

การสังเคราะห์และลักษณะสมบัติของซีโอไลต์จากถ้ำลอยถ่านหิน
สำหรับการขจัดซัลเฟอร์ของเชื้อเพลิงเหลว



นายชัชวาล ฉัตรรัตน์นนท์

สถาบันวิทยบริการ

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

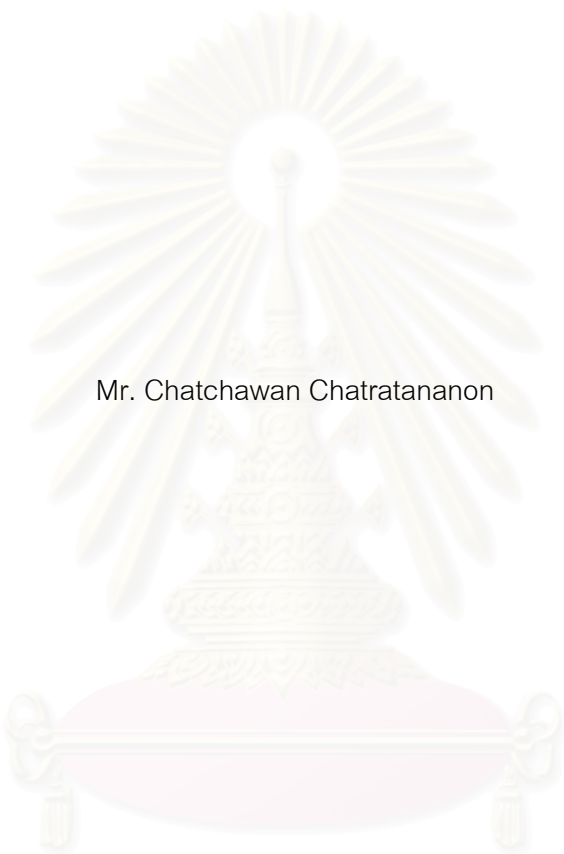
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2549

ISBN 974-14-3401-4

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ZEOLITES FROM COAL FLY ASH
FOR DESULFURIZATION OF LIQUID FUEL



Mr. Chatchawan Chatratananon

A Dissertation Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science Program in Chemical Technology
Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic year 2006

ISBN 974-14-3401-4

Copyright of Chulalongkorn University

นายชัชวาล ฉัตรรัตนนันท : การสังเคราะห์และลักษณะสมบัติของซีโอไลต์จากเถ้าลอยถ่านหิน
สำหรับการกำจัดซัลเฟอร์ของเชื้อเพลิงเหลว (SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF
ZEOLITES FROM COAL FLY ASH FOR DESULFURIZATION OF LIQUID FUEL)

อ. ที่ปรึกษา : อ.ดร. ขวลิต งามจรุสศิริวิชัย, อ.ที่ปรึกษาร่วม : ศ.ดร. ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ,
81 หน้า. ISBN 974-14-3401-4.

งานวิจัยนี้ใช้เถ้าลอยถ่านหินแม่เมาะเป็นแหล่งซิลิกาและอะลูมินาสำหรับการสังเคราะห์ซีโอไลต์
เช่น sodalite, gismondine และ cancrinite ชนิดของซิลิกาที่ใช้ปรับอัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ พบว่าไม่มีผล
ต่อซีโอไลต์ที่เกิดขึ้น เมื่อเติมสารละลายซิลิกาให้มีอัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ มากกว่า 3 สังเคราะห์ได้
gismondine เมื่ออัตราส่วนต่ำกว่านี้เกิด sodalite ซีโอไลต์ที่มีความเป็นผลึกสูงขึ้นเมื่อเพิ่มอัตราส่วน
 $\text{H}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ ให้อยู่ในช่วง 40 ถึง 80 และเมื่ออัตราส่วน $\text{NaOH}:\text{SiO}_2$ มีค่ามากกว่า 4 ซีโอไลต์ที่ได้มีความเป็น
ผลึกน้อยลง สำหรับการบำบัดแบบไฮโดรเทอร์มัล พบว่า gismondine และ sodalite เกิดได้ดีที่ $100\text{ }^\circ\text{C}$
และ cancrinite เกิดได้ดีที่ $150\text{ }^\circ\text{C}$ ภาวะที่ไมกวนทำให้ได้ซีโอไลต์ที่มีความเป็นผลึกสูงกว่าภาวะที่มีการ
กวน gismondine มีความเป็นผลึกและพื้นที่ผิวมากที่สุด คือ 111.54 ตารางเมตรต่อกรัม ซีโอไลต์ที่
สังเคราะห์ได้นำไปใช้เป็นตัวดูดซับกำมะถันอินทรีย์ เพื่อเปรียบเทียบความสามารถในการดูดซับ ไทโอฟิน
ในเฮกเซนเป็นโมเดลของซัลเฟอร์ถูกใช้ทดสอบที่ภาวะต่างๆ ที่ภาวะเหมาะสมพบว่า อัตราส่วนตัวดูดซับต่อ
สารละลายเท่ากับ 2:5 ที่อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส gismondine สามารถดูดซับไทโอฟินได้สูงสุดที่
43.02 เปอร์เซ็นต์

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่อนิสิต.....
สาขาวิชา.....เคมีเทคนิค.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ปีการศึกษา.....2549.....ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

4772266223 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEY WORD: ADSORPTION / ZEOLITE / MOLECULAR SIEVE / COAL FLY ASH

CHATCHAWAN CHATRATANANON : SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF ZEOLITES FROM COAL FLY ASH FOR DESULFRUIZATION OF LIQUID FUEL.
 THESIS ADVISOR : CHAWALIT NGAMCHARUSSRIVICHAI, Ph.D., THESIS COADVISOR : PROF. PATTARAPAN PRASASSARAKICH, Ph.D., 81 pp. ISBN 974-14-3401-4.

Coal fly ash (CFA) from Mae Moh coal was used as a source of silica and alumina for zeolites synthesis such as sodalite, gismondine and cancrinite. The type of silica source had no effect on zeolites synthesis. When colloidal silica was added to yield $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio greater than 3, gismondine was formed whereas below this ratio, sodalite was formed. Zeolites had better crystallinity when $\text{H}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ ratio was in the range of 40 to 80. When $\text{NaOH}:\text{SiO}_2$ ratio was greater than 4, zeolite had lower crystallinity. For hydrothermal treatment, sodalite and gismondine were formed at 100°C and cancrinite was formed at 150°C . The static condition gave better zeolite formation than stirring condition. Gismondine had the highest crystallinity and surface area ($111.54 \text{ m}^2/\text{g}$). The synthesized zeolites from CFA were used as molecular sieves to adsorb organic sulfur. To compare adsorption capacity, thiophene in hexane as sulfur model was tested at various conditions. At optimum condition, ratio of adsorbent:solution = 2:5 and 60°C , the gismondine gave the thiophene removal of 43.02 %.

Department....Chemical Technology....Student's Signature :
 Field of Study...Chemical Technology...Advisor's Signature :
 Academic Year.....2006.....Co-advisor's Signature :

กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณอาจารย์ ดร.ชวลิต งามจรัสศรีวิชัย อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ และศาสตราจารย์ ดร.ภัทรพรรณ ประศาสน์สารกิจ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ร่วม ที่ได้กรุณาให้คำปรึกษาแนะนำการทำวิจัย รวมทั้งคณาจารย์ทุกท่านในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้คำแนะนำ และให้ความเห็นเพื่อปรับปรุงแก้ไขการทำวิจัยให้มีความสมบูรณ์สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

กราบขอบพระคุณรองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิจิตสานต์ ประธานกรรมการสอบวิทยานิพนธ์ รวมถึงผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร.สงบทิพย์ พงศ์สถาปตี และ อาจารย์ ดร.ดวงกมล นันทศรี กรรมการสอบวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้คำแนะนำ เสนอแนะและให้ความคิดเห็นในการจัดทำวิทยานิพนธ์ให้เสร็จสมบูรณ์

ขอขอบคุณบุคลากรในภาควิชาเคมีเทคนิคทุกท่านที่ได้อำนวยความสะดวกในการใช้ห้องปฏิบัติการและกรุณาช่วยเหลือพร้อมทั้งอำนวยความสะดวกในการใช้เครื่องมือวิเคราะห์ต่างๆ

ขอขอบคุณศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยที่อำนวยความสะดวกในการวิเคราะห์ตัวอย่าง

ขอขอบคุณภาควิชาเคมีเทคนิคที่ให้ทุนโครงการพัฒนาบัณฑิตศึกษาและวิจัยด้านเชื้อเพลิงภายใต้โครงการพัฒนาบัณฑิตด้านวิทยาศาสตร์และศูนย์ปิโตรเลียมและเทคโนโลยีปิโตรเคมีที่ช่วยสนับสนุนค่าใช้จ่ายต่างๆ ในงานวิจัย

ขอขอบคุณพี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ได้ให้ความช่วยเหลือและเป็นกำลังใจในการทำวิทยานิพนธ์ให้สำเร็จลุล่วงไปด้วยดี

สุดท้ายนี้ขอกราบขอบพระคุณบิดา มารดา รวมถึงผู้มีพระคุณทุกท่านที่อยู่เบื้องหลังที่คอยให้กำลังใจ ให้คำแนะนำ ความช่วยเหลือและให้การสนับสนุนเสมอมาจนสำเร็จการศึกษา

สารบัญ

	หน้า
บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ.....	จ
กิตติกรรมประกาศ.....	ฉ
สารบัญ	ช
สารบัญตาราง.....	ญ
สารบัญภาพ.....	ฎ
บทที่	
1. บทนำ.....	1
1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา	2
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	3
1.3 ขอบเขตของงานวิจัยการวิจัย.....	3
1.4 ขั้นตอนของดำเนินงานวิจัย.....	3
1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	4
2. ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	5
2.1 แก้วจากการเผาไหม้ถ่านหิน.....	5
2.1.1 แก้วจากการเผาไหม้ถ่านหิน.....	5
2.1.2 ชนิดของแก้วลอยถ่านหิน.....	6
2.1.3 องค์ประกอบทางเคมีของแก้วลอยถ่านหิน.....	7
2.1.4 สมบัติทางกายภาพของแก้วลอยถ่านหิน	8
2.1.5 อุปกรณ์ดักเก็บแก้วลอยถ่านหิน	9
2.1.6 ประโยชน์ของแก้วลอยถ่านหิน	10
2.1.7 แก้วลอยจากโรงจักรไฟฟ้าแม่เมาะ	12
2.2 ซีโอไลต์.....	15
2.2.1 ประวัติซีโอไลต์	15
2.2.2 โครงสร้างและองค์ประกอบทางเคมีของซีโอไลต์	16
2.2.3 การแบ่งประเภทของซีโอไลต์.....	20
2.2.4 การสังเคราะห์ซีโอไลต์.....	29
2.2.5 ประโยชน์ของซีโอไลต์.....	31

บทที่	หน้า
2.3 มีโซพอร์สโมเลกุลาร์ซีฟ.....	34
2.4 การกำจัดกำมะถันอินทรีย์ในน้ำมันเชื้อเพลิงด้วยตัวดูดซับ.....	35
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง.....	36
3. วิธีดำเนินการวิจัย.....	40
3.1 รูปแบบการศึกษา.....	40
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย.....	40
3.3 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย.....	41
3.4 ขั้นตอนดำเนินการทดลอง.....	41
3.4.1 การสังเคราะห์ MCM-41 ด้วยวิธีทั่วไป.....	41
3.4.2 วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของเก้าลอยด้วยเครื่อง XRF.....	41
3.4.3 การสังเคราะห์ Al-MCM-41 จากเก้าลอยถ่านหินวิธีที่ 1.....	41
3.4.4 การสังเคราะห์ Al-MCM-41 จากเก้าลอยถ่านหินวิธีที่ 2.....	42
3.4.5 การสังเคราะห์ซีโอไลต์จากเก้าลอยถ่านหิน.....	42
3.4.6 การดูดซับกำมะถันอินทรีย์ด้วยซีโอไลต์จากเก้าลอยถ่านหิน.....	43
4. ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง.....	44
4.1 การสังเคราะห์ MCM-41 ด้วยวิธีทั่วไป.....	44
4.2 สมบัติของเก้าลอยถ่านหิน.....	46
4.2.1 สมบัติทางกายภาพของเก้าลอยถ่านหิน.....	46
4.2.2 สมบัติทางเคมีของเก้าลอยถ่านหิน.....	48
4.3 การสังเคราะห์ Al-MCM-41 จากเก้าลอยถ่านหินด้วยวิธีที่ 1.....	48
4.4 การสังเคราะห์ Al-MCM-41 จากเก้าลอยถ่านหินด้วยวิธีที่ 2.....	49
4.5 การสังเคราะห์ซีโอไลต์จากเก้าลอยถ่านหิน.....	52
4.5.1 ผลของชนิดซิลิกาที่เติม.....	52
4.5.2 ผลของอัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	53
4.5.3 ผลของอัตราส่วน $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$	54
4.5.4 ผลของอัตราส่วน NaOH/SiO_2	55
4.5.5 ผลของอุณหภูมิที่ใช้อบ.....	56
4.5.6 ผลของการกวนขณะอบ.....	58

4.6	ลักษณะสมบัติของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์จากเถ้าลอยถ่านหิน	59
4.6.1	รูปร่างลักษณะของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์จากเถ้าลอยถ่านหิน.....	59
4.6.2	พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ จากเถ้าลอยถ่านหิน	63
4.7	การดูดซับกัมมะถันอินทรีย์ด้วยซีโอไลต์ที่สังเคราะห์จากเถ้าลอยถ่านหิน	64
4.7.1	ผลของชนิดของตัวดูดซับและอัตราส่วนระหว่างตัวดูดซับ กับสารละลาย	64
4.7.2	ผลของอุณหภูมิที่ทำการดูดซับ.....	66
4.7.3	การหาภาวะที่ดูดซับได้ดีที่สุด.....	67
5.	สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ	69
5.1	สรุปผลการวิจัย.....	69
5.2	ข้อเสนอแนะ	70
	รายการอ้างอิง.....	72
	ภาคผนวก.....	75
	ภาคผนวก ก การวิเคราะห์ปริมาณไทโอพีนโดยแก๊สโครมาโทกราฟี	76
	ภาคผนวก ข ไอโซเทิร์มของเถ้าลอยถ่านหินและซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ จากเถ้าลอยถ่านหิน	79
	ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์	81

สารบัญตาราง

ตาราง	หน้า
2.1 สมบัติทางกายภาพของเถ้าลอยโรงจักรไฟฟ้าแม่เมาะ	13
2.2 องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าลอยถ่านหินแหล่งต่างๆ	13
2.3 การแบ่งชนิดของซีโอไลต์ตามโครงสร้างทุดิยภูมิ	22
2.4 สรุปการสังเคราะห์ซีโอไลต์ประเภทต่างๆ	30
2.5 ตัวอย่างสารอินทรีย์ที่ใช้เป็นแบบในการก่อตัวเป็นโครงสร้างของผลึกซีโอไลต์	31
4.1 องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าลอยถ่านหิน	48
4.2 องค์ประกอบของ supernatant I และ II วิเคราะห์ด้วยเครื่อง ICP.....	49
4.3 สภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ AI-MCM-41 จากเถ้าลอยถ่านหินด้วยวิธีที่ 2	49
4.4 พื้นที่ผิวและเส้นผ่าศูนย์กลางรูพรุนของซีโอไลต์จากเถ้าลอยถ่านหิน	64
4.5 ผลของชนิดของตัวดูดซับและอัตราส่วนระหว่างตัวดูดซับกับสารละลายที่อุณหภูมิห้อง ...	65
4.6 ผลของอุณหภูมิที่ทำการดูดซับ (ตัวดูดซับ:สารละลาย = 1:5 โดยน้ำหนัก).....	66
4.7 ผลการหาภาวะที่ดูดซับได้ดีที่สุด	68

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

สารบัญภาพ

ภาพประกอบ	หน้า
2.1 รูปทรงเตตระฮีดรอลของออกซิเจนเชื่อมต่อกับซิลิกอน หรือกับอะลูมิเนียมในหน่วยเล็ก ๆ (sub unit) ของซีโอไลต์ (หน่วยโครงสร้างปฐมภูมิ – primary building unit)	17
2.2 โครงสร้าง 2 มิติ ของอะลูมิเนียมซิลิเกต.....	18
2.3 ลักษณะหน่วยโครงสร้างทุติยภูมิ.....	21
2.4 ลักษณะโครงสร้างของ analcite และ laumontite	22
2.5 ลักษณะโครงสร้างของ natrolite, brewsterite และ ZSM-5	23
2.6 ลักษณะโครงสร้างของ offretite และ erionite	24
2.7 ลักษณะโครงสร้างของ heulandite และ stilbite	24
2.8 ลักษณะโครงสร้างของ mordenite และ epstilbite	25
2.9 ลักษณะโครงสร้างของ ferrierite, bikitaite, dachiardite, ZSM-5 และ ZSM-11	26
2.10 ลักษณะโครงสร้างของ sodalite, A และ ZK-5	27
2.11 ลักษณะโครงสร้างของ ZSM-39 และ melanophlogite	28
2.12 ลักษณะโครงสร้างของ lovdarite	29
2.13 ลำดับเฟสของระบบที่ประกอบด้วยสารลดแรงตึงผิวและน้ำ	34
2.14 ตัวอย่างกำมะถันอินทรีย์ที่มีโครงสร้างเป็นอะโมแมติก	35
4.1 รูปแบบ XRD ของ MCM-41 ที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 2 %.....	44
4.2 รูปแบบ XRD ของ MCM-41 ที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 3 %.....	45
4.3 รูปแบบ XRD ของ MCM-41 ที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 4 %.....	45
4.4 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของเก้าลอยถ่านหินจากแม่เมาะ	47
4.5 รูปแบบ XRD ของ FA และตัวอย่างที่สังเคราะห์จากเก้าลอยถ่านหิน (1-4)	50
4.6 รูปแบบ XRD ของตัวอย่างที่สังเคราะห์จากเก้าลอยถ่านหิน (5-9).....	51
4.7 รูปแบบ XRD ของตัวอย่างที่สังเคราะห์จากเก้าลอยถ่านหินโดยเติมซิลิกาต่างชนิดกัน ($\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{NaOH}:\text{H}_2\text{O} = 6:1:12:240$) อบที่ 150°C 85 ชั่วโมง	52

ภาพประกอบ	หน้า
4.8 รูปแบบ XRD ของตัวอย่างที่สังเคราะห์จากแก้วลอยถ่านหินโดยเติมซิลิกาให้มี $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ อัตราส่วนต่างๆ อบที่ $100\text{ }^\circ\text{C}$ 85 ชั่วโมง เติมน้ำ 15 มิลลิลิตร	53
4.9 รูปแบบ XRD ของตัวอย่างที่สังเคราะห์จากแก้วลอยถ่านหินโดยใช้ปริมาณน้ำ ต่างๆ กัน ($\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{NaOH} = 6:1:12$) อบที่ $100\text{ }^\circ\text{C}$ 85 ชั่วโมง.....	54
4.10รูปแบบ XRD ของตัวอย่างที่สังเคราะห์จากแก้วลอยถ่านหินโดยใช้ปริมาณเบส ต่างๆ กัน ($\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{H}_2\text{O} = 6:1:240$) อบที่ $100\text{ }^\circ\text{C}$ 85 ชั่วโมง.....	55
4.11รูปแบบ XRD ของตัวอย่างที่สังเคราะห์จากแก้วลอยถ่านหินที่อุณหภูมิต่างๆ กัน ($\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{NaOH}:\text{H}_2\text{O} = 3:1:6:120$) อบ 85 ชั่วโมง.....	57
4.12รูปแบบ XRD ของตัวอย่างที่สังเคราะห์จากแก้วลอยถ่านหินที่อุณหภูมิต่างๆ กัน ($\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{NaOH}:\text{H}_2\text{O} = 6:1:12:240$) อบ 85 ชั่วโมง.....	57
4.13 รูปแบบ XRD ของตัวอย่างที่สังเคราะห์จากแก้วลอยถ่านหินที่มีการกวนและไม่กวน ขณะอบที่ $150\text{ }^\circ\text{C}$ 85 ชั่วโมง ($\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{NaOH}:\text{H}_2\text{O} = 3:1:6:120$)	59
4.14ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของ sodalite ที่สังเคราะห์จากแก้วลอยถ่านหิน	60
4.15ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของ gismondine ที่สังเคราะห์จากแก้วลอยถ่านหิน	61
4.16ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของ cancrinite ที่สังเคราะห์จากแก้วลอยถ่านหิน	62
4.17ผลของชนิดของตัวดูดซับและอัตราส่วนระหว่างตัวดูดซับกับสารละลาย ที่อุณหภูมิต่างๆ.....	65
4.18ผลของอุณหภูมิที่ทำการดูดซับ (ตัวดูดซับ:สารละลาย = 1:5)	67
4.19ผลการหาภาวะที่ดูดซับได้ดีที่สุด.....	68

บทที่ 1

บทนำ

ถ่านหินเกิดจากการทับถมของซากพืชตามธรรมชาติ เป็นเวลานานนับล้านปีถึงร้อยล้านปี เมื่อได้รับแรงกดดัน และความร้อน รวมทั้งการกระทำของจุลินทรีย์ ทำให้ซากพืชเหล่านั้นเปลี่ยนแปลงเป็นชั้นของถ่านหินชนิดต่างๆ ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงจากซากดึกดำบรรพ์ซึ่งมีปริมาณสำรองมหาศาล โดยแหล่งถ่านหินกระจายอยู่ในประเทศต่างๆ มากกว่า 100 ประเทศทั่วโลก ทำให้ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงที่มีความมั่นคงสูง (high stability) เนื่องจากมีการแข่งขันกันด้านราคา ทำให้มีราคาไม่แพงนัก เมื่อเปรียบเทียบกับเชื้อเพลิงปิโตรเลียมซึ่งมีราคาเปลี่ยนแปลงตลอดเวลา

ถ่านหินใช้เป็นเชื้อเพลิงในการผลิตกระแสไฟฟ้าของโรงจักรไฟฟ้าพลังไอน้ำของการไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทยที่อำเภอแม่เมาะ จังหวัดลำปาง เพื่อผลิตกระแสไฟฟ้าประมาณ 2,625 เมกะวัตต์ส่งให้แก่ประชาชนในภาคเหนือและกลาง ซึ่งต้องใช้ถ่านหินลิกไนต์เป็นเชื้อเพลิงประมาณ 30,400 ตันต่อวัน สามารถทดแทนการขนาน้ำมันจากต่างประเทศปีละ 2 หมื่นกว่าล้านบาท

โดยปกติการผลิตไอน้ำเพื่อปั่นเครื่องกำเนิดไฟฟ้าโดยใช้ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงจะเกิดเถ้าลอยถ่านหิน (coal fly ash) ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์จากการเผาไหม้ของถ่านหินประมาณร้อยละ 20-30 โดยน้ำหนักของถ่านหินทั้งหมด ถ่านหินจะผ่านขั้นตอนการบดให้เป็นผงก่อนเข้าสู่เตาเผา ผงถ่านหินจะถูกเป่าเข้าไปในเตาเผาโดยลมร้อนที่เคลื่อนตัวด้วยความเร็วสูงและเผาไหม้ทันทีขณะที่ยังลอยอยู่ อุณหภูมิขณะเผาไหม้อยู่ในช่วง 900-1,200 องศาเซลเซียส ซึ่งสูงกว่าจุดหลอมตัวของแร่ธาตุส่วนใหญ่ในถ่านหิน และทำให้แร่ธาตุเกิดการเปลี่ยนแปลงสมบัติต่างๆ ทั้งทางเคมีและกายภาพ

เถ้าจากถ่านหินส่วนที่ลอยติดไปกับควันจากการเผาไหม้ออกจากเตาเผาทางปล่องควัน เถ้าส่วนนี้เรียกว่า “เถ้าลอย (fly ash)” มีลักษณะเป็นเม็ดค่อนข้างละเอียด ซึ่งจะมีประมาณร้อยละ 85 โดยน้ำหนักของเถ้าทั้งหมดที่เกิดขึ้น สำหรับเถ้าส่วนที่เหลือจะมีลักษณะเป็นเม็ดหยาบกว่าตกลงสู่ด้านล่างของเตาเผาจึงเรียกว่า “เถ้าหนัก (bottom ash)” สำหรับส่วนที่จะนำมาใช้ในงานวิจัยนี้เป็นเถ้าส่วนที่เป็นเถ้าลอย

เพื่อป้องกันปัญหามลภาวะเนื่องจากเถ้าลอยลอยปะปนในบรรยากาศ เถ้าลอยจะถูกแยกออกจากควันจากการเผาไหม้ด้วยเครื่องดักเก็บเถ้าก่อนที่ควันจะลอยออกทางปล่องไฟ เถ้าลอยซึ่งถูกดักเก็บแล้วจะถูกลำเลียงไปเก็บรวบรวมไว้ในไซโลกลางโดยใช้ท่อลมหรือเครื่องมือกลแบบต่างๆ เถ้าลอยที่เก็บอยู่ในไซโลกลางจะอยู่ในสภาพที่แห้ง และสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานต่างๆ ได้ เช่น ใช้ถมที่ดิน เป็นส่วนผสมในซีเมนต์และคอนกรีต เป็นต้น

1.1 ความเป็นมาและความสำคัญของปัญหา

ประเทศไทยได้มีความพยายามนำเถ้าลอยนี้ไปใช้ประโยชน์ ดังเช่นประเทศอุตสาหกรรมหลายๆ ประเทศในยุโรป และอเมริกาเพื่อเป็นการช่วยบรรเทาปัญหาการกำจัดกากของเสีย ด้วยองค์ประกอบหลักที่เป็นซิลิกาและอะลูมินาออกไซด์จึงสามารถนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ได้ ซึ่งหลังการค้นพบซีโอไลต์เป็นครั้งแรกในปี 1756 ซีโอไลต์ชนิดต่างๆ ได้ถูกพัฒนาขึ้นเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและตัวดูดซับในอุตสาหกรรมกลั่นน้ำมันและอุตสาหกรรมเคมี และปิโตรเคมีอย่างกว้างขวาง ด้วยสมบัติ เลือกดูดซับสารโมเลกุลขนาดเล็ก มีความว่องไว (activity) และความจำเพาะ (selectivity) ในการเร่งปฏิกิริยาที่อุณหภูมิและความดันต่ำ ช่วยลดค่าใช้จ่ายในด้านต่างๆ ได้ อย่างไรก็ตาม ซีโอไลต์ไม่สามารถถูกใช้เป็นตัวดูดซับและตัวเร่งปฏิกิริยาในระบบที่ประกอบด้วยสารโมเลกุลขนาดใหญ่ เนื่องจากรูพรุนของซีโอไลต์ขนาดเล็ก (micropore) อยู่ในช่วง 3-8 อังสตรอม จึงมีงานวิจัยจำนวนมากศึกษาการสังเคราะห์วัสดุใหม่ที่มีองค์ประกอบทางเคมีเหมือนซีโอไลต์แต่มีขนาดรูพรุนใหญ่กว่า

ปี 1992 นักวิจัยของบริษัทโมบิล (Mobil Company) ประสบความสำเร็จในการสังเคราะห์มีโซพอร์สโมเลกุลาร์ซีฟตระกูล M41S จากซิลิกอนออกไซด์ โดยสังเคราะห์ภายใต้ภาวะที่เป็นต่าง และมีสารลดแรงตึงผิวประเภทเกลือของแอลคิลไตรเมทิลแอมโมเนียม (alkyltrimethyl ammonium salt) เป็นตัวเหนี่ยวนำโครงสร้าง (structure directing agent) ได้ MCM-41 เป็นหนึ่งในตระกูล M41S มีโครงสร้างเป็นเฮกซะโกนอล (hexagonal) มีพื้นที่ผิวสูงประมาณ 800-1200 ตารางเมตรต่อกรัม และมีรูพรุนขนาดกลาง (mesopore) อยู่ในช่วง 15-100 อังสตรอม ขนาดของรูพรุนขึ้นกับชนิดของตัวเหนี่ยวนำโครงสร้างและภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ โครงสร้างของ MCM-41 มีความเสถียรที่อุณหภูมิสูง (high thermal stability) ถึง 1123 เคลวิน แต่มีความเสถียรต่ำที่อุณหภูมิสูงและมีไอน้ำ (low thermal stability) ด้วยโครงสร้างที่มีรูพรุนขนาดกลางสม่ำเสมอ มีสมบัติเป็นกรดอ่อน และสามารถทนกรดได้ดี MCM-41 ได้ถูกใช้เป็นตัวรองรับ (support) ของโลหะ ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา อาทิเช่น Ni, Mo-MCM-41 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการขจัดกำมะถันด้วยไฮโดรเจน (hydrodesulfurization) และทำให้โมเลกุลของสารไฮโดรคาร์บอนหนักแตกออกนั้น หรือ Al-MCM-41 ซึ่งมีสมบัติเป็นกรดสามารถใช้เป็นตัวรองรับตัวเร่งปฏิกิริยาแพลตินัมในการทำไฮโดรจีเนชันเบนซีน งานวิจัยนี้เป็นแนวทางในการพัฒนาเถ้าลอยให้เปลี่ยนไปเป็น MCM-41 โดยหาภาวะที่เหมาะสมเกี่ยวกับเวลา ปริมาณของน้ำ และความเข้มข้นของสารละลายเบส และศึกษาลักษณะสมบัติของวัสดุที่สังเคราะห์ได้ อันจะเป็นการเพิ่มมูลค่าให้กับเถ้าลอยถ่านหิน และพัฒนาหาวิธีการสังเคราะห์ใหม่ๆ เพื่อเป็นทางเลือกในอนาคต

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

1. ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ จากการนำเถ้าลอยถ่านหินมาใช้เป็นสารตั้งต้น
2. ศึกษาลักษณะสมบัติของซีโอไลต์ที่เตรียมจากเถ้าลอยถ่านหิน

1.3 ขอบเขตการวิจัย

1. เป็นการศึกษาการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากเถ้าลอยถ่านหินเชิงทดลองในระดับห้องปฏิบัติการ
2. ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากเถ้าลอยถ่านหิน โดยปัจจัยที่ทำการศึกษาคือ เวลา ปริมาณของน้ำ และความเข้มข้นของสารละลายเบสต่างๆ
3. นำซีโอไลต์ที่ได้จากการสังเคราะห์ ภาวะที่เหมาะสมมาศึกษาลักษณะสมบัติ และทดลองใช้เป็นตัวดูดซับกำมะถันในน้ำมันเบนซินจำลอง

1.4 ขั้นตอนในการดำเนินงานวิจัย

1. ค้นคว้าและศึกษาข้อมูลเบื้องต้นเกี่ยวกับการสังเคราะห์และลักษณะสมบัติของซีโอไลต์
2. สังเคราะห์ MCM-41 ด้วยวิธีโซลเจลและใช้สารเคมีที่มีความบริสุทธิ์สูง
3. วิเคราะห์และตรวจสอบลักษณะสมบัติของ MCM-41 ที่สังเคราะห์ได้
4. วิเคราะห์องค์ประกอบของเถ้าลอยถ่านหินที่ได้จากโรงงานผลิตไฟฟ้าแม่เมาะ
5. หาความเข้มข้นของกรดและด่างที่เหมาะสมในการละลายโลหะที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์โดยละลายเถ้าลอยในสารละลายกรดและด่าง กรองแยกเถ้าลอยที่ไม่ละลายออก จากนั้นวิเคราะห์องค์ประกอบของสารละลายและของแข็งที่กรองได้
6. ศึกษาวิธีและภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ซีโอไลต์โดยใช้โลหะที่ได้จากเถ้าลอยเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์
8. นำตัวอย่างที่สังเคราะห์จากเถ้าลอยไปวิเคราะห์ลักษณะสมบัติต่างๆ ด้วยเครื่อง XRD, N₂ adsorption/desorption และ SEM
9. เปรียบเทียบลักษณะสมบัติด้านต่างๆ ของซีโอไลต์ที่ได้จากการสังเคราะห์จากเถ้าลอยของถ่านหินในภาวะต่างๆ

10. ทดสอบการดูดซับสารประกอบกำมะถันด้วยซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้
11. วิเคราะห์ สรุปลผล และเขียนวิทยานิพนธ์

1.5 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. เพิ่มมูลค่าของเหลือทิ้งจากการเผาไหม้ถ่านหินมาผลิตตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อนำไปใช้ประโยชน์ในด้านอื่นๆ
2. ตัวเร่งปฏิกิริยาที่ได้อาจมีลักษณะแตกต่างไปจากที่สังเคราะห์ด้วยวิธีทั่วไป ทำให้มีประสิทธิภาพในบางด้านเพิ่มขึ้น



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

ลิกไนต์อยู่ในตระกูลถ่านหิน (coal) ซึ่งกำเนิดจากซากพืชทับถมกันเมื่อหลายล้านปีมาแล้ว ต่อมาเมื่อตะกอนดินทรายทับถมและมีการเปลี่ยนแปลงของพื้นผิวโลกรวมทั้งได้รับความร้อนจากภายในโลกเป็นเวลานาน ทำให้ซากพืชที่ทับถมกันนี้แปรสภาพไปเป็นถ่านพีต (peat) ซึ่งเป็นลำดับเริ่มต้นของการเกิดถ่านหิน เมื่อเวลาผ่านไปอีกหลายร้อยล้านปีถ่านพีตก็แปรสภาพเป็นถ่านหิน การทับถมจนเกิดเป็นถ่านหินจะอยู่ที่ความลึก 7,000 เมตร อุณหภูมิประมาณ 200 องศาเซลเซียส และความดัน 1,500 กิโลเมตรต่อตารางเซนติเมตร คักดิ์ของถ่านหินที่เกิดขึ้นจะขึ้นอยู่กับความดันและอุณหภูมิของแหล่งกำเนิด

สำหรับถ่านหินลิกไนต์ในประเทศไทยส่วนใหญ่จะเกิดในยุคเทอร์เชียรี (tertiary period) ที่มีช่วงอายุระหว่าง 1.8 ถึง 65 ล้านปีมาแล้ว และจัดเป็นถ่านหินประเภทคุณภาพต่ำสุดในบรรดาถ่านหินด้วยกัน ถ่านหินลิกไนต์ที่ขุดจากเหมืองแม่เมาะมักจะมีส่วนผสมของกำมะถัน เถ้าถ่าน และความชื้นค่อนข้างสูง ซึ่งมีอายุระหว่าง 2.5 ถึง 35 ล้านปีมาแล้ว [1]

2.1 เถ้าจากการเผาไหม้ถ่านหิน (Fly Ash) [1,2]

เถ้าลอยถ่านหินเกิดจากการนำถ่านหินมาบดละเอียดและส่งเข้าไปในเตาเผาที่มีอากาศพอเพียง โดยเถ้าลอยถ่านหินเป็นเถ้าที่ถูกแยกออกจากลมร้อนที่พัดออกจากปล่องควัน และถูกจับไว้โดยเครื่องตกตะกอนไฟฟ้าสถิต (electrostatic precipitator) ในแต่ละปีการไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทย (กฟผ.) ได้ผลิตกระแสไฟฟ้าจากถ่านหินลิกไนต์ ที่ อ.แม่เมาะ จ.ลำปาง ทำให้เกิดเถ้าลอยถ่านหินเป็นปริมาณมากถึงปีละ 10 ล้านตัน

2.1.1 เถ้าจากการเผาไหม้ถ่านหิน

ขณะทำการเผาไหม้ เถ้าลอยจะเกิดการจับรูปออกเป็น 3 ประเภท คือ

1. **เถ้าหนัก** เป็นส่วนที่อนุภาคของเถ้าหลอมมารวมกันจนหนักพอที่จะตกออกนอกเตาไอน้ำ ซึ่งมีอนุภาคใหญ่กว่าเถ้าลอย และมีผิวหยาบกว่า มีสีอยู่ในช่วงเทาถึงดำ มีลักษณะเป็นเหลี่ยมที่มีหลายมุมเนื่องจากความพรุนของผิวอนุภาค เถ้าหนักเหล่านี้สามารถจับตัวกันก่อให้เกิดสแลก (slag) ซึ่งสแลกเหล่านี้จะมีสีดำ มีรูปร่างหลายมุม

2. ไอล เป็นส่วนของถ่านหินที่ระเหยออกระหว่างการเผาไหม้ บางส่วนของไอนี้จะถูกปล่อยออกสู่บรรยากาศ และบางส่วนจะควบแน่นแล้วไปเกาะบนผิวของเถ้าลอยซึ่งจะถูกดักจับที่เครื่องดักจับเถ้าลอย ปริมาณของไอลที่เกิดขึ้นจะขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของแก๊สเผาไหม้ ความเข้มข้นและสมบัติของสารต่างๆ ในถ่านหินนั้น

