized Carbon Nanotube/Polyamide Nanocomposite Membranes for Water Desalination. *ACS Nano* 2013, 7 (6), 5308–5319.
- (11) Lee, T. H.; Lee, M. Y.; Lee, H. D.; Roh, J. S.; Kim, H. W.; Park, H. B. Highly porous carbon nanotube/polysulfone nanocomposite supports for high-flux polyamide reverse osmosis membranes. *J. Membr. Sci.* 2017, 539, 441–450.

- (12) Kim, H. J.; Lim, M. Y.; Jung, K. H.; Kim, D. G.; Lee, J. C. High-performance reverse osmosis nanocomposite membranes containing the mixture of carbon nanotubes and graphene oxides. *J. Mater. Chem. A* 2015, 3 (13), 6798–6809.
- (13) Zhao, H. Y.; Qiu, S.; Wu, L. G.; Zhang, L.; Chen, H. L.; Gao, C. J. Improving the performance of polyamide reverse osmosis membrane by incorporation of modified multi-walled carbon nanotubes. *J. Membr. Sci.* 2014, 450, 249–256.
- (14) Kim, S. G.; Hyeon, D. H.; Chun, J. H.; Chun, B. H.; Kim, S. H. Novel thin nanocomposite RO membranes for chlorine resistance. *Desalin. Water Treat.* 2013, 51 (31–33), 6338–6345.
- (15) Park, J.; Choi, W.; Kim, S. H.; Chun, B. H.; Bang, J.; Lee, K. B. Enhancement of chlorine resistance in carbon nanotube-based nanocomposite reverse osmosis membranes. *Desalin. Water Treat.* 2010, 15 (1–3), 198–204.
- (16) Ortiz-Medina, J.; Inukai, S.; Araki, T.; Morelos-Gomez, A.; Cruz-Silva, R.; Takeuchi, K.; Noguchi, T.; Kawaguchi, T.; Terrones, M.; Endo, M. Robust water desalination membranes against degradation using high loads of carbon nanotubes. *Sci. Rep.* 2018, 8, 2748.
- (17) Takizawa, Y.; Inukai, S.; Araki, T.; Cruz-Silva, R.; Uemura, N.; Morelos-Gomez, A.; Ortiz-Medina, J.; Tejima, S.; Takeuchi, K.; Kawaguchi, T.; Noguchi, T.; Hayashi, T.; Terrones, M.; Endo, M. Antiorganic Fouling and Low-Protein Adhesion on Reverse-Osmosis Membranes Made of Carbon Nanotubes and Polyamide Nanocomposite. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2017, 9 (37), 32192–32201.
- (18) Takizawa, Y.; Inukai, S.; Araki, T.; Cruz-Silva, R.; Ortiz-Medina, J.; Morelos-Gomez, A.; Tejima, S.; Yamanaka, A.; Obata, M.; Nakaruk, A.; Takeuchi, K.; Hayashi, T.; Terrones, M.; Endo, M. Effective Antiscalcing Performance of Reverse-Osmosis Membranes Made of Carbon Nanotubes and Polyamide Nanocomposites. *ACS Omega* 2018, 3 (6), 6047–6055.
- (19) de Kerchove, A. J.; Elimelech, M. Formation of polysaccharide gel layers in the presence of Ca^{2+} and K^+ ions: Measurements and mechanisms. *Biomacromolecules* 2007, 8 (1), 113–121.
- (20) Braccini, I.; Perez, S. Molecular basis of Ca^{2+} -induced gelation in alginates and pectins: The egg-box model revisited. *Biomacromolecules* 2001, 2 (4), 1089–1096.
- (21) Chu, K. H.; Shankar, V.; Park, C. M.; Sohn, J.; Jang, A.; Yoon, Y. Evaluation of fouling mechanisms for humic acid molecules in an activated biochar-ultrafiltration hybrid system. *Chem. Eng. J.* 2017, 326, 240–248.
- (22) Crozes, G. F.; Jacangelo, J. G.; Anselme, C.; Laine, J. M. Impact of ultrafiltration operating conditions on membrane irreversible fouling. *J. Membr. Sci.* 1997, 124 (1), 63–76.
- (23) Ying, W.; Siebdrath, N.; Uhl, W.; Gitis, V.; Herzberg, M. New insights on early stages of RO membranes fouling during tertiary wastewater desalination. *J. Membr. Sci.* 2014, 466, 26–35.
- (24) Khan, M. T.; de, O.; Manes, C.-L.; Aubry, C.; Gutierrez, L.; Croue, J. P. Kinetic Study of Seawater Reverse Osmosis Membrane Fouling. *Environ. Sci. Technol.* 2013, 47 (19), 10884–10894.
- (25) Xiao, K.; Wang, X. M.; Huang, X.; Waite, T. D.; Wen, X. H. Combined effect of membrane and foulant hydrophobicity and surface charge on adsorptive fouling during microfiltration. *J. Membr. Sci.* 2011, 373 (1–2), 140–151.
- (26) Elimelech, M.; Zhu, X. H.; Childress, A. E.; Hong, S. K. Role of membrane surface morphology in colloidal fouling of cellulose acetate and composite aromatic polyamide reverse osmosis membranes. *J. Membr. Sci.* 1997, 127 (1), 101–109.
- (27) An, Q. F.; Li, F.; Ji, Y. L.; Chen, H. L. Influence of polyvinyl alcohol on the surface morphology, separation and anti-fouling performance of the composite polyamide nanofiltration membranes. *J. Membr. Sci.* 2011, 367 (1–2), 158–165.
- (28) Lu, X. L.; Chavez, L. H. A.; Castrillon, S. R. V.; Ma, J.; Elimelech, M. Influence of Active Layer and Support Layer Surface Structures on Organic Fouling Propensity of Thin-Film Composite Forward Osmosis Membranes. *Environ. Sci. Technol.* 2015, 49 (3), 1436–1444.