3. เถ้าลอย เป็นอนุภาคของแข็งซึ่งลอยอยู่ในแก๊สที่เกิดจากการเผาไหม้ และลอยออกมาจากหม้อต้มไอน้ำพร้อมกับแก๊สอื่นๆ เถ้าลอยส่วนใหญ่ถูกเก็บโดยเครื่องดักทางกล (mechanical collectors) หรือ เครื่องตกตะกอนไฟฟ้าสถิต ซึ่งอนุภาคขนาดเล็กของเถ้าลอยจะผ่านเครื่องดักจับและถูกปล่อยออกสู่บรรยากาศไป เถ้าลอยจะมีปริมาณร้อยละ 10-85 ของปริมาณเถ้าทั้งหมด และมีลักษณะอนุภาคเป็นทรงกลม โดยมากจะมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลาง 0.5-100 ไมครอน มีสีน้ำตาลอ่อนจนถึงสีดำซึ่งขึ้นอยู่กับปริมาณระดับคาร์บอนในถ่านหิน

จากการวิเคราะห์ทางธรณีวิทยาพบว่าเถ้าลอยมีส่วนประกอบของซิลิกอนเป็นส่วนใหญ่ โดยมีปริมาณร้อยละ 50 โดยน้ำหนัก อนุภาคของเถ้าลอยที่มีผิวเรียบจะมีส่วนประกอบของซิลิกอนสูงกว่าเถ้าลอยที่มีผิวหยาบกว่า ส่วนประกอบอื่นๆ นั้นได้แก่ แมกเนไทต์ เฮมาไทต์ คาร์บอนมุลไลต์และควอตซ์

สิ่งที่น่าสนใจของเถ้าลอย คือ ความเป็นอนุภาคเบาที่เรียกว่า เซโนสเฟียร์ (cenosphere) ซึ่งมีปริมาณกว่าร้อยละ 20 ของเถ้าลอย อนุภาคเหล่านี้มีลักษณะเป็นทรงกลม มีส่วนประกอบของซิลิกเกต ไนโตรเจน และคาร์บอนไดออกไซด์ โดยมีขนาดเส้นผ่าศูนย์กลางระหว่าง 20-200 ไมครอน เถ้าเหล่านี้มีลักษณะลอยตัวทำให้เกิดปัญหาในการขจัด สำหรับส่วนประกอบทางเคมีของเซโนสเฟียร์จะคล้ายกับเถ้าลอยดังที่จะกล่าวต่อไป

2.1.2 ชนิดของเถ้าลอยถ่านหิน

เถ้าลอยแบ่งออกเป็น 2 ชนิดตามสมบัติทางกายภาพ คือ เถ้าลอยบิพุมินัส และเถ้าลอยลิกไนต์ ความแตกต่างของเถ้าลอยทั้งสองชนิดคือ ขนาดเฉลี่ยของอนุภาคเถ้าลอยลิกไนต์จะหยาบกว่า คือ มีช่วงกว้างกว่า ค่าดัชนีหักเหของเถ้าลอยลิกไนต์มีค่าสูงกว่า และพวกเถ้าลอยลิกไนต์จะมีปริมาณแคลเซียมออกไซด์ (CaO) รวมกับแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) มากกว่าเฟอริกออกไซด์ (Fe₂O₃) ในทางตรงข้ามสำหรับเถ้าลอยบิพุมินัสจะมีปริมาณเฟอริกออกไซด์ (Fe₂O₃) มากกว่าปริมาณแคลเซียมออกไซด์ (CaO) รวมกับแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) ถ่านหินที่มีเถ้าลอยประเภทบิพุมินัสจะเป็นถ่านหินยุคเก่าซึ่งอยู่ในช่วงอายุไตรแอสสิก ส่วนถ่านหินที่มีเถ้าลอยประเภทลิกไนต์จะเป็นถ่านหินยุคใหม่จะอยู่ในช่วงอายุจูราสสิก

2.1.3 องค์ประกอบทางเคมีของถ้ำลอยถ่านหิน

ถ้ำจากการเผาไหม้ถ่านหินจะประกอบไปด้วยแร่อนินทรีย์ที่อยู่ในถ่าน แร่อนินทรีย์ที่ได้จะอยู่ในรูปของถ้ำลอย ซึ่งจากการเผาถ่านหินจะเกิดถ้ำลอยประมาณร้อยละ 3-30 ของปริมาณถ่านหินที่ใช้ ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากสารบางส่วนจะเกิดการระเหยและมีการเปลี่ยนแปลงต่างๆ ระหว่างการเผาไหม้ เช่น ดินเหนียวและหินดินดานจะสูญเสียน้ำไปผ่านปฏิกิริยาไฮเดรชัน (hydration reaction) เกิดการสูญเสียคาร์บอนเนตจากการสลายตัวซึ่งให้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ออกมา เหล็กไพไรต์ (iron pyrites) เปลี่ยนไปเป็นเหล็กออกไซด์ (iron oxide) และให้ซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO_2) ออกมาซึ่งจะถูกปล่อยไปในบรรยากาศ นอกจากนี้แคลเซียมออกไซด์อิสระจะเกิดการจับรูปแบบใหม่เกิดเป็นคาร์บอนเนต (CO_3) ในถ่านหินจะมีสารแคลเซียมคาร์บอนเนต (CaCO_3) ส่วนในถ้ำลอยถ่านหินจะมีซัลเฟอร์ในรูปแคลเซียมซัลเฟต (CaSO_4) ถ้ำลอยเหล่านี้ประกอบไปด้วยซิลิกา (Si) อะลูมิเนียม (Al) เหล็ก (Fe) และหินปูนเป็นหลัก นอกจากนี้ยังมีส่วนประกอบอื่นๆ อีก เช่น แมกนีเซียม (Mg) ไทเทเนียม (Ti) โพแทสเซียม (K) ฟอสฟอรัส (P) ซัลเฟอร์ (S) และสารประกอบแอลคาไล นอกจากนี้ยังมีหินปูนกับแมกนีเซียมที่เกิดจากสารพวกคาร์บอนเนตและซัลเฟต

ระดับปริมาณถ้ำลอยในถ่านหินจะมีช่วงปริมาณที่กว้างมาก โดยจะแปรเปลี่ยนไปตามสถานที่ต่างๆ กันในโลก หรืออาจต่างกันเนื่องจากระดับชั้นของพื้นผิวในพื้นที่เดียวกัน หรือมีความต่างกันในเรื่องที่ต่างกัน

องค์ประกอบทางเคมีของถ้ำลอยจะขึ้นกับปัจจัยทางด้านธรณีวิทยา และด้านภูมิศาสตร์ที่สัมพันธ์กับการเกิดถ่านหินเป็นหลัก แต่อาจขึ้นอยู่กับภาวะการเผาไหม้ และประสิทธิภาพของเครื่องควบคุมมลภาวะทางอากาศ สารอนินทรีย์ที่เป็นส่วนประกอบในถ้ำลอยจะเป็นไปตามชนิดของหินและดิน คือ มีออกไซด์ของซิลิกอน (Si) อะลูมิเนียม (Al) เหล็ก (Fe) และแคลเซียม (Ca) คิดเป็นร้อยละ 95-99 ของส่วนประกอบทั้งหมด และมีส่วนประกอบย่อยอื่นๆ ได้แก่ แมกนีเซียม (Mg) ไทเทเนียม (Ti) โซเดียม (Na) โพแทสเซียม (K) ซัลเฟอร์ (S) และฟอสฟอรัส (P) คิดเป็นร้อยละ 0.5-3.5 ของส่วนประกอบทั้งหมด นอกจากนี้ถ้ำลอยจะมีส่วนประกอบของธาตุต่างๆ ที่มีปริมาณน้อยๆ (trace element) ประมาณ 20-50 ธาตุ

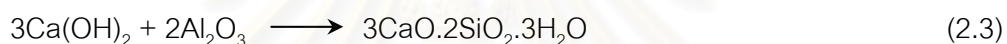
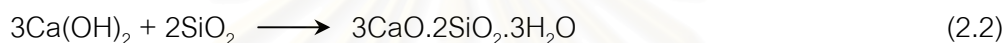
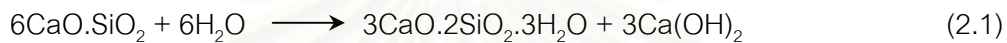
องค์ประกอบทางเคมีของถ้ำลอยในประเทศต่างๆ ตามที่ได้รวบรวมและสรุปไว้ พบว่าองค์ประกอบของถ้ำลอยจากแหล่งต่างๆ จะแตกต่างกันมาก ซึ่งเป็นผลจากความแตกต่างระหว่างถ่านหินที่ใช้ และประสิทธิภาพของเตาเผาที่ใช้ในแต่ละแหล่ง โดยเฉลี่ยแล้วถ้ำลอยจะประกอบไปด้วยองค์ประกอบทางเคมีที่สำคัญดังต่อไปนี้

- Silica (SiO_2) ร้อยละ 41-58 โดยน้ำหนัก
- Alumina (Al_2O_3) ร้อยละ 21-27 โดยน้ำหนัก

- Iron Oxide (Fe_2O_3) ร้อยละ 4-17 โดยน้ำหนัก
- Lime (CaO) ร้อยละ 4-6 โดยน้ำหนัก

ที่เหลือเป็นออกไซด์ของแร่ชนิดต่างๆ ที่ผสมอยู่ในถ่านหิน เช่น MgO , SO_4^{2-} , Na_2O และ K_2O เป็นต้น จะเห็นว่าองค์ประกอบทางเคมีของเถ้าลอยนั้นจะคล้ายคลึงกับปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์มาก ทั้งนี้เพราะว่าทั้งเถ้าลอย และปูนซีเมนต์ต่างก็เป็นสารที่เกิดจากการเผาไหม้ที่อุณหภูมิสูงของสารต่างๆ ที่ผสมอยู่ในถ่านหิน

เนื่องด้วยองค์ประกอบส่วนใหญ่คือ ซิลิกา (SiO_2) และอะลูมินา (Al_2O_3) เถ้าลอยจึงสามารถรวมตัวกับปูนขาว (CaO) จึงถือได้ว่าเถ้าลอยเป็นวัสดุปัวโซลาน (pozzolan) ชนิดหนึ่ง ปฏิกิริยาทางเคมีที่ทำให้เกิดสารเชื่อมประสานแสดงได้ดังนี้คือ



2.1.4 สมบัติทางกายภาพของเถ้าลอยถ่านหิน [3]

เถ้าลอยถ่านหินมีลักษณะพิเศษเฉพาะ คือ มีค่าความถ่วงจำเพาะต่ำ มีการกระจายของขนาดอนุภาคค่อนข้างสม่ำเสมอ และมีความชื้นเหนียว (plasticity) ต่ำ

ค่าความถ่วงจำเพาะของเถ้าลอยจะแปรเปลี่ยนไปตามองค์ประกอบทางเคมี โดยเฉลี่ยเถ้าลอยของประเทศญี่ปุ่นมีค่าความถ่วงจำเพาะประมาณ 2.14 ของประเทศอเมริกามีค่าความถ่วงจำเพาะประมาณ 2.40 และของประเทศอังกฤษประมาณ 2.10 อย่างไรก็ตามจะเห็นได้ว่ามีค่าความถ่วงจำเพาะของเถ้าลอยนั้นต่ำกว่าความถ่วงจำเพาะของเม็ดดินโดยทั่วไปที่ปรกติอยู่ในช่วง 2.60-2.80 จากการสังเกตโดยใช้กล้องขยายพบว่าเม็ดเถ้าลอยมีลักษณะเป็นเม็ดกลม และมีหลักฐานที่ทำให้เชื่อว่าเม็ดกลมเหล่านี้ด้านในจะกลวง ซึ่งอาจจะเป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้เถ้าลอยมีความถ่วงจำเพาะต่ำกว่าเม็ดดินโดยทั่วไป

เนื่องด้วยเถ้าลอยเกิดจากการเผาไหม้ของถ่านหินที่ถูกบด ขนาดของเม็ดเถ้าลอยจึงขึ้นอยู่กับความละเอียดของผงถ่านหิน และอุณหภูมิขณะเกิดการเผาไหม้ ในสภาพปกติเถ้าลอยจะเป็นฝุ่นฟุ้งกระจายได้ง่ายเมื่อแห้ง และจะแฉะเป็นเลนเมื่ออิมตัวด้วยไอน้ำ แต่ถ้าผสมน้ำในอัตราส่วนที่เหมาะสม และได้รับการบดอัดที่เพียงพอแล้วเถ้าลอยจะเกาะตัวเป็นก้อนแข็ง และมีกำลังอัด (unconfined compressive strength) สูง

การจัดรูปของเถ้าถ่านหินระหว่างส่วนของเถ้าลอยกับเถ้าหนักจะขึ้นอยู่กับ ชนิดของเตาเผา ชนิดของถ่านหิน อุณหภูมิของการหลอมเถ้า และชนิดของหม้อต้ม เตาเผาเป็นปัจจัยแรกที่

สำคัญในการเกิดการแยกส่วนของเถ้าลอย และเถ้าหนัก เช่น เตาเผาชนิดสโตเกอร์ (stoker) จะมีการปล่อยเถ้าลอยออกมาน้อยที่สุด

สรุปสมบัติเชิงวิศวกรรมของเถ้าลอยโดยทั่วไป

Specific Gravity	1.90-2.69
Specific Surface Area (cm ² /g)	1220-8100
Optimum Water Content (% , standard compaction test)	18-45
Maximum Dry Unit Weight (kN/m ³)	9-16

ในหน่วยไซโคลนคุณสมบัติของเครื่องจะสูงกว่าจุดหลอมเหลวของเถ้า ประมาณร้อยละ 80-85 ของเถ้าที่จะเกิดการหลอม และรวมตัวกันเกิดเป็นสแลก ส่วนหนึ่งของเถ้าลอยปริมาณไม่มากที่เกิดจากหน่วยไซโคลนจะมีลักษณะเป็นอนุภาคละเอียด (เล็กกว่า 10 ไมครอน) ในหน่วยพัลเวอไรซ์ (pulverization unit) มีเถ้าลอยเกิดขึ้นร้อยละ 65-80 และเกิดเถ้าหนักร้อยละ 20-35 สำหรับคุณสมบัติการหลอมของเถ้าเป็นปัจจัยที่สำคัญอีกอย่างหนึ่ง เถ้าที่มีคุณสมบัติการหลอมต่ำมีแนวโน้มที่จะหลอมในหม้อต้มไอน้ำ และสะสมตัวออกมาในรูปของเถ้าหนักนั่นคือหม้อต้มไอน้ำที่กั้นเปียกจะก่อให้เกิดเถ้าหนักมากกว่าหม้อต้มไอน้ำที่กั้นแห้ง

2.1.5 อุปกรณ์ดักเก็บเถ้าลอยถ่านหิน

1. เครื่องตกตะกอนไฟฟ้าสถิต (electrostatics precipitators) วิธีการควบคุมนี้ใช้ในโรงผลิตกระแสไฟฟ้าส่วนใหญ่ซึ่งประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า 2 ขั้วระหว่างแก๊สที่ได้จากการเผาไหม้ผ่านอนุภาคของเถ้าลอยจะได้รับประจุไฟฟ้าลบ และจะถูกดึงดูดให้เกาะบนขั้วบวก ในทางปฏิบัติเครื่องนี้จะต้องทำความสะอาดอย่างต่อเนื่องโดยการเคาะเพื่อไล่อนุภาคที่ดักเก็บได้

สำหรับการเก็บเถ้าลอย เครื่องมือดักเก็บควรมีประสิทธิภาพมากกว่าร้อยละ 99 เนื่องจากคุณภาพของถ่านหินที่ใช้ในโรงไฟฟ้าจะมีคุณภาพแย่งลงเพราะมีปริมาณเถ้ามากขึ้น และเถ้านี้จะมีส่วนประกอบเปลี่ยนแปลงตลอดเวลา เพราะฉะนั้นความสามารถในการทำงานของเครื่องตกตะกอนจะต้องเหมาะสมกับเถ้าลอยที่ถูกดักเก็บ เช่น มีความต้านทานไฟฟ้า แต่สมบัติเหล่านี้จะเปลี่ยนแปลงไปเมื่อถ่านหินที่ใช้ หรือการทำงานของหม้อไอน้ำมีการเปลี่ยนแปลง

2. ถุงกรอง (baghouse) ถุงนี้จะทำจากผ้าที่สามารถดักจับอนุภาคเถ้าลอยได้ ซึ่งถุงนี้มักจะใช้หลายถุงในโครงสร้างหนึ่งจึงเรียกว่า baghouse ถุงนี้จะมีประสิทธิภาพดีพอๆ กับเครื่องตกตะกอน และถูกนำไปใช้ในโรงผลิตกระแสไฟฟ้าบางแห่ง

3. ไชโคลน (cyclone collector) เครื่องไชโคลนจะทำงานโดยการหมุนวนอย่างปั่นป่วนของแก๊สจนทำให้เกิดแรงหนีศูนย์กลาง ซึ่งจะทำให้เกิดการแยกของอนุภาคเถ้าลอยที่หนักออกจากแก๊ส เครื่องไชโคลนควรมีประสิทธิภาพร้อยละ 70-85 เมื่อใช้กับหม้อไอน้ำที่ใช้ถ่านหินบดเป็นเชื้อเพลิง เครื่องไชโคลนไฟบอยเลอร์ (cyclone-fired boiler) จะทำให้เกิดเถ้าที่มีขนาดเล็กจำนวนมากกว่าหน่วยที่ใช้ถ่านหินบดเป็นเชื้อเพลิง ดังนั้นเครื่องไชโคลนจะมีประสิทธิภาพน้อยกว่าเครื่องไชโคลนไฟบอยเลอร์

2.1.6 ประโยชน์ของเถ้าลอยถ่านหิน [3,4]

1. การใช้เถ้าลอยเป็นวัสดุถม (Fill Material)

เมื่อผสมน้ำให้เข้ากับเถ้าลอยในอัตราส่วนที่เหมาะสม และทำการบดอัดอย่างดีแล้ว เถ้าลอยจะเป็นวัสดุถมที่มีความสามารถรับน้ำหนักได้สูงและเกิดการยุบตัวน้อย ค่าสัดส่วนของน้ำหนักสูงสุดที่เถ้าลอยสามารถรับได้ในการบดอัดเถ้าลอยในห้องปฏิบัติการ โดยวิธีบดอัดมาตรฐาน (standard compaction) จะอยู่ในช่วงร้อยละ 18-45 และค่าความหนาแน่นสูงสุด (maximum dry unit weight) จะอยู่ในช่วง 9-16 kN/m³ แต่ในสนามเป็นการยากที่จะบดอัดเถ้าลอยให้ได้ความหนาแน่นสูงสุด โดยปรกติมักจะกำหนดให้บดอัดได้ที่มีความหนาแน่นไม่ต่ำกว่าร้อยละ 90 ของความหนาแน่นสูงสุด

กำลังอัด (unconfined compressive strength) ของเถ้าลอยนอกจากจะขึ้นอยู่กับความหนาแน่นจากการบดอัดแล้วยังขึ้นอยู่กับองค์ประกอบทางเคมีด้วย เถ้าลอยที่ได้จากการบดอัดแล้วจะมีน้ำหนักเบา และมีกำลังอัดสูงเมื่อเทียบกับดินซึ่งมักจะใช้เป็นวัสดุถมโดยทั่วไป ดังนั้น ความนิยมในการนำเอาเถ้าลอยไปใช้เป็นวัสดุถมในพื้นที่ที่เป็นชั้นดินอ่อนเนื่องจากข้อได้เปรียบสองประการคือ น้ำหนักที่เบาจะช่วยลดการทรุดตัวที่เกิดขึ้นในชั้นดินอ่อน และการทรุดตัวที่เกิดขึ้นในชั้นเถ้าลอยเองจะน้อยมากเพราะมีกำลังอัดสูง

2. การใช้เถ้าลอยเป็นวัสดุในโครงสร้างของถนน

ส่วนของถนนที่นิยมใช้เถ้าลอยเป็นวัสดุ คือ ชั้นรองพื้นทาง (sub-base) และชั้นพื้นทาง (base) แม้ว่าเถ้าลอยที่บดอัดแล้วจะมีกำลังค่อนข้างสูงแต่ยังคงมีสมบัติบางอย่างที่ไม่เหมาะสมในการนำไปใช้งานโครงสร้างของถนนโดยลำพัง แต่จะสามารถนำไปใช้ได้เมื่อผสมด้วยปูนซีเมนต์หรือปูนขาว บางครั้งอาจใช้เป็นสารสำหรับปรับปรุงสมบัติของดินให้เหมือนกับปูนซีเมนต์ หรือปูนขาวก็ได้

- การปรับปรุงสมบัติของเถ้าลอยด้วยปูนซีเมนต์ ในกรณีนี้เถ้าลอยจะทำหน้าที่เหมือนชอยแอกกรีเกต (soil aggregate) โดยมีซีเมนต์เป็นสารเชื่อมประสาน (cementitious material) กำลังอัดของส่วนผสมขึ้นอยู่กับสมบัติของเถ้าลอย ปริมาณซีเมนต์ที่ผสมเพิ่ม ความหนาแน่นจาก

การบดอัด และประสิทธิภาพในการผสมปูนซีเมนต์เข้ากับเถ้าลอย ในการออกแบบส่วนผสมมักใช้กำลังอัด (unconfined compressive strength) เป็นเกณฑ์กำหนด ในประเทศอังกฤษใช้กำลังอัด 2.8 MN/m^2 ที่อายุ 7 วัน เป็นเกณฑ์ทั่วไปสำหรับการปรับปรุงสมบัติของแอสฟัลต์ต่างๆ ด้วยปูนซีเมนต์ พบว่าสำหรับเถ้าลอยต้องใช้ปูนซีเมนต์ผสมประมาณร้อยละ 5-15

- การปรับปรุงสมบัติเถ้าลอยด้วยปูนขาว การผสมปูนขาว (lime) ในเถ้าลอยจะช่วยให้กำลังอัดของเถ้าลอยเพิ่มขึ้น แต่สาเหตุการเพิ่มกำลังอัดนั้นต่างจากการผสมปูนซีเมนต์คือ ในกรณีของปูนซีเมนต์นั้นจะมีสารเชื่อมประสานเกิดขึ้นโดยปฏิกิริยาทางเคมีระหว่างองค์ประกอบของซีเมนต์เอง ส่วนในกรณีของปูนขาวสารเชื่อมประสานจะเกิดจากปฏิกิริยาปอซโซลานิก (puzzolanic reaction) ระหว่างปูนขาวกับซิลิกาในเถ้าลอย ในเกณฑ์กำลังอัดที่ใกล้เคียงกันมักจะใช้ปูนขาวผสมเพิ่มในปริมาณที่มากกว่าปูนซีเมนต์

- การใช้เถ้าลอยในการปรับปรุงสมบัติของดิน ในกรณีนี้เถ้าลอยจะทำหน้าที่เป็นสารเชื่อมประสานช่วยให้กำลังอัดของซอแยกกรีตเพิ่มขึ้น โดยส่วนใหญ่พบว่าจะต้องใช้ปูนขาวผสมกับเถ้าลอยในการใช้เป็นสารปรับปรุงสมบัติ ทั้งนี้เพื่อให้มีปฏิกิริยาปอซโซลานิกสร้างสารเชื่อมประสานได้มากขึ้น ซอแยกกรีตที่สามารถปรับปรุงสมบัติได้ดีโดยใช้เถ้าลอยผสมปูนขาวได้แก่พวกทรายที่มีมวลละเอียดน้อย

- การใช้เถ้าลอยเป็นส่วนผสมของแอสฟัลติกคอนกรีต (asphaltic concrete) แอสฟัลติกคอนกรีต คือ ส่วนผสมระหว่างหินย่อย และยางแอสฟัลต์ ซึ่งมักใช้ปูนวิถน ในการออกแบบส่วนผสมจะต้องใช้หินย่อยที่มีขนาดละเอียดดี และมีมวลละเอียดที่เรียกว่า “ฟิลเลอร์ (filler)” ผสมอยู่ด้วยเพื่อแทรกภายในช่องว่างระหว่างเม็ดหินย่อยเพื่อเป็นการช่วยลดปริมาณยางแอสฟัลต์ที่ต้องใช้ และทำให้ส่วนผสมมีความหนาแน่นสูงเมื่อได้รับการบดอัด ที่นิยมใช้กันในปัจจุบันคือฝุ่นที่เกิดจากการไหมหินปูน (lime stone dust) ผลงานวิจัยในหลายประเทศได้แสดงให้เห็นว่าสามารถใช้เถ้าลอยเป็นฟิลเลอร์แทนหินปูนได้

3. การใช้เถ้าลอยในงานคอนกรีต สามารถทำได้ 3 ลักษณะดังนี้คือ

- ใช้เป็นสารเพิ่ม (admixture) ในส่วนผสมคอนกรีต
- ใช้เป็นส่วนผสมปูนซีเมนต์ก่อนนำไปใช้ในงานคอนกรีต
- ใช้เป็นส่วนหนึ่งของวัตถุดิบในการผลิตปูนซีเมนต์

การใช้เถ้าลอยเป็นสารเพิ่มในส่วนผสมคอนกรีต ในกรณีนี้จุดประสงค์หลักคือ ลดปริมาณปูนซีเมนต์ในส่วนผสมของคอนกรีตลง เถ้าลอยจะทำหน้าที่เป็นสารเชื่อมประสานแทนปูนซีเมนต์ในส่วนที่ลดไปได้ ซึ่งคอนกรีตที่ใช้เถ้าลอยเป็นส่วนผสมเพิ่มจะมีสมบัติพิเศษดังนี้ คือ

- ข้อดี - มีสภาพการใช้งาน (workability) ดี
- มีความต้านทานต่อการแยกกลุ่ม (segregation) ดี

- มีค่าความซึมได้ของน้ำ (permeability) ดี
- มีความต้านทานต่อการกัดกร่อนของซัลเฟต (sulfate resistance) ดี
- เกิดปฏิกิริยาไฮเดรชัน (hydration) ช้าทำให้ปริมาณความร้อนที่ระบายออก ในขณะที่คอนกรีตแข็งตัวมีค่าน้อย ซึ่งเป็นข้อได้เปรียบในกรณีการเทคอนกรีต

- ข้อเสีย - อัตราการเพิ่มของกำลังอัดช้า
- สมบัติของเถ้าลอยแปรปรวนไม่แน่นอน ทำให้การควบคุมคุณภาพทำได้ยาก

การใช้เถ้าลอยเป็นวัสดุเติมในการผลิตซีเมนต์ [4]

เนื่องด้วยเถ้าลอยมีซิลิกาและอะลูมินาเป็นองค์ประกอบหลักเหมือนกับในปูนซีเมนต์ด้วย จึงสามารถนำเถ้าลอยนี้ไปใช้เป็นวัสดุเติมในการผลิตซีเมนต์ได้

ไม่เฉพาะแต่งานคอนกรีตเท่านั้นที่สามารถใช้เถ้าลอยมาผสมทดแทนในบางส่วนของปูนซีเมนต์ได้ งานเกือบทุกประเภทที่ใช้ปูนซีเมนต์เป็นส่วนประกอบก็สามารถนำเถ้าลอยไปใช้ด้วยได้เช่นเดียวกัน ตัวอย่างเช่น การผลิตคอนกรีตบล็อก การใช้ในการผลิตซีเมนต์กราวนด์ (cement grouting) เป็นต้น การนำไปใช้อีกอย่างหนึ่งที่แตกต่างไปจากแนวทางที่กล่าวมาในข้างต้นคือ ใช้ทำมวลรวมเบา (light weight aggregate) ในกรณีนี้เถ้าลอยถูกนำไปเผาที่อุณหภูมิสูงถึง 1,000-1,200 °C ซึ่งจะทำให้เม็ดเถ้าลอยเกาะตัวเป็นก้อนที่แข็งมาก และสามารถใช้เป็นมวลรวมแทนหินย่อยได้ มวลรวมนี้เบาว่าหินย่อยธรรมดาเป็นข้อได้เปรียบเมื่อใช้เป็นมวลรวมในคอนกรีตสำหรับงานอาคาร

2.1.7 เถ้าลอยจากโรงจักรไฟฟ้าแม่เมาะ [1,2,3,4]

ถ่านหินที่ใช้ในโรงจักรไฟฟ้าแม่เมาะเป็นถ่านหินลิกไนต์ที่มีคุณภาพค่อนข้างต่ำ เมื่อเปรียบเทียบกับถ่านหินที่ใช้กันส่วนใหญ่ในต่างประเทศ ทำให้เถ้าลอยที่เกิดขึ้นมีองค์ประกอบที่แตกต่างจากประเทศอื่นๆ ด้วย ซึ่งจากการวิเคราะห์พบว่ามีองค์ประกอบทางเคมีดังแสดงไว้ในตารางที่ 2.1 และ ตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.1 สมบัติทางกายภาพของถ้ำลอยโรงจักรไฟฟ้าแม่เมาะ [1]

สมบัติทางกายภาพ	ปีพุทธศักราช	
	2534	2535
ความถ่วงจำเพาะ	1.99	2.51
พื้นที่ผิวจำเพาะ (m ² /kg)	270.6	295.7
ร้อยละสารที่หายไปในการเผาไหม้	0.64	0.69
ความหนาแน่น (kg/m ³)	1261.2	1268.1

ตารางที่ 2.2 องค์ประกอบทางเคมีของถ้ำลอยถ่านหินแหล่งต่างๆ [5]

ร้อยละ ส่วนประกอบทาง เคมีเฉลี่ย	แหล่งถ้ำลอยถ่านหิน		
	แม่เมาะ ประเทศไทย	Compostilla ประเทศ สเปน	Teruel ประเทศ สเปน
SiO ₂	42.7	49.8	47.2
Al ₂ O ₃	24.6	26.1	25.6
Fe ₂ O ₃	9.5	8.4	16.6
CaO	13.1	2.7	5.6
MgO	2.2	2.4	1.2
SO ₃	3.0	0.3	0.6
Na ₂ O	1.2	0.8	0.2
K ₂ O	2.7	4.3	1.6
TiO ₂	0.3	1.0	0.8

จะเห็นได้ว่าเถ้าลอยโรงไฟฟ้าแม่เมาะมีสมบัติบางประการที่แตกต่างจากเถ้าลอยที่เกิดขึ้นโดยทั่วไปในต่างประเทศ คือ

1. ปริมาณซิลิกาและอะลูมินาของเถ้าลอยแม่เมาะนั้นค่อนข้างต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับของต่างประเทศ

2. ปริมาณปูนขาว (CaO) ของเถ้าลอยแม่เมาะนั้นสูงมากเมื่อเทียบกับของต่างประเทศ

3. ปริมาณซัลเฟต (SO_4^{2-}) ในเถ้าลอยแม่เมาะสูงกว่าของต่างประเทศ

ซิลิกาและอะลูมินานั้นเป็นองค์ประกอบสำคัญในการเกิดปฏิกิริยาปฏิกิริยาปฏิกิริยาซิลานิก การที่เถ้าลอยแม่เมาะมีส่วนประกอบส่วนนี้น้อยกว่าปรกติจึงเป็นสาเหตุทำให้ไม่สามารถใช้ผสมกับซีเมนต์ได้มากนักในการนำไปใช้ในงานคอนกรีตเพราะจะทำให้กำลังอัดลดลง

มาตรฐาน ASTM กำหนดไม่ให้มีปริมาณซัลเฟตเกินร้อยละ 5 ในส่วนผสมคอนกรีต โดยทั่วไป เพราะซัลเฟตในปริมาณมากจะทำให้คอนกรีตหดและขยายตัวได้มากเมื่อมีการเปลี่ยนแปลงความชื้นในคอนกรีตซึ่งอาจเป็นสาเหตุให้เกิดรอยร้าวจากการหดตัว (shrinkage crack) ได้ จะเห็นว่าเถ้าลอยแม่เมาะมีปริมาณซัลเฟตสูงมาก ดังนั้นก่อนที่จะมีการนำไปใช้ในงานคอนกรีตอย่างจริงจังจำเป็นต้องการศึกษาถึงอิทธิพลของซัลเฟตนี้ให้แน่ชัดเสียก่อน

สำหรับเถ้าลอยโดยทั่วไปเมื่อใช้เป็นสารปรับปรุงสมบัติ (stabilizer) สำหรับชอยแอกกรีเกต มักจะต้องใช้ร่วมกับปูนซีเมนต์และปูนขาวเพราะ โดยลำพังเถ้าลอยจะมีปฏิกิริยาปฏิกิริยาซิลานิกเกิดขึ้นน้อย แต่จะเห็นได้ว่าเถ้าลอยแม่เมาะมีปูนขาวเป็นส่วนประกอบในอัตราค่อนข้างสูง ดังนั้นอาจจะไม่จำเป็นต้องใช้ร่วมกับปูนขาวหรือปูนซีเมนต์อีก จากการศึกษากำลังอัดของดินทรายปนซิลต์ (silty sand) เมื่อผสมกับเถ้าลอย และปูนขาวแล้วบดอัดให้แน่นพบว่า ตัวอย่างที่ผสมด้วยเถ้าลอยร้อยละ 27 และปูนขาวร้อยละ 3 ให้กำลังอัดเฉลี่ย 9181 MN/m^2 ตัวอย่างที่ผสมด้วยเถ้าลอยร้อยละ 27 อย่างเดียวให้กำลังอัดเฉลี่ย $9,913 \text{ MN/m}^2$ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าการเพิ่มปูนขาวร้อยละ 3 ไม่ได้ช่วยให้กำลังอัดเพิ่มขึ้นเลย ในทางตรงกันข้ามกลับทำให้กำลังอัดลดลง

ด้วยเหตุผลข้างต้นเถ้าลอยแม่เมาะเมื่อมีการบดอัดแล้วปล่อยให้ทิ้งไว้จะมีกำลังอัดเพิ่มขึ้นได้ด้วยตัวเอง จึงสามารถนำไปใช้ในชั้นรองพื้นทางของถนนได้โดยไม่ต้องใช้ปูนขาวหรือปูนซีเมนต์เป็นสารผสมเพิ่ม

การใช้ประโยชน์เถ้าลอยแม่เมาะที่น่าจะเป็นไปได้มากที่สุดในปัจจุบัน คือ ใช้เป็นสารปรับปรุงสมบัติชอยแอกกรีเกตให้แข็งแรงพอที่จะใช้แทนหินคลุกในชั้นพื้นทางของถนนลาดยาง วิธีการใช้สามารถใช้หลักการเดียวกับการใช้ปูนซีเมนต์ในการปรับปรุงสมบัติดินลูกรัง สำหรับการนำไปใช้ในงานคอนกรีตนั้นเถ้าลอยแม่เมาะมีสมบัติบางอย่างที่ไม่ได้มาตรฐาน ASTM จึงอาจทำให้เกิดปัญหาเกี่ยวกับการควบคุมคุณภาพของคอนกรีต

2.2 ซีโอไลต์ (Zeolite) [5,6,7]

2.2.1 ประวัติซีโอไลต์

คำว่า “ซีโอไลต์” มาจากภาษากรีกสองคำ แปลว่า หินเดือด (boiling stone) เนื่องจากเมื่อให้ความร้อนแก่ผลึกแล้วจะเกิดฟอง และไอน้ำออกมาจากก้อนผลึก แร่กลุ่มนี้ประกอบไปด้วยอะลูมิโนซิลิเกตของแอลคาไล หรือแอลคาไลเอิร์ทที่มีน้ำอยู่ในโครงผลึก ซีโอไลต์ที่ค้นพบขณะนั้นคือ Stibite

A.Damour (1840) ได้ค้นพบว่าเมื่อผลึกซีโอไลต์ที่มีน้ำในโครงผลึก (hydrated zeolites) จะสูญเสียน้ำจากการดีไฮเดรชัน (dehydration) แล้วจะทำให้ได้ซีโอไลต์ที่มีโครงสร้างเป็นรูพรุนคล้ายฟองน้ำ (spongy framework) ซึ่งสามารถดูดซับแอลกอฮอล์ เบนซีน คลอโรฟอร์ม คาร์บอนไดออกไซด์ และปรอทได้

H.S. Thomson (1845) ได้ทำการทดลองแล้วพบว่าดินสามารถดูดซับเกลือแอมโมเนียได้ เมื่อเทสารละลายของเกลือแอมโมเนียผ่านลงไปบนดิน และเมื่อทำการกรองจะได้สารละลายของแคลเซียมผ่านลงมา ส่วนเกลือแอมโมเนียจะถูกดินดูดซับเอาไว้ ต่อมา J.T. Way ได้แสดงให้เห็นว่าซิลิเกตที่มีน้ำในผลึกในดินนี้เป็นตัวทำให้เกิดปรากฏการณ์ดังกล่าวขึ้น

F. Grandjean (1909) ได้ทำการทดลองการดูดซับแก๊สของซีโอไลต์ชนิดหนึ่ง คือ chabazite พบว่าสามารถดูดซับแก๊สแอมโมเนีย อากาศ ไฮโดรเจน ไอโอดีน คาร์บอนไดออกไซด์ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ และโบรมีนที่อุณหภูมิสูงได้แม้แต่ไอของปรอทก็อาจถูกดูดซับได้

Weigel และ Steinhof (1925) ค้นพบว่าซีโอไลต์มีสมบัติในการเลือกดูดซับสารอินทรีย์โมเลกุลเล็กๆ และปล่อยสารอินทรีย์โมเลกุลใหญ่ๆ ออกมา ซึ่งปรากฏการณ์นี้สามารถอธิบายได้โดย Mcbain ในปี ค.ศ. 1932 โดยปรากฏการณ์ดังกล่าวเรียกว่า “Molecular sieving”