- (29) Listiarini, K.; Chun, W.; Sun, D. D.; Leckie, J. O. Fouling mechanism and resistance analyses of systems containing sodium alginate, calcium, alum and their combination in dead-end fouling of nanofiltration membranes. *J. Membr. Sci.* 2009, 344 (1–2), 244–251.
- (30) Penn, L.; Milanovich, F. Raman spectroscopy of Kevlar 49 fibre. *Polymer* 1979, 20 (1), 31–36.
- (31) Ridgway, H. F.; Orbell, J.; Gray, S. Molecular simulations of polyamide membrane materials used in desalination and water reuse applications: Recent developments and future prospects. *J. Membr. Sci.* 2017, 524, 436–448.
- (32) Araki, T.; Cruz-Silva, R.; Tejima, S.; Takeuchi, K.; Hayashi, T.; Inukai, S.; Noguchi, T.; Tanioka, A.; Kawaguchi, T.; Terrones, M.; Endo, M. Molecular Dynamics Study of Carbon Nanotubes/Polyamide Reverse Osmosis Membranes: Polymerization, Structure, and Hydration. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015, 7 (44), 24566–24575.
- (33) Araki, T.; Cruz-Silva, R.; Tejima, S.; Ortiz-Medina, J.; Morelos-Gomez, A.; Takeuchi, K.; Hayashi, T.; Terrones, M.; Endo, M. Water Diffusion Mechanism in Carbon Nanotube and Polyamide Nanocomposite Reverse Osmosis Membranes: A Possible Percolation-Hopping Mechanism. *Phys. Rev. Appl.* 2018, 9, 024018.
- (34) Ferrando, D.; Toubiana, D.; Kandiyote, N. S.; Nguyen, T. H.; Nejjad, A.; Herzberg, M. Ambivalent role of calcium in the viscoelastic properties of extracellular polymeric substances and the consequent fouling of reverse osmosis membranes. *Desalination* 2018, 429, 12–19.
- (35) Ahn, W. Y.; Kalinichev, A. G.; Clark, M. M. Effects of background cations on the fouling of polyethersulfone membranes by natural organic matter: Experimental and molecular modeling study. *J. Membr. Sci.* 2008, 309 (1–2), 128–140.
- (36) Xiang, Y.; Liu, Y.; Mi, B.; Leng, Y. Molecular Dynamics Simulations of Polyamide Membrane, Calcium Alginate Gel, and Their Interactions in Aqueous Solution. *Langmuir* 2014, 30 (30), 9098–9106.
- (37) Agarwal, U. S. Effect of initial conformation, flow strength, and hydrodynamic interaction on polymer molecules in extensional flows. *J. Chem. Phys.* 2000, 113 (8), 3397–3403.
- (38) Hinch, E. J. Uncoupling a polymer molecule in a strong extensional flow. *J. Non-Newtonian Fluid Mech.* 1994, 54, 209–230.
- (39) Ma, Y. F.; Zhang, J. M.; Zhang, G. J.; He, H. X. Polyaniline nanowires on Si surfaces fabricated with DNA templates. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, 126 (22), 7097–7101.
- (40) Sein, L. T.; Varnum, J. M.; Jansen, S. A. Conformational modeling of a new building block of humic acid: Approaches to the lowest energy conformer. *Environ. Sci. Technol.* 1999, 33 (4), 546–552.
- (41) Alvarez-Puebla, R. A.; Valenzuela-Calahorra, C.; Garrido, J. J. Theoretical study on fulvic acid structure, conformation and aggregation - A molecular modelling approach. *Sci. Total Environ.* 2006, 358 (1–3), 243–254.
- (42) Chen, W. D.; Zhang, K. X.; Liu, L. J.; Chen, J. Z.; Li, Y. Q.; An, L. J. Conformation and Dynamics of Individual Star in Shear Flow and Comparison with Linear and Ring Polymers. *Macromolecules* 2017, 50 (3), 1236–1244.
- (43) Plimpton, S. Fast parallel algorithms for short-range molecular-dynamics. *J. Comput. Phys.* 1995, 117 (1), 1–19.
- (44) Berendsen, H. J. C.; Grigera, J. R.; Straatsma, T. P. The missing term in effective pair potentials. *J. Phys. Chem.* 1987, 91 (24), 6269–6271.
- (45) Cornell, W. D.; Cieplak, P.; Bayly, C. I.; Gould, I. R.; Merz, K. M.; Ferguson, D. M.; Spellmeyer, D. C.; Fox, T.; Caldwell, J. W.; Kollman, P. A. A 2nd generation force-field for the simulation of proteins, nucleic-acids, and organic-molecules. *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117 (19), 5179–5197.
- (46) Wang, J. M.; Wang, W.; Kollman, P. A.; Case, D. A. Automatic atom type and bond type perception in molecular mechanical calculations. *J. Mol. Graphics Modell.* 2006, 25 (2), 247–260.

(47) Jakalian, A.; Bush, B. L.; Jack, D. B.; Bayly, C. I. Fast, efficient generation of high-quality atomic Charges. AM1-BCC model: I. Method. *J. Comput. Chem.* 2000, 21 (2), 132–146.

(48) Rappe, A. K.; Goddard, W. A. Charge equilibration for molecular-dynamics simulations. *J. Phys. Chem.* 1991, 95 (8), 3358–3363.

(49) Kaminski, G. A.; Friesner, R. A.; Tirado-Rives, J.; Jorgensen, W. L. Evaluation and reparametrization of the OPLS-AA force field for proteins via comparison with accurate quantum chemical calculations on peptides. *J. Phys. Chem. B* 2001, 105 (28), 6474–6487.

(50) Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K. VMD: Visual molecular dynamics. *J. Mol. Graphics* 1996, 14 (1), 33–38.





สัญญารับทุนอุดหนุนการวิจัย
จากงบประมาณแผ่นดิน (บูรณาการวิจัยและนวัตกรรม) ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2562
เป้าหมายที่ 2

โครงการ : การสร้างแผ่นเยื่อคอมโพสิตคุณภาพสูง สำหรับการผลิตน้ำจืด

สัญญานี้ทำขึ้น ณ มหาวิทยาลัยนเรศวร ตั้งอยู่ เลขที่ 99 หมู่ 9 ตำบลท่าโพธิ์ อำเภอเมือง จังหวัดพิษณุโลก เมื่อวันที่ 1 ตุลาคม 2561 ระหว่างมหาวิทยาลัยนเรศวร โดย นางสาวพวงรัตน์ ขจิตวิษยานุกูล ผู้มีอำนาจลงนามผูกพันในนามมหาวิทยาลัย ตามคำสั่งมหาวิทยาลัยนเรศวร ที่ 05795/2561 เรื่อง มอบอำนาจให้รองอธิการบดีมหาวิทยาลัยนเรศวรปฏิบัติราชการแทน อธิการบดีมหาวิทยาลัยนเรศวร ลงวันที่ 1 ตุลาคม 2561 ซึ่งต่อไปในสัญญานี้เรียกว่า "ผู้ให้ทุน" ฝ่ายหนึ่ง กับ นายอุบลกัมภ์ นาครักษ์ ซึ่งต่อไปในสัญญานี้เรียกว่า "ผู้รับทุน" อีกฝ่ายหนึ่ง ทั้งสองฝ่ายตกลงกันมีข้อความดังต่อไปนี้

การให้และรับทุน

ข้อ 1 ผู้ให้ทุนตกลงให้ทุนอุดหนุนวิจัยแก่ผู้รับทุนเพื่อการวิจัย เรื่อง การสร้างแผ่นเยื่อคอมโพสิตคุณภาพสูง สำหรับการผลิตน้ำจืด ซึ่งต่อไปในสัญญานี้จะเรียกว่า "โครงการวิจัย" หรือ "โครงการ" ตามเอกสารแนบหมายเลข 4 ในวงเงิน 433,500 บาท (สี่แสนสามหมื่นสามพันห้าร้อยบาทถ้วน) โดยมีระยะเวลาดำเนินการของโครงการวิจัย ไม่เกิน 12 เดือน นับตั้งแต่วันที่ 1 ตุลาคม 2561 ถึงวันที่ 30 กันยายน 2562

ข้อ 2 ผู้ให้ทุนจะจ่ายเงินตามสัญญา ให้กับผู้รับทุนเป็นงวดๆ ตามกำหนดเวลา และเงื่อนไขตามเอกสารแนบหมายเลข 1 และตามระเบียบต่างๆ ของผู้ให้ทุน

ผู้รับทุนจะต้องใช้เงินทุนที่ได้รับตามสัญญา เพื่อดำเนินการให้เป็นไปตามวัตถุประสงค์ของโครงการตามสัญญานี้ เท่านั้น และจะต้องใช้อย่างประหยัด และเหมาะสม ตามระเบียบการเงินฯ ของผู้ให้ทุน ตลอดจนจัดเตรียมหลักฐานการรับเงิน และการจ่ายเงินให้ถูกต้องครบถ้วน เพื่อให้ผู้ให้ทุนตรวจสอบได้ และในกรณีที่เกิดปัญหาซึ่งต้องพิจารณาว่าการใช้เงินเพื่อดำเนินการของผู้รับทุนเป็นไปตามวัตถุประสงค์ของโครงการหรือไม่ ทั้งสองฝ่ายตกลงให้ผู้ให้ทุนเป็นผู้วินิจฉัยชี้ขาด

ผู้ให้ทุนจะไม่หักเงินทุนอุดหนุนโครงการนี้ เป็นค่าใช้จ่ายทางอ้อมใดๆ (indirect or overhead cost) ทั้งสิ้น หากมีรายได้ หรือผลประโยชน์ใดๆ ที่เกิดขึ้นระหว่างดำเนินการวิจัย ผู้รับทุนจะต้องรายงานให้ผู้ให้ทุนทราบเป็นหนังสือโดยเร็ว ตลอดจนบันทึกการรับดังกล่าวในรายงานการเงินที่เสนอต่อผู้ให้ทุน

หากมีเงินเหลือเมื่อสิ้นสุดโครงการแล้ว ผู้รับทุนจะต้องคืนเงินที่เหลือพร้อมดอกเบี้ยที่เกิดขึ้นให้แก่ผู้ให้ทุน ภายใน 60 (หกสิบ) วัน นอกจากจะมีหลักฐานเป็นหนังสือว่าได้มีการตกลงกันเป็นอย่างอื่น