Dent Smith (1933) ได้ตรวจสอบโครงสร้างของซีโอไลต์ chabazite

Union Carbide Corporation (1948) ได้ทำการวิจัยเกี่ยวกับซีโอไลต์ซึ่งเป็นอุตสาหกรรมแรกและได้ทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์เอขึ้นมาโดย Reed และ Breck (1956)

ปี 1956 มีรายงานเกี่ยวกับโครงสร้างที่เป็นรูปทรงเหลี่ยมลูกบาศก์ของ faujasite ซึ่งเกิดในธรรมชาติ และซีโอไลต์เอที่สังเคราะห์ขึ้น

ในยุคแรกการสังเคราะห์ซีโอไลต์จะทำภายใต้ภาวะที่ใช้ความดันและอุณหภูมิสูง ซึ่งจะทำให้ได้ซีโอไลต์ชนิดเดียวกันกับที่พบในหินบะซอลต์ ต่อมา Milton และคณะทำงาน (1959) ของบริษัท Union Carbide ได้พัฒนาเทคนิคใหม่ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ที่อุณหภูมิต่ำโดยใช้สารที่มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมีสูงทำปฏิกิริยาในภาชนะปิด หรือระบบปิด ซึ่งกระบวนการและเทคนิคนี้ได้ถูกพัฒนาขยายออกไปมากขึ้นเพื่อใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์

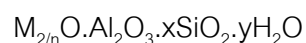
เป็นที่น่าสังเกตว่าตั้งแต่ปี 1948 จนถึงปี 1972 นั้นพบว่ามีผลงานวิจัยเกี่ยวกับด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีของซีโอไลต์เกิดขึ้นกว่า 7,000 เรื่อง นอกจากนี้ยังมีเอกสารสิทธิบัตรอีกกว่า 2,000 ฉบับ ซึ่งแสดงให้เห็นถึงความสำคัญของซีโอไลต์ในการนำไปใช้ประโยชน์ในเชิงอุตสาหกรรมด้านต่างๆ นอกจากนี้มีรายงานว่าการสังเคราะห์ซีโอไลต์ทำได้ตั้งแต่ปี 1862 แต่ Breck (1862) ได้ให้ความเห็นว่าสารที่สังเคราะห์ได้ในขณะนั้นไม่สามารถตรวจสอบได้ด้วยเครื่องเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (X-ray diffraction) และสารบางตัวยังไม่สามารถสร้างแบบจำลองที่แน่นอนได้ด้วย ดังนั้นเขาจึงเชื่อว่าการสังเคราะห์ครั้งแรกที่สามารถพิสูจน์ได้ เป็นการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด analcime โดย Barrer (1951)

ปี 1980 ได้มีการค้นพบซีโอไลต์ในธรรมชาติกว่า 40 ชนิด และซีโอไลต์กว่า 100 ชนิดได้ถูกสังเคราะห์ขึ้นมา ในขณะที่ความต้องการใช้ซีโอไลต์สังเคราะห์ในเชิงพาณิชย์มีเพิ่มมากขึ้นแต่ความต้องการใช้ซีโอไลต์ธรรมชาติยังคงมีอยู่อย่างจำกัด กล่าวคือ จะมีการใช้ซีโอไลต์ธรรมชาติก็ต่อเมื่อการใช้ซีโอไลต์สังเคราะห์ในพื้นที่นั้นไม่คุ้มค่าในทางเศรษฐศาสตร์ทั้งในด้านการทดลอง และในด้านอุตสาหกรรม

2.2.2 โครงสร้างและองค์ประกอบทางเคมีของซีโอไลต์

ซีโอไลต์ คือ ผลึกของอะลูมิโนซิลิเกตที่มีน้ำผลึกของโลหะแอลคาไล หรือแอลคาไลเอิร์ทซึ่งโดยมากมักจะเป็นโลหะโซเดียม (Na) โพแทสเซียม (K) แมกนีเซียม (Mg) แคลเซียม (Ca) สตรอนเทียม (Sr) และแบเรียม (Ba) โดยโครงสร้างของซีโอไลต์จะมีลักษณะเป็นโครงร่าง 3 มิติของอะลูมิเนียม-ออกซิเจนเตตระฮีดรอล (AlO_4)⁻ และซิลิกอน-ออกซิเจนเตตระฮีดรอล (SiO_4) ซึ่งประกอบกันเป็นอะลูมิโนซิลิเกตโดยการเชื่อมต่อของออกซิเจนอะตอมแบบไม่สิ้นสุดคือเป็นโคพอลิเมอร์ (copolymer)

สูตรอย่างง่ายของซีโอไลต์ คือ

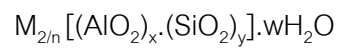


n คือ วาเลนซ์ของแคตไอออน (M) ส่วนมากมีค่าเท่ากับ 1 หรือ 2 ของโลหะแอลคาไล หรือ แอลคาไลเอิร์ท

x คือ จำนวนโมลของ SiO_2 โดยมากจะมีค่ามากกว่า หรือเท่ากับ 2

y คือ จำนวนโมลของน้ำที่อยู่ในช่องว่างของผลึกซีโอไลต์

สูตรแสดงหน่วยเซลล์ของซีโอไลต์

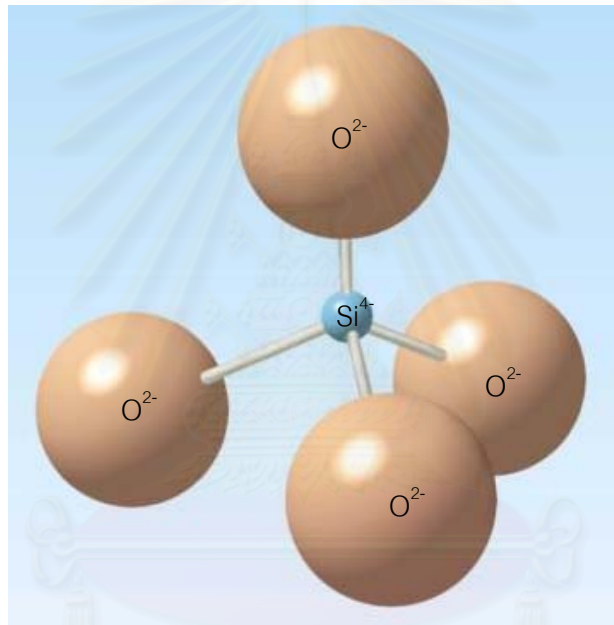


n คือ วาเลนซ์ของไอออนบวก (M)

w คือ จำนวนโมลของน้ำต่อหน่วยเซลล์

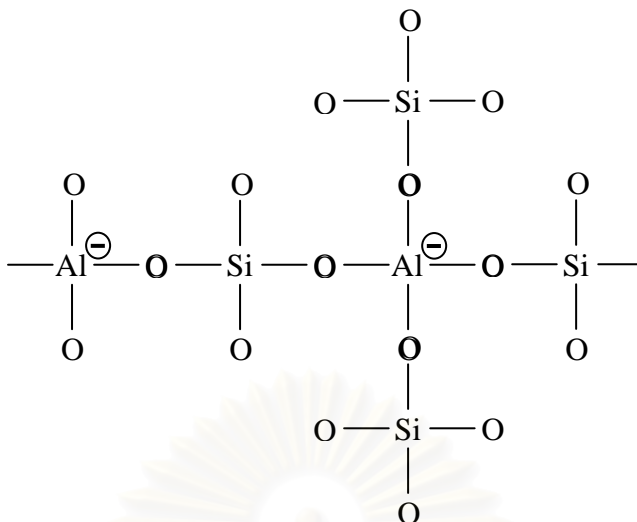
x + y คือ จำนวนรูปทรงเตตระฮีดรอลทั้งหมดของหน่วยเซลล์

y/x มักจะมีค่าตั้งแต่ 1 ถึง 5 โดยขึ้นกับโครงสร้าง



รูปที่ 2.1 รูปทรงเตตระฮีดรอลของออกซิเจนเชื่อมต่อกับซิลิกอน หรือกับอะลูมิเนียมในหน่วยเล็กๆ (sub unit) ของซีโอไลต์ (หน่วยโครงสร้างปฐมภูมิ – primary building unit) [6]

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.2 โครงสร้าง 2 มิติ ของอะลูมิโนซิลิเกต [6]

ซิลิกอน-ออกซิเจนเตตระฮีดรอล (SiO_4) จะมีประจุเป็นลบสี่ และอะลูมิเนียม-ออกซิเจนเตตระฮีดรอล (AlO_4) มีประจุเป็นลบห้า

การเชื่อมต่อกันของซิลิกอน-ออกซิเจนเตตระฮีดรอลกับอะลูมิเนียม-ออกซิเจนเตตระฮีดรอลเป็นโครงร่างตาข่ายนั้นทำให้มีประจุลบเกิดขึ้น เนื่องจาก Al^{3+} เข้าไปแทนที่ Si^{+4} ในโครงสร้าง ซึ่งถูกทำให้สมดุลโดยประจุบวกจากแคตไอออนของโลหะแอลคาไล หรือแอลคาไลเอิร์ท ดังสมการ



M คือ แคตไอออนของโลหะที่มีประจุ +m

x คือ จำนวนอะตอมของอะลูมิเนียม (Al)

n คือ จำนวนโมลของ SiO_2

ซีโอไลต์สามารถเกิดขึ้นได้ 2 วิธี คือ

1. ซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ (mineral zeolites or naturally occurring zeolites) ส่วนมากค้นพบจากการทำเหมืองแร่ ซีโอไลต์จากธรรมชาติเป็นกลุ่มของผลึกอะลูมิโนซิลิเกตของมอนอหรือไดวาเลนต์เบส (mono or divalent bases) อาจมีการสูญเสียน้ำในผลึกบ้างบางส่วน หรือทั้งหมดโดยที่โครงสร้างจะไม่มีเปลี่ยนแปลง ตัวอย่างซีโอไลต์จากธรรมชาติได้แก่ faujasite, erionite, offretite, chabazite, gmelinite, mordenite และ heulandite เป็นต้น

เราสามารถแบ่งชนิดของซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติตาม Hydrological system ได้ดังนี้ คือ

ก. Saline, Alkaline lakes แบ่งออกเป็น 2 ชนิดตามการเปลี่ยนแปลงของผิวโลก คือ arid region และ semiarid region การตกตะกอนในลักษณะนี้จะทำให้เกิดระบบ close resin และควบคุมการเปลี่ยนแปลงของ clastic material และ basin edge สิ่งเหล่านี้เป็นส่วนสำคัญในการควบคุม lake chemistry

ข. Saline, Alkaline soils ภาวะภูมิอากาศเป็นตัวควบคุมการเกิดซีโอไลต์ใน Saline, Alkaline soils การก่อตัวใน arid region และ semiarid region เกิดจากการระเหยของน้ำที่ผิวดินที่เกิดจากโซเดียมคาร์บอเนต และโซเดียมไดคาร์บอเนต โดยน้ำฝนจะไหลซึมผ่านชั้นดิน แล้วจะละลายโซเดียมคาร์บอเนต และโซเดียมไดคาร์บอเนต ทำให้ค่าความเป็นกรด-เบสสูงขึ้น และทำให้เกิดอะลูมิซิลิเกตในพื้นดินขึ้น

ค. Marine Sediments ซีโอไลต์ชนิดนี้เกิดจากตะกอนที่อยู่ในทะเลภายใต้อุณหภูมิต่ำและค่าความเป็นกรด-เบสที่เป็นกลาง

ง. Open Hydrologic Systems ซีโอไลต์ชนิดนี้เกิดจากการเปลี่ยนแปลงของน้ำใต้ดินที่ไหลผ่าน porous pyroclastic ซึ่งทำปฏิกิริยากับ vitric ash

จ. Hydrothermal Systems ซีโอไลต์ชนิดนี้เกิดจากระบบที่มีแอลคาไลกับสารละลายกรดอ่อน การตกตะกอนถูกกำหนดจากปัจจัยของอุณหภูมิ ความสามารถในการเปียกได้ของแร่หิน และลักษณะของของไหลที่ไหลผ่าน ในส่วนที่ตื้นและเย็นที่สุดจะเกิดซีโอไลต์ชนิด mordenite และ clinoptilolite สำหรับในส่วนที่ลึกและร้อนกว่าจะเกิดซีโอไลต์ชนิด analcime และ laumontite

ฉ. Burial Diagenetic Systems ซีโอไลต์ชนิดนี้จะพบอยู่ในตะกอนที่เกิดจากภูเขาไฟ (volcanolastic sediment)

ช. Magmatic Systems เป็นซีโอไลต์ที่ตกผลึกอยู่ระหว่างชั้นของหินแมกมาที่เกิดขึ้นจากอันตรกิริยาของของเหลวกับหินที่อยู่ล้อมรอบซีโอไลต์ ส่วนมากจะพบในหินอัคนี และอาจพบบ้างใน interstitial และ globules

2. ซีโอไลต์ที่เกิดจากการสังเคราะห์ทางเคมี (synthetic zeolites)

ซีโอไลต์สังเคราะห์ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาของออกไซด์ชนิดเบสต่างๆ เช่น Al_2O_3 , SiO_2 , Na_2O และ K_2O ในระบบที่มีน้ำเพื่อให้ได้ซีโอไลต์ที่มีน้ำในผลึก และการสังเคราะห์สามารถทำให้เกิดขึ้นได้ทั้งในลักษณะที่เป็นเจล (gelation) เป็นรูพรุน (porous) และลักษณะที่คล้ายเม็ดทราย (sand-like) ซึ่งเป็นประโยชน์ในการที่จะได้ซีโอไลต์ที่มีองค์ประกอบและโครงสร้างตรงตามวัตถุประสงค์การใช้งาน

ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ขึ้นมีวิธีการเรียกชื่อได้หลายวิธี เช่น วิธีการเรียกชื่อที่คล้ายระบบของ IUPAC โดยเรียกชื่อเป็นสารประกอบเชิงซ้อน 1 หน่วยเซลล์ เช่น

- analcime ($\text{Na}_{16}(\text{AlO}_2)_{16}(\text{SiO}_2)_{32} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$) เรียกว่า โซเดียม-16-อะลูมิเนียม-32-ซิลิเกต-16-น้ำ
- Jadeite ($\text{Na}_4\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}$) เรียกว่า โซเดียม-4-อะลูมิเนียม-8-ซิลิเกต
- Zeolite A ($\text{Na}_{12}(\text{AlO}_2)_{12}(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$) เรียกว่า โซเดียม-12-อะลูมิเนียม-12-ซิลิเกต-27-น้ำ

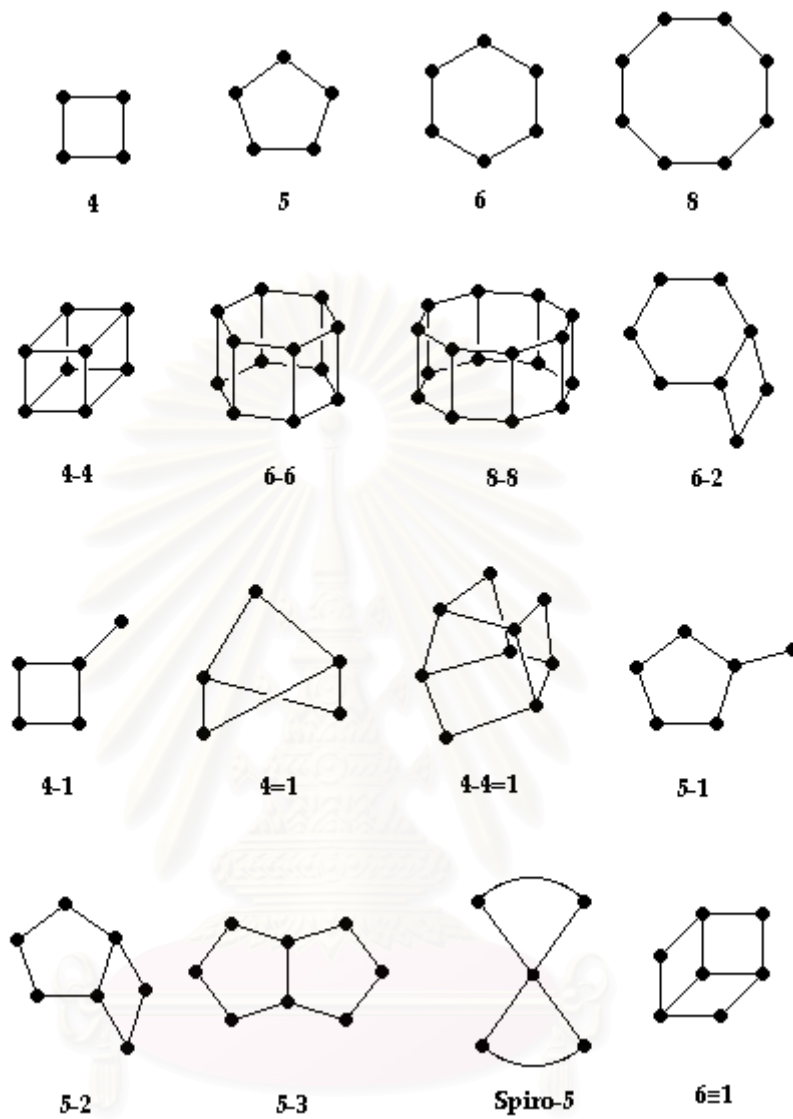
การเรียกชื่อดังกล่าวต้องมีความรู้เกี่ยวกับหน่วยเซลล์ สำหรับวิธีอื่นๆ เช่น การใช้ตัวอักษรหรือกลุ่มตัวอักษร และตัวเลข เป็นต้น ซึ่งวิธีหลังจะเป็นที่นิยมกว่า ซีโอไลต์สังเคราะห์เหมาะสมสำหรับงานวิจัย และมีประโยชน์กับอุตสาหกรรมมากกว่าซีโอไลต์จากธรรมชาติ เนื่องจากโครงสร้างของซีโอไลต์สังเคราะห์เป็นแบบเดียวกันมากกว่าและยังมีความบริสุทธิ์สูงกว่า ซึ่งเป็นสิ่งสำคัญสำหรับงานอุตสาหกรรมที่ต้องการผลิตภัณฑ์ที่มีสมบัติเหมือนกันทุกครั้งโดยเฉพาะสารเจือปนที่อยู่ในซีโอไลต์ธรรมชาติ เช่นปริมาณเหล็กเพียงเล็กน้อยก็สามารถทำให้เกิดความเสียหายในปฏิกิริยาการเร่งแบบวิวิธพันธุ์ (heterogeneous catalysis)

2.2.3 การแบ่งประเภทของซีโอไลต์

1. หน่วยโครงสร้างปฐมภูมิ (primary building units) ซึ่งเป็นหน่วยเล็กๆ ที่มีลักษณะคล้ายกันคือเป็นรูปทรงเตตระฮีดรอลของ AlO_4 และ SiO_4
2. หน่วยโครงสร้างทุติยภูมิ (secondary building units) เกิดจากโครงสร้างปฐมภูมิต่อกันเป็นวงรูปเหลี่ยมต่างๆ เป็นวงเดี่ยว เช่น S_4R , S_6R หรือต่อเป็นวงคู่ เช่น D_4R , D_6R

Breck (1974) แบ่งชนิดของซีโอไลต์ตามโครงสร้างทุติยภูมิ (Secondary Building Units : SBU) ได้ 8 ชนิดในตารางที่ 2.3

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.3 ลักษณะหน่วยโครงสร้างทฤษฎี [7]

สถาบันวิจัยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ตารางที่ 2.3 การแบ่งชนิดของซีโอไลต์ตามโครงสร้างทุติยภูมิ [6]

ชนิด	ลักษณะหน่วยโครงสร้างทุติยภูมิ
1	วงเดี่ยว 4 มุม (single 4-ring, S_4R)
2	วงเดี่ยว 6 มุม (single 6-ring, S_6R)
3	วงเดี่ยว 8 มุม (single 8-ring, S_8R)
4	วงคู่ 4 มุม (double 4-ring, D_4R)
5	วงคู่ 6 มุม (double 6-ring, D_6R)
6	วงเชิงซ้อน 4-1 มุม (complex 4-1, $T_5O_{10} 4-1$)
7	วงเชิงซ้อน 5-1 มุม (complex 5-1, $T_8O_{16} 5-1$)
8	วงเชิงซ้อน 4-1-1 มุม (complex 4-1-1, $T_{10}O_{20} 4-1-1$)

3. หน่วยโครงสร้างรูปทรงหลายหน้า (polyhedral units) เป็นรูปทรงขนาดใหญ่ที่สมมาตรได้จากโครงสร้างปฐมภูมิหลายโครงสร้างต่อกันเป็นทรงที่สลับซับซ้อนยิ่งขึ้น เช่น

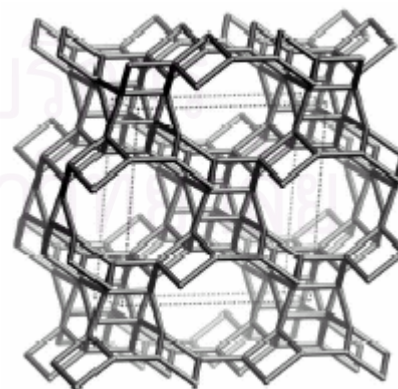
- รูปทรงเหลี่ยมแปดหน้ามุมตัด หรือ β (truncated octahedral type)
- รูปทรงยี่สิบหกหน้า หรือ α (truncate cubooctahedron)
- รูปทรงสิบแปดหน้า หรือ γ (18-hedron)
- รูปทรงสิบเอ็ดหน้า หรือ ϵ (11-hedron)

นอกจากนี้อาจแบ่งซีโอไลต์ตามลักษณะการเชื่อมต่อกันของโครงสร้าง 8 ชนิด ข้างต้นดังนี้

1. Analcite group เกิดจากการเชื่อมต่อกันของ 4-ring กับ 6-ring โดยจะมี 2 รูปแบบ คือ analcite และ laumonite ดังรูปที่ 2.4



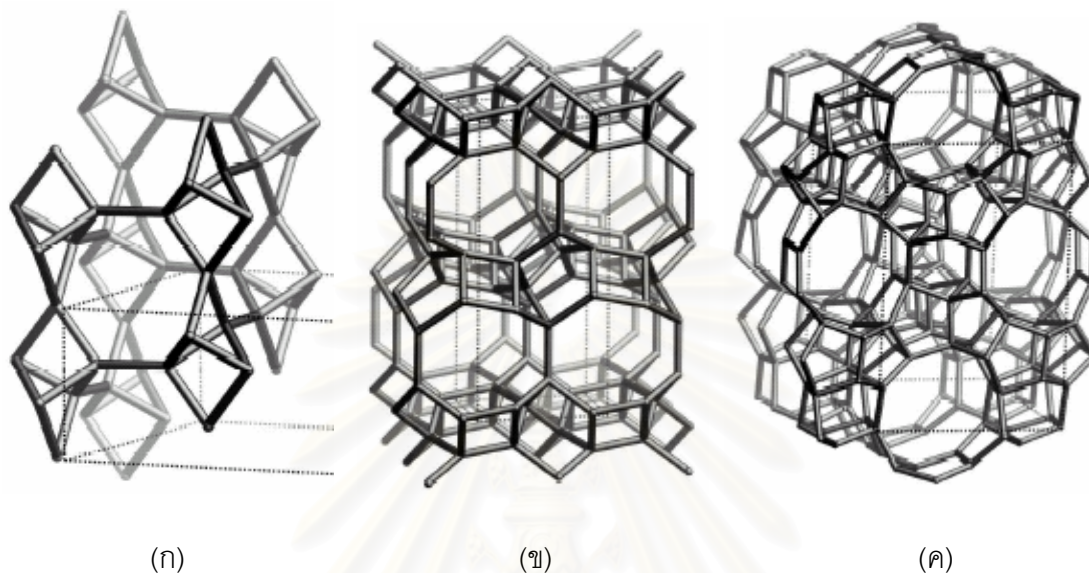
(ก)



(ข)

รูปที่ 2.4 ลักษณะโครงสร้างของ (ก) analcite (ข) laumonite [8]

2. Natrolite group มีลักษณะโครงสร้างเป็นสายโซ่ที่เกิดจากการเชื่อมต่อกันของ 4-ring จำนวน 4 วง โดยการเชื่อมต่อกันจะมี 3 รูปแบบ คือ natrolite, edingtonite และ thosonite ดังรูปที่ 2.5



รูปที่ 2.5 ลักษณะโครงสร้างของ (ก) natrolite (ข) brewsterite (ค) ZSM-5 [8]

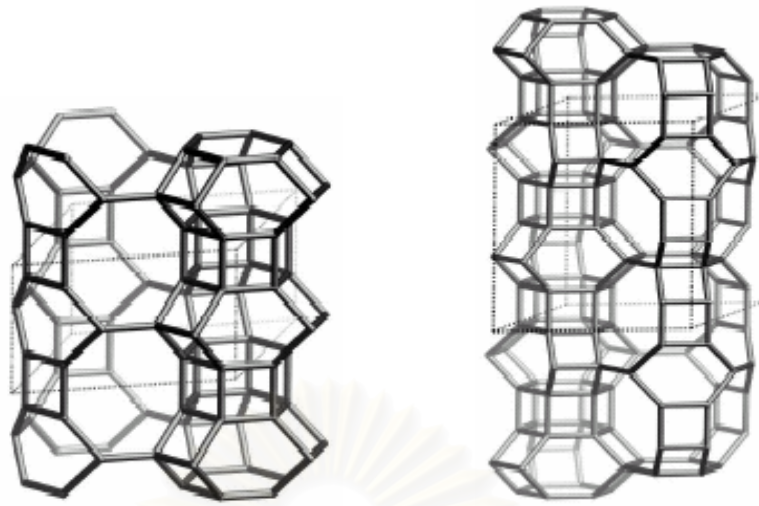
3. Chabazite group โครงสร้างประกอบไปด้วย 6-ring ต่อขนานกัน ซึ่งมีการเชื่อมต่อกันมากมายหลายรูปแบบ เช่น แบบ offretite และ erionite ดังรูปที่ 2.6

4. Phillipsite group โครงสร้างประกอบด้วย 4-ring ที่ต่อขนานกันแบบ U (up) และ D (down) ซึ่งมีอยู่ด้วยกัน 3 รูปแบบ คือ UUDD, UDUD และ UDUU

5. Heulandite group โครงสร้างเกิดจาก 5-ring 4 วงต่อเชื่อมกับ 4-ring 2 วง ซึ่งจะเป็นโครงสร้างกลางของกลุ่ม ถ้าการเชื่อมโยงผ่านโครงสร้างตรงกลางรูปแบบพันธะก็จะเป็นแบบในรูปที่ 2.5 (ข) ซึ่งเมื่อเชื่อมโยงต่อกันจะทำให้เป็นแบบ brewsterite การเชื่อมต่อของบลิคโดยผ่านโครงสร้างกลางในแนวตั้งจะทำให้เกิดโครงสร้างซึ่งเป็นส่วนประกอบของ heulandite และ stilbite ซึ่งโครงสร้างเหล่านี้จะมีโครงสร้างที่เป็น 5-ring ในบางส่วนดังแสดงในรูปที่ 2.7

6. Mordenite group โครงสร้างประกอบด้วย 5-ring 4 วงเชื่อมต่อกันเป็นโครงสร้างกลางของกลุ่มนี้ กลุ่มนี้จะมีทั้งหมด 7 รูปแบบ คือ mordenite, epstilbite (แสดงในรูปที่ 2.8), ferrierite, bikitaite, dachiardite, ZSM-5 และ ZSM-11 (แสดงในรูปที่ 2.9)

7. Faujasite group ซีโอไลต์กลุ่มนี้แบ่งออกเป็น 3 ลักษณะ คือ sodalite, A และ ZK-5 ดังแสดงในรูปที่ 2.10

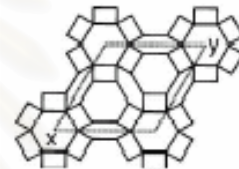


(ก)

(ค)



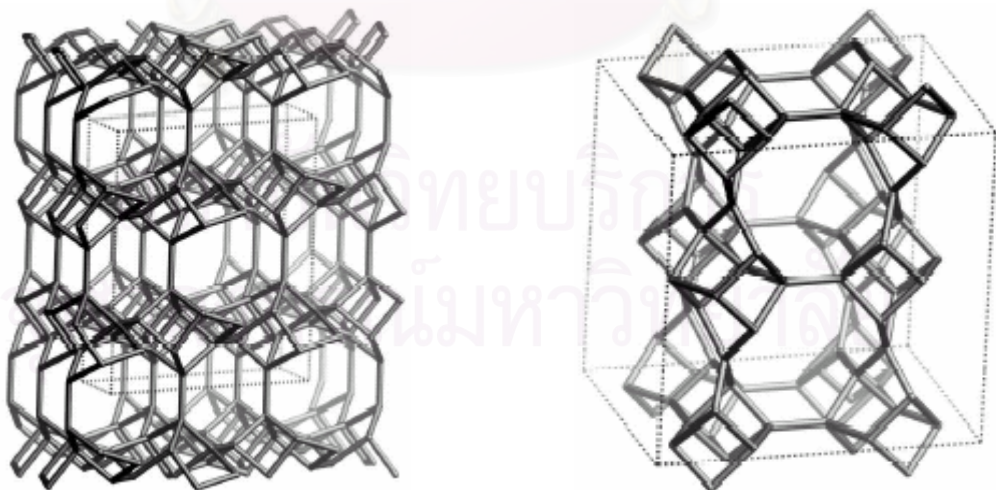
(ข)



(ง)

รูปที่ 2.6 ลักษณะโครงสร้างของ offretite และ erionite [8]

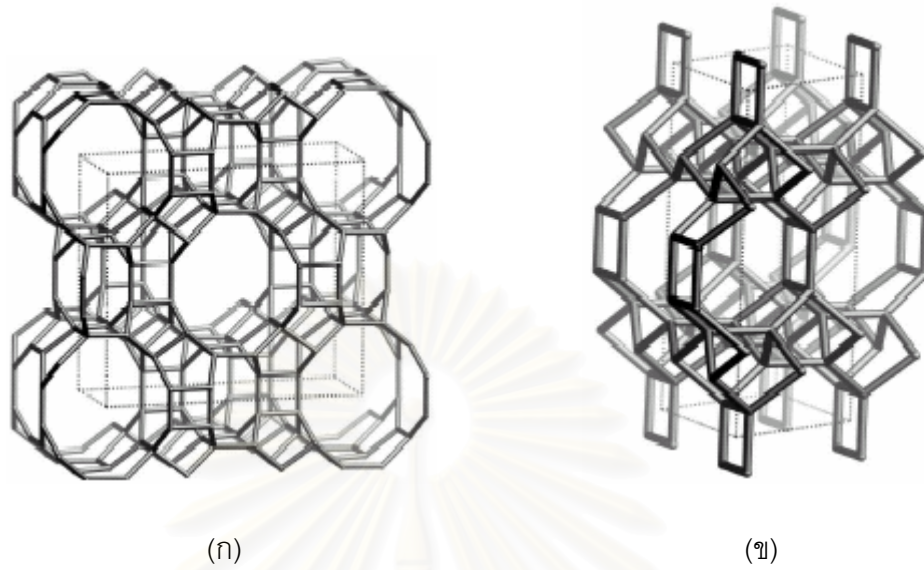
(ก) offretite (ข) c-projection of offretite (ค) erionite (ง) c-projection of erionite



(ก)

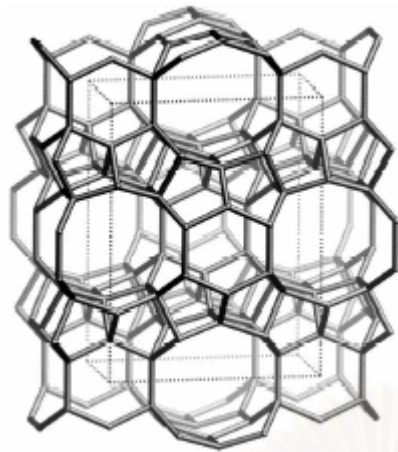
(ข)

รูปที่ 2.7 ลักษณะโครงสร้างของ (ก) heulandite (ข) stilbite [8]



รูปที่ 2.8 ลักษณะโครงสร้างของ (ก) mordenite (ข) epstilbite [8]

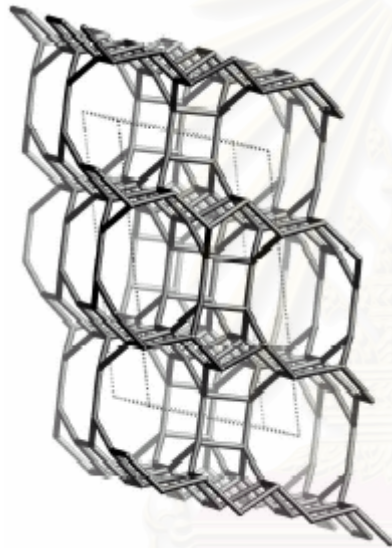
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



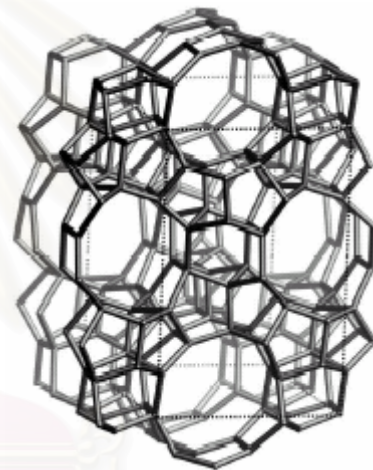
(ก)



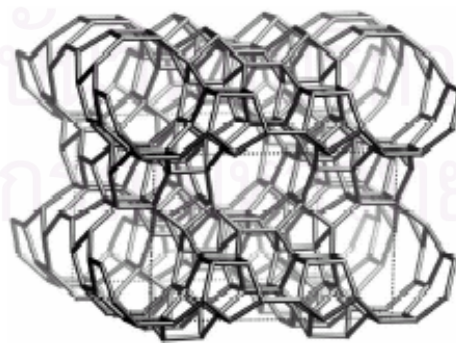
(ข)



(ค)



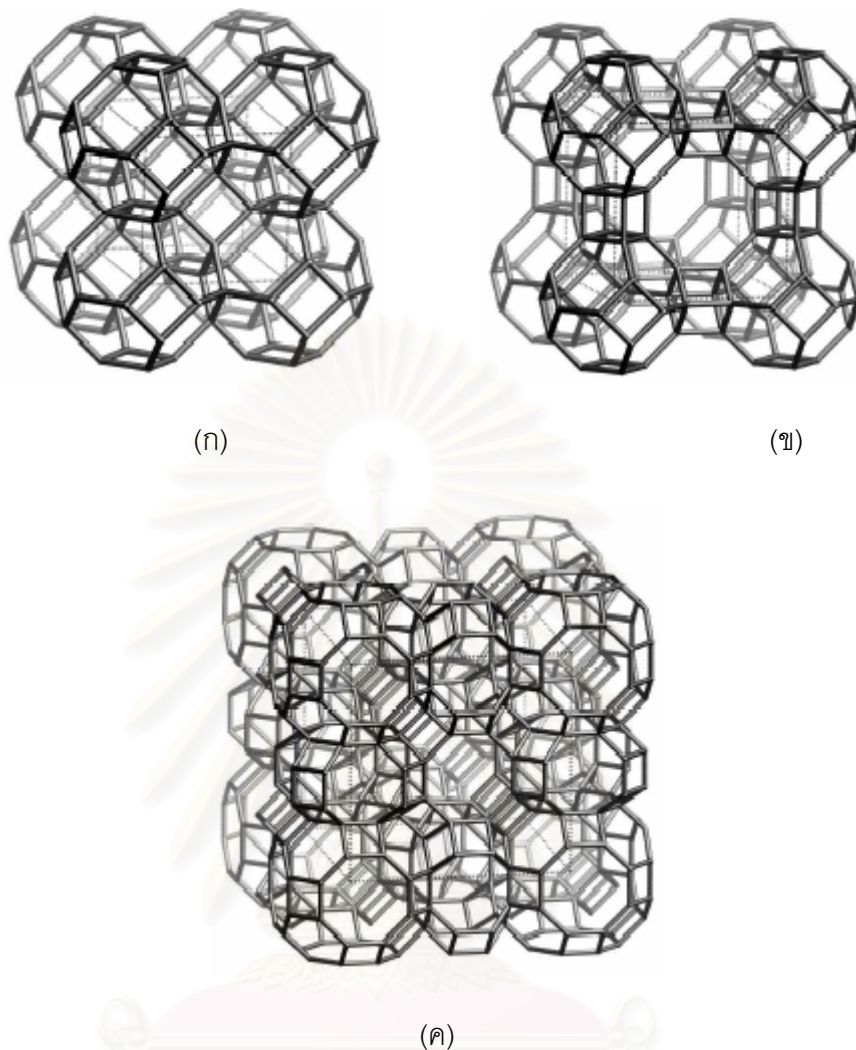
(ง)



(จ)

รูปที่ 2.9 ลักษณะโครงสร้างของ [8]