ข้อ 3 การเบิกจ่ายเงินของผู้รับทุน

- 3.1 งวดแรก จำนวนร้อยละ 40 เมื่อส่งแบบคำขออนุมัติเบิกเงิน พร้อมสัญญาซึ่งผ่านความเห็นชอบจาก คณะกรรมการวิจัยคณะ ไปยังกองส่งเสริมการวิจัย และส่งต่อไปยังกองคลัง
- 3.2 งวดที่สอง จำนวนร้อยละ 40 เมื่อส่งแบบคำขออนุมัติเบิกเงิน พร้อมกับส่งรายงานความก้าวหน้า ครั้งที่ 1 และรายงานค่าใช้จ่ายเงินในงวดแรก ซึ่งผ่านความเห็นชอบจากคณะกรรมการวิจัยคณะ ไปยังกองส่งเสริมการวิจัย และส่งต่อไปยังกองคลัง
- 3.3 งวดที่สาม จำนวนร้อยละ 20 เมื่อส่งแบบคำขออนุมัติเบิกเงิน พร้อมกับส่งรายงานผลการดำเนินงานฉบับสมบูรณ์ และสำเนาต้นฉบับ (Reprint) ผลการดำเนินโครงการตามตัวชี้วัดที่ระบุไว้ในสัญญาและรายงานค่าใช้จ่ายเงินทั้งหมดของโครงการไปยังกองส่งเสริมการวิจัย และส่งต่อไปยังกองคลัง

คำฉบับ

เอกสารปกปิด ห้ามเผยแพร่ก่อนได้รับอนุญาต

โครงการที่ไม่สามารถนำส่งรายงานผลการดำเนินงานฉบับสมบูรณ์ และสำเนาต้นฉบับ (Reprint) ผลการดำเนินงานโครงการตามตัวชี้วัดที่ระบุไว้ในสัญญา จะไม่รับการพิจารณาการเบิกจ่ายเงินในงวดที่ 3 จนกว่าสามารถดำเนินการในส่วนดังกล่าวให้แล้วเสร็จ หลังจากจากสิ้นสุดระยะเวลาดำเนินการ

เอกสารหรือหลักฐานแนวทางการเงินต่างๆ ให้ผู้รับทุนเป็นผู้รับผิดชอบในการเก็บหลักฐานดังกล่าว และพร้อมสำหรับการเรียกตรวจสอบหากมีการร้องขอ

การดำเนินงาน

ข้อ 4 ผู้รับทุนจะต้องทำงานวิจัยตามโครงการนี้ด้วยความวิริยะอุตสาหะ และรับรองว่าจะไม่นำงานตามโครงการวิจัยบางส่วน หรือทั้งหมดไปให้ผู้อื่นรับช่วง เว้นแต่จะได้ความยินยอมจากผู้ให้ทุนเป็นลายลักษณ์อักษรก่อน

ข้อ 5 ผู้รับทุนต้องดำเนินการตามโครงการในพื้นที่ นับแต่วันลงนามในสัญญา ถ้าหากผู้รับทุนมิได้เริ่มดำเนินการภายใน 30 (สามสิบ) วัน นับจากวันดังกล่าว ผู้ให้ทุนมีสิทธิบอกเลิกสัญญา

ผู้รับทุนต้องดำเนินงานตามวิธีการที่เสนอไว้ตามเอกสารหมายเลข 2 และเอกสารหมายเลข 3 ให้ครบถ้วนสมบูรณ์ หากเกิดอุปสรรคไม่สามารถดำเนินการวิจัยได้ หรือมีความจำเป็นจะต้องแก้ไขเปลี่ยนแปลงแผนงานหรือวิธีการใดๆ ผู้รับทุนจะต้องแจ้งให้ผู้ให้ทุนทราบเป็นหนังสือภายในกำหนด 30 (สามสิบ) วัน ทั้งนี้ผู้ให้ทุนมีสิทธิที่จะยุติการสนับสนุนวิจัย หรือให้ความเห็นเกี่ยวกับการแก้ไขเปลี่ยนแปลงโครงการได้ตามความเหมาะสม

กรณีไม่สามารถทำการวิจัยตามโครงการให้แล้วเสร็จได้ภายในกำหนดเวลาตามข้อ 5 ผู้รับทุนต้องแจ้งเหตุผลให้ผู้ให้ทุนทราบเป็นลายลักษณ์อักษร และขอขยายระยะเวลาวิจัยจนสิ้นสุดสัญญาไม่น้อยกว่า 15 (สิบห้า) วัน ทั้งนี้ ผู้ให้ทุนอาจแจ้งสิทธิที่จะพิจารณาอนุมัติให้ขยายเวลาหรือไม่ก็ได้ โครงการที่ได้รับอนุมัติให้ขยายเวลาได้จะถือเอาวันสุดท้ายของการขยายผลเป็นวันกำหนดส่งผลงาน หากพ้นกำหนดวันส่งผลงานนั้นถือว่าผู้รับทุนส่งผลงานล่าช้า

ข้อ 6 ผู้รับทุนต้องรับผิดชอบการดำเนินการวิจัยโดยคำนึงถึงความปลอดภัยของผู้เกี่ยวข้อง ตลอดจนที่ใช้ในกรณีทดลอง และสิ่งแวดล้อม ทั้งนี้ให้เป็นไปตามจริยธรรมการวิจัย

ข้อ 7 ผู้รับทุนต้องอำนวยความสะดวกให้ผู้ให้ทุน หรือผู้ที่ได้รับมอบหมายเข้าไปในสถานที่ทำการของผู้รับทุน หรือสถานที่ที่ทำการวิจัยเพื่อประโยชน์ในการติดตาม และประเมินผลการวิจัยตามโครงการได้