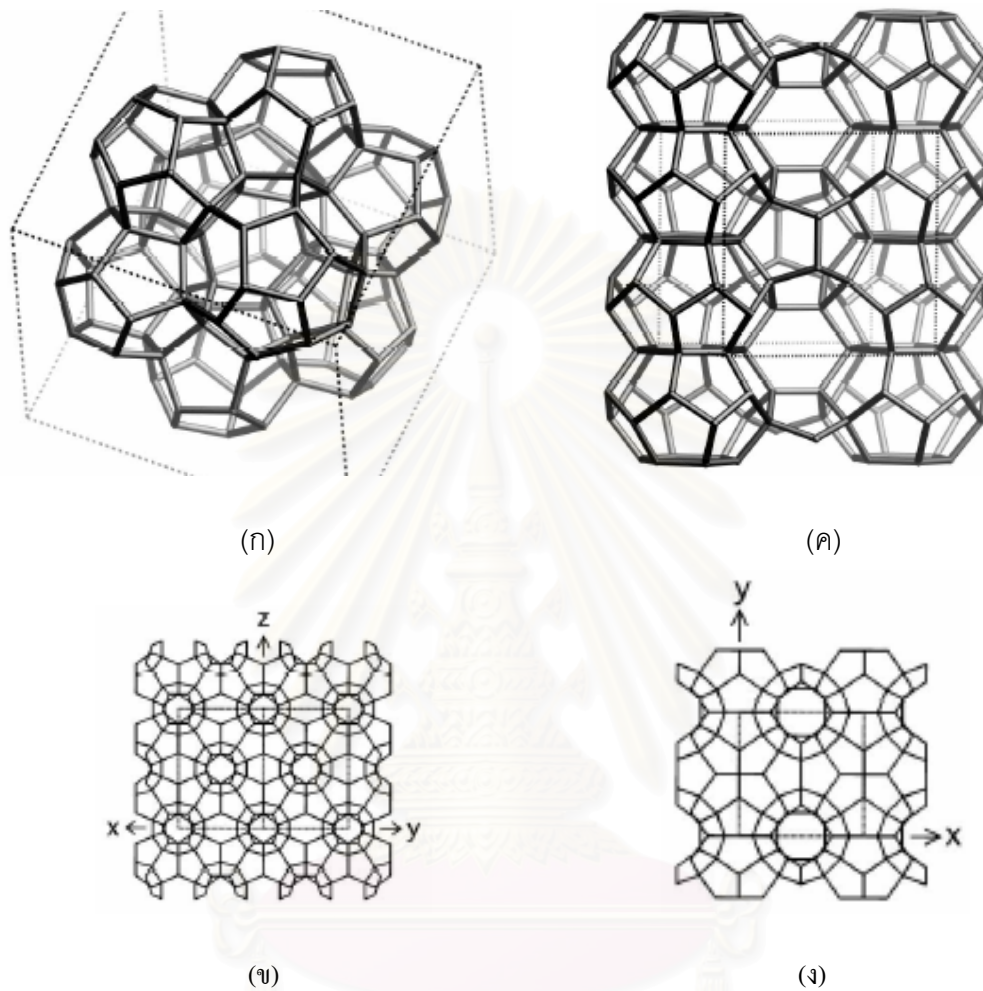
(ก) ferrierite (ข) bikitaite (ค) dachiardite (ง) ZSM-5 (จ) ZSM-11



รูปที่ 2.10 ลักษณะโครงสร้างของ (ก) sodalite (ข) A (ค) ZK-5 [8]

8. Melanophlogite group ในกลุ่มนี้ประกอบไปด้วย ZSM-39 และ melanophlogite ซึ่งแต่ละหน่วยที่ประกอบเป็น ZSM-39 และ melanophlogite (แสดงในรูปที่ 2.11) จะมีหลายรูปแบบ เช่น 12-hedron, 14-hedron, 15-hedron และ 16-hedron

9. Lovdarite group เป็นซีโอไลต์ที่โครงสร้างเกิดจากการเชื่อมต่อกันของ 4-ring และ 8-ring ดังแสดงในรูปที่ 2.12



รูปที่ 2.11 ลักษณะโครงสร้างของ ZSM-39 และ melanophlogite [8]

(ก) ZSM-39 (ข) ZSM-39:c-projection (ค) melanophlogite

(ง) melanophlogit:c-projection

จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 2.12 ลักษณะโครงสร้างของ lovdarite [8]

2.2.4 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ [9,10,11,12]

การสังเคราะห์ซีโอไลต์โดยทั่วไปจะใช้วิธีไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal treatment) และวิธีสังเคราะห์ซิลิเกต (silicate) ในช่วงเวลากว่า 100 ปีที่ผ่านมาการค้นพบวิธีการสังเคราะห์ขึ้นได้หลายวิธีดังแสดงในตารางที่ 2.4 ซึ่งการสังเคราะห์ซีโอไลต์โดยวิธีไฮโดรเทอร์มอลนั้น เราจะทำให้แหล่งของอะลูมินา ซิลิกา และแอลคาไล รวมตัวกันเป็นเจลที่มีลักษณะไม่เป็นสารเนื้อเดียวกัน และจะก่อตัวขึ้นเป็นผลึกอย่างช้าๆ ภายในช่วงเวลาที่เกิดปฏิกิริยา อุณหภูมิการเกิดผลึกจะอยู่ในช่วง 150 องศาเซลเซียส หรือสูงกว่านั้นที่ความดันเท่ากับความดันของไอน้ำอิ่มตัวในขณะนั้น ในบางครั้งอาจเกิดเป็นผลึกซีโอไลต์ได้มากกว่าหนึ่งชนิด

ผลิตภัณฑ์ที่ได้ทำยสุดจะขึ้นอยู่กับความสัมพัทธ์หลายอย่างซึ่งประกอบไปด้วย อัตราส่วนของ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ของสารตั้งต้น อุณหภูมิ ค่าความเป็นกรด-ด่าง ปริมาณน้ำที่เติมเข้าไป ช่วงเวลาในการทำปฏิกิริยา อัตราเร็วในการกวน และปริมาณของไอออนบวกของทั้งสารอินทรีย์และสารอนินทรีย์ที่ปะปนกันอยู่ โดยปกติการก่อตัวขึ้นของซีโอไลต์มีความสลับซับซ้อนมาก แต่แนวความคิดหลักนั้นอยู่ที่ว่าไอออนบวกที่มีอยู่นั้นจะช่วยทำให้เกิดแรงกระทำต่อแม่แบบ (templating action) ได้ดีขนาดไหน ซึ่งเป็นการนำสารอินทรีย์ และสารอนินทรีย์มาใช้เป็นแม่แบบหรือแม่พิมพ์ เพื่อให้อะตอมของสารที่ต้องการให้เกิดผลึกเข้ามาเกาะทำให้โครงสร้างของผลึกที่เกิดขึ้นมีลักษณะโครงสร้างเหมือนโครงสร้างของแม่แบบนั้นๆ ในขั้นตอนสุดท้ายของการสังเคราะห์นั้นสารที่นำมาเป็นแม่แบบจะถูกกำจัดออกไปเหลือแต่โครงสร้างผลึกของสารที่ต้องการเท่านั้น ตัวอย่างของสารอินทรีย์ที่เรานำมาเป็แม่แบบในการก่อตัวเป็นโครงสร้างของผลึกซีโอไลต์ 4 ชนิดแสดงไว้ในตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.4 สรุปการสังเคราะห์ซีโอไลต์ประเภทต่าง ๆ [6]

ค.ศ.	ซีโอไลต์	Hydrothermal Method	ผู้ค้นพบ
1862	Leynite	K silicate + Na aluminate, 170 °C	St. Claire Deville
1880	Analcime	Na silicate + Al ₂ O ₃ glass, 180 °C	A. de Scheulten
1882	Analcime	Na silicate + Na aluminate, 180 °C	A. de Scheulten
1883	Analcime	SiO ₂ , NaOH solution, Al ₂ O ₃ , 400 °C	C. Friedel, E. Sarasin
1885	Analcime	Conversion of chabazite, 200 °C	J. Lamberg
1887	Analcime	Kaolin + Na silicate, 200-220 °C	J. Lamberg
	Analcime	Feldspars + Na ₂ CO ₃ , 200 °C	
	Natrolite	Scolecite + NaCl	
	Chabazite	Feldspars + Na ₂ CO ₃ , 100 °C	
1890	Chabazite	Recrystallization, 150-170 °C	C. Doelter
	Heulandite	Anorthite + H ₂ O + CO ₂ , 200 °C	
	Analcime	Na ₂ O + Al ₂ O ₃ + SiO ₂ + H ₂ O, 100-200 °C	
	Seolecite	Recrystallization	
1894	Natrolite	Anorthite , 174-177 oC	St. J. Thugutt
1896	Thomsonite	Muscovite + NaOH, 200 °C	C. Friedel
1906	Analcime	Nepheline + Na ₂ CO ₃ + H ₂ O, 200 °C	C. Doelter
	Natrolite	Na ₂ O, Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , 90 °C	
1916	Analcime	Aduraria + NaAlO ₂ , 280 °C	E. A. Stephenson
1918	Analcime	Na ₂ O, Al ₂ O ₃ , SiO ₂ , 300 °C	W. J. Muller
1927	Mordenite	Feldspars + Carbonate, 400 °C in steam	R. J. Leonard
	Phillipsite	At low pressure	
1929	Natrolite	Paragonite + NaOH, 400 °C	E. Gruner
1936	Analcime	Na silicate + Na aluminate, 282 °C	F. G. Straub

ตารางที่ 2.5 ตัวอย่างสารอินทรีย์ที่ใช้เป็นแบบในการก่อตัวเป็นโครงสร้างของผลึกซีโอไลต์ [6]

ZSM-5 type	Ω type	Femirite type	ALPO 4-5 type
Na	TMA	Na + K	TEAOH
TPA	Pyrrolidine	Sr	TPAOH
TDA	DABCO	Li + Sr (Ba) + seed	Choline hydroxide
Propylamine		Choline	Et3N
EDA		Pyridine	Pr3N
Ethanolamine		Ethylenediamine	(CH ₂ CH ₂ OH) ₃ N
Methylquinuclidine		1,3-Diaminopropane	Cyhexylamine
NH ₃ + alcohol		1,4-Diaminobutane	N.N' -
Alcohol		2,4-Pentanedione	Dimethylbenzylamine
Glycerol		N-methylpyridinum	Diethylethanolamine
			Amino
			Diethylethanolamine

2.2.5 ประโยชน์ของซีโอไลต์

จากลักษณะพิเศษของซีโอไลต์ได้มีผู้นำไปใช้ประโยชน์ต่าง ๆ มากมายซึ่งพอจะรวบรวมได้ดังนี้ คือ

1. ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน (hydrogenation) ปฏิกิริยาแอลคิเลชัน (alkylation) ปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชัน
2. ใช้เป็นสารดูดซับ (sorption agent) เนื่องจากลักษณะโครงสร้างที่เป็นรูพรุนของซีโอไลต์ทำให้สามารถดูดซับสารต่างๆ ได้ตามขนาด และโครงสร้างของซีโอไลต์แต่ละชนิด
3. สารลดความกระด้าง (water softener) ซีโอไลต์ใช้เป็นตัวลดความกระด้างของน้ำได้ เนื่องจากในน้ำกระด้างจะมีแคลเซียมไอออน และแมกนีเซียมไอออนละลายอยู่ ซึ่งซีโอไลต์สามารถแลกเปลี่ยนแคตไอออนในโครงร่างผลึกกับแคลเซียมไอออน หรือแมกนีเซียมไอออน
4. ใช้เป็นตัวแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange resin) จากสมบัติการแลกเปลี่ยนแคตไอออนของซีโอไลต์ทำให้สามารถนำไปใช้เป็นเรซินเพื่อแลกเปลี่ยนกับแคตไอออนของไดวาเลนต์ (divalent) ได้

การแลกเปลี่ยนไอออนจะขึ้นอยู่กับ

- ธรรมชาติของแคตไอออน
- อุณหภูมิที่ใช้
- ความเข้มข้นของแคตไอออนในสารละลาย
- ชนิดของแอนไอออนที่รวมตัวกับแคตไอออนในสารละลาย
- ตัวทำละลาย (การแลกเปลี่ยนส่วนมากเกิดขึ้นได้ดีใน Aqueous Solution)
- ลักษณะโครงสร้างของซีโอไลต์

5. ใช้เป็นส่วนผสมในผงซักฟอก (detergent builders) เนื่องจากซีโอไลต์มีสมบัติที่เหมาะสมสำหรับผสมทำผงซักฟอก คือ มีค่าความจุ (capacity) และจลนพลศาสตร์สูง (kinetics) ทำให้การแลกเปลี่ยนแคตไอออนเกิดขึ้นได้มากและเร็ว นอกจากนี้ซีโอไลต์ยังใช้แทนฟอสเฟตได้อีกด้วย เนื่องจากฟอสเฟตที่ผสมในผงซักฟอกถ้าใช้ในปริมาณที่มากเกินไปจะทำให้เกิดปัญหามลภาวะได้ คือ ฟอสเฟตจะทำให้พีชน้ำ หรือพวกสิ่งมีชีวิตเล็กๆ เจริญเติบโตอย่างรวดเร็ว ส่งผลให้เกิดปัญหาในการกำจัดเมื่อมีการตาย และเมื่อทับถมกันมากเข้าจะทำให้น้ำเน่าเสีย นอกจากนี้ยังทำให้ปริมาณสัตว์น้ำลดลงได้เนื่องจากขาดออกซิเจนในการย่อยสลาย

ตัวอย่างการนำสารซีโอไลต์ไปประยุกต์ใช้งานด้านต่างๆ

1. การกำจัดแอมโมเนียจากน้ำเสียของชุมชน

ในการศึกษาช่วงเริ่มต้นโดยใช้หลักการแลกเปลี่ยนไอออนเพื่อกำจัดแอมโมเนียในกระบวนการกำจัดน้ำเสียพบว่า สารอินทรีย์หลายชนิดมีความสามารถเป็นตัวแลกเปลี่ยนไอออนได้ แต่ก็มีประสิทธิภาพในการดักจับไอออนของแอมโมเนียมได้ต่ำ ทำให้กำจัดแอมโมเนียมได้น้อยและเสียค่าใช้จ่ายสูง นอกจากนี้ยังทำให้เกิดปัญหาเรื่องน้ำเค็มตามมาด้วย

วิธีที่เหมาะสมที่ดีกว่าถูกนำเสนอเป็นรายงานโดย Ames ได้แสดงให้เห็นว่าการใช้ซีโอไลต์หลายชนิดที่สามารถนำมาเป็นตัวแลกเปลี่ยนไอออนได้ และให้ผลดีกว่าแบบดั้งเดิม ซีโอไลต์ชนิด clinoptilolite และ Union Carbide's 400 เป็นซีโอไลต์ที่เหมาะสมที่สุดหลังจากการทดสอบโดยใช้ในโรงงานต้นแบบพบว่าแอมโมเนียนั้นถูกกำจัดออกไปได้มากถึงร้อยละ 95

2. การเติมซีโอไลต์ชนิดที่ใช้ในการคัดเลือกโมเลกุลสารได้ลงในผงซักฟอก [13]

หน้าที่หลักของฟอสเฟตที่ผสมอยู่ในผงซักฟอก คือ ลดแคลเซียม (Ca^{2+}) และแมกนีเซียมไอออน (Mg^{2+}) ที่มีอยู่ในน้ำกระด้างโดยใช้ซีโอไลต์ชนิดผงที่สามารถแลกเปลี่ยนไอออนได้ไปทำการกำจัดแคลเซียมไอออน (Ca^{2+}) และแมกนีเซียมไอออน (Mg^{2+}) จากสารละลายแล้วแทนที่ด้วยเกลือโซเดียม โดยที่ผงซักฟอกเหล่านั้นจะรับโซเดียมจากซีโอไลต์ชนิด Linde ผงซักฟอกที่มีซีโอไลต์เป็น

ส่วนผสมซึ่งลดปริมาณของฟอสเฟตที่มีอยู่ให้อยู่ในระดับต่ำ หรือไม่มีอยู่เลยนั้นสามารถหาซื้อได้ในหลายพื้นที่ของประเทศสหรัฐอเมริกา ยุโรป และในสถานที่อื่นๆ นอกจากนี้การใช้ซีโอไลต์ในรูปแบบนี้มีปริมาณการใช้เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว จากการสังเกตปริมาณการใช้ซีโอไลต์ในแต่ละปีพบว่ามีความต้องการเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ จนกระทั่งในปัจจุบันนี้มีการใช้กันอย่างมากมายแล้วทั่วโลก

การนำซีโอไลต์มาประยุกต์ใช้แทนสารฟอสเฟต ในผงซักฟอกนั้นในช่วงแรกนั้นวิธีนี้ถูกพัฒนาขึ้นโดยเหล่านักวิทยาศาสตร์ที่บริษัท เฮนเกิล (Henkel) ในประเทศเยอรมัน และบริษัท พรอคเตอร์ แอนด์ แกมเบิล (Procter & Gamble) ในประเทศสหรัฐอเมริกา ซึ่งในปัจจุบันมีการพัฒนาในเรื่องนี้อยู่มากมาย

3. การเปลี่ยนเมทานอลไปเป็นน้ำมันเบนซินโดยใช้ซีโอไลต์

เนื่องจากได้มีการตระหนักถึงเรื่องของแหล่งพลังงานทั้งหลายที่มีอยู่ในปัจจุบันที่มีโอกาสจะหมดไปในอนาคต จึงได้เริ่มมีการค้นคว้าเพื่อเสาะหาแหล่งพลังงานใหม่ที่มีใช้ปิโตรเลียมและมีศักยภาพเพียงพอที่จะเป็นแหล่งเชื้อเพลิงได้ในอนาคต

เมทานอลเป็นเชื้อเพลิงชนิดหนึ่งที่สามารถนำไปใช้กับเครื่องยนต์ได้ เนื่องจากสามารถทำการผลิตได้ปริมาณสูงในช่วงเวลาที่สั้นจากถ่านหิน และการสังเคราะห์แก๊สโดยใช้เทคนิคที่มีอยู่ในปัจจุบัน ซึ่งสามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงได้ทั้งโดยตรง หรือจะนำไปใช้เป็นแบบผสมกับน้ำมันเบนซินก่อนที่จะใช้กับเครื่องยนต์

กระบวนการแบบใหม่ที่ใช้ในการเปลี่ยนเมทานอลไปเป็นน้ำมันเบนซิน คือ การใช้ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ซึ่งกระบวนการนี้ได้ถูกพัฒนาขึ้นโดยบริษัท โมบิลออยล์ ซึ่งได้ตั้งชื่อกระบวนการนี้ว่า กระบวนการ MTG (method to gasoline process)

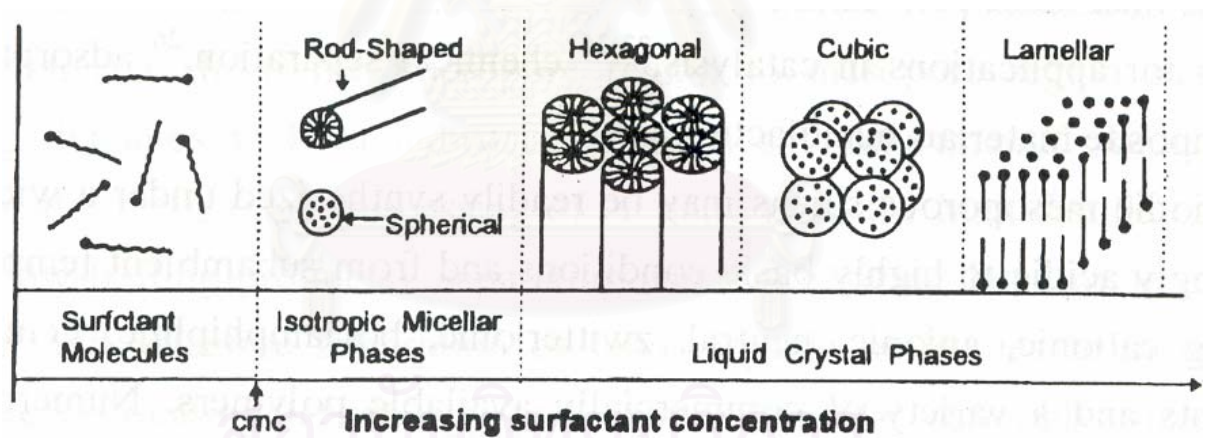
บริษัท โมบิลออยล์ ได้สร้างโรงงานที่ใช้กระบวนการ MTG และได้ใช้ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 เป็นแห่งแรกที่ โมทูเนีย ประเทศนิวซีแลนด์ และเริ่มต้นทำการผลิตในปี ค.ศ. 1985 โดยที่โรงงานแห่งนี้ใช้เครื่องปฏิกรณ์ชนิดอยู่นิ่ง (fixed bed) และที่ประเทศเยอรมันได้มีการพัฒนากระบวนการ MTG เหมือนกัน แต่แตกต่างกันที่ใช้เครื่องปฏิกรณ์ชนิดฟลูอิดไดซ์เบด (fluidized bed) เพื่อนำไปใช้ผลิตได้จริงในทางการค้า และก็สามารถประสบความสำเร็จ โดยได้มีการสร้างโรงงานต้นแบบไว้ที่เมืองเวสเซลิง (Wesseling) กระบวนการเหล่านี้สามารถเปลี่ยนให้น้ำมันเบนซินถึงร้อยละ 90 และมีค่าออกเทน 90.25 กระบวนการที่ใช้เครื่องปฏิกรณ์ชนิดฟลูอิดไดซ์เบดได้มีการปรับปรุงกระบวนการ MTG และทำให้สามารถนำวัตถุดิบอื่นๆ เช่น แก๊สธรรมชาติ มาใช้แทนเมทานอลได้

4. การแยก กำจัด และนำโลหะกลับมาใช้ใหม่

ซีโอไลต์หลายตัวมีความสามารถในการดูดซับโลหะหนัก ทำให้สามารถนำโลหะที่มีค่าเหล่านั้นกลับมาใช้ใหม่ หรือเอาไว้ใช้กำจัดโลหะหนักที่เกิดจากโรงงานอุตสาหกรรม และโลหะที่ปะปนอยู่ในน้ำเสีย เพราะว่าเกิดความคุ้มค่าในการนำโลหะกลับมาใช้ใหม่ ซีโอไลต์ชนิด clinoptilite และ mordenite ถูกศึกษาเพื่อใช้กำจัดโลหะหนัก (โดยเฉพาะ Cd, Cu, Pb และ Zn) ที่มีอยู่ในน้ำเสีย ซีโอไลต์ที่มีความสามารถในการดูดซับโลหะได้ จะทำการแลกเปลี่ยนไอออนของโลหะเงิน เพื่อดึงเอาโลหะเงินออกจากน้ำเสีย

2.3 มีโซพอร์สโมเลกุลาร์ซีฟ (mesoporous molecular sieve) [14]

การสังเคราะห์มีโซพอร์สโมเลกุลาร์ซีฟเป็นเทคนิค โซลเจล (sol-gel) แบบหนึ่ง โดยใช้ความรู้ทางเคมีเกี่ยวกับสารละลายของสารลดแรงตึงผิวกับซิลิเกตมาช่วยทำความเข้าใจกับกลไกการสังเคราะห์ ซึ่งสารลดแรงตึงผิวทำหน้าที่เป็นตัวเหนียวนำโครงสร้าง ที่ความเข้มข้นต่ำจะอยู่ในรูปโมเลกุลเดี่ยว เมื่อเพิ่มความเข้มข้นจะเริ่มจับตัวกันเกิดเป็นโครงสร้างต่างๆ ขึ้นเพื่อลดเอนโทรปีของระบบ ลำดับการเกิดโครงสร้างต่าง ๆ แสดงดังรูปที่ 2.13



รูปที่ 2.13 ลำดับเฟสของระบบที่ประกอบด้วยสารลดแรงตึงผิวและน้ำ [14]

โมเชลล์ → เฮกซะโกนอล → คิวบิก → ลามลลาร์

โดย CMC (critical micelle concentration) คือ ความเข้มข้นเริ่มต้นที่โมเลกุลเดี่ยวของสารลดแรงตึงผิวเริ่มจับตัวกันเกิดเป็นโมเชลล์ (micelle) ซึ่งค่า CMC นั้นขึ้นกับโครงสร้างทางเคมีของสารลดแรงตึงผิว

ในส่วนของซิลิเกตในสารละลายที่เป็นต่างนั้น มีโครงสร้างที่แตกต่างกันถึง 25 แบบ ซึ่งสปีชีส์ที่ต่างกันมีส่วนสำคัญในการสังเคราะห์ด้วย พบว่าการกระจายตัวของซิลิเกตที่เป็นประจุ

ลบสปีชีส์ต่างๆ นั้นอ่อนไหวต่อ pH, อุณหภูมิ, ประจุบวก และความเข้มข้นของซิลิกา โดยรูปแบบที่ง่ายต่อการทำปฏิกิริยาที่สุดของซิลิกาที่ผ่านการไฮโดรไลซิส (hydrolysis) แล้วคือ กรดออร์โธซิลิก (Si(OH)₄: orthosilic acid) ซึ่งเมื่ออยู่ในสภาวะเบสจะเสียโปรตอน (deprotonation) ที่หมู่ไฮดรอกซิลเกิดโมเลกุลประจุลบดังสมการ 2.4



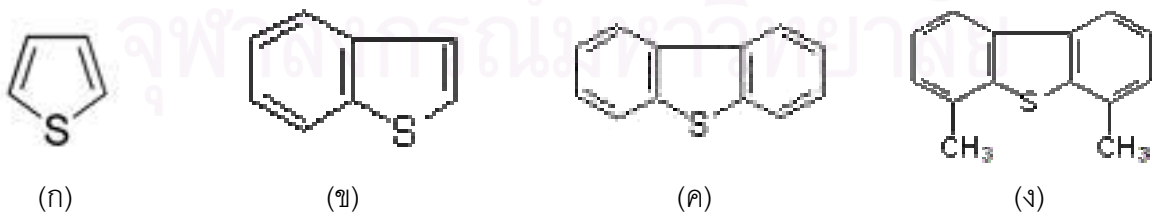
จากนั้นเกิดปฏิกิริยาควบแน่นโดยมี 3 ขั้นตอน คือ

1. พอลิเมอไรเซชัน (polymerization) ของมอนอเมอร์เกิดเป็นอนุภาคขึ้น
2. อนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้น
3. การเชื่อมต่อระหว่างอนุภาคเป็นสายโซ่ โครงข่ายและเป็นเจลในที่สุด

เจลที่ได้นำไปบ่ม (aging) ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส ไม่น้อยกว่า 24 ชั่วโมง เกิดเป็นตะกอนของแข็ง เมื่อนำไปเผา (calcination) ในอากาศที่อุณหภูมิประมาณ 500 องศาเซลเซียส สารลดแรงตึงผิวถูกกำจัดออกไปได้ผลิตภัณฑ์เป็นมีโซพอร์สโมเลกุลาร์ซีฟที่พร้อมนำไปใช้งาน

2.4 การกำจัดกำมะถันอินทรีย์ในน้ำมันเชื้อเพลิงด้วยตัวดูดซับ [15]

เนื่องจากในปัจจุบันมาตรการด้านสิ่งแวดล้อมมีความเข้มงวดมากขึ้น ดังนั้นจึงส่งผลให้ต้องมีการควบคุมระดับของกำมะถันในน้ำมันเชื้อเพลิงให้อยู่ในระดับที่ต่ำมาก (ต่ำกว่า 50 ppm) การกำจัดกำมะถันอินทรีย์ในน้ำมันเชื้อเพลิงในอุตสาหกรรมปิโตรเลียม ปัจจุบันใช้กระบวนการไฮโดรดีซัลฟิวไรเซชัน (hydrodesulfurization) ซึ่งกระบวนการนี้ต้องใช้อุณหภูมิและความดันของไฮโดรเจนสูงก่อให้เกิดค่าใช้จ่ายที่สิ้นเปลือง และมีข้อจำกัดในการกำจัดกำมะถันอินทรีย์ที่มีโครงสร้างเป็นอะโรแมติกดังแสดงในรูปที่ 2.14 ซึ่งมักพบที่ระดับกำมะถันต่ำกว่า 500 ppm



รูปที่ 2.14 ตัวอย่างกำมะถันอินทรีย์ที่มีโครงสร้างเป็นอะโรแมติก

(ก) thiophene (ข) benzothiophene (ค) dibenzothiophene

(ง) 4,6-dimethyldibenzothiophene [15]

เมื่อเร็วๆ นี้มีนักวิจัยหลายกลุ่มสนใจที่จะนำซีโอไลต์และตัวดูดซับประเภทอื่นๆ มาใช้ในการดูดซับกำมะถันพวกนี้ออกจากน้ำมันเชื้อเพลิง [16,17] ซีโอไลต์ชนิดต่างๆ ที่ได้มีการศึกษาเช่น NaY, NaX เป็นต้น แต่การนำซีโอไลต์ซึ่งสังเคราะห์จากสารเคมีบริสุทธิ์พวกนี้ที่ผ่านการใช้แล้ว มาผ่านกระบวนการนำกลับมาใช้ใหม่ (regenerate) ซึ่งต้องผ่านการเผาที่อุณหภูมิสูง จะมีผลทำให้โครงสร้างของซีโอไลต์เกิดความเสียหายและประสิทธิภาพในการดูดซับจะลดลงอย่างมาก จึงเกิดความสนใจที่จะนำถ่านล่อยถ่านหิน ซึ่งเป็นของเหลือทิ้งที่ได้จากการเผาไหม้ถ่านหินมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ เพื่อเป็นการลดต้นทุนในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ขึ้นเพื่อใช้ดูดซับกำมะถัน

2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Chen และคณะ [18] ศึกษาการสังเคราะห์มีโซพอร์สโมเลกุลาร์ซีฟ MCM-41 และวิเคราะห์ด้วย XRD, ศึกษา Morphology ด้วย TEM, เครื่องวิเคราะห์สมบัติทางความร้อน (thermogravimetric analysis: TGA), พูเรียร์ทรานสฟอร์มอินฟราเรด (FTIR), พูเรียร์ทรานสฟอร์มรามัน (FT-Raman), เอ็นเอ็มอาร์สเป็คโตรสโคปี, การคายและการดูดซับไนโตรเจน, การดูดซับไซโคลเฮกเซนและน้ำ และการคายตัวของแอมโมเนียที่อุณหภูมิต่างๆ (NH_3 -temperature program desorption) รามันสเป็คตรัมจากวัสดุนี้แสดงแถบที่ประมาณ 610 cm^{-1} บ่งบอกถึงไซคลิกไตรไซลิกเซน (cyclic trisiloxanes) ผลจาก TEM, IR และ NMR บ่งชี้ว่าสารอนินทรีย์ของ MCM-41 อยู่กันในรูปของซิลิกาอสัณฐานหรืออะลูมิโนซิลิเกตมากกว่าผลึกโมเลกุลาร์ซีฟโดยดูจากโครงสร้างและพันธะ ซิลิกาบริสุทธิ์ MCM-41 สามารถทนความร้อนถึง 850 องศาเซลเซียส ในอากาศแห้งหรือ 800 องศาเซลเซียส ในอากาศพร้อมไอน้ำ 8 ทอร์ ก่อนที่โครงสร้างจะเริ่มถูกทำลาย การใช้โซเดียมอะลูมิเนต (sodium aluminate) เป็นแหล่งอะลูมินัมอะลูมิโนซิลิเกต MCM-41 สามารถเตรียมได้ด้วยอัตราส่วน Si/Al ต่ำถึง 29 โดยไม่มีการสังเกตพบการเกิดออกตะฮีดรอลอะลูมินัม (octahedral aluminum) ซึ่งไม่เหมือนกรณีที่ใช้คาตาปาลอะลูมินา (catapal alumina) การดูดซับไซโคลเฮกเซนและน้ำแสดงให้เห็นว่าซิลิกาบริสุทธิ์และอะลูมิโนซิลิเกต (Si/Al = 39) MCM-41 นั้นเป็นวัสดุที่ไม่ชอบน้ำทั้งคู่ และจากผลของแอมโมเนีย TPD พบว่าอะลูมิโนซิลิเกต MCM-41 มีสมบัติเป็นกรดคล้ายกับอะลูมิโนซิลิเกตอสัณฐาน

Avelino และคณะ [19] ศึกษาการสังเคราะห์ MCM-41 ให้ได้รูพรุนที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางขนาดต่างๆ แต่ยังมีขนาดของผนังรูพรุนใกล้เคียงกัน เป็นการสังเคราะห์โดยควบคุมภาวะของการสังเคราะห์ไม่มีการเติมสารเติมแต่งอินทรีย์เพิ่มเติม ตัวแปรสำคัญในการสังเคราะห์เพื่อควบคุม

ขนาดรูพรุนคือ ความเข้มข้นของเซทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (cetyltrimethylammonium: CTMA⁺) ที่ใช้ในเจลสังเคราะห์ ผลการทดลองชี้ให้เห็นว่ากลไกการขยายขนาดรูพรุนเกี่ยวข้องกับ การถูกแทนที่ของ CTMA⁺ โดยอะตอมที่เป็นประจุบวกตัวอื่นๆ ในหน้าสัมผัสระหว่างผลึกเหลว (liquid crystal) และผิวหน้าของซิลิกา การค้นพบนี้ช่วยให้เห็นมุมมองใหม่ของกลไกการเกิด MCM-41 เช่นเดียวกับที่จะมีส่วนสำคัญในการเตรียมสารเพื่อสังเคราะห์ MCM-41

Chang และคณะ [20] ศึกษาการสังเคราะห์ MCM-41 จากสารละลายที่ได้จากถั่วลันเตา ถ่านหินหลอมกับ NaOH และสารลดแรงตึงผิวเซทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (CTAB) พบว่า สามารถสังเคราะห์ MCM-41 อะลูมินซิลิเกตซึ่งมีองค์ประกอบทางเคมีเป็นเนื้อเดียวกันโดยใช้ อัตราส่วน Si/Al = 13.4 กับสารลดแรงตึงผิวที่มีสมบัติเป็นประจุบวก ผลที่ได้บ่งชี้ว่ามีสิ่งเจือปน เล็กน้อยอยู่ในช่องของ MCM-41 ที่สังเคราะห์ได้ แต่ไม่มีผลในขั้นตอนการสังเคราะห์ ดังนั้นแม้ผล พลดยได้จากการเผาไหม้ถ่านหินอย่างถั่วลันเตาจะมีปริมาณสิ่งเจือปนอยู่อย่างมีนัยสำคัญ แต่ก็ สามารถนำมาใช้ผลิตมีโซพอร์สโมเลกุลาร์ซีฟได้

Huang และคณะ [21] ศึกษาการเตรียม MCM-41 ซึ่งถูกพัฒนามาจากสารที่มีประจุบวก กลุ่มแอลคิลแอมโมเนียมเพื่อเป็นตัวดูดซับสำหรับใช้ในการขจัดสารที่ละลายได้และเป็นสาร แหวนลอย ด้วยการใส่สารไฮโดรเจนที่มีประจุบวกเป็นแหล่งซิลิกา MCM-41 ที่ถูกพัฒนาจากสารที่มี ประจุบวก (cationic modified MCM-41) ได้ถูกเตรียมด้วยการสังเคราะห์โดยตรงใช้สารลดแรง ตึงผิวที่มีประจุบวก (cationic surfactant) เป็นตัวรองรับ MCM-41 จากการสังเคราะห์ถูกวิเคราะห์ ลักษณะสมบัติด้วย XRD, TEM, FTIR, การดูดซับไนโตรเจน และการวิเคราะห์สารแขวนลอย การ ทดลองการดูดซับโดยใช้เบนโซอิกแอซิดและโพลูอินเป็นสารปนเปื้อน เปรียบเทียบกับ MCM-41 ที่ ไม่ได้ผ่านการพัฒนา C-MCM-41 มีขนาดรูพรุนเป็นมีโซพอร์เพิ่มความจุในการดูดซับสารประกอบ วงแหวนอินทรีย์ พบว่าการดูดซับของ C-MCM-41 ที่มีต่อสารปนเปื้อนอินทรีย์ส่วนหลักๆ เกิดจาก ที่ตั้งจุดเชื่อมสารประจุบวกและความพรุนของมัน ในระหว่างการเตรียมนั้น ความพรุนและความ เป็นประจุบวกของ MCM-41 ที่ได้รับการพัฒนาสามารถปรับแต่งได้ด้วยการควบคุมการขจัดตัว รองรับที่เป็นประจุบวกออกจากรูพรุนเช่นเดียวกับปริมาณของแหล่งสารประจุบวก

Jiri และคณะ [22] พัฒนารูปแบบการควบคุมขนาดของอนุภาคของมีโซพอร์สโมเลกุลาร์ซีฟ ให้ อยู่ในช่วง 100 นาโนเมตรถึง 1 ไมโครเมตร โดยใช้หลักการตกตะกอนจากสารละลายเนื้อเดียวกัน ของโซเดียมเมตาซิลิเกตและสารลดแรงตึงผิวที่มีประจุบวกด้วยการปรับสภาพสารละลายให้เป็น กรดด้วยปฏิกิริยาไฮโดรไลซิสของไอโซโพรพิลแอซีเตท (isopropyl acetate) โดยการเปลี่ยนค่าตัว

แปรต่างๆ ในกระบวนการอย่างอุณหภูมิปฏิกิริยา และความเข้มข้นของเกลือ ขนาดของอนุภาค สามารถเปลี่ยนแปลงได้ โดยไม่มีการทำลายโครงสร้างและการเปลี่ยนแปลงขนาดของรูพรุน

Placidus และคณะ [23] ศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนที่แตกต่างของสารแขวนลอย (Cab-O-Sil, Hisil-915 และโซเดียมซิลิเกต) และสารละลายซิลิกา (เตตระเมทิลแอมโมเนียมซิลิเกต) ที่มีต่อสมบัติกายภาพ (พื้นที่ผิว, ความพรุน, องศาการเรียงตัวของโครงสร้าง (degree of structural order), ความเสถียรต่อความร้อน และความหนาแน่นของกลุ่มไฮดรอกซิลอิสระ (density of free silanol group)) ของ MCM-41 ซึ่งถูกสังเคราะห์ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มัล (hydrothermal method) และวิเคราะห์ลักษณะสมบัติด้วย XRD, การดูดซับไนโตรเจน (nitrogen adsorption) และอินฟราเรดสเปกโตรสโคปี ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าสารแขวนลอยซิลิกา (Hisil-915 หรือ Cab-O-Sil) ต่อสารละลายซิลิกาที่อัตราส่วน 80 ต่อ 20 ช่วยให้เกิด MCM-41 ที่มีองศาการเรียงตัวของโครงสร้างและมีความเป็นเอกรูปของมีโซพอร์สูงกว่าอัตราส่วน 70 ต่อ 30 พร้อมทั้งมีการศึกษาถึงวิธีใหม่ในการปรับเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนให้อยู่ในช่วง 20-30 อังสตรอม และควบคุมสมบัติอื่นๆ (พื้นที่ผิว, ความพรุน และความหนาแน่นของผนังรูพรุน) ของ MCM-41 พบว่า MCM-41 สังเคราะห์จาก Cab-O-Sil มีผนังรูพรุนหนากว่า (15-20 อังสตรอม) และเสถียรต่อความร้อนมากกว่าการใช้ HiSil-915

Wakita และคณะ [24] ศึกษาการขจัด TBM (t-butylmercaptan) และ DMS (dimethyl sulfide) จากแก๊สเชื้อเพลิงด้วยซีโอไลต์ Na-Y, Na-X และ Ca-X ซึ่งดูดซับสารประกอบกำมะถันได้มากในช่วง 1 ชั่วโมงแรก ส่วนซีโอไลต์ H- β และ USY สามารถดูดซับกำมะถันได้อย่างต่อเนื่องตลอด 9 ชั่วโมงแรก กลไกการดูดซับของ Na-Y และ H- β ถูกศึกษาด้วย IR และการคายตัวที่อุณหภูมิต่างๆ (TPD) ซึ่ง Na-Y นั้นจะคาย DMS และ TBM ออกมาตามลำดับในช่วงอุณหภูมิเดียวกัน แสดงให้เห็นว่าภาวะที่สามารถดูดซับแก๊สทั้งสองชนิดพร้อมกันนั้นคล้ายกับที่ใช้ดูดซับเพียงชนิดเดียว และสันนิษฐานว่าตำแหน่งหลักที่เกิดการดูดซับคือ Na^+ สำหรับ H- β นั้น TBM จะทำปฏิกิริยาที่ตำแหน่งของบรอนสเตดแอซิดกลายเป็น H_2S และผลของ TPD ซึ่งให้ผลการมี DMS อยู่ด้วยทำให้ปฏิกิริยาพอลิเมอไรเซชันของ TBM เกิดสารประกอบคล้ายไอโซบิวทีนบน H- β ลดลง

Ng. และคณะ [25] ศึกษาการดูดซับสารประกอบไทโอเฟนิกกำมะถัน (thiophenic sulfur) ในน้ำมันเชื้อเพลิงด้วยซีโอไลต์ Y แบบต่างๆ (NaY, USY, CuY และ NiY) โดยวิเคราะห์และตรวจสอบลักษณะสมบัติต่างๆ ด้วยการวัดปริมาณความร้อนของการดูดซับและการดูดซับรังสี

อินฟราเรด เพื่อหาข้อมูลและกลไกของการดูดซับ สำหรับใช้ในการออกแบบกระบวนการขจัด
กัมมะถัน ผลการทดลองที่ว่ารูปแบบการดูดซับขึ้นอยู่กับชนิดประจุบวกในซีโอไลต์ USY ซึ่งมีสมบัติ
เป็นกรดทำให้เกิดปฏิกิริยาเปิดวงแหวนของสารประกอบกัมมะถันที่ตำแหน่งกรด ส่วน CuY และ
NiY จะเกิดปฏิกิริยาเชิงซ้อนที่พันธะพายของโลหะประจุบวก



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 รูปแบบการศึกษา

เป็นงานวิจัยเชิงทดลองระดับห้องปฏิบัติการ เพื่อศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ ที่อัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ปริมาณของน้ำ ความเข้มข้นของสารละลายเบส และอุณหภูมิต่างๆ และนำวัสดุที่สังเคราะห์ได้มาศึกษาลักษณะสมบัติ และนำมาเป็นข้อมูลสำหรับการสังเคราะห์และใช้ประโยชน์อย่างเหมาะสมต่อไป

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย

1. เครื่อง Hydrothermal Synthesis รุ่น DRM 420DA ของ HIRO company
2. Scanning Electron Microscopy (SEM) รุ่น JSM-5410LV ของ JEOL
3. X-ray Diffractometer (XRD) รุ่น JDX-8030 ของ JEOL
4. X-ray Fluorescence Spectrometer (XRF) รุ่น PW2400 ของ PHILLIP
5. Inductively Coupled Plasma Spectrometer (ICP) รุ่น PLASMA-1000 ของ Perkin Elmer
6. N_2 adsorption/desorption รุ่น ASAP 2020 ของ Micromeritic
7. Gas Chromatograph (GC) รุ่น CP-3800 ของ VARIAN ใช้ column แบบ AT-1HT และ detector แบบ FID

3.3 สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัย

1. โซเดียมไฮดรอกไซด์ (GR, MERCK)
2. ซิลิกอนออกไซด์ (Aerosil 200, Degussa)
3. สารละลายซิลิกอนออกไซด์ (Ludox HS-40, Dupont)
4. สารละลายแอมโมเนียม (A.R., Fisher Scientific)
5. เฮกเซน (A.R., LAB-SCAN)
6. เซทิลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (GR, MERCK)
7. ไทโอฟิน (Purum, Fluka)

3.4 ขั้นตอนดำเนินการทดลอง

3.4.1 การสังเคราะห์ MCM-41 ด้วยวิธีทั่วไป (Conventional method) [19]

นำซิลิกอนออกไซด์บริสุทธิ์มาชั่งน้ำหนักให้ได้ประมาณ 3.44 กรัม จากนั้นละลายในสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ แล้วจึงใช้หลอดหยดค่อยๆ เติมลงในสารละลาย CTMA-Br (CTMA-Br 2.5 กรัม ละลายในน้ำ 22.85 มิลลิลิตร) กวนประมาณ 2 ชั่วโมง เทใส่ขวดเทฟลอนปิดฝาให้แน่นนำไปอบที่ 100 °C เป็นเวลา 10 วัน โดยตัวแปรที่ทำการศึกษา คือความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ 2, 3 และ 4 %

เมื่อทำปฏิกิริยาแล้ว นำสารละลายมากรองแยกตะกอนออกโดยล้างด้วยน้ำกลั่นจนมีค่า pH ต่ำกว่า 10 หลังจากนั้นนำไปอบแห้งที่ 80 °C เป็นเวลา 1 วัน แล้วนำไปเผาที่ 540 °C (อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 2 °C ต่อนาที) เป็นเวลา 8 ชั่วโมง แล้วนำไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่อง XRD

3.4.2 วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าลอยด้วยเครื่อง XRF

เพื่อหาปริมาณซิลิกอนออกไซด์ (SiO₂) อะลูมิเนียมออกไซด์ (Al₂O₃) เป็นต้น

3.4.3 การสังเคราะห์ Al-MCM-41 จากเถ้าลอยถ่านหินวิธีที่ 1 [20]

นำเถ้าลอยถ่านหินมาผสมกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ในอัตราส่วน 1:1.2 แล้วนำไปหลอมรวมกันที่ 550 °C (อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 2 °C ต่อนาที) เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำมาบดแล้วละลายในน้ำปริมาณ 5 เท่าโดยน้ำหนักเป็นเวลา 1 วัน นำสารละลายที่กวนครบเวลาแล้วไปแยกด้วยเครื่องปั่นเหวี่ยง สารละลายที่ได้คือ supernatant I นำตะกอนที่แยกได้ไปละลายด้วยน้ำอีกครั้ง สารละลายที่แยกได้ครั้งนี้คือ supernatant II ทำการละลาย CTMA-Br 0.755 กรัม ในน้ำ 2.265 มิลลิลิตร แล้วเติม NH₄OH 0.75 มิลลิลิตรกับน้ำอีก 13.85 มิลลิลิตรเพื่อเจือจาง กวนให้เข้ากันแล้วเติมลงในสารละลาย supernatant 40 มิลลิลิตร กวนอีก 30 นาที แล้วนำไปอบที่ 115 °C เป็นเวลา 10 วัน ทั้ง supernatant I และ II

เมื่อทำปฏิกิริยาแล้ว นำสารละลายมากรองแยกตะกอนออกโดยล้างด้วยน้ำกลั่นจนมีค่า pH ต่ำกว่า 10 หลังจากนั้นนำไปอบแห้งที่ 80 °C เป็นเวลา 1 วัน แล้วนำไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่อง XRD

3.4.4 การสังเคราะห์ Al-MCM-41 จากเถ้าลอยถ่านหินวิธีที่ 2

นำเถ้าลอยถ่านหินมาชั่งน้ำหนักให้ได้ประมาณ 10 กรัม ผสมกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ 12 กรัม แล้วนำไปหลอมรวมกันที่ 550 °C (อัตราการเพิ่มอุณหภูมิ 2 °C ต่อนาที) เป็นเวลา 1

ชั่วโมง จากนั้นนำมาบดแล้วละลายในน้ำปริมาณต่างๆ เป็นเวลา 1 วัน กวนครบแล้วนำไปบ่มที่ภาวะต่างๆ จากนั้นผสมเข้ากับสารละลาย CTMA-Br 2.3 กรัมในน้ำปริมาณต่างๆ กวนให้เข้ากันแล้วนำไปอบที่ 100 °C โดยตัวแปรที่ทำการศึกษาคือ

- ปริมาณน้ำที่ใช้ละลายซิลิกา : 40 และ 60 มิลลิลิตร
- อุณหภูมิที่ใช้ในการบ่ม : 60 (กวน) และ 100 °C
- ปริมาณน้ำที่ใช้ละลาย CTMA-Br : 20 และ 40 มิลลิลิตร
- เวลาที่ใช้ในการอบ : 48, 72 และ 120 ชั่วโมง

เมื่อทำปฏิกิริยาแล้ว นำสารละลายมากรองแยกตะกอนออกโดยล้างด้วยน้ำกลั่นจนมีค่า pH ต่ำกว่า 10 หลังจากนั้นนำไปอบแห้งที่ 80 °C เป็นเวลา 1 วัน แล้วนำไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่อง XRD

3.4.5 การสังเคราะห์ซีโอไลต์จากเถ้าลอยถ่านหิน

นำเถ้าลอยถ่านหินมาผสมกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 4.5 โมลาร์ และน้ำที่อัตราส่วนต่างๆ กวนเป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นเติมซิลิกาบริสุทธิ์ในที่นี่ใช้ Ludox HS-40 (ยกเว้นตอนเปรียบเทียบผลของชนิดซิลิกาที่เติม) เพื่อปรับอัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ กวนต่ออีก 1 ชั่วโมง จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิต่างๆ เป็นเวลา 85 ชั่วโมง ตัวแปรที่ทำการศึกษาคือ

- ชนิดของซิลิกาที่เติม : Ludox HS-40 (colloidal silica) และ Aerosil 200 (fumed silica)
- อัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$: 3.2, 6 และ 14
- อัตราส่วน $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$: 20, 40 และ 80
- อัตราส่วน NaOH/SiO_2 : 1, 2 และ 4
- อุณหภูมิที่ใช้อบ : 40, 100 และ 150 °C
- การกวนขณะอบ : กวน และไม่กวน

เมื่อทำปฏิกิริยาแล้ว นำสารละลายมากรองแยกตะกอนออกโดยล้างด้วยน้ำกลั่นจนมีค่า pH ต่ำกว่า 10 หลังจากนั้นนำไปอบแห้งที่ 80 °C เป็นเวลา 1 วัน แล้วนำไปวิเคราะห์ลักษณะสมบัติดังต่อไปนี้

- วิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่อง XRD
- วิเคราะห์รูปร่างลักษณะด้วยเครื่อง SEM
- วิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วยเครื่อง N_2 adsorption/desorption

3.4.6 การดูดซับกัมมะถันอินทรีย์ด้วยซีโอไลต์จากถ้ำลอยถ่านหิน

ทดสอบความสามารถในการดูดซับไทโอไฟินในเฮกเซน (S 500 ppm by weight) ใช้เวลาในการดูดซับเป็นเวลา 1 วัน โดยใช้ภาวะในการดูดซับที่แตกต่างกัน ดังนี้

- ชนิดของตัวดูดซับ : ถ้ำลอยถ่านหิน และซีโอไลต์จากถ้ำลอยถ่านหิน ประกอบด้วย sodalite, gismondine และ cancrinite

- อัตราส่วนตัวดูดซับต่อสารละลายโดยน้ำหนัก : 1:10, 1:5 และ 2:5

- อุณหภูมิที่ทำการดูดซับ : อุณหภูมิห้องและ 60 °C

เมื่อทำการดูดซับแล้ว ทำการแยกสารละลายและตัวดูดซับออกจากกัน จากนั้นนำสารละลายที่ผ่านการดูดซับไปวิเคราะห์ปริมาณไทโอไฟินที่เหลืออยู่ด้วยเครื่อง GC แล้วคำนวณหาร้อยละของปริมาณที่ลดได้



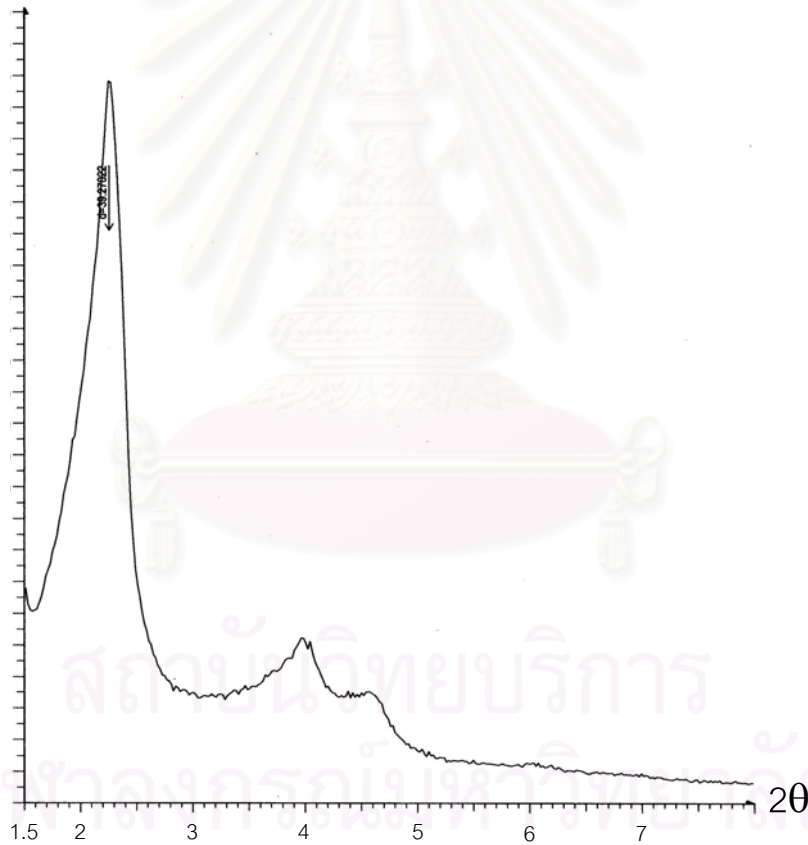
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

บทที่ 4

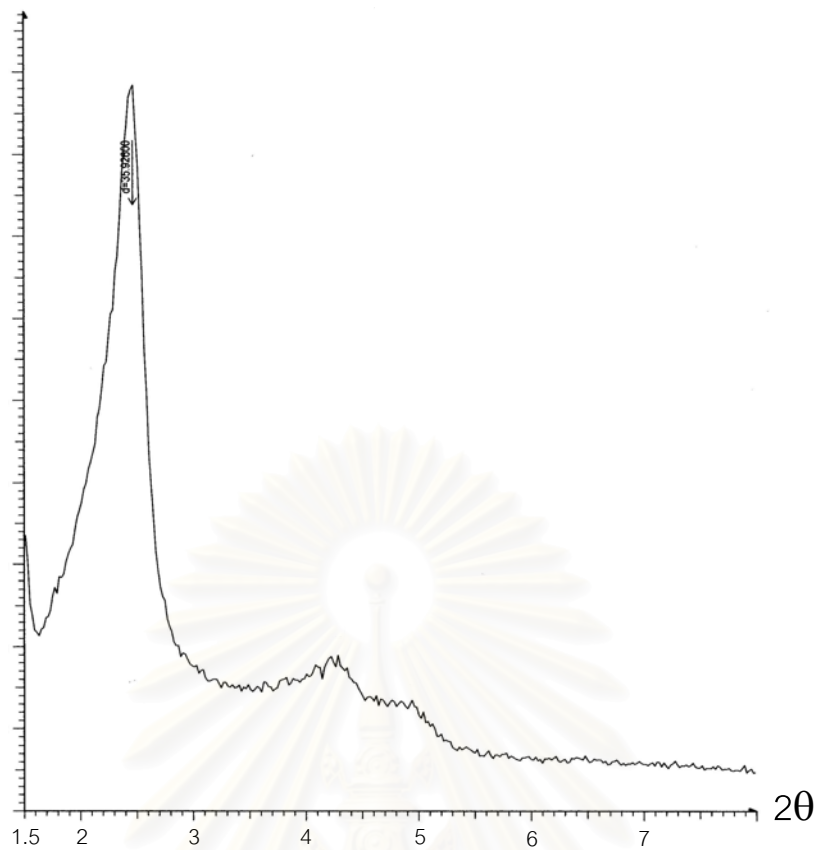
ผลการทดลองและอภิปรายผลการทดลอง

4.1 การสังเคราะห์ MCM-41 ด้วยวิธีทั่วไป

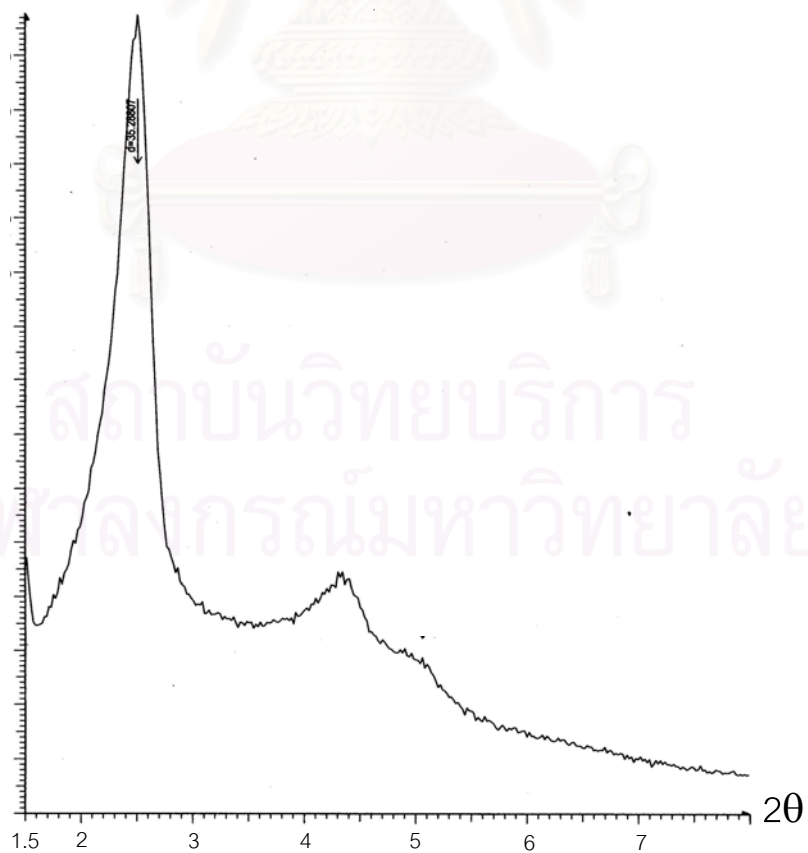
ผลจากการสังเคราะห์ MCM-41 จากซิลิกอนออกไซด์บริสุทธิ์ โดยใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 2, 3 และ 4 % ตามลำดับ จากผลการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD พบว่าได้รูปแบบ XRD ดังนี้



รูปที่ 4.1 รูปแบบ XRD ของ MCM-41 ที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 2 %



รูปที่ 4.2 รูปแบบ XRD ของ MCM-41 ที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 3 %



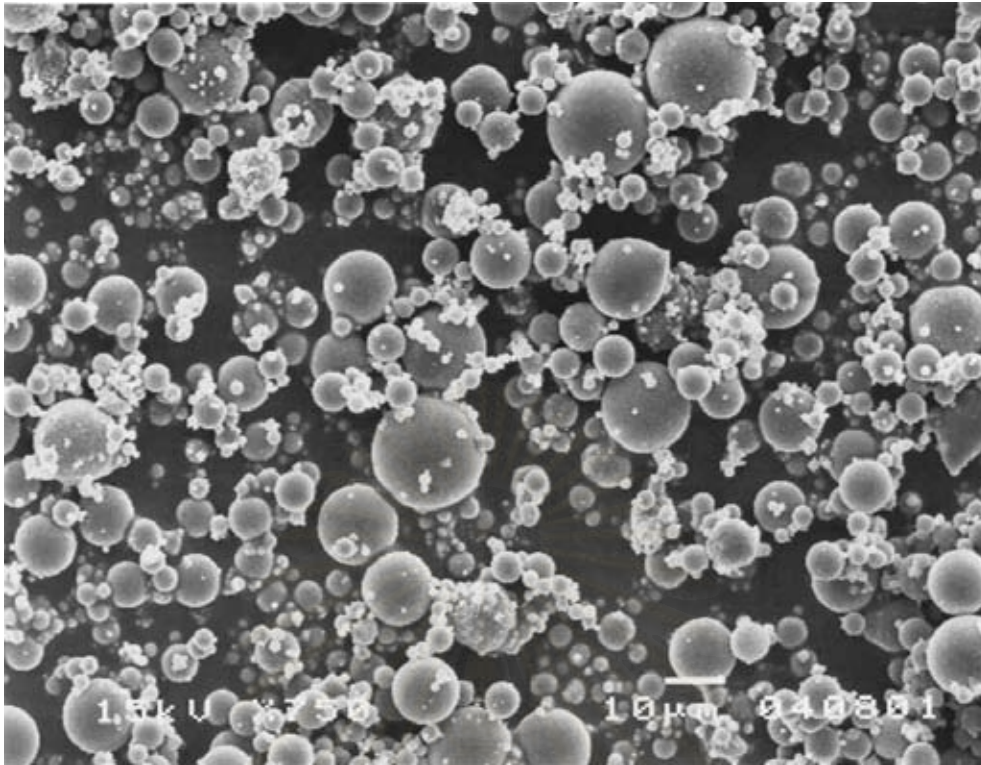
รูปที่ 4.3 รูปแบบ XRD ของ MCM-41 ที่สังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 4 %

จากรูปแบบ XRD ของวัสดุที่สังเคราะห์ได้ในรูปที่ 4.1, 4.2 และ 4.3 ซึ่งพีคที่เกิดขึ้นในตำแหน่งต่างๆ นั้นแสดงระนาบที่เกิดขึ้นในวัสดุ โดยพีคตำแหน่งที่มีค่า 2θ ประมาณ 2, 4 และ 4.5 นั้นบ่งบอกถึงระนาบ [100], [110] และ [200] ตามลำดับ พบว่าวัสดุที่สังเคราะห์ได้นั้นมีการเกิดพีคที่ตำแหน่งต่างๆ เป็นแบบเดียวกับ MCM-41 ดังนั้นวัสดุที่สังเคราะห์ขึ้นก็คือ MCM-41 และเมื่อพิจารณาเปรียบเทียบตำแหน่งและความสูงของพีคได้ว่า MCM-41 ที่สังเคราะห์จากสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้น 2 % นั้นมีความเป็นผลึกมากที่สุด โดยดูจากพีคที่ระนาบต่างๆ มีความสูงของพีคและเห็นได้ชัดเจนมากกว่าเมื่อเทียบกับตัวอย่างอื่น แสดงถึงการจัดเรียงที่มีความเป็นระเบียบสูงกว่า ส่วนสาเหตุที่ตัวอย่างนี้มีความเป็นผลึกสูงที่สุดนั้นคาดว่าน่าจะเกิดจากในภาวะที่เบสหรือโซเดียมไฮดรอกไซด์มีความเข้มข้นสูงกว่านั้น การเกิดโครงสร้างผลึกจะเกิดขึ้นเร็วกว่าในภาวะที่เบสมีความเข้มข้นต่ำกว่า ซึ่งทำให้ตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้มีความเป็นระเบียบน้อยลง

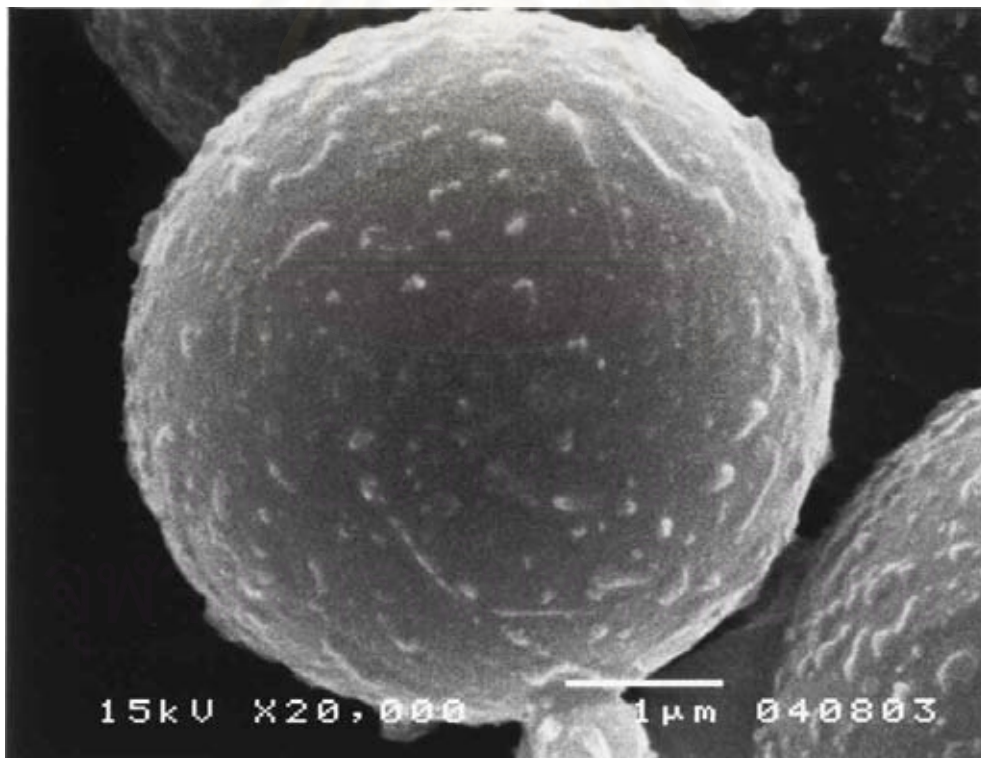
4.2 สมบัติของเก้าลอยถ่านหิน

4.2.1 สมบัติทางกายภาพของเก้าลอยถ่านหิน

เก้าลอยถ่านหินที่ออกจากเตาเผาใหม่ๆ จะมีสีเทาอมแดงเมื่อปล่อยให้เย็นลงจะมีสีเทาเข้มขึ้น จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM ดังรูปที่ 4.4 พบว่ารูปร่างของเก้าลอยถ่านหินมีลักษณะค่อนข้างกลม และมีขนาดตั้งแต่ 0.5 ถึง 20 ไมครอน จากการหาค่าความถ่วงจำเพาะของเก้าลอยถ่านหินพบว่ามีความอยู่ระหว่าง 2.23-2.48



(ก)



(ข)

รูปที่ 4.4 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของแก๊ลลอยถ่านหินจากแม่เมาะ (ก) กำลังขยาย 750 เท่า (ข) กำลังขยาย 20,000 เท่า

4.2.2 สมบัติทางเคมีของแก้วลอยถ่านหิน

ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของแก้วลอยถ่านหินด้วยเครื่อง XRF ได้ผลวิเคราะห์ตามตารางที่ 4.1 ดังนี้

ตารางที่ 4.1 องค์ประกอบทางเคมีของแก้วลอยถ่านหิน

องค์ประกอบ	ร้อยละโดยน้ำหนัก
SiO ₂	31.33
CaO	20.42
Fe ₂ O ₃	16.85
Al ₂ O ₃	15.6
SO ₃	5.14
MgO	3.91
Na ₂ O	2.94
K ₂ O	2.86
TiO ₂	0.42
P ₂ O ₅	0.26
MnO ₂	0.16
SrO	0.09
ZnO	0.02

4.3 การสังเคราะห์ Al-MCM-41 จากแก้วลอยถ่านหินวิธีที่ 1

เมื่อนำสารละลาย supernatant I และ II ที่ได้จากการหลอมแก้วลอยถ่านหินกับโซเดียมไฮดรอกไซด์แล้วนำไปละลายด้วยน้ำ จากนั้นจึงทำการปั่นแยกออกไปวิเคราะห์องค์ประกอบธาตุด้วยเครื่อง ICP ได้ผลดังนี้

ตารางที่ 4.2 องค์ประกอบธาตุของ supernatant I และ II วิเคราะห์ด้วยเครื่อง ICP

ชื่อตัวอย่าง	องค์ประกอบธาตุ (ppm)			Si/Al
	Si	Al	Fe	
supernatant I	1868	1841	0.73	1.02
supernatant II	302	588	<0.006	0.51
ในงานของ Chang และคณะ [20]				
supernatant I	2740	528	-	5.2
supernatant II	572	161	-	3.55

เมื่อนำสารละลาย supernatant I และ II ไปใช้ในการสังเคราะห์ Al-MCM-41 พบว่าไม่ได้ผลิตภัณฑ์ใดๆ ออกมาเหมือนในงานวิจัยของ Chang โดยจะเห็นว่าปริมาณซิลิกาและอัตราส่วน Si/Al ในงานวิจัยนี้มีค่าน้อยกว่าในงานวิจัยของ Chang อย่างเห็นได้ชัด จึงทำการทดลองสังเคราะห์อีกวิธีหนึ่ง โดยเพิ่มขั้นตอนการบ่มเพื่อละลายซิลิกาให้ออกมามากขึ้น

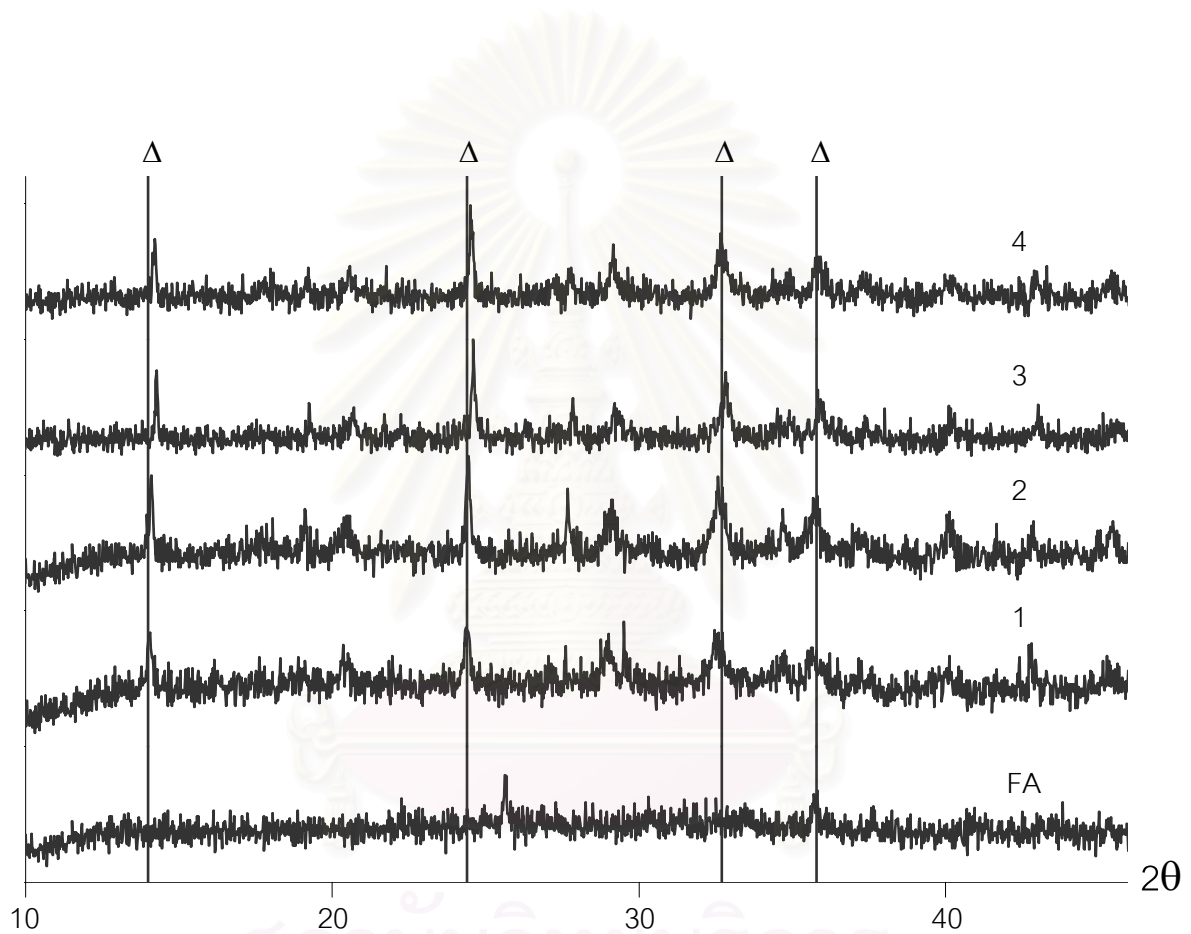
4.4 การสังเคราะห์ Al-MCM-41 จากถ้ำลอยถ่านหินวิธีที่ 2 [27]

การสังเคราะห์ Al-MCM-41 จากถ้ำลอยถ่านหินด้วยวิธีนี้ ได้ใช้ภาวะในการสังเคราะห์ดังต่อไปนี้

ตารางที่ 4.3 ภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ Al-MCM-41 จากถ้ำลอยถ่านหินด้วยวิธีที่ 2

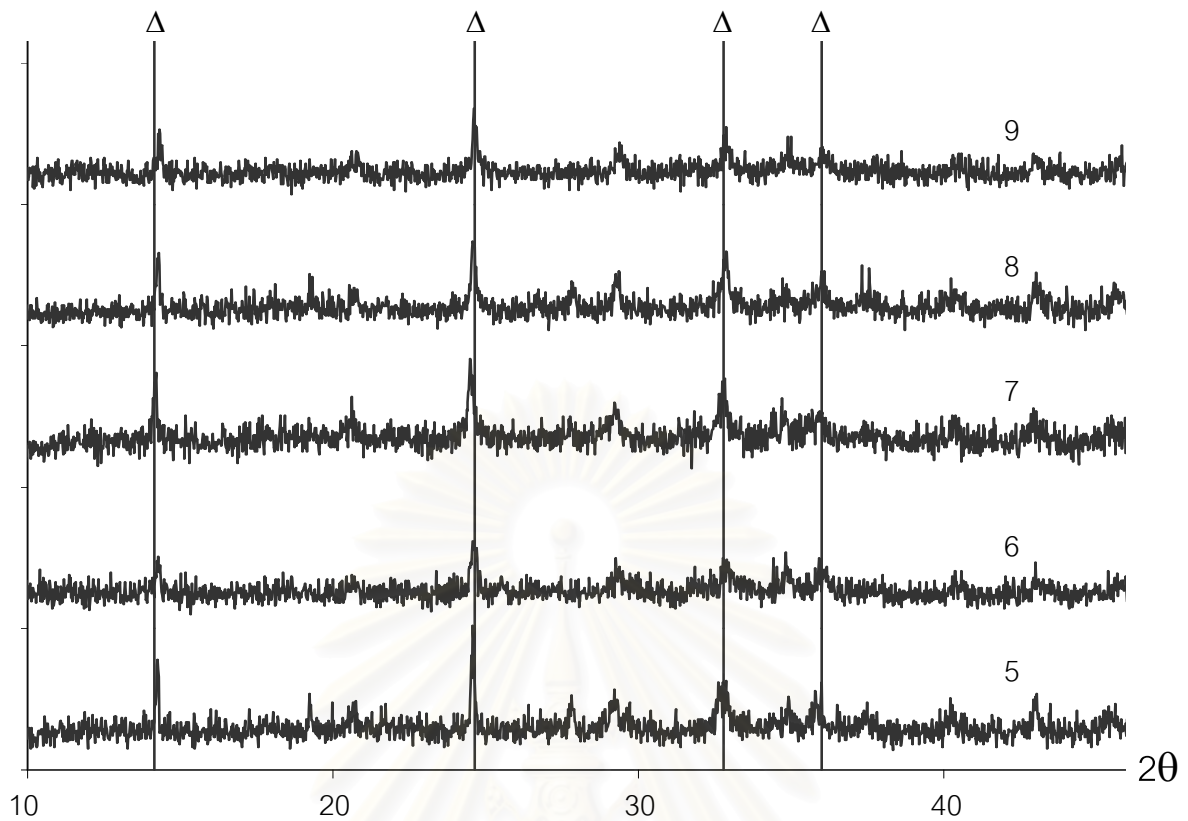
No.	H ₂ O (ml)	Age (°C, hr)	CTMA-Br (g)	H ₂ O (ml)	HT (°C, hr)
1	60	100, 4	-	-	-
2	40	100, 4	2.3	20	100, 120
3	40	-	2.3	20	100, 72
4	40	100, 4	2.3	20	100, 72
5	40	60, 4 (stir)	2.3	20	100, 72
6	60	-	2.3	40	100, 48
7	60	60, 4 (stir)	2.3	20	100, 72
8	60	-	2.3	20	100, 48
9	60	60, 4 (stir)	2.3	20	100, 48