ผลงาน

ข้อ 8 ผู้ให้ทุน ผู้รับทุน ตลอดจนร่วมกันที่จะเห็นการประเมินคุณภาพผลงานวิจัยตาม วิธีการที่ผู้ให้ทุนกำหนดที่ระหว่างดำเนินงานตามโครงการและ/หรือ เมื่องานวิจัยเสร็จสิ้น และผู้รับทุนต้องปรับปรุงแก้ไขผลงานวิจัยตามที่ผู้ให้ทุนร้องขอ

ในการประเมินผลงานเพื่อการอนุมัติค่าใช้จ่ายในงวดที่ 3 ผู้วิจัยยินดีให้ผู้ให้ทุนประเมินผลส่งกลับตามตัวชี้วัดในรายงานสรุปผลงาน

ข้อ 9 ผู้รับทุนต้องนำส่งผลงาน ซึ่งมีรูปแบบและเนื้อหาตามที่ผู้ให้ทุนกำหนด โดยนำส่งแก่ผู้ให้ทุนหรือผู้ให้ทุนมอบหมายภายใน 60 วัน นับตั้งแต่วันสิ้นสุดโครงการ

กรณีที่ผู้รับทุนไม่สามารถนำส่งรายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์ และสำเนาต้นฉบับ (Reprint) ผลการดำเนินงานโครงการตามตัวชี้วัดที่ระบุไว้ในสัญญา ภายหลังจากสิ้นสุดระยะเวลาดำเนินการตามโครงการตามสัญญา (ไม่นับรวมขยายเวลา) ผู้รับทุนยินยอมให้ผู้ให้ทุนระงับค่าใช้จ่ายในงวดที่ 3 ที่ยังคงค้างอยู่ตามตัวชี้วัดในสัญญา และมีสิทธิบอกยกเลิกสัญญาได้

สิทธิและการยกเลิกสัญญา

ข้อ 10 สิทธิในทรัพย์สินทางปัญญาใดๆ ที่เกิดขึ้นจากโครงการวิจัยตามสัญญานี้เป็นสิทธิของผู้ให้ทุน โดยให้ผู้ให้ทุนเป็นผู้ทำนิติกรรมใดๆ ที่เกี่ยวข้องกับผลประโยชน์ในผลงานวิจัยแต่ผู้เดียว

หากผู้รับทุนต้องการนำผลการวิจัยไปใช้ประโยชน์ใดๆ จะต้องทำความเข้าใจเป็นลายลักษณ์อักษรกับผู้ให้ทุนก่อน

ข้อ 11 ผู้รับทุน จะต้องรับผิดชอบ และชดใช้ค่าเสียหายใดๆ อันเกิดขึ้นจากการละเมิดบทบัญญัติแห่งกฎหมาย หรือละเมิดสิทธิใดๆ ในสิทธิบัตร หรือสิทธิของบุคคลที่สาม ซึ่งผู้รับทุน และผู้ที่รับมอบหมายนำมาใช้ในการปฏิบัติงานตามสัญญานี้

กติกา

เอกสารปกปิด ห้ามเผยแพร่ก่อนได้รับอนุญาต

ข้อ 12 อุปกรณ์ หรือครุภัณฑ์ใดๆ ที่ผู้รับทุนได้จัดซื้อโดยเงินทุนตามสัญญาฯ ให้ตกเป็นของผู้ให้ทุน

การใช้อุปกรณ์ หรือครุภัณฑ์การวิจัยที่ผู้รับทุนได้จัดซื้อดังกล่าว ผู้รับทุนจะต้องใช้ และบำรุงรักษาอุปกรณ์ หรือครุภัณฑ์การวิจัยดังกล่าวให้อยู่ในสภาพที่ใช้งานได้ดีเสมอ และผู้รับทุนยินยอมให้ผู้ให้ทุน หรือผู้ที่ได้รับมอบหมายเข้าตรวจสอบอุปกรณ์ หรือครุภัณฑ์ได้ตลอดเวลา ผู้รับทุนจะต้องจัดทำบัญชีแสดงรายการอุปกรณ์ หรือครุภัณฑ์การวิจัยมอบให้ผู้ให้ทุน พร้อมกับรายงานการวิจัยที่เสร็จสมบูรณ์แล้ว หรือเมื่อสัญญาสิ้นสุดลง

กรณีอุปกรณ์ หรือครุภัณฑ์การวิจัยเสียหาย โดยเหตุที่ผู้รับทุนต้องรับผิดชอบ ผู้รับทุนต้องจัดการซ่อมแซมให้อยู่ในสภาพใช้งานได้ดีดังเดิมด้วยค่าใช้จ่ายของตนเอง แต่หากเพิกเฉยไม่จัดการซ่อมแซมอุปกรณ์ หรือครุภัณฑ์ดังกล่าว ผู้ให้ทุนมีสิทธิซ่อมแซมเอง และเรียกให้ผู้รับทุนชดเชยค่าใช้จ่ายตามจำนวนที่ผู้ให้ทุนออกค่าใช้จ่ายไป

เมื่อเสร็จสิ้นการวิจัยตามสัญญาฯแล้ว ผู้รับทุนจะต้องส่งอุปกรณ์ หรือครุภัณฑ์ที่เหลือจากการวิจัยให้แก่ผู้ให้ทุน เจ้าของอุปกรณ์ หรือครุภัณฑ์ทันที

ข้อ 13 กรณีผู้รับทุนมีได้รายงานความก้าวหน้า ร่างรายงานฉบับสมบูรณ์ และรายงานฉบับสมบูรณ์ ตามเงื่อนไขของมหาวิทยาลัยให้ถือว่าผู้รับทุนผิดเงื่อนไข ผู้รับทุนยินยอมให้หักเงินเดือนที่ผู้รับทุนจะได้รับ และยินยอมให้ผู้ให้ทุนดำเนินการทางวินัย ตามสมควรแก่กรณี