จากตารางที่ 4.3 คอลัมน์แรกคือ ลำดับตัวอย่าง คอลัมน์ที่ 2 คือ ปริมาณน้ำที่ใช้ละลาย ซิลิกาออกจากเถ้าลอยถ่านหิน คอลัมน์ที่ 3 คือ ภาวะที่ใช้ในการบ่ม คอลัมน์ที่ 4 คือ ปริมาณของ สารลดแรงตึงผิวที่ใช้ คอลัมน์ที่ 5 คือ ปริมาณน้ำที่ใช้ละลายสารลดแรงตึงผิว และคอลัมน์สุดท้าย คือ ภาวะที่ใช้ในการอบ และจากการวิเคราะห์โครงสร้างของตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ด้วยเครื่อง XRD ได้ผลดังนี้



รูปที่ 4.5 รูปแบบ XRD ของ FA และตัวอย่างที่สังเคราะห์จากเถ้าลอยถ่านหิน (1-4)

(Δ - sodalite)



รูปที่ 4.6 รูปแบบ XRD ของตัวอย่างที่สังเคราะห์จากแก้วลอยถ่านหิน (5-9) (Δ - sodalite)

จากรูปที่ 4.5 จะเห็นว่ารูปแบบ XRD ของแก้วลอยถ่านหิน (FA) แทบไม่มีพีคใดๆ ปรากฏอย่างเด่นชัด แสดงว่าไม่มีโครงสร้างแบบผลึกอยู่ในโครงสร้างของวัสดุ ส่วนตัวอย่างที่ 1 ถึง 4 จากรูปแบบ XRD ในช่วงมุมต่ำ ($2\theta = 2^\circ - 10^\circ$) พบว่าไม่เกิดลักษณะพีคของ MCM-41 เกิดขึ้น แต่เกิดพีค ณ ตำแหน่งที่แสดงถึงโครงสร้างของ sodalite โดยตัวอย่างที่ 1 ซึ่งไม่มีช่วงการอบ พบว่าเกิด sodalite ที่มีความเป็นผลึกค่อนข้างต่ำเมื่อเทียบความสูงของพีคกับตัวอื่นๆ ตัวอย่างที่ 2 มีช่วงเวลาอบที่นานที่สุด ได้ sodalite ที่มีความเป็นผลึกค่อนข้างดี ตัวอย่างที่ 3 และ 4 มีเวลาอบน้อยกว่าตัวอย่างที่ 2 แต่ไม่มีการบ่มและมี ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบความสูงของพีคของ sodalite ที่ได้ทั้งหมด พบว่าตัวอย่างที่ 2 มีพีคสูงที่สุด แสดงว่าระยะเวลาในการอบมีส่วนสำคัญให้ได้ sodalite ที่มีโครงสร้างผลึกชัดเจน แต่ MCM-41 ที่ต้องการยังไม่เกิดจึงทำการทดลองเปลี่ยนปริมาณน้ำ การบ่ม และเวลาในการอบได้ตัวอย่างที่ 5 ถึง 9 นำไปวิเคราะห์หารูปแบบ XRD ได้ดังรูปที่ 4.6 พบว่าเกิดแต่ sodalite เช่นเดียวกัน แม้ว่าบางภาวะจะให้ sodalite ที่มีความเป็นผลึกสูงขึ้นก็ตาม แสดงว่าการบ่มด้วยวิธีนี้ไม่มีส่วนช่วยในการละลายเอาซิลิกาออกจากแก้วลอยถ่านหินให้มากกว่าเดิม

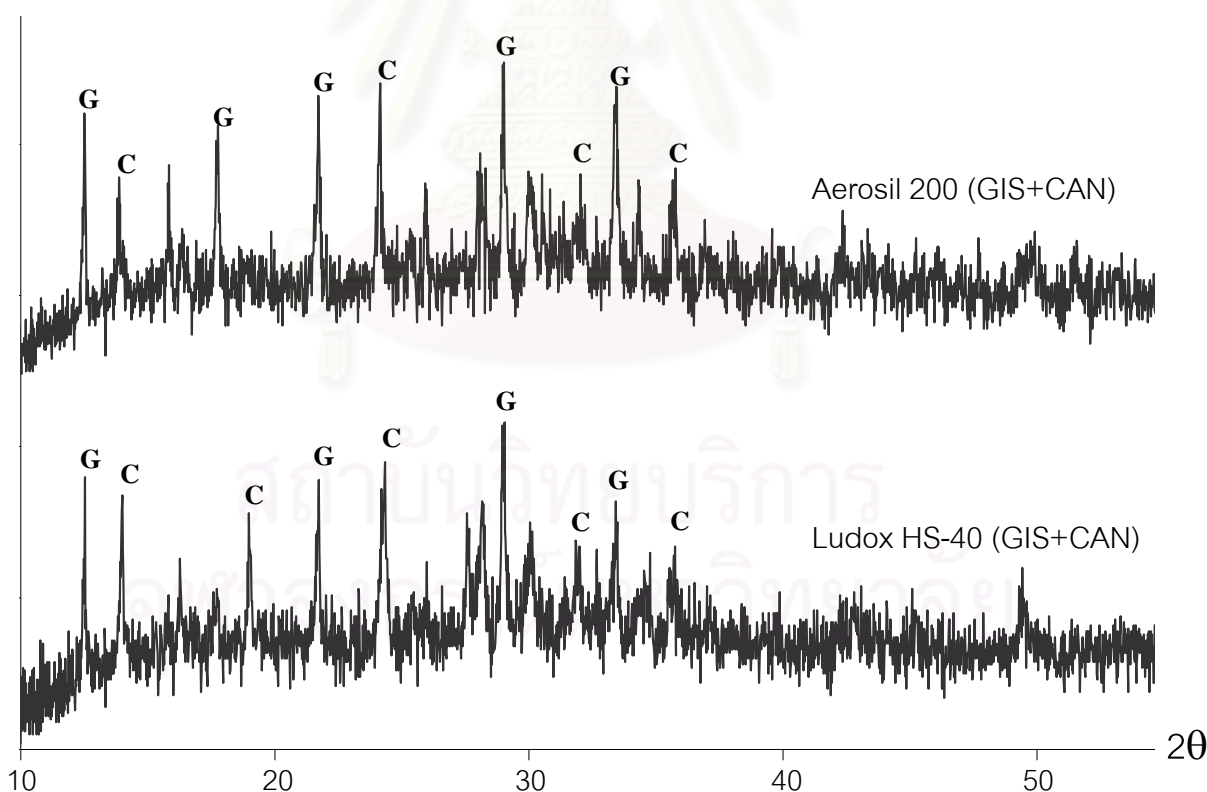
จากการทดลองที่ผ่านมาทำให้สามารถสรุปได้ว่า ไม่สามารถสังเคราะห์ MCM-41 จากแก้วลอยถ่านหินแม่เมาะด้วยวิธีนี้ สาเหตุหลักคือปริมาณซิลิกาในแก้วลอยถ่านหินแม่เมาะมีปริมาณ

ค่อนข้างต่ำ เมื่อเปรียบเทียบกับถ้ำลอยถ่านหินของแหล่งอื่นๆ ทำให้การดึงซิลิกาออกมาจากถ้ำลอยถ่านหินตามวิธีของ Chang ได้ซิลิกาออกมามีปริมาณความเข้มข้นต่ำและมีอัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่ไม่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์ MCM-41 อีกสาเหตุหนึ่งคือ ปริมาณของสิ่งเจือปนต่างๆ ในถ้ำลอยถ่านหินที่ใช้ในงานวิจัยนี้จัดว่ามีปริมาณค่อนข้างสูง (ตารางที่ 4.1) ซึ่งได้มีงานวิจัย [28] ที่บ่งชี้ว่าสิ่งเจือปนพวกนี้โดยเฉพาะแคลเซียม ก็จะไปมีผลรบกวนการเกิดโครงสร้างผลึก

4.5 การสังเคราะห์ซีโอไลต์จากถ้ำลอยถ่านหิน

4.5.1 ผลของชนิดซิลิกาที่เติม

ทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากถ้ำลอยถ่านหิน โดยมีการเติมซิลิกาชนิดต่างๆ เพื่อปรับอัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ซึ่งในที่นี้ใช้ Ludox HS-40 (colloidal silica) และ Aerosil 200 (fumed silica) จากนั้นทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD ได้รูปแบบ XRD ดังนี้

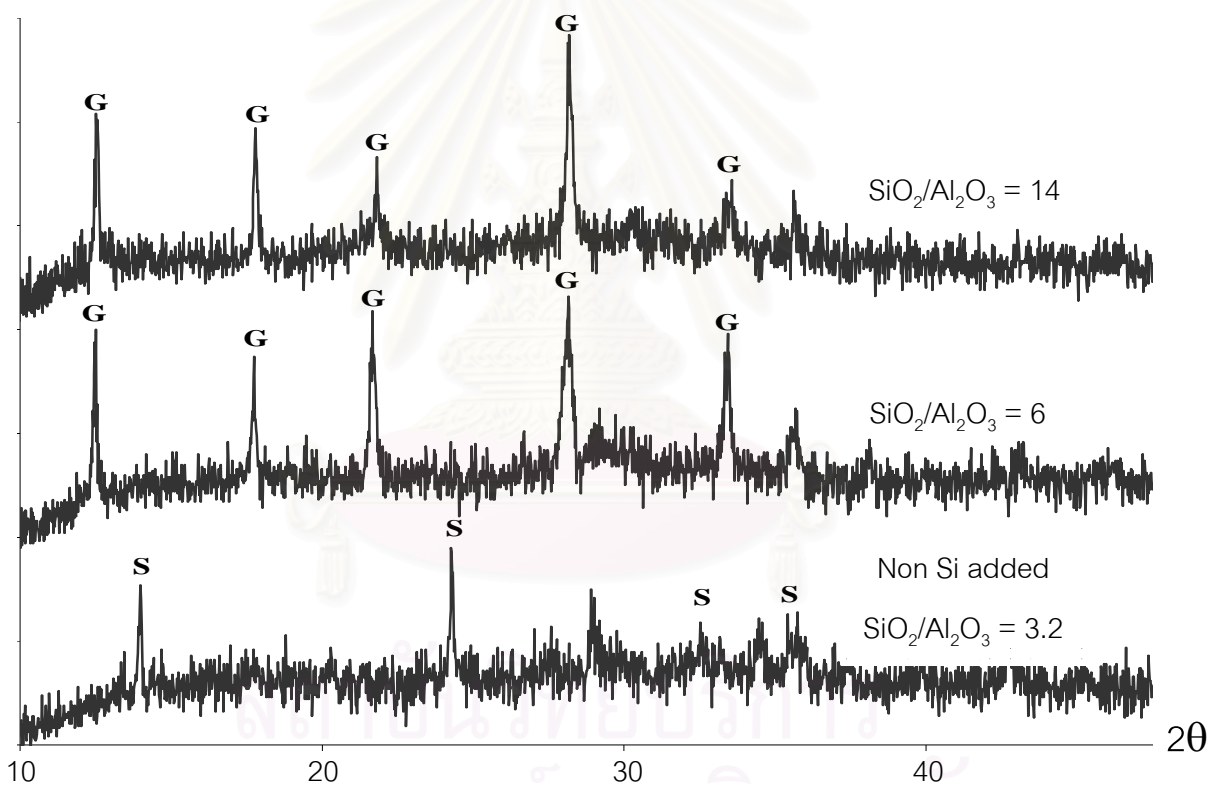


รูปที่ 4.7 รูปแบบ XRD ของตัวอย่างที่สังเคราะห์จากถ้ำลอยถ่านหินโดยเติมซิลิกาต่างชนิดกัน ($\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{NaOH}:\text{H}_2\text{O} = 6:1:12:240$) อบที่ 150°C 85 ชั่วโมง

ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากเถ้าลอยถ่านหินโดยปรับอัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ให้เท่ากับ 3 นั้น เมื่อชนิดซิลิกาที่ใช้เติมต่างกัน คือใช้ Ludox HS-40 (colloidal silica) เทียบกับ Aerosil 200 (fumed silica) ดังรูปที่ 4.7 พบว่ารูปแบบ XRD ของวัสดุที่สังเคราะห์ได้นั้นใกล้เคียงกัน สามารถนำมาใช้เป็นแหล่งซิลิกาได้โดยไม่ก่อให้เกิดผลต่างเรื่องโครงสร้างวัสดุอย่างมีนัยสำคัญ

4.5.2 ผลของอัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

ทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากเถ้าลอยถ่านหิน โดยมีการปรับอัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ซึ่งในที่นี้ใช้ Ludox HS-40 (colloidal silica) ปรับไปที่อัตราส่วน 6 และ 14 จากนั้นทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD ได้รูปแบบ XRD ดังนี้



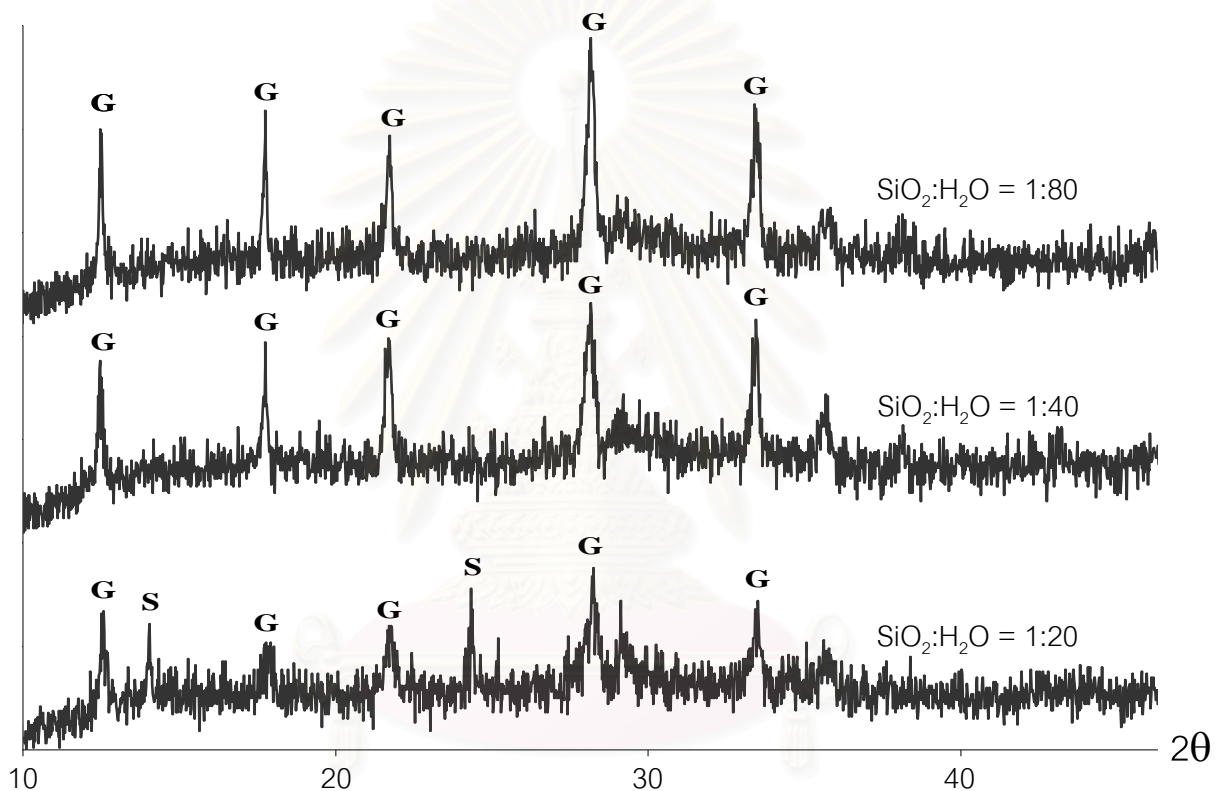
รูปที่ 4.8 รูปแบบ XRD ของตัวอย่างที่สังเคราะห์จากเถ้าลอยถ่านหินโดยเติมซิลิกาให้มี $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ อัตราส่วนต่างๆ อบที่ 100°C 85 ชั่วโมง เติมน้ำ 15 มิลลิลิตร

ผลของอัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ จะส่งผลต่อชนิดของซีโอไลต์ที่ได้ โดยจากรูปที่ 4.8 แสดงให้เห็นว่าที่อัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ต่ำนั้น สามารถสังเคราะห์ได้ sodalite ขณะที่เมื่อเพิ่มอัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ให้มีค่าตั้งแต่ 3 ขึ้นไปสามารถสังเคราะห์ได้ gismondine ซึ่งแนวโน้มที่เกิดขึ้นนี้เป็นเพราะอัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ในองค์ประกอบของ sodalite ($\text{Si}/\text{Al} = 1$) นั้น มีค่าน้อยกว่าของ

gismondine ($\text{Si}/\text{Al} = 1.7$) อย่างเห็นได้ชัด เมื่อทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์ที่อัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ มากขึ้นซีโอไลต์ชนิดที่เกิดได้ง่ายกว่าจึงเป็น gismondine

4.5.3 ผลของอัตราส่วน $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$

ทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากแก้วลอยถ่านหิน โดยมีการปรับปริมาณน้ำที่ใช้ในการสังเคราะห์หรือก็คืออัตราส่วน $\text{H}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ ไปที่ 20, 40 และ 80 จากนั้นทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD ได้รูปแบบ XRD ดังนี้



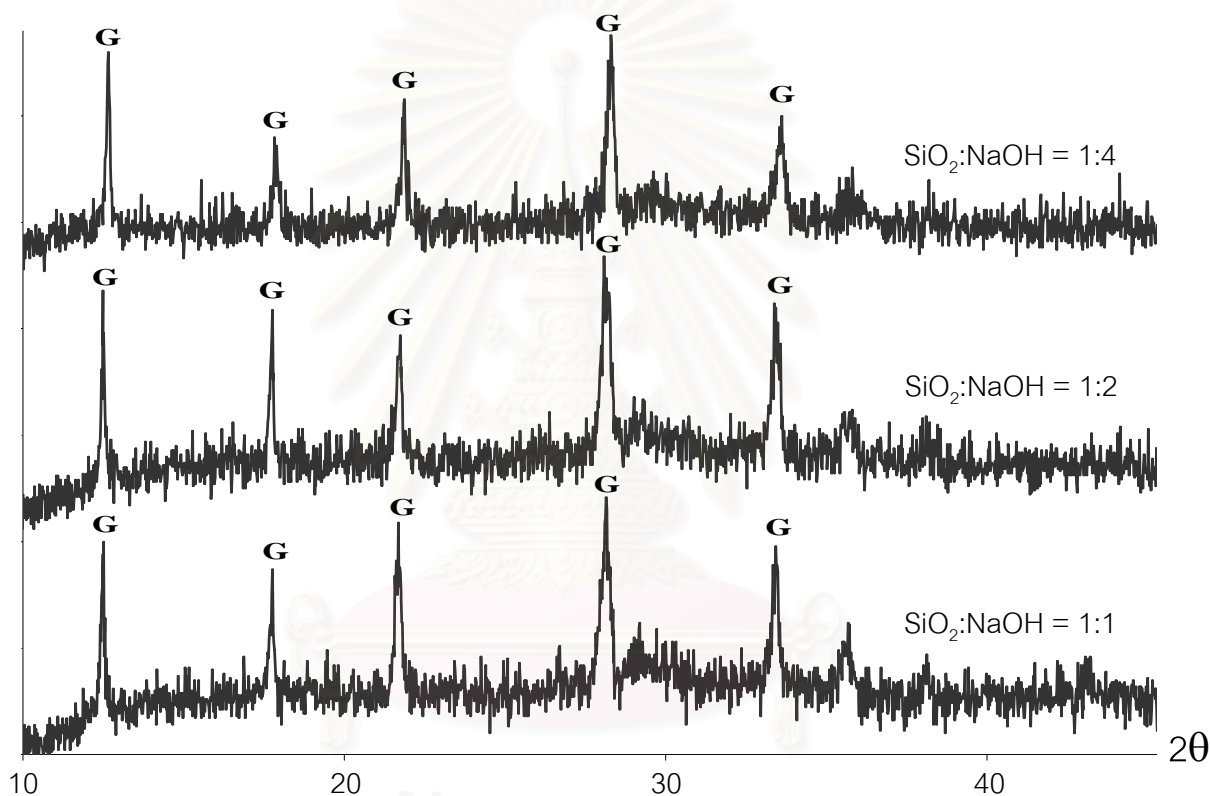
รูปที่ 4.9 รูปแบบ XRD ของตัวอย่างที่สังเคราะห์จากแก้วลอยถ่านหินโดยใช้ปริมาณน้ำต่างๆ กัน ($\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{NaOH} = 6:1:12$) อบที่ 100°C 85 ชั่วโมง

จากการเปลี่ยนปริมาณน้ำที่ใช้ในการสังเคราะห์ ในรูปที่ 4.9 ซึ่งใช้อัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ เท่ากับ 6 เมื่อวิเคราะห์กราฟ XRD พบว่าผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็น sodalite และ gismondine โดยจะเห็นว่าตัวอย่างที่สังเคราะห์จากอัตราส่วนที่มีน้ำน้อยที่สุด คือ $\text{SiO}_2:\text{H}_2\text{O} = 1:20$ นั้นมี sodalite และ gismondine เกิดขึ้นผสมกัน ในขณะที่อีกสองตัวอย่างที่มีการใช้ปริมาณน้ำในการสังเคราะห์มากกว่านั้นเกิดเฉพาะ gismondine เท่านั้น เหตุผลที่เพิ่มปริมาณน้ำแล้ว sodalite หายไปก็เป็นเพราะว่าในโครงสร้างของ sodalite นั้นมีโมเลกุลของน้ำอยู่ 8 โมเลกุลต่อหนึ่งยูนิทเซลล์ ซึ่งน้อย

กว่าในโครงสร้างของ gismondine ที่มีโมเลกุลของน้ำอยู่ 12 โมเลกุลต่อหนึ่งยูนิตเซลล์ เมื่อเพิ่มน้ำ จึงเป็นการเพิ่มแนวโน้มในการเกิด gismondine มากขึ้นนั่นเอง

4.5.4 ผลของอัตราส่วน NaOH/SiO₂

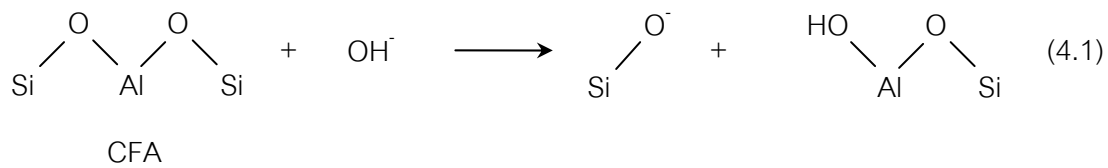
ทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากเถ้าลอยถ่านหิน โดยมีการปรับความเข้มข้นเบสหรือ โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการสังเคราะห์ ปรับอัตราส่วน NaOH/SiO₂ ไปที่ 1, 2 และ 4 จากนั้นทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD ได้รูปแบบ XRD ดังนี้



รูปที่ 4.10 รูปแบบ XRD ของตัวอย่างที่สังเคราะห์จากเถ้าลอยถ่านหินโดยใช้ปริมาณเบสต่างๆ กัน (SiO₂:Al₂O₃:H₂O = 6:1:240) อบที่ 100 °C 85 ชั่วโมง

เมื่อทำการเปลี่ยนความเข้มข้นเบสที่ใช้ในการสังเคราะห์ จากรูปที่ 4.10 ซึ่งใช้อัตราส่วน SiO₂/Al₂O₃ เท่ากับ 6 พบว่า ตัวอย่างที่เกิดขึ้นมีเฉพาะ gismondine เท่านั้น โดยสาเหตุที่เกิดขึ้นเฉพาะ gismondine นั้นได้กล่าวไปแล้วในส่วนผลของอัตราส่วน SiO₂:Al₂O₃ แต่เมื่อพิจารณาความสูงของพีคต่างๆ จะเห็นว่าตัวอย่างที่สังเคราะห์ในภาวะที่มีความเข้มข้นเบสมากที่สุดคือ SiO₂:NaOH = 1:4 นั้นมีความสูงพีคตกลงมาเล็กน้อยเมื่อเทียบกับอีกสองตัวอย่างที่ใช้ความ

เข้มข้นเบสน้อยกว่า คือ อัตราส่วน $\text{SiO}_2:\text{NaOH} = 1:2$ และ $1:1$ ที่เป็นเช่นนั้นเพราะว่าในกระบวนการเกิดโครงสร้างของซีโอไลต์ชนิดต่างๆ นั้นจะมีลำดับดังนี้ [14]

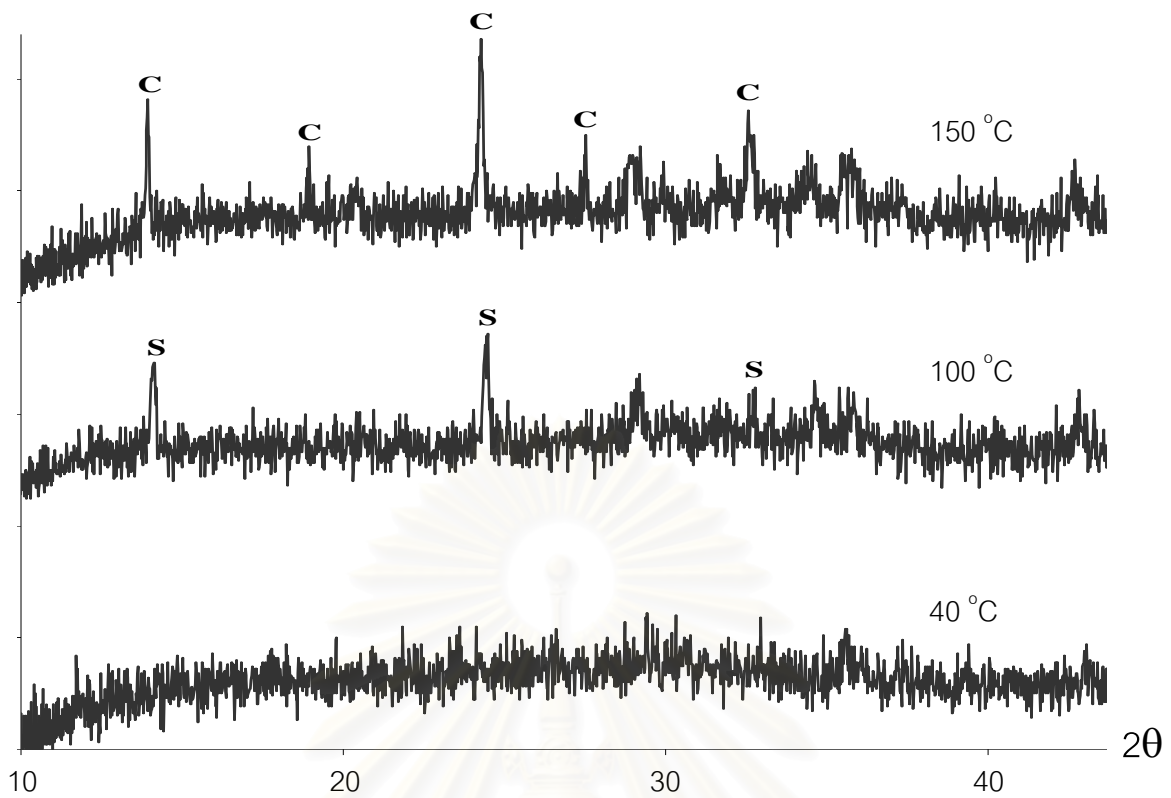


จากสมการที่ 4.1 กลไกการเกิดโครงสร้างผลึกเริ่มจากปฏิกิริยาการละลาย (dissolution) อะตอมของเบสจะเข้าไปทำให้พันธะโควาเลนต์ในเก้าลอยถ่านหินแตกออก จากนั้นในสมการที่ 4.2 จะเกิดปฏิกิริยาควบแน่น (condensation) ของผลิตภัณฑ์ที่ได้จากสมการที่ 4.1 ได้โครงสร้างผลึกออกมาเป็นซีโอไลต์ที่มีโครงสร้างแตกต่างกัน และในภาวะที่มีปริมาณเบสมากๆ จะทำให้ปฏิกิริยาควบแน่นในสมการที่ 4.2 เกิดการย้อนกลับเป็นปฏิกิริยาการละลายดังสมการที่ 4.1 ดังนั้นในภาวะที่เบสมีความเข้มข้นมาก จึงทำให้ผลึกของซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นมีโครงสร้างไม่สมบูรณ์

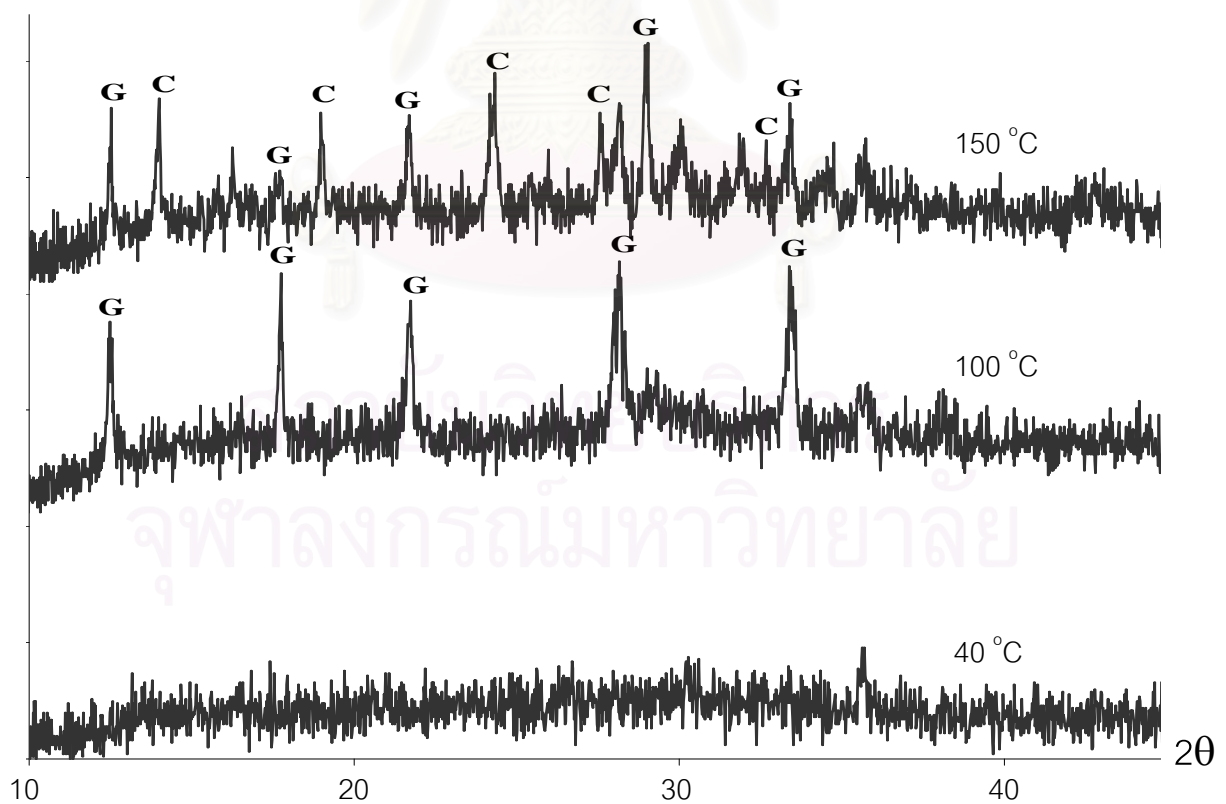
4.5.5 ผลของอุณหภูมิที่ใช้อบ

ทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากเก้าลอยถ่านหิน โดยอุณหภูมิที่ใช้ในการอบแตกต่างกัน คือ กระทำที่ 40, 100 และ 150°C จากนั้นทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD ได้รูปแบบ XRD ดังนี้

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.11 รูปแบบ XRD ของตัวอย่างที่สังเคราะห์จากแก้วลอยถ่านหินที่อุณหภูมิต่างๆ กัน ($\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{NaOH}:\text{H}_2\text{O} = 3:1:6:120$) อบ 85 ชั่วโมง



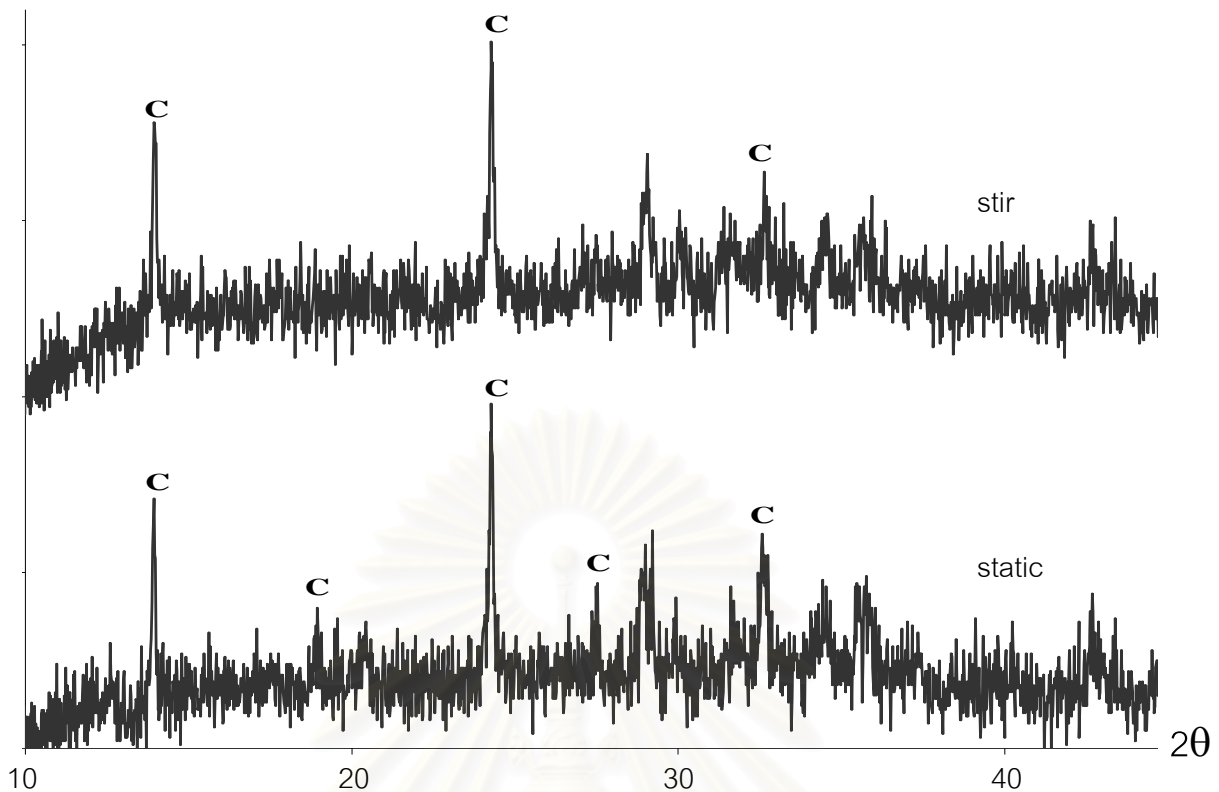
รูปที่ 4.12 รูปแบบ XRD ของตัวอย่างที่สังเคราะห์จากแก้วลอยถ่านหินที่อุณหภูมิต่างๆ กัน ($\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{NaOH}:\text{H}_2\text{O} = 6:1:12:240$) อบ 85 ชั่วโมง