ข้อ 14 การระงับงานชั่วคราวและการบอกเลิกสัญญา

14.1 ผู้ให้ทุนมีสิทธิระงับงานทั้งหมด หรือบางส่วน หรือบอกเลิกสัญญาฯได้ ถ้าผู้ให้ทุนเห็นว่าผู้รับทุนมิได้ปฏิบัติงานด้วยความชำนาญ หรือด้วยความเอาใจใส่ในวิชาชีพเท่าที่พึงคาดหมายได้จากบุคคลในระดับเดียวกัน หรือมิได้ปฏิบัติตามหนังสือสัญญาข้อใดข้อหนึ่ง หรือเมื่อ ผู้ให้ทุนเห็นว่าควรระงับยุติโครงการวิจัยตามสัญญา ในกรณีเช่นนี้ ผู้ให้ทุนต้องมีลายลักษณ์อักษรแจ้งให้ผู้รับทุนทราบล่วงหน้าอย่างน้อย 60 (หกสิบ) วัน

14.2 กรณีที่ผู้รับทุนเห็นว่าผู้ให้ทุนมิได้ปฏิบัติตามสัญญาฯ ในกรณีเช่นนี้ผู้รับทุนจะต้องมีลายลักษณ์อักษรถึงผู้ให้ทุน ระบุรายละเอียดถึงสาเหตุ และเหตุผล ถ้าผู้ให้ทุนมิได้ดำเนินการแก้ไขให้ถูกต้องตามสัญญาภายในระยะเวลา 30 (สามสิบ) วัน นับแต่วันที่ได้รับหนังสือบอกกล่าวนั้น ผู้รับทุนมีสิทธิบอกเลิกสัญญาได้

14.3 เมื่อมีการบอกเลิกสัญญาตามข้อ 14.1 หรือ 14.2 ผู้ให้ทุนจะจ่ายเงินให้แก่ผู้รับทุน ตามสัดส่วนที่เป็นธรรม และเหมาะสมเฉพาะตามที่กำหนด และผู้รับทุนจะต้องคืนเงินที่เหลือ ณ วันสัญญาสิ้นสุดลง พร้อมทั้งส่งมอบเครื่องมือเครื่องใช้ และวัสดุอุปกรณ์ที่ผู้รับทุนได้จัดซื้อด้วยทุนทรัพย์ของผู้ให้ทุนให้แก่ผู้ให้ทุนทั้งหมดภายใน 30 (สามสิบ) วัน หลังจากวันบอกเลิกสัญญา

14.4 ในกรณีที่มิเหตุสุดวิสัยหรือเหตุใดๆ อันเนื่องมาจากความผิด หรือความบกพร่องของผู้ให้ทุน หรือเหตุการณ์อันหนึ่งอันใดที่สัญญาไม่ต้องรับผิดชอบตามกฎหมาย ทำให้ผู้รับทุนไม่สามารถทำการวิจัยให้แล้วเสร็จภายในกำหนดเวลาแห่งสัญญาฯ ผู้ให้ทุนมีสิทธิระงับงานตามโครงการชั่วคราว และผู้รับทุนมีสิทธิได้รับการขยายเวลาตามสัญญาข้อ 5 วรรคสาม โดยให้อยู่ในดุลพินิจของผู้ให้ทุนที่จะพิจารณาตามที่เห็นสมควร

ข้อ 15 ผู้รับทุนรับรองว่าไม่เคยรับทุนอุดหนุนการวิจัยเรื่องเดียวกันนี้จากแหล่งอื่นอยู่ก่อน และรับรองว่าจะไม่นำโครงการวิจัยที่ได้รับทุนนี้ไปขอทุนจากแหล่งอื่นๆ เพิ่มเติม โดยไม่ได้รับความเห็นชอบจากผู้ให้ทุน

ข้อ 16 เอกสารแนบท้ายสัญญาให้ถือเป็นส่วนหนึ่งของสัญญาฯ ในกรณีที่ข้อความในเอกสารแนบท้ายสัญญาขัดแย้งกับข้อความในสัญญาฯ ให้ถือตามข้อความในสัญญาฯ และในกรณีที่เอกสารแนบท้ายสัญญาฯ ขัดหรือแย้งกันเอง หรือมิได้กล่าวไว้ ให้ถือปฏิบัติตามคำวินิจฉัยของผู้ให้ทุน

ข้อ 17 หากมีคำภาวช้อกร ค่าใช้จ่ายอื่นที่เกิดขึ้นจากการได้รับเงินอุดหนุนการวิจัยตามโครงการแห่งสัญญาฯ ให้เป็นความรับผิดชอบของผู้รับทุนเอง และไม่ถือว่าเป็นค่าใช้จ่ายที่อยู่ในข่ายได้รับการสนับสนุนเงินอุดหนุนภายใต้สัญญาฯ

ต้นฉบับ

เอกสารปกปิด ห้ามเผยแพร่ก่อนได้รับอนุญาต

ข้อ 18 ระยะเวลาดำเนินโครงการวิจัย นับตามปีงบประมาณแผ่นดิน ระยะเวลาตั้งแต่ 1 ตุลาคมของปีหนึ่ง ถึงวันที่ 30 กันยายนของปีถัดไป กรณีมีการจัดสรรทุนวิจัยเป็นไตรมาส วันที่เริ่มต้นทำสัญญานับตั้งแต่วันที่ได้รับการอนุมัติทุนวิจัย พร้อมทำแผนแจกแจงรายละเอียดการเบิกจ่ายเงินงวดโดยระบุว่าปีงบประมาณนี้เบิกงวดใดบ้าง และงวดที่เหลือผูกผูกพันไปตั้งใหม่ในปีงบประมาณถัดไป กรณีโครงการวิจัยไม่แล้วเสร็จภายในระยะเวลาที่กำหนด ผู้ให้ทุนอาจพิจารณาให้เบิกจ่ายข้ามปีงบประมาณได้ โดยผู้รับทุนต้องแสดงผลประกอบการพิจารณา