เมื่อเพิ่มอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ จากรูปที่ 4.11 และ 4.12 ซึ่งทำการสังเคราะห์ที่อัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ เท่ากับ 3 และ 6 ตามลำดับ ที่อุณหภูมิ 40 °C พบว่าไม่มีโครงสร้างแบบผลึกเกิดขึ้นในวัสดุ แสดงว่าที่อุณหภูมินี้มีการให้พลังงานที่ต่ำเกินไป ไม่สามารถเกิดปฏิกิริยาควบแน่นให้เกิดโครงสร้างผลึกขึ้นมาได้ จึงไม่สามารถเกิดผลิตภัณฑ์ใดๆ ที่อัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ เท่ากับ 3 พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิไปที่ 100 และ 150 °C จะเกิดผลิตภัณฑ์เป็น sodalite แล้วกลายเป็น cancrinite ขณะที่ในภาวะที่อัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ เท่ากับ 6 เกิดผลิตภัณฑ์เป็น gismondine และ gismondine ผสมกับ cancrinite ที่ 100 และ 150 °C ตามลำดับ การที่เกิด gismondine ขึ้นนั้นสาเหตุได้กล่าวไปแล้วในเรื่องผลของอัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ แต่เมื่อเพิ่มอุณหภูมิแล้วมี cancrinite เกิดขึ้นนั้นคาดว่าเป็นเพราะว่าในโครงสร้างของ cancrinite $[\text{Na}_7\text{Ca}_{0.9}(\text{CO}_3)_{1.4}(\text{H}_2\text{O})_{2.1}][\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}]$ นั้นมีอะตอมของแคลเซียมประกอบอยู่ด้วย การเพิ่มอุณหภูมิเป็นการไปช่วยละลายเอาแคลเซียมออกมาจากถ้ำลอยถ่านหินเพิ่มขึ้นจนมากพอที่จะเกิดโครงสร้างของ cancrinite ได้ และที่อัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ เท่ากับ 3 จะมีแนวโน้มการเกิด cancrinite ดีกว่าที่อัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ เท่ากับ 6 เพราะในโครงสร้างของ cancrinite นั้นมีอัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ เท่ากับ 1 เท่านั้น เมื่อเพิ่มซิลิกาจึงเกิดโครงสร้างของ gismondine ขึ้นมาด้วย เพราะ gismondine นั้นเกิดได้ง่ายที่อัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ เท่ากับ 6 ดังที่กล่าวไว้ในเรื่องผลของอัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$

4.5.6 ผลของการกวนขณะอบ

ทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากถ้ำลอยถ่านหิน โดยทำการอบในภาวะที่มีการกวนและไม่มี การกวน จากนั้นทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD ได้รูปแบบ XRD ดังนี้

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



รูปที่ 4.13 รูปแบบ XRD ของตัวอย่างที่สังเคราะห์จากถ้ำลอยถ่านหินที่มีการกวนและไม่กวนขณะอบที่ 150 °C 85 ชั่วโมง ($\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{NaOH}:\text{H}_2\text{O} = 3:1:6:120$)

เมื่อทดลองสังเคราะห์ซีโอไลต์จากถ้ำลอยถ่านหินในภาวะที่มีการกวนและไม่กวน จากรูปที่ 4.13 เมื่อทำการเปรียบเทียบพีคต่างๆ ที่เกิดขึ้น พบว่าในภาวะที่ไม่มีกวนเกิดโครงสร้างผลึกที่ดีกว่าอยู่เล็กน้อย เหตุผลอาจเป็นเพราะว่าการกวนนั้นได้ไปรบกวนการเกิดผลึกของซีโอไลต์ในปฏิกิริยาควบแน่นทำให้เกิดปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์

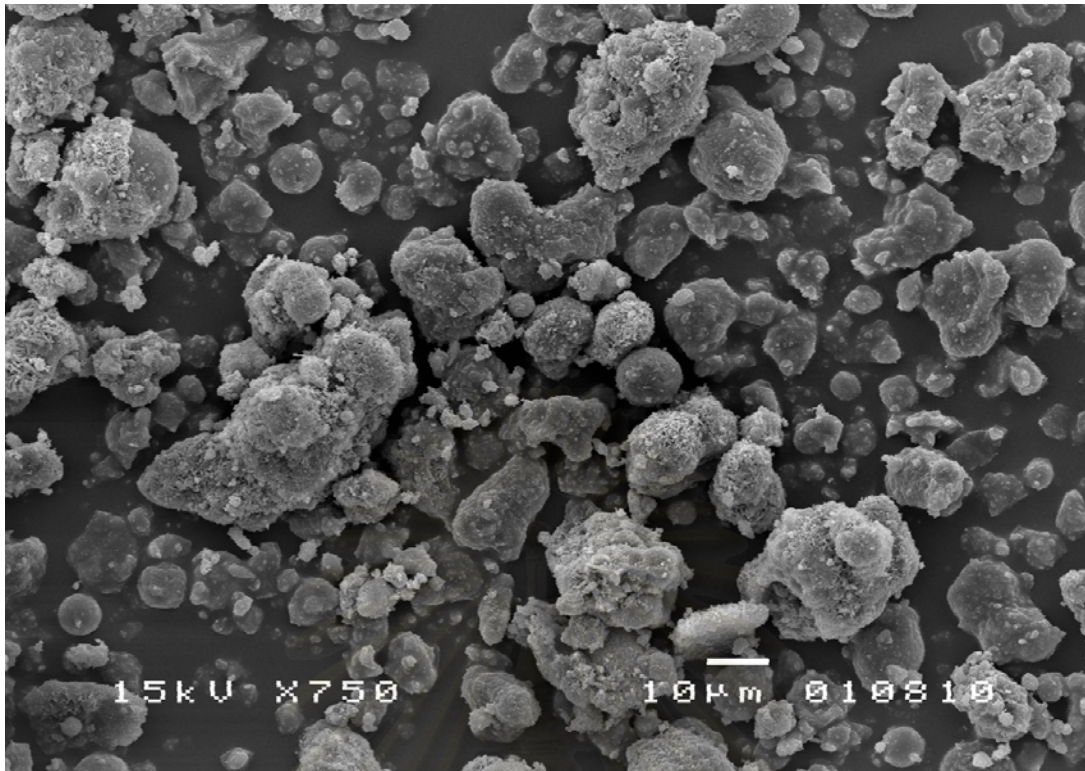
4.6 ลักษณะสมบัติของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์จากถ้ำลอยถ่านหิน

4.6.1 รูปร่างลักษณะของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์จากถ้ำลอยถ่านหิน

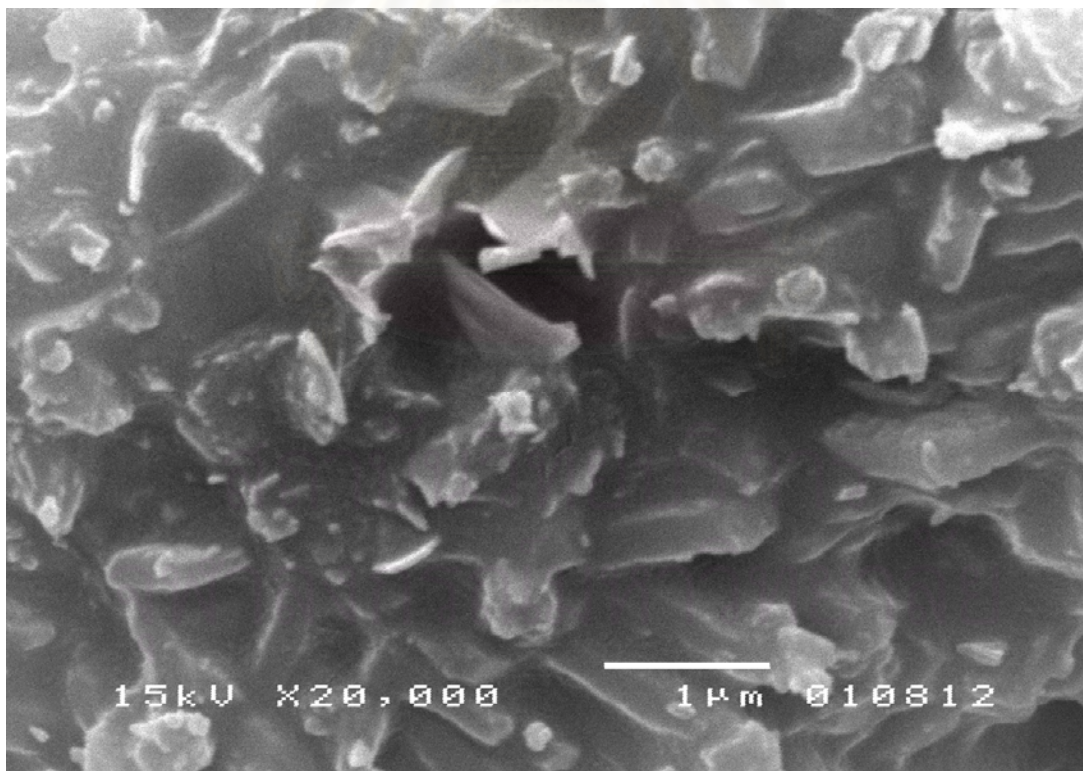
จากการนำผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ไปวิเคราะห์รูปร่างลักษณะด้วยเครื่อง SEM โดยเลือกตัวอย่างจากภาวะต่อไปนี้

- sodalite ($\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{NaOH}:\text{H}_2\text{O} = 3:1:6:120$) อบที่ 100 °C 85 ชั่วโมง
- gismondine ($\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{NaOH}:\text{H}_2\text{O} = 6:1:6:240$) อบที่ 100 °C 85 ชั่วโมง
- cancrinite ($\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{NaOH}:\text{H}_2\text{O} = 3:1:6:120$) อบที่ 150 °C 85 ชั่วโมง

ได้ผลดังนี้

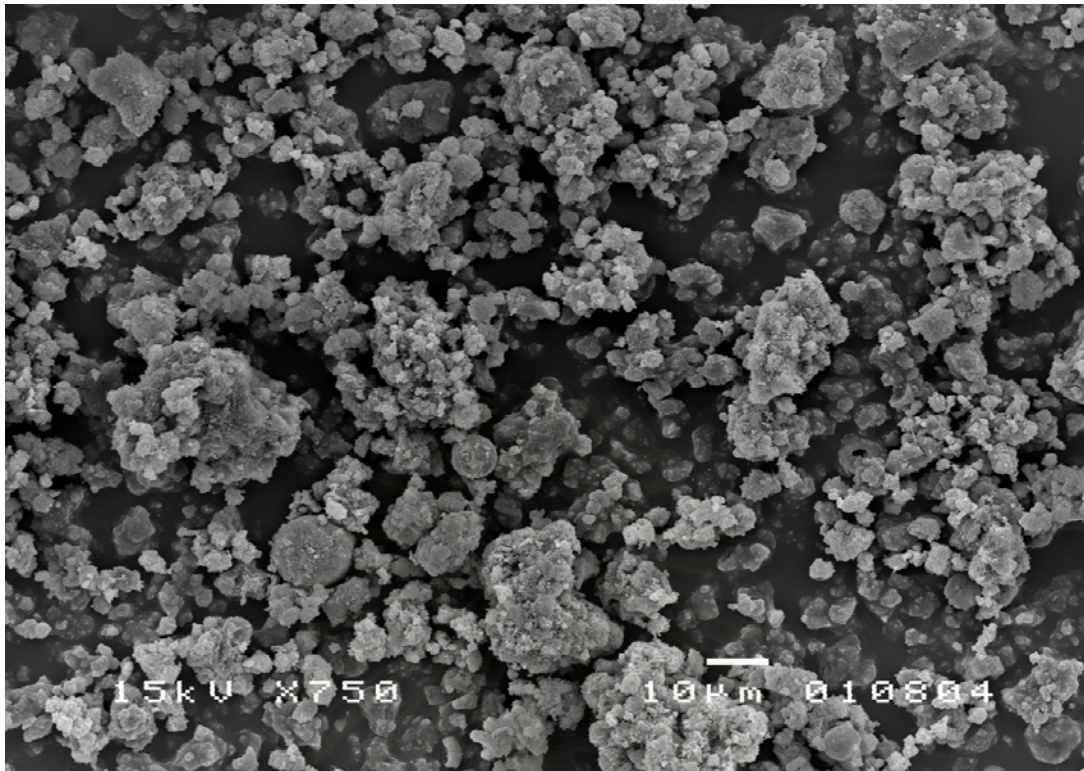


(ก)

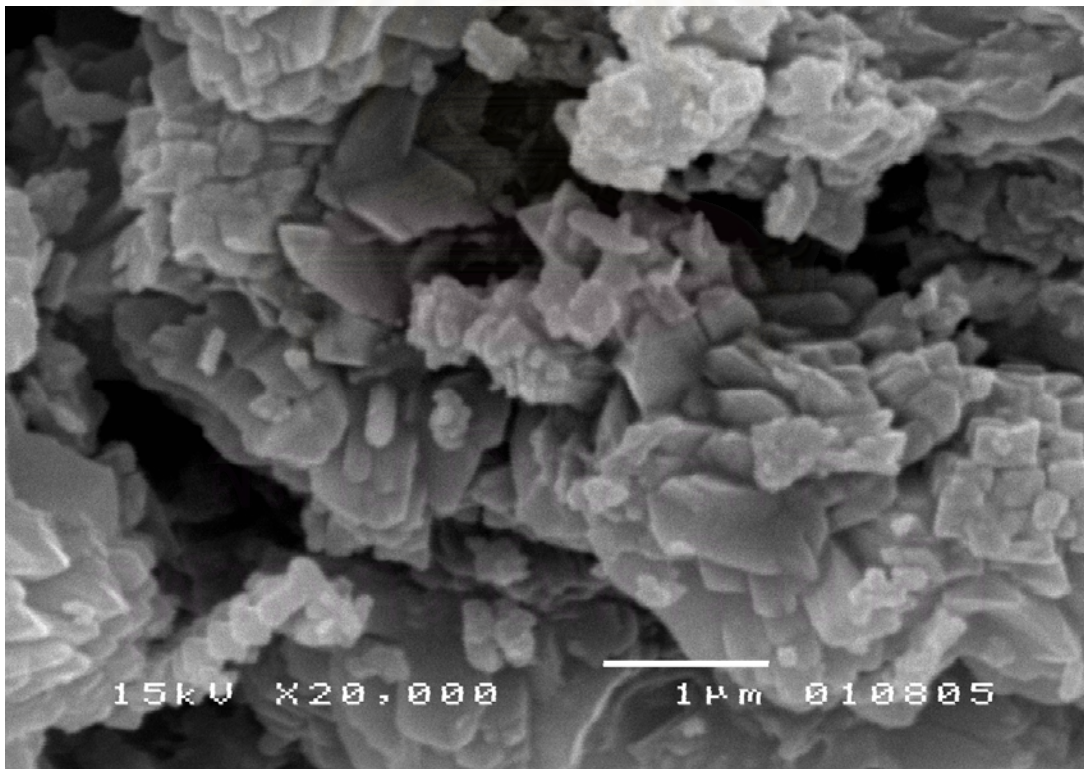


(ข)

รูปที่ 4.14 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของ sodalite ที่สังเคราะห์จากเถ้าลอยถ่านหิน (ก) กำลังขยาย 750 เท่า (ข) กำลังขยาย 20,000 เท่า

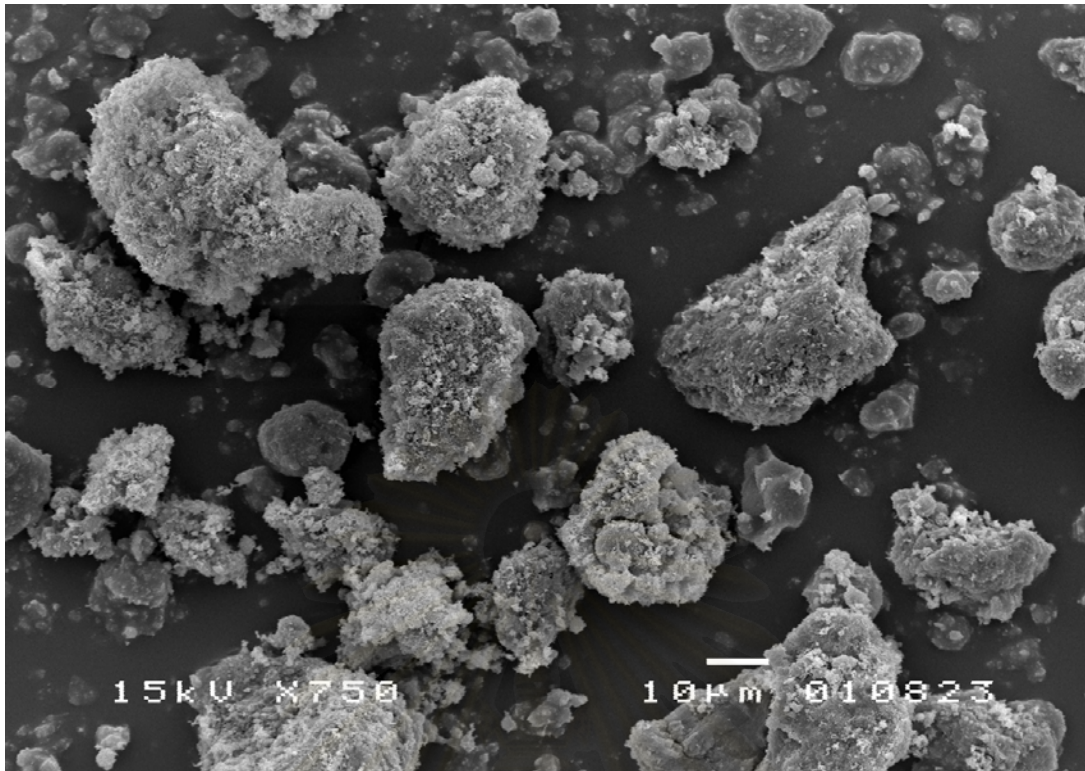


(ก)

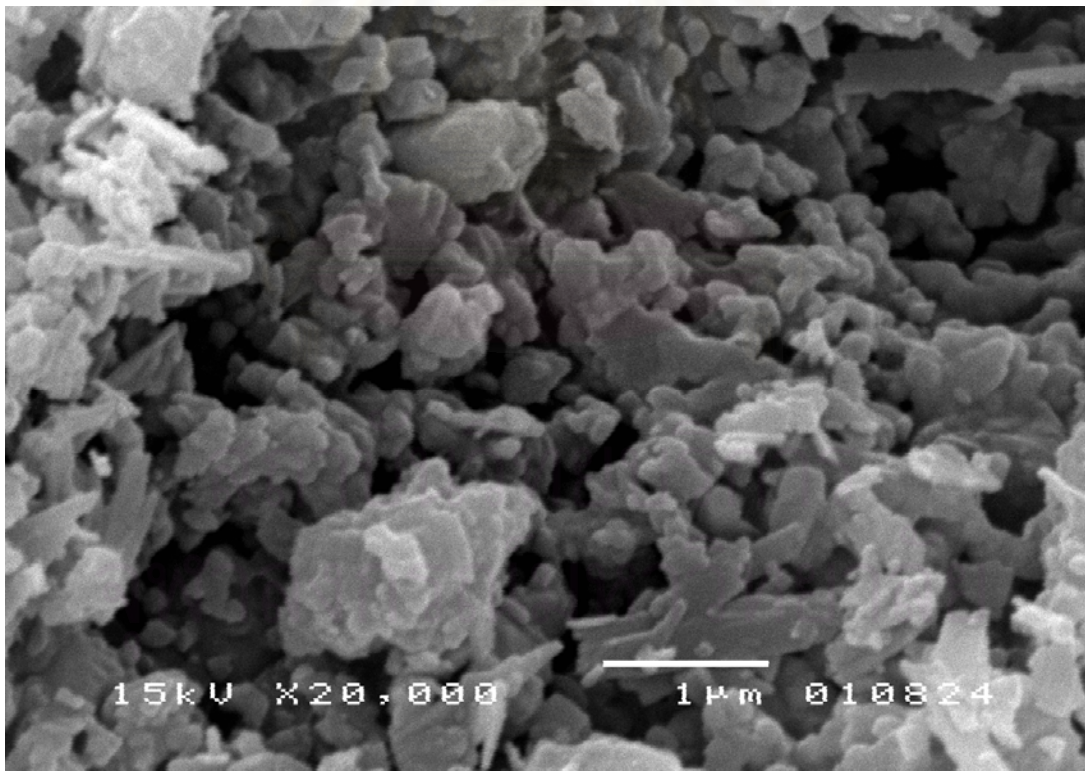


(ข)

รูปที่ 4.15 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของ gismondine ที่สังเคราะห์จากเถ้าลอยถ่านหิน (ก) กำลังขยาย 750 เท่า (ข) กำลังขยาย 20,000 เท่า



(ก)



(ข)

รูปที่ 4.16 ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ของ cancrinite ที่สังเคราะห์จากเถ้าลอยถ่านหิน (ก) กำลังขยาย 750 เท่า (ข) กำลังขยาย 20,000 เท่า

จากรูปที่ 4.14 (ก) พบว่าจากเดิมที่เก้าลอยถ่านหินมีรูปร่างอนุภาคกลม (รูป 4.4) ภายในกลวง เมื่อผ่านกระบวนการสังเคราะห์แล้วอนุภาคมีรูปร่างที่เปลี่ยนแปลงไปเกือบทั้งหมด มีเพียงบางส่วนที่ยังคงลักษณะกลมไว้ได้ ทั้งนี้เนื่องมาจากเกิดปฏิกิริยาการละลายที่บริเวณผิวอนุภาคของเก้าลอยถ่านหิน และมีการรวมตัวกันใหม่ (agglomerate) ทำให้อนุภาคมีขนาดใหญ่ขึ้น และที่ผิวของอนุภาคจะมีผลึกเล็กๆ มาเกาะ ซึ่งผลึกที่มาเกาะนี้ก็คือซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นนั่นเอง ส่วนขนาดของผลึกนั้นจะอยู่ในช่วงไม่เกิน 1 ไมครอน เมื่อทำการเพิ่มกำลังขยายดังรูป 4.14 (ข) จะเห็นลักษณะผลึกมีเหลี่ยมหลอมติดกันแต่มีรูปร่างผลึกที่ไม่สมบูรณ์เกิดขึ้น แสดงลักษณะของ sodalite ที่มีความเป็นผลึกค่อนข้างต่ำ

เมื่อทำการวิเคราะห์รูปร่างลักษณะของ gismondine ที่สังเคราะห์จากเก้าลอยถ่านหินจากรูปที่ 4.15 (ก) พบว่ามีอนุภาคขนาดเล็กกว่าอนุภาคที่ได้ในภาวะการสังเคราะห์ sodalite ส่วนใหญ่มีขนาดไม่เกิน 5 ไมครอน ซึ่งเกิดจากการรวมตัวใหม่ของผลึกซีโอไลต์นั่นเอง เนื่องจากปริมาณซิลิกาที่มากกว่าในตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ sodalite จึงเกิดผลึกซีโอไลต์มากขึ้น และในรูป 4.15 (ข) จะเห็นรูปร่างผลึกค่อนข้างชัดเจนคือ มีลักษณะคล้ายปิรามิดฐานสี่เหลี่ยมต่ออยู่บนแท่งยาว (tetragonal) แสดงลักษณะของ gismondine

ในตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ cancrinite จากรูปที่ 4.16 (ก) พบว่าตัวอย่างที่ได้จากอุณหภูมิ 150 °C อนุภาคมีขนาดใหญ่ที่สุด เมื่อเปรียบเทียบกับตัวอย่างอื่นๆ โดยส่วนใหญ่มีขนาดมากกว่า 20 ไมครอน แสดงว่าที่อุณหภูมินี้อนุภาคสามารถเกิดการรวมตัวเป็นอนุภาคใหญ่ๆ ได้ง่าย ซึ่งน่าจะเกิดจากที่อุณหภูมิสูง ปฏิกิริยาควบแน่นจะเกิดขึ้นได้อย่างรวดเร็ว ทำให้ผลึกซีโอไลต์ขนาดเล็กในสารละลายมีแนวโน้มเกาะรวมกันเป็นอนุภาคที่ใหญ่ได้ง่ายกว่า และเมื่อเพิ่มกำลังขยายเป็นในรูปที่ 4.16 (ข) จะเห็นว่าซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นมีความชัดเจนและสมบูรณ์ของผลึกค่อนข้างน้อย สอดคล้องกับผล XRD ที่พีคต่างๆ ไม่สูงนัก

4.6.2 พื้นที่ผิวและขนาดรูพรุนของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์จากเก้าลอยถ่านหิน

จากการนำตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ไปวิเคราะห์พื้นที่ผิว (BET surface area) และเส้นผ่าศูนย์กลางรูพรุนด้วยวิธีการดูดซับและคายการดูดซับไนโตรเจน (N₂ adsorption/desorption) ได้ผลดังนี้

ตารางที่ 4.4 พื้นที่ผิวและเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนของซีโอไลต์จากถ้ำลอยถ่านหิน

ตัวอย่าง	พื้นที่ผิว BET (ตร.ม.ต่อกรัม)	เส้นผ่านศูนย์กลาง รูพรุน (Å)
ถ้ำลอย	20.3	20.1
sodalite	37.6	5.5
gismondine	111.5	7.7
canconite	50.8	6.1

จากตารางที่ 4.4 พบว่า gismondine มีพื้นที่ผิวมากที่สุด รองลงมาคือ canconite, sodalite และถ้ำลอยถ่านหิน ส่วนเส้นผ่านศูนย์กลางรูพรุนนั้น ถ้ำลอยถ่านหินมีขนาดใหญ่ที่สุด ซึ่งแท้จริงแล้วน่าจะเป็นขนาดช่องว่างระหว่างอนุภาคมากกว่า รองลงมาคือ gismondine, canconite และ sodalite จึงสามารถสรุปได้ว่ากระบวนการสังเคราะห์ในงานวิจัยนี้สามารถทำให้เปลี่ยนโครงสร้าง เพิ่มพื้นที่ผิว และสร้างรูพรุนให้กับถ้ำลอยถ่านหินได้

4.7 การดูดซับกำมะถันอินทรีย์ด้วยซีโอไลต์ที่สังเคราะห์จากถ้ำลอยถ่านหิน

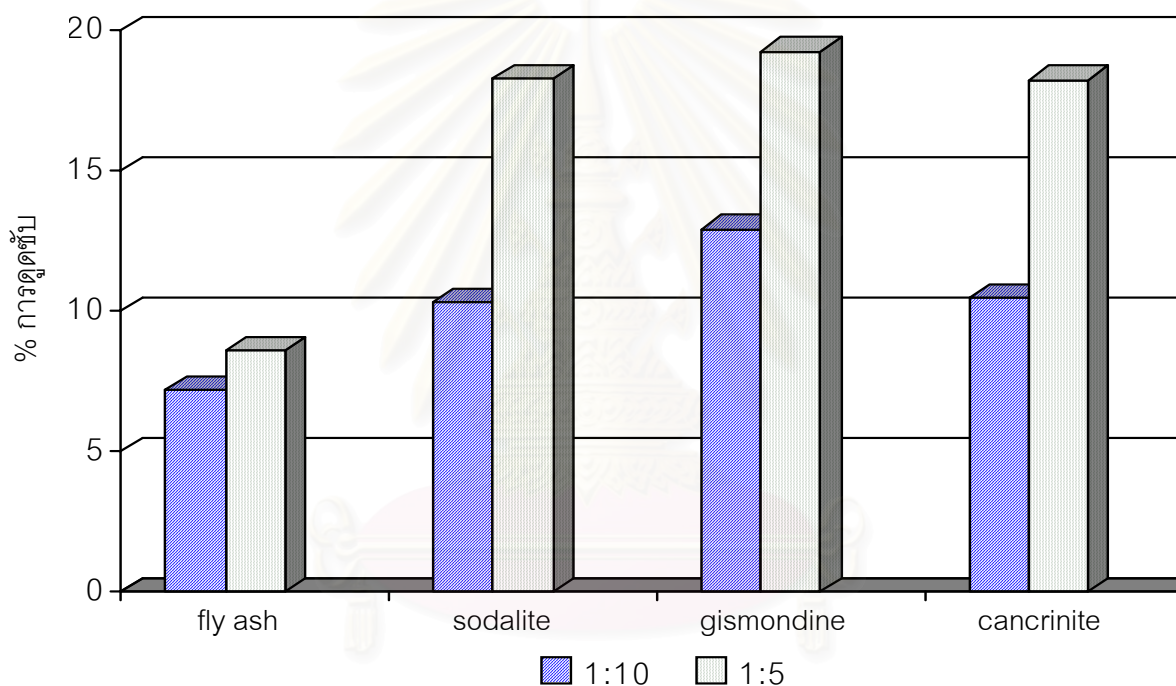
เมื่อทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากถ้ำลอยถ่านหินแล้ว จึงนำถ้ำลอยถ่านหินและซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ชนิดต่างๆ มาทดลองใช้เป็นตัวดูดซับกำมะถันอินทรีย์ที่มีโครงสร้างเป็นอะโรแมติก ซึ่งเป็นกำมะถันชนิดที่พบในน้ำมันที่มีความเข้มข้นของกำมะถันต่ำกว่าระดับ 500 ppm และกระบวนการไฮโดรดีซัลเฟอไรเซชันเริ่มทำได้ยาก [17] สารประกอบกำมะถันที่เลือกมาดูดซับในการทดลองนี้คือไทโอฟิน ซึ่งมีขนาดโมเลกุลไม่เกิน 6 อังสตรอม โดยในงานวิจัยนี้ใช้ ไทโอฟินละลายในเฮกเซน ความเข้มข้นกำมะถัน 500 ppm เป็นน้ำมันเบนซินจำลอง ทำการดูดซับได้ผลดังนี้

4.7.1 ผลของชนิดของตัวดูดซับและอัตราส่วนระหว่างตัวดูดซับกับสารละลาย

นำถ้ำลอยถ่านหินและซีโอไลต์ที่สังเคราะห์จากถ้ำลอยถ่านหินมาทำการดูดซับไทโอฟิน 500 ppm โดยน้ำหนักกำมะถัน ละลายในเฮกเซน ที่อัตราส่วนตัวดูดซับต่อสารละลายค่าต่างๆ คือ ที่อุณหภูมิห้องใช้อัตราส่วน 1:10 และ 1:5 โดยน้ำหนัก ส่วนการดูดซับที่อุณหภูมิ 60 °C ทำที่อัตราส่วน 1:5 และ 2:5 โดยน้ำหนัก ได้ผลดังนี้

ตารางที่ 4.5 ผลของชนิดของตัวดูดซับและอัตราส่วนระหว่างตัวดูดซับกับสารละลายที่อุณหภูมิห้อง

ชนิดของตัวดูดซับ	ร้อยละการดูดซับ (ตัวดูดซับ:สารละลาย)	
	1:10	1:5
เถ้าลอย	7.1	8.5
sodalite	10.3	18.2
gismondine	12.9	19.2
cancrinite	10.4	18.2



รูปที่ 4.17 ผลของชนิดของตัวดูดซับและอัตราส่วนระหว่างตัวดูดซับกับสารละลายที่อุณหภูมิห้อง

จากการใช้เถ้าลอยถ่านหินและซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้มาเป็นตัวดูดซับไทโอพีนในเฮกเซน จากรูปที่ 4.17 เมื่อทำการเปรียบเทียบผลของชนิดของตัวดูดซับพบว่า ในทุกอัตราส่วนของตัวดูดซับต่อสารละลาย ประสิทธิภาพของตัวดูดซับในการดูดซับไทโอพีนมีลำดับดังต่อไปนี้

$$\text{gismondine} > \text{sodalite} \sim \text{cancrinite} > \text{fly ash}$$

สาเหตุที่ gismondine สามารถดูดซับไทโอพีนได้ดีที่สุด ถึงแม้ gismondine จะมีรูพรุนขนาดเพียง 4.5 อังสตรอม [7] แต่เนื่องจากพันธะที่ประกอบกันเป็นรูพรุนที่เกิดจากพันธะไอออนิก ก้ำกึ่งกับพันธะโคเวเลนต์ จึงเป็นโครงสร้างที่มีความยืดหยุ่นทำให้รูพรุนมีโอกาสที่จะใหญ่กว่า 4.5

อสังสรอม ซึ่งจากการวิเคราะห์พบว่ามีความหนาแน่น 7.7 อสังสรอม และในโครงสร้างของ gismondine นั้นจะมีอะตอมของโซเดียมอยู่ ซึ่งมีทฤษฎีและงานวิจัย [16,17] สามารถยืนยันได้ว่าตำแหน่งที่เป็นแคตไอออนของโซเดียมจะเป็นบริเวณที่สามารถเกิดปฏิกิริยาการดูดซับได้ดี และ แม้ใน sodalite และ cancrinite จะมีอะตอมของโซเดียมอยู่เช่นกัน แต่เนื่องจากพื้นที่ผิวของทั้งสองตัวนี้น้อยกว่าของ gismondine มาก และ sodalite นั้นมีรูพรุนที่ค่อนข้างแคบมาก คือมีขนาดรูพรุนตามทฤษฎีน้อยกว่า 3 อสังสรอม และจากการวิเคราะห์ก็มีความหนาแน่นเพียง 5.5 อสังสรอม โมเลกุลของไทโอพีนจึงไม่สามารถเข้าไปได้ ขณะที่ cancrinite แม้จะมีรูพรุนที่กว้างกว่าของ gismondine คือ 5.9 อสังสรอมตามทฤษฎี และจากการวิเคราะห์เท่ากับ 6.1 อสังสรอม แต่เพราะในโครงสร้างของ cancrinite นั้นมีอะตอมของแคลเซียมเป็นองค์ประกอบอยู่ด้วย ซึ่งแคลเซียมนี้เป็นแคตไอออนที่มีความสามารถในการดูดซับไทโอพีนน้อยกว่าโซเดียม และมีขนาดอะตอมใหญ่กว่าโซเดียม จึงไปขัดขวางการดูดซับโมเลกุลไทโอพีนทำให้ประสิทธิภาพในการดูดซับลดลง ส่วนถ้าถอยถ่านหินนั้นเนื่องจากไม่มีโครงสร้างผลึก พื้นที่ผิวต่ำและมีสิ่งเจือปนอยู่มาก จึงมีความสามารถในการดูดซับไทโอพีนที่ต่ำที่สุด

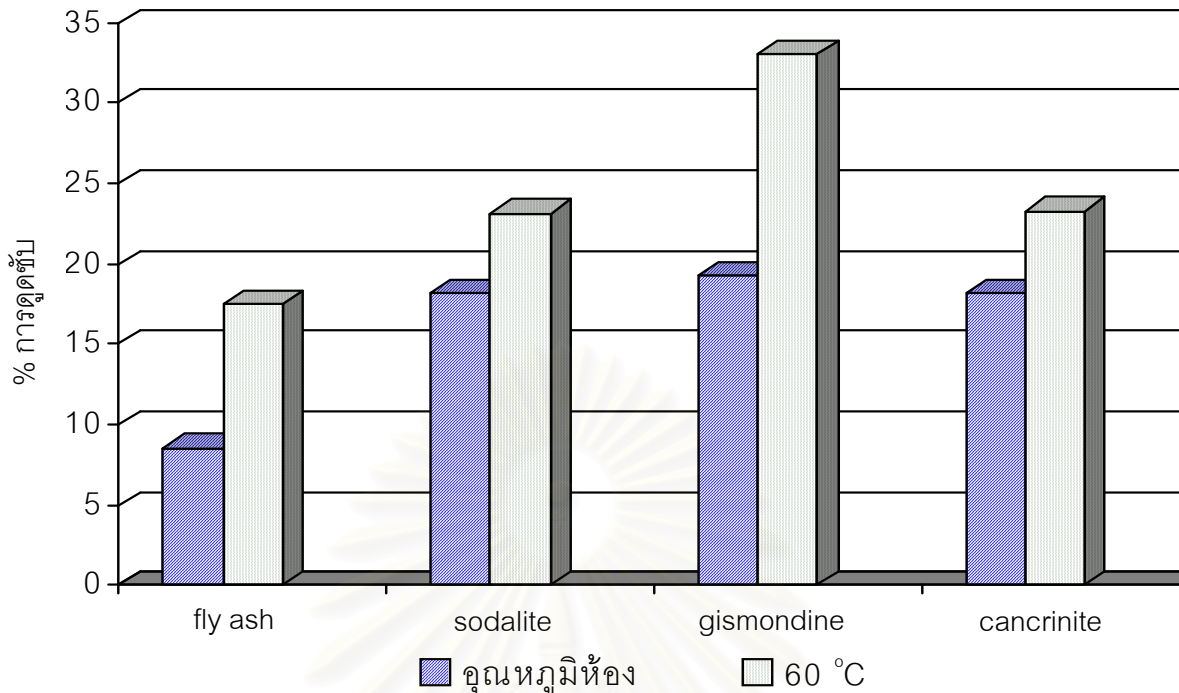
ในส่วนผลของอัตราส่วนตัวดูดซับต่อสารละลาย จากรูปที่ 4.17 พบว่าในตัวดูดซับทั้ง 4 ชนิด ที่อุณหภูมิห้อง มีแนวโน้มคือการเพิ่มอัตราส่วนนี้มีผลให้สามารถเพิ่มร้อยละการดูดซับไทโอพีนได้ ทั้งนี้เพราะว่าการเพิ่มตัวดูดซับที่ใช้จะเป็นการไปเพิ่มบริเวณที่สามารถดูดซับให้มากขึ้น ดังนั้นที่อัตราส่วน 1:5 โดยน้ำหนัก จึงเหมาะสมมากกว่าที่อัตราส่วน 1:10 โดยน้ำหนัก