ข้อ 19 มาตรการควบคุมการวิจัยสำหรับโครงการวิจัยที่ไม่แล้วเสร็จภายในระยะเวลาที่กำหนดไม่เกิน 2 ปี ตามสัญญาเงินทุน

มาตรการที่ 1 ให้คณบดีสอบสวนหาข้อเท็จจริงเพื่อพิจารณาเห็นควรอนุมัติปิดโครงการได้

มาตรการที่ 2 หากเหตุผลตามมาตรการที่ 1 ไม่เพียงพอให้คณะกรรมการสอบสวนตามวินัย พร้อมกำหนดบทลงโทษตามที่ระบุไว้ในสัญญา

มาตรการที่ 3 ให้กองส่งเสริมการวิจัย จัดทำบัญชีรายชื่อขี้โกงวิจัย (Blacklist) ที่ถือเป็นโครงการวิจัยไม่แล้วเสร็จสืบเนื่องจากมาตรการที่ 2 โดยไม่สามารถขอรับทุนอุดหนุนการวิจัยของมหาวิทยาลัยได้อีกภายในระยะเวลา 2 ปี นับตั้งแต่ปีที่ผลสอบสวนสิ้นสุด (กรณีนักวิจัย หากมีนักวิจัยรายชื่อ (Blacklist) มีความประสงค์จะขอรับทุนอุดหนุนการวิจัยทั้งงบประมาณรายได้ และรับประมาณแผ่นดิน จะถูกจัดลำดับความสำคัญไว้ท้ายสุด)

สัญญานี้ทำขึ้น 3 ฉบับ มีข้อความถูกต้องตรงกัน คู่สัญญาทุกฝ่ายได้อ่านและเข้าใจข้อความโดยตลอดแล้วจึงได้ลงลายมือชื่อไว้เป็นสำคัญต่อหน้าพยาน และทางเดินไว้ฝ่ายละฉบับ

ลงชื่อ..... ผู้ให้ทุน
(นางสาวศิริกร ชูแก้ว)
รองอธิการบดีฝ่ายส่งเสริมการวิจัย

ลงชื่อ..... ผู้รับทุน
(นายอุบลกิต นาครักษ์)
หัวหน้าโครงการวิจัย

ลงชื่อ..... พยานที่ 1
(นายสุชาติ แยมรัมย์)
คณบดีคณะวิศวกรรมศาสตร์

ลงชื่อ..... พยานที่ 2
(นางสาวศิริกร ชูแก้ว)
ผู้อำนวยการกองส่งเสริมการวิจัย

ลงชื่อ..... พยานที่ 3
(นางสาวคัตติวดี ชูสาย)
ผู้อำนวยการกองกฎหมาย

กำหนด

เอกสารปกปิด ห้ามเผยแพร่ก่อนได้รับอนุญาต

เอกสารแนบหมายเลข 1

สัญญาเลขที่ R2562B016

โครงการ การสร้างแผ่นเยื่อคอมโพสิตคุณภาพสูง สำหรับการผลิตน้ำจืด

การจ่ายเงิน

งบประมาณรวม	ในวงเงิน 433,500 บาท (สี่แสนสามหมื่นสามพันห้าร้อยบาทถ้วน)
งวดที่ 1 (ร้อยละ 40)	จำนวน 173,400 บาท (หนึ่งแสนเจ็ดหมื่นสามพันสี่ร้อยบาทถ้วน) จ่ายภายใน 30 (สามสิบ) วัน หลังจากวันลงนามในสัญญา
งวดที่ 2 (ร้อยละ 40)	จำนวน 173,400 บาท (หนึ่งแสนเจ็ดหมื่นสามพันสี่ร้อยบาทถ้วน) จ่ายภายใน 30 (สามสิบ) วัน หลังจากผู้ให้ทุนเห็นชอบรับรายงาน ความก้าวหน้ารอบ 6 เดือน และรายงานการเงินงวดที่ 1
งวดที่ 3 (ร้อยละ 20)	จำนวน 86,700 บาท (แปดหมื่นหกพันเจ็ดร้อยบาทถ้วน) จ่ายเมื่อผู้ให้ทุนได้รับรายงานผลการดำเนินงานฉบับสมบูรณ์ และสำเนา ต้นฉบับ (Report) ผลการดำเนินโครงการตามตัวชี้วัดที่ระบุไว้ในสัญญาและ รายงานค่าใช้จ่ายเงินทั้งหมดของโครงการ ไปยังกองส่งเสริมการวิจัย หมายเหตุ: ไม่เกินวันที่ 30 กันยายน 2563 (เริ่มนับจากปีงบประมาณที่ ดำเนินโครงการ จนครบ 2 ปีงบประมาณ)

ต้นฉบับ

เอกสารปกปิด หน้าเผยแพร่ก่อนได้รับอนุญาต

สัญญาเลขที่ R2562B016

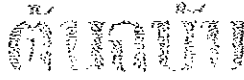
โครงการ การสร้างแผ่นเยื่อคอมโพสิตคุณภาพสูง สำหรับการผลิตน้ำจืด

งบประมาณ

ประเภทงบประมาณ	รายละเอียด	งบประมาณ
งบดำเนินการ : ค่าตอบแทน	- นิสิตผู้ช่วยวิจัย ระดับปริญญาตรี 1 คน (9 เดือน)	135,000
	- ค่าตอบแทนปฏิบัติงานนอกเวลาราชการ (เครื่องมือวิจัย)	55,000
งบดำเนินการ : ค่าวัสดุ	- ค่าใช้จ่ายในการเดินทางไปราชการ	20,000
	- ค่าจ้างเหมาบริการ ได้แก่ ค่าประกอบชุดทดลองใส่ของ เกลาะหี	27,000
	- ค่ากำจัดของเสีย	10,000
	- ค่าประกันสังคม	6,750
งบดำเนินการ : ค่าวัสดุ	- ค่าวัสดุสำนักงาน	11,700
	- ค่าวัสดุวิทยาศาสตร์ ได้แก่ เครื่องแก้ว และขวดเก็บตัวอย่าง สารเคมี	51,800
	- ค่าวัสดุชุด Dipped coating เช่น แผ่นอลูมิเนียม แผ่นเหล็ก มอเตอร์	36,800
	- ชุดควบคุมความเร็ว แสงวงจร สายไฟและข้อต่อต่าง ๆ	72,000
	- ค่าวัสดุชุด Cross-flow testing เช่น ชุดควบคุมแรงดัน บีม เกจวัด	72,000
งบดำเนินการ : ค่าสาธารณูปโภค	- ค่าวัสดุชุด ความดัน ชุดวัดอัตราการไหล มวลโมเตอร์ เทอร์โมคัพเพิล ชุดควบคุม	72,000
	- ความร้อน แผ่นอลูมิเนียม แผ่นเหล็ก มอเตอร์ แสงวงจร สายไฟ วาล์ว และข้อต่อ	72,000
งบดำเนินการ : ค่าวัสดุอื่น ๆ	- ค่าวัสดุอื่น ๆ	5,750
	- ค่าโทรศัพท์และค่าบริการด้านสื่อสารและโทรคมนาคม	1,700
รวม		433,500

หมายเหตุ

- 1) ตัวเฉลี่ยจ่ายทุกรายการ
- 2) การจัดซื้อจัดจ้างวัสดุ จ้างเหมาบริการต่างๆ ได้รับการยกเว้นไม่ต้องปฏิบัติตามพระราชบัญญัติการจัดซื้อจัดจ้างและการบริหารพัสดุภาครัฐ พ.ศ. 2560. ตามหนังสือแจ้งเวียน หนังสือกรมบัญชีกลาง ด่วนที่สุด ที่ กธ.อ.ว. 122 ว/0405.2 (ทวง) มีนาคม 9 วันที่ 2561
- 3) กรณีได้รับอนุมัติให้จัดซื้อจัดจ้างกรณีนี้ ต้องดำเนินการตามกระบวนการของ พระราชบัญญัติการจัดซื้อจัดจ้างและการบริหารพัสดุภาครัฐ พ.ศ. 2560. และระเบียบที่มหาวิทยาลัยนครสวรรค์ประกาศใช้ อย่างเคร่งครัด



เอกสารปกปิด ห้ามเผยแพร่ก่อนได้รับอนุญาต

เอกสารแนบหมายเลข 2

สัญญาเลขที่ R2562B016

โครงการ การสร้างแผ่นเยื่อคอมโพสิตคุณภาพสูง สำหรับการผลิตไม้จืด

แนวทางการปฏิบัติทางการเงิน บัญชี และพัสดุ : การเปิดบัญชีโครงการ

ชื่อบัญชี R2562B016-อุบลรัตน์ นาครักษ์

เลขที่บัญชี

ธนาคาร ธนาคารกรุงไทย

ผู้มีอำนาจสั่งจ่าย

1.....

2.....

3.....

ลงนาม.....

นายอุบลรัตน์ นาครักษ์

หัวหน้าโครงการ

หมายเหตุ : ขอให้ผู้รับทุนเปิด บัญชีออมทรัพย์ (ธนาคารกรุงไทย) ซึ่งจะได้ดอกเบี้ยเงินฝาก และแนบสำเนาหน้าสมุดบัญชีธนาคาร ซึ่งถือเป็นส่วนหนึ่งของเอกสารสัญญา

มติของบมข

เอกสารปกปิด ห้ามเผยแพร่ก่อนได้รับอนุญาต

เอกสารแนบหมายเลข 3

สัญญาเลขที่ R2562B016

โครงการ การสร้างแผ่นเยื่อคอมโพสิตคุณภาพสูง สำหรับการผลิตน้ำจืด

ตัวชี้วัดเพื่อการประเมินผลสำเร็จของโครงการ

ผลงานที่จะได้รับ	รายละเอียด	จำนวน	หน่วยผล
บทความทางวิชาการ	วารสารระดับนานาชาติที่มีค่า Impact factor ที่อยู่ในฐานข้อมูล Web of Science (ISI) หรือ Scopus	1	เรื่อง

ข้าพเจ้ายินดีให้ผู้อื่นประเมินผลการดำเนินโครงการตามตัวชี้วัดที่กำหนดไว้ข้างต้นนี้ และยอมรับเงื่อนไขการปิดโครงการโดยจะต้องปิดด้วยตัวชี้วัดที่กำหนดไว้ในสัญญา

ลงนาม.....
นายอุปถัมภ์ นาครักษ์
หัวหน้าโครงการ