4.7.2 ผลของอุณหภูมิที่ทำการดูดซับ

นำถ่านล้อยถ่านหินและซีโอไลต์ที่สังเคราะห์จากถ่านล้อยถ่านหินมาทำการดูดซับไทโอพีน 500 ppm โดยน้ำหนักกัมมันต์ ละลายในเฮกเซน ที่อุณหภูมิห้องและ 60 °C ทำที่อัตราส่วนตัวดูดซับต่อสารละลายเท่ากับ 1:5 โดยน้ำหนัก ได้ผลดังนี้

ตารางที่ 4.6 ผลของอุณหภูมิที่ทำการดูดซับ (ตัวดูดซับ:สารละลาย = 1:5 โดยน้ำหนัก)

ชนิดของตัวดูดซับ	ร้อยละการดูดซับ	
	อุณหภูมิห้อง	60 °C
ถ่านล้อย	8.58	17.52
sodalite	18.23	23.15
gismondine	19.24	33.07
cancrinite	18.22	23.31



รูปที่ 4.18 ผลของอุณหภูมิที่ทำการดูดซับ (ตัวดูดซับ:สารละลาย = 1:5 โดยน้ำหนัก)

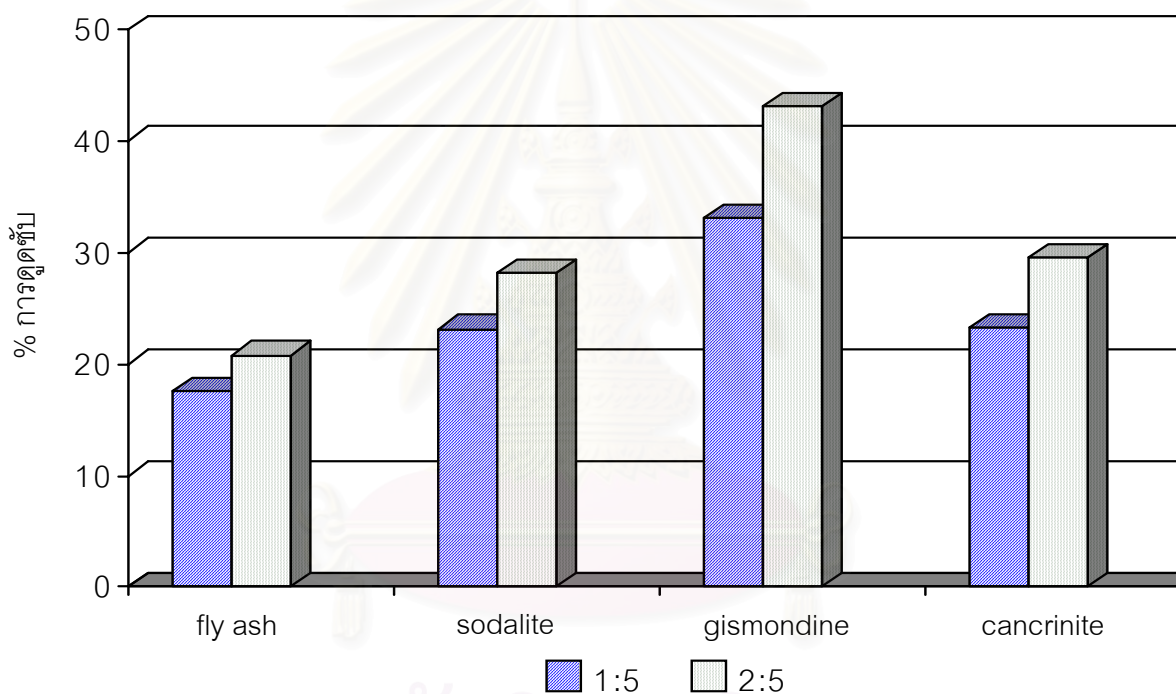
จากรูปที่ 4.18 พบว่าการเพิ่มอุณหภูมิมีผลให้ตัวดูดซับทุกชนิดที่ทำการทดลองมีความสามารถในการดูดซับไทโอไฟนเพิ่มขึ้น สาเหตุเพราะว่าการให้ความร้อนขณะทำการดูดซับเป็นการไปเพิ่มพลังงานจลน์ให้กับโมเลกุลของไทโอไฟนในเฮกเซน ทำให้มีการแพร่เข้าไปในรูพรุนของซีโอไลต์ได้มากขึ้น โอกาสที่โมเลกุลของไทโอไฟนจะไปสัมผัสกับบริเวณที่สามารถเกิดปฏิกิริยาการดูดซับได้จึงมีมากขึ้น ส่งผลให้ตัวดูดซับทั้งถ้ำลอยถ่านหินและซีโอไลต์ที่สังเคราะห์จากถ้ำลอยถ่านหินทั้ง 3 ชนิดสามารถดูดซับไทโอไฟนได้มากขึ้น

4.7.3 การหาภาวะที่ดูดซับได้ดีที่สุด

จากการทดลองเรื่องผลของอัตราส่วนระหว่างตัวดูดซับกับสารละลาย และผลของอุณหภูมิที่ทำการดูดซับ จึงทำการหาภาวะที่ดูดซับได้ดีที่สุด โดยเปรียบเทียบที่อัตราส่วนตัวดูดซับกับสารละลายสองอัตราส่วน คือ 1:5 และ 2:5 โดยน้ำหนัก ทำการดูดซับที่อุณหภูมิ 60 °C ได้ผลดังนี้

ตารางที่ 4.7 ผลการหาภาวะที่ดูดซับได้ดีที่สุด

ชนิดของตัวดูดซับ	ร้อยละการดูดซับ (ตัวดูดซับ:สารละลาย)	
	1:5	2:5
เถ้าลอย	17.52	20.79
sodalite	23.15	28.18
gismondine	33.07	43.02
cancriinite	23.31	29.58



รูปที่ 4.19 ผลการหาภาวะที่ดูดซับได้ดีที่สุด

จากการทดลองหาภาวะที่ดูดซับได้ดีที่สุด ดังรูปที่ 4.19 จะได้ว่าการใช้ gismondine เป็นตัวดูดซับที่อัตราส่วนตัวดูดซับต่อสารละลายเท่ากับ 2:5 โดยน้ำหนัก ทำการดูดซับที่อุณหภูมิ 60 °C ได้ผลการดูดซับที่ดีที่สุด คือค่าร้อยละการดูดซับเท่ากับ 43.02

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย และข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการวิจัย

5.1.1 การสังเคราะห์ MCM-41 ด้วยวิธีทั่วไป

จากการทดลองสามารถสรุปได้ว่า สามารถใช้วิธีทั่วไปในการสังเคราะห์ MCM-41 โดยความเข้มข้นเบสที่เหมาะสมในการสังเคราะห์คือ 2 % โดยน้ำหนัก

5.1.2 การสังเคราะห์ Al-MCM-41 จากเถ้าลอยถ่านหินวิธีที่ 1

จากการนำวิธีของ Chang มาใช้กับเถ้าลอยของถ่านหินแม่เมาะพบว่า สารละลาย supernatant ทั้ง I และ II นั้นมีปริมาณซิลิกาที่ค่อนข้างต่ำเมื่อเทียบกับในงานวิจัยของ Chang และมีอัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ที่ไม่เหมาะสมสำหรับการสังเคราะห์ MCM-41 แล้วเมื่อทดลองนำมาสังเคราะห์ก็พบว่าไม่ได้ผลิตภัณฑ์ใดๆ ออกมา จึงสรุปว่าวิธีของ Chang ไม่สามารถนำมาใช้สังเคราะห์ MCM-41 จากเถ้าลอยของถ่านหินแม่เมาะ

5.1.3 ผลการสังเคราะห์ Al-MCM-41 จากเถ้าลอยถ่านหินวิธีที่ 2

เมื่อเพิ่มขั้นตอนในการบ่มเข้าไปในวิธีสังเคราะห์พบว่า การบ่มไม่สามารถเพิ่มการละลายซิลิกาออกมาจากเถ้าลอยถ่านหินได้อย่างมีนัยสำคัญ โดยสังเกตได้จากกราฟที่ตัวอย่างทุกตัวที่สังเคราะห์ออกมานั้นเป็น sodalite ซึ่งเป็นซีโอไลต์ที่เกิดได้ดีในภาวะที่มีซิลิกาน้อย

5.1.4 ผลการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากเถ้าลอยถ่านหิน

ซีโอไลต์ที่สามารถสังเคราะห์จากเถ้าลอยถ่านหินในงานวิจัยนี้คือ sodalite, gismondine และ cancrinite จากการเปลี่ยนภาวะต่างๆ ในการสังเคราะห์พบว่าผลต่อซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นคือเมื่อเปรียบเทียบชนิดของซิลิกาที่เติมเพื่อปรับอัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ พบว่าชนิดของซิลิกาที่ใช้ไม่มีผลต่อซีโอไลต์ที่เกิดขึ้น ทั้งในด้านของชนิดซีโอไลต์และความเป็นผลึกในโครงสร้าง ส่วนผลของอัตราส่วน $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ พบว่า เมื่อมีค่ามากกว่า 3 ผลิตภัณฑ์ที่ได้จะเป็น gismondine ขณะที่ในภาวะที่มีอัตราส่วนนี้ต่ำกว่าจะเกิดเป็น sodalite ด้านผลของน้ำที่ใช้ในการสังเคราะห์คือเมื่อเพิ่มอัตราส่วน $\text{H}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ ให้มีค่าตั้งแต่ 40 ถึง 80 จะสังเคราะห์ได้ซีโอไลต์ที่มีความเป็นผลึกสูงขึ้น ตรงข้ามกับผลของความเข้มข้นเบส คือเมื่อเพิ่มอัตราส่วน $\text{NaOH}:\text{SiO}_2$ จนมีค่าตั้งแต่ 4 ขึ้นไป ซีโอไลต์

ที่ได้จะมีความเป็นผลึกน้อยลง ส่วนอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ พบว่า ไม่สามารถสังเคราะห์ ซีโอไลต์ขึ้นมาที่ 40 °C ขณะที่ gismondine และ sodalite เกิดได้ดีที่ 100 °C และ cancrinite เกิดได้ดีที่ 150 °C สอดคล้องกับในภาวะที่ไม่กวนจะทำให้ได้ซีโอไลต์ที่มีความเป็นผลึกดีกว่าในภาวะที่มีการกวน

5.1.5 ลักษณะสมบัติของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์จากเถ้าลอยถ่านหิน

จากการศึกษารูปร่างลักษณะด้วยเครื่อง SEM ได้ว่าที่ 100 °C ซึ่งเกิด sodalite และ gismondine อนุภาคส่วนใหญ่จะมีขนาดและรูปร่างเปลี่ยนไปเกือบทั้งหมด ขณะที่เมื่อใช้อุณหภูมิ 150 °C ซึ่งเกิด cancrinite ขนาดและรูปร่างจะเปลี่ยนแปลงไปอย่างสิ้นเชิง และที่พื้นผิวของอนุภาคในตัวอย่างที่เป็น gismondine มีโครงสร้างผลึกให้เห็นชัดเจนที่สุด ขณะที่ของ sodalite ก็เห็นโครงสร้างผลึกเช่นกัน แต่มีความสมบูรณ์น้อยกว่า และของ cancrinite เห็นลักษณะผลึกน้อยมาก และเมื่อทำการวิเคราะห์ด้วยวิธี BET พบว่าซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้จะมีขนาดพื้นที่ผิวดังนี้

gismondine > sodalite ~ cancrinite > fly ash

ส่วนขนาดของรูพรุนมีลำดับดังนี้

fly ash > gismondine > cancrinite > sodalite

5.1.6 การดูดซับกัมมะถันอินทรีย์ด้วยซีโอไลต์ที่สังเคราะห์จากเถ้าลอยถ่านหิน

เมื่อทดลองดูดซับกัมมะถันอินทรีย์ด้วยซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้แล้วทำการเปรียบเทียบพบว่า ความสามารถในการดูดซับแปรผันตรงกับพื้นที่ผิวของซีโอไลต์ และเมื่อเพิ่มปริมาณตัวดูดซับกับอุณหภูมิก็สามารถช่วยเพิ่มความสามารถในการดูดซับได้ โดยลำดับของความสามารถในการดูดซับเป็นดังนี้

gismondine > sodalite ~ cancrinite > fly ash

ภาวะที่สามารถดูดซับได้มากที่สุดในงานวิจัยนี้คือ ใช้ gismondine ในอัตราส่วนตัวดูดซับต่อสารละลายเท่ากับ 2:5 ทำการดูดซับที่อุณหภูมิ 60 °C เป็นเวลา 1 วัน ได้ค่าร้อยละการดูดซับเท่ากับ 43.02

5.2 ข้อเสนอแนะ

5.2.1. ในการสังเคราะห์ MCM-41 หรือซีโอไลต์ควรเพิ่มขั้นตอนในการเพิ่มความบริสุทธิ์ให้กับสารละลายที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ ทั้งนี้หากมีปริมาณสิ่งปนเปื้อนหรือ

องค์ประกอบทางเคมีต่างๆ ที่ไม่จำเป็นในการสังเคราะห์แล้วจะทำให้เกิดการรบกวนในกลไกการเกิดโครงสร้างต่างๆ อย่างแน่นอน

5.2.2. ในการสังเคราะห์ MCM-41 หรือซีโอไลต์ควรมีการทดลองใช้ถ้ำลอยถ่านหินจากแหล่งอื่นๆ ในประเทศไทย เช่น จากแหล่งเชียงม่วน เป็นต้น หรือวัตถุดิบอื่นๆ เช่น หินบดจากภูเขา หรือแกลบที่เหลือทิ้งจากการสีข้าว เป็นต้น เพราะวัตถุดิบเหล่านี้มีองค์ประกอบทางเคมีแตกต่างกัน โดยธรรมชาติ ซึ่งมีส่วนให้ได้ซีโอไลต์ที่มีโครงสร้างไม่เหมือนกัน

5.2.3 ในการนำถ้ำลอยถ่านหินไปประยุกต์ใช้เป็นตัวดูดซับนั้น ถ้ำลอยถ่านหินแม่เกาะ อาจมีความเหมาะสมที่จะใช้ดูดซับสารจำพวกโลหะหนักมากกว่า เพราะ แคลเซียมในถ้ำลอยถ่านหินสามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการดูดซับโลหะหนักได้



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

รายการอ้างอิง

- [1] ชีรชาติ รื่นไกรฤกษ์. 2538. แก๊สลอยลิกไนต์. วารสารการไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทย 15 : 18-22.
- [2] อนิรุทธ์ ธงไชย. 2528. การใช้ประโยชน์ซีเมนต์ลอยในงานวิศวกรรม. เอกสารการประชุมวิชาการครั้งที่ 3 เทคโนโลยีสำหรับการพัฒนาชนบท : 25-30
- [3] ชีรชาติ รื่นไกรฤกษ์. 2526. ซีเมนต์ลอยกับงานอุตสาหกรรม. 13-15. การไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทย. กรุงเทพมหานคร.
- [4] วิชาญ ภูพัฒน์. 2526. การใช้ซีเมนต์ลอยในงานผลิตปูนซีเมนต์. 22-26. การไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทย. กรุงเทพมหานคร.
- [5] Querol X.; Plana F.; Alastuey A.; Lopezsoleser A. Synthesis of Na-zeolites from fly ash. Fuel 76 (1997) : 793-799.
- [6] Breck D.W. 1974. Zeolite Molecular Sieve: Structure; Chemistry and Use. Newyork : Wiley,
- [7] Che C. 2002. Study on the Synthesis and Formation Mechanism of Mesoporous Molecular Sieves. Ph.D. Thesis Yokohama National University.
- [8] Baerlocher Ch.; Meier W.M.; Olson D.H. 2001. Atlas of Zeolite Framework Types. ELSEVIER,
- [9] วิภาณุ บุญเจริญสุข. 2537. รายงานปัญหาพิเศษ เรื่อง ซีโอไลต์. คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์,
- [10] จิตทิน พัฒนารมณ. 2535. รายงานโครงการงานเกษตรศาสตร์. คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์,
- [11] รุ่งระวี ยิ่งยวด. 2537. รายงานโครงการงานเกษตรศาสตร์. คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์,
- [12] สุนีย์ ผู้มีธรรม. 2531. รายงานโครงการงาน. คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย,
- [13] สำนักงานมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม กระทรวงอุตสาหกรรม. 2540. มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม.กระทรวงอุตสาหกรรม,
- [14] Yokoi T. 2004. Studies on the Synthesis and Applications of Organic-functionalized Mesoporous silica. Ph.D. Thesis Yokohama National University.
- [15] Ralph T.Y. 2003. Adsorbents: Fundamental and Application. New York : John Wiley & Sons,

- [16] Ralph T.Y.; Akira T.; Frances H.Y. New Sorbents for Desulfurization of Liquid Fuels by π -Complexation. Industrial Engineering Chemistry 40 (2001) : 6236-6239.
- [17] Arturo J.H.; Frances H.Y.; Gongshin Q. Desulfurization of transportation fuels by p-complexation sorbents:Cu(I)-; Ni(II)-; and Zn(II)-zeolites. Applied Catalysis B: Environmental 56 (2005) : 111-126.
- [18] Chen C.; Li H.; Mark E. Davis. Studies on Mesoporous Materials I. Synthesis and Characterization of MCM-41. Microporous Materials 2 (1993) : 17-26.
- [19] Avelino C.; Qiubin K.; Maria T. Navarro. Synthesis of MCM-41 with Different Pore Diameter without Addition of Auxiliary Organics. Chemical Material 9 (1997) : 2123-2126.
- [20] Chang H.; Chun C.; Ilhan A. Aksay. Conversion of Fly Ash into Mesoporous Aluminosilicate. Industrial Engineering Chemistry 38 (1999) : 973-977.
- [21] Huang L.; Xiao H.; Ni Y. Cationic MCM-41: Synthesis; Characterization and Sorption Behavior Towards Aromatic Compounds. Colloids and Surfaces 247 (2004) : 129-136.
- [22] Jiri R.; Marketa Z.; Patricia J. Kooyman. Synthesis and Characterization of Colloidal MCM-41. Colloids and Surfaces 241 (2004) : 81-86.
- [23] Placidus B. Amama; Sangyun L.; Dragos C. Hydrothermal Synthesis of MCM-41 Using Different Ratios of Colloidal and Soluble Silica. Microporous and Mesoporous Materials 81 (2005) : 191-200.
- [24] Wakita H.; Tachibana Y.; Hosoka M. Removal of Dimethyl Sulfide and t-Butylmercaptan from City Gas by Adsorption on Zeolites. Microporous and Mesoporous Materials 46 (2001) : 237-247 .
- [25] Flora T.T. Ng.; Ming J.; Patel V. Sulfur Removal by Adsorption: Calorimetric and IR Study of Adsorption of Thiophenic Sulfur Compounds on Y Zeolites. In: 19th North American Catalysis Society Meeting. USA (2005) : 43.
- [26] Kim J.; Tanabe M.; Niwa M. Characterization and Catalytic Activity of the AIMCM-41 Prepared by a Method of Gel Equilibrium Adjustment. Microporous Materials 10 (1997) : 85-93.

- [27] Treacy M.M.J.; Higgins J.B. 2001. Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites. ELSEVIER,
- [28] Catalfamo P.; Pasquale D.S.; Corigliano F.; Mavilia L. Influence of the Calcium Content on the Coal Fly Ash Features in some Innovative Applications. Resources; Conservation and Recycling 20 (1997) : 119-125.
- [29] Reut S.; Prakash A. Evaluation of Sorbents for Thiophene Removal from Liquid Hydrocarbons. Fuel Processing Technology 87 (2006) : 217-222.



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย



ภาคผนวก

สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

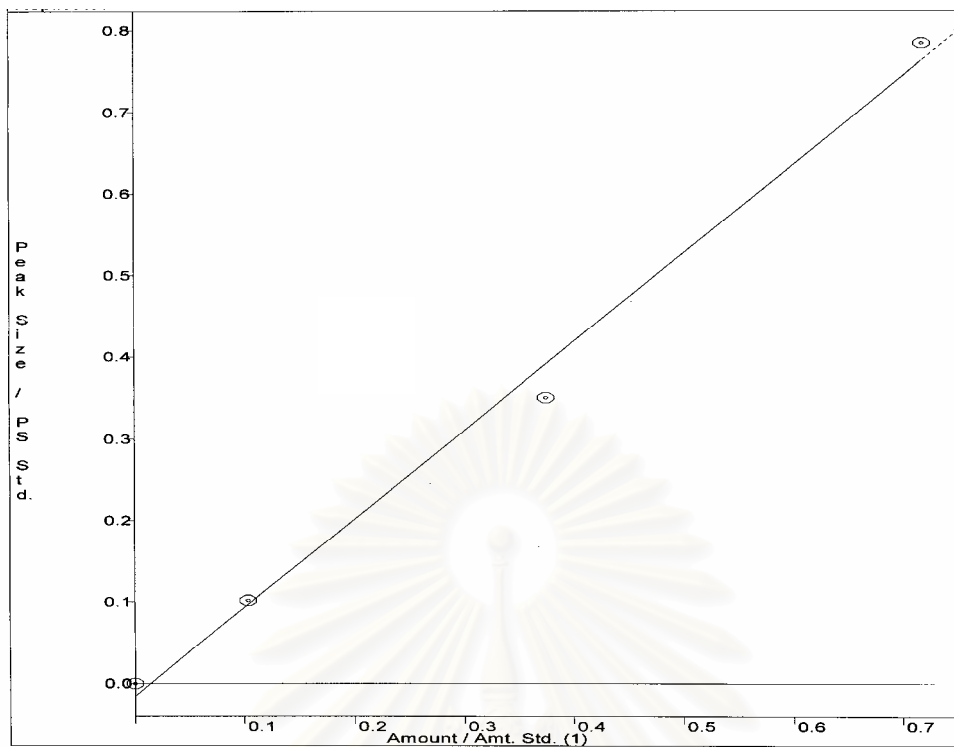
ภาคผนวก ก

การวิเคราะห์ปริมาณไทโอฟินโดยแก๊สโครมาโทกราฟี

เครื่องแก๊สโครมาโทกราฟีที่ใช้วิเคราะห์ คือ VARIAN CP-3800 GC ซึ่งประกอบด้วย ดีเทคเตอร์แบบ FID และคอลัมน์แบบ packed column โดยข้อมูลและภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี แสดงดังตาราง ก1

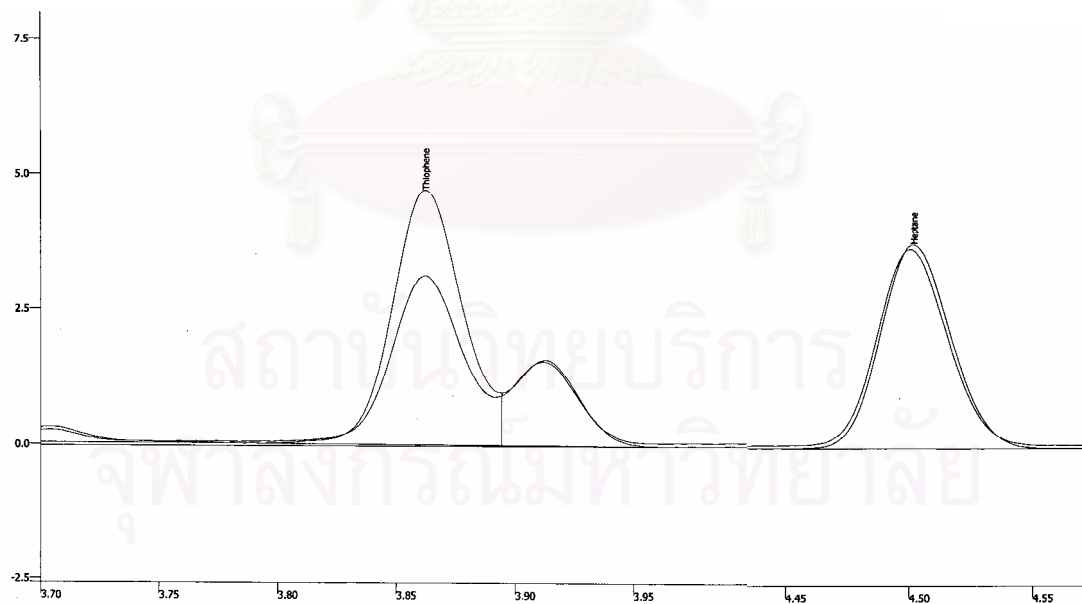
ตาราง ก1 ข้อมูลและภาวะของเครื่องแก๊สโครมาโทกราฟี

GC unit	VARIAN CP-3800
Auto sampler	VARIAN CP-8400 Auto-sampler
Column	
Type	AT-1HT
Length (m)	30
i.d. (mm)	0.25
Film thickness (μm)	0.1
Max temperature ($^{\circ}\text{C}$)	380
Temperature ramp	35 (isothermal) hold 5 min
Injection details	
Type	Split
Split ratio	1:30
Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	275
Amount (μL)	1
Detector	
Type	FID
Temperature ($^{\circ}\text{C}$)	275



$$r^2 = 0.993569, y = 1.084653x - 0.015441$$

รูป ก1 กราฟแสดงเส้นโค้งเทียบมาตรฐาน



รูป ก2 กราฟแสดงผลการวิเคราะห์สารละลายที่ดูดซับด้วยอัตราส่วนตัวดูดซับต่อสารละลาย
เท่ากับ 2:5 อุณหภูมิ 60 °C ด้วยเครื่อง GC

ตาราง ก2 ผลการวิเคราะห์สารละลายมาตรฐานด้วยเครื่อง GC

Peak No.	Peak Name	Result (ppm)	Ret. Time (min)	Area (counts)
1	Thiophene	596.9	3.862	9657
2	Heptane	500 (INT STD)	4.502	7548

ตาราง ก3 ผลการวิเคราะห์สารละลายที่ดูดซับด้วยอัตราส่วนตัวดูดซับต่อสารละลายเท่ากับ 2:5
อุณหภูมิ 60 °C ด้วยเครื่อง GC

Peak No.	Peak Name	Result (ppm)	Ret. Time (min)	Area (counts)
1	Thiophene	340.11	3.862	5214
2	Heptane	500 (INT STD)	4.502	7218

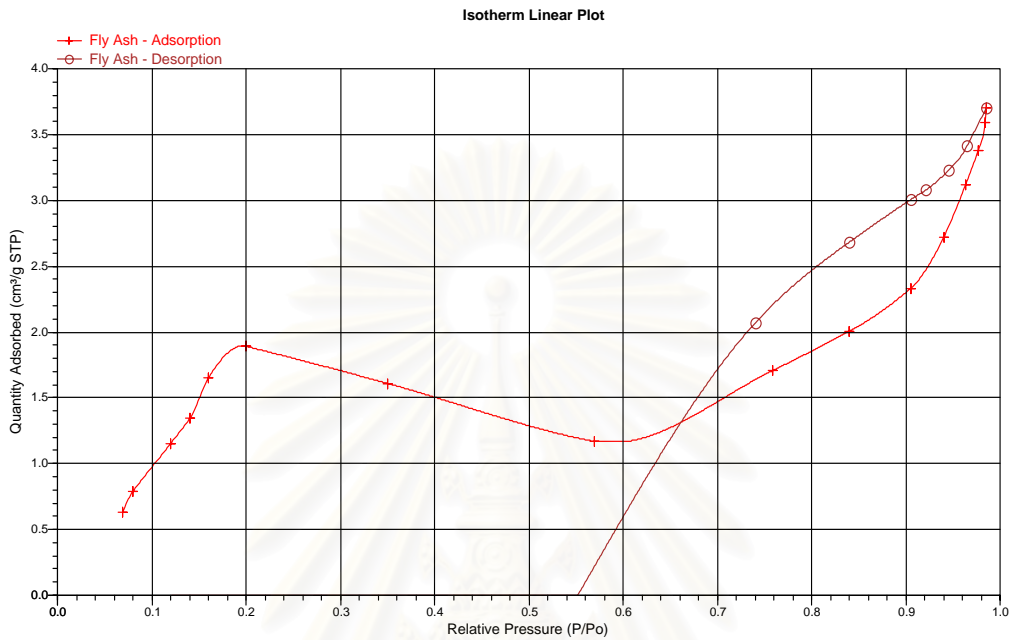
การคำนวณร้อยละปริมาณไทโอฟินที่ถูกดูดซับ

$$\begin{aligned}
 \text{ร้อยละการดูดซับ} &= \frac{\text{ปริมาณไทโอฟินเริ่มต้น} - \text{ปริมาณไทโอฟินที่เหลือ}}{\text{ปริมาณไทโอฟินเริ่มต้น}} \times 100 \\
 &= \frac{596.9 - 340.11}{596.9} \times 100 \\
 &= 43.02
 \end{aligned}$$

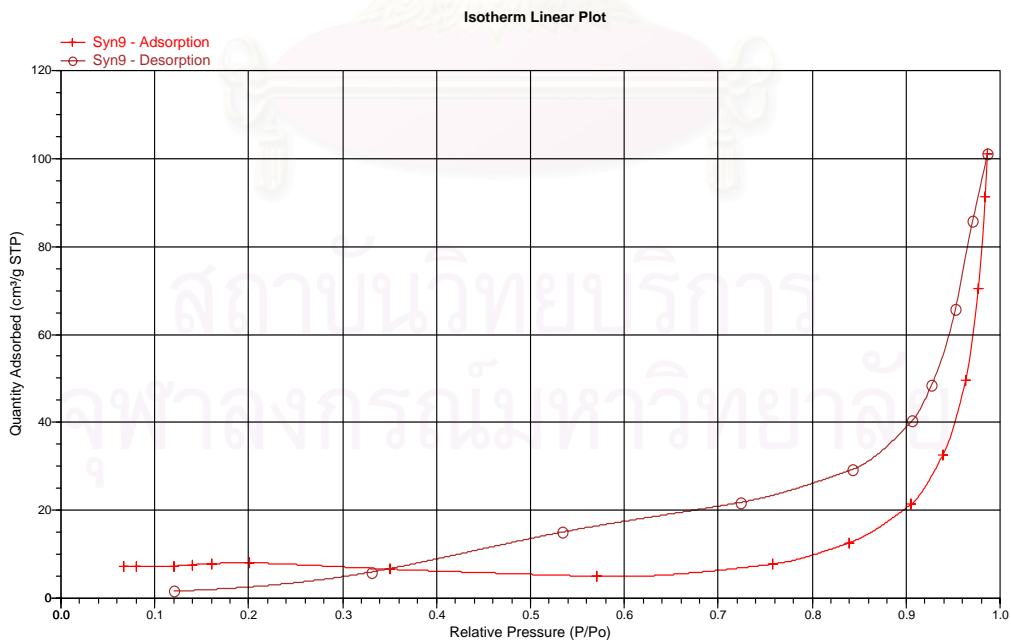
สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาคผนวก ข

ไอโซเทิร์มของถ้ำลอยถ่านหินและซีโอไลต์ที่สังเคราะห์จากถ้ำลอยถ่านหิน

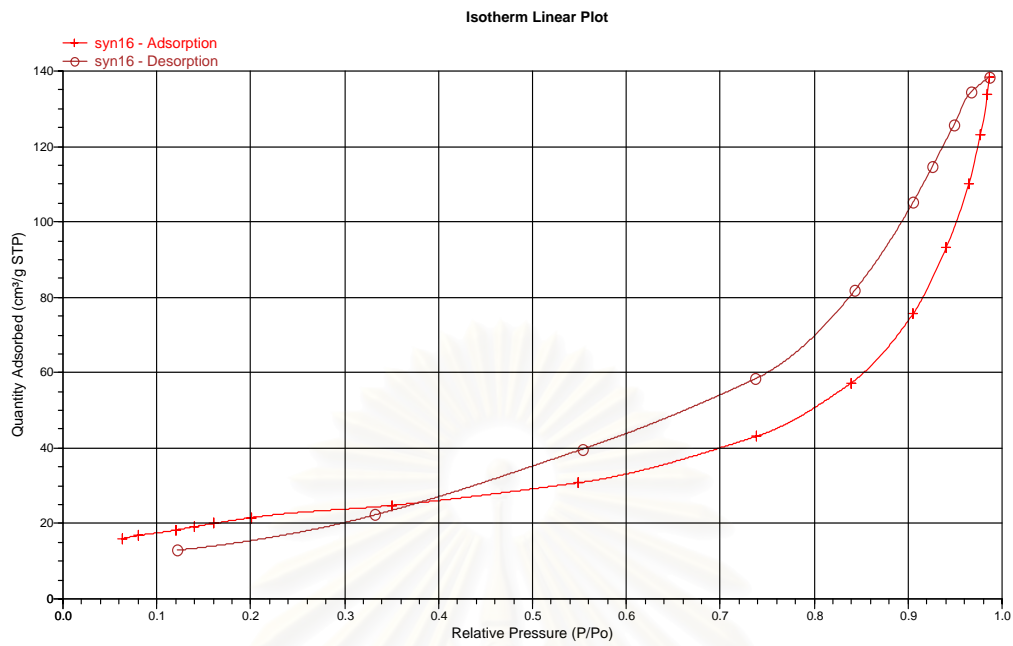


รูป ข1 ไอโซเทิร์มของถ้ำลอยถ่านหิน



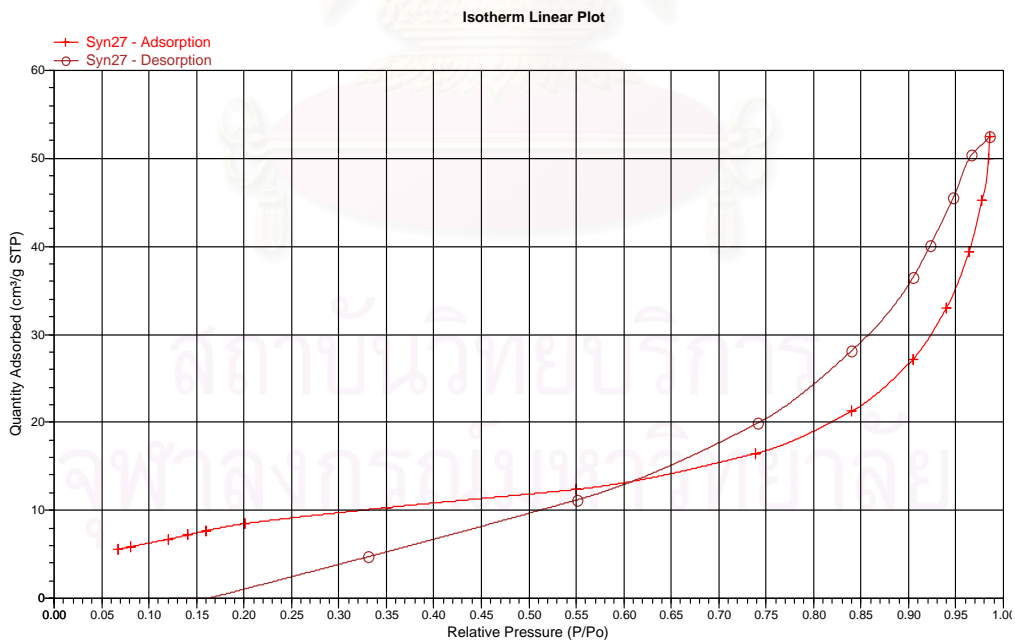
รูป ข2 ไอโซเทิร์มของ sodalite ที่สังเคราะห์จากถ้ำลอยถ่านหิน

(SiO₂:Al₂O₃:NaOH:H₂O = 3:1:6:120) อบที่ 100 °C 85 ชั่วโมง



รูป ข3 ไอโซเทิร์มของ gismondine ที่สังเคราะห์จากเถ้าลอยถ่านหิน

($\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{NaOH}:\text{H}_2\text{O} = 6:1:6:240$) อบที่ 100°C 85 ชั่วโมง



รูป ข4 ไอโซเทิร์มของ cancrinite ที่สังเคราะห์จากเถ้าลอยถ่านหิน

($\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3:\text{NaOH}:\text{H}_2\text{O} = 3:1:6:120$) อบที่ 150°C 85 ชั่วโมง

ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์

นายชัชวาล ฉัตรรัตนนนท์ เกิดวันที่ 11 กันยายน 2525 ที่จังหวัดกรุงเทพฯ สำเร็จการศึกษาระดับปริญญาตรีวิทยาศาสตร์บัณฑิต สาขาเทคโนโลยีเชื้อเพลิง ภาควิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2546 และเข้าศึกษาต่อในหลักสูตรวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาเคมีเทคนิค คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2547



สถาบันวิทยบริการ
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย