



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การศึกษาความเป็นไปได้ในการผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพ
ชนิดไมโครอิมัลชัน จากน้ำมันตกค้างในของเหลือทิ้งจากกระบวนการ
ทำน้ำมันพืชบริสุทธิ์ด้วยเทคนิคไมโครอิมัลชัน

โดย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. นवलกมล อารมณ์พงษ์ และคณะ

เมษายน 2563

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การศึกษาความเป็นไปได้ในการผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพชนิด
ไมโครอิมัลชัน จากน้ำมันตกค้างในของเหลือทิ้งจากกระบวนการทำน้ำมันพืช
บริสุทธิ์ด้วยเทคนิคไมโครอิมัลชัน

คณะผู้วิจัย

ผศ.ดร.นวลกมล อารณพงษ์

รศ.ดร.สุธา ขาวเขียว

Prof.David A. Sabatini

สังกัด

คณะเกษตรศาสตร์ ทรัพยากรธรรมชาติและ

สิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยนเรศวร

คณะวิศวกรรมศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

University of Oklahoma

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

Executive summary

Title: The feasibility study on microemulsion fuel production from residual oil in refinery waste using microemulsification technology

1. Introduction

Spent bleaching earth (SBE), containing a high percentage of residual oil (20-40 wt%), is a discarded waste from vegetable oil refinery or related vegetable oil processing (biodiesel production). The oil refining industries generate spent bleaching earth need to have proper treatments prior to disposal due to federal legislation. Disposal of SBE by incineration, landfilling, animal feeds, or concrete manufacturing is generally practiced. However, disposal of waste is difficult handling and management regarding large quantity of SBE and high operating cost of disposal. In some countries, SBE is banned from landfill due to its flammability and the high organic content which exceeds the 6% waste acceptance criteria limit on total organic content.

For this study, the surfactant-based application was used as an alternative approach for recovery of the residual vegetable oil from SBE as the replacement of toxic solvent by non-toxic surfactants. Consequently, the study aims to formulate the microemulsion-based washing agent to remove crude vegetable oil from SBE and then to investigate the fuel performance of microemulsion-based biofuel formulating from the recovery oil and some additives such as ethanol, lipophilic linker, and diesel.

2. Objectives

The overall objective of this study is to enhance oil recovery from refinery waste to use as an alternative fuel. The main component of microemulsion-based solution was formulated from biodegradability surfactants. The specific objectives of this study are:

- 1) To study the effects of the extraction condition using microemulsion based washing agent on the maximum residual oil recovery
- 2) To determine the phase behavior of microemulsion-based biofuel containing a surfactant, a co-surfactant, ethanol, crude vegetable oil, and residual oil/diesel blend
- 3) To investigate the feasibility uses as alternative fuels; biodiesel and microemulsion-based biofuel of residual oil in term of fuel production and properties
- 4) To evaluate the environmental impacts regarding GHGs, water, and energy reduction through the life cycle of microemulsification technology

3. Materials and Method

3.1 Materials

Commercial SBE from bleaching vegetable oil was obtained from a vegetable oil refinery in Thailand. Virgin bleaching earth (VBE) was used as fresh SBE surrogate samples. Crude and refined vegetable oil were also used as a surrogate for the residual oil present in SBE.

Nonionic and anionic surfactants were selected based on the environmentally friendly product produced from renewable resources such as palm oil-based or sugar-based from oleochemical production. Cosurfactants; 1-ethanol, 1-butanol, 1-octanol, and 1-decanol, were used to identify the effect of alkyl chain lengths.

3.2 Method

1) Microemulsion based washing agent formulation

Microemulsion phase studies were conducted by placing an equal volume (5 mL) of vegetable oil and surfactant solution with different concentrations of NaCl (salinity scan) and at different temperatures. The sample was mixed with a vortex mixer for 1 min and then left to reach a state of equilibrium at 25°C for two weeks. The dynamic interfacial tension (IFT) between the aqueous surfactant solution and palm oil phase was measured using a spinning drop tensiometer (Dataphysics, Model SVT20).

2) Determination of oil extraction efficiency

Ten grams of dried SBE was suspended in a vial containing 20 mL of the washing agent. The suspension was then mixed for 30 min by a shaker at 200 rpm. The sample was centrifuged for 30 min at 3000 rpm in order to separate the aqueous and SBE phases. The SBE was rinsed with distilled water twice to remove the remaining oil and washing solution, and to prevent any emulsion formation during extraction. Finally, any remaining oil in the SBE was extracted using hexane and a determination of the extraction efficiency was made.

3) Oil quality study

The extracted oils from hexane and microemulsion-based washing agents were analyzed to investigate the feasibility use as microemulsion based biofuel. The parameters are density, kinematic viscosity (ASTM D445), gross heat of combustion (ASTM D240), free fatty acid (AOAC 940.28), and fatty acid composition.

4) Microemulsion fuel formulation from residual oil

Microemulsion based biofuel was prepared on a volumetric basis for surfactant and cosurfactant, extracting palm oil, and ethanol mixtures. The surfactant and cosurfactant mixtures were prepared at fixed mole ratios (C/S ratio) and gradually added into 15 mL glass vials. Different amounts of the surfactant–cosurfactant solution (vol %) were then added into the ethanol–palm oil–diesel blends to formulate reverse micelle microemulsions. Subsequently, the change in the phase behavior was determined by visual inspection with polarized light.

5) Fuel properties of the microemulsion-based biofuel

The fuel properties of the residual palm oil microemulsion-based biofuels were investigated according to the American Standard Testing Methods (ASTM). The parameters are the density, free fatty acid (AOAC 940.28), gross heat of combustion (ASTM D 240), and kinematic viscosity (ASTM D 445). In addition, the fuel properties of the microemulsion-based biofuels were compared with those properties of neat diesel and biodiesel fuel.

6) Greenhouse gases (GHGs), water, and energy reduction

The goal of this study is to assess greenhouse gas emissions, energy, and water reduction of microemulsification technology through life cycle. The gate-to-gate inventory inputs and outputs of the vegetable oil recovery from SBE to biofuel production associated with materials and energy usages as well as waste discharges for producing one ton of alternative fuel were investigated. GHG emissions in the microemulsion-based biofuel production were calculated by following the product carbon footprint (CF) guidelines (PAS).

7) Phytotoxicity of treated bleaching earth

The seed germination and root elongation of greenbean and soybean on treated spent bleaching earth (SBE) were investigated. The experiment design was a randomized complete block design (RCBD). All seeds were planted in petri dish at 25 ± 2 °C and 80% soil moisture content. Petri dishes were covered and sealed with tape and placed in an incubator. After 3 days, the seed germination rate and root elongation were determined and measured.

4. Results

The dynamic IFT measurement between the surfactant solution and CRBO was conducted for various surfactant concentrations without added salinity at 25 ± 2 °C. The result shows that the IFT values decreased when the surfactant concentrations increased. The lowest IFT of the Dehydol LS3TH was 0.122 mN/m at a concentration of 2% vol. Dehydol LS5TH and Dehydol LS7TH are more water favorable than Dehydol LS3TH. The lowest IFT of Dehydol LS5TH and Dehydol LS7TH were 0.007 mN/m and 0.022 mN/m, respectively. For the anionic surfactants, Levenol WX (LE) had a lower IFT value (0.008 mN/m) than the AOT (0.054 mN/m) at the same surfactant concentration (4% vol).

To determine the vegetable oil extraction efficiency from SBE at 25°C, the 10% vol. Dehydol LS3TH surfactant was selected to formulate the microemulsion-based washing agent at various salinities. The SBE initially contained 0.3573 ± 0.0018 g rice bran oil per gram of SBE. In the soil washing procedure, a layer of free oil was observed on the top layer of the solution, which is liberated from the SBE. In the middle phase, a limited amount of oil solubilized into the aqueous phase. The oil extraction efficiency dramatically increased as the NaCl concentration increased. The efficiency reached its highest value of 71.4% at 15% wt. NaCl. At this optimum condition (10% vol. Dehydol LS3TH with 15% wt. NaCl), 30.3% of the oil was removed from the SBE as a free oil phase layer.

A comparison of the SBE's appearances (before and after the washing procedure), showed that they were completely different in color and texture. The SBE before washing was dark red in color and dense due to the oil and moisture content, whereas the SBE after washing was a brown color and lighter. Thus, it could be concluded that the microemulsion washing agent had a high efficiency for removing rice bran oil adsorbed onto SBE.

The surface images of bleaching clay, SBE, and washed SBE were characterized by scanning electron microscopy, SEM, (JEOL model, JSM-6400). It could be seen that the residual oil adsorbed on SBE affected its surface characteristics. Due to the oil adsorbed onto the surface, the particle size of the SBE was greater than that of the bleaching clay and it appeared in clusters with a smooth surface. Moreover, the SBE cleaned by the microemulsion washing agent had smaller sized particles than regular SBE but larger particles than bleaching clay. This result corresponds to the oil extraction efficiency results, which showed that some amount of oil remained on the SBE.

For GHGs emissions study, three SBE management scenarios (microemulsion washing solution, hexane, and burning in incinerator) were studied and compared their GHGs emissions using Simapro V.8.3.9 and IPCC (2013) model. The results showed that the GHG emissions from the SBE waste management using microemulsion washing solution were 324 kgCO₂eq/ton SBE. This process could be reduced up to 86% as compared to the burning in an incinerator (2,314 kgCO₂eq/ton) and using hexane (2,965 kg CO₂eq/ton). This is because using microemulsion washing solution was an easy technique and less energy consumption. After treatment, SBE is not classified as hazardous waste which must be burst in an incinerator.

For microemulsion-based biofuel formulation from residual oil, the results showed that the optimum formulations for phase behavior were the composition of Dehydol LS1TH without cosurfactant at 40% vol. ethanol and the ratio of residual palm oil/ palm oil/ diesel of 50: 0: 50, 40: 10: 5, and 25: 25: 50. The optimum formulations were selected with the goal of the optimized surfactant for occurring Winsor type III. For fuel properties, the kinematic viscosities of the microemulsion-based biofuels were 3.22-3.28 mm²/sec. However, free fatty acid content (0.56-0.94 mg KOH/g) was slightly higher than the biodiesel standard.

For the seed germination study, the results showed that greenbean and soybean could not be germinated on the untreated SBE. After washing with the microemulsion-based washing agent, 85.33±5.58% of greenbean and 56.00±7.60% of Soybean germinated on the treated SBE, which was not significant ($p < 0.05$) as compared with the control. For the root elongation study, the average root length of greenbean and soybean planted on the treated SBE using the microemulsion-based washing agent was 4.98±1.93 and 4.46±2.65 cm., respectively; which was not significant ($p < 0.05$) as compared with the control. Moreover, there has a higher root length than those planted on the treated SBE using hexane (4.00±1.83 cm. for Greenbean and 3.38±2.42 cm. for Soybean). The treated SBE using the microemulsion-based washing agent did not affect the seed germination and root elongation of the experimental plants.

5. Conclusion and recommendations

The overall results indicated that the oil recovery from the SBE industrial waste using the microemulsion washing solution can be technically and economically attractive by virtue of its ability to lower costs related to reduced processing and solvent use, elimination of SBE disposal costs, reduced raw material consumption and benefit from SBE waste utilization. However, using the microemulsion washing agent would require the additional process of recycling surfactant and additional cost of surfactant from its loss during the process. Microemulsion-based biofuel from the residual oil has been regarded as an alternative fuel to feasibly substitute petroleum-based diesel fuel because of its comparable properties and fuel performance. One of the issues related to the increased use of recovery oil is its higher production cost as compared to crude vegetable oil. Based on the breakdown cost of microemulsion fuel, it is not able to compete with diesel if the subsidy has not been provided by the government to boost its cost competitiveness. Thus, future research should evaluate the ability to recycle the washing solution in a manner that maintains high oil extraction efficiency while improving the economics. Life cycle costing analysis along with the internalization and externalization of environmental costs which is an economic tool should be studied to promote the green alternative fuel regarding the incentive cost performance of microemulsion fuel as compared to diesel fuel.

รหัสโครงการ: MRG6080015

ชื่อโครงการ: การศึกษาความเป็นไปได้ในการผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชัน จากน้ำมันตกค้าง
ในของเหลือทิ้งจากกระบวนการทำน้ำมันพืชบริสุทธิ์ด้วยเทคนิคไมโครอิมัลชัน

ชื่อนักวิจัย: ผศ.ดร.นวลกมล อารณพงษ์

คณะเกษตรศาสตร์ ทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยนเรศวร

E-mail Address: noulkamola@nu.ac.th

ระยะเวลาโครงการ: 2 ปี

งานวิจัยนี้เริ่มจากการสกัดน้ำมันพืชตกค้างในกากดินฟอกสีซึ่งเป็นของเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมการผลิตน้ำมันพืช โดยพัฒนาสูตรสารสกัดไมโครอิมัลชันที่มีสารลดแรงตึงผิวเป็นองค์ประกอบหลักเพื่อใช้ในการสกัดน้ำมันพืชตกค้างให้มีประสิทธิภาพสูงสุด น้ำมันพืชตกค้างที่สกัดได้จะนำมาพัฒนาเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชันเพื่อทดแทนการใช้ น้ำมันดีเซล โดยน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชันประกอบด้วยส่วนผสมระหว่างน้ำมันพืช-น้ำมันพืชตกค้าง-ดีเซล-เอทานอล-สารลดแรงตึงผิว จากผลการศึกษาการพัฒนาสูตรสารสกัดไมโครอิมัลชันพบว่า สูตรสารสกัดไมโครอิมัลชันที่มีองค์ประกอบของสารลดแรงตึงผิวชนิด Dehydrol LS3TH เพียงชนิดเดียว ที่ความเข้มข้น 10% vol. ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) เข้มข้น 15% wt. มีประสิทธิภาพการสกัดน้ำมัน 71.38±1.75% ขณะที่สูตรสารสกัดไมโครอิมัลชันผสมที่มีองค์ประกอบของสารลดแรงตึงผิวชนิด Dehydrol LS3TH 4% vol. และ Levenol WX 10% vol. ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 10% wt. มีประสิทธิภาพการสกัดน้ำมันถึง 90.29±0.01% จากผลการทดสอบการงอกและความยาวรากของต้นถั่วเขียวและถั่วเหลืองบนกากดินฟอกสีที่ผ่านการชะล้างน้ำมันพืชตกค้างด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชัน บนจานเพาะเชื้อที่ควบคุมอุณหภูมิที่ 25±2°C ความชื้นดิน 80% พบว่าเมล็ดถั่วเขียวและถั่วเหลืองไม่สามารถงอกบนกากดินฟอกสีที่ไม่ผ่านการชะล้างน้ำมันพืชตกค้าง แต่เมื่อผ่านการชะล้างด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชันมีการงอกของถั่วเขียว 85.33±5.58% และถั่วเหลือง 56.00±7.60% ซึ่งไม่มีความแตกต่างทางสถิติจากดินควบคุม สำหรับการทดสอบความยาวรากของพืชพบว่า ความยาวรากของถั่วเขียวและถั่วเหลืองที่เพาะบนกากดินฟอกสีที่ผ่านการล้างด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชันไม่มีความแตกต่างทางสถิติเมื่อเทียบกับดินควบคุม จากการคำนวณปริมาณการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกจากกระบวนการบำบัดกากดินฟอกสีพบว่าก่อให้เกิดการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจก 324 kgCO₂eq/ton โดยสามารถลดการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกได้ถึง 86% เมื่อเทียบกับการนำกากดินฟอกสีไปกำจัดในเตาเผาจากอุตสาหกรรม 2,314 kgCO₂eq/ton และการบำบัดด้วยสารสกัดเฮกเซน 2,965 kgCO₂eq/ton

จากการพัฒนาสูตรน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชันจากน้ำมันพืชตกค้างในกากดินฟอกสี พบว่า สูตรที่มีองค์ประกอบของสารลดแรงตึงผิวชนิด Dehydrol LS1TH ร่วมกับ เอทานอล 40% และมีอัตราส่วนโดยปริมาตรระหว่างน้ำมันพืชสกัดจากกากดินฟอกสี/น้ำมันพืชบริสุทธิ์/น้ำมันดีเซลที่ 50:0:50, 40:10:50 และ 25:25:50 เป็นสูตรที่ระบบต้องการปริมาณสารลดแรงตึงผิวที่น้อยที่สุดเพื่อให้เกิดไมโครอิมัลชันชนิด Winsor Type II และจากการศึกษาคุณสมบัติของน้ำมันพบว่า น้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพมีความหนืดระหว่าง 3.22-3.28 mm²/sec ซึ่งอยู่ในเกณฑ์มาตรฐานของไบโอดีเซล ค่ากรดไขมันอิสระ 0.56-0.94 mg KOH/g โดยมีค่าเกินมาตรฐานที่กำหนดเล็กน้อย ดังนั้นงานวิจัยนี้สามารถสรุปได้ว่า เชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชันจากน้ำมันพืชตกค้างในกากดินฟอกสีมีศักยภาพในการผลิตเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงทดแทนได้ในอนาคต กากดินฟอกสีที่ผ่านการชะล้างด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชันไม่ส่งผลต่อการงอกของพืชทดลองและสามารถนำไปพัฒนาเป็นวัสดุปรับปรุงดิน ทั้งยังเป็นการส่งเสริมการนำกากของเสียอุตสาหกรรมมาใช้ให้เกิดประโยชน์สูงสุด ลดปริมาณของเสียที่ต้องกำจัดและยังช่วยลดปริมาณการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกสู่สิ่งแวดล้อม

คำหลัก: กากดินฟอกสี, การปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจก, น้ำมันไมโครอิมัลชัน, สารสกัดไมโครอิมัลชัน

Project Code: MRG6080015

Project Title: The feasibility study on microemulsion fuel production from residual oil in refinery waste using microemulsification technology

Investigator: Asst.Prof. Noulkamol Arpornpong, Ph.D.
Faculty of Agriculture, Natural Resources and Environment,
Naresuan University

E-mail Address: noulkamola@nu.ac.th

Project Period: 2 years

This research was begun from enhancing oil recovery from spent bleaching earth (SBE) which is a discarded waste from the vegetable oil industry. This work aims to formulate the microemulsion-based washing agent containing surfactant as the main component for extract oil from SBE. After that the residual vegetable oil was developed to be microemulsion-based biofuel to replace diesel fuel. The microemulsion-based biofuel consists of vegetable oil-residue oil-diesel-ethanol-surfactant. For the washing agent formulation study, the optimum formulation of a single surfactant, 10% vol. Dehydol LS3TH in saline solution (15% wt. NaCl), provided the oil extraction efficiency of $71.38 \pm 1.75\%$. For the mixed surfactants, the formulation of 4% vol. Dehydol LS3TH and 10% vol. Levenol WX in saline solution (10% wt. NaCl) showed the highest washing efficiency to $90.29 \pm 0.01\%$. For the seed germination and root elongation of greenbean and soybean on treated SBE using a microemulsion-based washing agent, all seeds were planted in petri dish at $25 \pm 2^\circ\text{C}$ and 80% soil moisture content. The results showed that Greenbean and Soybean could not be germinated on the untreated SBE. After washing with the microemulsion-based washing agent, $85.33 \pm 5.58\%$ of greenbean and $56.00 \pm 7.60\%$ of soybean germinated on the treated SBE, which was not significant ($p < 0.05$) as compared with the control. For the root elongation study, the average root length of greenbean and soybean planted on the treated SBE was not significant as compared with the control. According to the greenhouse gases (GHGs) accounting, the results showed that the GHG emissions from the SBE waste management using microemulsion washing agent were 324 kgCO₂eq/ton SBE. This process could be reduced up to 86% as compared to the burning in an incinerator (2,314 kgCO₂eq/ton) and using hexane (2,965 kgCO₂eq/ton).

For the formulation of microemulsion-based biofuel from the recovery of vegetable oil, the results showed that the optimum formulations were the composition of Dehydol LS1TH with 40% vol. ethanol and the volume ratio of residual palm oil / palm oil / diesel of 50:0:50, 40:10:5, and 25:25:50. The optimum formulations were selected with the goal of the optimized surfactant for occurring Winsor type II. For fuel properties, the kinematic viscosities of the microemulsion-based biofuels were 3.22-3.28 mm²/sec. However, free fatty acid content (0.56-0.94 mg KOH/g) was slightly higher than the biodiesel standard. Thus, this research could be concluded that microemulsion-based biofuel from residual oil in SBE has the potential to produce renewable fuel in the future. The treated SBE using the microemulsion-based washing agent did not affect the seed germination and root elongation of the experimental plants and thus could be developed for use as a soil amendment. Additionally, these are the alternative approaches for SBE management. The treated SBE could be reused, resulting in the reduction of SBE waste to disposal and GHGs to the environment.

Keywords: Spent bleaching earth, Greenhouse gas emissions, Microemulsion-based biofuel, Microemulsion-based washing agent

Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.

1. ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ

ได้รับการตีพิมพ์แล้ว

- [1] Arpornpong N., Charoensaeng A., Khaodhiar S., Sabatini D.A. (2018). Formulation of Microemulsion-Based Washing Agent for Oil Recovery from Spent Bleaching Earth-Hydrophilic Lipophilic Deviation Concept. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 541, 87-96.
- [2] Charoensaeng A., Khaodhiar S., Sabatini D.A., Arpornpong N. (2018). Exhaust Emissions of a Diesel Engine Using Ethanol-in-Palm Oil/Diesel Microemulsion-Based Biofuels. Environmental Engineering Research. 23(3), 242-249.

อยู่ในระหว่างการพิจารณาบทความ

- [1] Panumonwatee G., Charoensaeng A., Arpornpong N. (2020) Applying Hydrophilic-Lipophilic Deviation (HLD) Equations to Mixed-Surfactant Washing Formulation for Crude Rice Bran Oil Removal from Spent Bleaching Earth. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. (In press) (IF= 3.131)

2. การนำเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ

การนำเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการระดับนานาชาติ

- [1] Panumonwatee G., Charoensaeng A., Arpornpong N. (2018) The effect of ethoxylate nonionic surfactants on phase inversion temperature and salinity: An alternative approach for vegetable oil recovery from spent bleaching earth. Proceeding of The 4th International Conference on Engineering, Applied Sciences and Technology (ICEAST 2018 conference). July 4-7, 2018. Phuket, Thailand. p. 756-759.
- [2] Arpornpong N, Charoensaeng A, Khaodhiar S, Sabatini DA (2018) Synergistic Effect of Mixed Surfactants on Residual Oil Recovery from Spent Bleaching Earth Using Microemulsion- Based Washing Agent. Proceeding of The 4th International Conference on Contaminated Land, Ecological Assessment and Remediation (CLEAR2018). August 16- 18, 2018. The Hong Kong Polytechnic University, Hong Kong.

การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการระดับชาติ

- [1] อรรณณ แฉกแสงทอง และ นวลกมล อารณพงษ์ (2562) การพัฒนาน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชันจากน้ำมันปาล์มตกค้างในกากดินฟอกสี. การประชุมวิชาการ งานเกษตรนครสวรรค์ ครั้งที่ 16, วันที่ 2-3 กรกฎาคม 2562. มหาวิทยาลัยนครสวรรค์ จังหวัดพิษณุโลก

3. การนำผลงานไปใช้ประโยชน์

- เชิงวิชาการ (มีการพัฒนาการเรียนการสอน/สร้างนักวิจัยใหม่)
- มีนิติตปรัษฎาคุษฎีบัณฑิต สาขาทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม คณะเกษตรศาสตร์
ทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม 1 ท่าน คือ นายกฤษฎา ภาณุมนต์วาทิ
- มีนิติตปรัษฎาบัณฑิต สาขาทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม คณะเกษตรศาสตร์
ทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม จำนวน 5 ท่าน คือ
 - นางสาวดุจหทัย เหล็กน้ำคบ
 - นางสาวจิราเจต พองดา
 - นางสาวอภิญญาพร รักพงษ์
 - นางสาวอรรวรรณ เฉกแสงทอง
 - นางสาวญาณิศา นิรัตน์

สารบัญ

	หน้า
Executive Summary	ก
บทคัดย่อ	ฉ
Abstract	ช
Output จากโครงการวิจัยที่ได้รับทุนจาก สกว.	ซ
สารบัญ	ญ
สารบัญรูป	ฎ
สารบัญตาราง	ฏ
บทที่ 1 บทนำ	
1.1 ความสำคัญ และที่มาของปัญหาวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์	3
1.3 ขอบเขตงานวิจัย	3
1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ	6
บทที่ 2 ทบทวนวรรณกรรม	
2.1 ดินฟอกสี	8
2.2 กากดินฟอกสี	9
2.3 สารลดแรงตึงผิว	13
2.4 ไมโครอิมัลชัน	14
2.5 เชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชัน	18
2.6 การประเมินผลกระทบสิ่งแวดล้อมตลอดทั้งวัฏจักรชีวิต	21
บทที่ 3 การศึกษาวิทยาศาสตร์และการสกัดน้ำมันจากกากดินฟอกสี	
3.1 บทนำ	26
3.2 วัตถุดิบและสารเคมี	27
3.3 วิธีวิจัย	28
3.3.1 การวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของกากดินฟอกสี	28
3.3.2 การศึกษาการแบ่งวัฏภาคระหว่างน้ำและน้ำมัน (Phase behavior study)	30
3.3.3 การศึกษาประสิทธิภาพในการสกัดน้ำมันพืชจากกากดินฟอกสี	30
3.4 ผลการศึกษา	32
3.4.1 การวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของกากดินฟอกสี	32
3.4.2 การศึกษาวัฏภาคระหว่างสารสกัดไมโครอิมัลชันกับน้ำมันรำข้าวดิบ	33
3.4.3 การศึกษาประสิทธิภาพการสกัดน้ำมันรำข้าวดิบด้วยสารละลายสารลดแรงตึง	36
3.4.4 การศึกษาคุณลักษณะกากดินฟอกสี	41
3.4.5 การศึกษาคุณสมบัติของน้ำมันที่สกัดได้	42
3.5 สรุปผล	45

สารบัญ

	หน้า
บทที่ 4 การวิเคราะห์ผลกระทบสิ่งแวดล้อมจากกระบวนการบำบัดกากดินฟอกสี	
4.1 การวิเคราะห์มลพิษทางสิ่งแวดล้อม	48
4.2 การประเมินผลกระทบสิ่งแวดล้อมตลอดทั้งวัฏจักรชีวิต	49
4.3 ผลการศึกษา	50
4.3.1 ผลการวิเคราะห์บัญชีรายการสิ่งแวดล้อม	51
4.3.2 การประเมินผลกระทบสิ่งแวดล้อม	54
4.4 สรุปผลการศึกษา	56
บทที่ 5 การพัฒนาสูตรน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชันจากน้ำมันปาล์ม ตกค้างในกากดินฟอกสี	
5.1 บทนำ	58
5.2 การศึกษาวิฤภาคของน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชันจากน้ำมันปาล์ม ตกค้างจากกากดินฟอกสี	59
5.2.1 การศึกษาผลกระทบของชนิดสารลดแรงตึงผิว	59
5.2.2 การศึกษาผลกระทบของอัตราส่วนน้ำมันปาล์ม/น้ำมันดีเซล	60
5.2.3 การศึกษาผลกระทบของอัตราส่วนระหว่างสารลดแรงตึงผิว/สารลดแรงตึงผิว รวม	61
5.2.4 การศึกษาผลกระทบของอัตราส่วนน้ำมันปาล์มสกัดจากกากดินฟอกสี/น้ำมัน ปาล์มบริสุทธิ์/น้ำมันดีเซล	62
5.3 การวิเคราะห์คุณสมบัติเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชัน	65
5.3.1 การวิเคราะห์ค่าความหนืดเชิงจลนศาสตร์	65
5.3.2 การวิเคราะห์กรดไขมันอิสระ	66
5.4 สรุปผล	67
บทที่ 6 การทดสอบการงอกและความยาวรากของพืชบนกากดินฟอกสีที่ผ่านการ บำบัดด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชัน	
6.1 การเตรียม และคุณสมบัติเบื้องต้นของกากดินฟอก	71
6.2 การทดสอบความเป็นพิษต่อการงอกของพืช	73
 ภาคผนวก ก ตัวอย่างผลงานที่ได้รับการตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ	
ภาคผนวก ข ตัวอย่างผลงานที่ได้รับการตีพิมพ์จากการนำเสนอผลงานในที่ประชุม วิชาการ	

สารบัญรูป

	หน้า
รูป 1.1 ขอบเขตงานวิจัย	5
รูป 2.1 ดินเบนโทไนด์	8
รูป 2.2 กระบวนการปรับสภาพน้ำมันพืชดิบ	9
รูป 2.3 ลักษณะทางกายภาพของดินฟอกสี (ซ้าย) และกากดินฟอกสี (ขวา)	10
รูป 2.4 ลักษณะโครงสร้างของสารลดแรงตึงผิว	13
รูป 2.5 ชนิดของไมโครอิมัลชัน	15
รูป 2.6 การศึกษาอิทธิพลของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่อการเปลี่ยนวัฏภาค	16
รูป 2.7 ชนิดของไมโครอิมัลชัน	16
รูป 2.8 ค่าความร้อนของน้ำมันดีเซล น้ำมันปาล์ม เอทานอล และเชื้อเพลิงไมโครอิมัลชัน จากน้ำมันปาล์ม	19
รูป 2.9 แผนภาพสามเหลี่ยม	20
รูป 2.10 อิทธิพลของอัตราส่วนระหว่างน้ำมันคาโนลาต่อสารลดแรงตึงผิว ที่ 25°C	21
รูป 2.11 ผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมจากกระบวนการผลิตน้ำมันชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชัน	23
รูป 3.1 การวัดความสูงของแต่ละวัฏภาคในการเกิดไมโครอิมัลชัน	30
รูป 3.2 การสกัดด้วยสารสกัดเฮกเซน	31
รูป 3.3 ลักษณะทางกายภาพของกากดินฟอกสีที่ผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมัน	32
รูป 3.4 ลักษณะวัฏภาคไมโครอิมัลชัน Winsor Type III	34
รูป 3.5 ปัจจัยความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวสังเคราะห์ชนิดไม่มีประจุ Dehydrol	35
รูป 3.6 ปัจจัยความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (NaCl) ต่อการเกิดวัฏภาคของ	36
รูป 3.7 ส่วนประกอบที่ได้จากการสกัดกากดินฟอกสีด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชัน	38
รูป 3.8 ความสัมพันธ์ระหว่างการศึกษาวัฏภาคและประสิทธิภาพการสกัดน้ำมันจากกาก ดินฟอกสี	38
รูป 3.9 ปัจจัยความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมคลอไรด์ต่อประสิทธิภาพการสกัด น้ำมันรำข้าวดิบจากกากดินฟอกสี ในอัตราส่วนระหว่างกากดินฟอกสีต่อสารสกัด 1:2 1:3 และ 1:4	39
รูป 3.10 เวลาที่ใช้ในการสกัดน้ำมันรำข้าวดิบออกจากกากดินฟอกสีที่ 30 45 และ 60 นาที	40
รูป 3.11 ลักษณะกากดินฟอกสี ก) ก่อนการสกัด ข) หลังการสกัดด้วยสารสกัดไม โครอิมัลชัน	41
รูป 3.12 ลักษณะพื้นผิวของ a) ดินฟอกสี (b) กากดินฟอกสีที่ปนเปื้อนน้ำมัน (c) กากดิน ฟอกสีที่สกัดด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชัน และ (d) กากดินฟอกสีที่สกัดด้วยสารสกัดเฮกเซน ที่ กำลังขยาย (Magnification): (a) 1,500x และ 300x ; (b, c, และ d) 1000x และ 300x	42
รูป 3.13 ลักษณะทางกายภาพของ a) น้ำมันรำข้าวดิบ b) น้ำมันรำข้าวดิบที่สกัดได้จาก สารสกัดไมโครอิมัลชันและ c) น้ำมันรำข้าวดิบที่สกัดได้จากสารสกัดเฮกเซน	43
รูป 4.1 ขั้นตอนการประเมินผลกระทบสิ่งแวดล้อม	49

สารบัญรูป

	หน้า
รูป 4.2 ขอบเขตการพิจารณา (System boundary) ของกระบวนการบำบัดกากดินฟอกสีโดยใช้สารสกัดไมโครอิมัลชัน (Scenario 1) (ก) และกระบวนการบำบัดกากดินฟอกสีโดยสารสกัดเฮกเซน (Scenario 2) (ข)	51
รูป 4.3 สัดส่วนของผลกระทบสิ่งแวดล้อมจากกระบวนการบำบัดกากดินฟอกสีปริมาณ 1 ton	55
รูป 4.4 เปรียบเทียบผลกระทบสิ่งแวดล้อมแบบการจัดกลุ่มและเทียบหน่วย (Normalization) จากกระบวนการบำบัด/กำจัดกากดินฟอกสีปริมาณ 1 ton	56
รูป 5.1 แผนภาพสามเหลี่ยมแสดงการเปรียบเทียบอิทธิพลของชนิดสารลดแรงตึงผิวต่อการเปลี่ยนวัฏภาค	60
รูป 5.2 แผนภาพสามเหลี่ยมแสดงการเปรียบเทียบอัตราส่วนร้อยละของน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์/น้ำมันดีเซล (PO:D) ที่ 100:0, 75:25, 50:50 และ 25:75 โดยใช้สารลดแรงตึงผิวชนิด Dehydol LS1TH	61
รูป 5.3 แผนภูมิแท่งแสดงการเปรียบเทียบอัตราส่วนระหว่างสารลดแรงตึงผิว Dehydol LS1TH/บิวทานอล ที่ 1:0, 1:1 และ 1:2	62
รูป 5.4 การเปรียบเทียบอัตราส่วนร้อยละของน้ำมันปาล์มสกัดจากกากดินฟอกสี/น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์/น้ำมันดีเซล ที่ 50:0:50, 40:10:50, 25:25:50 และ 15:35:50	63
รูป 5.5 การเปรียบเทียบอัตราส่วนร้อยละของน้ำมันปาล์มสกัดจากกากดินฟอกสี/น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์/น้ำมันดีเซล ที่ 0:50:50	63
รูป 5.6 ลักษณะของน้ำมันชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชันที่มีการผสมของน้ำมันปาล์มสกัดจากกากดินฟอกสีที่ปริมาณเอทานอล 10 20 40 และ 60 vol.% ตามลำดับ	65
รูป 5.7 การเปรียบเทียบค่าความหนืดเชิงจลนศาสตร์ของน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชันที่อุณหภูมิ 40 °C	66
รูป 5.8 การเปรียบเทียบปริมาณกรดไขมันอิสระของน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชัน	67
รูป 6.1 ความยาวรากและลำต้นที่งอกของถั่วเขียวบนดินที่แตกต่างกัน ระยะเวลา 3 days	75
รูป 6.2 ความยาวรากและลำต้นที่งอกของถั่วเหลืองบนดินที่แตกต่างกัน ระยะเวลา 3 days	76

สารบัญตาราง

	หน้า
ตาราง 2.1 องค์ประกอบกรดไขมัน (Fatty acid profile) ของน้ำมันที่ใช้สำหรับผลิตไบโอดีเซล	9
ตาราง 2.2 สรุปกระบวนการสกัดและประสิทธิภาพการสกัดน้ำมันประเภทต่างๆ	11
ตาราง 2.3 คุณสมบัติของน้ำมันตกค้างใน SBE	12
ตาราง 2.4 อิทธิพลของชนิดสารลดแรงตึงผิวต่อการสกัดน้ำมันถั่วลิสงที่อุณหภูมิ 25°C	17
ตาราง 2.5 คุณสมบัติของน้ำมันถั่วเหลืองสกัด	17
ตาราง 2.6 คุณสมบัติเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชัน ไบโอดีเซลและดีเซล	18
ตาราง 3.1 ชนิดและคุณสมบัติของสารลดแรงตึงผิว	27
ตาราง 3.2 พารามิเตอร์และวิธีการที่ใช้ในการศึกษาคุณสมบัติในกากดินฟอกสี	29
ตาราง 3.3 ขนาดอนุภาคกากดินฟอกสี (ASTM E11)	32
ตาราง 3.4 คุณสมบัติทางกายภาพและเคมีกากดินฟอกสี	33
ตาราง 3.5 องค์ประกอบของดินฟอกสีที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน	34
ตาราง 3.6 องค์ประกอบสารสกัดไมโครอิมัลชันที่ทำการคัดเลือกเพื่อศึกษาประสิทธิภาพ	37
ตาราง 3.7 การเปรียบเทียบผลการศึกษาค่าความหนืดจลศาสตร์ ค่าความหนาแน่น กรดไขมันอิสระ และสีของน้ำมันรำข้าวดิบที่ได้จากการสกัดด้วยสารละลายสารลดแรงตึงผิวและสารละลายเฮกเซน	44
ตาราง 4.1 การวิเคราะห์การปลดปล่อยมลพิษสู่สิ่งแวดล้อม	48
ตาราง 4.2 กระบวนการบำบัด/กำจัดกากดินฟอกสีที่ทำการศึกษา	50
ตาราง 4.3 บัญชีรายการสารขาเข้า-สารขาออก (Input-output data) ที่ใช้ในกระบวนการจัดการกากดินฟอกสี	53
ตาราง 4.4 ผลกระทบสิ่งแวดล้อมจากกระบวนการบำบัด/กำจัด กากดินฟอกสีปริมาณ 1 ton	55
ตาราง 5.1 สูตรเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชันที่เตรียมจากน้ำมันปาล์มสกัดจากกากดินฟอกสี	64
ตาราง 6.1 คุณลักษณะของวัสดุปลูก	73
ตาราง 6.2 การงอกของเมล็ดถั่วเขียว (<i>Vigna radiata</i> (L.)) และถั่วเหลือง (<i>Wilczek</i> and <i>Glycine max</i> (L.) Merr.)	74
ตาราง 6.3 ความยาวราก (Root elongation) ของต้นถั่วเขียวและถั่วเหลือง	75

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญ และที่มาของปัญหาวิจัย

ในกระบวนการผลิตน้ำมันรำข้าวให้บริสุทธิ์ (Crude rice bran oil production) จะต้องมีการปรับสภาพน้ำมันรำข้าวดิบ (Pre-treatment) เพื่อแยกสิ่งเจือปนต่างๆในน้ำมัน ซึ่งโดยทั่วไปแล้ว ก่อนขั้นตอนการกลั่นน้ำมันให้บริสุทธิ์ (Refinery) ต้องมีการกำจัดกรดไขมันอิสระ (Degumming) และการฟอกสีน้ำมันดิบ (Bleaching) โดยใช้ดินฟอกสี (Bleaching clay) การฟอกสีเป็นการลดความเข้มของสีน้ำมันดิบ เมื่อดินฟอกสีถูกนำไปใช้แล้วจะมีน้ำมันรำข้าวตกค้างอยู่ในกากดินฟอกสี (Spent bleaching earth, SBE) ประมาณ 20-40 wt.% (Loh et al., 2013; Beshara et al., 2014) และจะต้องถูกกำจัดทิ้งเป็นกากอุตสาหกรรม (รหัสกากของเสียของประเทศไทย: 02 03 04) หรือกำจัดตามวิธีที่กฎหมายควบคุม เช่น การนำไปฝังกลบอย่างปลอดภัย การนำไปเผา หรือการนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทน เป็นต้น (Tsai et al., 2006; Loh et al., 2007; Beshara et al., 2014) ซึ่งในขั้นตอนการกำจัดจะมีค่าใช้จ่ายสูงทั้งในด้านการดำเนินการและค่าบำบัด/กำจัด

ในปี พ.ศ. 2550 ทั่วโลกมีการผลิตกากดินฟอกสีประมาณ 1.5-2.0 Mton จากการผลิตน้ำมันพืชเพื่อการบริโภค 128.2 Mton (Soystats, 2007) จากนโยบายของกระทรวงอุตสาหกรรมที่ส่งเสริมให้ภาคอุตสาหกรรมมีการใช้ประโยชน์จากกากของเสีย ลดการเกิดของเสียจากกระบวนการผลิต ใช้ทรัพยากรธรรมชาติอย่างมีประสิทธิภาพสูงสุดตามหลักการ 3Rs ได้แก่ การลดของเสีย (Reduce) การนำกลับมาใช้ซ้ำ (Reuse) และการแปรใช้ใหม่ทั้งในรูปวัสดุหรือเชื้อเพลิงพลังงาน (Recycle and recovery) ดังนั้น กากดินฟอกสีที่มีน้ำมันพืชตกค้างจึงเป็นกากของเสียอุตสาหกรรมที่น่าจะมีศักยภาพในการบำบัดเพื่อนำน้ำมันพืชดิบกลับมาใช้ประโยชน์ เช่น น้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพ (Biofuel) สารหล่อลื่น (Lubricant oil) ปิโตรเคมี (Industrial grade oleochemical) อาหารสัตว์ (Animal feed) และวัสดุปรับปรุงดิน (Fertilizer) เป็นต้น

น้ำมันรำข้าวดิบที่ตกค้างอยู่ในกากดินฟอกสีสามารถสกัดออกมาใช้ประโยชน์ได้โดยใช้สารสกัดเฮกเซน ซึ่งเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพสูง มีการใช้งานที่สะดวกและรวดเร็ว แต่อย่างไรก็ตามสารสกัดเฮกเซนเป็นสารที่จัดอยู่ในกลุ่มสารเคมีอันตราย เป็นพิษต่อระบบประสาท มีคุณสมบัติที่ระเหยง่ายและไวไฟ (USEPA, 2006) ดังนั้นหากสามารถพัฒนาผลิตภัณฑ์ที่สามารถสกัดน้ำมันรำข้าวที่ตกค้างในกากดินฟอกสีได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยไม่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม มีความเป็นพิษต่ำและไม่เป็นอันตรายต่อสุขภาพ จึงน่าจะเป็นแนวทางเลือกหนึ่งของกระบวนการสกัดน้ำมันรำข้าวที่มีความน่าสนใจและมีความสำคัญเป็นอย่างยิ่ง

เทคนิคไมโครอิมัลซิฟิเคชัน (Microemulsification technique) เป็นการสร้างระบบการผสมของเหลวสองชนิดที่ไม่สามารถรวมตัวเป็นเนื้อเดียวกันได้ เช่น น้ำกับน้ำมัน ให้รวมตัวกันได้โดยอาศัยสารลดแรงตึงผิวเป็นสารเชื่อมประสาน โดยมีอนุภาคภายในระบบเล็กมากจึงมีลักษณะโปร่ง ไมโครอิมัลชันสามารถแบ่งได้ 4 ชนิด ตามลักษณะการแบ่งวัฏภาคที่เกิดขึ้น คือ ไมโครอิมัลชันชนิด Winsor type I (O/W microemulsion) ไมโครอิมัลชันชนิด Winsor type II (W/O microemulsion) ไมโครอิมัลชันชนิด Winsor type III (Bilayer) และไมโครอิมัลชันชนิด Winsor type IV (Single phase) โดยการเปลี่ยนแปลงชนิดของไมโครอิมัลชันเกิดจากการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิสำหรับระบบไมโครอิมัลชันที่ใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ หรือการเปลี่ยนแปลงค่าความเข้มข้นของสารอิมัลซิไฟเออร์สำหรับระบบไมโครอิมัลชันที่ใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดประจุลบ จากงานวิจัยของ Naksuk และคณะ (2009) ได้

ทำการศึกษาการใช้เทคนิคไมโครอิมัลชันชนิด Winsor type III ในการสกัดน้ำมันจากเมล็ดปาล์ม โดยมีปัจจัยการสกัดที่ศึกษาคือ อัตราส่วนระหว่างสารลดแรงตึงผิวและสารลดแรงตึงผิวรวม ความเข้มข้นของสารละลาย อิเล็กโทรไลต์ ขนาดของเมล็ดปาล์ม ระยะเวลาในการสกัด และอัตราส่วนระหว่างสารสกัดไมโครอิมัลชันต่อปริมาณเมล็ดปาล์ม (S/L ratio) โดยผลการศึกษาพบว่าการใช้สารลดแรงตึงผิวผสมสองประเภท คือสารลดแรงตึงผิวประจุลบชนิด Alfotera145-5PO ความเข้มข้นร้อยละ 0.1 โดยมวล ร่วมกับสารลดแรงตึงผิวประเภทไม่มีประจุชนิด Comperlan KD ความเข้มข้นร้อยละ 3 โดยมวล ความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ร้อยละ 12.5 โดยมวล ระยะเวลาในการสกัด 30 นาที และอัตราส่วนเมล็ดต่อสารสกัดที่ 1 กรัมต่อสารสกัด 10 มิลลิลิตร มีประสิทธิภาพในการสกัดน้ำมันจากเมล็ดปาล์มถึง 90% ซึ่งเทียบเท่ากับการใช้สารสกัดเฮกเซน

จากงานวิจัยต่างๆ พบว่าการสกัดน้ำมันจากเมล็ดพืชด้วยเทคนิคไมโครอิมัลชันที่ผ่านมา จะต้องศึกษาสถานะและปัจจัยในการสกัดต่างๆ เพื่อหาสถานะหรือองค์ประกอบที่เหมาะสมในการสกัดให้มีประสิทธิภาพสูงสุด ดังนั้นในการศึกษาครั้งนี้จึงได้มีการนำแนวคิด Hydrophilic Lipophilic Deviation (HLD) เข้ามาเป็นเครื่องมือในการปรับสถานะและองค์ประกอบต่างๆ ให้มีความเหมาะสม เพื่อให้ได้สารสกัดไมโครอิมัลชันที่มีประสิทธิภาพในการสกัดน้ำมันสูง นอกจากนี้แล้วการใช้แนวคิด HLD ยังสามารถใช้ในการปรับองค์ประกอบใหม่ได้ในอนาคตหากมีการเปลี่ยนแปลงชนิดของสารลดแรงตึงผิว หรือการเปลี่ยนแปลงชนิดของน้ำมันที่ต้องการสกัด (Witthayapanyanon et al., 2006)

อนึ่ง กากดินฟอกสีที่ผ่านการบำบัดโดยการกำจัดเมตสี น้ำมันพืชและสิ่งเจือปนต่างๆ ออกจากกากดินฟอกสีแล้ว (Regeneration) จะทำให้ดินฟอกสีกลับมามีประสิทธิภาพในการกำจัดเมตสีได้ดีขึ้นสามารถนำกลับมาใช้ซ้ำในกระบวนการฟอกสีได้ใหม่หรือนำมาเพิ่มมูลค่าโดยการพัฒนาและปรับปรุงกากดินฟอกสีที่ผ่านการบำบัดแล้วเป็นวัสดุดูดซับ (Adsorbent) เนื่องจาก โครงสร้างของของแรดินเบนโทไนต์จะมีประจุลบทำให้สามารถดึงดูดไอออนที่มีประจุบวกได้ดี ดังนั้น การประยุกต์ใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดประจุบวกตรึงบนกากดินฟอกสี (Surfactant-modified material) ทำให้มีประสิทธิภาพในการบำบัดสารปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อมได้อย่างมีประสิทธิภาพมากขึ้น

เมื่อเร็วๆ นี้เชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชันได้รับความสนใจเป็นอย่างมากเพื่อผลิตน้ำมันชีวภาพจากพืชน้ำมันโดยใช้เทคนิคไมโครอิมัลชัน (Do et al., 2011; Attaphong et al., 2012; Arpornpong et al., 2014) คุณสมบัติของเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชันที่ผลิตได้นั้นมีความคล้ายกับเชื้อเพลิงปิโตรเลียม เชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชันโดยทั่วไปประกอบด้วยสามองค์ประกอบหลักได้แก่ น้ำมันดีเซล /น้ำมันพืช (วัตถุดิบน้ำมัน), เอทานอล (วัตถุดิบน้ำ) และสารลดแรงตึงผิว น้ำมันไมโครอิมัลชันเป็นการรวมกันของวัตถุดิบ (เช่น เอทานอล) ในไมเซลล์สารลดแรงตึงผิวที่กระจายตัวในวัตถุดิบน้ำมัน (น้ำมันพืช และ/หรือ ดีเซล)

Arpornpong et al. (2014) ศึกษาอิทธิพลของโครงสร้างสารลดแรงตึงผิวจำพวกอิมิตัวและไม่อิมิตัว และกลุ่มเอทิลีนออกไซด์ในสารลดแรงตึงผิวที่ช่วยลดค่าความหนืดของน้ำมันพืชได้โดยใช้สารลดแรงตึงผิวทั้งหมด 4 ชนิด คือ สเตียริวแอลกอฮอล์ (อิมิตัว) โอริวแอลกอฮอล์ (ไม่อิมิตัว) เมทิลโอลิเอต (ไม่อิมิตัว) และ บริจ-10 (มีกลุ่ม EO) ใช้สารลดแรงตึงผิวรวม 3 ชนิด คือ บิวทานอล ออกทานอล และ เดคทานอลผลการศึกษาพบว่า สารลดแรงตึงผิวเมทิลโอลิเอต สามารถลดค่าความหนืดในระบบได้ดีที่สุดและมีขนาดอนุภาคน้ำมันที่เท่ากันทั้งระบบ อีกทั้งยังใช้สารลดแรงตึงผิวน้อยที่สุดในระบบ มีค่าความร้อนของเชื้อเพลิงชีวภาพโดยวิธีไมโครอิมัลชันนั้นจะมีค่าน้อยกว่าน้ำมันดีเซล เนื่องจากในการผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชัน มีการเติมเอทานอลลงไปในระบบทำให้มีปริมาณน้ำและอะตอมของออกซิเจนในระบบมากกว่าน้ำมันดีเซลทำให้ค่าพลังงานความร้อนลดลง

ดังนั้นงานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อพัฒนาผลิตภัณฑ์ชะล้างสูตรไมโครอิมัลชันที่มีสารลดแรงตึงผิวเป็นองค์ประกอบหลัก เพื่อใช้ในการสกัดน้ำมันรำข้าวดิบที่ตกค้างอยู่ในกากดินฟอกสี น้ำมันรำข้าวที่สกัดได้จะนำมาศึกษาความเป็นไปได้ในการพัฒนาเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชัน โดยมีการเติมสารเติมแต่ง (Additives) ต่างๆ เช่น เอทานอล (Ethanol) สารเชื่อมประสานชนิดชอบน้ำมัน (Lipophilic linker) และน้ำมันดีเซล (Diesel) เพื่อลดค่าความหนืดของน้ำมันพืชและปรับปรุงคุณสมบัติ น้ำมัน ทั้งนี้เพื่อก่อให้เกิดการใช้ทรัพยากรธรรมชาติอย่างคุ้มค่าและเกิดประโยชน์สูงสุดเพิ่มมูลค่าจากของเสีย พัฒนาให้สามารถเป็นพลังงานทดแทนน้ำมันปิโตรเลียม เสริมสร้างความมั่นคงด้านพลังงานของประเทศไทยและลดปัญหาด้านสิ่งแวดล้อมได้อีกด้วย

1.2 วัตถุประสงค์

วัตถุประสงค์โดยรวมของการวิจัยนี้คือ เพื่อสกัดน้ำมันพืชจากกากดินฟอกสีซึ่งเป็นกากของเสียจากอุตสาหกรรมการผลิตน้ำมันพืช และพัฒนาเป็นเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชัน โดยวัตถุประสงค์เฉพาะของการศึกษานี้ คือ

- 1) เพื่อศึกษาสภาวะและเงื่อนไขของการสกัดน้ำมันรำข้าวด้วยเทคโนโลยีไมโครอิมัลชันพิกเชียน โดยการใช้สารลดแรงตึงผิว เพื่อให้ได้ประสิทธิภาพการสกัดน้ำมันสูงสุด
- 2) เพื่อศึกษาอิทธิพลของชนิดและปริมาณของสารลดแรงตึงผิวและสารลดแรงตึงผิวร่วม ปริมาณเอทานอล และอัตราส่วนของน้ำมันปาล์มสกัดในกากดินฟอกสี ต่อการเกิดวิฤภาคของเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชัน
- 3) เพื่อประเมินความเป็นไปได้ในการพัฒนาน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชัน โดยพิจารณาจากคุณสมบัติน้ำมัน ได้แก่ ค่าความหนืดเชิงจลนศาสตร์ ปริมาณกรดไขมันอิสระและความหนาแน่น เทียบกับค่ามาตรฐาน ASTM ของน้ำมันเชื้อเพลิงไบโอดีเซล
- 4) เพื่อประเมินผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมตลอดทั้งวัฏจักรชีวิต เช่น การปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจก (Greenhouse gas emissions, GHGs) การใช้น้ำและพลังงาน (Water and energy reduction) ของเทคโนโลยีไมโครอิมัลชันพิกเชียน

1.3 ขอบเขตงานวิจัย

- 1) การพัฒนาสูตรสารสกัดไมโครอิมัลชัน

การพัฒนาสูตรสารสกัดไมโครอิมัลชันจะทำการศึกษาวิฤภาคระหว่างน้ำมันพืชกับสารสกัดไมโครอิมัลชัน โดยทำการศึกษาอิทธิพลของชนิดและความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิว ความเข้มข้นของสารอิมัลซิไฟเออร์ โดยทำการทดลองในหลอดทดลองขนาด 15 mL ที่อุณหภูมิห้อง สังเกตการแบ่งวิฤภาคของน้ำมันพืชกับสารสกัดไมโครอิมัลชัน และทำการบันทึกความสูงของแต่ละวิฤภาค นอกจากนี้ ทำการวิเคราะห์ค่าแรงตึงผิวระหว่างสารสกัดไมโครอิมัลชันกับน้ำมันพืช (Interfacial Tension, IFT) โดยใช้เครื่อง Spining drop tension meter รุ่น Dataphysic SVT20

- 2) การศึกษาประสิทธิภาพการสกัดน้ำมันพืชออกจากกากดินฟอกสี

การศึกษาประสิทธิภาพในการสกัดน้ำมันพืชออกจากกากดินฟอกสีโดยสารสกัดไมโครอิมัลชัน โดยจะพิจารณาจากสูตรของสารสกัดที่สามารถเกิดเป็นไมโครอิมัลชันชนิด Winsor type III เพื่อทำการคัดเลือกสูตรสารสกัดไมโครอิมัลชันที่มีประสิทธิภาพในการสกัดน้ำมันพืชได้สูงที่สุด โดยทำการศึกษาอิทธิพลของความเร็วรอบในการสกัด (Extracted speed) ระยะเวลาในการสกัด (Extracting time) และอัตราส่วนระหว่างกากดินฟอกสีต่อสารสกัด (Solid/Liquid ratio) ประสิทธิภาพการสกัดจะถูก

เปรียบเทียบกับวิธีการสกัดโดยใช้สารสกัดเฮกเซน โดยใช้ปริมาณน้ำมันที่ได้จากวิธีการสกัดโดยใช้สารสกัดเฮกเซนเป็นปริมาณของน้ำมันพืชทั้งหมดที่อยู่ในกากดินพอกสี

3) การวิเคราะห์คุณภาพน้ำมันพืชที่สกัดได้

ทำการวิเคราะห์คุณสมบัติน้ำมันที่สกัดได้ ได้แก่ ค่าความหนืดเชิงจลน์ศาสตร์ (ASTM D445) ค่าพลังงานความร้อน (ASTM D240) ค่ากรดไขมันอิสระ (AOAC 940.28) ค่าความหนาแน่น (Density) และองค์ประกอบกรดไขมัน (Fatty acid composition) เพื่อประเมินความสามารถในการนำน้ำมันที่สกัดได้ไปใช้ประโยชน์โดยจะทำการเปรียบเทียบคุณสมบัติน้ำมันที่สกัดได้กับน้ำมันพืชดิบ (Crude oil)

4) การพัฒนาน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชัน

น้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชันประกอบไปด้วยองค์ประกอบของสารลดแรงตึงผิว สารลดแรงตึงผิวร่วม เอทานอล น้ำมันพืชที่สกัดได้-น้ำมันพืชบริสุทธิ์-ดีเซล การศึกษาวิจัยภาคของเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชัน จะทำการศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนระหว่างน้ำมันปาล์มสกัดจากกากดินพอกสี:น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์:น้ำมันดีเซล (อัตราส่วนร้อยละ 50:0:50, 40:10:50, 25:25:50 และ 15:35:50 โดยปริมาตร) ปริมาณเอทานอล (อัตราส่วนร้อยละ 10, 20, 40 และ 60 โดยปริมาตร) อัตราส่วนระหว่างสารลดแรงตึงผิว: สารลดแรงตึงผิวร่วม (อัตราส่วน 1:0, 1:1 และ 1:2 โดยปริมาตร) และชนิดของสารลดแรงตึงผิว ได้แก่ Dehydol LS1TH, Dehydol LS3TH และ Dehydol LS5TH ต่อการเกิดการเปลี่ยนแปลงวิฤภาค โดยทำการคัดเลือกน้ำมันไมโครอิมัลชันสูตรที่ใช้สารลดแรงตึงผิวน้อยที่สุด

5) วิเคราะห์คุณสมบัติเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชัน

ทำการวิเคราะห์คุณสมบัติเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชัน ได้แก่ ค่าความหนืดเชิงจลน์ศาสตร์ (ASTM D445) ค่าพลังงานความร้อน (ASTM D240) ค่ากรดไขมันอิสระ (AOAC 940.28) และค่าความหนาแน่น (Density) เพื่อเปรียบเทียบกับค่ามาตรฐาน EN 14214 ของน้ำมันไบโอดีเซล

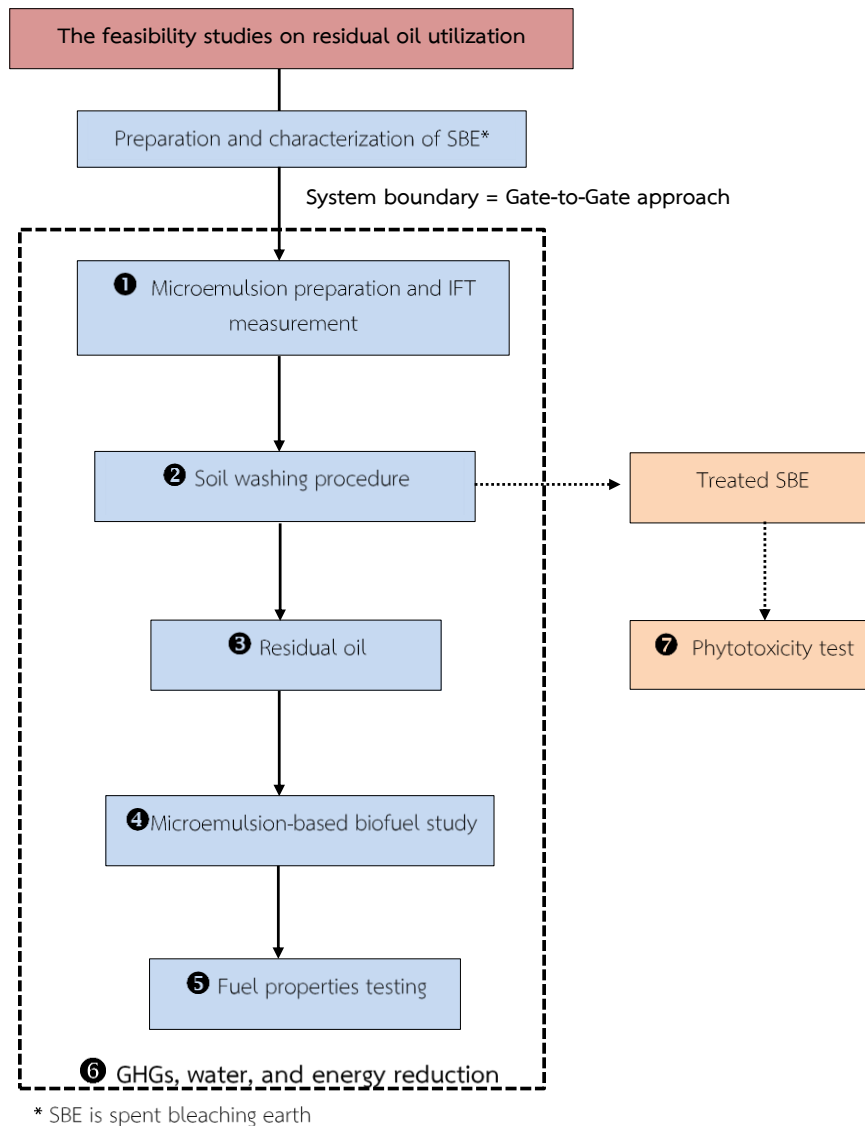
6) การวิเคราะห์ผลกระทบสิ่งแวดล้อม

ทำการประเมินผลกระทบสิ่งแวดล้อมตลอดทั้งวัฏจักรชีวิต (Life Cycle Analysis : LCA) จากกระบวนการสกัดน้ำมันพืชที่ตกค้างในกากดินพอกสีโดยใช้สารสกัดไมโครอิมัลชันที่ได้ประสิทธิภาพการสกัดน้ำมันสูงสุด ตั้งแต่การได้มาซึ่งวัตถุดิบไปจนถึงการกำจัดซาก (Cradle-to-grave) ตามวิธีการมาตรฐาน ISO 14040 (ISO, 2006) ด้วยโปรแกรมสำเร็จรูป Simapro V. 8.3.9 ในการศึกษาหน่วยหน้าที่ (Functional unit) ในการคำนวณผลกระทบสิ่งแวดล้อม คือ กระบวนการจัดการกากดินพอกสี ปริมาณ 1 ton ตั้งแต่การได้มาซึ่งสารสกัดจนถึงการกำจัดของเสีย (Gate to Grave) ทำการศึกษาผลกระทบสิ่งแวดล้อมทั้ง 12 ด้าน อันประกอบไปด้วย การสูญเสียทรัพยากร-การใช้เชื้อเพลิงฟอสซิล (Abiotic depletion- fossil fuels) ปัญหาโลกร้อน (Global warming) การทำลายชั้นโอโซน (Ozone layer depletion) ความเป็นพิษต่อมนุษย์ (Human toxicity) ความเป็นพิษต่อแหล่งน้ำจืด (Fresh water aquatic ecotoxicity) ความเป็นพิษในทะเล (Marine aquatic ecotoxicity) ความเป็นพิษในดิน (Terrestrial ecotoxicity) การเกิดปฏิกิริยาแสง-เคมี (Photochemical oxidation) การเกิดฝนกรด (Acidification) และการเพิ่มธาตุอาหารพืชในแหล่งน้ำ (Eutrophication) โดยใช้วิธี CML-IA baseline V3.04 / EU25 การใช้ประโยชน์ที่ดิน (Landuse) โดยใช้วิธี Eco-indicator 99 (H) V2.10 / Europe EI 99 H/A และปริมาณการใช้น้ำ โดยใช้วิธี AWARE V1.00

7) การศึกษาธาตุอาหารในกากดินพอกสี การงอกและการเจริญเติบโตของพืช

ทำการตรวจวิเคราะห์ธาตุอาหารหลักในกากดินพอกสีภายหลังการสกัดน้ำมันพืชออกโดยสารสกัดไมโครอิมัลชัน เช่น ปริมาณไนโตรเจน ฟอสฟอรัส และโพแทสเซียมในรูปที่เป็นประโยชน์ต่อพืช

ทดสอบความเป็นพิษของกากดินฟอกสีที่ผ่านการสกัดด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชันต่อการงอกของรากพืช (Seed germination) และความยาวของราก (Root elongation) โดยใช้ถั่วเขียว (*Vigna radiata* (L.) Wilczek) และถั่วเหลือง (*Glycine max* (L.) Merr.) เป็นพืชทดลอง โดยทำทดลองตามวิธี OPPTS 850.4200 Seed Germination/Root Elongation Toxicity Test ตามมาตรฐาน USEPA (EPA, 1996) และทำการออกแบบการทดลองแบบสุ่มสมบูรณ์ภายในบล็อก (Randomized complete block design, RCBD)



รูป 1.1 ขอบเขตงานวิจัย

1.4 ประโยชน์ที่ได้รับ

- 1) ต้นแบบผลิตภัณฑ์สารสกัดไมโครอิมัลชันที่ประกอบไปด้วยสารลดแรงตึงเป็นส่วนประกอบหลัก เพื่อนำมาใช้ในกระบวนการชะล้างน้ำมันพืชออกจากกากดินฟอกสีที่ผ่านการใช้งานแล้วได้อย่างมีประสิทธิภาพ
- 2) ต้นแบบผลิตภัณฑ์น้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชันจากน้ำมันพืชตกค้างในกากดินฟอกสี ที่มีขั้นตอนการผลิตที่ไม่ยุ่งยาก สะดวก มีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมต่ำ สามารถส่งเสริมเป็นอีกแนวทางเลือกหนึ่งในการนำกากของเสียมาใช้ให้เกิดประโยชน์ พัฒนาต่อยอดเป็นน้ำมันทดแทนน้ำมันปิโตรเลียม
- 3) ฐานข้อมูลด้านผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม ซึ่งสามารถนำไปเปรียบเทียบกับเทคโนโลยีทางเลือกในการสกัดน้ำมัน การจัดการกากดินฟอกสีจากอุตสาหกรรมการทำน้ำมันพืชให้บริสุทธิ์ (Refinery industry) ทั้งจากงานวิจัยในประเทศและต่างประเทศ
- 4) บทความวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับนานาชาติ เรื่อง Formulation of microemulsion-based washing agent for oil recovery from spent bleaching earth-hydrophilic lipophilic deviation concept
- 5) บทความวิจัยที่ตีพิมพ์ในวารสารวิชาการระดับชาติ เรื่อง การงอกและความยาวรากของ *Vigna radiata* (L.) Wilczek และ *Glycine max* (L.) Merr. บนกากดินฟอกสีที่ผ่านการบำบัดด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชัน
- 6) นิสิตปริญญาตรี เอก และนักวิจัยที่ร่วมทำโครงการวิจัยนี้ จะมีประสบการณ์ด้านการวิจัยเกี่ยวกับการพัฒนาแนวทางเลือกในการนำวัสดุเหลือทิ้งไปเพิ่มมูลค่าและใช้ให้เกิดประโยชน์สูงสุด ซึ่งสามารถนำไปพัฒนาองค์ความรู้ใหม่ต่อไป

เอกสารอ้างอิง

- Arpompong, N, Attaphong, C, Charoensaeng, A, Sabatini, DA, Khadthar, S (2014) Ethanol-in-palm oil/diesel microemulsion-based biofuel: Phase behavior, viscosity, and droplet size. *Fuel*. 132: 101-106.
- Attaphong C, Do L, Sabatini DA (2012) Vegetable oil-based microemulsions using carboxylate-based extended surfactants and their potential as an alternative renewable biofuel. *Fuel*. 94: 606-13.
- Beshara A, Cheeseman CR (2014) Reuse of spent bleaching earth by polymerisation of residual organics, *Waste Manage*. 34: 1770-1774.
- Do LD, Singh V, Chen L, Kibbey TCG, Gollahalli SR, Sabatini DA. (2011) Algae, canola, or palm oils-diesel microemulsion fuels: phase behaviors, viscosity, and combustion properties. *Int J Green Energy*. 8: 748-67.
- EPA (1996) Ecological effects test guidelines OPPTS 850.4200 seed germination/root elongation toxicity test. United States Environmental Protection Agency, USA.
- ISO (2006) ISO 14040:2006: Environmental management – Life cycle assessment – Principles and framework. British Standards Institution, UK.
- Loh SK, Choo YM, Ma AN (2007) Residual oil from spent bleaching earth (SBE) for biodiesel and biolubricant applications. Malaysian Palm Oil Board (MPOB) in: M.o.P.I.a.C. Malaysian Palm Oil Board, Malaysia (Ed.) Kuala Lumpur, Malaysia.

- Loh SK, James S, Ngatiman M, Cheong KY, Choo YM, Lim WS (2013) Enhancement of palm oil refinery waste – Spent bleaching earth (SBE) into bio organic fertilizer and their effects on crop biomass growth. *Ind. Crops Prod.* 49: 775-781.
- Naksuk A, Sabatini DA, Tongcumpou C (2009) Microemulsion-based palm kernel oil extraction using mixed surfactant solutions. *Industrial Crops and Products.* 30: 194-198.
- Tsai WT, Lai CW (2006) Adsorption of herbicide paraquat by clay mineral regenerated from spent bleaching earth. *Journal of Hazardous Materials.* 134: 144-148.
- USEPA (2005) Toxicological review of n-hexane in support of summary information on the Integrated Risk Information System (IRIS), in: W. National center for environmental assessment, DC (Ed.).
- Witthayapanyanon A, Acosta EJ, Harwell JH, Sabatini DA (2006) Formulation of ultralow interfacial tension systems using extended surfactants, *J Surfactants Deterg.* 9: 331-339.

บทที่ 2

บททวนวรรณกรรม

2.1 ดินฟอกสี (Bleaching earth)

ดินฟอกสี หรือ ดินเบนโทไนท์ (Bentonite clay) เป็นแร่ดินเหนียวชนิดหนึ่งที่เกิดจากเถ้าภูเขาไฟ มีความสามารถในการฟอกสีน้ำมันและไขมัน โดยจัดเป็นดินฟอกสี (Bleaching earth) ชนิดหนึ่ง เนื่องจากโครงสร้างทางกายภาพของเบนโทไนท์มีแร่มอนโมริลโลไนต์ (Montmorillonite) เป็นองค์ประกอบ ทำให้มีคุณสมบัติในการดูดซับสารต่างๆ ได้เป็นอย่างดี มีพื้นที่ผิวสูง ดูดซับกลิ่นได้ดี และสามารถแลกเปลี่ยนไอออนกับเชื้อโรคได้ (รูป 2.1) ดินเบนโทไนท์มีการนำมาใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมต่างๆ มากมาย (Banat et al., 2000) อาทิ

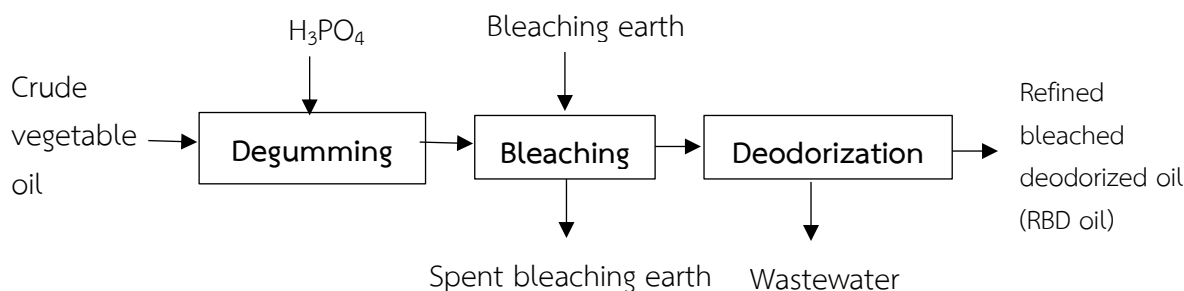
- การขจัดสีในน้ำมัน อุตสาหกรรมฟอกสี
- ใช้ผสมอาหารสัตว์ให้สัตว์กินเพื่อเพิ่มแร่ธาตุอาหารเสริม
- การผลิตเครื่องสำอาง
- การขจัดคราบไขมัน ในบ่อบำบัดน้ำเสีย
- บำบัดน้ำเสีย ดูดซับโลหะหนัก
- ช่วยปรับปรุงคุณภาพดิน ปรับสภาพดินทำให้ดินดี มีความอุดมสมบูรณ์



รูป 2.1 ดินเบนโทไนท์

ในอุตสาหกรรมการทำน้ำมันพืชให้บริสุทธิ์ (Vegetable oil refinery) และอุตสาหกรรมการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืช นิยมใช้น้ำมันพืชดิบ (Crude vegetable oil) เป็นวัตถุดิบ เช่น น้ำมันปาล์มดิบ น้ำมันรำข้าวดิบ และน้ำมันถั่วเหลืองดิบ เป็นต้น ซึ่งโดยปกติแล้ว น้ำมันพืชดิบจะมีลักษณะขุ่น หนืด มีสี กลิ่นเหม็นหืน และมีความบริสุทธิ์ไม่เพียงพอ น้ำมันพืชดิบจึงต้องผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพ ดังแสดงในรูปที่ 2.2 โดยเริ่มจากขั้นตอนการขจัดยางเหนียว (Degumming) เพื่อกำจัดสิ่งเจือปนต่างๆ ที่อาจปนอยู่กับสารไตรกลีเซอไรด์ (Triglyceride) เช่น สารกลุ่มฟอสโฟไลพิด (Phospholipid) เป็นต้น โดยใช้กรดฟอสฟอริก (Phosphoric acid) ในการกำจัด จากนั้นจะเข้าสู่ขั้นตอนการฟอกสี (Bleaching) โดยใช้ดินฟอกสี (Bleaching earth) ในการฟอกย้อม จึงทำให้เกิดกากดินฟอกสี (Spent bleaching clay) ที่เป็นของเสียจากกระบวนการผลิต ต่อมาเข้าสู่ขั้นตอนการขจัดกลิ่น (Deodorization) โดยนำไปผ่านความร้อนเพื่อกำจัดทั้งฟองอากาศและกลิ่น ส่วนไอระเหยจะมีการ

รวบรวมนำไปควบแน่น โดยจะได้กรดไขมันในรูปของแข็ง (Crude wax) และน้ำมันพืชบริสุทธิ์ (Refined bleached deodorized oil)



รูป 2.2 กระบวนการปรับสภาพน้ำมันพืชดิบ

โดยทั่วไป อุตสาหกรรมที่มีการใช้ดินฟอกสี ได้แก่ อุตสาหกรรมทำน้ำมันให้บริสุทธิ์สำหรับอาหารและยา และการผลิตน้ำมันไบโอดีเซล ตารางที่ 2.1 แสดงองค์ประกอบของกรดไขมันในน้ำมันพืชที่ใช้ผลิตน้ำมันไบโอดีเซล แต่อย่างไรก็ตาม ต้นทุนการผลิตน้ำมันไบโอดีเซลมาจากวัตถุดิบ นั่นก็คือ น้ำมันพืช ดังนั้นการนำน้ำมันพืชตกค้างในกากดินฟอกสีมาใช้ประโยชน์น่าจะเป็นการใช้ทรัพยากรธรรมชาติให้เกิดประโยชน์สูงสุด เพิ่มมูลค่าให้กากของเสีย และลดต้นทุนการผลิต

ตาราง 2.1 องค์ประกอบกรดไขมัน (Fatty acid profile) ของน้ำมันที่ใช้สำหรับผลิตไบโอดีเซล

องค์ประกอบกรดไขมัน		โครงสร้างทางเคมี	ปริมาณ (wt%)
ชื่อ	โครงสร้าง (xx:y)		
Linolenic	C18:3	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_3(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	0.2
Linoleic	C18:2	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_3(\text{CH}_2\text{CH}=\text{CH})_2(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	10.1
Oleic	C18:1	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	40.5
Stearic	C18:0	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$	4.4
Palmitoleic	C16:1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$	0.3
Palmitic	C16:0	$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$	42.6
อื่น			1.9

xx:y คือ ศัพท์เฉพาะของกรดไขมัน: xx คือ จำนวนของอะตอมคาร์บอนในกรดไขมัน และ y คือ จำนวนของพันธะคู่
แหล่งที่มา: Ghaly et al., (2010)

2.2 กากดินฟอกสี (Spent bleaching earth)

กากดินฟอกสี (Spent bleaching earth, SBE) เป็นกากของเสียอุตสาหกรรมที่เกิดขึ้นจากกระบวนการฟอกสีน้ำมันพืชในอุตสาหกรรมการทำน้ำมันให้บริสุทธิ์ โดยทั่วไป ดินฟอกสีจะมีน้ำมันพืชตกค้างประมาณ 20-40 wt.% เม็ดสี (Pigment) กรดไขมันอิสระ (Free fatty acids, FFA) ฟอสฟาไทด์ (Phosphatides) และโลหะหนัก (Loh et al., 2014; Beshara and Cheeseman, 2014) รูปที่ 2.3

แสดงลักษณะทางกายภาพของกากดินฟอกสีและดินฟอกสี กากดินฟอกสีถือว่าเป็นกากของเสียจากอุตสาหกรรม (Industrial waste) ที่ต้องถูกกำจัดตามที่กฎหมายควบคุม เช่น ใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนในโรงงานด้วยวิธีเผาในเตาเผาปูนซีเมนต์ (Fuel substitution in cement kiln) หรือการฝังกลบอย่างปลอดภัย (Secure landfill) ตามหลักวิชาการ ซึ่งในขั้นตอนการกำจัดจะมีค่าใช้จ่ายสูงทั้งในด้านการดำเนินการและค่ากำจัด ทั้งนี้ การนำกากของเสียดังกล่าวออกนอกบริเวณโรงงานต้องมีการขออนุญาตจากกรมโรงงานอุตสาหกรรม (กรมโรงงานอุตสาหกรรม, 2552)



รูป 2.3 ลักษณะทางกายภาพของดินฟอกสี (ซ้าย) และกากดินฟอกสี (ขวา)

งานวิจัยต่างๆ ได้มีการศึกษาการสกัดน้ำมันทั้งจากเมล็ดพืชและกากดินฟอกสี (Residual oil recovery) โดยใช้วิธีการสกัดที่แตกต่างกัน ทำให้ได้ประสิทธิภาพและคุณสมบัติน้ำมันที่ต่างกัน โดยสามารถแบ่งวิธีการสกัดออกเป็น 3 วิธีหลัก ได้แก่ การสกัดโดยใช้ตัวทำละลาย (Solvent extraction) การสกัดด้วยของไหลวิกฤตยิ่งยวด (Supercritical fluid extraction) และการสกัดโดยใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย (Aqueous-based extraction)

ตารางที่ 2.2 แสดงวิธีการสกัดน้ำมันและประสิทธิภาพการสกัดน้ำมันจากตัวกลางต่างๆ การสกัดโดยใช้ตัวทำละลายเป็นวิธีที่นิยมใช้โดยทั่วไป ตัวทำละลายที่ใช้ในการสกัดแบ่งออกเป็น 2 ชนิดหลัก คือ ตัวทำละลายมีขั้ว เช่น อะซิโตน เพอร์คลอโรเอทิลีน เมทิลีนคลอไรด์ เป็นต้น และตัวทำละลายไม่มีขั้ว เช่น เฮกเซน เบนซีน โทลูอีน ไซลีน เป็นต้น สารละลายที่นิยมใช้สำหรับสกัดน้ำมัน คือ เฮกเซน เพราะมีประสิทธิภาพในการสกัดน้ำมันสูง ซึ่งมีลักษณะเป็นของเหลวใส ไม่มีสี ระเหยง่าย มีกลิ่นเฉพาะตัว การสกัดด้วยวิธีนี้เหมาะสำหรับการผลิตน้ำมันพืชเพื่อใช้ในการบริโภค เพราะให้ปริมาณน้ำมันที่สูงกว่าวิธีการสกัดเชิงกล เมื่อสกัดเสร็จแล้วจะนำของเหลวที่สกัดได้ไประเหยเอาตัวทำละลายออก

การสกัดโดยใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย (Aqueous-based extraction) เป็นวิธีการที่ปลอดภัยกว่าวิธีการสกัดด้วยสารสกัดเฮกเซน เนื่องจาก สารที่ใช้ส่วนใหญ่เป็นสารที่ไม่อันตราย เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม สามารถละลายได้ดีกับน้ำ ซึ่งเทคโนโลยีการสกัดนี้จะใช้น้ำในการสกัดเป็นหลัก เช่น ใช้ไอน้ำเป่าผ่านชั้นกากดินฟอกสี ใช้น้ำร้อนผ่านกากดินฟอกสี หรือทำการต้มกากดินฟอกสีด้วยน้ำโดยใช้เกลือช่วยในการสกัด เป็นต้น ซึ่งประสิทธิภาพในการสกัดน้ำมันจะต่ำกว่า 70% หากต้องการให้ประสิทธิภาพการสกัดน้ำมันสูงถึง 70% จะต้องมีการใช้เอนไซม์ หรือสารลดแรงตึงผิวเป็นตัวช่วยเพิ่มขึ้น

ตาราง 2.2 สรุปกระบวนการสกัดและประสิทธิภาพการสกัดน้ำมันประเภทต่างๆ

งานวิจัย	สารสกัด	ชนิด	ประสิทธิภาพการสกัด
Kheang et al. (2006)	Hexane (Soxhlet extraction)	Acid activated clay	30 wt% of SBE
		Neutral clay	21 wt% of SBE
	Hexane (Room temp.)	Acid activated clay	29 wt% of SBE
		Neutral clay	20 wt% of SBE
	SC-CO ₂ extraction	Acid activated clay	27 wt% of SBE
		Neutral clay	20 wt% of SBE
Naksuk et al. (2009)	3 wt% Comperlan + 0.1 wt% C ₁₄₋₁₅ -5PO- Sulfate)	Palm kernel seed	94 wt% of total oil seed
	3 wt% Comperlan + 0.1 wt% C ₁₄₋₁₅ -8PO- Sulfate	Palm kernel seed	94 wt% of total oil seed
Huang and Chang (2010)	Hexane	SBE from TTET Union Company	21 wt% of SBE
Do and Sabatini (2010)	C ₁₀ -18PO-2EO- Sulfate	Peanut seed	95 wt% of total oil
		Canola seed	93 wt% of total oil
Kadioglu et al. (2011)	C _{12,14} -P ₁₀ -E ₂ -SO ₄ Na	Corn germ	83 wt% of total oil
	C ₁₀ -P ₁₈ -E ₂ -SO ₄ Na	Corn germ	60 wt% of total oil
Tuntiwiwat tanapun et al. (2012)	Sodium dodecyl sulfate (SDS)	Canola seed	80 wt% of total oil

การสกัดด้วยเอนไซม์ (Enzyme-based aqueous extraction) สามารถสกัดน้ำมันได้มากกว่า 90% แต่วิธีการสกัดมีความซับซ้อน ต้องมีการควบคุมอุณหภูมิให้เหมาะสมกับการทำงานของเอนไซม์ อีกทั้งเอนไซม์มีราคาสูง และใช้ระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยานาน อาจมากถึง 18 hr. ทำให้ไม่คุ้มค่าในการลงทุนระดับอุตสาหกรรม (Rosenthal et al., 1996)

การสกัดด้วยสารลดแรงตึงผิว (Surfactant-based aqueous extraction) จะช่วยลดแรงตึงผิว (Interfacial tension, IFT) ระหว่างน้ำกับน้ำมัน และทำให้เกิดสภาวะไมโครอิมัลชันชนิดต่างๆ เช่น ชนิดน้ำมันในน้ำ (Oil-in-water, O/W) ชนิดน้ำในน้ำมัน (Water-in-oil, W/O) เป็นต้น ซึ่งทำให้ประสิทธิภาพในการสกัดสูงขึ้น สามารถสกัดน้ำมันได้ปริมาณมากขึ้น วิธีนี้มีข้อดีคือ ใช้เครื่องมือและอุปกรณ์ในการสกัดที่ไม่ยุ่งยากซับซ้อน สารสกัดไม่อันตราย และใช้พลังงานในขั้นตอนของการสกัดที่น้อยกว่า แต่มีข้อจำกัด คือ มีความซับซ้อนในการแยกน้ำมันที่สกัดได้ออกจากสภาวะไมโครอิมัลชัน สารลดแรงตึงผิวที่นิยมใช้ คือ สารลดแรงตึงผิวที่มีส่วนต่อขยาย (Extended surfactant) คือ ประกอบด้วยหมู่โพรพอกซิเลต (Propoxylate, PO) หรือหมู่อีทอกซิเลต (Ethoxylate, EO) แทรกอยู่ระหว่างส่วนหัวที่มีความชอบ

น้ำกับส่วนทางที่มีความไม่ชอบน้ำของโครงสร้างสารลดแรงตึงผิว ทำให้สามารถลดแรงตึงผิวได้ถึงระดับ
Ultralow interfacial tension (<0.01 mN/m) (Rosen, 2004)

ตาราง 2.3 คุณสมบัติของน้ำมันตกค้างใน SBE

คุณสมบัติของน้ำมันตกค้าง	สารสกัด		Supercritical-CO ₂ extraction	
	WAC ¹	NC ²	WAC	NC
FFA (%)	11.5	12.6	11.5	12.6
PV (meq/kg)	3.1	3.4	2.8	2.2
Phosphorus (ppm)	19.3	18.7	18.1	15.8
Fe (ppm)	0.22	1.24	N.D	N.D
Cu (ppm)	0.32	0.38	N.D	N.D
Carotene content				
β-Carotene (ppm)	3	6	7	7
Total vitamin E (ppm)	0	0	0	38.8
Fatty acid composition, FAC (wt% as methyl esters)				
C14:0	1.1	1.0	1.2	1.3
C16:0	45.2	44.4	44.5	43.6
C18:0	4.9	4.7	5.1	4.9
C18:1	37.9	39.4	38.6	39.7
C18:2	10.9	10.5	10.6	10.5
Oil recovery (%)	30	21	27	20

¹ WAC คือ ดินฟอกสีประเภทกรด (Acid activated clay)

² NC คือ ดินฟอกสีประเภทเป็นกลาง

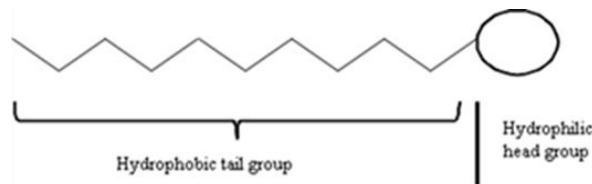
N.D คือ ไม่สามารถตรวจวัดได้

ที่มา: Loh et al. (2006)

Kheang et al. (2006) ศึกษาการสกัดน้ำมันด้วยตัวทำละลายและวิธี supercritical fluid (SC-CO₂) เพื่อนำน้ำมันตกค้างจาก SBE ในอุตสาหกรรมการกลั่นน้ำมันปาล์มกลับมาใช้ประโยชน์ ผลการศึกษาพบว่า น้ำมันที่สกัดได้มีปริมาณกรดไขมันอิสระ (มากกว่า 10%) และค่าเปอร์ออกไซด์สูง ซึ่งไม่เหมาะสำหรับการใช้งานทางด้านอาหาร แต่คุณสมบัติน้ำมันที่สกัดได้นี้สามารถนำมาใช้ผลิตเป็นไบโอดีเซล (เมทิลเอสเทอร์) แต่ต้องใช้เวลา 29 hr. สำหรับการเกิดปฏิกิริยาเอสเทอริฟิเคชัน โดยให้ผลผลิตที่เหมาะสมมากกว่า 80% ตารางที่ 2.3 แสดงคุณสมบัติของน้ำมันตกค้างระหว่างการใช้ตัวทำละลายและการสกัดด้วย supercritical-CO₂

2.3 สารลดแรงตึงผิว (Surfactant)

สารลดแรงตึงผิว (Surfactant) มาจากคำว่า “Surface active agent” ซึ่งเป็นสารประกอบที่มีลักษณะโมเลกุลประกอบด้วย 2 ส่วน คือ ส่วนที่ชอบน้ำหรือส่วนที่มีขั้ว (Hydrophilic, water-loving) และส่วนที่ชอบน้ำมันหรือส่วนไม่มีขั้ว (Hydrophobic, water-hating) แสดงดังรูปที่ 2.4 ส่วนที่ชอบน้ำมันมักเป็นสารประกอบไฮโดรคาร์บอนมีธาตุคาร์บอน (C) และไฮโดรเจน (H) เป็นองค์ประกอบหลัก ส่วนใหญ่มาจากไขมันและน้ำมันตามธรรมชาติรวมทั้งผลิตภัณฑ์ปิโตรเลียมและโพลิเมอร์สังเคราะห์ (Rosen, 2004) ลักษณะสำคัญของสารลดแรงตึงผิว คือ เมื่อใส่สารลดแรงตึงผิวเพียงเล็กน้อยลงในน้ำ จะสามารถปลดแรงตึงผิวระหว่างของเหลวสองชนิดได้ เช่น น้ำกับน้ำมัน น้ำกับอากาศ เป็นต้น สารลดแรงตึงผิวเมื่อละลายน้ำจะแตกตัวเข้ากับน้ำได้ดีโดยเฉพาะส่วนหัว ซึ่งจะแสดงประจุและบ่งบอกคุณสมบัติ ของสารนั้นๆ สารลดแรงตึงผิวสามารถแบ่งออกได้เป็น 4 ชนิด ตามลักษณะของประจุดังนี้ ชนิดประจุลบ ชนิดประจุบวก ชนิดไม่มีประจุ และชนิดประจุกลับ



รูป 2.4 ลักษณะโครงสร้างของสารลดแรงตึงผิว

1) สารลดแรงตึงผิวประจุลบ (Anionic surfactant)

สารลดแรงตึงผิวประเภทนี้เมื่อละลายน้ำแล้วจะแตกตัวได้ประจุลบเนื่องจาก ส่วนหัวจะมีประจุเป็นลบ ส่วนมากอยู่ในรูปของ คาร์บอกซีเลต (Carboxylic) ซัลโฟนิค (Sulfonic) ซัลโฟริก (Sulfuric) และฟอสโฟริก (Phosphoric) สารจำพวกนี้นำมาใช้ในการทำผลิตภัณฑ์ทำความสะอาดต่างๆ เช่น น้ำยาล้างจาน ผงซักฟอก ตลอดจนผลิตภัณฑ์เครื่องสำอาง เช่น แชมพู ครีมอาบน้ำ ทั้งนี้เพราะมีคุณสมบัติ ในการทำความสะอาดดี มีฟองมาก และละลายน้ำได้ดี ตัวอย่างสารลดแรงตึงผิวในกลุ่มนี้ คือ Linear Alkyl Benzene Sulphonate (LAS) และ Sodium/ Ammonium Lauryl Ether Sulphate (Rosen, 2004)

2) สารลดแรงตึงผิวประจุบวก (Cationic surfactant)

สารในกลุ่มนี้เมื่อละลายน้ำแล้ว จะแตกตัวได้ประจุบวกเนื่องจากส่วนหัวจะเป็นประจุบวก มักเป็นพวก quaternary ammonium สามารถยึดติดกับพื้นผิวของแข็งได้ดี นิยมใช้กันมากในอุตสาหกรรมสิ่งทอ โดยใช้เคลือบผ้า เพื่อให้ความลื่น และป้องกันไฟฟ้าสถิต สารจำพวกนี้ไม่มีความสามารถในการทำความสะอาด และไม่มีฟอง แต่สามารถเกาะเส้นผม และพื้นผิวได้ดี ให้ความลื่น

จึงนิยมนำมาใช้ในครีมนวดผม หรือปรับผ้านุ่ม สารลดแรงตึงผิวในกลุ่มนี้ อาทิ Long-chain amines Acylated diamines และ Quaternary ammonium salts (Rosen, 2004)

3) สารลดแรงตึงผิวไม่มีประจุ (Nonionic surfactant)

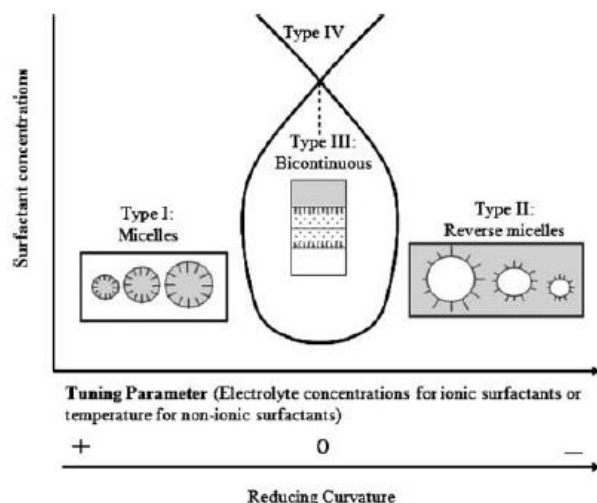
สารชนิดนี้เมื่อละลายน้ำแล้วจะไม่แตกตัวให้ประจุ คุณสมบัติของสารกลุ่มนี้จะแตกต่างกันไป ตั้งแต่ละลายน้ำได้ จนถึงไม่ละลายน้ำ มีฟองต่ำ สามารถใช้น้ำกระด้างได้ (Hard water) เนื่องจากเป็น สารลดแรงตึงผิวที่ไม่มีประจุ จึงไม่มีอิทธิพลของแรงประจุไฟฟ้าในการช่วยยึดจับกับพื้นผิว โดยสารลดแรงตึงผิวชนิดนี้จะไม่ได้รับอิทธิพลจากอิเล็กโทรไลต์ แต่จะรับอิทธิพลจากอุณหภูมิแทน ตัวอย่างสารลดแรงตึงผิวกลุ่มนี้เช่น Alkylphenol ethoxylates Alcohol ethoxylates และ Alkanolamides (Rosen, 2004)

4) สารลดแรงตึงผิวชนิดสองประจุ (Amphoteric/Zwitterionic surfactant)

สารลดแรงตึงผิวกลุ่มนี้สามารถแสดงประจุได้ทั้งจุบวกและลบ เมื่อละลายน้ำจะแสดงประจุใดประจุหนึ่งขึ้นอยู่กับสภาพความเป็นกรด-ด่างของสภาวะแวดล้อม โดยถ้าสภาพแวดล้อมเป็นกรดก็จะแสดงประจุบวก ถ้าสภาพแวดล้อมเป็นด่างก็จะแสดงประจุลบ และในสภาวะเป็นกลางจะไม่แสดงประจุ ตัวอย่างเช่น β -N-Alkylaminopropionic Imidazoline carboxylates และ Amidoanmines (Rosen, 2004)

2.4 ไมโครอิมัลชัน (Microemulsions)

ระบบไมโครอิมัลชัน (Microemulsion) เป็นการผสมสาร 2 วัฏภาคที่ต่างกัน ที่ไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกัน เช่น วัฏภาคน้ำ (Water phase) กับ วัฏภาคน้ำมัน (Oil phase) ให้สามารถรวมเป็นเนื้อเดียวกันได้โดยใช้สารลดแรงตึงผิว (Surfactant) เป็นตัวประสาน ระบบไมโครอิมัลชันมีคุณสมบัติที่สำคัญคือ มีความเสถียรในทางเทอร์โมไดนามิกส์ (Thermodynamically stable) มีลักษณะโปร่งใส แสงผ่านได้ (Transparent) เนื่องจากขนาดของอนุภาคแขวนลอยในรูปไมเซลล์มีขนาดเล็กมาก (1-150 นาโนเมตร) จนมองด้วยตาเปล่าเห็นเป็นสารเนื้อเดียวกัน ระบบไมโครอิมัลชันสามารถลดแรงตึงผิวระหว่างวัฏภาคทั้งสองให้ลดต่ำลงอย่างมาก ($IFT < 0.01$ mN/m) และยังช่วยเพิ่มความสามารถในการละลายของตัวละลายต่างวัฏภาคให้มากขึ้น (Bourrel and Schechter, 1988; Rosen, 2004) ระบบไมโครอิมัลชันนิยมประยุกต์ใช้กับหลากหลายกิจกรรม เช่น การชะน้ำมันตกค้างในอุตสาหกรรมการขุดเจาะปิโตรเลียม (Childs et al., 2005) การผลิตยาและเครื่องสำอาง (Mouri et al., 2014) และน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพ (Arpornpong et al., 2014; Attaphong et al., 2016)



รูป 2.5 ชนิดของไมโครอิมัลชัน (Do et al., 2009)

ระบบไมโครอิมัลชันสามารถแบ่งเป็น 4 ประเภท (รูป 2.5) ตามการเรียงตัวของโมเลกุลที่เป็นองค์ประกอบ ชื่อชนิดของไมโครอิมัลชันมีชื่อเรียกตามชื่อของ Winsor P. นักวิทยาศาสตร์ผู้ค้นพบ (Winsor, 1954) ได้แก่

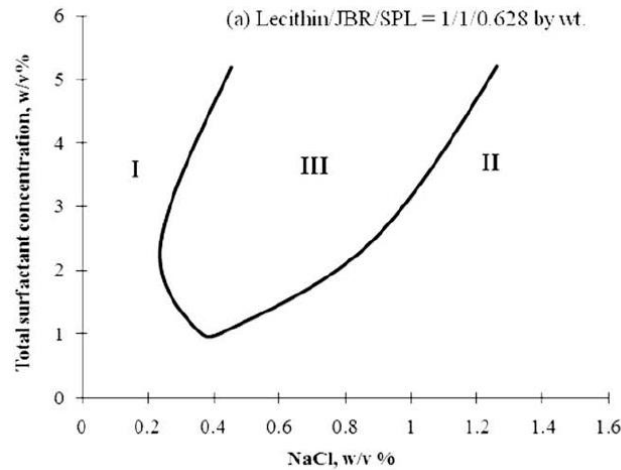
Winsor Type I (Oil-in-water microemulsion, O/W microemulsion) ไมโครอิมัลชันลักษณะนี้เกิดจากการที่สารลดแรงตึงผิวละลายอยู่ในชั้นน้ำ และมีโมเลกุลบางส่วนของน้ำมันเข้าไปอยู่ในชั้นน้ำจึงทำให้ชั้นน้ำเกิดไมโครอิมัลชัน

Winsor Type II (Water-in-oil microemulsion, W/O microemulsion) ไมโครอิมัลชันลักษณะนี้เกิดจากการที่สารลดแรงตึงผิวละลายอยู่ในชั้นน้ำมันได้ดี และมีโมเลกุลบางส่วนของน้ำเข้าไปอยู่ในชั้นน้ำมัน ทำให้ชั้นน้ำมันเกิดไมโครอิมัลชัน

Winsor Type III (Multiple microemulsion) การเกิดไมโครอิมัลชันลักษณะนี้เกิดขึ้นที่ชั้นกลางระหว่างชั้นน้ำและชั้นน้ำมัน ทำให้โมเลกุลของน้ำและน้ำมันมีค่าแรงตึงผิวระหว่างกันน้อยที่สุด

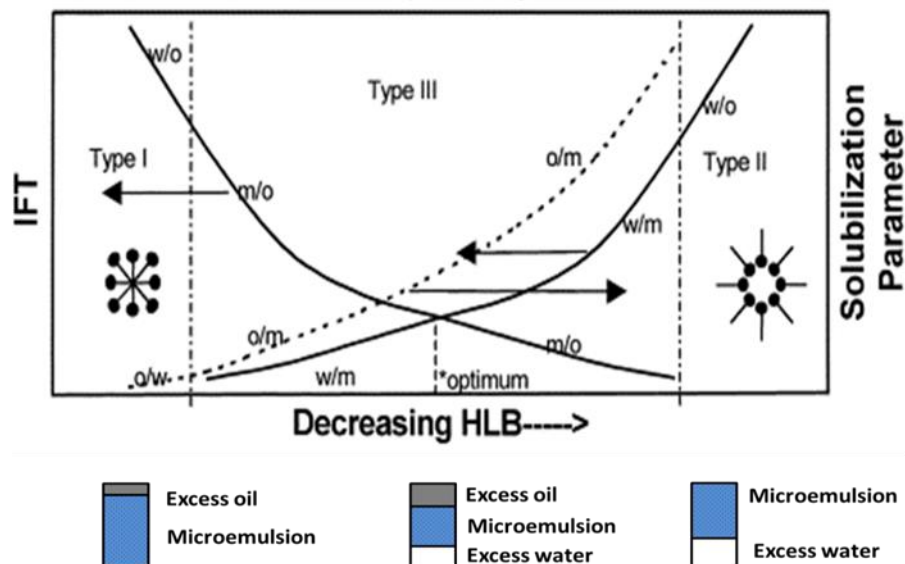
Winsor Type IV การเกิดไมโครอิมัลชันลักษณะนี้เกิดจากโมเลกุลของน้ำและน้ำมันถูกล้อมรอบด้วยสารลดแรงตึงผิว และอยู่รวมกันในลักษณะที่ไม่มีการแยกเป็นชั้นเกิดขึ้น

จากรูปที่ 2.6 แสดงให้เห็นถึงความสามารถในการเปลี่ยนวัฏภาคระหว่างสารผสม โดยเฉพาะอย่างยิ่ง การเพิ่มปริมาณอิเล็กโทรไลต์ในระบบที่มีการใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดมีประจุ (Ionic surfactant) หรือการเพิ่มอุณหภูมิในระบบที่มีการใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ (Nonionic surfactant) โดยระบบจะเปลี่ยนวัฏภาคจากไมโครอิมัลชันชนิด Winsor Type I เป็น Winsor Type III และ Winsor Type II ตามลำดับ ดังงานวิจัยของ Nguyen และคณะ (Nguyen et al., 2010) ที่ทำการศึกษาอิทธิพลของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิด NaCl ต่อการเปลี่ยนวัฏภาคของสารละลายสารลดแรงตึงผิวชีวภาพชนิด Rhamnolipid ร่วมกับสารลดแรงตึงผิวร่วมชนิด Lecithin ในการสกัดน้ำมันจากเมล็ดถั่วด้วยวิธี Diesel-based reverse-micellar microemulsions เพื่อนำไปผลิตไบโอดีเซล (Biodiesel) จากผลการศึกษาพบว่า สารละลายอิเล็กโทรไลต์มีอิทธิพลต่อการเปลี่ยนวัฏภาคจากระบบไมโครอิมัลชันชนิด Winsor Type I ไปเป็น Winsor Type II ได้ แสดงดังรูปที่ 2.6



รูป 2.6 การศึกษาอิทธิพลของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่อการเปลี่ยนวัฏภาค (Nguyen et al., 2010)

สารลดแรงตึงผิวร่วม (Cosurfactant) เช่น แอลกอฮอล์ที่มีสายโซ่ยาว (Long-chain alcohol) บางครั้งถูกเติมเข้าไปในระบบเพื่อปรับปรุงคุณสมบัติของอิมัลชัน (James-Smith et al., 2007) การผสมของสารลดแรงตึงผิวและ n-alkanol (หรือ สารลดแรงตึงผิวร่วม) ในสัดส่วนที่เหมาะสมสามารถป้องกันการรวมตัวกันและการก่อตัวของโครงสร้างเจลและผลึกคริสตัล (Salager, 1999) สารลดแรงตึงผิวร่วมสามารถทำหน้าที่เป็นตัวเชื่อมประสาน (Lipophilic) ในระบบ นอกจากนี้ สารลดแรงตึงผิวร่วมสามารถเพิ่มประสิทธิภาพการละลายของน้ำมันที่สูงขึ้น (Wang et al., 2008; Paul and Panda, 2011) (รูป 2.7)



รูป 2.7 ชนิดของไมโครอิมัลชัน (Tongcumpou et al., 2003)

Do and Sabatini (2010) ศึกษาอิทธิพลของสารลดแรงตึงผิวต่อการลดค่าแรงตึงผิวระหว่างน้ำมันและน้ำเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพการสกัดน้ำมันจากคาโนลาและเมล็ดถั่วลิสง ผลการศึกษาพบว่าที่ความเข้มข้นสารละลายสารลดแรงตึงผิวต่ำ เพียงใช้สารลดแรงตึงผิวชนิดที่มีส่วนขยาย 0.15 wt% ก็

สามารถลดค่าแรงตึงผิว (Ultralow interfacial tension, IFT) ระหว่างน้ำกับน้ำมันได้ ยิ่งกว่านั้น ค่า IFT ที่ลดลงของระบบแสดงให้เห็นถึงความสามารถในการสกัดน้ำมันที่เพิ่มมากขึ้น ดังแสดงในตารางที่ 2.4 ที่สภาวะการสกัดที่เหมาะสม ได้แก่ อัตราส่วนการสกัดของเมล็ดต่อสารสกัดที่ 1:5 ระยะเวลาการสกัด 30 min ที่ความเร็วรอบ 150 shakes/min และปั่นเหวี่ยง 30 min ที่ความเร็วรอบ 2,1709 g) มีประสิทธิภาพการสกัดน้ำมัน 65–95% ที่อุณหภูมิ 25°C ตารางที่ 2.5 แสดงคุณภาพน้ำมันที่สกัดได้จากสารละลายสารลดแรงตึงผิว พบว่าวิธีการสกัดโดยใช้สารละลายสารลดแรงตึงผิวมีคุณสมบัติของน้ำมันใกล้เคียงกับการสกัดด้วยสารสกัดเฮกเซน และองค์ประกอบของไตรกลีเซอไรด์จากน้ำมันถั่วเหลืองที่สกัดได้จากสารสกัดสารลดแรงตึงผิว แสดงดังตารางที่ 2.5

ตาราง 2.4 อิทธิพลของชนิดสารลดแรงตึงผิวต่อการสกัดน้ำมันถั่วเหลืองที่อุณหภูมิ 25°C

สารสกัด	IFT (mN/m)	ปริมาณน้ำมันที่สกัด ¹ (wt%)	ลักษณะน้ำมัน
น้ำ	21	40	Emulsion
C ₁₆ -10.7POsulfate 0.15 wt%	0.033	65	Emulsion
	0.0095	92	Emulsion
C ₁₀ -18PO-2EOsulfate 0.15 wt%	0.0088	95	Free oil

อัตราส่วนระหว่างของแข็งต่อของเหลว (S:L) 2 : 10 (g:g) ระยะเวลาการสกัด 30 min ที่ 150 shakes/min

¹ เทคนิคการสกัดด้วย soxhlet extraction

แหล่งที่มา: Do and Sabatini (2010)

ตาราง 2.5 คุณสมบัติของน้ำมันถั่วเหลืองสกัด

องค์ประกอบไตรกลีเซอไรด์, XYZ ¹ (wt%)	สารสกัดสารลดแรงตึงผิว ²	สารสกัดเฮกเซน
LLO	14.3	11.0
LOO	14.0	14.8
LOP	11.8	10.1
OOO	14.1	10.0
% FFA	0.050	0.70

¹ XYZ แสดงถึง องค์ประกอบส่วนหางของสารประกอบไตรกลีเซอไรด์; the group in each tail is shown in the abbreviation (เช่น LLO ประกอบไปด้วย C18:2 2 โมเลกุล และ C18:1 1 โมเลกุล); ตัวอักษรย่อ: L คือ Linoleic (C18:2), O คือ Oleic (C18:1), P คือ Palmitic (C16:0)

² สภาวะการสกัด: สูตรสารสกัด คือ C10-18PO-2EO sulfate 0.15 wt% และ NaCl 6 wt% ที่อุณหภูมิ 25°C อัตราส่วนระหว่างเมล็ดถั่วเหลืองต่อสารสกัด 1:5 (g:g) รอบการสกัด 150 shakes/min

แหล่งที่มา: Do and Sabatini (2010)

2.5 เชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชัน (Microemulsion-based biofuel)

เชื้อเพลิงไมโครอิมัลชันเป็นรูปแบบหนึ่งของเชื้อเพลิงชีวภาพ (Biofuel) ซึ่งอาศัยวิธีการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันพืชให้มีความเหมาะสมต่อการใช้งาน เนื่องจากน้ำมันพืชมีค่าความหนืดสูง (Viscosity) ซึ่งเป็นอุปสรรคต่อการใช้งานกับเครื่องยนต์โดยตรง จึงมีความจำเป็นที่จะต้องมีการลดค่าความหนืดของน้ำมันพืช ซึ่งกระบวนการไมโครอิมัลชันเป็นเทคโนโลยีที่ได้รับความสนใจอย่างกว้างขวางในการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพ ข้อได้เปรียบของวิธีการนี้คือ มีต้นทุนการผลิตต่ำ ทำได้ง่าย ไม่เกิดของเสียจากกระบวนการ อีกทั้งน้ำมันเชื้อเพลิงที่ได้ยังมีปริมาณการปลดปล่อยไอเสีย เช่น ก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ (NO_x) คาร์บอนมอนอกไซด์ (CO) และฝุ่นละออง (PM) ที่เกิดจากการเผาไหม้ในปริมาณที่ต่ำกว่าน้ำมันดีเซลและน้ำมันไบโอดีเซล

กระบวนการไมโครอิมัลชันจะอาศัยการทำงานของสารลดแรงตึงผิว โดยสารลดแรงตึงผิวจะทำหน้าที่เป็นตัวเชื่อมประสานของเหลว 2 ชนิดที่ไม่รวมเป็นเนื้อเดียวกัน ได้แก่ วัฏภาคน้ำมัน (น้ำมันพืช หรือน้ำมันพืชผสมน้ำมันดีเซล) และวัฏภาคน้ำ (น้ำ หรือ เอทานอล) ให้สามารถรวมเป็นเนื้อเดียวกันได้โดยไม่เกิดการแยกชั้น บางครั้งอาจมีการเติมสารลดแรงตึงผิวร่วม (Cosurfactant) เพื่อช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของสารลดแรงตึงผิว และเติมสารเติมแต่งต่างๆ (Additives) เช่น บิวทานอล ออกทานอล เพื่อปรับปรุงคุณสมบัติให้น้ำมันให้ดียิ่งขึ้น ลักษณะพิเศษของเชื้อเพลิงไมโครอิมัลชัน คือ น้ำมันที่ได้มีความเสถียร (Thermodynamically stable) เป็นเนื้อเดียวกัน (Isotropic) โปร่งใส (Transparent) ตารางที่ 2.6 แสดงคุณสมบัติเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชัน ไบโอดีเซลและดีเซล

ตาราง 2.6 คุณสมบัติเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชัน ไบโอดีเซลและดีเซล

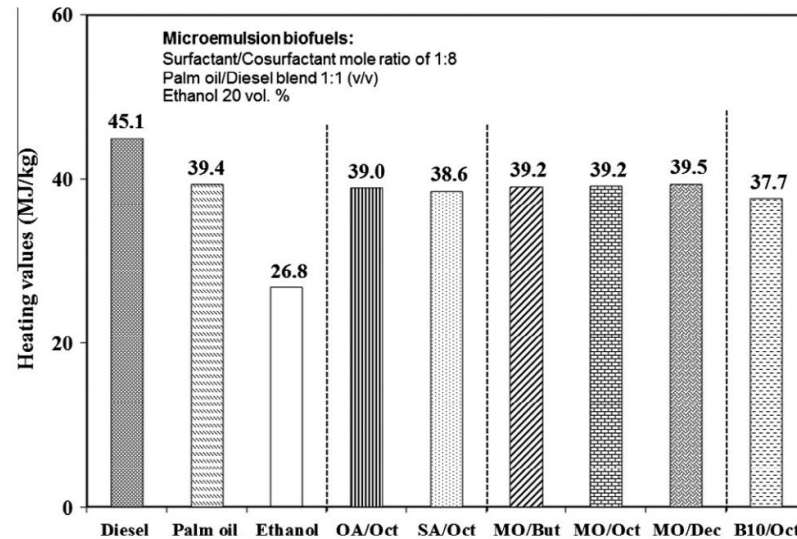
คุณสมบัติ	น้ำมันไมโครอิมัลชัน ^a	น้ำมันดีเซล	น้ำมันไบโอดีเซล
Flash point (°C)	15	76	174
Water content (% vol)	0.16	0.01	0.09
Kinematic viscosity, 40°C (mm ² /s)	4.3	3.4	4.4
Gross of combustion (MJ/kg)	39.2	45.8	41.24
Cloud point (°C)	5	-15	5
Carbon residue (wt.%)	0.08	0.13	-

^a สูตรน้ำมันไมโครอิมัลชัน คือ methyl oleate/1-octanol (mole fraction of 1:8) 22 vol.% ethanol 20 vol.% และ palm oil/diesel blend (1:1 v/v) 58 vol.%

แหล่งที่มา: Arpornpong (2013)

จากงานวิจัยของ Arpornpong et al. (2014) ได้ทำการศึกษาค่าความหนืดของเชื้อเพลิงไมโครอิมัลชันจากน้ำมันปาล์ม โดยใช้สารลดแรงตึงผิวไม่มีประจุ ชนิด Oleyl alcohol Stearyl alcohol Methyl oleate และ Brij-010 ร่วมกับสารลดแรงตึงผิวร่วมกลุ่มแอลกอฮอล์ชนิด บิวทานอล ออกทานอล และเดคานอล พบว่าการใช้สารลดแรงตึงผิวชนิด Methyl oleate ร่วมกับสารลดแรงตึงผิวร่วมที่อัตราส่วน 1 ต่อ 8 โดยโมล ใช้ น้ำมันปาล์มผสมกับน้ำมันดีเซลที่อัตราส่วน 1:1 และเติมเอทานอล 25 vol.% สามารถได้เชื้อเพลิงชีวภาพที่มีค่าความหนืด 4.4-4.8 mm²/s ซึ่งใกล้เคียงกับมาตรฐานน้ำมันดีเซล ASTM975 ซึ่งกำหนดไว้ที่ 4.1 mm²/s (Chevron, 2007) นอกจากนี้เชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันปาล์มยังมีค่าความร้อนที่ใกล้เคียงกับน้ำมันดีเซล โดยค่าความร้อนสูงสุดที่เกิดจากระบบสารลดแรงตึง

ผิวชนิด Methyl oleate ร่วมกับสารลดแรงตึงผิวร่วมชนิดเดคานอล ที่อัตราส่วน 1: 8 โดยโมล ใช้ น้ำมันปาล์มผสมกับน้ำมันดีเซลที่อัตราส่วน 1:1 และเติมเอทานอล 20 vol.% ซึ่งมีค่าความร้อน 39.5 MJ/kg โดยค่าความร้อนของน้ำมันดีเซลมีค่าเท่ากับ 45.1 MJ/kg แสดงดังรูปที่ 2.8

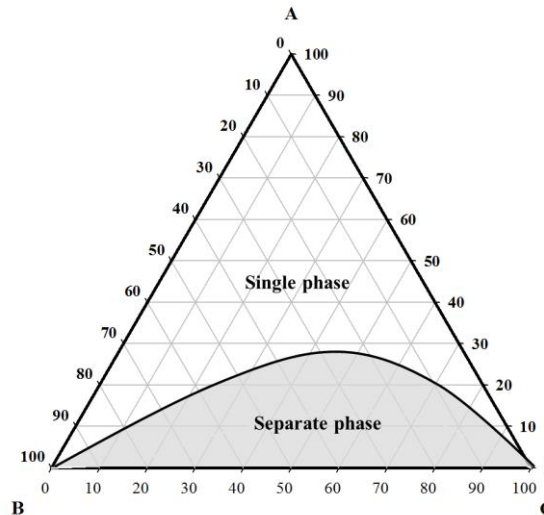


รูป 2.8 ค่าความร้อนของน้ำมันดีเซล น้ำมันปาล์ม เอทานอล และเชื้อเพลิงไมโครอิมัลชันจากน้ำมันปาล์ม (Arpornpong et al., 2015)

โดยทั่วไปแล้ว การพัฒนาสูตรน้ำมันไมโครอิมัลชันจะทำการศึกษาจากการศึกษาวัฏภาคบนแผนภาพสามเหลี่ยม (Ternary diagram) แผนภาพสามเหลี่ยมซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างสัดส่วนของสารต่อการเปลี่ยนวัฏภาค โดยประกอบด้วย 3 แกน โดยจุดยอดสุดของสามเหลี่ยม (A, B, C) จะแสดงสัดส่วน 100 vol.% ผลรวมจากทั้งสามแกนของสามเหลี่ยมมีค่าเท่ากับ 100 vol.% (Dunn and Bagby, 1994; Patel et al., 2006; Szumata and Szelag, 2012) (รูปที่ 2.9)

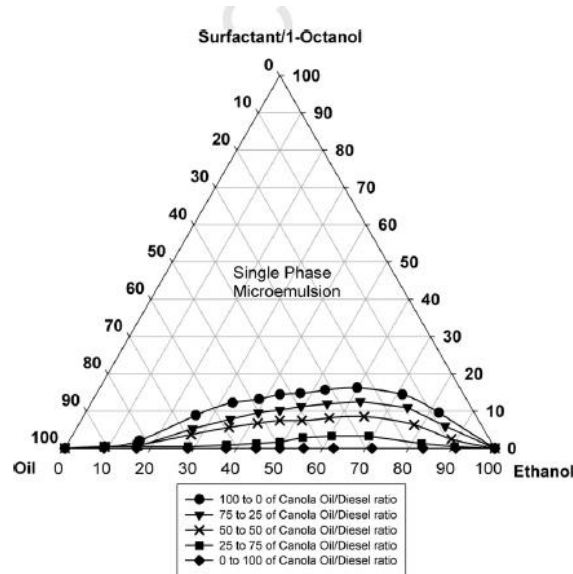
$$x \% A + y \% B + z \% C = 100 \%$$

จากรูปที่ 2.9 แสดงเส้นกราฟในแผนภาพสามเหลี่ยม โดยพื้นที่ด้านล่างของเส้นกราฟแสดงสัดส่วนองค์ประกอบที่ทำให้เชื้อเพลิงเกิดการแยกชั้น (Separate phase) และพื้นที่เหนือเส้นกราฟขึ้นไปแสดงสัดส่วนที่ทำให้เชื้อเพลิงรวมตัวเป็นเนื้อเดียวกัน (Single phase) ในการพิจารณาสัดส่วนที่เหมาะสมในการผลิตน้ำมันไมโครอิมัลชัน ควรพิจารณาเลือกสัดส่วนผสมที่อยู่เหนือเส้นกราฟขึ้นมาเล็กน้อย เนื่องจากเป็นสัดส่วนที่ใช้ปริมาณสารลดแรงตึงผิวน้อย



รูป 2.9 แผนภาพสามเหลี่ยม (Ternary phase diagram) (Arpornpong, 2013)

Attaphong et al. (2012) ศึกษาอิทธิพลของชนิดและความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวคาร์บอกซิเลตในระบบรีเวิร์สไมเซลล์ไมโครอิมัลชันกลุ่มเอทิลีนออกไซด์ทั้งแบบโซ่ตรงและโซ่กิ่งต่อวัฏภาคน้ำมันไมโครอิมัลชัน องค์ประกอบของน้ำมันไมโครอิมัลชันประกอบด้วย สารลดแรงตึงผิว สารลดแรงตึงผิวร่วม เอทานอล น้ำมันคาโนลาและน้ำมันดีเซล ผลการศึกษาพบว่า สารลดแรงตึงผิวแบบโซ่ตรงที่มีจำนวนกลุ่มของเอทิลีนออกไซด์ต่ำ ใช้ในปริมาณน้อยก็ทำให้เกิดวัฏภาคเป็นเนื้อเดียวกัน อิทธิพลของอัตราส่วนระหว่างสารลดแรงตึงผิวต่อสารลดแรงตึงผิวร่วมไม่ส่งผลต่อวัฏภาคน้ำมันไมโครอิมัลชัน โดยอัตราส่วนระหว่างสารลดแรงตึงผิวต่อสารลดแรงตึงผิวร่วมที่ 1:16 เป็นอัตราส่วนที่เหมาะสมที่สุด โดยพิจารณาจากราคาต้นทุน คุณสมบัติน้ำมัน และข้อจำกัดในการเตรียม นอกจากนี้พบว่า อัตราส่วนระหว่างน้ำมันคาโนลาต่อน้ำมันดีเซลมีอิทธิพลต่อปริมาณการใช้สารลดแรงตึงผิวในระบบ เมื่อสัดส่วนของน้ำมันดีเซลเพิ่มขึ้นจะใช้ปริมาณสารลดแรงตึงผิวลดลงในการทำให้อวัฏภาคน้ำมันเป็นเนื้อเดียวกัน (Single phase) (รูป 2.10) และค่าความหนืดจะลดลง โดยอัตราส่วนระหว่างน้ำมันคาโนลาต่อน้ำมันดีเซลที่ 1:1 มีค่าความหนืดที่ผ่านเกณฑ์มาตรฐาน ASTM ของน้ำมันดีเซลประเภทที่ 2



รูป 2.10 อิทธิพลของอัตราส่วนระหว่างน้ำมันคาโนล่าต่อสารลดแรงตึงผิว ที่ 25°C (Attaphong et al., 2012)

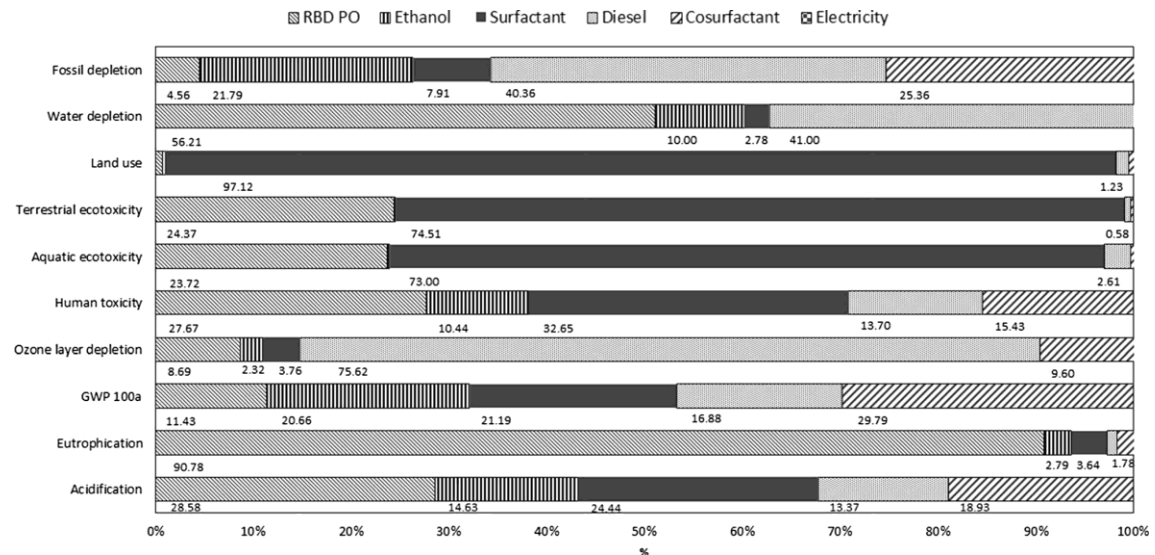
Arpornpong (2013) ศึกษาการเตรียมเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชันจากน้ำมันผสมระหว่างน้ำมันปาล์ม-ดีเซล-เอทานอล (เอมอี 50) เพื่อทดแทนการใช้ น้ำมันดีเซลโดยลดค่าความหนืดสูงของน้ำมันปาล์ม น้ำมันเชื้อเพลิงไมโครอิมัลชันผลิตจากส่วนผสมของ น้ำมันปาล์ม-ดีเซล ซึ่งใช้เป็นเฟสน้ำมัน เอทานอลเป็นเฟสที่มีขั้วและช่วยลดค่าความหนืดของน้ำมันปาล์ม สารลดแรงตึงผิวและสารช่วยสารลดแรงตึงผิว โดยในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาศักยภาพของสารลดแรงตึงผิว สารช่วยสารลดแรงตึงผิว เอทานอล อัตราส่วนผสมสารลดแรงตึงผิวต่อสารช่วยสารลดแรงตึงผิว และน้ำมันผสมระหว่างน้ำมันปาล์ม-ดีเซลผสม ต่อพฤติกรรมของเฟส ความหนืดและขนาดอนุภาคไมโครอิมัลชัน สารลดแรงตึงผิวที่ใช้ในการศึกษา คือ ชนิดไม่มีประจุ 4 ชนิด คือ สเตียร์วแอลกอฮอล์ โอริวแอลกอฮอล์ เมธิลโอลิเอต และบริจ-010 ผลการศึกษาพบว่าส่วนผสมของเมธิลโอลิเอต /1-ออกทานอล (22% โดยปริมาตร) เอทานอล (22% โดยปริมาตร) และอัตราส่วนผสม 1:1 โดย ปริมาตร ระหว่างน้ำมันปาล์ม-ดีเซล (58% โดยปริมาตร) สามารถช่วยลดค่าความหนืดของสารละลายผสม ที่ประกอบไปด้วยขนาดอนุภาคไมโครอิมัลชันที่มีขนาดที่เท่ากัน ในขณะที่ใช้จำนวนสารลดแรงตึงผิวน้อยที่สุดในการละลายเอทานอลในน้ำมัน เมื่อพิจารณาการปล่อยไอเสียจากน้ำมันเอมอี 50 โดยทดลองกับเครื่องยนต์ดีเซลที่ไม่มีการปรับเปลี่ยนเครื่องยนต์ และมีระบบการฉีดตรง ผลการศึกษาพบว่า การปล่อยก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ อุณหภูมิไอเสีย และก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จากเชื้อเพลิงไมโครอิมัลชันมีค่าลดลง ในขณะที่ปริมาณการใช้เชื้อเพลิงที่ค่าเพิ่มขึ้น เมื่อเทียบกับน้ำมันดีเซลปกติ อย่างไรก็ตามพบว่าไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญในการปล่อยก๊าซคาร์บอนมอนอกไซด์เมื่อเทียบกับน้ำมันดีเซล

2.6 การประเมินผลกระทบสิ่งแวดล้อมตลอดทั้งวัฏจักรชีวิต

การประเมินวัฏจักรชีวิต (Life Cycle Assessment: LCA) คือ กระบวนการวิเคราะห์และประเมินค่าผลกระทบของผลิตภัณฑ์ที่มีต่อสิ่งแวดล้อมตลอดช่วงชีวิตของผลิตภัณฑ์ ตั้งแต่การสกัดหรือการได้มาซึ่งวัตถุดิบ กระบวนการผลิต การขนส่งและการแจกจ่าย การใช้งานผลิตภัณฑ์ การใช้ใหม่หรือการแปรรูป และการจัดการเศษซากของผลิตภัณฑ์หลังการใช้งาน การใช้หลักการการประเมินวัฏจักรชีวิตสามารถนำมาประยุกต์ใช้เพื่อการเปรียบเทียบผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมระหว่างผลิตภัณฑ์ต่างชนิดหรือเทคโนโลยีที่ใช้ในกระบวนการผลิตที่แตกต่างกันได้ (ISO, 2006)

Arpornpong et al. (2015) ได้ศึกษาเปรียบเทียบผลกระทบสิ่งแวดล้อมจากการผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพ 3 ชนิด ได้แก่ เชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชัน (ME50) ไบโอดีเซล (B100) และเชื้อเพลิงผสมระหว่างไบโอดีเซล-ดีเซล (B50) โดยขอบเขตการศึกษา (System boundary) แบ่งเป็น 5 กระบวนการ ได้แก่ ขั้นตอนการปลูกปาล์ม (Oil palm cultivation stage) การผลิตน้ำมันปาล์ม (Palm oil production stage) การผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพ (Biofuel production stage) การขนส่ง (Transportation stage) และการใช้งาน (Use stage) ทำการศึกษาผลกระทบสิ่งแวดล้อม 10 ด้าน ได้แก่ ฝนกรด (Acidification) ยูโทรฟิเคชัน (Eutrophication) ปัญหาโลกร้อน (Global warming) การทำลายชั้นโอโซน (Ozone layer depletion) ความเป็นพิษต่อมนุษย์ (Human toxicity) ความเป็นพิษต่อทรัพยากรทางน้ำ (Aquatic ecotoxicity) ความเป็นพิษต่อทรัพยากรทางบก (Terrestrial ecotoxicity) การใช้ประโยชน์ที่ดิน (Land use) การสูญเสียทรัพยากรน้ำ (Water depletion) การสูญเสียเชื้อเพลิงฟอสซิล (Fossil depletion) โดยใช้วิธีการ CML 2000 IPCC 2007 Ecoindicator 99 และ ReCipe ในโปรแกรม SimaPro (v.7.1) ผลการศึกษาพบว่า ตลอดทั้งวัฏจักรชีวิตของน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชันปริมาณ 1.17 ton (45,800 MJ) มีการปลดปล่อย GHGs ปริมาณ 3,142 kgCO₂eq สำหรับน้ำมันชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชัน สารลดแรงตึงผิวซึ่งเป็นองค์ประกอบสำคัญก่อให้เกิดผลกระทบสิ่งแวดล้อมทางด้านการใช้ประโยชน์ที่ดินและผลกระทบต่อระบบนิเวศ แต่อย่างไรก็ตาม พบว่า โดยรวมแล้วน้ำมันชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชันส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อยกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับ B100 และ B50 ยกเว้นผลกระทบจากการใช้ประโยชน์ที่ดินและการสูญเสียเชื้อเพลิงฟอสซิล

รูปที่ 2.11 แสดงการเปรียบเทียบผลกระทบสิ่งแวดล้อม 10 ด้าน ได้แก่ ฝนกรด (Acidification) ยูโทรฟิเคชัน (Eutrophication) ปัญหาโลกร้อน (Global warming) การทำลายชั้นโอโซน (Ozone layer depletion) ความเป็นพิษต่อมนุษย์ (Human toxicity) ความเป็นพิษต่อทรัพยากรทางน้ำ (Aquatic ecotoxicity) ความเป็นพิษต่อทรัพยากรทางบก (Terrestrial ecotoxicity) การใช้ประโยชน์ที่ดิน (Land use) การสูญเสียทรัพยากรน้ำ (Water depletion) การสูญเสียเชื้อเพลิงฟอสซิล (Fossil depletion) ต่อกระบวนการผลิตน้ำมันชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชัน ผลการศึกษา พบว่า น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมในทุกๆด้าน



รูป 2.11 ผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมจากกระบวนการผลิตน้ำมันชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชัน
(Arpornpong et al., 2015)

เอกสารอ้างอิง

- Attaphong, C., Do, L., Sabatini, D.A. (2012) Vegetable oil-based microemulsions using carboxylate-based extended surfactants and their potential as an alternative renewable biofuel. *Fuel*, 94, 606-613.
- Attaphong C., Singh V., Balakrishnan A., Do L.D., Arpornpong N., Parthasarathy R.N., Gollahalli S.R., Khaothiar S., Sabatini D.A. (2016) Phase behaviors, fuel properties, and combustion characteristics of alcohol-vegetable oil-diesel microemulsion fuels. *Int. J. Green Energy*, 13: 930-943.
- Arpornpong, N. (2013) Alternative renewable biofuel from palm oil-diesel based reverse micelle microemulsions. Graduate School, Doctoral Degree, Chulalongkorn University.
- Arpornpong N., Attaphong C., Charoensaeng A., Sabatini D.A., Khaothiar S. (2014) Ethanol-in-palm oil/diesel microemulsion-based biofuel: Phase behavior, viscosity, and droplet size. *Fuel*, 132: 101-106.
- Arpornpong, N., Sabatini, D. A., Khaothiar, S., Charoensaeng, A. (2015) Life cycle assessment of palm oil microemulsion-based biofuel. *The International Journal of Life Cycle Assessment*, 20(7), 913-926.
- Banat, A., Al-Bashir, B., Al-Asheh, S., Hayajneh, O. (2000) Adsorption of phenol by bentonite. *Environ. Pollut.*, 107: 391-398.
- Beshara A., Cheeseman C.R. (2014) Reuse of spent bleaching earth by polymerisation of residual organics. *Waste Manage.*, 34: 1770-1774.
- Bourrel M., Schechter R.S. (1988) *Microemulsions and related systems*, Marcel Dekker, New York.

- Childs, J. D., Acosta, E., Scamehorn, J. F., Sabatini, D. A. (2005) Surfactant-Enhanced Treatment of Oil-Based Drill Cuttings. *J. Energy Resour. Technol.*, 127: 153-162.
- Do, L., Withayapanyanon, A., Harwell, J., Sabatini, D. (2009) Environmentally Friendly Vegetable Oil Microemulsions Using Extended Surfactants and Linkers. *J. Surfact. Deterg.*, 12: 91-99.
- Do, L.D., Sabatini, D.A. (2010) Aqueous extended-surfactant based method for vegetable oil extraction: proof of concept. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 87(10), 1211-1220.
- Dunn, R.O., Bagby, M.O. (1994) Solubilization of methanol and triglycerides: unsaturated long- chain fatty alcohol/ medium- chain alkanol mixed amphiphile systems. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 71(1), 101-108.
- Huang, Y.-P., Chang, J. I. (2010) Biodiesel production from residual oils recovered from spent bleaching earth. *Renewable Energy*, 35: 269-274.
- ISO. (2006). ISO 14040:2006(E): Environmental management – Life cycle assessment – Principles and framework. British Standards Institution, UK.
- Kadioglu, S., Phan, T., Sabatini, D. (2011) Surfactant-Based Oil Extraction of Corn Germ. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 88: 863-869.
- Kheang, L.S., Foon, C.S., May, C.Y., Ngan, M.A. (2006) A Study of Residual Oils Recovered from Spent Bleaching Earth: Their Characteristics and Applications. *Am. J. Applied Sci.*, 3(10): 2063-2067.
- Loh, S.K., Cheng, S.F., Choo, Y.M., Ma, A.N. (2006) A study of residual oils recovered from spent bleaching earth: their characteristics and applications. *Am J Appl Sci*, 3(10), 2063-2067.
- Loh S.K., James S., Ngatiman M., Cheong K.Y., Choo Y.M., Lim W.S. (2014) Enhancement of palm oil refinery waste–Spent bleaching earth (SBE) into bio organic fertilizer and their effects on crop biomass growth. *Ind. Crops Prod.*, 49: 775-781.
- Mouri, A., Diat, O., Lerner, D.A., Ghzaoui, A.E., Ajovalasit, A., Dorandeu, C., Maurel, J.-C., Devoisselle, J. M. , Legrand, P. (2014) Water solubilization capacity of pharmaceutical microemulsions based on Peceol®, lecithin and ethanol. *Int. J. Pharm.*, 475: 324-334.
- Naksuk, A., Sabatini, D., Tongcumpou, C. (2009) Microemulsion-based palm kernel oil extraction using mixed surfactant solutions. *Ind. Crops Prod.*, 30: 194-198.
- Nguyen, T., Do, L., Sabatini, D. A. (2010) Biodiesel production via peanut oil extraction using diesel-based reverse-micellar microemulsions. *Fuel*, 89: 2285-2291.
- Patel, N., Schmid, U., Lawrence, M.J. (2006) Phospholipid-based microemulsions suitable for use in foods. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54(20), 7817-7824.
- Paul, S., Panda, A. (2011) Physico-chemical studies on microemulsion: effect of cosurfactant chain length on the phase behavior, formation dynamics, structural parameters and viscosity of water/(polysorbate-20 + n-alkanol)/n-heptane water-in-oil microemulsion. *Journal of Surfactants and Detergents*, 14(4), 473-486.

- Rosen M.J, Surfactants and interfacial phenomena, Third ed., John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2004.
- Rosenthal, A., Pyle, D., Niranjana, K. (1996) Aqueous and enzymatic processes for edible oil extraction. *Enzyme Microb. Technol.*, 19: 402-420.
- Salager, J. (1999) Microemulsion. in: *Handbook of Detergents, Part A: Properties*, (Ed.) G. Bruze, Marcel Dekker. New York, pp. 253.
- Szumala, P., Szlag, H. (2012) Water solubilization using nonionic surfactants from renewable sources in microemulsion systems. *Journal of Surfactants and Detergents*, 15(4), 485-494.
- Tuntiwiwattanapun, N. (2012) Optimization of vegetable oil detachment from oilseed by minimizing interfacial tension, Environmental Management Program, Graduate School, Chulalongkorn University.
- Wang, F., Fang, B., Zhang, Z., Zhang, S., Chen, Y. (2008) The effect of alkanol chain on the interfacial composition and thermodynamic properties of diesel oil microemulsion. *Fuel*, 87(12), 2517-2522.
- Winsor PA, *Solvent properties of amphiphilic compounds*, Butterworths Scientific Publications, London, 1954.
- กรมโรงงานอุตสาหกรรม (2552) คู่มือแนวทางการจัดการของเสียหรือวัสดุไม่ใช้แล้ว: โครงการส่งเสริมการใช้ประโยชน์กากอุตสาหกรรมและลดปริมาณกากที่ต้องฝังกลบ, กรมโรงงานอุตสาหกรรม, กระทรวงอุตสาหกรรม

บทที่ 3

การศึกษาวิทยาศาสตร์และการสกัดน้ำมันจากกากดินฟอกสี

- 3.1 ศึกษาอิทธิพลของชนิดและความเข้มข้นของสารละลายสารลดแรงตึงผิว และความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ต่อการเกิดวิทยาศาสตร์ระหว่างน้ำมันรำข้าวดิบกับสารสกัดไมโครอิมัลชัน
- 3.2. ศึกษาประสิทธิภาพการสกัดน้ำมันรำข้าวดิบออกจากกากดินฟอกสีด้วยการใช้สารสกัดไมโครอิมัลชัน

3.1 บทนำ

ในกระบวนการผลิตน้ำมันพืช (Vegetable oil production) เพื่อการอุปโภคหรือเพื่อการนำน้ำมันพืชมาผลิตเป็นเชื้อเพลิงชีวภาพจะต้องมีการปรับสภาพ (Pre-treatment) น้ำมันพืชดิบ (Crude vegetable oil) เพื่อแยกสิ่งเจือปนต่างๆ ซึ่งโดยทั่วไปแล้ว ก่อนขั้นตอนการกลั่นบริสุทธิ์น้ำมันพืช (Refine processing) ต้องมีการกำจัดกรดไขมันอิสระ (Degumming) และการฟอกสีน้ำมันพืชดิบ (Bleaching) โดยใช้ดินฟอกสี (Bleaching clay) การฟอกสีเป็นการลดความเข้มของสีน้ำมันพืชดิบ เมื่อดินฟอกสีถูกนำไปใช้แล้ว จะต้องถูกกำจัดทิ้งเป็นกากอุตสาหกรรม หรือกำจัดตามวิธีที่กฎหมายควบคุม เช่น การส่งไปฝังกลบตามหลักวิชาการ (Secure landfill) การนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนในเตาเผาความร้อนสูง การหมักทำปุ๋ยหรือเป็นส่วนผสมสารปรับปรุงดิน (Loh et al., 2014; Beshara and Cheeseman, 2014) ซึ่งในขั้นตอนการกำจัดจะมีค่าใช้จ่ายทั้งในด้านการดำเนินการและค่ากำจัด นอกจากนี้ ในการดำเนินการต่างๆ ต้องมีการขออนุญาตตามที่กฎหมายกำหนด

แต่อย่างไรก็ตาม พบว่า ในกากดินฟอกสีใช้แล้ว (Spent bleaching clay) ยังคงมีปริมาณน้ำมันคงเหลือถึงประมาณ 20-40 wt.% ของน้ำหนักทั้งหมด ดังนั้น ผู้วิจัยจึงได้เล็งเห็นศักยภาพของการนำกากดินฟอกสีที่ใช้แล้วมาผ่านกระบวนการสกัดน้ำมันเพื่อนำน้ำมันพืชดิบกลับมาใช้ประโยชน์ อีกทั้งยังเป็นการส่งเสริมมาตรการการจัดการของเสียตามหลักสากล โดยเฉพาะอย่างยิ่ง การลดของเสีย (Reduce) การนำกลับมาใช้ซ้ำ (Reuse) และการแปรใช้ใหม่ทั้งในรูปวัสดุหรือเชื้อเพลิงพลังงาน (Recycle and Recovery) หรือหลักการ 3Rs เพื่อให้เกิดการใช้ทรัพยากรอย่างคุ้มค่า ลดปริมาณของเสียและค่าใช้จ่ายในการกำจัด

ในปัจจุบันได้มีการศึกษาเทคโนโลยีการบำบัดกากอุตสาหกรรมที่เป็นของเสียจากอุตสาหกรรมการผลิตน้ำมันพืช เพื่อที่จะนำน้ำมันที่ตกค้างและกากของเสียกลับไปใช้ให้เกิดประโยชน์สูงสุดและเป็นการลดปริมาณของเสียสู่พื้นที่ฝังกลบ โดยเทคโนโลยีในการสกัดน้ำมันออกจากของแข็งที่นิยมที่ใช้คือการสกัดโดยใช้น้ำเป็นตัวทำละลาย (Aqueous-based extraction) เช่น การสกัดโดยใช้สารละลายสารลดแรงตึงผิว เพื่อช่วยลดแรงตึงผิว (Interfacial tension) ระหว่างน้ำกับน้ำมัน ทำให้สามารถสกัดน้ำมันได้ปริมาณมากขึ้น โดยทำให้เกิดไมโครอิมัลชันชนิด Winsor Type III คือสารลดแรงตึงผิวจะทำให้การดึงโมเลกุลน้ำมันออกจากดิน ซึ่งสามารถย่อยสลายได้ตามธรรมชาติ มีความเป็นพิษต่ำ และไม่เป็นอันตรายต่อร่างกาย (วรินทร์ และคณะ, 2558)

ปัจจุบัน ได้มีงานวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการใช้สารละลายสารลดแรงตึงผิวในการสกัดน้ำมันออกจากของแข็ง Aiamthongkham และคณะ (2015) ได้ศึกษาการใช้สารสกัดไมโครอิมัลชันที่มีองค์ประกอบของสารลดแรงตึงผิวชนิดประจุลบ ชนิด $C_{12,13}H_{25,27}-(PO)_8-SO_4Na$ เพื่อสกัดน้ำมันปาล์มออกจากกากดินฟอกสี โดยใช้อัตราส่วนระหว่างกากดินฟอกสีต่อสารละลายสารลดแรงตึงผิวที่ต่างกันคือ 1:10, 2:15, 1:6, 1:5, 3:10, 4:10 และ 1:2 g/mL ที่ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 2.5 wt.% ใช้เวลาในการสกัด 20 min ผลการศึกษาพบว่า ประสิทธิภาพการสกัดน้ำมันสูงสุดอยู่ที่ 25 wt.%

Naksuk และคณะ (2009) ได้ศึกษาประสิทธิภาพการสกัดน้ำมันปาล์มจากเมล็ดในปาล์มด้วยสารละลายสารลดแรงตึงผิวผสม 2 ชนิด คือ Comperlan KD ร่วมกับ Alfoterra145-5PO หรือ Alfoterra145-8PO ในอัตราส่วนเมล็ดในปาล์ม 1 g ต่อสารละลายสารลดแรงตึงผิว 10 mL และใช้ระยะเวลาเวลาในการสกัด 30 min ผลการศึกษาพบว่าประสิทธิภาพการสกัดน้ำมันปาล์มสูงถึง 93-94 wt. %

ดังนั้น งานวิจัยครั้งนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาประสิทธิภาพการสกัดน้ำมันรำข้าวดิบตกค้างจากกากดินฟอกสีที่ผ่านการใช้งานแล้วด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชันชนิดสารลดแรงตึงผิวผสมระหว่างสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุและชนิดประจุลบ นอกจากนี้แล้ว น้ำมันรำข้าวดิบที่สกัดได้จะนำมาวิเคราะห์คุณสมบัติน้ำมัน ได้แก่ ค่าความหนาแน่น ค่าความหนืด และกรดไขมันอิสระ เพื่อศึกษาความเป็นไปได้ในการนำน้ำมันรำข้าวดิบกลับมาใช้ประโยชน์อีกครั้ง

3.2 วัตถุดิบและสารเคมี

1) สารลดแรงตึงผิว

สารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุที่ใช้ในการศึกษาวิจัย ได้แก่ Fatty alcohol ethoxylate (ชื่อทางการค้า คือ Dehydol LS3TH) และ Lauryl Glucoside (ชื่อทางการค้า คือ Plantacare 1200 up) โดยสารลดแรงตึงผิวชนิด Dehydol LS3TH เป็นสารลดแรงตึงผิวที่มีการเติมกลุ่มเอทิลีนออกไซด์ (Ethylene oxide, EO) จำนวน 3 mole และมีอะตอมคาร์บอนจำนวน 12-14 (C₁₂-C₁₄) โดยได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัท ไทยอีทอกซีเลท จำกัด สารลดแรงตึงผิวชนิด Plantacare 1200 up จากบริษัท Cognis chemical

ตาราง 3.1 ชนิดและคุณสมบัติของสารลดแรงตึงผิว

สารลดแรงตึงผิว	ชื่อทางการค้า	HLB	มวลโมเลกุล (g/mole)	ความหนาแน่น (g/mL)
สารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ				
Fatty alcohol (C12-14) ethoxylate, approx. 3 moles EO	Dehydol LS3 TH	7.9	305	0.89
Lauryl Glucoside	Plantacare 1200 up	50	348.48	1.09
สารลดแรงตึงผิวชนิดประจุลบ				
Sodium polyoxyethylene oleyl ether sulfate	Levenol WX	ND	1200-1300	1.059

สารลดแรงตึงผิวชนิดประจุลบที่ใช้ในการศึกษาวิจัย คือ Sodium polyoxyethylene oleyl ether sulfate (ชื่อทางการค้า คือ Levenol WX) ซึ่งได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัท คาโอ อินดัสเตรียล (ประเทศไทย) จำกัด ตารางที่ 3.1 แสดงชนิดและคุณสมบัติของสารลดแรงตึงผิว

2) กากดินฟอกสี (Spent bleaching earth)

กากดินฟอกสี (Spent bleaching earth, SBE) ในการศึกษาวิจัยครั้งนี้ได้มาจากกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันรำข้าวดิบ (Rice oil contaminated spent bleaching earth, RSBE) และน้ำมันปาล์มดิบ (Palm oil contaminated spent bleaching earth, PSBE) โดยได้รับความอนุเคราะห์จาก บริษัท น้ำมันพืชสุรินทร์ จำกัด และบริษัท สุขสมบูรณ์น้ำมันปาล์ม จำกัด ตามลำดับ

3) น้ำมันพืชดิบ (Crude vegetable oil)

ในการศึกษาครั้งนี้จะใช้ตัวแทนน้ำมันพืชดิบจำนวน 2 ชนิด ที่มีคุณสมบัติทางเคมีที่แตกต่างกัน ได้แก่ น้ำมันรำข้าวดิบ (Crude rice bran oil, CRBO) ได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัท น้ำมันพืชสุรินทร์ จำกัด น้ำมันปาล์มดิบได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัท สุขสมบูรณ์น้ำมันปาล์ม จำกัด

3.3 วิธีวิจัย

3.3.1 การวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของกากดินฟอกสี

ทำการทดสอบธาตุอาหารหลักที่เป็นประโยชน์ต่อการเจริญเติบโตของพืช ในกากดินฟอกสีที่ปนเปื้อนน้ำมันรำข้าวดิบ (RSBE) กากดินฟอกสีที่ปนเปื้อนน้ำมันพืชปาล์มดิบ (PSBE) กากดินฟอกสีชนิด RSBE ที่ผ่านการล้างด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชัน (RSBEe) กากดินฟอกสีชนิด PSBE ที่ผ่านการล้างด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชัน (PSBEe) กากดินฟอกสีชนิด RSBE ที่ผ่านการล้างด้วยสารสกัดเฮกเซน (RSBEh) และกากดินฟอกสีชนิด PSBE ที่ผ่านการล้างด้วยสารสกัดเฮกเซน (PSBEh) โดยวิเคราะห์ธาตุอาหารหลักอันได้แก่ ปริมาณไนโตรเจนทั้งหมด (Total nitrogen) ฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ต่อพืช (Available Phosphorus) และโพแทสเซียมที่เป็นประโยชน์ต่อพืช (Available Potassium) และดัชนีชี้วัดอื่นๆ อาทิ ศักยภาพในการอุ้มน้ำ (Water holding capacity) ปริมาณอินทรีย์คาร์บอน (Organic carbon) ค่าพีเอช (pH) ค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิเท่ากับ 25°C และค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุบวกของดิน (Cation exchange capacity, CEC) ทุกการศึกษาคือจะทดลอง 3 ซ้ำ และถูกนำมาหาความแตกต่างทางสถิติ นอกจากนี้ยังทำการทดสอบโดยการปลูกพืชเพื่อทดสอบความเป็นพิษของกากดินฟอกสีหลังจากการสกัดน้ำมันพืชออก โดยพารามิเตอร์และวิธีการศึกษาได้แสดงไว้อย่างชัดเจนในตาราง 3.2

ตาราง 3.2 พารามิเตอร์และวิธีการที่ใช้ในการศึกษาคุณสมบัติในกากดินพอกสี

พารามิเตอร์	วิธีที่ใช้ในการศึกษา	อ้างอิง
ค่าพีเอช	วัดด้วย pH meter ในน้ำ อัตราส่วน ดิน : น้ำ = 1:1 (w/w)	กรมพัฒนาที่ดิน (2553)
ค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 25°C	การสกัดดินที่อิมัลชันด้วยน้ำ และวัด ด้วยเครื่อง Electrical Conductivity meter	
ไนโตรเจนทั้งหมด	Kjeldahl method	
ฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ต่อ พืช	Bray II method	
โพแทสเซียมที่เป็นประโยชน์ ต่อพืช	วิเคราะห์ด้วย Atomic absorption spectrophotometer	
ปริมาณอินทรีย์คาร์บอน	วิธี Walkley Black modified acid-dichromate digestion	
ความสามารถในการ แลกเปลี่ยนประจุบวกของดิน	Ammonium saturation method	AOAC (1990)
ค่าความชื้น	วิธีอบในตู้อบลมร้อนที่ 105°C	
ศักยภาพในการอุ้มน้ำ	Standard test method for volume mass, moisture- holding capacity, and porosity of saturated peat Materials (ASTM D2980-02)	ASTM D2980-02

3.3.2 การศึกษาการแบ่งวัฏภาคระหว่างน้ำและน้ำมัน (Phase behavior study)

การศึกษาการแบ่งวัฏภาคระหว่างน้ำและน้ำมันต่อการเกิดไมโครอิมัลชันชนิดต่างๆ จะทำการศึกษาโดย ปิเปตน้ำมันพืชปริมาตร 5 mL ซึ่งเป็นตัวแทนของน้ำมันพืชที่ตกค้างในกากดินฟอกสี และสารสกัดไมโครอิมัลชัน ปริมาตร 5 mL ลงในหลอดทดลองขนาด 15 mL ผสมสารให้เข้ากัน โดยเครื่องผสมสาร ตั้งหลอดทดลองในตู้ควบคุมอุณหภูมิ (Incubator) เป็นเวลา 2 weeks เพื่อให้ระบบเข้าสู่สมดุล สังเกตการแบ่งวัฏภาคในการเกิดไมโครอิมัลชันชนิดต่างๆ ทำการวัดระดับความสูงของแต่ละวัฏภาคอันได้แก่ ชั้นน้ำมันอิสระ (Free oil layer) ชั้นไมโครอิมัลชัน (Microemulsion layer) และชั้นน้ำ (Water layer) (Tongcumpuu et al., 2003)



รูป 3.1 การวัดความสูงของแต่ละวัฏภาคในการเกิดไมโครอิมัลชัน

3.3.3 การศึกษาประสิทธิภาพในการสกัดน้ำมันพืชจากกากดินฟอกสี

จากการคัดเลือกสูตรสารสกัดไมโครอิมัลชันที่มีประสิทธิภาพในการลดค่าแรงตึงผิวระหว่างน้ำและน้ำมันพืช จะถูกนำมาศึกษาประสิทธิภาพในการสกัดน้ำมันพืชที่ตกค้างในกากดินฟอกสี

1) การชะล้างกากดินฟอกสีด้วยสารสกัดเฮกเซน

ทำการตรวจวัดปริมาณน้ำมันที่อยู่ในกากดินฟอกสีด้วยสารสกัดเฮกเซนโดยวิธีการสกัดแบบซอกซ์เลต (Soxhlet extraction) ซึ่งเป็นมาตรฐานตาม USEPA: Method3540C (EPA, 1996) โดยวิธีการคือนำกากดินฟอกสีที่ผ่านการไล่ความชื้น ปริมาณ 10 g ใส่ลงหลอดกระดาด مخروطสำหรับการสกัด (Extraction thimble) หลังจากนั้นเติมตัวทำละลายเฮกเซน ปริมาตร 300 mL ลงในขวดก้นกลม แล้วทำการสกัดด้วยสภาวะรีฟลักซ์ที่อุณหภูมิ 65°C (แสดงดังรูปที่ 3.2) เมื่อทำการสกัดเสร็จทำการระเหยสารสกัดเฮกเซนด้วยเครื่องกลั่นระเหยสารแบบหมุนที่อุณหภูมิ 65°C นำตัวอย่างไปอบแห้งในตู้อบความร้อนที่อุณหภูมิ 105°C ระยะเวลา 6 hr เพื่อลดความชื้น จากนั้นนำตัวอย่างเข้าสู่ตู้ดูดความชื้น จนอุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิห้อง แล้วนำตัวอย่างมาชั่งน้ำหนักน้ำมันที่สกัดได้ด้วยเครื่องชั่งดิจิตอลทศนิยม 4 ตำแหน่งแล้วคำนวณปริมาณน้ำมันที่สกัดได้จากสมการที่ 3.1

$$\text{ปริมาณน้ำมันที่สกัดได้ (wt.\%)} = \frac{\text{น้ำหนักน้ำมันที่สกัดได้ (g)}}{\text{น้ำหนักกากดินฟอกสีที่ใช้สกัด (g)}} \quad (\text{สมการ 3.1})$$



รูป 3.2 การสกัดด้วยสารสกัดเฮกเซน

2) การชะล้างกากดินฟอกสีด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชัน

ทำการทดลองสกัดในหลอดทดลองขนาด 40 mL โดยเริ่มต้นจากการใส่กากดินฟอกสีลงในหลอดทดลอง โดยใช้น้ำหนักตาม อัตราส่วน S/L ratio ที่ได้กำหนดไว้ ซึ่งด้วยเครื่องชั่งดิจิทัล 4 ตำแหน่ง เติมสารสกัดไมโครอิมัลชัน ในปริมาณ 10 mL แล้วทำการสกัดด้วยเครื่องเขย่าสารละลาย (Horizontal Shakers) ตามความเร็วที่กำหนด โดยได้กำหนดสภาวะในการสกัดคือ ระยะเวลาในการชะล้าง (Duration time) ความเร็วรอบในการชะล้าง (Washing speed) และ อัตราส่วนกากดินฟอกสีต่อสารสกัดไมโครอิมัลชัน (S/L ratio) ภายหลังจากการสกัดนำสารละลายที่ได้ทำการปั่นเหวี่ยงด้วยความเร็ว 3,000 rpm เพื่อให้เกิดการแยกชั้น โดยจะทำการแยกชั้นน้ำมันอิสระ ชั้นไมโครอิมัลชัน และชั้นน้ำส่วนเกินออก แล้วทำการชะกากดินฟอกสีด้วยน้ำกลั่นจำนวน 2 รอบ

3) การศึกษาประสิทธิภาพการสกัดน้ำมันด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชัน

ภายหลังจากการสกัดน้ำมันด้วยสารละลายสารลดแรงตึงผิว กากดินฟอกสีที่ผ่านการชะล้างด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชันแล้วจะถูกนำไปวิเคราะห์หาปริมาณน้ำมันพืชที่ยังคงตกค้าง โดยจะนำกากดินฟอกสีที่ผ่านการชะล้างแล้วไปอบในตู้อบความร้อนที่อุณหภูมิ 105°C ระยะเวลา 24 hr เพื่อกำจัดความชื้น หลังจากนั้นนำตัวอย่างที่ได้มาวิเคราะห์หาปริมาณน้ำมันพืชที่ตกค้างในกากดินฟอกสี ด้วยสารสกัดเฮกเซน ประสิทธิภาพการสกัดน้ำมันสามารถคำนวณได้จากสมการที่ 3.2

$$\text{ประสิทธิภาพการสกัด (\%)} = \frac{A-B}{A} \times 100 \quad (\text{สมการ 3.2})$$

เมื่อ A คือ น้ำหนักน้ำมันที่ได้จากการสกัดด้วยสารสกัดเฮกเซน (g)

B คือ น้ำหนักน้ำมันที่ได้จากการสกัดด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชัน (g)

3.4 ผลการศึกษา

3.4.1 การวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของกากดินฟอกสี

กากดินฟอกสีในการศึกษาวิจัยครั้งนี้ได้มาจากกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันรำข้าวดิบ (RSBE) และน้ำมันปาล์มดิบ (PSBE) โดยได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัท น้ำมันพืชสุรินทร์ จำกัด และบริษัท สุขสมบูรณ์น้ำมันปาล์ม จำกัด ตามลำดับ รูปที่ 3.3 แสดงลักษณะทางกายภาพของกากดินฟอกสีที่ผ่านการใช้งานแล้วจากกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันรำข้าวดิบ (RSBE) ที่ใช้ในการศึกษาวิจัยในครั้งนี้ พบว่า มีลักษณะเม็ดดินค่อนข้างละเอียด สีดำเข้ม มีปริมาณความชื้นเฉลี่ย 4.6980 ± 0.0681 wt. %



รูป 3.3 ลักษณะทางกายภาพของกากดินฟอกสีที่ผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันรำข้าวดิบ

ตารางที่ 3.3 แสดงขนาดอนุภาคของดินฟอกสี (d_p) โดยส่วนมากพบว่าอยู่ในช่วงอนุภาคขนาดต่ำกว่า $53 \mu\text{m}$ เท่ากับ 24% อนุภาคขนาด $53-150 \mu\text{m}$ เท่ากับ 59% ขนาดอนุภาค 150 ถึง $300 \mu\text{m}$ และ 300 ถึง $710 \mu\text{m}$ เท่ากับ 8%

ตาราง 3.3 ขนาดอนุภาคกากดินฟอกสี (ASTM E11)

ขนาดอนุภาค (μm)	Sieve no.	สัดส่วน (wt.%)
$d_p < 53$	Mesh 270	24
$53 < d_p < 150$	Mesh 100	59
$150 < d_p < 300$	Mesh 50	8
$300 < d_p < 710$	Mesh 25	8

จากการวิเคราะห์คุณสมบัติทางกายภาพและเคมีของกากดินฟอกสีทั้ง 2 ชนิด พบว่า กากดินฟอกสีชนิด RSBE มีปริมาณน้ำมันรำข้าวดิบตกค้าง 20.80 wt.% และกากดินฟอกสีชนิด PSBE มีปริมาณน้ำมันปาล์มดิบตกค้าง 19.60 wt.% ซึ่งกากดินฟอกสีทั้ง 2 ชนิด มีค่าความเป็นกรดต่าง (pH) อยู่ในช่วงความเป็นกรดเนื่องจากในกระบวนการผลิตน้ำมันพืชจะมีการใช้กรดชะล้างเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการยัดจับมลสารต่างๆ สำหรับธาตุอาหารที่เป็นประโยชน์ต่อพืช พบว่าอยู่ในเกณฑ์ต่ำ มีปริมาณไนโตรเจน ฟอสฟอรัสและโพแทสเซียมที่เป็นประโยชน์ต่อพืช เท่ากับ 0.60, 2.48 และ 0.02% ตามลำดับ สำหรับกากดินฟอกสีชนิด RSBE และ 0.57, 2.47 และ 0.03% ตามลำดับ สำหรับกากดินฟอกสีชนิด PSBE กากดินฟอกสีทั้ง 2 ชนิด มีค่า C/N ที่สูงมีค่าเท่ากับ 5.66 (RSBE)

และ 5.97 (PSBE) มีศักยภาพในการอุ้มน้ำ (Water holding capacity, WHC) ได้มากกว่า 60% และมีค่าการนำไฟฟ้าที่จัดอยู่ในเกณฑ์ดินเค็ม (LDD, 2553) (ตารางที่ 3.4)

ตาราง 3.4 คุณสมบัติทางกายภาพและเคมีกากดินฟอกสี

พารามิเตอร์ที่ศึกษา	หน่วย	กากดินฟอกสีชนิด	กากดินฟอกสีชนิด
		RSBE	PSBE
ปริมาณน้ำมัน	wt. %	20.80	19.60
ค่าความชื้น	Wt. %	4.6980	-
ค่า pH	-	4.46-4.56	4.63-4.65
ปริมาณไนโตรเจนทั้งหมด	%	0.60	0.57
ฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ต่อพืช	%	2.48	2.47
โพแทสเซียมที่เป็นประโยชน์ต่อพืช	%	0.02	0.03
อัตราส่วนคาร์บอน-ไนโตรเจน	-	5.66	5.97
ศักยภาพในการอุ้มน้ำ	%	61.10	65.79
ค่าการแลกเปลี่ยนแคตไอออน	cmol/kg	27.33	32.00
ค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 25°C	mS/cm	2.39	2.58

จากการศึกษาชนิดและองค์ประกอบที่อยู่ในดินฟอกสีที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน (Virgin bleaching earth, VBE) โดยเทคนิค X-Ray Fluorescence (XRF) พบว่า องค์ประกอบส่วนใหญ่ประกอบด้วยซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) อลูมินัมออกไซด์ (Al_2O_3) ซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ (SO_3) และแคลเซียมออกไซด์ (CaO) โดยพบปริมาณเท่ากับ 72.2, 9.93, 4.53 และ 3.21% ตามลำดับ ซึ่งจากองค์ประกอบดังกล่าวสอดคล้องกับแร่มอนต์มอริลโลไนท์ (Montmorillonite) ที่จัดอยู่ในกลุ่มดินสเม็คไทต์ (Smectite) ที่มีการจัดเรียงตัวของซิลิกาออกไซด์สองชั้น (2-Tetrahedral sheet) และมีชั้นของอลูมินัมออกไซด์แทรกอยู่ตรงกลาง (Octahedral sheet) (Nutting, 1933) สำหรับสารประกอบอื่นๆที่ตรวจพบแสดงดังตารางที่ 3.5

3.4.2 การศึกษาวัฏภาคระหว่างสารสกัดไมโครอิมัลชันกับน้ำมันรำข้าวดิบ

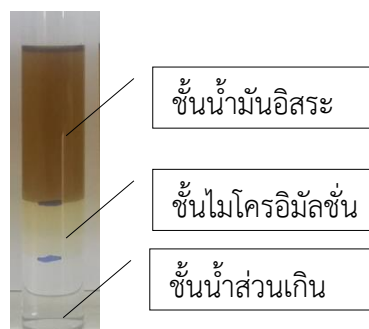
จากการศึกษาวัฏภาคของสารละลายสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ Dehydrol LS3TH กับน้ำมันรำข้าวดิบ เพื่อทำการคัดเลือกสูตรสารละลายสารลดแรงตึงผิวที่สามารถเกิดไมโครอิมัลชันชนิด WinSor Type I และ Type III ได้ ในการศึกษาครั้งนี้ จะใช้น้ำมันรำข้าวดิบที่ยังไม่ได้ผ่านกระบวนการฟอกสีเป็นตัวแทนของน้ำมันรำข้าวดิบที่ตกค้างในกากดินฟอกสี เพื่อนำมาทดสอบประสิทธิภาพการสกัดน้ำมันรำข้าวดิบออกจากกากดินฟอกสี โดยปัจจัยที่ทำการศึกษา ได้แก่ ปัจจัยความเข้มข้นของสารละลายสารลดแรงตึงผิวไม่มีประจุ Dehydrol LS3TH และปัจจัยความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ชนิดโซเดียมคลอไรด์ (NaCl)

ตาราง 3.5 องค์ประกอบของดินฟอกสีที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน

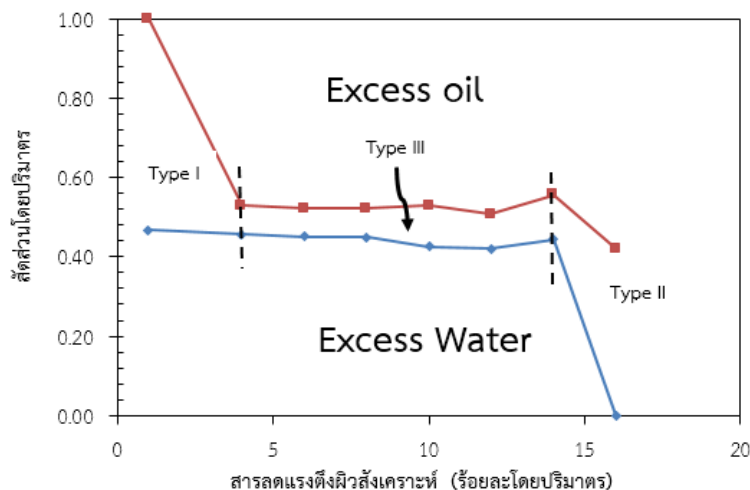
องค์ประกอบ	สัดส่วน (wt.%)
SiO ₂	72.2
Al ₂ O ₃	9.93
SO ₃	4.53
CaO	3.21
Fe ₂ O ₃	2.46
MgO	1.56
K ₂ O	0.96
TiO ₂	0.77
Na ₂ O	0.45

1) การศึกษาปัจจัยความเข้มข้นของสารละลายสารลดแรงตึงผิว

จากการศึกษาวัฏภาคของสารละลายสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ Dehydol LS3TH กับ น้ำมันรำข้าวดิบ ที่ความเข้มข้น 2 4 6 8 10 12 14 และ 16 vol.% ที่ประกอบด้วยสารละลายโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) ความเข้มข้น 10 wt.% จากผลการทดลองพบว่า เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายสารลดแรงตึงผิว Dehydol LS3TH จากความเข้มข้น 2 vol.% ถึงระดับความเข้มข้น 16 vol.% มีอิทธิพลต่อการเกิดวัฏภาคระหว่างน้ำกับน้ำมัน กล่าวคือ เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายสารลดแรงตึงผิว ลักษณะการเกิดไมโครอิมัลชันจะเปลี่ยนจากไมโครอิมัลชันชนิด Winsor Type I เป็น Type III และ Type II ตามลำดับ จากรูป 3.4 แสดงให้เห็นว่าระดับความเข้มข้นของสารละลายสารลดแรงตึงผิวเข้มข้น 4, 6, 8, 10, 12, 14 และ 16 vol.% เกิดการแยกเป็น 3 ชั้น ได้แก่ ชั้นน้ำมันอิสระ ชั้นอิมัลชัน และชั้นน้ำ ตามลำดับ (รูป 3.4) จึงสรุปได้ว่า ช่วงความเข้มข้นของสารละลายสารลดแรงตึงผิว Dehydol LS3TH ที่ 4–12 vol.% สามารถเกิดเป็นไมโครอิมัลชันชนิด Winsor Type III ได้



รูป 3.4 ลักษณะวัฏภาคไมโครอิมัลชัน Winsor Type III



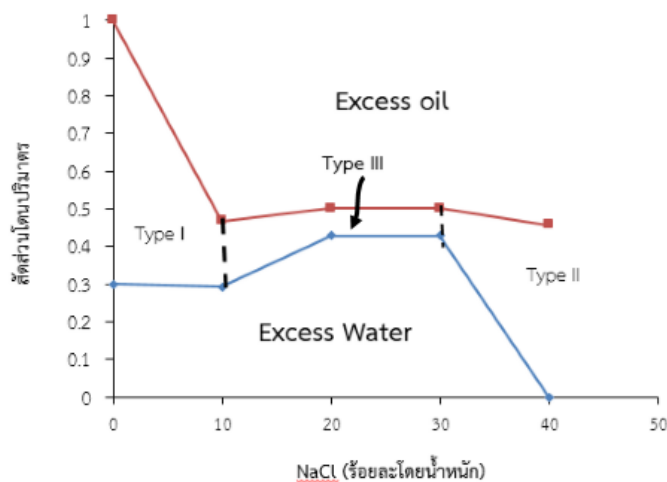
รูป 3.5 ปัจจัยความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวสังเคราะห์ชนิดไม่มีประจุ Dehydrol LS3TH เข้มข้น 2-16 vol.% และสารละลาย NaCl ร้อยละ 10 wt.%

จากงานวิจัยของ วรินทร์ และคณะ (2559) ที่ทำการศึกษาอิทธิพลของสารลดแรงตึงผิวต่อการสกัดน้ำมันปาล์มดิบจากกากดินฟอกสี โดยทำการศึกษาการเกิดวัฏภาคการก่อตัวไมโครอิมัลชันแต่ละชนิด ได้ทำการศึกษาสารลดแรงตึงผิวทั้งหมด 5 ชนิด ได้แก่ Dehydrol LS3TH Dehydrol LS9TH Tween20 SDS และ SLES ในการทดลองจะใช้น้ำมันปาล์มดิบเป็นตัวแทนของน้ำมันปาล์มดิบที่ตกค้างในกากดินฟอกสี ผลการศึกษาพบว่า สารลดแรงตึงผิวชนิด Dehydrol LS3TH และ Dehydrol LS9TH สามารถเกิดไมโครอิมัลชันชนิด Winsor Type III ได้ โดยสารลดแรงตึงผิว Dehydrol LS3TH และ Dehydrol LS9TH สามารถเกิดการแยกชั้นไมโครอิมัลชันชนิด Winsor Type III ที่ความเข้มข้นระหว่าง 0.012-0.3 M และ 0.0003 – 0.0034 M ตามลำดับ

2) การศึกษาปัจจัยความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (NaCl)

ผลการศึกษาปัจจัยความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ เช่น โซเดียมคลอไรด์ (NaCl) ความเข้มข้น 0, 10, 20, 30 และ 40 wt.% ต่อการเกิดวัฏภาคระหว่างสารละลายสารลดแรงตึงผิวสังเคราะห์ชนิดไม่มีประจุ Dehydrol LS3TH ความเข้มข้น 10 vol.% และมีอัตราส่วนของน้ำมันรำข้าวดิบ ซึ่งเป็นตัวแทนของน้ำมันรำข้าวที่สกัดได้จากกากดินฟอกสี ในอัตราส่วน 50 vol.% แล้วทำการสังเกตการณ์เปลี่ยนแปลงวัฏภาคในการเกิดไมโครอิมัลชันชนิดต่างๆ จากรูป 3.4 แสดงการเปลี่ยนแปลงการเกิดชั้นไมโครอิมัลชันชนิดต่างๆ จากผลการศึกษาพบว่า ที่ระดับความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 10 wt.% จะเกิดไมโครอิมัลชันชนิด Winsor Type I เมื่อความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมคลอไรด์เพิ่มขึ้นจาก 10-30 wt.% จะเกิดไมโครอิมัลชันชนิด Winsor Type III แต่ที่ระดับความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ 40 wt.% จะเกิดชั้นไมโครอิมัลชันชนิด Winsor Type II มีปริมาณของสารลดแรงตึงผิวลง อาจเป็นเพราะประจุของสารละลายโซเดียมคลอไรด์ไปแทรกอยู่ระหว่างส่วนที่ชอบน้ำของสารละลายสารลดแรงตึงผิว Dehydrol LS3TH ทำให้โมโนเมอร์ของสารลดแรงตึงผิวรวมตัวกันเป็นไมเซลล์เกาะติดกันมากขึ้น ค่าความชอบน้ำของระบบก็จะลดต่ำลง ทำให้การเกิดวัฏภาคมีการเปลี่ยนแปลงจากไมโครอิมัลชันชนิด Winsor Type III ไปเป็น Winsor Type II (Kumar and Mittal, 1999)

ในการศึกษาปัจจัยความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) ต่อการเกิดวัฏภาคของน้ำมันรำข้าวดิบที่ใช้เป็นตัวแทนของน้ำมันรำข้าวดิบที่สกัดจากกากดินฟอกสี จึงสรุปได้ว่า สูตรสารลดแรงตึงผิวที่มีส่วนประกอบของสารละลายสารลดแรงตึงผิว Dehydrol LS3TH ที่ความเข้มข้น 10 vol.% ต่อสารละลายโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) ที่มีความเข้มข้นต่ำสุด 10 wt.% จึงสามารถทำให้เกิดไมโครอิมัลชันชนิด Winsor Type III ในระบบได้ (รูป 3.6) จึงคาดว่าสูตรสารลดแรงตึงผิวที่ได้ดังกล่าวจะมีแนวโน้มที่สามารถลดค่าแรงตึงผิวระหว่างน้ำกับน้ำมันรำข้าวดิบได้ดี จึงสอดคล้องกับงานวิจัยของ Naksuk et al. (2010) ได้ทำการศึกษาการเกิดวัฏภาคของน้ำมันปาล์มโดยศึกษาอิทธิพลของความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) ต่อการเปลี่ยนแปลงวัฏภาคและค่า IFT ของสารละลายสารลดแรงตึงผิว Comperlan KD ร่วมกับ Alfoterra145-8PO และ Alfoterra145-5PO โดยแบ่งการทดลองเป็น 2 ระบบ โดยระบบ A (ผสมสารลดแรงตึงผิวระหว่าง Comperlan KD 3% และ Alfoterra145-5PO 0.1%) ระบบ B (ผสมสารลดแรงตึงผิวระหว่าง Comperlan KD 3% และ Alfoterra145-8PO 0.1%) มีการเติมโซเดียมคลอไรด์ความเข้มข้น 0-20 wt.% จากนั้นก็สังเกตการณ์เปลี่ยนแปลงวัฏภาคของระบบทั้งสอง ซึ่งแสดงให้เห็นว่าความเค็มที่เพิ่มขึ้นส่งผลให้เกิดการเกิดการเปลี่ยนแปลงไมโครอิมัลชันตามความเข้มข้นของเกลือที่แตกต่างกันจาก $1-10^{-3}$ mN/m ทำให้มีค่า IFT ลดลงต่ำที่สุดในช่วง $10^{-2}-10^{-3}$ mN/m ซึ่งในช่วงนี้จะเกิดการก่อตัวไมโครอิมัลชัน จึงสามารถสรุปได้ว่าเมื่อค่า IFT ลดลง ความเค็มก็จะเพิ่มขึ้น เนื่องจากการเพิ่มความเข้มข้นของเกลือสามารถเพิ่มประสิทธิภาพการก่อตัวไมโครอิมัลชันชนิดต่างๆ จากไมโครอิมัลชันชนิด Winsor Type I เป็น Type III



รูป 3.6 ปัจจัยความเข้มข้นของสารละลายอิเล็กโทรไลต์ (NaCl) ต่อการเกิดวัฏภาคของสารลดแรงตึงผิว Dehydrol LS3TH ที่ความเข้มข้น 10 vol.%

3.4.3 การศึกษาประสิทธิภาพการสกัดน้ำมันรำข้าวดิบด้วยสารละลายสารลดแรงตึงผิว

จากผลการศึกษาการเกิดวัฏภาคของสารละลายสารลดแรงตึงผิวสังเคราะห์ชนิดไม่มีประจุ Dehydrol LS3TH ทำให้สามารถคัดเลือกสูตรสารละลายสารลดแรงตึงผิว ที่สามารถเกิดไมโครอิมัลชันชนิด Winsor Type I และ III ได้ เนื่องจากความเข้มข้นเกลือ (NaCl) ที่เข้มข้นที่แตกต่างกัน ได้แก่ ความเข้มข้น 0, 5, 10, 15 และ 20 wt.% (ตารางที่ 3.6) โดยในแต่ละสูตรจะมีความเข้มข้นของสารละลายสารลดแรงตึงผิว Dehydrol LS3TH 10 vol.% เท่ากัน ทำให้ได้สูตรสารละลายสารลดแรงตึงผิวมาทั้งหมด 6 สูตร เพื่อนำไปศึกษาประสิทธิภาพการสกัดน้ำมันรำข้าวดิบจากกากดินฟอกสี

ในการศึกษาการสกัดน้ำมันรำข้าวดิบจากกากดินฟอกสีด้วยสารละลายสารลดแรงตึงผิวนี้ จะทำการศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนระหว่างกากดินฟอกสีกับสารสกัด (S/L ratio) และระยะเวลาที่ใช้ในการสกัด (Extractions time) เพื่อทำการคัดเลือกสูตรสารละลายสารลดแรงตึงผิวที่สามารถสกัดน้ำมันรำข้าวดิบออกจากกากดินฟอกสีได้อย่างมีประสิทธิภาพ รวมไปถึงสภาวะการสกัดที่เหมาะสม

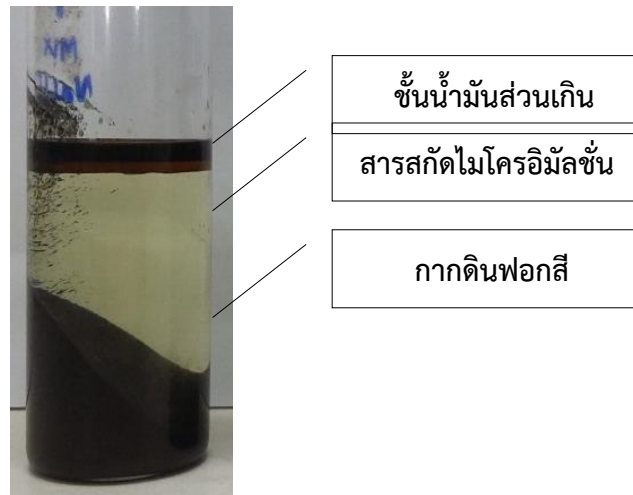
ตาราง 3.6 องค์ประกอบสารสกัดไมโครอิมัลชันที่ทำการคัดเลือกเพื่อศึกษาประสิทธิภาพการสกัดน้ำมันรำข้าวดิบออกจากกากดินฟอกสี

สูตรที่	องค์ประกอบ (vol.%)	ความเข้มข้น NaCl (wt.%)	ชนิดไมโครอิมัลชัน
1	DI	-	-
2	Dehydol LS3TH 10%	0	I
3	Dehydol LS3TH 10%	3	I
4	Dehydol LS3TH 10%	5	I
5	Dehydol LS3TH 10%	8	I
6	Dehydol LS3TH 10%	10	III
7	Dehydol LS3TH 10%	15	III
8	Dehydol LS3TH 10%	20	III

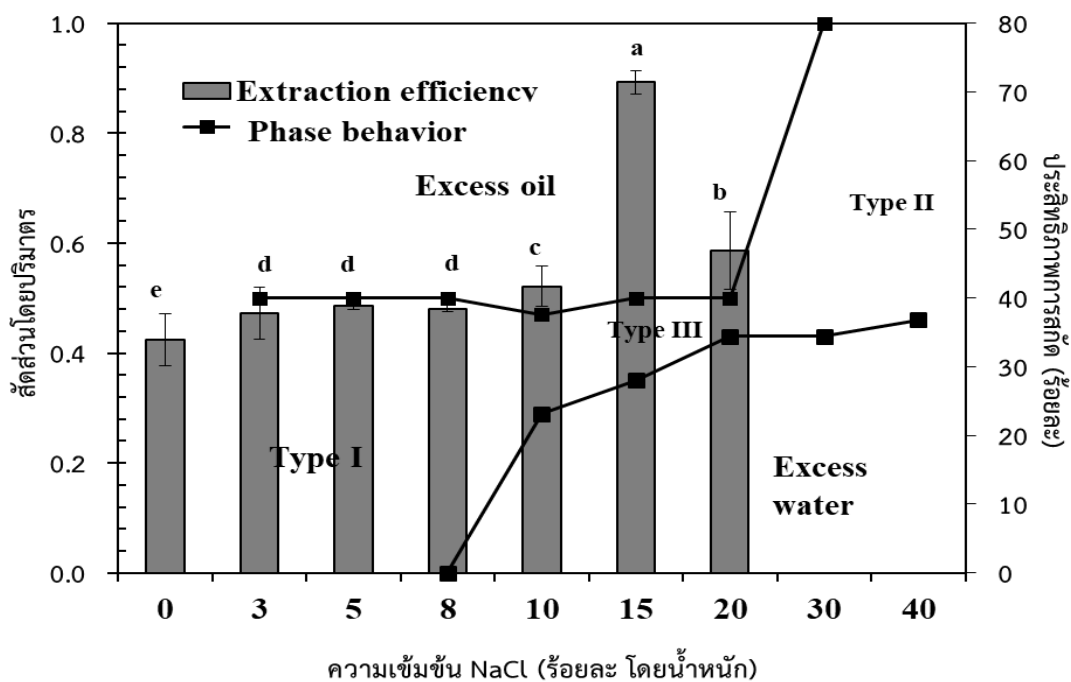
1) การศึกษาปริมาณความเข้มข้นเกลือ

จากการศึกษาประสิทธิภาพการสกัดน้ำมันรำข้าวดิบจากกากดินฟอกสีโดยใช้สารละลายสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุ Dehydol LS3TH ความเข้มข้น 10 vol.% ที่ระดับความเข้มข้นเกลือ NaCl แตกต่างกัน ได้แก่ 0, 3, 5, 8, 10, 15 และ 20 wt.% และใช้อัตราส่วนระหว่างสารสกัดไมโครอิมัลชัน 2 mL ต่อกากดินฟอกสี 1 g นำตัวอย่างไปเขย่าด้วยเครื่องเขย่าสารที่ความเร็ว 200 rpm ระยะเวลาในการสกัด 30 min จากนั้นนำตัวอย่างมาปั่นเพื่อแยกชั้นระหว่างชั้นน้ำมันส่วนเกิน ชั้นไมโครอิมัลชัน ชั้นน้ำและชั้นกากดินฟอกสี (รูป 3.7)

ภายหลังจากการนำกากดินฟอกสีไปอบให้แห้ง และนำมาสกัดด้วยสารละลายเฮกเซน เพื่อดูปริมาณน้ำมันรำข้าวดิบตกค้าง ผลการศึกษาพบว่า เมื่อความเข้มข้นเกลือเพิ่มขึ้นทำให้ประสิทธิภาพการสกัดน้ำมันรำข้าวดิบสูงขึ้น โดยความเข้มข้นเกลือ 0, 3, 5, 8, 10, 15 และ 20 wt.% มีประสิทธิภาพการสกัดเฉลี่ย 33.98 ± 3.78 , 37.76 ± 3.78 , 38.84 ± 0.52 , 38.47 ± 0.52 , 41.69 ± 2.90 , 84.18 ± 6.14 และ $46.92 \pm 5.61\%$ ตามลำดับ รูป 3.8 แสดงประสิทธิภาพการสกัดน้ำมันรำข้าวจากกากดินฟอกสีที่ระดับความเข้มข้น NaCl ต่างๆ



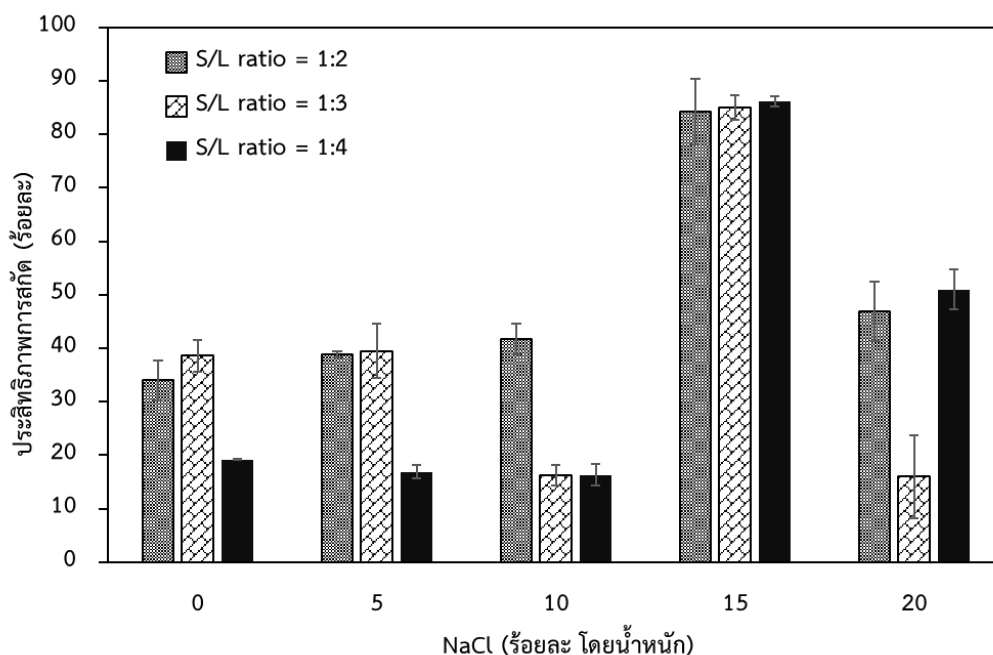
รูป 3.7 ส่วนประกอบที่ได้จากการสกัดกากดินฟอกสีด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชัน



รูป 3.8 ความสัมพันธ์ระหว่างการศึกษาวงศาและประสิทธิภาพการสกัดน้ำมันจากกากดินฟอกสี

รูป 3.8 แสดงให้เห็นว่าปริมาณความเข้มข้นของเกลือที่เพิ่มขึ้นทำให้ระบบไมโครอิมัลชันเปลี่ยนจาก Winsor Type I เป็น Winsor Type III ทำให้ประสิทธิภาพในการสกัดน้ำมันรำข้าวออกจากกากดินฟอกสีเพิ่มขึ้นด้วยเช่นกัน ยกเว้นที่ปริมาณความเข้มข้นของเกลือ 20 wt.% ซึ่งเริ่มเกิดการเปลี่ยนแปลงวงศาไมโครอิมัลชันชนิด Winsor Type III ไปเป็นไมโครอิมัลชันชนิด Winsor Type II ทำให้ประสิทธิภาพการสกัดน้ำมันเริ่มลดลง จึงสรุปได้ว่า สูตรสารละลายสารลดแรงตึงผิว Dehydrol LS3TH ที่ความเข้มข้น 10 vol.% และความเข้มข้นของโซเดียมคลอไรด์ 15 wt.% มีประสิทธิภาพการสกัดน้ำมันรำข้าวออกจากกากดินฟอกสีสูงสุด โดยมีประสิทธิภาพการสกัดเฉลี่ย

84.18% นอกจากนี้ รูปที่ 3.8 แสดงให้เห็นความสัมพันธ์ที่สอดคล้องกันระหว่างชนิดไมโครอิมัลชันและประสิทธิภาพการสกัดน้ำมัน



รูป 3.9 ปัจจัยความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมคลอไรด์ต่อประสิทธิภาพการสกัดน้ำมันรำข้าวดิบจากกากดินฟอกสี ในอัตราส่วนระหว่างกากดินฟอกสีต่อสารสกัด 1:2 1:3 และ 1:4

2) การศึกษาปริมาณของแข็งต่อของเหลว

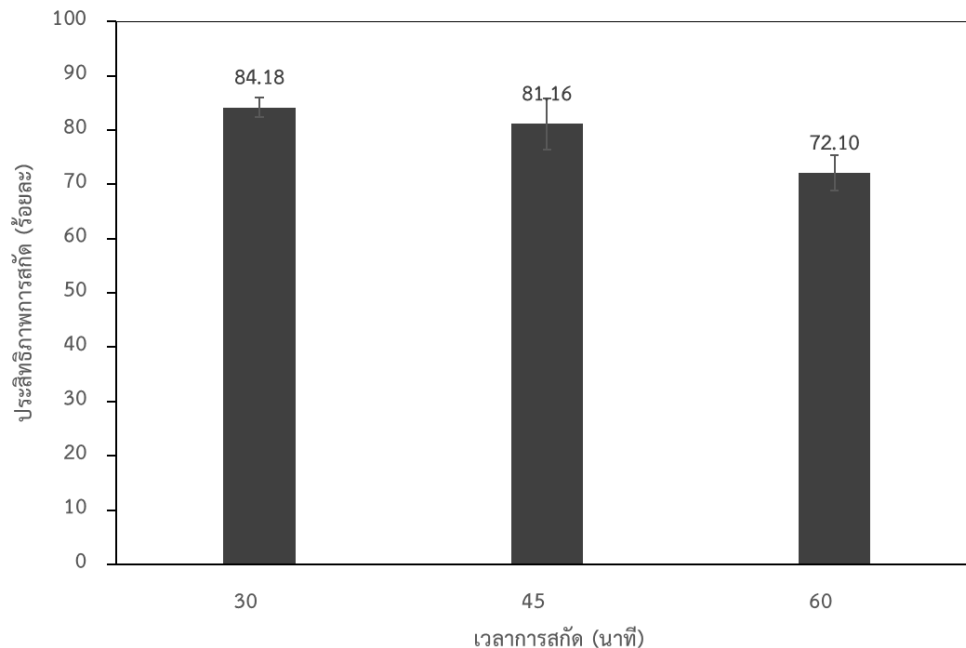
การศึกษ้อัตราส่วนระหว่างกากดินฟอกสีต่อสารสกัดในการสกัดน้ำมันรำข้าวดิบจากกากดินฟอกสี โดยใช้สูตรสารละลายสารลดแรงตึงผิว Dehydol LS3TH ความเข้มข้น 10 vol.% และความเข้มข้น NaCl 15 wt.% และใช้อัตราส่วนของสูตรสารสกัดไมโครอิมัลชันปริมาตร 20 30 และ 40 mL ต่อกากดินฟอกสี 10 g หรืออัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว (S/L ratio) 2:1 3:1 และ 4:1 ตามลำดับ เมื่อทำการเขย่าด้วยเครื่องเขย่าสารที่ความเร็ว 200 rpm เป็นเวลา 30 min พบว่า อัตราส่วนระหว่างกากดินฟอกสีกับสารสกัดไมโครอิมัลชันที่ 2:1 3:1 และ 4:1 มีประสิทธิภาพสูงสุด 84.18 85.02 และ 86.17% ตามลำดับ (จากรูป 3.9) จะเห็นได้ว่าอัตราส่วนระหว่างกากดินฟอกสีกับสารสกัดไมโครอิมัลชัน (S/L) ที่ 1:4 สามารถสกัดน้ำมันออกมาได้สูงสุด แต่อย่างไรก็ตาม ทั้งสามอัตราส่วนของการสกัดมีประสิทธิภาพการสกัดที่ไม่มีความแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ ($p>0.05$)

ผลงานวิจัยนี้มีความสอดคล้องกับงานวิจัยของ Naksuk et al. (2010) ที่ทำการศึกษาอิทธิพลของปริมาณเมล็ดปาล์มต่อสารสกัดสารลดแรงตึงผิว โดยทำการทดลองที่ปริมาณเมล็ดปาล์ม 0.5 1.0 1.5 และ 2.0 g ต่อปริมาตรสารสกัดสารลดแรงตึงผิว 10 mL ผลการทดลองพบว่า ปริมาณเมล็ดปาล์ม 1.0 g ต่อสารสกัดสารลดแรงตึงผิว 10 mL มีประสิทธิภาพการสกัดสูงที่สุดเนื่องจากปริมาณสารลดแรงตึงผิวมีความเหมาะสมกับปริมาณเมล็ดปาล์ม ทำให้มีประสิทธิภาพในการชะน้ำมันปาล์มออกมาจากเมล็ดได้ดี

3) การศึกษาระยะเวลาการสกัด

การศึกษาศักยภาพการสกัดน้ำมันรำข้าวดิบด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชันที่มีสารลดแรงตึงผิวชนิด Dehydol LS3TH เป็นองค์ประกอบหลัก จากการศึกษาปัจจัยความเค็ม ปริมาณสารสกัดต่อกากดินฟอกสี ทำให้สามารถคัดเลือกสูตรสารสกัดไมโครอิมัลชัน คือ การใช้สารลดแรงตึงผิวชนิด

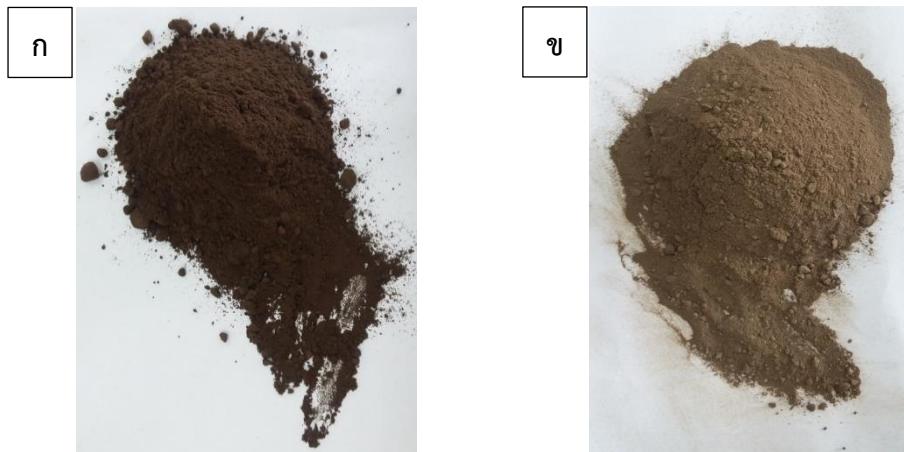
Dehydrol LS3TH เข้มข้น 10 vol.% และความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมคลอไรด์ร้อยละ 15 vol.% ทำการสกัดน้ำมันรำข้าวที่อัตราส่วนกากดินฟอกสี 10 g ต่อสารสกัดไมโครอิมัลชัน 20 mL เพื่อมาศึกษาอิทธิพลของเวลาต่อประสิทธิภาพการสกัดน้ำมันรำข้าวดิบ โดยนำตัวอย่างมาทำการสกัดโดยใช้เครื่องเขย่าสาร ที่ความเร็ว 200 rpm เป็นเวลา 30 45 และ 60 min ผลการศึกษาพบว่าที่ระยะเวลาการสกัด 30 45 และ 60 min มีประสิทธิภาพการสกัดเฉลี่ย 84.18 81.16 และ 72.05% ตามลำดับ (รูป 3.10)



รูป 3.10 เวลาที่ใช้ในการสกัดน้ำมันรำข้าวดิบออกจากกากดินฟอกสีที่ 30 45 และ 60 min

จากการศึกษาอิทธิพลของเวลาต่อประสิทธิภาพการสกัดพบว่า ระยะเวลาการสกัดที่ 30 min เป็นเวลาที่เหมาะสมสำหรับการสกัดน้ำมันรำข้าวออกจากกากดินฟอกสี ซึ่งได้ประสิทธิภาพการสกัด 84.18% เนื่องจากเวลาการสกัดที่ 30 min ก็เพียงพอต่อการลดค่าแรงตึงผิวระหว่างน้ำและน้ำมัน (IFT) ทำให้น้ำมันสามารถหลุดออกมาจากดินฟอกสีได้ดี อนึ่งระยะเวลาการสกัดที่เหมาะสมสามารถลดโอกาสการตกกลับมาของน้ำมันลงบนกากดินฟอกสี (Re-deposition) ได้อีกด้วย

รูป 3.11 แสดงการเปรียบเทียบลักษณะทางกายภาพที่เปลี่ยนแปลงไปของกากดินฟอกสีปนเปื้อนน้ำมันรำข้าว ภายหลังจากถูกสกัดน้ำมันด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชัน โดยรูป ก) เป็นกากดินฟอกสีก่อนการสกัด จะมีลักษณะเป็นสีดำแดงเข้ม มีความชื้นเนื่องจากการตกค้างของน้ำมันรำข้าวดิบในกระบวนการฟอกสี และรูป ข) เป็นกากดินฟอกสีหลังการสกัดด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชัน โดยมีลักษณะแตกต่างจากกากดินฟอกสีก่อนการสกัด ซึ่งมีลักษณะสีน้ำตาลอ่อนแห้ง เนื่องจากการดูเมตสีออกมากับน้ำมันรำข้าวดิบ และไม่มีน้ำมันรำข้าวดิบตกค้างอยู่

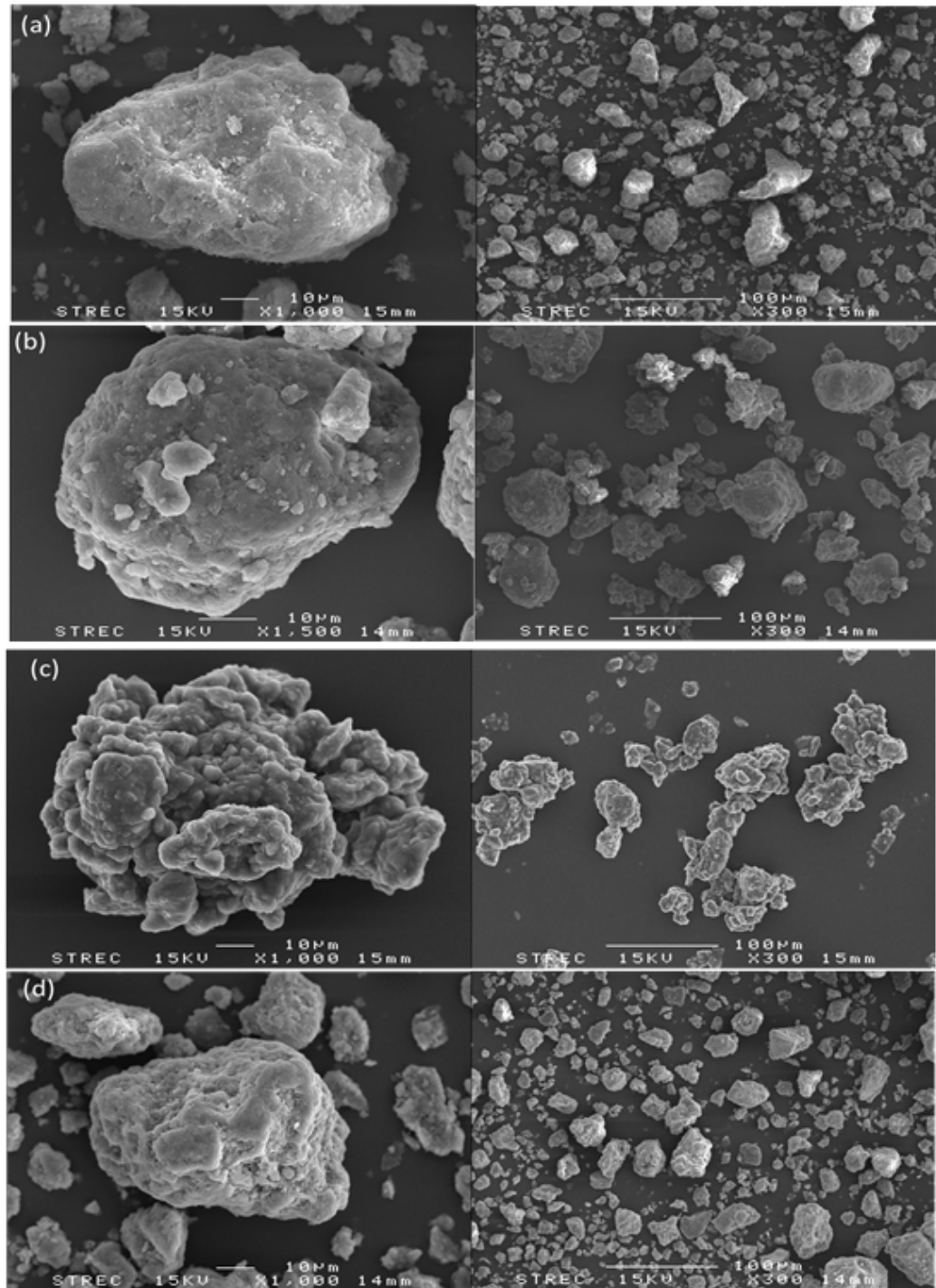


รูป 3.11 ลักษณะกากดินฟอกสี ก) ก่อนการสกัด ข) หลังการสกัดด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชัน

3.4.4 การศึกษาคุณลักษณะกากดินฟอกสี (Characterization of the spent bleaching earth)

ลักษณะพื้นผิวของดินฟอกสี (VBE) กากดินฟอกสีที่ปนเปื้อนน้ำมัน (SBE) กากดินฟอกสีที่สกัดด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชัน และกากดินฟอกสีที่สกัดด้วยสารเฮกเซน จะถูกวิเคราะห์โดยใช้ภาพถ่ายจากกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy, SEM) รูปที่ 3.12 (a) และ (b) แสดงการเปรียบเทียบภาพ SEM ของดินฟอกสี (ที่กำลังขยาย 300 และ 1000 เท่า) และกากดินฟอกสี (ที่กำลังขยาย 300 และ 1500 เท่า) ตามลำดับ จะเห็นได้ว่าน้ำมันตกค้างบนกากดินฟอกสีส่งผลกระทบต่อขนาดและลักษณะพื้นผิวของกากดินฟอกสี ขนาดอนุภาคของกากดินฟอกสีจะมีขนาดใหญ่กว่าขนาดอนุภาคของดินฟอกสี ลักษณะพื้นผิวเรียบ รูปที่ 3.12 (c) แสดงให้เห็นว่า กากดินฟอกสีที่สกัดด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชันมีอนุภาคนาขนาดเล็กกว่ากากดินฟอกสีที่ยังไม่ได้สกัด (รูปที่ 3.12 (b)) แต่มีอนุภาคนาขนาดใหญ่กว่าดินฟอกสี

ผลการศึกษานี้สอดคล้องกับผลการสกัดน้ำมัน ซึ่งแสดงให้เห็นว่าน้ำมันบางส่วนยังคงตกค้างบนกากดินฟอกสี จากลักษณะพื้นผิวของกากดินฟอกสีที่สกัดด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชันสันนิษฐานว่าอาจมีสารลดแรงตึงผิวบางส่วนตกค้างอยู่บนพื้นผิวของกากดินฟอกสี (รูปที่ 3.12 (c)) อย่างไรก็ตามกากดินฟอกสีที่สกัดด้วยเฮกเซน (รูปที่ 3.12 (d)) มีลักษณะพื้นผิวคล้ายกับดินฟอกสี (รูปที่ 3.12 (a))



รูป 3.12 ลักษณะพื้นผิวของ a) ดินฟอกสี (b) กากดินฟอกสีที่ปนเปื้อนน้ำมัน (c) กากดินฟอกสีที่สกัดด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชัน และ (d) กากดินฟอกสีที่สกัดด้วยสารเฮกเซนที่กำลังขยาย (Magnification): (a) 1,500x และ 300x ; (b, c, และ d) 1000x และ 300x

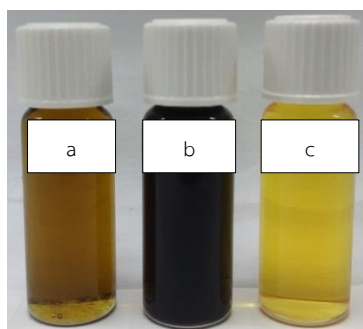
3.4.5 การศึกษาคุณสมบัติของน้ำมันที่สกัดได้

การศึกษาคูณสมบัติของน้ำมันรำข้าวดิบที่ได้จากการสกัดกากดินฟอกสีด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชันที่มีองค์ประกอบของสารลดแรงตึงผิวชนิด Dehydrol LS3TH ความเข้มข้น 10 vol.% และความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 15 wt.% โดยทำการวิเคราะห์คุณสมบัติของน้ำมันรำข้าวดิบ ได้แก่ การ

วิเคราะห์ค่าความหนาแน่น (การชั่งน้ำหนัก) ค่าความหนืดเชิงจลศาสตร์ที่อุณหภูมิ 40°C (ASTM D445) และกรดไขมันอิสระ (AOAC Ca 5a-40)

จากรูป 3.12 แสดงให้เห็นว่า การสกัดด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชันสีของน้ำมันที่สกัดได้นั้นจะมีลักษณะคล้ายกับสีของน้ำมันรำข้าวดิบก่อนการฟอกสี แต่มีความเข้มของสีที่มากกว่า ขณะที่สีของน้ำมันรำข้าวดิบจากการสกัดด้วยสารเฮกเซนมีสีเหลือง ดังนั้นจึงสรุปได้ว่า การสกัดด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชันนั้นมีการดึงเม็ดสีออกมาด้วยสารสกัด ดังนั้นหากจะนำน้ำมันกลับไปใช้ประโยชน์ใหม่จะต้องผ่านกระบวนการฟอกสีน้ำมันอีกครั้ง

ตารางที่ 3.7 แสดงผลการเปรียบเทียบคุณสมบัติน้ำมันรำข้าวดิบ ผลการศึกษาพบว่า ค่าความหนาแน่นและค่าความหนืดเชิงจลศาสตร์ของน้ำมันรำข้าวที่สกัดได้จากสารละลายเฮกเซนและน้ำมันรำข้าวดิบมีค่าใกล้เคียงกัน คือ มีค่าความหนืดจลศาสตร์ 36.49 mm²/s สำหรับการสกัดด้วยเฮกเซน และ 36.38 mm²/s สำหรับน้ำมันรำข้าวดิบ ซึ่งน้ำมันรำข้าวที่ได้จากการสกัดด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชันมีค่าความหนืดเชิงจลศาสตร์ (25.02 mm²/s) ต่ำกว่าน้ำมันรำข้าวดิบที่ยังไม่ผ่านกระบวนการฟอกสี



รูป 3.13 ลักษณะทางกายภาพของ a) น้ำมันรำข้าวดิบ b) น้ำมันรำข้าวดิบที่สกัดได้จากสารสกัดไมโครอิมัลชันและ c) น้ำมันรำข้าวดิบที่สกัดได้จากสารสกัดเฮกเซน

จากผลการวิเคราะห์ค่ากรดไขมันอิสระของน้ำมันที่สกัดได้จากทั้ง 2 วิธี พบว่า มีปริมาณกรดไขมันอิสระใกล้เคียงกับน้ำมันรำข้าวดิบ (3.34%) น้ำมันรำข้าวที่สกัดด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชันมีปริมาณกรดไขมันอิสระน้อยกว่าน้ำมันรำข้าวดิบ (3.16%) และมีค่ากรดไขมันอิสระต่ำกว่าน้ำมันรำข้าวที่สกัดด้วยสารละลายเฮกเซน (3.74%) ทั้งนี้ อาจเนื่องจากเฮกเซนเป็นสารที่มีความเป็นขั้วต่ำกว่าสารละลายสารลดแรงตึงผิวชนิด Dehydrol LS3TH จึงสามารถสกัดน้ำมันกลุ่มไตรกลีเซอไรด์ได้ดีกว่า (วรินทร์ และคณะ, 2559) ซึ่งโดยทั่วไปแล้วปริมาณกรดไขมันอิสระไม่ควรเกิน 4% เพื่อสามารถผลิตเป็นน้ำมันชีวภาพชนิดไบโอดีเซล ซึ่งถ้าปริมาณกรดไขมันอิสระสูงจะไปรบกวนปฏิกิริยาทรานส์เอสเตอริฟิเคชันที่จะใช้เบสเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เพื่อแยกกลีเซอรอลออกจากกรดไขมัน และกรดไขมันอิสระไวต่อการเกิดปฏิกิริยาเบส ทำให้ตัวเร่งที่ใช้ในการทำปฏิกิริยามีปริมาณต่ำลง (แสดงดังตาราง 3.7)

ตาราง 3.7 การเปรียบเทียบผลการศึกษาค่าความหนืดจลศาสตร์ ค่าความหนาแน่น กรดไขมันอิสระ และสีของน้ำมันรำข้าวดิบที่ได้จากการสกัดด้วยสารละลายสารลดแรงตึงผิวและสารละลายเฮกเซน

พารามิเตอร์	หน่วย	น้ำมันรำข้าวดิบ	น้ำมันรำข้าวจากการสกัดด้วยสารสกัด	
			เฮกเซน	สารสกัดไมโครอิมัลชัน
สี		น้ำตาลแดง	เหลือง	น้ำตาลแดง
ความหนาแน่น (25°C)	g/cm ³	0.9219±0.02	0.9053±0.02	0.8060±0.01
ความหนืด (40°C)	mm ² /s	36.49±0.33	36.38±0.42	25.02±0.20
กรดไขมันอิสระ	%	3.34±0.09	3.74±0.05	3.16±0.15
ความเป็นกรด	mgKOH/g	6.6355±0.15	7.4365±0.10	6.2881±0.30
พลังงานความร้อน	MJ/kg	41.95±1.14	28.78±2.06	38.71±1.33
กรดไขมัน (Fatty acid composition)				
Hexanoic (6:0)		-	1.07	0.85
Octanoic (8:0)		-	1.32	1.15
Decanoic (10:0)		-	0.67	0.55
Lauric (12:0)		-	5.49	3.17
Myristic (14:0)		0.32	3.61	2.82
Palmitic (16:0)		20.84	66.2	68.91
Palmitoleic (16:1)		0.17	-	-
Margaric acid (17:0)		0.04	-	-
Margaric acid (17:1)		-	-	-
Stearic (18:0)	wt. %	1.91	6.52	6.81
Oleic (18:1)		41.79	8.93	9.39
Linoleic (18:2)		32.05	0.44	0.75
Linolenic (18:3)		1	-	-
Arachidic (20:0)		0.77	2.69	2.69
Gadoleic (20:1)		0.42	-	-
Eicosadienoic (20:2)		-	-	-
Behenic (22:0)		0.26	1.48	1.4
Lignoceric (24:0)		0.42	1.57	1.52

3.5 สรุปผล

จากการศึกษาปัจจัยต่างๆ ที่มีอิทธิพลต่อการเปลี่ยนวิฤภาคระหว่างน้ำกับน้ำมันรำข้าวดิบโดยใช้สารละลายสารลดแรงตึงผิวไม่มีประจุชนิด Dehydrol LS3TH และสารละลายสารลดแรงตึงผิวประจุลบชนิด Levenol WX ผลการศึกษาพบว่า สูตรสารสกัดไม่โครอิมัลชันชนิดสารละลายสารลดแรงตึงผิวชนิด Dehydrol LS3TH ความเข้มข้น 5-20 vol.% ที่ความเข้มข้นของโซเดียมคลอไรด์ 10 wt.% โดยน้ำหนัก สามารถเกิดเป็นไม่โครอิมัลชันชนิด Winsor Type III ได้ และสูตรสารสกัดไม่โครอิมัลชันชนิดสารละลายสารลดแรงตึงผิวประจุลบชนิด Levenol WX ความเข้มข้น 1-5 vol.% ที่ความเข้มข้นของโซเดียมคลอไรด์ 10 wt.% เกิดไม่โครอิมัลชันชนิด Winsor Type II แต่สารละลายสารลดแรงตึงผิวชนิด Levenol WX ที่ความเข้มข้น 1 vol.% สามารถเกิดไม่โครอิมัลชันเพียงความเข้มข้นเดียว เมื่อความเข้มข้นของสารลดแรงตึงผิวเพิ่มขึ้นจะเกิดเป็นอิมัลชัน ดังนั้น จึงนำสารละลายสารลดแรงตึงผิวมาผสมกันระหว่างสารละลายสารลดแรงตึงผิวชนิด Dehydrol LS3TH กับสารละลายสารลดแรงตึงผิวประจุลบชนิด Levenol WX ที่ความเข้มข้นของโซเดียมคลอไรด์ที่ต่างกัน เพื่อหาความเข้มข้นของสารลดตึงผิวและความเข้มข้นที่เหมาะสมต่อการเกิดไม่โครอิมัลชัน Winsor Type III และความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมคลอไรด์ 4-16 wt.% คือสูตรสารละลายสารลดแรงตึงผิวที่สามารถเกิดเป็นไม่โครอิมัลชันชนิด Winsor Type III ได้

จากการศึกษาประสิทธิภาพการสกัดน้ำมันรำข้าวดิบจากกากดินฟอกสี ด้วยสูตรสารสกัดไม่โครอิมัลชันที่ทำการคัดเลือกจากการศึกษาการเกิดวิฤภาคของสารละลายสารลดแรงตึงผิวไม่มีประจุชนิด Dehydrol LS3TH และสารละลายสารลดแรงตึงผิวร่วมประจุลบชนิด Levenol WX ที่สามารถเกิดไม่โครอิมัลชันชนิด Winsor Type III ได้ เพื่อนำไปสกัดน้ำมันออกจากกากดินฟอกสี โดยจะได้สูตรสารสกัดไม่โครอิมัลชันชนิดผสมระหว่างสารละลายสารลดแรงตึงผิว Dehydrol LS3TH 15 vol.% กับสารละลายสารลดแรงตึงผิวร่วม Levenol WX ความเข้มข้น 1 vol.% แต่มีปริมาณความเข้มข้นเกลือ (NaCl) ที่แตกต่างกัน คือ 5, 10, 15 และ 20 wt.% ผลการศึกษาประสิทธิภาพการสกัดน้ำมันพบว่า สูตรสารละลายสารลดแรงตึงผิวผสมที่มีองค์ประกอบของสารละลายโซเดียมคลอไรด์ที่ความเข้มข้น 15 wt.% สามารถชะล้างน้ำมันที่ตกค้างอยู่ในดินออกมาให้ได้มากที่สุด ด้วยอัตราส่วนกากดินฟอกสีกับสารสกัด 1:4 ทำการสกัดที่ความเร็วรอบ 200 rpm ระยะเวลาในการสกัด 30 min จะสามารถสกัดน้ำมันรำข้าวดิบได้เฉลี่ย 22.48 ± 3.36 wt% ของน้ำหนักกากดินฟอกสี หรือมีประสิทธิภาพในการสกัดน้ำมันออกจากกากดินฟอกสีเฉลี่ย 86.17% ในขณะที่การสกัดด้วยสารสกัดเฮกเซนสามารถสกัดน้ำมันรำข้าวดิบออกจากกากดินฟอกสีเฉลี่ย 35.72 ± 0.03 wt.% ของน้ำหนักกากดินฟอกสี

ผลการศึกษาคุณสมบัติน้ำมันรำข้าวดิบที่สกัดได้จากกากดินฟอกสี พบว่า สีของน้ำมันรำข้าวดิบที่สกัดได้จากกากดินฟอกสีด้วยสารสกัดไม่โครอิมัลชันจะเป็นสีน้ำตาลแดงคล้ายกับน้ำมันรำข้าวดิบที่ยังไม่ผ่านกระบวนการปรับสภาพ แต่สีของน้ำมันที่สกัดได้จะมีสีที่เข้มกว่า เนื่องจาก การนำกากดินฟอกสีที่ผ่านการฟอกสีน้ำมันแล้วมาทำการสกัดอาจจะมีเม็ดสีของดินติดมาด้วยจึงทำให้สีมีความเข้มกว่า ค่าความหนาแน่นของน้ำมันที่สกัดได้จากสารละลายสารลดแรงตึงผิวผสม และสารละลายเฮกเซน คือ 0.806 และ 0.905 g/mL ตามลำดับ น้ำมันที่สกัดได้จากสารสกัดไม่โครอิมัลชันชนิดสารผสมมีความหนาแน่นมากกว่าการสกัดด้วยสารละลายเฮกเซน แต่จะมีความหนาแน่นใกล้เคียงกับน้ำมันรำข้าวดิบที่ยังไม่ผ่านการฟอกสี (0.922 g/mL) ค่าความหนืดเชิงจลนศาสตร์ของน้ำมันรำข้าวดิบที่สกัดได้จากสารละลายสารลดแรงตึงผิวผสมและสารละลายเฮกเซน คือ 25.02 และ 36.38 mm²/sตามลำดับ และจากการศึกษาปริมาณกรดไขมันอิสระของน้ำมันรำข้าวที่สกัดได้จากทั้งสองวิธีมีปริมาณกรดไขมันอิสระในระดับต่ำ ซึ่งน้ำมันที่สกัดได้จากสารละลายเฮกเซนจะมีค่ากรดไขมันอิสระค่อนข้างที่จะสูงกว่า อาจเนื่องจากเฮกเซนเป็นสารที่มีความเป็นขั้วต่ำ จึงสามารถสกัดน้ำมันกลุ่มไตรกลีเซอไรด์ได้ดีกว่า จากผล

การศึกษานี้ สามารถสรุปได้ว่า การใช้สารละลายสารลดแรงตึงผิวชนิดไมโครอิมัลชัน Winsor Type III มีข้อดี คือ สามารถลดการปลดปล่อยสารพิษที่ออกไปสู่สภาพแวดล้อม เนื่องจากในกระบวนการสกัดน้ำมันรำข้าวดิบจากกากดินฟอกสีเป็นเทคโนโลยีสะอาด มีการเลือกใช้สารละลายสารลดแรงตึงผิวที่ไม่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อมและใช้พลังงานในการสกัดต่ำ เนื่องจากสามารถทำการสกัดได้ที่อุณหภูมิห้อง มีประสิทธิภาพการสกัดน้ำมันสูง ฉะนั้น การสกัดน้ำมันรำข้าวดิบด้วยสารละลายสารลดแรงตึงผิวจึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจในการสกัดน้ำมันรำข้าวออกจากกากของเสียอุตสาหกรรมเพื่อนำกลับมาใช้ประโยชน์ใหม่ ลดปริมาณของเสียไปสู่พื้นที่ฝังกลบขยะ เป็นการใช้ทรัพยากรอย่างคุ้มค่าและเกิดประโยชน์สูงสุด

อ้างอิง

- Beshara A., Cheeseman C.R. (2014) Reuse of spent bleaching earth by polymerisation of residual organics. *Waste Manage.*, 34: 1770-1774.
- EPA (1996) Method 3540C: Soxhlet extraction. United States Environmental Protection Agency, USA.
- LDD (2553) The manual for soil chemical analysis. Land Development Department, Thailand. (in Thai)
- Loh S.K., James S., Ngatiman M., Cheong K.Y., Choo Y.M., Lim W.S. (2014) Enhancement of palm oil refinery waste–Spent bleaching earth (SBE) into bio organic fertilizer and their effects on crop biomass growth. *Ind. Crops Prod.*, 49: 775-781.
- Naksuk, A., Sabatini, D., Tongcumpou, C. (2009) Microemulsion-based palm kernel oil extraction using mixed surfactant solutions. *Ind. Crops Prod.*, 30: 194-198.
- Tongcumpou, C., Acosta, E.J., Quencer, L.B., Joseph, A.F., Scamehorn, J.F., Sabatini, D.A., Chavadej, S., Yanumet, N. (2003) Microemulsion formation and detergency with oily soils: I. Phase behavior and interfacial tension. *Journal of Surfactants and Detergents*, 6(3), 191-203.
- Tuntiwiwattanapun, N. (2012) Optimization of vegetable oil detachment from oilseed by minimizing interfacial tension, Environmental Management Program, Graduate School, Chulalongkorn University.
- วิรินทร์ กิตติธรรมวงศ์, อัมพิกา เจริญแสง, สุชา ขาวเขียว, รามนรี เนตรวิเชียร, นวลกมล อารณพงษ์ (2559) การสกัดน้ำมันปาล์มที่ตกค้างจากกากดินฟอกสีด้วยสารละลายสารลดแรงตึงผิว. การประชุมวิชาการระดับชาติ "นเรศวรวิจัย" ครั้งที่ 12. วันที่ 21-22 กรกฎาคม 2559. มหาวิทยาลัยนเรศวร. จ. พิษณุโลก

บทที่ 4

การวิเคราะห์ผลกระทบสิ่งแวดล้อมจากกระบวนการบำบัดกากดินฟอกสี

กฤษฎา ภาณุมนต์วาที¹, อัมพรา เจริญแสง², นวลกมล อาภรณ์พงษ์¹¹คณะเกษตรศาสตร์ ทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยนเรศวร จังหวัดพิษณุโลก²วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กรุงเทพมหานคร

4.1 การวิเคราะห์บัญชีรายการสิ่งแวดล้อมจากกระบวนการบำบัดกากดินฟอกสี

4.2 การวิเคราะห์ผลกระทบสิ่งแวดล้อมตลอดทั้งวัฏจักรชีวิตจากกระบวนการบำบัดกากดินฟอกสี

บทนำ

ปัจจุบันเทคโนโลยีในการสกัดน้ำมันที่นิยมใช้กันอย่างแพร่หลายในกระบวนการผลิตน้ำมันในโรงงานอุตสาหกรรมขนาดใหญ่ ได้แก่ การสกัดด้วยตัวทำละลาย (Solvent Extraction) ซึ่งนิยมใช้เฮกเซนเป็นตัวทำละลายในการสกัดน้ำมัน เนื่องจากเฮกเซนมีประสิทธิภาพในการสกัดน้ำมันสูง แต่เฮกเซนเป็นวัตถุอันตรายที่มีความไวไฟสูง (Flammability) เป็นสารระเหยง่ายและจะส่งผลกระทบต่อสุขภาพของผู้ที่อยู่ในกระบวนการผลิต มีความเสี่ยงต่อการเกิดมะเร็งได้ ดังนั้นจึงมีผู้สนใจนำเทคนิคไมโครอิมัลชันมาประยุกต์ใช้ในการสกัดน้ำมัน สารสกัดไมโครอิมัลชันจะมีสารละลายสารลดแรงตึงผิวเป็นองค์ประกอบหลัก สารลดแรงตึงผิว (Surfactant) คือ สารที่มีโมเลกุลหรือไอออนซึ่งประกอบด้วย 2 ส่วน คือ ส่วนหัวหรือส่วนที่ชอบน้ำ (Hydrophilic) และส่วนหางหรือส่วนที่ไม่ชอบน้ำ (Hydrophobic) ซึ่งทั้งส่วนหัวและส่วนหางจะต้องมีความสมดุลกันจึงจะสามารถลดค่าแรงตึงผิวระหว่างน้ำกับน้ำมันได้ต่ำสุด การสกัดโดยใช้สารละลายสารลดแรงตึงผิว เป็นการนำสารลดแรงตึงผิวช่วยลดแรงตึงผิวระหว่างน้ำกับน้ำมันทำให้สกัดน้ำมันได้ปริมาณมากขึ้นโดยทำให้เกิดไมโครอิมัลชันชนิด Winsor Type III สารลดแรงตึงผิวจะทำการดึงโมเลกุลน้ำมันออกจากดิน เกิดลักษณะเป็นชั้นวิภูภาคต่างๆขึ้น (Phase separation) ได้แก่ ชั้นน้ำ (Aqueous phase) ชั้นไมโครอิมัลชัน (Microemulsion phase) และชั้นน้ำมัน (Excess Oil) (Arpornpong et al., 2018)

การประเมินวัฏจักรชีวิต (Life Cycle Assessment: LCA) คือ กระบวนการวิเคราะห์และประเมินค่าผลกระทบของผลิตภัณฑ์ที่มีต่อสิ่งแวดล้อมตลอดช่วงชีวิตของผลิตภัณฑ์ ตั้งแต่การสกัดหรือการได้มาซึ่งวัตถุดิบ กระบวนการผลิต การขนส่งและการแจกจ่าย การใช้งานผลิตภัณฑ์ การใช้ใหม่หรือการแปรรูป และการจัดการเศษซากของผลิตภัณฑ์หลังการใช้งาน การใช้หลักการการประเมินวัฏจักรชีวิตสามารถนำมาประยุกต์ใช้เพื่อการเปรียบเทียบผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมระหว่างผลิตภัณฑ์ต่างชนิดหรือเทคโนโลยีที่ใช้ในกระบวนการผลิตที่แตกต่างกันได้ (ISO, 2006a)

Arpornpong และคณะ (2015) ได้ศึกษาเปรียบเทียบผลกระทบสิ่งแวดล้อมจากการผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพ 3 ชนิด ได้แก่ เชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชัน (ME50), ไบโอดีเซล (B100) และเชื้อเพลิงผสมระหว่างไบโอดีเซล-ดีเซล (B50) (น้ำมันไบโอดีเซล 50%) จากผลการทดลองพบว่าการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกจากการใช้วัตถุดิบและจากกระบวนการผลิตที่ใช้ไมโครอิมัลชัน แสดงให้เห็นว่าการปลดปล่อยจากการใช้วัตถุดิบมีการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกทั้งหมดของ ME50 คือ 1399 CO₂eq คิดเป็น 99.70%, B100 คือ 1312 CO₂eq คิดเป็น 74.83% และ B50 คือ 914 CO₂eq คิดเป็น 80.01% ซึ่งจากกระบวนการผลิตที่ใช้ไมโครอิมัลชันจะปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกทั้งหมดของ ME50

คือ 4.185 CO₂eq คิดเป็น 0.298% , B100 คือ 441.3 CO₂eq คิดเป็น 25.17% และ B50 คือ 228.4 CO₂eq คิดเป็น 19.99%

ดังนั้นในงานวิจัยนี้ ผู้วิจัยจึงมีความสนใจในการศึกษาผลกระทบทางสิ่งแวดล้อมตลอดวัฏจักรชีวิต (Life cycle assessment, LCA) ของกระบวนการบำบัด/กำจัดกากดินฟอกสี ตั้งแต่การได้มาซึ่งวัตถุดิบ กระบวนการบำบัด/กำจัด พลังงานที่ใช้ มลพิษที่ปลดปล่อย โดยข้อมูลที่ใช้จัดทำบัญชีรายการสิ่งแวดล้อมส่วนใหญ่มาจากการทดลองในห้องปฏิบัติการ จากนั้นนำข้อมูลที่ได้ไปประเมินผลกระทบสิ่งแวดล้อมด้วยโปรแกรมสำเร็จรูป SimaPro V.8.3.9 เพื่อใช้เป็นแนวทางเลือกในการบำบัด/กำจัดกากดินฟอกสีจากอุตสาหกรรมการผลิตน้ำมันพืชต่อไป

4.1 การวิเคราะห์มลพิษทางสิ่งแวดล้อม

วิธีการทดลอง

1) การวิเคราะห์มลพิษทางน้ำ

จากการศึกษาการสกัดน้ำมันปาล์มดิบออกจากกากดินฟอกสี ในกระบวนการสกัดด้วยเทคนิคไมโครอิมัลชันจะได้น้ำเสียจากขั้นตอนในการสกัดน้ำมันจากกากดินฟอกสี โดยสูตรการสกัดที่เลือกคือ 4% vol. Dehydrol LS7TH + 96% vol NaCl solution (โดยความเข้มข้นของสารละลาย NaCl เท่ากับ 15% wt.) โดยพารามิเตอร์ที่ทำการตรวจวัด ได้แก่ ความเป็นกรดต่าง (pH) และค่าซีโอดี (Chemical Oxygen Demand) ตารางที่ 4-1 แสดงวิธีการวิเคราะห์มลพิษทางน้ำ

2) การวิเคราะห์มลพิษทางดิน

จากการศึกษาการสกัดน้ำมันพืชออกจากกากดินฟอกสี จะนำดินที่ได้ไปอบในตู้อบลมร้อนที่อุณหภูมิ 105°C เป็นเวลา 24 hr แล้วนำไปเข้าสู่ชุดความชื้น จากนั้นนำดินไปสกัดด้วยเครื่อง Soxhlet extractor โดยใช้สารละลายเฮกเซน เพื่อหาปริมาณน้ำมันที่ตกค้างอยู่ในกากดินฟอกสี (ตารางที่ 4.1)

3) การวิเคราะห์มลพิษทางอากาศ

การศึกษามลพิษทางอากาศจะคำนวณจากปริมาณการใช้พลังงานไฟฟ้าในขั้นตอนการบำบัดกากดินฟอกสีและการระเหยของสารเฮกเซนในอากาศ

ตาราง 4.1 การวิเคราะห์การปลดปล่อยมลพิษสู่สิ่งแวดล้อม

การวิเคราะห์มลพิษ	วิธีการทดลอง
การวิเคราะห์มลพิษทางน้ำ	
pH	pH meter
COD	วิธี Closed Reflux
การวิเคราะห์มลพิษทางอากาศ	
ปริมาณสารเฮกเซน	การชั่งน้ำหนัก
การวิเคราะห์มลพิษทางดิน	
ปริมาณน้ำมันตกค้าง	การสกัดด้วยเครื่อง Soxhlet extractor

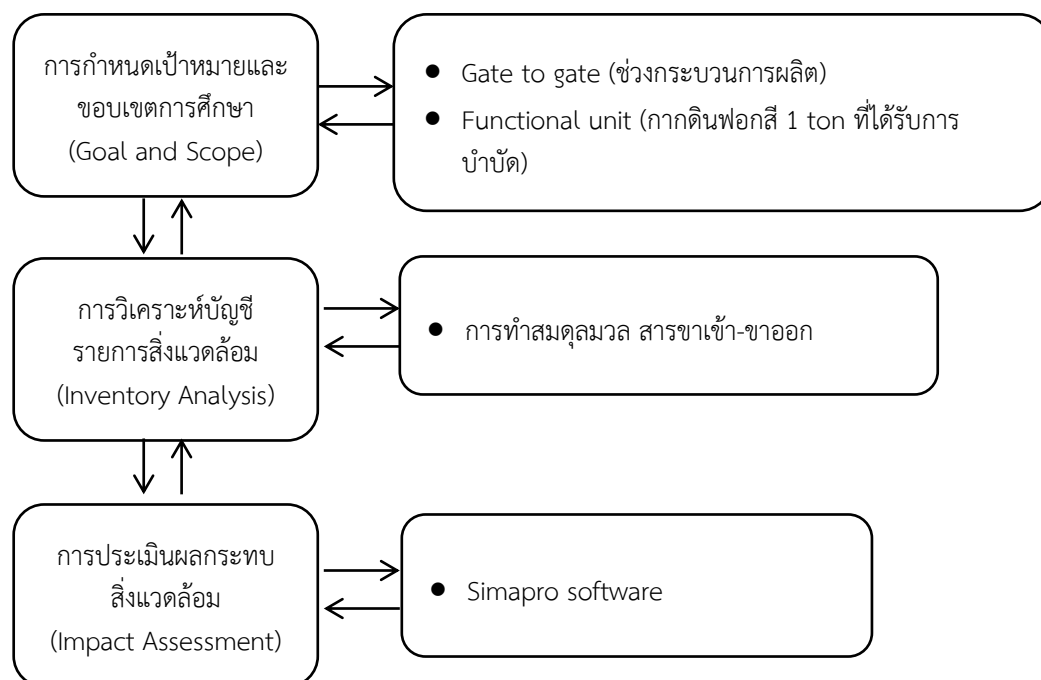
4.2 การประเมินผลกระทบสิ่งแวดล้อมตลอดทั้งวัฏจักรชีวิต (Life cycle assessment, LCA)

วิธีการศึกษา

ผู้วิจัยใช้ระเบียบวิธีวิจัยตามชุดมาตรฐาน ISO 14040: การประเมินวัฏจักรชีวิตของผลิตภัณฑ์ (ISO, 2006) ซึ่งประกอบด้วยการกำหนดเป้าหมายและขอบเขต (Goal and Scope Definition – ISO 14040) การวิเคราะห์เพื่อทำบัญชีรายการสิ่งแวดล้อม (Life Cycle Inventory Analysis – ISO 14041) การประเมินผลกระทบสิ่งแวดล้อม (Life Cycle Impact Assessment – ISO 14042) และการแปลผล (Life Cycle Interpretation – ISO 14043) รูปที่ 4.1 แสดงขั้นตอนการประเมินผลกระทบสิ่งแวดล้อมตลอดทั้งวัฏจักรชีวิต

1) การกำหนดเป้าหมายและขอบเขต

ในการศึกษานี้หน่วยหน้าที่ (Functional unit) ในการประเมินผลกระทบสิ่งแวดล้อมตลอดวัฏจักรชีวิตของการจัดการกากดินฟอกสีปริมาณ 1 ตัน ตั้งแต่การได้มาซึ่งสารสกัดจนถึงการจัดของเสีย (Gate to Grave) จากนั้นทำการเปรียบเทียบปริมาณการปลดปล่อยจากกระบวนการจัดการ 3 วิธีการ คือ การบำบัดกากดินฟอกสีโดยสารสกัดไมโครอิมัลชัน (Scenario 1) การบำบัดกากดินฟอกสีโดยสารสกัดเฮกเซน (Scenario 2) และการกำจัดกากดินฟอกสีด้วยวิธีการเผาในเตาเผากากอุตสาหกรรม (Scenario 3) การเผาเป็นวิธีการจัดการตามที่กฎหมายกำหนด โดยจะถือเป็นวิธีการจัดการพื้นฐาน (Base case) (ตารางที่ 4.2) ทั้งนี้ปริมาณการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกของกากดินฟอกสีก่อนเข้าสู่กระบวนการจัดการจะไม่ถูกนำมาคำนวณ เนื่องจากกากดินฟอกสีเป็นของเสียจากกระบวนการผลิตน้ำมันพืช (Emission factor=0)



รูปที่ 4.1 ขั้นตอนการประเมินผลกระทบสิ่งแวดล้อม

ตารางที่ 4.2 กระบวนการบำบัด/กำจัดกากดินฟอกสีที่ทำการศึกษา

Option	คำอธิบาย
Scenario 1	การบำบัดด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชันที่มีองค์ประกอบของ สารลดแรงตึงผิว Dehydol LS7TH 4% vol. และ Saline solution 96% vol. (สารละลาย NaCl เข้มข้น 15% wt.)
Scenario 2	การบำบัดด้วยสารสกัดเฮกเซน
Scenario 3	การกำจัดด้วยการเผาในเตาเผาอุตสาหกรรม

ภายหลังกระบวนการจัดการกากดินฟอกสีจะมีวิธีการจัดการที่แตกต่างกัน เนื่องมาจากคุณลักษณะความเป็นอันตรายของกากของเสีย สำหรับกากดินฟอกสีที่ได้รับการจัดการโดยสารสกัดไมโครอิมัลชันจะใช้วิธีการหมักทำปุ๋ย (Land-farming) เนื่องมาจากกากดินฟอกสีที่ผ่านการบำบัดแล้วไม่มีความเป็นพิษต่อพืชและมีศักยภาพในการทำเป็นวัสดุปรับปรุงดิน (กฤษฎา และคณะ, 2562) ส่วนกากดินฟอกสีที่ได้รับการจัดการโดยสารสกัดเฮกเซนจะใช้วิธีการเผาในเตาเผาอุตสาหกรรมเช่นเดียวกับการจัดการในปัจจุบัน เนื่องมาจากเฮกเซนเป็นสารอันตราย เมื่อนำมาชะล้างกากดินฟอกสี จะทำให้กากดินฟอกสีปนเปื้อนและจัดเป็นของเสียอันตราย (กระทรวงอุตสาหกรรม, 2549)

2) การวิเคราะห์บัญชีรายการสิ่งแวดล้อม (Inventory analysis)

จัดทำบัญชีรายการสารขาเข้า-สารขาออก พลังงานที่ใช้ในกระบวนการจัดการ ปริมาณการปลดปล่อยมลสารสู่สิ่งแวดล้อม (มลพิษดิน อากาศ น้ำ) และการกากของเสีย จากกระบวนการจัดการกากดินฟอกสีปริมาณ 1 ton โดยจะใช้ข้อมูลปฐมภูมิในระดับห้องปฏิบัติการ (Lab-scale) ร่วมกับการใช้ข้อมูลทุติยภูมิจากฐานข้อมูล Agri-footprint (ประเทศเนเธอร์แลนด์) European reference Life Cycle Database (ELCD) (สหภาพยุโรป) และ Ecoinvent 3 (ประเทศสวิตเซอร์แลนด์) ในโปรแกรมสำเร็จรูป Simapro V. 8.3.9

3) การประเมินผลกระทบสิ่งแวดล้อม

ทำการประเมินผลกระทบสิ่งแวดล้อมจากกระบวนการบำบัดกากดินฟอกสีปริมาณ 1 ton ทั้งหมด 5 ด้าน คือ ค่าศักยภาพที่ทำให้ทรัพยากรธรรมชาติที่ใช้แล้วหมดไป (Abiotic depletion) ค่าศักยภาพที่ทำให้เกิดภาวะโลกร้อน (Global warming) ค่าศักยภาพที่ทำให้เกิดการทำลายชั้นโอโซน (Ozone layer depletion) ค่าศักยภาพที่ทำให้เกิดฝนกรด (Acidification) และค่าศักยภาพที่ทำให้เกิดปรากฏการณ์ยูโทรฟิเคชัน (Eutrophication) ทำการวิเคราะห์ผลกระทบสิ่งแวดล้อมด้วยโปรแกรมสำเร็จรูป SimaPro 8.3.9 ด้วยวิธี CML-baseline V3.04

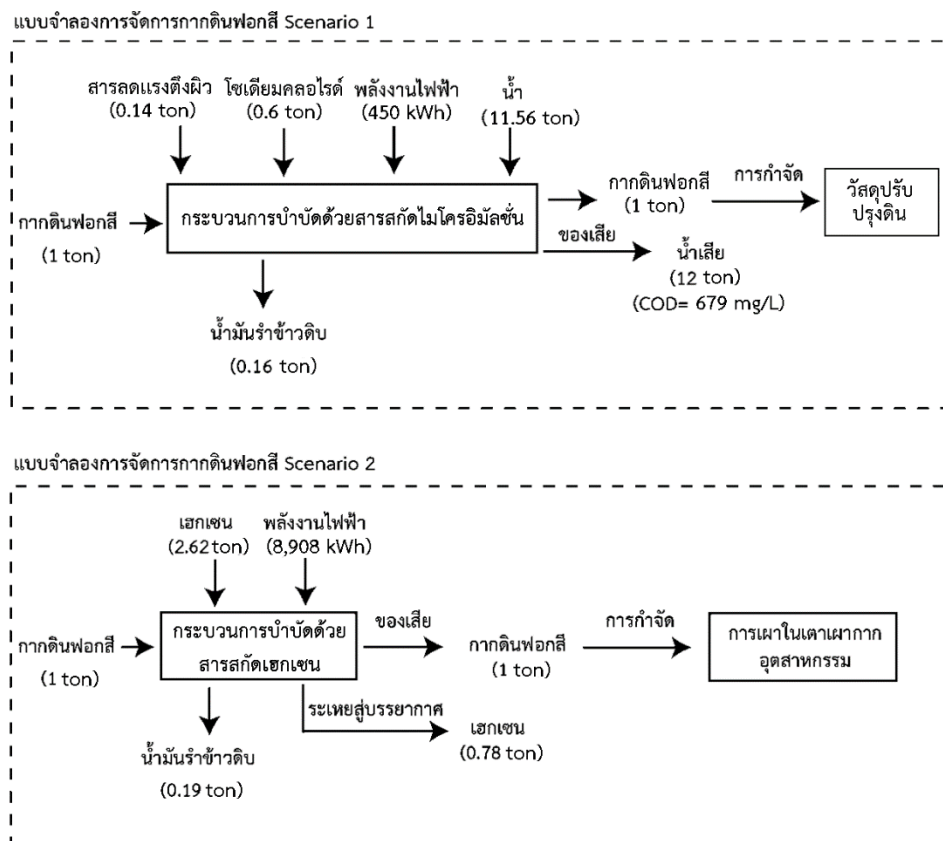
4.3 ผลการศึกษา

4.3.1 ผลการวิเคราะห์บัญชีรายการสิ่งแวดล้อม

รูปที่ 4.2 ก) แสดงขอบเขตกระบวนการบำบัดกากดินฟอกสีปริมาณ 1 ton โดยวิธีการบำบัดด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชัน (Scenario 1) กระบวนการบำบัดดำเนินการโดยการเตรียมสารสกัดไมโครอิมัลชันที่ประกอบไปด้วยสารลดแรงตึงผิวชนิด Fatty alcohol ethoxylate (Dehydol LS7 TH) ความเข้มข้น 4% vol. ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) ความเข้มข้น 15% wt. โดยในกระบวนการบำบัดจะใช้ปริมาณสารสกัดไมโครอิมัลชัน 4 L ต่อปริมาณกากดินฟอกสี 1 kg (4 L/kg-SBE) จากนั้นผสมตัวอย่างให้เข้ากันด้วย

เครื่องเขย่าสารแนวราบ (Orbital shaker) ความเร็ว 200 rpm ระยะเวลา 45 min (ใช้พลังงานไฟฟ้า 0.2 kwh/kg-SBE) จากนั้นทิ้งให้ตกตะกอนแล้วแยกชั้นของน้ำมันพืชออกจากสารสกัดไมโครอิมัลชัน หลังจากนั้นแยกดินออกจากสารสกัดไมโครอิมัลชัน ทำการล้างกากดินฟอกสีด้วยน้ำกลั่นปริมาตร 4 L จำนวน 2 รอบตามวิธีข้างต้น ซึ่งภายหลังกะบวนการบำบัดจะได้กากดินฟอกสีที่มีคุณสมบัติที่สามารถนำไปใช้เป็นวัสดุปรับปรุงดินปริมาณ 1 ton และน้ำมันรำข้าวดิบ 0.16 ton จากกระบวนการบำบัดกากดินฟอกสีด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชันจะเกิดการปลดปล่อยน้ำเสียปริมาณทั้งหมด 11.56 ton ที่มีค่า COD 679 mg/L หรือคิดเป็น 8.15 kg ของน้ำเสียที่เกิดขึ้นทั้งหมด (ตารางที่ 4.3)

กากดินฟอกสีที่ได้รับการบำบัดจะมีปริมาณน้ำมันพืชคงเหลือตกค้างประมาณ (0.2080 g-oil/g-SBE) หรือมีประสิทธิภาพการบำบัดน้ำมันพืชประมาณ 80% จากผลการศึกษาเบื้องต้นพบว่า ปริมาณน้ำมันคงเหลือตกค้างในกากดินฟอกสีที่ผ่านการบำบัดด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชันไม่มีผลในการยับยั้งการงอกของเมล็ด (กฤษฎา และคณะ, 2562) ดังนั้น กากดินฟอกสีที่ผ่านการบำบัดแล้วสามารถนำไปใช้ประโยชน์เป็นวัสดุปรับปรุงดินหรือใช้ในการถมที่ (Land farming)



รูปที่ 4.2 ขอบเขตการพิจารณา (System boundary) ของกระบวนการบำบัดกากดินฟอกสีโดยใช้สารสกัดไมโครอิมัลชัน (Scenario 1) (ก) และกระบวนการบำบัดกากดินฟอกสีโดยสารสกัดเฮกเซน (Scenario 2) (ข)

สำหรับกระบวนการบำบัดกากดินฟอกสีด้วยสารสกัดเฮกเซน (Scenario 2) รายละเอียดแสดงดังรูปที่ 4.2 ข) ในการบำบัดจะใช้กากดินฟอกสี 1 kg ต่อสารสกัดเฮกเซนปริมาตร 4 L ทำการเขย่าด้วยเครื่องเขย่าสารแนวราบความเร็ว 200 rpm ระยะเวลา 45 min (ใช้พลังงานไฟฟ้า 0.2 kwh/kg-SBE)

จากนั้นทิ้งให้ตกตะกอนแล้วแยกสารสกัดเฮกเซนออกจากกากดินฟอกสี สำหรับเฮกเซนที่แยกออกมาได้จะนำไปแยกน้ำมันออกโดยใช้เครื่องระเหยสารแบบหมุน (ใช้พลังงานไฟฟ้า 3.28 kwh/kg-SBE) ใช้อุณหภูมิในการระเหยสารสกัดเฮกเซนที่อุณหภูมิ 60°C จากนั้นน้ำมันพืชที่ระเหยเฮกเซนออกไปแล้วจะคงเหลือในขวดกันกลม ดังนั้นในกระบวนการบำบัดกากดินฟอกสีปริมาณ 1 ton ด้วยสารสกัดเฮกเซน จะใช้เฮกเซน 2.62 ton และพลังงานไฟฟ้า 8,908 kwh ได้น้ำมันรำข้าวดิบ 0.19 ton อย่างไรก็ตาม กากดินฟอกสีที่ผ่านกระบวนการบำบัดด้วยเฮกเซนปริมาณ 1 ton จะกลายเป็นของเสียอันตรายซึ่งต้องถูกนำไปกำจัดต่อโดยวิธีการเผาในเตาเผากากอุตสาหกรรม อีกทั้งในกระบวนการจะเกิดการปลดปล่อยเฮกเซนสู่บรรยากาศคิดเป็น 29.77% (0.78 ton / ton-SBE) ที่อาจเป็นอันตรายต่อสุขภาพของผู้ปฏิบัติงาน เนื่องจากเฮกเซนเป็นสารอันตรายต่อสุขภาพที่ถูกกำหนดโดย USEPA (EPA, 2005) (ตารางที่ 4.3)

ตารางที่ 4.3 บัญชีรายการสารขาเข้า-สารขาออก (Input-output data) ที่ใช้ในกระบวนการจัดการกากดินฟอกสี

บัญชีรายการ	หน่วย	Scenario 1	Scenario 2	Scenario 3**	ฐานข้อมูล
สารขาเข้า					
- กากดินฟอกสี	kg	1,000	1,000	1,000	เป็นของเสียจากกระบวนการฟอกสีน้ำมันพืชที่ไม่คิดค่าสัมประสิทธิ์การปล่อยก๊าซเรือนกระจก
- สารลดแรงตึงผิว*	kg	143.62	-	-	Ethoxylated alcohol (AE7) {RER} l ethoxylated alcohol (AE7) production, coconut oil l Alloc Def,S (Ecoinvent 3)
- โซเดียมคลอไรด์	kg	600	-	-	Sodium chloride, powder {GLO} l market for l Alloc Def,S (Ecoinvent 3)
- พลังงานไฟฟ้า					
- เครื่องเย้าสารแนวราบ	kwh	450	-	-	Electricity grid mix, AC, consumption mix, at consumer, 220V IS S (ELCD database 3.2)
- เครื่องระเหยสารแบบหมุน	kwh	150	8,758	-	Electricity grid mix, AC, consumption mix, at consumer, 220V IS S (ELCD database 3.2)
- น้ำ	kg	11,562	-	-	Water, process, surface
- เฮกเซน	kg	-	2,620	-	Hexane {GLO} l market for l Alloc Def,S (Ecoinvent 3)
สารขาออก					
ผลิตภัณฑ์					
- กากดินฟอกสีที่ผ่านการชะล้าง	kg	1,000	1,000	-	-
ผลิตภัณฑ์ร่วม					
- น้ำมันรำข้าวดิบ	kg	163	187	-	Crude rice bran oil, from rice bran oil production, at plant/CN Mass (Agri-footprint –mass allocation)
มลสารทางน้ำ					
- ซีโอดี	kg	8.146	-	-	COD, Chemical Oxygen Demand (emission to water)
มลสารทางอากาศ					
- เฮกเซน	kg	-	780	-	Hexane (emission to air)
การใช้ประโยชน์/การจัดการ					
- การใช้เป็นวัสดุปรับปรุงดิน	kg	1,000	-	-	Refinery sludge {CH} l treatment of land farming l Alloc Def,S (Ecoinvent 3)
- การเผากากของเสียในเตาเผา	kg	-	1,000	1,000	Hazardous waste, for incineration {CH} l treatment of hazardous waste, hazardous waste incineration l Alloc Def, S (Waste to treatment) (Ecoinvent 3)

* ค่าความหนาแน่น (Density) ของสารลดแรงตึงผิว = 0.8976 g/ml

** การเผาในเตาเผาอุตสาหกรรมจะใช้อ้างอิงข้อมูลจาก Ecoinvent 3 [10]

4.3.2 การประเมินผลกระทบสิ่งแวดล้อม

ภายหลังจากเก็บรวบรวมบัญชีรายการสิ่งแวดล้อม แล้วนำมาวิเคราะห์ด้วยโปรแกรมสำเร็จรูป SimaPro 8.3.9 ด้วยวิธี CML-baseline V3.04 เพื่อวิเคราะห์ผลกระทบสิ่งแวดล้อมตลอดทั้งวัฏจักรชีวิตของกระบวนการบำบัดกากดินฟอกสีด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชัน (Senario 1) และทำการเปรียบเทียบกับกระบวนการบำบัดกากดินฟอกสีด้วยสารสกัดเฮกเซน (Senario 2) และการกำจัดด้วยวิธีการเผาในเตาเผากากอุตสาหกรรม (Senario 3)

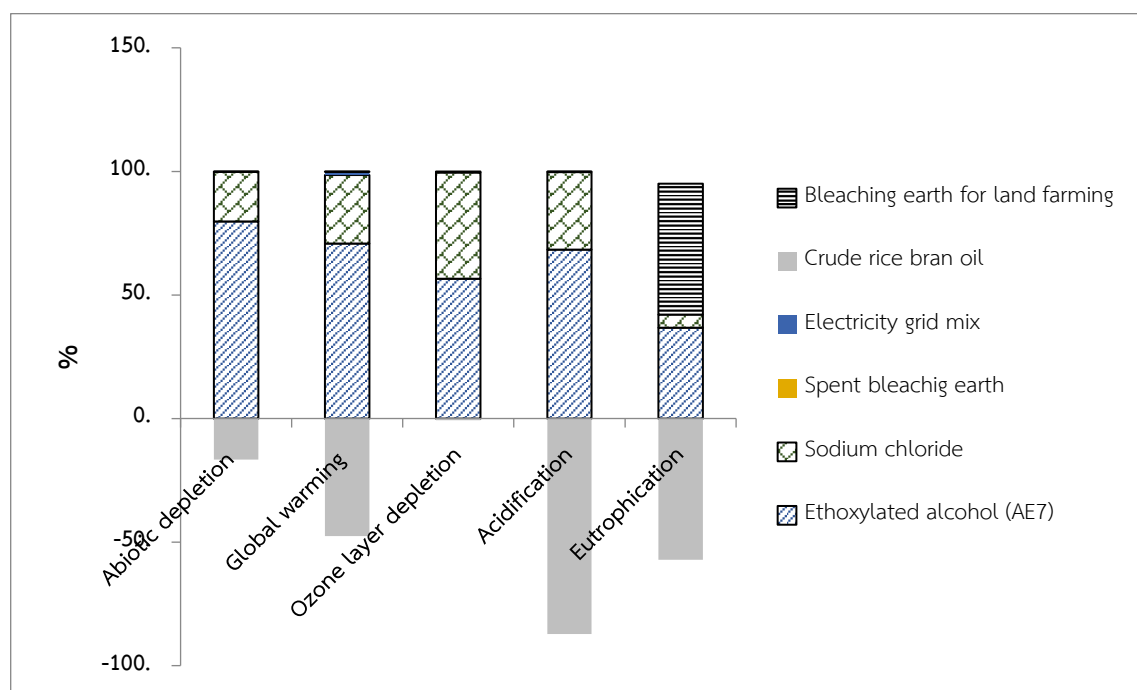
จากการวิเคราะห์ผลกระทบสิ่งแวดล้อมในรูปของค่าศักยภาพ (Charaterization) ทั้งหมด 5 ด้าน ได้แก่ ค่าศักยภาพที่ทำให้ทรัพยากรธรรมชาติที่ใช้แล้วหมดไป (Abiotic depletion) ค่าศักยภาพที่ทำให้เกิดภาวะโลกร้อน (Global warming) ค่าศักยภาพที่ทำให้เกิดการทำลายชั้นโอโซน (Ozone layer depletion) ค่าศักยภาพที่ทำให้เกิดฝนกรด (Acidification) และค่าศักยภาพที่ทำให้เกิดปรากฏการณ์ยูโทรฟิเคชัน (Eutrophication) พบว่า การบำบัดกากดินฟอกสีด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชัน (Senario 1) ส่งผลกระทบท่อสิ่งแวดล้อมน้อยกว่าการบำบัดกากดินฟอกสีด้วยสารสกัดเฮกเซน (Senario 2) และการเผาในเตาเผากากอุตสาหกรรม (Senario 3) ดังแสดงในตารางที่ 4.4 เนื่องมาจากการสกัดด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชันมีการใช้พลังงานไฟฟ้าที่น้อยกว่ามาก (450 kwh) เมื่อเทียบกับการสกัดด้วยเฮกเซน ส่งผลให้มีค่าศักยภาพที่ทำให้ทรัพยากรธรรมชาติที่ใช้แล้วหมดไปและค่าศักยภาพที่ทำให้เกิดภาวะโลกร้อนน้อย โดยมีค่าเท่ากับ 7.92×10^3 MJ/ton SBE และ 324 kg CO₂ eq/ton SBE ตามลำดับ แต่อย่างไรก็ตาม การบำบัดด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชันมีค่าศักยภาพที่ทำให้เกิดปรากฏการณ์ยูโทรฟิเคชัน (Eutrophication) สูงกว่าการบำบัด/กำจัดทั้งสองวิธี ทั้งนี้เนื่องจาก สารสกัดไมโครอิมัลชันมีองค์ประกอบของสารลดแรงตึงผิวซึ่งเป็นสารอินทรีย์ที่พืชน้ำสามารถนำไปใช้ในการเจริญเติบโต อีกทั้งในกระบวนการบำบัดกากดินฟอกสีจะมีน้ำเสียเกิดขึ้นจากกระบวนการชะล้างดินด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชัน (COD=678 mg/L)

เมื่อทำการวิเคราะห์สัดส่วนของการส่งผลกระทบสิ่งแวดล้อมจากกระบวนการบำบัดกากดินฟอกสีด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชันพบว่า สัดส่วนทุกผลกระทบสิ่งแวดล้อมล้วนมาจากมลพิษที่ติดมาจากวัตถุดิบในการทำสารสกัดไมโครอิมัลชัน ตัวอย่างเช่น ผลกระทบที่ทำให้เกิดภาวะโลกร้อน (Global warming) มาจากการใช้สารลดแรงตึงผิวชนิด Dehydrol LS7TH ถึง 71% การใช้สารโซเดียมคลอไรด์ 28% และการใช้พลังงานไฟฟ้า 1% อย่างไรก็ตามในการบำบัดดินฟอกสีจะได้น้ำมันพืชดิบที่ตกค้างในดินฟอกสี ทำให้สามารถนำกลับมาใช้ในกระบวนการผลิตน้ำมันพืชได้ ทำให้กระบวนการบำบัดกากดินฟอกสีด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชันสามารถลดผลกระทบที่ทำให้เกิดภาวะโลกร้อนได้ถึง 48% (รูปที่ 4.3)

สำหรับการบำบัดกากดินฟอกสีด้วยสารสกัดเฮกเซน (Senario 2) จะมีผลกระทบที่ทำให้เกิดภาวะโลกร้อนสูงที่สุด ทั้งนี้เนื่องจาก ในกระบวนการสกัดน้ำมันต้องทำการแยกน้ำมันออกจากสารสกัดเฮกเซนด้วยความร้อนที่อุณหภูมิ 65°C ทำให้มีการสิ้นเปลืองพลังงานไฟฟ้า อีกทั้ง กากดินฟอกสีที่สกัดด้วยสารเฮกเซนจะถูกจัดเป็นของเสียอันตรายที่ต้องมีการจัดการตามกฎหมาย โดยในงานวิจัยนี้ได้สมมติให้กากดินฟอกสีที่สกัดด้วยสารสกัดเฮกเซนจะถูกกำจัดด้วยวิธีการเผาในเตาเผาอุตสาหกรรม จึงทำให้กากดินฟอกสีที่สกัดด้วยสารสกัดเฮกเซน (2.96×10^3 kgCO₂eq) ส่งผลกระทบท่อสิ่งแวดล้อมที่ทำให้เกิดภาวะโลกร้อนสูงกว่าการกำจัดด้วยวิธีการเผา (2.31×10^3 kgCO₂eq)

ตารางที่ 4.4 ผลกระทบสิ่งแวดล้อมจากกระบวนการบำบัด/กำจัด กากดินฟอกสีปริมาณ 1 ton

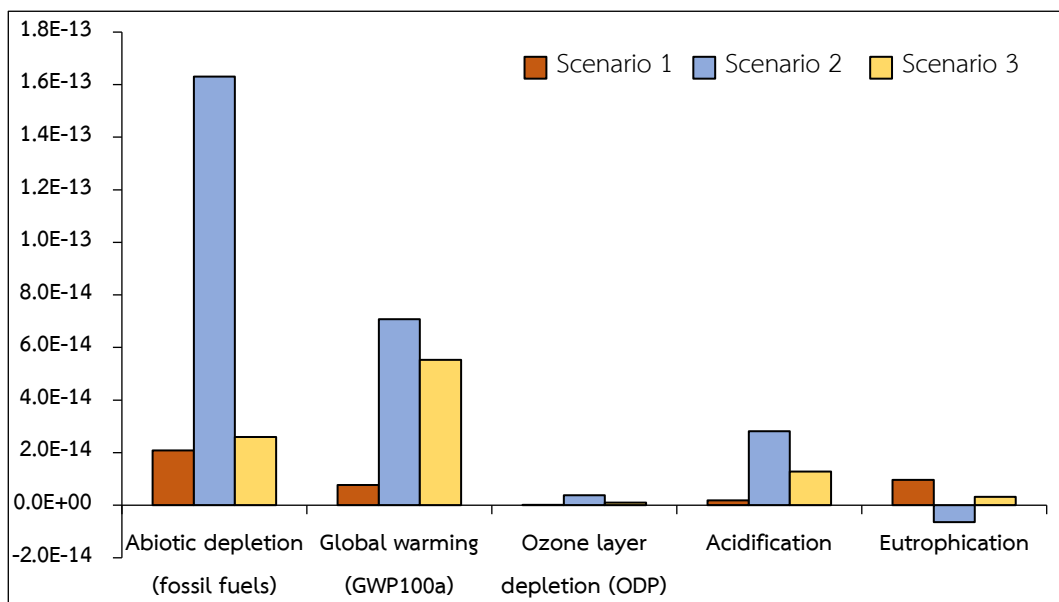
Impact category	Unit	Scenario 1	Scenario 2	Scenario 3
Abiotic depletion (fossil fuels)	MJ	7.92×10^3	6.20×10^4	9.86×10^3
Global warming	kg CO ₂ eq	323.97	2.96×10^3	2.31×10^3
Ozone layer depletion (ODP)	kg CFC-11 eq	3.60×10^{-5}	8.71×10^{-4}	2.38×10^{-4}
Acidification	kg SO ₂ eq	0.45	6.73	3.06
Eutrophication	kg PO ₄ ³⁻ eq	1.53	-1.03	0.51



รูปที่ 4.3 สัดส่วนของผลกระทบสิ่งแวดล้อมจากกระบวนการบำบัดกากดินฟอกสีปริมาณ 1 ton

และเมื่อนำผลกระทบสิ่งแวดล้อมด้านต่างๆ มาจัดกลุ่มและทำการเทียบหน่วย (Normalization) แสดงดังรูปที่ 4.4 พบว่า การบำบัดด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชันส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมที่มากที่สุดคือ ผลกระทบที่ทำให้ทรัพยากรธรรมชาติที่ใช้แล้วหมดไป (Abiotic depletion) มีค่าเท่ากับ 2.08×10^{-14} ผลกระทบรองลงมาคือ ผลกระทบที่ทำให้เกิดปรากฏการณ์ยูโทรฟิเคชัน (Eutrophication) มีค่าเท่ากับ 9.67×10^{-15} ทั้งนี้สาเหตุที่ก่อให้เกิดผลกระทบที่ทำให้ทรัพยากรธรรมชาติที่ใช้แล้วหมดไปมาจากกระบวนการได้มาซึ่งวัตถุดิบของสารลดแรงตึงผิว สำหรับการบำบัดด้วยสารสกัด

เฮกเซนพบว่า ผลกระทบที่ทำให้ทรัพยากรธรรมชาติที่ใช้แล้วหมดไป (Abiotic depletion) และผลกระทบที่ทำให้เกิดภาวะโลกร้อน (Global warming) มีค่าที่สูงกว่าการบำบัดด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชันมาก



รูปที่ 4.4 เปรียบเทียบผลกระทบสิ่งแวดล้อมแบบการจัดกลุ่มและเทียบหน่วย (Normalization) จากกระบวนการบำบัด/กำจัดกากดินฟอกสีปริมาณ 1 ton

4.4 สรุปผลการศึกษา

งานวิจัยนี้ได้ทำการประเมินผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมตลอดวัฏจักรของกระบวนการบำบัดกากดินฟอกสี 3 วิธีการ คือ การบำบัดด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชัน การบำบัดด้วยสารสกัดเฮกเซน และการเผาด้วยเตาเผาจากอุตสาหกรรม โดยใช้โปรแกรม SimaPro V8.3.9 ด้วยวิธี CML-baseline ทั้งนี้ข้อมูลสารขาเข้าและสารขาออกจากกระบวนการบำบัดด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชันและสารสกัดเฮกเซนมาจากผลการทดลองในห้องปฏิบัติการ ส่วนวิธีการเผาในเตาเผาจะใช้ข้อมูลทุติยภูมิ (Secondary data) จากฐานข้อมูลในโปรแกรม โดยสูตรสารสกัดไมโครอิมัลชันที่ทำการคัดเลือกในงานวิจัยนี้ คือ สูตรสารสกัดไมโครอิมัลชันที่มีองค์ประกอบของ Dehydrol LS7TH 4% vol และ สารละลาย NaCl 96% (โดยความเข้มข้นของสารละลาย NaCl เท่ากับ 15% wt.) โดยทำการบำบัดกากดินฟอกสีที่อัตราส่วนการบำบัดระหว่างสารสกัดปริมาตร 40 mL ต่อกากดินฟอกสี 1 g ทำการสกัด 45 min โดยมีประสิทธิภาพในการบำบัดเฉลี่ย 80%

ผลการศึกษาพบว่า การได้มาซึ่งวัตถุดิบเป็นกระบวนการที่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมมากที่สุดรองลงมาคือการปลดปล่อยมลพิษจากการกำจัดกากดินฟอกสีด้วยกระบวนการเผา อย่างไรก็ตามสามารถสรุปได้ว่า กระบวนการบำบัดกากดินฟอกสีด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชันส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อยกว่า เนื่องจากสามารถลดปริมาณของกากดินฟอกสีซึ่งเป็นทรัพยากรธรรมชาติที่มีอยู่อย่างจำกัด ด้วยการกำจัดโดยวิธีการเผาในเตาเผาอุตสาหกรรม ซึ่งการบำบัดกากดินฟอกสีด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชันสามารถลดการเกิดผลกระทบของการเกิดภาวะโลกร้อนได้ถึง 86% เมื่อเทียบกับวิธีการ

กำจัดด้วยการเผา ดังนั้น การบำบัดกากดินฟอกสีด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชันจึงเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจในการนำกากของเสียกลับมาใช้ใหม่ เพื่อก่อให้เกิดการใช้ทรัพยากรอย่างคุ้มค่าต่อไปในอนาคต

เอกสารอ้างอิง

- กระทรวงอุตสาหกรรม. (2549). ประกาศกระทรวงอุตสาหกรรม เรื่อง การกำจัดสิ่งปฏิกูลหรือวัสดุที่ไม่ใช้แล้ว พ.ศ. 2548. กระทรวงอุตสาหกรรม.
- กฤษฎา ภาณุมนต์วาที อัมพรา เจริญแสง และ นวพล อาภรณ์พงษ์. (2562). การงอกและความยาวรากของ *Vigna radiate* (L.) Wilczek และ *Glycine max* (L.) Merr. บนกากดินฟอกสีที่ผ่านการบำบัดด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชัน. ว. วิทย์. กษ., 50: 1 (พิเศษ): 226-232.
- Arpornpong N, Sabatini DA, Khaodhiar S, Charoensaeng A (2015) Life cycle assessment of palm oil microemulsion-based biofuel. The International Journal of Life Cycle Assessment (20): 913-926.
- ISO. (2006a). ISO 14040:2006(E): Environmental management – Life cycle assessment – Principles and framework. British Standards Institution, UK.
- ISO (2006b). ISO 14044:2006(E): Environmental management - Life cycle assessment - Requirements and guidelines. British Standards Institution, UK.
- EPA. (2005). Toxicological review of n-hexane (CAS no. 110-154-3), In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS). United States Environmental Protection Agency, USA.

บทที่ 5

การพัฒนาสูตรน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชันจากน้ำมันปาล์มตกค้างในกากดินฟอกสี

5.1 บทนำ

ในปัจจุบันเชื้อเพลิงจากปิโตรเลียมกำลังเป็นปัญหาต่อสิ่งแวดล้อม เนื่องจากเป็นพลังงานที่ใช้แล้วหมดไป ก่อให้เกิดมลพิษทางอากาศ อีกทั้งเชื้อเพลิงจากปิโตรเลียมยังมีแนวโน้มว่าจะปรับราคาสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง ดังนั้นจึงได้มีการวิจัยและการพัฒนาเชื้อเพลิงเพื่อนำมาใช้เป็นพลังงานทดแทนเชื้อเพลิงจากปิโตรเลียม และได้มีการนำเอาพืชผลทางการเกษตรมาใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพซึ่งเป็นแหล่งพลังงานที่ยั่งยืนและมีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมน้อย ซึ่งการใช้พลังงานเชื้อเพลิงชีวภาพจากน้ำมันพืชเป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่จะช่วยลดการนำเข้าของพลังงาน อีกทั้งเป็นการสนับสนุนเกษตรกรให้มียอดขายเพิ่มขึ้นโดยการเลือกใช้วัตถุดิบที่มีอยู่ในประเทศนำไปแปรรูปเป็นสินค้าจำหน่ายในประเทศและส่งออก โดยในปัจจุบันได้มีการพัฒนาเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดต่างๆ เพื่อมาใช้ทดแทนเชื้อเพลิงปิโตรเลียมที่กำลังจะหมดไป จากการศึกษาพบว่า ปาล์มน้ำมันนอกจากจะสามารถนำไปผลิตเป็นน้ำมันปาล์มที่ใช้เพื่อการบริโภคแล้วยังมีศักยภาพสำหรับผลิตเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดต่างๆ ได้แก่ น้ำมันไบโอดีเซล (วิทยา, 2558) และน้ำมันไมโครอิมัลชัน (Arpornpong et al., 2014) เป็นต้น ทั้งนี้เนื่องจากน้ำมันปาล์มมีศักยภาพในการผลิตน้ำมันต่อพื้นที่สูงสุดเมื่อเทียบกับพืชน้ำมันชนิดอื่นๆ และน้ำมันปาล์มยังมีต้นทุนในการผลิตต่ำที่สุดอีกด้วย (สำนักนโยบายและแผนพลังงาน กระทรวงพลังงาน, 2561)

จากงานวิจัยของ Arpornpong et al. (2014) ได้ทำการศึกษาวิจัยเรื่องน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชันจากน้ำมันผสมระหว่างน้ำมันปาล์ม-ดีเซล-เอทานอล ผลการศึกษาพบว่า การผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชันจากน้ำมันปาล์มมีขนาดอนุภาคของไมโครอิมัลชันที่มีขนาดที่เท่ากัน มีคุณสมบัติน้ำมันใกล้เคียงกับน้ำมันไบโอดีเซล และเมื่อนำสูตรน้ำมันเดียวกันมาทดสอบกับเครื่องยนต์ดีเซลระบบฉีดตรงที่ไม่มีการปรับเปลี่ยนเครื่องยนต์ (Charoensaeng et al, 2018) พบว่าเครื่องยนต์มีการปล่อยก๊าซไนโตรเจนออกไซด์ อุณหภูมิไอเสียและก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ลดลง ดังนั้นอาจกล่าวได้ว่าน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชันมีศักยภาพพอที่จะสามารถผลิตเป็นเชื้อเพลิงทางเลือกได้ในอนาคต

จากกระบวนการทำน้ำมันปาล์มให้บริสุทธิ์ มีขั้นตอนในการใช้ดินฟอกสี (Bleaching earth) เพื่อฟอกสีน้ำมันปาล์ม (Bleaching) ให้น้ำมันปาล์มที่มีสีคล้ำ สัมเหลือง มีลักษณะใสขึ้น กากดินฟอกสี (Spent bleaching earth, SBE) จึงเป็นกากของเสียที่เกิดขึ้นจากกระบวนการฟอกสีน้ำมันโดยยังคงมีน้ำมันปาล์มตกค้างอยู่ถึง 20 –40 wt.% กากดินฟอกสีเป็นกากของเสียอุตสาหกรรมจึงต้องมีการจัดการตามที่กฎหมายกำหนด ซึ่งค่าดำเนินการในการขนส่งและกำจัดมีค่าใช้จ่ายที่สูง

ดังนั้นงานวิจัยในครั้งนี้จึงสนใจนำกากดินฟอกสีจากกระบวนการผลิตน้ำมันปาล์มให้บริสุทธิ์มาสกัดน้ำมันปาล์มออกด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชันชนิด Winsor Type III โดยมีสารลดแรงตึงผิวชนิดไม่มีประจุเป็นองค์ประกอบหลัก จากนั้นจะนำน้ำมันปาล์มดิบที่สกัดได้ไปพัฒนาเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชันเพื่อลดค่าความหนืดของน้ำมันปาล์มก่อนนำไปใช้กับเครื่องยนต์ดีเซล ทั้งนี้เพื่อก่อให้เกิดการใช้ทรัพยากรธรรมชาติอย่างคุ้มค่าและเกิดประโยชน์สูงสุดเพิ่มมูลค่ากากของเสีย พัฒนาให้

สามารถเป็นพลังงานทดแทนน้ำมันปิโตรเลียม เสริมสร้างความมั่นคงด้านพลังงานของประเทศไทยและลดปัญหาด้านสิ่งแวดล้อมได้อีกด้วย

5.2 การศึกษาวัฏภาคของน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชันจากน้ำมันปาล์มตกค้างจากกากดินฟอกสี

วิธีวิจัย

การศึกษาวัฏภาคของเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชัน จะทำการศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนระหว่างน้ำมันปาล์มสกัดจากกากดินฟอกสี:น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์:น้ำมันดีเซล (อัตราส่วนร้อยละ 50:0:50, 40:10:50, 25:25:50 และ 15:35:50 โดยปริมาตร) ปริมาณเอทานอล (อัตราส่วนร้อยละ 10, 20, 40 และ 60 โดยปริมาตร) อัตราส่วนระหว่างสารลดแรงตึงผิว: สารลดแรงตึงผิวร่วม (อัตราส่วนโดยปริมาตร 1:0, 1:1 และ 1:2) และชนิดของสารลดแรงตึงผิว ได้แก่ Dehydrol LS1TH, Dehydrol LS3TH และ Dehydrol LS5TH ต่อการเกิดการเปลี่ยนแปลงวัฏภาค โดยทำการคัดเลือกน้ำมันไมโครอิมัลชันสูตรที่ใช้สารลดแรงตึงผิวน้อยที่สุด

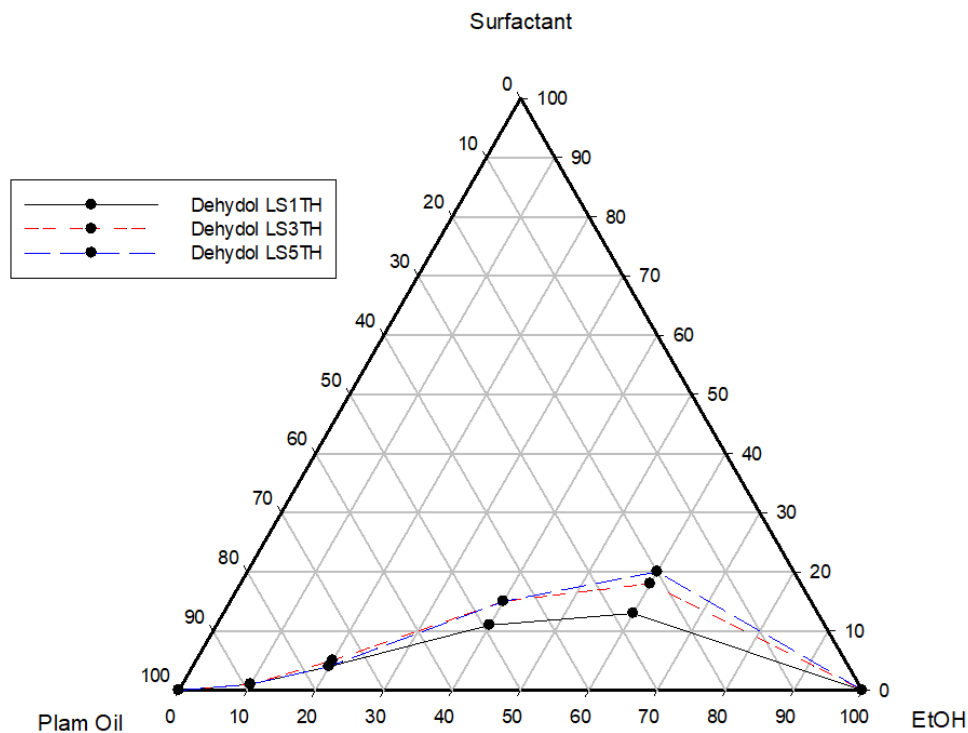
ผลการศึกษาวิจัย

การศึกษานี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาอิทธิพลของชนิดสารลดแรงตึงผิว ปริมาณเอทานอล อัตราส่วนระหว่างสารลดแรงตึงผิว/สารลดแรงตึงผิวร่วม และอัตราส่วนระหว่างน้ำมันปาล์มสกัดจากกากดินฟอกสี:น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์:น้ำมันดีเซล ต่อการเกิดวัฏภาคของน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชัน โดยอัตราส่วนที่เหมาะสมในการเกิดวัฏภาคระหว่างน้ำและน้ำมันคืออัตราส่วนที่ทำให้สารประกอบทั้งสองละลายเป็นเนื้อเดียวกัน และเกิดเป็นระบบไมโครอิมัลชันชนิด Winsor Type II

5.2.1 การศึกษาผลกระทบของชนิดสารลดแรงตึงผิว

รูปที่ 5.1 แสดงแผนภาพสามเหลี่ยมในการเปรียบเทียบอิทธิพลของชนิดสารลดแรงตึงผิวชนิด Dehydrol LS1TH, Dehydrol LS3TH และ Dehydrol LS5TH ต่อการเกิดวัฏภาคของน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชัน ที่มีองค์ประกอบของสารลดแรงตึงผิว (Surfactant) น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ (Palm oil) และเอทานอล (EtOH) ผลการศึกษาพบว่า เมื่อใช้สารลดแรงตึงผิวชนิด Dehydrol LS1TH จะทำให้ระบบต้องการปริมาณสารลดแรงตึงผิวน้อยที่สุดในการละลายเอทานอลในรีเวิร์สไมเซลล์ (Reverse micelle) เพื่อให้เกิดสารละลายเนื้อเดียวกัน (Single-phase Microemulsion) เมื่อเปรียบเทียบกับการใช้สารลดแรงตึงผิวชนิด Dehydrol LS3TH และ Dehydrol LS5TH ซึ่งใช้ปริมาณสารลดแรงตึงผิวที่มากกว่าตามลำดับ เนื่องจากสารลดแรงตึงผิวชนิด Dehydrol LS1TH มีค่าความชอบน้ำต่ำ (Hydrophilic-Lipophilic Balance, HLB ต่ำ) จึงละลายได้ดีกว่าในน้ำมัน ทำให้ใช้ปริมาณสารลดแรงตึงผิวน้อยที่สุดในระบบ เช่น ที่ปริมาณเอทานอล 40 vol.% ใช้ปริมาณสารลดแรงตึงผิวอยู่ที่ 0.4 vol.% ในขณะที่ Dehydrol LS3TH และ Dehydrol LS5TH ใช้ปริมาณสารลดแรงตึงผิวอยู่ที่ 1.5 vol.% ทั้งสองชนิด นอกจากนี้พบว่า ผลการศึกษาวิจัยในครั้งนี้มีความสอดคล้องกับผลงานวิจัยของ บุญญา (2559) ที่ทำการเปรียบเทียบอิทธิพลของสารลดแรงตึงผิวชนิด Dehydrol LS1TH, Dehydrol LS3TH และ Dehydrol LS7TH ต่อการเกิดวัฏภาคระหว่างน้ำมันปาล์มใช้แล้วและเอทานอลเพื่อผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพไมโครอิมัลชันจากน้ำมันปาล์มใช้แล้ว โดยพบว่า สารลดแรงตึงผิวชนิด Dehydrol LS1TH ใช้ปริมาณน้อยที่สุดในระบบเพื่อให้เกิดสารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน (Single phase)

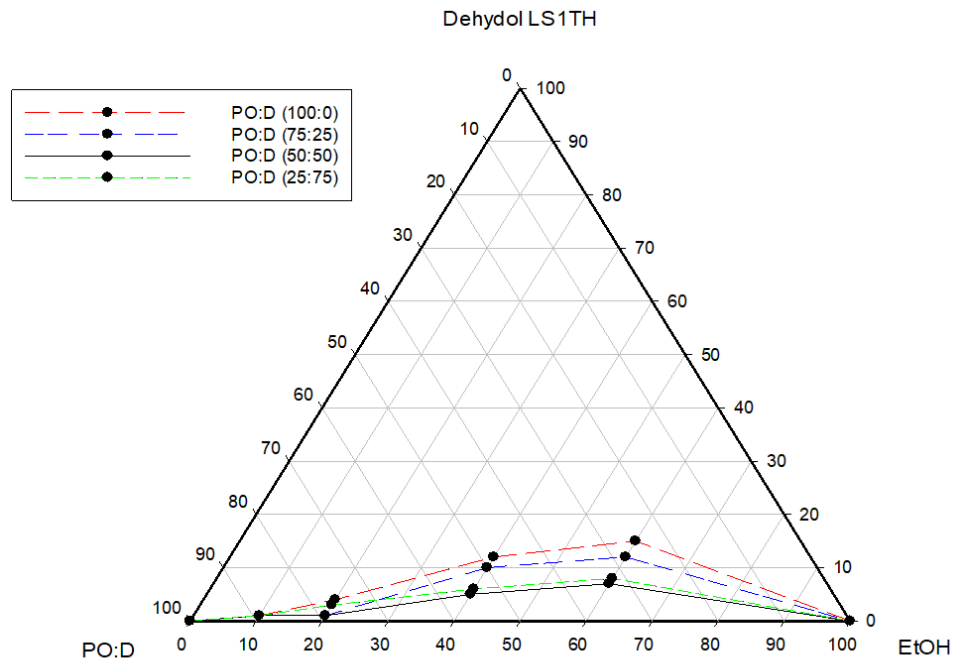
จากการศึกษาอิทธิพลของสารลดแรงตึงผิวชนิด Dehydrol LS1TH, Dehydrol LS3TH และ Dehydrol LS5TH พบว่า สารลดแรงตึงผิวชนิด Dehydrol LS1TH เป็นสารลดแรงตึงผิวที่เหมาะสมต่อการเป็นสารเชื่อมประสานในการผลิตน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชัน เนื่องจากระบบต้องการปริมาณสารลดแรงตึงผิวชนิด Dehydrol LS1TH น้อยที่สุด ทำให้ความต้องการละลายเอทานอลในรีเวิร์สไมเซลล์ของสารลดแรงตึงผิวน้อยลง เนื่องจากมีค่า HLB ที่ต่ำ ($HLB = 3.6$)



รูป 5.1 แผนภาพสามเหลี่ยมแสดงการเปรียบเทียบอิทธิพลของชนิดสารลดแรงตึงผิวต่อการเปลี่ยนวัฏภาค

5.2.2 การศึกษาผลกระทบของอัตราส่วนน้ำมันปาล์ม/น้ำมันดีเซล

รูปที่ 5.2 แสดงแผนภาพสามเหลี่ยมในการเปรียบเทียบอัตราส่วนร้อยละของน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์/น้ำมันดีเซล ที่ 100:0, 75:25, 50:50 และ 25:75 โดยปริมาตร โดยใช้สารลดแรงตึงผิวชนิด Dehydrol LS1TH ในระบบ จากการศึกษพบว่า ที่อัตราส่วนระหว่างน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์/น้ำมันดีเซล ที่อัตราส่วน 50:50 และ 25:75 โดยปริมาตร ระบบมีความต้องการปริมาณของสารลดแรงตึงผิวชนิด Dehydrol LS1TH น้อยที่สุดในระบบ เพื่อที่จะทำให้ระบบเกิดเป็นสารละลายเนื้อเดียวกัน (Single-phase microemulsion) เนื่องจากมีปริมาณน้ำมันปาล์มที่น้อย จึงมีจำนวนอะตอมคาร์บอนโดยรวมที่น้อย (Fatty acid composition) ทำให้ค่าความไม่ชอบน้ำในระบบน้อยลง จึงมีความต้องการปริมาณสารลดแรงตึงผิวในระบบน้อยที่สุด ดังนั้น ในการทดลองนี้จึงได้เลือกอัตราส่วนระหว่างน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์/น้ำมันดีเซล ที่อัตราส่วน 50:50 เนื่องจากใช้ปริมาณน้ำมันดีเซลน้อยกว่าอัตราส่วน 25:75 เพื่อใช้ในการทดลองต่อไป



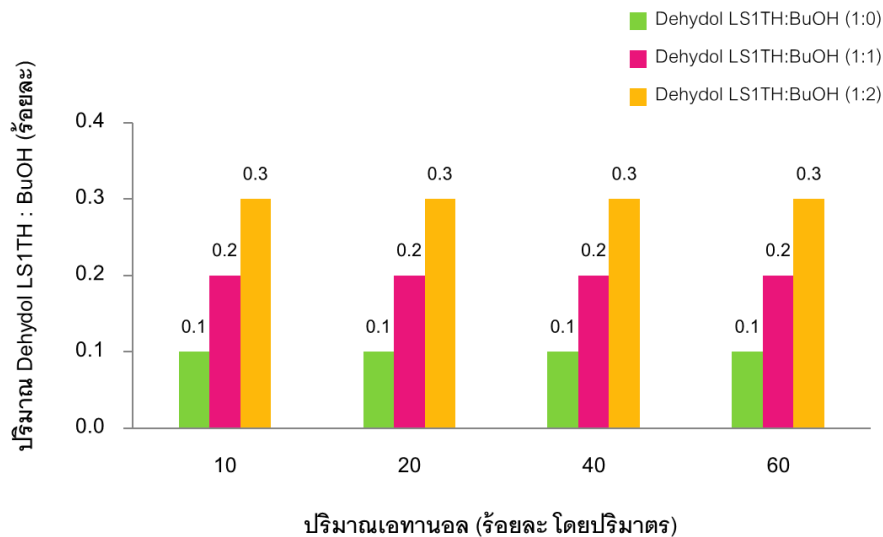
รูป 5.2 แผนภาพสามเหลี่ยมแสดงการเปรียบเทียบอัตราส่วนร้อยละของน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์/น้ำมันดีเซล (PO:D) ที่ 100:0, 75:25, 50:50 และ 25:75 โดยใช้สารลดแรงตึงผิวชนิด Dehydrol LS1TH

5.2.3 การศึกษาผลกระทบของอัตราส่วนระหว่างสารลดแรงตึงผิว/สารลดแรงตึงผิวร่วม

รูปที่ 5.3 แสดงแผนภูมิแท่งในการเปรียบเทียบอัตราส่วนระหว่างสารลดแรงตึงผิวชนิด Dehydrol LS1TH/บิวทานอล (Dehydrol LS1TH:BuOH) ที่อัตราส่วน 1:0, 1:1 และ 1:2 โดยปริมาตร ในน้ำมันผสมระหว่างน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์/ดีเซล ที่อัตราส่วน 50:50 จากการศึกษาพบว่า ที่อัตราส่วนระหว่างสารลดแรงตึงผิว Dehydrol LS1TH/บิวทานอล ที่ 1:0 ระบบมีความต้องการปริมาณสารลดแรงตึงผิวน้อยที่สุด รองลงมาคือ อัตราส่วนระหว่างสารลดแรงตึงผิวชนิด Dehydrol LS1TH/บิวทานอล ที่ 1:1 และ 1:2 ตามลำดับ โดยผลการศึกษาที่มีแนวโน้มในทิศทางเดียวกันเมื่อมีการเพิ่มปริมาณเอทานอลในระบบจาก 10-60 vol.% กล่าวคือ เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของบิวทานอลในองค์ประกอบมากขึ้น จะทำให้ความต้องการปริมาณสารลดแรงตึงผิวในระบบเพิ่มมากขึ้น เนื่องจากบิวทานอลมีจำนวนอะตอมคาร์บอนอยู่ที่ 4 ตัว (นาคยา และ นุชสรา, 2552) ดังนั้นเมื่อในระบบมีจำนวนคาร์บอนเพิ่มสูงขึ้น จะทำให้เพิ่มความไม่ชอบน้ำในระบบเพิ่มมากขึ้น จึงทำให้มีความต้องการปริมาณสารลดแรงตึงผิวเพิ่มขึ้นนั่นเอง

จากการศึกษาผลกระทบของอัตราส่วนระหว่างสารลดแรงตึงผิว/สารลดแรงตึงผิวร่วม พบว่า ที่อัตราส่วนของ Dehydrol LS1TH/บิวทานอล 1:0 โดยปริมาตร ระบบต้องการปริมาณสารลดแรงตึงผิวน้อยที่สุดในระบบ จากผลการทดลองพบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณสารลดแรงตึงผิวในระบบมากขึ้น จะทำให้ความต้องการของสารลดแรงตึงผิวในระบบลดลง ซึ่งผลการทดลองสอดคล้องกับงานวิจัยของบุญญา (2559) ที่ทำการศึกษผลกระทบของอัตราส่วนระหว่างสารลดแรงตึงผิวและสารลดแรงตึงผิวร่วม โดยใช้อัตราส่วนสารลดแรงตึงผิวและสารลดแรงตึงผิวร่วมในอัตราส่วน 1:1, 1:4 และ 1:8 โดยผลการทดลองพบว่า อัตราส่วนระหว่างสารลดแรงตึงผิว Dehydrol LS1TH/บิวทานอล ในอัตราส่วน 1:1 โดยโมล

ระบบมีความต้องการปริมาณสารลดแรงตึงผิวต่ำที่สุด รองลงมาคืออัตราส่วนร้อยละ 1:4 และ 1:8 โดยโมล ตามลำดับ

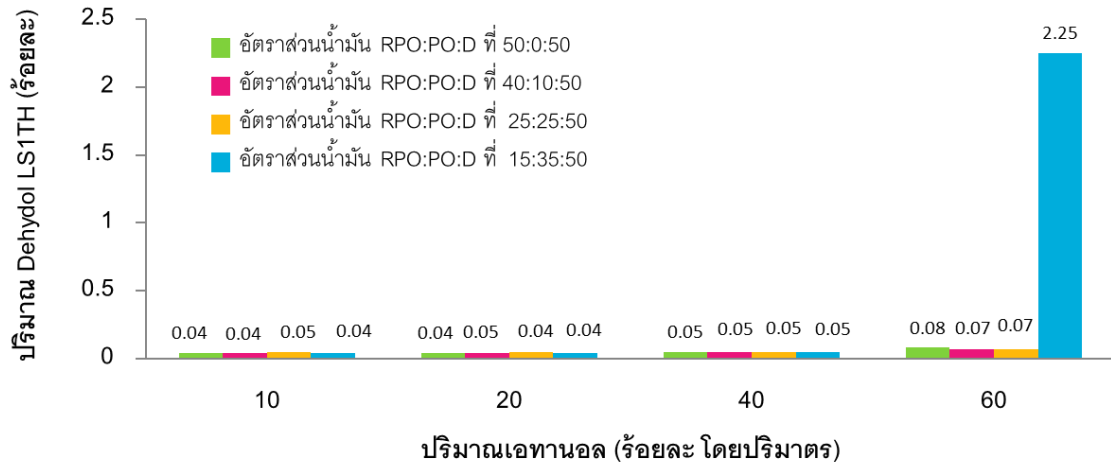


รูป 5.3 แผนภูมิแท่งแสดงการเปรียบเทียบอัตราส่วนระหว่างสารลดแรงตึงผิว Dehydrol LS1TH/บิวทานอล ที่ 1:0, 1:1 และ 1:2

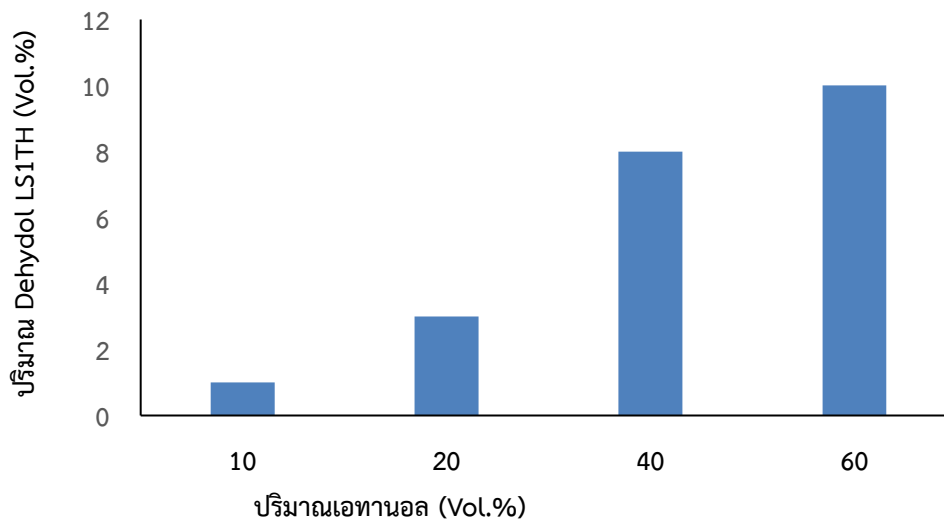
5.2.4 การศึกษาผลกระทบของอัตราส่วนน้ำมันปาล์มสกัดจากกากดินฟอกสี/น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์/น้ำมันดีเซล

รูปที่ 5.4 แสดงแผนภูมิแท่งในการเปรียบเทียบอัตราส่วนร้อยละของน้ำมันปาล์มสกัดจากกากดินฟอกสี/น้ำมันดีเซลบริสุทธิ์/น้ำมันดีเซล ที่อัตราส่วน 50:0:50, 40:10:50, 25:25:50 และ 15:35:50 โดยทำการศึกษาที่อัตราส่วนระหว่างสารลดแรงตึงผิวชนิด Dehydrol LS1TH/บิวทานอล ที่ 1:0 โดยปริมาตร ที่อุณหภูมิ 25°C

จากการศึกษาพบว่า ที่อัตราส่วนน้ำมันปาล์มสกัดจากกากดินฟอกสี/น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์/น้ำมันดีเซล ทั้ง 4 อัตราส่วน ในระบบมีความต้องการปริมาณสารลดแรงตึงผิวชนิด Dehydrol LS1TH ที่น้อยลงไม่แตกต่างกัน โดยอยู่ในช่วง 0.04–0.08 vol.% เนื่องจากการเติมน้ำมันปาล์มที่สกัดจากกากดินฟอกสีเข้าไปในระบบ จะทำให้ความต้องการสารลดแรงตึงผิวลดลงอย่างมีนัยสำคัญ เมื่อเปรียบเทียบกับอัตราส่วนที่ไม่เติมน้ำมันปาล์มสกัดจากกากดินฟอกสี (0:50:50) ซึ่งที่ปริมาณเอทานอล 10, 20, 40 และ 60 vol.% ใช้ปริมาณสารลดแรงตึงผิวที่ 1 3 8 และ 10% ตามลำดับ (รูป 5.4) และเมื่อทำการเพิ่มปริมาณเอทานอลเข้าไปในระบบ จะมีความต้องการปริมาณสารลดแรงตึงผิวที่ไม่แตกต่างกันเช่นกัน



รูป 5.4 การเปรียบเทียบอัตราส่วนร้อยละของน้ำมันปาล์มสกัดจากกากดินฟอกสี/น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์/น้ำมันดีเซล ที่ 50:0:50, 40:10:50, 25:25:50 และ 15:35:50



รูปที่ 5.5 การเปรียบเทียบอัตราส่วนร้อยละของน้ำมันปาล์มสกัดจากกากดินฟอกสี/น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์/น้ำมันดีเซล ที่ 0:50:50

จากผลการศึกษาวิจัยของน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชันจากน้ำมันปาล์มสกัดจากกากดินฟอกสีโดยใช้อัตราส่วนระหว่างสารลดแรงตึงผิวชนิด Dehydrol LS1TH/บิวทานอล ที่ 1:0 ทำให้สามารถได้อัตราส่วนที่เหมาะสมและใช้ปริมาณสารลดแรงตึงผิวต่ำที่สุดในระบบที่ทำให้เกิดสารละลายเป็นเนื้อเดียวกันระหว่างเอทานอล น้ำมันปาล์มสกัดจากกากดินฟอกสี น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์และน้ำมันดีเซล โดยสูตรน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชันที่ผู้วิจัยทำการคัดเลือกแสดงในตาราง 5.1 เพื่อนำไปทดสอบคุณสมบัติของน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพต่อไป

ตารางที่ 5.1 สูตรเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชันที่เตรียมจากน้ำมันปาล์มสกัดจากกากดินฟอกสี

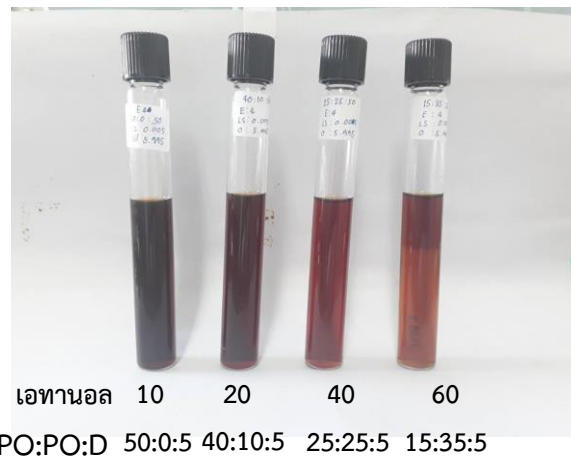
สูตร	องค์ประกอบของสาร (vol.%)		
	สารลดแรงตึงผิว ¹	เอทานอล	น้ำมัน ²
น้ำมันปาล์มสกัด/น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์/น้ำมันดีเซล ที่อัตราส่วน 50:0:50			
สูตร 1	0.04	10	89.96
สูตร 2	0.04	20	79.96
สูตร 3	0.05	40	59.95
สูตร 4	0.08	60	39.92
น้ำมันปาล์มสกัด/น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์/น้ำมันดีเซล ที่อัตราส่วน 40:10:50			
สูตร 5	0.04	10	89.96
สูตร 6	0.04	20	79.96
สูตร 7	0.05	40	59.95
สูตร 8	0.07	60	39.93
น้ำมันปาล์มสกัด/น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์/น้ำมันดีเซล ที่อัตราส่วน 25:25:50			
สูตร 9	0.05	10	89.95
สูตร 10	0.05	20	79.95
สูตร 11	0.05	40	59.95
สูตร 12	0.07	60	39.93

หมายเหตุ ¹ คือ อัตราส่วนระหว่างสารลดแรงตึงผิวชนิด Dehydrol LS1TH/บิวทานอล ที่ 1:0 โดยปริมาตร

² คือ อัตราส่วนระหว่างน้ำมันปาล์มสกัดจากกากดินฟอกสี/น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์/น้ำมันดีเซล

5.3 การวิเคราะห์คุณสมบัติเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชัน

ในการศึกษาครั้งนี้จะทำการศึกษาคูสมบัติของน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชันเบื้องต้น ได้แก่ ค่าความหนืดเชิงจลนศาสตร์ ค่ากรดไขมันอิสระ และค่าความหนาแน่น และนำมาเปรียบเทียบคุณสมบัติของน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพตามมาตรฐานไบโอดีเซล EN 14214 ทั้งนี้ เนื่องจากการศึกษาคูสมบัติของน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพเป็นการประเมินศักยภาพของน้ำมันก่อนจะนำไปใช้จริงกับเครื่องยนต์ดีเซล โดยสูตรน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชันในการทดลองครั้งนี้มาจากสูตรที่คัดเลือกจากตาราง 5.1 โดยลักษณะของน้ำมันชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชันที่มีการผสมน้ำมันปาล์มสกัดจากกากดินฟอกสีจะมีสีน้ำตาลเข้ม จากลักษณะของน้ำมันดังรูปที่ 5.6 หลอดที่มีปริมาณน้ำมันปาล์มสกัดมากกว่า เช่น อัตราส่วน RPO:PO:D ที่ 50:0:50 จะมีสีที่เข้มกว่าอัตราส่วนอื่นๆ เนื่องจากยิ่งเพิ่มปริมาณของน้ำมัน RPO มากก็จะทำให้สีของน้ำมันเข้มขึ้นเช่นกัน

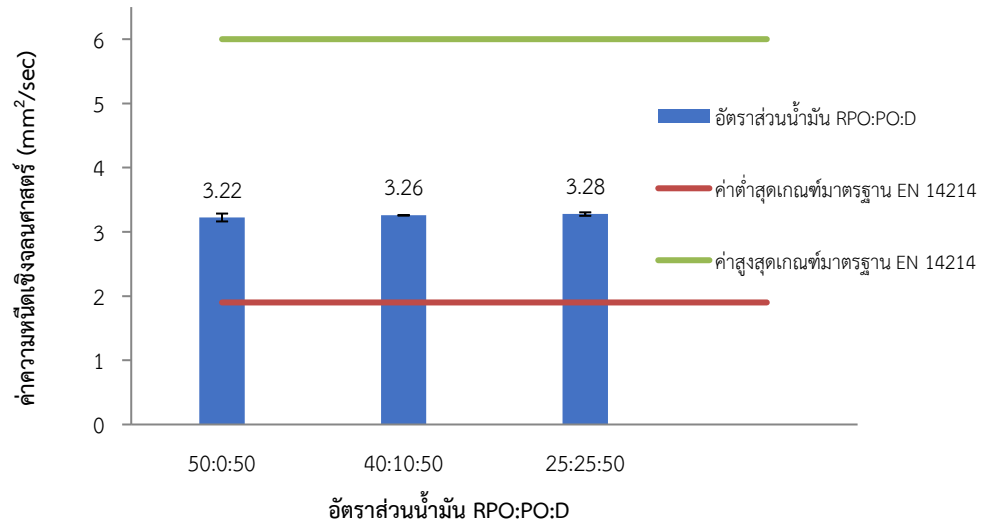


รูปที่ 5.6 ลักษณะของน้ำมันชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชันที่มีการผสมของน้ำมันปาล์มสกัดจากกากดินฟอกสีที่ปริมาณเอทานอล 10 20 40 และ 60 vol.% ตามลำดับ

5.3.1 การวิเคราะห์ค่าความหนืดเชิงจลนศาสตร์ (Kinematic viscosity)

รูป 5.7 แสดงการเปรียบเทียบค่าความหนืดเชิงจลนศาสตร์ของน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชัน โดยทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่องวัดความหนืดชนิด Cannon Fenske viscometer ตามวิธีมาตรฐาน ASTM D445 ที่อุณหภูมิ 40°C โดยทำการศึกษาที่ปริมาณเอทานอล 40 vol.% โดยคัดเลือกจากผลการวัดค่าความหนืดของน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ต่อน้ำมันดีเซลที่อัตราส่วนร้อยละ 50:50 ซึ่งมีค่าความหนืดผ่านเกณฑ์มาตรฐานกว่าอัตราส่วน 75:25 เมื่อนำอัตราส่วนที่ดังกล่าวมาผสมกับน้ำมัน RPO:PO:D ในอัตราส่วน 50:0:50 40:10:50 และ 25:25:50 จากการทดลองพบว่า ที่ปริมาณเอทานอล 40 vol.% น้ำมันมีค่าความหนืดต่ำที่สุด โดยมีค่าอยู่ในช่วง 3.22-3.28 mm²/sec และอยู่ในเกณฑ์มาตรฐานไบโอดีเซล ดังนั้นผู้วิจัยจึงเลือกน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชันสูตรที่ 3, 7 และ 11 ที่มีปริมาณเอทานอล 40 vol.% มาวิเคราะห์ค่าความหนืดเชิงจลนศาสตร์ จากการศึกษพบว่า เมื่อเพิ่มปริมาณน้ำมันปาล์มสกัดจากกากดินฟอกสี (RPO) เข้าไปในระบบ ค่าความหนืดเชิงจลนศาสตร์ของน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชันจะเพิ่มขึ้นประมาณ 0.02-0.04 mm²/sec โดยน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชันที่อัตราส่วนน้ำมันปาล์มสกัดจากกากดินฟอกสี/น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์/น้ำมันดีเซลที่ 50:0:50 (สูตรที่ 3) จะมีค่าความหนืดเชิงจลนศาสตร์ต่ำที่สุด คือ 3.22 mm²/sec

จากการวิเคราะห์ค่าความหนืดเชิงจลนศาสตร์สามารถสรุปได้ว่า สูตรน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชันทั้งสามสูตร ได้แก่ สูตร 3, 7 และ 11 มีค่าความหนืดเชิงจลนศาสตร์ คือ 3.22±0.0613, 3.26 ±0.000 และ 3.28 ±0.0273 mm²/sec ตามลำดับ ซึ่งผ่านเกณฑ์มาตรฐานของน้ำมันไบโอดีเซล EN 14214 (1.9-6.0 mm²/sec)

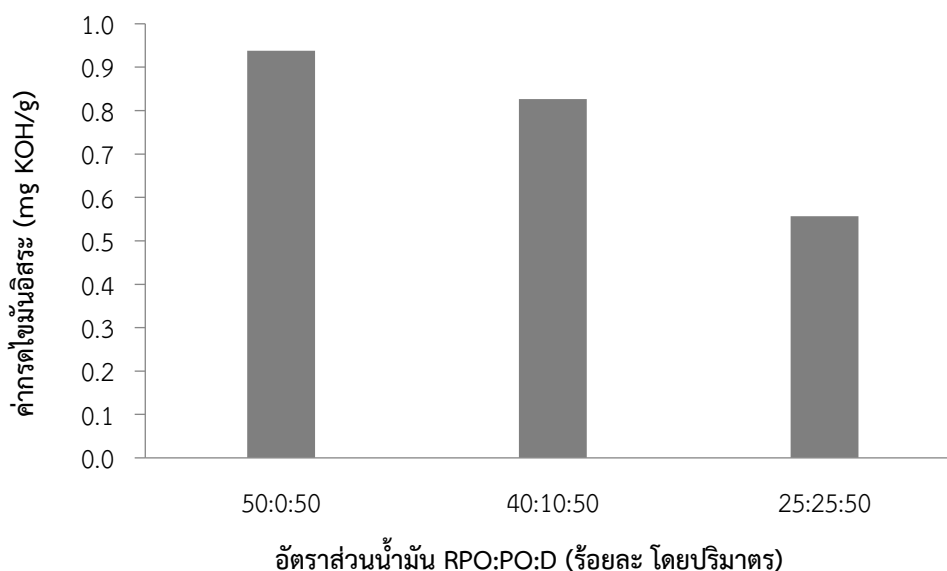


รูป 5.7 การเปรียบเทียบค่าความหนืดเชิงกลศาสตร์ของน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชันที่อุณหภูมิ 40 °C

5.3.2 การวิเคราะห์กรดไขมันอิสระ

รูปที่ 5.8 แสดงการเปรียบเทียบปริมาณกรดไขมันอิสระของน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชัน 3 สูตร คือ สูตรที่มีอัตราส่วนน้ำมันปาล์มสกัดจากกากดินฟอกสี/น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์/น้ำมันดีเซลร้อยละ 50:0:50 (สูตรที่ 3), 40:10:50 (สูตรที่ 7) และ 25:25:50 (สูตรที่ 11) โดยปริมาตร ที่ปริมาณเอทานอลร้อยละ 40 โดยปริมาตร จากการศึกษพบว่า เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของน้ำมันปาล์มสกัดจากกากดินฟอกสีเข้าไปในระบบ (RPO) ค่ากรดไขมันอิสระของน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชันจะเพิ่มขึ้นประมาณ 0.38% โดยสูตรน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชันที่อัตราส่วนน้ำมันปาล์มสกัดจากกากดินฟอกสี/น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์/น้ำมันดีเซลที่ 25:25:50 (สูตรที่ 11) จะมีค่ากรดไขมันอิสระต่ำที่สุด คือ 0.56 mg KOH/g รองลงมาคือสูตรที่มีอัตราส่วนน้ำมัน 40:10:50 (สูตรที่ 7) และ 50:0:50 (สูตรที่ 3) มีค่ากรดไขมันอิสระอยู่ที่ 0.83 และ 0.94 mg KOH/g ตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับน้ำมันอื่นๆ ที่นำมาเปรียบเทียบกับกัน ซึ่งได้แก่ น้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ (PO) น้ำมันปาล์มสกัดจากกากดินฟอกสี (RPO) น้ำมันผสมระหว่างน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ต่อน้ำมันดีเซล (PO:D) ที่อัตราส่วนร้อยละ 50:50 และน้ำมันผสมระหว่างน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ต่อน้ำมันดีเซล (PO:D) ที่ปริมาณเอทานอล 40 vol.% โดยมีค่าความหนืดเชิงกลศาสตร์ที่ 35.87, 42.56, 11.66 และ 3.93 mg KOH/g ตามลำดับ

จากการวิเคราะห์ปริมาณกรดไขมันอิสระสามารถสรุปได้ว่า สูตรน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชันทั้งสามสูตรมีค่าเกินเกณฑ์มาตรฐานของไบโอดีเซลที่กำหนดไว้ที่ 0.5 mg KOH/g ซึ่งอาจเกิดจากการเก็บรักษาน้ำมันปาล์มสกัดจากกากดินฟอกสี อีกทั้งยังอาจเกิดจากตัววัตถุดิบเอง คือ การใช้สารลดแรงตึงผิวกลุ่ม Alcohol ethoxylate และการเติมปริมาณเอทานอล (ความบริสุทธิ์ 95%) ถึง 40% ทำให้มีค่ากรดไขมันอิสระสูง ดังนั้น จึงจำเป็นต้องมีการลดปริมาณกรดไขมันอิสระก่อนจะมาผลิตเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชัน หรือการปรับสัดส่วนองค์ประกอบต่างๆ เช่น การลดปริมาณเอทานอลลง ซึ่งอย่างไรก็ตามควรจะต้องมีการศึกษาเพิ่มเติมในงานวิจัยต่อไป



รูปที่ 5.8 การเปรียบเทียบปริมาณกรดไขมันอิสระของน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชัน

5.4 สรุปผล

จากงานวิจัยในครั้งนี้แสดงให้เห็นถึงความสามารถในการใช้สารลดแรงตึงผิวในการผลิตเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชันจากน้ำมันปาล์มสกัดจากกากดินฟอกสีต่อน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ต่อน้ำมันดีเซล โดยในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาอิทธิพลของชนิดสารลดแรงตึงผิว ปริมาณเอทานอล อัตราส่วนระหว่างสารลดแรงตึงผิวและสารลดแรงตึงผิวรวม และอัตราส่วนน้ำมันปาล์มสกัดจากกากดินฟอกสีต่อน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ต่อน้ำมันดีเซล

จากการศึกษาอิทธิพลของสารลดแรงตึงผิวต่อการเปลี่ยนแปลงวิฤภาคไมโครอิมัลชันระหว่างเอทานอลกับน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ โดยทำการเปรียบเทียบสารลดแรงตึงผิวกลุ่ม alcohol ethoxylate ทั้ง 3 ชนิด ได้แก่ Dehydrol LS1TH Dehydrol LS3TH และ Dehydrol LS5TH ผลการทดลองพบว่า สารลดแรงตึงผิวชนิด Dehydrol LS1TH ใช้ปริมาณสารลดแรงตึงผิวน้อยที่สุดในระบบในการละลายเอทานอลกับน้ำมันปาล์มให้เป็นสารเนื้อเดียวกัน เนื่องจาก Dehydrol LS1TH มีค่า HLB ที่ต่ำที่สุด (ค่าความชอบน้ำต่ำ) เมื่อเทียบกับสารลดแรงตึงผิวอีกสองชนิด โดย Dehydrol LS1TH มีค่า HLB อยู่ที่ 3.6 ส่วน Dehydrol LS3TH และ Dehydrol LS5TH มีค่า HLB อยู่ที่ 7.9 และ 10.1 ตามลำดับ เมื่อสารลดแรงตึงผิวมีค่า HLB ต่ำ จึงทำให้มีความสามารถในการละลายน้ำมันได้ดียิ่งขึ้น ดังนั้น Dehydrol LS1TH จึงเป็นสารลดแรงตึงผิวที่เหมาะสมที่สุดในการใช้เป็นตัวเชื่อมประสาน เพื่อนำไปผลิตเป็นเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชัน

จากการศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วนโดยปริมาตรระหว่างน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ต่อน้ำมันดีเซล โดยใช้ Dehydrol LS1TH เป็นตัวประสาน ที่ 100:0 75:25 50:50 และ 25:75 ผลการศึกษาพบว่า อัตราส่วนน้ำมันปาล์มต่อน้ำมันดีเซล ที่ 50:50 และ 25:75 มีความต้องการสารลดแรงตึงผิวชนิด Dehydrol LS1TH น้อยที่สุดเพื่อทำให้สารละลายเป็นเนื้อเดียวกัน เนื่องจากมีปริมาณน้ำมันปาล์มที่น้อย จึงทำให้ค่าความมีขั้วและไม่มีขั้วเหมาะสมกันในระบบ จากการศึกษาในครั้งนี้ จึงเลือกใช้อัตราส่วนน้ำมันที่ 50:50 ในการทดลองขั้นต่อไป เนื่องจากใช้ปริมาณน้ำมันดีเซลที่น้อยกว่าอัตราส่วน 25:75

เมื่อศึกษาอิทธิพลของสารลดแรงตึงผิวต่อสารลดแรงตึงผิวร่วมต่อการเปลี่ยนแปลงวิฤภาคไมโครอิมัลชันระหว่างเอทานอลกับน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ โดยใช้สารลดแรงตึงผิวชนิด Dehydrol LS1TH และสารลดแรงตึงผิวร่วมคือบิวทานอล ที่ 3 อัตราส่วน ได้แก่ 1:0, 1:1 และ 1:2 ผลการศึกษาพบว่า อัตราส่วนสารลดแรงตึงผิวต่อสารลดแรงตึงผิวร่วมที่ 1:0 ระบบมีความต้องการสารลดแรงตึงผิวน้อยที่สุด รองลงมาคือ อัตราส่วน 1:1 และ 1:2 ตามลำดับ กล่าวคือ เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของบิวทานอลในส่วนประกอบมากขึ้น จะทำให้ความต้องการสารลดแรงตึงผิวในระบบเพิ่มมากขึ้น

จากการศึกษาผลกระทบของอัตราส่วนน้ำมันปาล์มสกัดจากกากดินฟอกสีต่อน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ต่อน้ำมันดีเซล (RPO:PO:D) ที่อัตราส่วนโดยปริมาตร ได้แก่ 50:0:50, 40:10:50, 25:25:50 และ 15:35:50 โดยใช้สารลดแรงตึงผิวชนิด Dehydrol LS1TH ที่อุณหภูมิ 25 °C พบว่า อัตราส่วนน้ำมันปาล์มสกัดจากกากดินฟอกสีต่อน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ต่อน้ำมันดีเซล ทั้ง 4 อัตราส่วน ระบบมีความต้องการปริมาณสารลดแรงตึงผิวชนิด Dehydrol LS1TH ที่น้อยไม่แตกต่างกัน โดยอัตราส่วนน้ำมัน RPO:PO:D ที่ 50:0:50 และปริมาณเอทานอลร้อยละ 10, 20, 40 และ 60 โดยปริมาตร ใช้ปริมาณ Dehydrol LS1TH ที่ร้อยละ 0.04, 0.04, 0.05 และ 0.08 โดยปริมาตร ตามลำดับ ที่อัตราส่วน 40:10:50 ใช้ปริมาณ Dehydrol LS1TH ร้อยละ 0.04, 0.05, 0.05 และ 0.07 โดยปริมาตร ตามลำดับ ที่อัตราส่วน 25:25:50 ใช้ปริมาณ Dehydrol LS1TH ร้อยละ 0.05, 0.04, 0.05 และ 0.07 โดยปริมาตร ตามลำดับ และที่อัตราส่วน 15:35:50 ใช้ปริมาณ Dehydrol LS1TH ร้อยละ 0.04, 0.04, 0.05 และ 2.25 โดยปริมาตร ตามลำดับ และผลจากการเติมน้ำมันปาล์มที่สกัดจากกากดินฟอกสีเข้าไปในระบบ (RPO) จะทำให้ความต้องการสารลดแรงตึงผิวลดลงอย่างมีนัยสำคัญ เมื่อเปรียบเทียบกับอัตราส่วนที่ไม่เติมน้ำมันปาล์มสกัดจากกากดินฟอกสีที่อัตราส่วน 0:50:50 ที่มีปริมาณเอทานอลร้อยละ 10, 20, 40 และ 60 ใช้ปริมาณสารลดแรงตึงผิวร้อยละ 1, 3, 6 และ 10 ตามลำดับ

จากสูตรเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชันทั้ง 3 สูตร ได้แก่สูตรน้ำมัน RPO:PO:D ที่ 50:0:50, 40:10:50 และ 25:25:50 ที่ปริมาณเอทานอลร้อยละ 10, 20 และ 40 โดยปริมาตร ที่ได้คัดเลือกมาจะนำไปวิเคราะห์คุณสมบัติเบื้องต้นของเชื้อเพลิงชีวภาพและเทียบกับค่ามาตรฐานของไบโอดีเซล (EN 14214) โดยทำการวิเคราะห์ค่าความหนืดเชิงจลนศาสตร์ โดยทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือวัดความหนืดชนิด Canon-fenske viscometer ที่อุณหภูมิ 40 °C (ASTM D445) วิเคราะห์ค่ากรดไขมันอิสระ (ASTM 664) โดยวิธีการไทเทรต (Titration method) ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.1 นอร์มัล และค่าความหนาแน่น โดยวิธีการชั่งน้ำหนักด้วยเครื่องชั่งทศนิยม 4 ตำแหน่ง จากการวิเคราะห์ค่าความหนืดเชิงจลนศาสตร์พบว่า น้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชันที่มีอัตราส่วนผสมของเอทานอลร้อยละ 40 โดยปริมาตร มีค่าความหนืดเชิงจลนศาสตร์ที่ต่ำที่สุดและอยู่ในเกณฑ์มาตรฐานไบโอดีเซล EN14214 และที่อัตราส่วนน้ำมันปาล์มสกัดจากกากดินฟอกสีต่อน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ต่อน้ำมันดีเซลระหว่างที่ 50:0:50, 40:10:50 และ 25:25:50 มีค่าความหนืดต่ำที่สุด โดยมีค่าอยู่ที่ 3.22, 3.26 และ 3.28 mm²/sec ตามลำดับ ซึ่งทั้ง 3 สูตรอยู่ในค่ามาตรฐานของไบโอดีเซล EN 14214 ซึ่งกำหนดไว้ระหว่าง 1.9-6.0 mm²/sec

ผลการวิเคราะห์ค่ากรดไขมันอิสระของน้ำมันปาล์มสกัดจากกากดินฟอกสีต่อน้ำมันปาล์มบริสุทธิ์ต่อน้ำมันดีเซล (RPO:PO:D) ที่อัตราส่วน 50:0:50 40:10:50 และ 25:25:50 ที่ปริมาณเอทานอลร้อยละ 40 โดยปริมาตร พบว่า เมื่อเพิ่มอัตราส่วนของน้ำมันปาล์มสกัดจากกากดินฟอกสีในระบบ ค่ากรดไขมันอิสระของน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชันจะเพิ่มขึ้นประมาณร้อยละ 0.38 โดยที่อัตราส่วนน้ำมันที่ 25:25:50 เชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชันมีค่ากรดไขมันอิสระต่ำที่สุด คือ 0.56

mg KOH/g รองลงมาคืออัตราส่วนน้ำมันที่ 40:10:50 และ 50:0:50 มีค่ากรดไขมันอิสระอยู่ที่ 0.83 และ 0.94 mg KOH/g ตามลำดับ จากการวิเคราะห์ปริมาณกรดไขมันอิสระสามารถสรุปได้ว่า สูตรน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชันทั้งสามสูตรเกินเกณฑ์มาตรฐานของไบโอดีเซลที่กำหนดไว้ที่ 0.5 mg KOH/g ซึ่งอาจเกิดจากการเก็บรักษาน้ำมันปาล์มสกัดจากกากดินฟอกสี ทำให้มีค่ากรดไขมันอิสระสูง ดังนั้น จึงจำเป็นต้องมีการลดปริมาณกรดไขมันอิสระก่อนจะมาผลิตเป็นน้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชัน เพื่อไม่ให้เกิดการกัดกร่อนเครื่องยนต์เมื่อนำไปใช้

จากผลการศึกษาวิจัยในครั้งนี้สามารถสรุปได้ว่า น้ำมันเชื้อเพลิงชีวภาพชนิดไมโครอิมัลชันที่ได้ทำการคัดเลือกทั้ง 3 สูตร เป็นสูตรที่ดีที่สุดในการนำไปพัฒนาเป็นเชื้อเพลิงทดแทนต่อไป โดยสูตรน้ำมัน RPO:PO:D ที่อัตราส่วน 50:0:50 จะมีค่าความหนืดเชิงจลนศาสตร์ต่ำที่สุด แต่จะมีค่ากรดไขมันอิสระมากที่สุด เมื่อเทียบกับสูตรอื่น ในขณะที่สูตรน้ำมัน RPO:PO:D ที่อัตราส่วน 25:25:50 จะมีค่าความหนืดสูงที่สุดเมื่อเทียบกับอัตราส่วนอื่นแต่จะมีค่ากรดไขมันอิสระต่ำที่สุด

บทที่ 6

การทดสอบการงอก (Seed germination) และความยาวรากของพืช (Root elongation) บนกากดินฟอกสีที่ผ่านการบำบัดด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชัน

กฤษฎา ภาณุมนต์วาที¹ อัมพิกา เจริญแสง² และ นวลกมล อารณพงษ์¹¹คณะเกษตรศาสตร์ ทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยนเรศวร จังหวัดพิษณุโลก²วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กรุงเทพมหานคร

6.1 การเตรียมและคุณสมบัติเบื้องต้นของกากดินฟอก

6.2 การทดสอบความเป็นพิษต่อการงอกของพืช

บทนำ

ดินฟอกสีที่ถูกใช้งานแล้วหรือกากดินฟอกสี (Spent bleaching earth, SBE) เป็นกากอุตสาหกรรมที่เกิดขึ้นจากกระบวนการฟอกสีน้ำมันพืช (รหัสของเสีย 02 03 99 HM) ที่ต้องมีการจัดการตามที่กฎหมายกำหนด (DIW, 2551) แต่อย่างไรก็ตาม กากดินฟอกสียังคงมีน้ำมันพืชตกค้างอยู่ประมาณ 20-40% โดยน้ำหนัก (Loh et al., 2013) ทั้งนี้ น้ำมันพืชดิบที่ตกค้างอยู่ในกากดินฟอกสีสามารถสกัดออกมาใช้ประโยชน์ได้โดยการใช้สารสกัดเฮกเซนซึ่งเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพสูง มีการใช้งานที่สะดวกและรวดเร็ว แต่อย่างไรก็ตามสารสกัดเฮกเซนเป็นสารที่จัดอยู่ในกลุ่มสารเคมีอันตราย เป็นพิษต่อระบบประสาท มีคุณสมบัติที่ระเหยง่าย ไวไฟ (EPA, 2005) จึงเป็นการจัดการที่ไม่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อม อีกทั้งยังขัดต่อนโยบายของกระทรวงอุตสาหกรรมที่ส่งเสริมให้ภาคอุตสาหกรรมมีการใช้ประโยชน์จากกากของเสีย ลดการเกิดของเสียจากการกระบวนการผลิต และใช้ทรัพยากรธรรมชาติอย่างมีประสิทธิภาพสูงสุดตามหลักการ 3Rs (Reuse, reduce and recycle) (IWMB, 2555) ซึ่งจากแนวคิดนี้หากสามารถใช้ผลิตภัณฑ์ที่สามารถสกัดน้ำมันพืชที่ตกค้างในกากดินฟอกสีได้อย่างมีประสิทธิภาพ โดยไม่ส่งผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม มีความเป็นพิษต่ำ และก่อให้เกิดการใช้ประโยชน์อีกครั้งจากกากดินฟอกสี จึงเป็นวิธีการที่น่าสนใจ

เทคนิคไมโครอิมัลชัน (Microemulsion technique) เป็นระบบการผสมของเหลวสองวัฏภาคที่ไม่สามารถรวมเป็นเนื้อเดียวกันได้ เช่น น้ำกับน้ำมัน โดยอาศัยสารลดแรงตึงผิวเป็นตัวทำให้เกิดอิมัลชัน (Emulsifier) และเป็นวิธีการสกัดน้ำมันออกจากของแข็งที่ค่อนข้างมีประสิทธิภาพ มีต้นทุนถูกกว่าเมื่อเปรียบเทียบกับวิธีทางเลือกอื่นๆ และมีความเป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมมากกว่าการใช้สารสกัดเฮกเซน จากการศึกษาวิจัยของ Arpornpong et al. (2018) พบว่าการใช้สารลดแรงตึงผิวชนิด Fatty alcohol ethoxylate (เช่น Dehydol) ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิวที่ผลิตในประเทศไทย และผลิตจากวัตถุดิบธรรมชาติ มีประสิทธิภาพในการชะล้างน้ำมันรำข้าวดิบออกจากกากดินฟอกสี 71.4% โดยใช้สารลดแรงตึงผิวชนิด Dehydol LS3 TH ความเข้มข้น 15 vol.% ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ความเข้มข้น 15 wt.%

ดังนั้นเทคนิคไมโครอิมัลชันจึงมีประสิทธิภาพในการชะล้างน้ำมันพืชดิบออกจากกากดินฟอกสีซึ่งทำให้ได้ผลผลิตเป็นน้ำมันพืชดิบที่สกัดได้ (Extracted crude vegetable oil) และกากดินฟอกสีที่

ผ่านการชะล้าง (Treated SBE) ทั้งนี้ น้ำมันที่สกัดได้อาจนำกลับเข้าสู่กระบวนการผลิตหรือการนำไปใช้ประโยชน์อื่นๆ อาทิ การทำเป็นน้ำมันไบโอดีเซล การใช้ในอุตสาหกรรมเครื่องสำอาง หรือเป็นวัสดุปรับปรุงดิน เป็นต้น สำหรับการนำกากดินฟอกสีไปใช้เป็นวัสดุปรับปรุงดินได้มีการศึกษาโดย Loh et al. (2013) พบว่าการใช้กากดินฟอกสีหมักร่วมกับมูลไก่และเศษทะลายปาล์ม ผสมกับดินตามธรรมชาติ ในสัดส่วน 50 ต่อ 50 ส่งผลให้ได้วัสดุปรับปรุงดินที่มีประสิทธิภาพในการอุ้มน้ำสูงขึ้น และมีค่าการแลกเปลี่ยนประจุบวกของดิน (Cation exchange capacity, CEC) ที่เพิ่มสูงขึ้น ซึ่งส่งผลต่อการเพิ่มขึ้นของมวลชีวภาพของพืชทดลองอย่างมีนัยสำคัญ เนื่องจากกากดินฟอกสีเป็นแร่มอนต์มอริลโลไนท์ (Montmorillonite) จัดอยู่ในกลุ่มดินสเม็คไทต์ (Smectite) มีคุณสมบัติที่สามารถอุ้มน้ำได้สูง สามารถยึดจับอินทรีย์ต่างๆ ได้เป็นอย่างดี (Nutting, 1933)

การใช้กากดินฟอกสีที่ผ่านการชะล้างก่อนแล้วโดยไม่ผ่านกระบวนการหมัก อาจส่งผลดีต่อการป้องกันการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจก (GHGs) จากกระบวนการ อีกทั้งยังลดโอกาสการปนเปื้อนน้ำมันพืชที่ตกค้างในกากดินฟอกสีเข้าสู่สิ่งแวดล้อม ซึ่งอาจยังคงประสิทธิภาพในการอุ้มน้ำและค่าการแลกเปลี่ยนประจุบวกของดินอยู่ เนื่องมาจากทั้งสองคุณสมบัติเป็นคุณสมบัติของดินฟอกสีอยู่แล้ว ดังนั้น การศึกษานี้จึงมุ่งเน้นไปที่การศึกษาการใช้ประโยชน์กากดินฟอกที่ผ่านการชะล้างด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชันเพื่อใช้เป็นวัสดุปรับปรุงดินหรือวัสดุช่วยอุ้มน้ำในดิน โดยศึกษาคุณสมบัติเบื้องต้นของกากดินฟอกสี และทดสอบความเป็นพิษต่อพืชที่ทดลองปลูกบนกากดินฟอกสีที่ผ่านการชะล้างแล้วอันได้แก่ การงอกของรากพืช (Seed germination) และความยาวของรากพืช (Root elongation)

วิธีการทดลอง

6.1 การเตรียม และคุณสมบัติเบื้องต้นของกากดินฟอก

วิธีวิจัย

ดินฟอกสีที่ผ่านการใช้งานแล้ว หรือกากดินฟอกสี (SBE) จะถูกชะล้างด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชันโดยใช้สารลดแรงตึงผิวชนิด Fatty alcohol ethoxylate ได้แก่ Dehydol LS7 TH ความเข้มข้น 4 vol.% ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) ความเข้มข้น 15 wt.% เป็นสารสกัดไมโครอิมัลชัน โดยสารลดแรงตึงผิว Dehydol LS7 TH ได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัท ไทยอิตอกซีเลต จำกัด และดินฟอกสีที่ผ่านการใช้งานแล้ว ได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัท น้ำมันรำข้าวสุรินทร์ จำกัด โดยในการนำไปใช้เป็นวัสดุปลูก จะประกอบไปด้วยดินฟอกสีทั้ง 4 ชนิด ได้แก่ ดินฟอกสีใหม่ (Virgin bleaching earth, VBE) กากดินฟอกสี (SBE) กากดินฟอกสีที่ผ่านการล้างด้วยสารสกัดเฮกเซน (SBEh) และกากดินฟอกสีที่ผ่านการล้างด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชัน (SBEe) โดยใช้ดินทรายเป็นดินควบคุม

คุณสมบัติเบื้องต้นของดินฟอกสีทั้ง 4 ชนิด ที่ทำการศึกษาประกอบได้ด้วย ปริมาณน้ำมันในตัวอย่าง (Residue oil) (EPA, 1996a) ความสามารถในการอุ้มน้ำ (Water holding capacity, WHC) (ASTM, 2002) ความเป็นกรดเป็นด่าง (pH) ปริมาณธาตุอาหารหลักของพืช (NPK) ปริมาณอินทรีย์คาร์บอน (Organic carbon, OC) ความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุบวก (Cation exchange capacity, CEC) และการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 25°C (Electrical conductivity at 25°C, EC₂₅) (LDD, 2553)

ผลการศึกษาวิจัย

ตารางที่ 6.1 แสดงคุณสมบัติของวัสดุปลูกที่ใช้ในการศึกษา ผลการศึกษาพบว่า ดินฟอกสีที่ผ่านการใช้งาน (SBE) หรือกากดินฟอกสีมีปริมาณน้ำมันรำข้าวตกค้างเฉลี่ย 20.80 wt.% เมื่อนำกากดินฟอก

สีไปชะล้างด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชัน (SBEe) พบว่ามีปริมาณน้ำมันตกค้าง 4.73 wt.% โดยดินตัวอย่างทั้ง 4 ชนิด อันประกอบไปด้วย ดินฟอกสีใหม่ (VBE) กากดินฟอกสีที่ผ่านการใช้งาน (SBE) กากดินฟอกสีผ่านกระบวนการชะล้างด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชัน (SBEe) และกากดินฟอกสีที่ผ่านกระบวนการล้างด้วยสารสกัดเฮกเซน (SBEh) มีค่าพีเอช (pH) อยู่ที่ 5.69 3.67 5.29 และ 4.52 ตามลำดับ ทั้งนี้ดินฟอกสีที่นำมาใช้มีความเป็นกรดมากเนื่องมาจากในกระบวนการผลิตจะมีการใช้กรดชะล้างเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการยัดจับวัสดุต่างๆ สำหรับค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 25°C พบว่า ดินฟอกสีที่ยังไม่ผ่านการใช้งานมีค่าการนำไฟฟ้าที่ 1.75 mS/cm ซึ่งจัดอยู่ในเกณฑ์ไม่มีความเค็ม (LDD, 2553) กากดินฟอกสีที่ผ่านการใช้งาน กากดินฟอกสีผ่านกระบวนการล้างด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชัน และกากดินฟอกสีที่ผ่านกระบวนการล้างด้วยสารสกัดเฮกเซน มีค่าการนำไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 25°C เท่ากับ 2.39 2.07 และ 1.94 mS/cm ตามลำดับ ซึ่งจัดอยู่ในเกณฑ์ความเค็มต่ำ (LDD, 2553)

ดินฟอกสีใหม่จัดเป็นดินที่มีธาตุอาหารต่ำ มีปริมาณไนโตรเจน ฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ต่อพืช และโพแทสเซียม ร้อยละ 0.43, 0.05 และ 0.0021 ตามลำดับ ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับกากดินฟอกสีแล้วพบว่า กากดินฟอกสีจะมีธาตุอาหารที่สูงกว่าเนื่องมาจากการดูดซับสารต่างๆที่อยู่ในน้ำมันรำข้าวดิบในกระบวนการฟอกสีน้ำมัน โดยพบปริมาณไนโตรเจนและฟอสฟอรัสที่เป็นประโยชน์ต่อพืช 0.60% และ 2.48% ตามลำดับ ภายหลังการล้างกากดินฟอกสี อาจทำให้ธาตุอาหารบางส่วนละลายหายไปบ้าง แต่สำหรับกระบวนการล้างด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชัน พบว่ามีปริมาณไนโตรเจนที่สูงขึ้นเล็กน้อย โดยตรวจพบปริมาณไนโตรเจน 0.97% ซึ่งอาจเกิดจากการดูดซับจากสารลดแรงตึงผิว เนื่องจากในกระบวนการผลิตเอทิลีนออกไซด์ (ethylene oxide: EO) ที่เป็นองค์ประกอบหนึ่งของสารลดแรงตึงผิว ต้องมีการใช้ก๊าซไนโตรเจนแรงดันสูงในกระบวนการ (Gustin, 2000)

เมื่อทำการวิเคราะห์อัตราส่วนระหว่างคาร์บอนต่อไนโตรเจน (C/N ratio) พบว่า กากดินฟอกสีที่ยังไม่ผ่านการล้างและที่ผ่านกระบวนการล้างด้วยสารสกัดเฮกเซน มีอัตราส่วนระหว่างคาร์บอนต่อไนโตรเจนที่สูงกว่าวัสดุปลูกชนิดอื่นๆ เนื่องมาจากสารที่มีคาร์บอนเป็นองค์ประกอบ (น้ำมันรำข้าว) ยังคงตกค้างอยู่ในตัวอย่าง ส่งผลให้ได้ค่าปริมาณคาร์บอนที่สูง ซึ่งเมื่อเทียบกับกากดินฟอกสีผ่านกระบวนการล้างด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชัน ที่มีอัตราส่วนคาร์บอนต่อไนโตรเจนที่ลดต่ำลงจากดินฟอกสีที่ยังไม่ผ่านการใช้งานเนื่องมาจากปริมาณไนโตรเจนที่เพิ่มสูงขึ้น

นอกจากนั้น คุณสมบัติในการอุ้มน้ำและความสามารถในการดูดซับธาตุอาหารพืชที่เป็นอออนบวกของวัสดุปลูก ซึ่งเป็นคุณสมบัติสำคัญที่เป็นประโยชน์ต่อการนำไปเป็นวัสดุปรับปรุงดิน ผลการศึกษาพบว่า ดินฟอกสีใหม่มีประสิทธิภาพในการอุ้มน้ำ (WHC) สูงถึง 145.4% และกากดินฟอกสีผ่านกระบวนการล้างด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชัน 115% นอกจากนี้วัสดุปลูกทั้งสองชนิดนี้ยังมีความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุบวก (CEC) สูงถึง 134 และ 129 cmol_c/kg. ตามลำดับ โดยทั้งสองไม่มีความแตกต่างทางสถิติ และสูงกว่าเกณฑ์สูงมากของกรมพัฒนาที่ดิน ที่กำหนดให้มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุบวก เกณฑ์สูงมากตั้งแต่ 40 cmol_c/kg. ขึ้นไป (LLD., 2553)

ตาราง 6.1 คุณลักษณะของวัสดุปลูก

Treatment	Residue oil (% wt.)	pH	Total N (%)	Available P (%)	Available K (%)	C/N ratio	WHC (%)	CEC (cmol _c /kg)	EC ₂₅ (mS/cm)
SBE	20.80	4.46-4.56 ^c	0.60 ^b	2.48 ^a	0.0021 ^a	5.37 ^b	61.1 ^d	27.33 ^c	2.39 ^a
SBEh	-	5.27-5.31 ^b	0.43 ^b	1.06 ^b	0.0016 ^b	8.30 ^a	84.7 ^c	62.67 ^b	1.94 ^c
SBEe	4.73	5.68-5.70 ^a	0.97 ^a	0.58 ^c	0.0016 ^b	2.36 ^c	115.0 ^b	129.33 ^a	2.07 ^b
VBE	-	3.66-3.69 ^d	0.43 ^b	0.05 ^d	0.0021 ^a	2.84 ^b	145.4 ^a	134.00 ^a	1.75 ^d

The different letters within the columns show the statistically significant ($p < 0.05$) using One-way ANOVA.

6.2 การทดสอบความเป็นพิษต่อการงอกของพืช

วิธีวิจัย

การทดสอบความเป็นพิษของกากดินฟอกสีที่ผ่านการชะล้างด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชันต่อการงอกของรากพืช (Seed germination) และความยาวของราก (Root elongation) จะใช้ถั่วเขียว (*Vigna radiata* (L.) Wilczek) และถั่วเหลือง (*Glycine max* (L.) Merr.) เป็นพืชทดลอง โดยทำทดลองตามวิธีมาตรฐาน OPPTS 850.4200 Seed Germination/Root Elongation Toxicity Test ตามมาตรฐาน USEPA (EPA, 1996b) และทำการออกแบบการทดลองแบบสุ่มสมบูรณ์ภายในบล็อก (Randomized complete block design, RCBD)

ทำการปลูกถั่วเขียวและถั่วเหลืองที่ผ่านการแช่น้ำ 8 hr ในจานเพาะเชื้อขนาด 100 mm ที่ถูกล้างด้วย 7.5N HNO₃ ก่อนการใช้งาน ปรับความชื้นดินที่ใช้ทดสอบให้อยู่ที่ 80% และเติมดินลงจานเพาะเชื้อปริมาณ 60 g ดินที่ใช้ทดสอบประกอบไปด้วย ดินทราย (Control) ดินฟอกสีที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน (VBE) กากดินฟอกสี (SBE) กากดินฟอกสีที่ผ่านการล้างด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชัน (SBEe) และกากดินฟอกสีที่ผ่านการล้างด้วยสารสกัดเฮกเซน (SBEh) ทำการทดลองทั้งหมดจำนวน 5 ซ้ำ ใช้ระยะเวลาในการทดลองทั้ง 3 days ระหว่างการทดลองทำการควบคุมอุณหภูมิที่ 25±2 °C ด้วยตู้ควบคุมอุณหภูมิ (Incubator) ในสภาวะไม่มีแสง ทำการควบคุมความชื้นดินให้อยู่ที่ 80% ตลอดระยะเวลาการทดลอง

ภายหลังจาก 3 days การศึกษาการงอกของรากพืช จะยอมรับว่าเมล็ดเกิดการงอก ในกรณีที่มีความยาวรากยาวเกิน 2 hr ขึ้นไป โดยทำการวัดความยาวตั้งแต่ปลายรากจนถึงโคนของเมล็ด ซึ่งอาจรวมถึงส่วนของลำต้นในอนาคต ส่วนการศึกษาความยาวของรากพืช (Root elongation) จะทำการวัดความยาวตั้งแต่ปลายรากจนถึงโคนของเมล็ด ซึ่งอาจรวมถึงส่วนของลำต้นในอนาคต ของพืชทุกเมล็ดรวมไปถึงกรณีที่ไม่เกิดการงอกเลย (ความยาวราก = 0 cm)

ผลการศึกษาวิจัย

การงอกของเมล็ดพืช

ตาราง 6.2 แสดงผลการงอกของเมล็ดถั่วเขียว (*Vigna radiata* (L.)) บนวัสดุปลูกชนิดต่างๆ ผลการศึกษาพบว่า เมล็ดถั่วเขียวที่ถูกเพาะบนกากดินฟอสฟอรัสที่ผ่านการล้างด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชัน (SBEe) มีการงอก $85.33 \pm 4.98\%$ ซึ่งเมื่อเปรียบเทียบกับเมล็ดถั่วเขียวที่ถูกเพาะบนดินควบคุมหรือดินทราย (Control) ดินฟอสฟอรัสที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน (VBE) และกากดินฟอสฟอรัสที่ผ่านการล้างด้วยสารสกัดเฮกเซน (SBEh) พบว่าไม่มีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญ ยกเว้นเมล็ดถั่วเขียวที่เพาะลงบนกากดินฟอสฟอรัส (SBE) ที่ไม่พบการงอกของเมล็ด (0%)

สำหรับเมล็ดถั่วเหลือง (Wilczek and *Glycine max* (L.) Merr.) ที่เพาะบนดินควบคุม ดินฟอสฟอรัสที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน (VBE) และกากดินฟอสฟอรัสที่ผ่านการล้างด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชัน (SBEe) พบว่ามีการงอก $61.33 \pm 5.78\%$, $62.67 \pm 7.60\%$ และ $56.00 \pm 7.60\%$ ตามลำดับ โดยวัสดุปลูกทั้งสามชนิดนี้ไม่มีความแตกต่างกันทางสถิติ แต่สำหรับเมล็ดถั่วเหลืองที่เพาะบนกากดินฟอสฟอรัสที่ผ่านการล้างด้วยสารสกัดเฮกเซน (SBEh) มีการงอก $50.67 \pm 5.96\%$ ซึ่งมีความแตกต่างจากดินควบคุมอย่างมีนัยสำคัญ แต่ไม่แตกต่างทางสถิติกับการงอกของถั่วเหลืองที่เพาะบนกากดินฟอสฟอรัสที่ผ่านการล้างด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชัน (SBEe) สำหรับเมล็ดถั่วเหลืองที่เพาะบนกากดินฟอสฟอรัส (SBE) ไม่พบการงอก (ตาราง 6.2)

ตาราง 6.2 การงอกของเมล็ดถั่วเขียว (*Vigna radiata* (L.)) และถั่วเหลือง (Wilczek and *Glycine max* (L.) Merr.)

Experimental plant	Seed germination (%)				
	Control	VBE	SBE	SBEh	SBEe
<i>Vigna radiata</i> (L.) Wilczek	86.67 ± 4.71 a	88.00 ± 5.5^a	0 ^b	80.00 ± 12.47 a	85.33 ± 5.58^a
<i>Glycine max</i> (L.) Merr.	61.33 ± 5.78 a	62.67 ± 7.60 a	0 ^c	50.67 ± 5.96^b	56.00 ± 7.60^a b

The different letters within the rows show the statistically significant ($p < 0.05$) using One-way ANOVA.

ความยาวของราก

รูป 6.1 และ 6.2 แสดงความยาวราก (Root elongation) ของต้นถั่วเขียวและถั่วเหลือง จากผลการศึกษาความยาวรากของต้นถั่วเขียวและถั่วเหลืองเพื่อดูการเจริญเติบโตในระยะเริ่มแรกของพืชที่ศึกษาพบว่า ความยาวรากของต้นถั่วเขียวที่ปลูกลงบนดินควบคุม (SBE) ดินฟอสฟอรัสที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน (VBE) และกากดินฟอสฟอรัสที่ผ่านการล้างด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชัน (SBEe) ไม่มีความแตกต่างกันทางสถิติ โดยมีความยาวรากเฉลี่ย 5.09 ± 1.91 , 4.95 ± 1.80 , และ 4.98 ± 1.93 cm ตามลำดับ (ตาราง 6.3) ซึ่งความยาวรากถั่วเขียวเฉลี่ยทั้งสามสิ่งทดลองนี้มีความแตกต่างทางสถิติกับความยาวรากถั่วเขียวเฉลี่ยที่ปลูกลงบนกากดินฟอสฟอรัสที่ผ่านการล้างด้วยสารสกัดเฮกเซน (SBEh) อย่างมีนัยสำคัญ โดยมีความยาวรากเฉลี่ย 3.97 ± 1.78 cm ลดลงจากชุดควบคุมประมาณ 1 cm



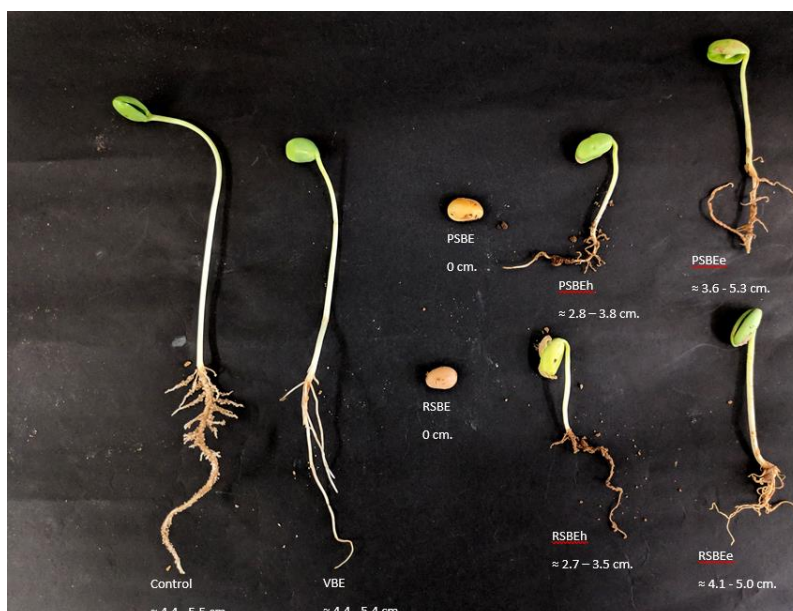
รูป 6.1 ความยาวรากและลำต้นที่งอกของถั่วเขียวบนดินที่แตกต่างกัน ระยะเวลา 3 days

สำหรับความยาวรากเฉลี่ยของถั่วเหลือง (*Glycine max* (L.) Merr.) มีผลการศึกษาที่เป็นไปในทิศทางเดียวกันกับถั่วเขียว เพียงแต่ความยาวรากเฉลี่ยที่ปลูกลงบนกากดินฟอกสีผ่านการล้างด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชัน (SBEe) มีค่าเฉลี่ยที่ 4.46 ± 2.65 cm ต่ำกว่าชุดควบคุมที่มีความยาวรากเฉลี่ยที่ 4.92 ± 2.50 cm ซึ่งลดลงโดยประมาณ 0.6 cm และแตกต่างกันอย่างมีนัยสำคัญ แต่ไม่มีความแตกต่างทางสถิติกับความยาวรากของถั่วเหลืองที่ปลูกลงบนดินฟอกสีที่ยังไม่ผ่านการใช้งาน (VBE) ส่วนความยาวรากของถั่วเหลืองที่ปลูกลงบนกากดินฟอกสีที่ผ่านการล้างด้วยสารสกัดเฮกเซน (SBEh) มีความแตกต่างทางสถิติกับสิ่งทดลองทั้งสาม โดยมีความยาวเฉลี่ย 3.20 ± 2.17 cm ลดลงจากชุดควบคุมประมาณ 1.7 cm

ตาราง 6.3 ความยาวราก (Root elongation) ของต้นถั่วเขียวและถั่วเหลือง

Experimental plant	Root elongation (cm)				
	Control	VBE	SBE	SBEh	SBEe
<i>Vigna radiata</i> (L.) Wilczek	5.09 ± 1.91^a	4.95 ± 1.80^a	0.04 ± 0.09^c	3.97 ± 1.78^b	4.98 ± 1.93^a
<i>Glycine max</i> (L.) Merr.	4.92 ± 2.50^a	4.83 ± 2.44^{ab}	0^d	3.20 ± 2.17^c	4.46 ± 2.65^b

The different letters within the rows show the statistically significant ($p < 0.05$) using One-way ANOVA.



รูป 6.2 ความยาวรากและลำต้นที่งอกของถั่วเหลืองบนดินที่ต่างกัน ระยะเวลา 3 days

วิจารณ์ผล

จากผลการศึกษาคุณสมบัติของดินฟอกสีและกากดินฟอกสีพบว่า คุณสมบัติเด่นชัดที่เหมาะสมแก่การนำไปเป็นวัสดุปรับปรุงดินคือ ความสามารถในการอุ้มน้ำและความสามารถในการแลกเปลี่ยนประจุบวก เนื่องจากดินฟอกสีมีองค์ประกอบหลักเป็นแร่มอนต์มอริโอไนต์ (Montmorillonite) ในกลุ่มแร่สเมกไทล์ (Smectile) ที่มีโครงสร้างเป็นซิลิกาและอลูมินาเรียงซ้อนกันอยู่เป็นชั้น ยึดเหนี่ยวกันด้วยแรงแวนเดอร์วาลส์ (Van der Waals) ทำให้น้ำและแร่ธาตุต่างๆ สามารถแทรกตัวเข้าไปในแต่ละชั้นได้ง่าย (Nutting, 1933) ซึ่งสามารถนำไปเป็นวัสดุปรับปรุงดินที่เป็นดินทรายจัดเพื่อแก้ไขปัญหาดินไม่อุ้มน้ำ นอกจากนี้ยังพบว่า กากดินฟอกสีที่ล้างด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชันยังคงมีประสิทธิภาพในการอุ้มน้ำและแลกเปลี่ยนประจุบวกได้เทียบเท่ากับดินฟอกสีใหม่ซึ่งแตกต่างจากกากดินฟอกสีที่ยังไม่ผ่านการล้างและที่ผ่านกระบวนการล้างด้วยสารสกัดเฮกเซนเนื่องจากดินทั้งสองชนิดสูญเสียประสิทธิภาพในการยึดจับไปกับการปนเปื้อนน้ำมันพืชหรือเฮกเซน

จากการทดสอบการงอกและความยาวของรากพืชทั้งสองชนิด คือ ถั่วเขียว (*Vigna radiata* (L.) Wilczek) และถั่วเหลือง (*Glycine max* (L.) Merr.) พบว่า ไม่พบการงอกของพืชทั้งสองชนิดที่ทดลองปลูกลงบนกากดินฟอกสีที่ยังไม่ผ่านการล้างเนื่องจากในดินมีปริมาณน้ำมันอยู่สูงจึงส่งผลให้น้ำมันไปจับกับเมล็ดทำให้เน่า และน้ำไม่สามารถแพร่ผ่านเข้าเซลล์ของเมล็ดพืชไปทำให้เกิดการงอกของรากได้ นอกจากนี้สำหรับเมล็ดที่เริ่มเกิดการงอก รากที่กำลังงอกเมื่อสัมผัสกับน้ำมันทำให้น้ำไม่สามารถแพร่ผ่านเข้าเซลล์ของรากของพืชได้อีกเช่นกัน สำหรับพืชที่ทดลองปลูกลงบนกากดินฟอกสีที่ถูกล้างด้วยสารสกัดเฮกเซนพบว่า ส่งผลต่อการงอก และความยาวรากของถั่วเหลืองอย่างมีนัยสำคัญ ซึ่งมีความแตกต่างจากถั่วเขียวที่ไม่ส่งผลต่อการงอกของราก แต่ส่งผลต่อความยาวรากอย่างมีนัยสำคัญ ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากพืชแต่ละชนิดมีความทนต่อสภาพแวดล้อมที่ต่างกัน ดังนั้นในการศึกษานี้ถั่วเหลืองไม่สามารถทนความเป็นพิษของเฮกเซนที่ยังตกค้างอยู่ในดินฟอกสีที่ผ่านการล้างด้วยสารสกัดเฮกเซน ทั้งในด้านการงอกของราก และความยาวราก

สำหรับถั่วเขียวและถั่วเหลืองที่ปลูกลงดินควบคุม ดินฟอกสีใหม่ และกากดินฟอกสีที่ผ่านการล้างด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชันพบว่า การงอกของรากพืชไม่มีความแตกต่างกันทางสถิติระหว่างดินทั้งสามชนิด แต่ความยาวรากของถั่วเหลืองที่เพาะบนกากดินฟอกสีที่ผ่านการล้างด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชันกลับมีความแตกต่างอย่างมีนัยสำคัญกับดินควบคุม แต่ไม่แตกต่างจากดินฟอกสีใหม่ ทั้งนี้เกิดจากการที่กากดินฟอกสีที่ผ่านการล้างด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชันมีความเค็มที่สูงกว่า ส่งผลต่อความยาวรากของถั่วเหลือง เนื่องจากสูตรสารสกัดไมโครอิมัลชันมีเกลือโซเดียมคลอไรด์เป็นองค์ประกอบถึงแม้จะเหลือตกค้างในตัวอย่างน้อยมาก ($EC_{25} = 2.07 \text{ mS/cm}$) แต่ก็ถือว่ามีความเค็มในระดับที่อาจส่งผลต่อพืชที่ไวต่อความเค็ม ซึ่งไม่ส่งผลต่อถั่วเขียวที่สามารถทนเค็มได้มากกว่าถั่วเหลือง (Yuvaniyama et al., 2536) นอกจากนี้ยังมีการศึกษาของ Manyanon and Banharn (2559) ที่ทำการศึกษาอิทธิพลของความเค็มต่อสรีรวิทยาและการเจริญเติบโตของถั่วเหลือง โดยผลการศึกษาพบว่าถั่วเหลืองที่ได้รับความเค็มจะส่งผลต่อการลดลงของน้ำหนักราก ลำต้น และใบ ซึ่งผลการศึกษาที่ได้สอดคล้องกับการศึกษาครั้งนี้

สรุปผล

กากดินฟอกสีที่ผ่านการล้างด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชัน (SBEe) มีคุณสมบัติที่อาจพัฒนาต่อเป็นวัสดุปรับปรุงดิน เนื่องจากมีคุณสมบัติในการอุ้มน้ำและแร่ธาตุ ไม่ส่งผลต่อการงอก (Seed germination) และความยาวราก (Root elongation) ของพืชที่นำมาทดสอบ ยกเว้นถั่วเหลืองซึ่งเป็นพืชที่ไวต่อความเค็มทำให้มีความยาวรากลดลง แต่อย่างไรก็ตาม ค่าความเค็มของกากดินฟอกสีที่ผ่านการล้างด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชัน (SBEe) อยู่ในระดับเค็มน้อยมาก ($2-4 \text{ mS/cm}$) ซึ่งในการใช้งานจริงต้องมีการผสมกับดินตามธรรมชาติซึ่งจะทำให้ค่าความเค็มลดลงได้ การปรับสัดส่วน C/N ratio ที่เหมาะสมอาจช่วยเพิ่มประสิทธิภาพของวัสดุปรับปรุงดินโดยการผสมกับวัสดุที่เป็นแหล่งไนโตรเจน อาทิ มูลวัว มูลไก่ เป็นต้น ซึ่งหากเกิดการใช้งานจะส่งผลดีต่อการจัดการของเสียจากอุตสาหกรรมน้ำมันพืชที่สามารถนำของเสีย (กากดินฟอกสี) กลับมาใช้ประโยชน์ได้

เอกสารอ้างอิง

- Arpornpong, N., A. Charoensaeng, S. Khaodhiar and D.A. Sabatini. 2018. Formulation of microemulsion-based washing agent for oil recovery from spent bleaching earth-hydrophilic lipophilic deviation concept. *Colloids Surf. A* 541: 87-96.
- ASTM. 2002. Standard test method for volume mass, moisture-holding capacity, and porosity of saturated peat Materials (ASTM D2980-02). ASTM international, USA.
- DIW. 2551. Notification of DIW: Criteria and practices of industrial waste management. Department of industrial work, Thailand (in Thai)
- EPA. 1996a. Method 3540C: Soxhlet extraction. United States Environmental Protection Agency, USA.
- EPA. 1996b. Ecological effects test guidelines OPPTS 850.4200 seed germination/root elongation toxicity test. United States Environmental Protection Agency, USA.

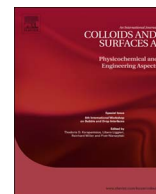
- EPA. 2005. Toxicological review of n-hexane (CAS no. 110-154-3), In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS). United States Environmental Protection Agency, USA.
- IWMB. 2555. 3Rs manual for industrial waste management. Department of industrial work, Thailand (in Thai)
- LDD. 2553. The manual for soil chemical analysis. Land Development Department, Thailand. (in Thai)
- Loh, S.K., S. James, M. Ngatiman, K.Y. Cheong, Y.M. Choo, and W.S. Lim. 2013. Enhancement of palm oil refinery waste – spent bleaching earth (SBE) into bioorganic fertilizer and their effects on crop biomass growth. Ind. Crops Prod. 49: 775–781.
- Mayanon, N. and S. Banharn. 2559. Effect of salinity on physiological responses of soybean (*Glycine max* (L.) Merr.) cv. Nakornsawan 1 and Chiangmai 60. Agricultural Sci. J. 34: 54-64.
- Nutting, P.G. 1933. The bleaching clays. Available sources: <https://pubs.usgs.gov/circ/1933/0003/report.pdf>.
- Yuvaniyamy, A., Y. Anuluxtipun and S. Arunin. 2536. Effect of saline water on soil property and salt tolerance of plant. In the 31th Kasetsart University Annual Conference: Plants.

ภาคผนวก ก

ตัวอย่างผลงานที่ได้รับการตีพิมพ์
ในวารสารระดับนานาชาติ

ภาคผนวก ข

ตัวอย่างผลงานที่ได้รับการตีพิมพ์จากการ
นำเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ



Formulation of microemulsion-based washing agent for oil recovery from spent bleaching earth-hydrophilic lipophilic deviation concept



Noukamol Arpornpong^{a,*}, Ampira Charoensaeng^b, Sutha Khaodhiar^{c,d}, David A. Sabatini^e

^a Faculty of Agriculture, Natural Resources and Environment, Naresuan University, Thailand

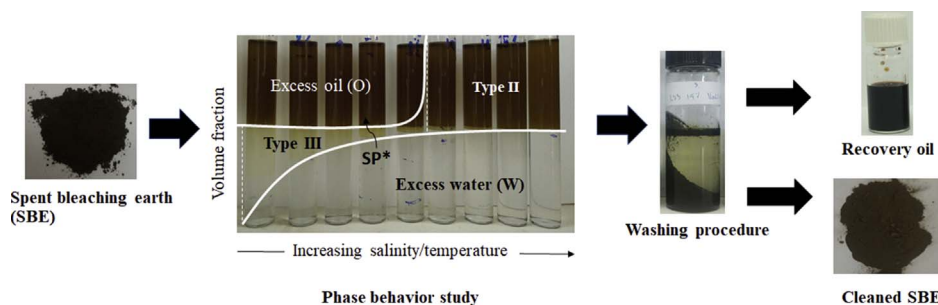
^b The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, Thailand

^c Department of Environmental Engineering, Chulalongkorn University, Thailand

^d Center of Excellence on Hazardous Substance Management, Chulalongkorn University, Thailand

^e School of Civil Engineering and Environmental Science, The University of Oklahoma, USA

GRAPHICAL ABSTRACT



ARTICLE INFO

Keywords:

Hydrophilic-lipophilic deviation
Microemulsions
Oil recovery
Spent bleaching earth
Surfactant

ABSTRACT

The disposal of spent bleaching earth (SBE), an industrial refining waste from the bleaching process, is a crucial environmental issue. The objective of this work was thus to formulate a microemulsion-based washing agent for the removal of residual rice bran oil from SBE using the hydrophilic-lipophilic deviation (HLD) concept. The HLD equation was used to calculate the optimum salinity at various temperatures in the washing agent solution based on the alkane carbon number (ACN) of the rice bran oil. Three fatty alcohol ethoxylate surfactants (Dehydol LS series) were selected for use as nonionic surfactants. From the HLD equation and phase experiments, Dehydol LS3TH was selected to formulate the microemulsion-based washing agent for oil recovery from the SBE. The HLD equation predicted a Winsor Type III microemulsion to occur at 8.5 wt.% of NaCl at 25 °C. Phase behavior studies demonstrated that a Type III microemulsion occurred over a NaCl concentration range of 10–20 wt.%. From these results, a correlation was confirmed between the theoretical HLD prediction and the experimental phase behavior. In the oil recovery study, the microemulsion-based washing agent provided the highest total oil extraction efficiency: up to $71.38 \pm 1.75\%$ at the optimum salinity of 15 wt.% NaCl, and a contact time of 30 min at 25 °C. Thus, the HLD concept for predicting microemulsion formulation was found to be an effective way to formulate a microemulsion-based washing agent for vegetable oil removal from SBE.

* Corresponding author.

E-mail address: noukamol@nu.ac.th (N. Arpornpong).

1. Introduction

The bleaching step in the vegetable oil refining process is performed using bleaching earth as an adsorbent for removing undesirable substances such as color pigment, phosphatide, fatty acids, traces of heavy metals, and oxidizing compounds [1]. Spent bleaching earth (SBE), classified as an industrial waste (Thailand Waste Code, 02 03 99) containing a high percentage of residual oil (20–40 wt.%), is a common waste from vegetable oil refineries [1,2]. Federal legislation requires oil refining industries generating SBE to apply proper treatments before its disposal. However, the disposal of this waste is challenging due to the large quantities of SBE generated and the high operating cost of its disposal.

Waste recovery is one of the concepts in the waste management hierarchy (3Rs) used to reduce production costs as well as environmental burdens. Ideally, residual oil in SBE could be recovered for industrial applications (e.g., as feedstock preparation for oil refinery biofuels, bio-lubricants, industrial grade oleochemicals, animal feeds, and fertilizers).

Surfactants have the ability to lower interfacial tension (IFT) between oil and aqueous solution [3–5], allowing oil to be liberated from the SBE surfaces and/or be solubilized in surfactant micelles. The residual oil in SBE is commonly recovered by nonaqueous-based solvents such as hexane. However, hexane is a highly volatile solvent and hazardous air pollutant that can harm human health [6]. Therefore, micellar-based solutions using non-toxic surfactants have been evaluated as replacements for hexane.

Nonionic surfactant based microemulsions have been used in many applications such as in food [7,8], cosmetics [9], pharmaceuticals [10], cleaning products [11], and biofuels [12,13]. Nonionic surfactants have the advantage of being less toxic, less sensitive to precipitation in the presence of electrolytes, and can achieve higher oil solubilization as compared to ionic surfactants. Traditionally product formulation has been guided by the experimental phase behavior of a surfactant–oil–water system, also called a formulation scan. A phase diagram of a surfactant system is constructed where the Winsor Type region are presented as a volume fraction and an independent variable (e.g., temperature, types and concentrations of electrolytes, types of oil, and surfactant concentrations) [14,15].

Fig. 1 illustrates the phase transition by a sequence of test tubes containing the same amount of a surfactant–oil–water (SOW) system along the variable scan (typically salinity or temperature). In Winsor Type I systems, the hydrophilic surfactants can self-aggregate to form normal micelles, which are capable of solubilizing oil in their hydrophobic region. In contrast, reverse micelles formed in Winsor Type II systems that solubilize water in their hydrophilic region. Bi-continuous or lamella micelles (Type III or IV) can be obtained when the interactions between the oil–water–surfactant system are balanced [16–20]. As the scan variable increases, the water solubility of the surfactant decreases and oil solubility increases. Phase transitions can occur from Type I to III and to II, respectively [21]. Another option of the phase behavior study can be presented in the form of ternary phase diagrams (a prism diagram containing three vertexes) [17,22–24].

The hydrophilic–lipophilic deviation (HLD) concept has been applied to design surfactant formulations [25–27]. The HLD is an empirical equation for predicting microemulsion formulation, and it includes parameters that represent the oil polarity, surfactant hydrophobicity, temperature and co-surfactant (alcohol). At HLD = 0, the interaction of the surfactant between water and oil is balanced, which exhibits a three-phase behavior (excess oil, microemulsion, and excess water), namely a Winsor Type III microemulsion, and the lowest IFT. A negative HLD (HLD < 0) value means that the surfactant is preferentially soluble in water, and a Winsor Type I microemulsion is obtained. In contrast, a positive HLD value (HLD > 0) is obtained for a hydrophobic surfactant formulation that produces a Winsor Type II microemulsion.

The removal of oil from SBE can be achieved by three mechanisms, namely snap-off, roll-up, and solubilization [28]. Fig. 2(a) shows a schematic diagram of the roll-up mechanism. At the oil–water interface, the surfactant increases the contact angle between the oil and the SBE and decreases the IFT between the oil and water. The oil can be removed from the SBE and liberated to the free-oil phase with minimal mechanical agitation. With the snap-off mechanism, this occurs when the contact angle is not high enough for the whole droplet to detach from the SBE. Thus, some portion of the oil remains on the SBE. Similar to roll-up, snap-off oil removal is facilitated by lower IFT. The solubilization mechanism for oil removal is based on the partitioning of the oil into the micelles. This mechanism is only applicable at high surfactant concentrations when large numbers of micelles are present (Fig. 2(b)). Therefore, in this study the low amount of surfactant in the washing agents are desirable from an environmental point of view, for it provided a reduced potential risk of new contaminants being released into the environment and ensured the economical practicality of the process.

The objectives of this study are (1) to formulate a microemulsion-based washing agent for recovering rice bran oil from spent bleaching earth using the HLD concept, (2) to compare the phase behavior experiment results of the surfactant systems with the HLD predicted data, and (3) to determine its oil extraction efficiency.

2. Materials and methods

2.1. Materials

Three fatty alcohol ethoxylate surfactants (99%+) containing C12 to 14 linear alkyl chain length with 3, 5, and 7 ethylene oxide (EO) groups were used as received from Thai Ethoxylate Co., Ltd (Thailand). They were selected based on the environmentally friendly nature of these products. The properties of the surfactants are summarized in Table 1.

Spent bleaching earth (SBE) from bleaching vegetable oil was obtained from Surin Bran Oil Co., Ltd., Thailand. Crude rice bran oil was used as a surrogate for the residual oil present in the SBE. Four oils, hexane (99%), decane (99%), dodecane (99%) and hexadecane (99%), were purchased from Acros Organics and their alkane carbon numbers (ACNs) were 6, 10, 12 and 16, respectively [29,30]. Sodium chloride (NaCl, ACS grade) was used as the source of electrolytes.

2.2. Determination of the washing agent formulation using the HLD concept

The hydrophilic–lipophilic deviation (HLD) is an equation that is used to determine the microemulsion type of each surfactant by a specific oil. The HLD equation for a nonionic surfactant was defined [21,26] as shown in Eq. (1).

$$\text{HLD} = (\alpha - \text{EON}) + b(S) - k \text{ ACN} - f(A) + C_7 \Delta T \quad (1)$$

In this equation, α is a characteristic of the surfactant hydrophobe, EON is the number of ethylene oxide groups in the head group, S is the concentration of the electrolyte (in g/100 ml), b is the type of electrolyte (i.e., 0.13 for NaCl), k is a constant of the surfactant (0.17 is normal). ACN is the number of carbons (or equivalent) in the alkane oil phase. $f(A)$ is the concentration of the cosurfactant. The temperature factor (C_7) is 0.06 K^{-1} [15,21]. ΔT is the temperature difference between the studied system and the reference temperature (25 °C). The parameter α -EON ($\beta = \alpha$ -EON) is the characteristic of the surfactant. The α has been found to be changing linearly with the n -alkyl carbon length of the surfactant tail (SACN) [19,31]. Salager et al. [19] proposed a linear relationship between α and SACN for alcohol ethoxylate surfactants as shown in Eq. (2).

$$\alpha = 2.00 + 0.34 \text{ SACN} \quad (2)$$

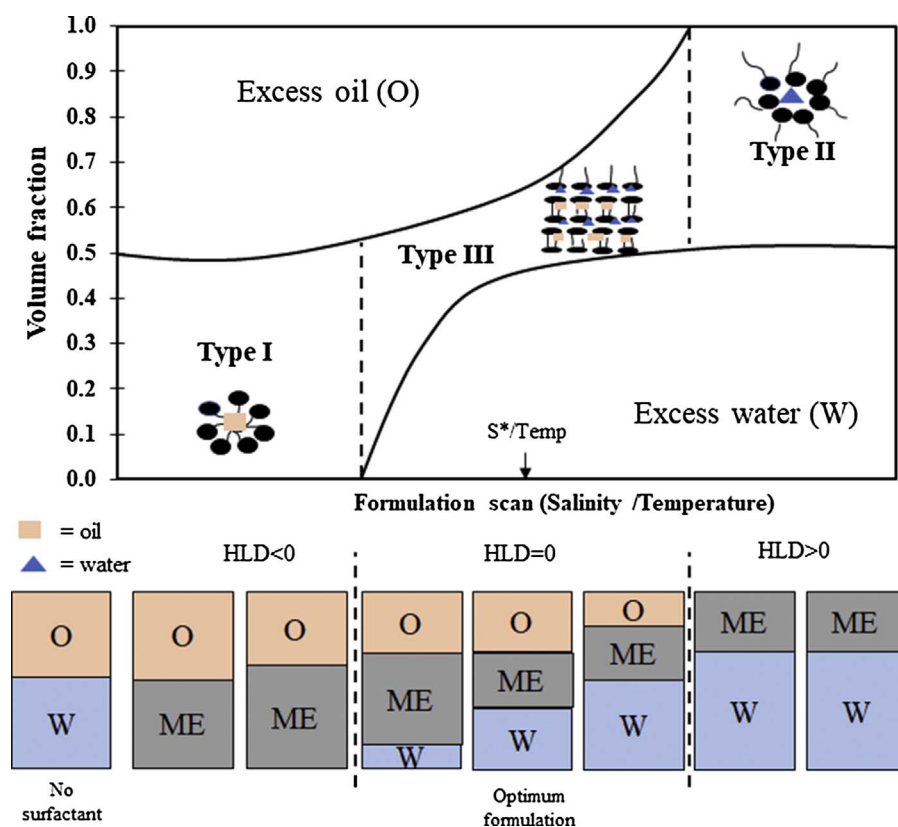


Fig. 1. Phase behavior of the surfactant-oil-water system along a formulation scan at a constant water-to-oil ratio. ME, microemulsion phase; O, excess oil, W, excess water.

a) Roll-up mechanism

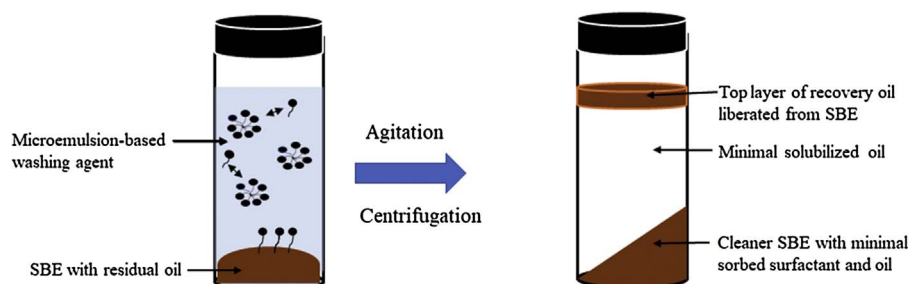
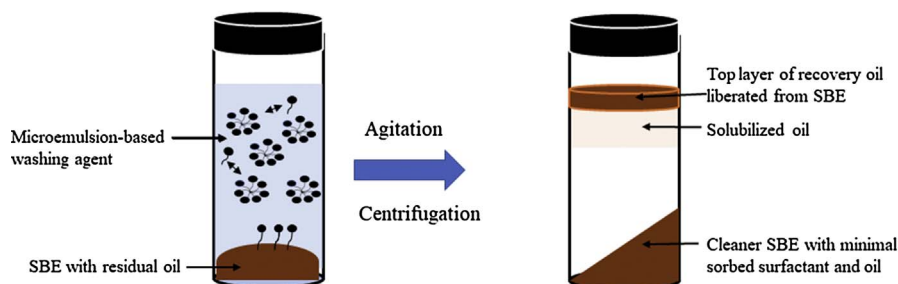


Fig. 2. Schematic presentation of the microemulsion-based washing experiment.

b) Solubilization mechanism



This study also determined the characteristic values of the studied surfactants and the ACN of rice bran oil based on the HLD concept and phase behavior study. The HLD value of a Winsor Type III microemulsion is equal to zero ($HLD = 0$).

2.3. Microemulsion phase study

Microemulsion phase studies were conducted by placing an equal volume (5 ml) of rice bran oil and surfactant solution with different concentrations of NaCl (salinity scan) and at different temperatures.

Table 1
Chemical properties of surfactants.

Materials	Formula	EO group	HLB ^a	MW (g/mole)	Cloud point ^b (°C)
Fatty alcohol C ₁₂₋₁₄ (3) ethoxylate	C ₁₈₋₂₀ H ₃₆ O ₄	3	7.9	318	51–53
Fatty alcohol C ₁₂₋₁₄ (5) ethoxylate	C ₂₂₋₂₄ H ₄₆ O ₆	5	10.3	406	68–73
Fatty alcohol C ₁₂₋₁₄ (7) ethoxylate	C ₂₆₋₂₈ H ₅₄ O ₈	7	12.1	494	52–58

^a HLB is hydrophilic-lipophilic balance which provide by the manufacturer.

^b Data was provided from manufacturer.

The sample was mixed with a vortex mixer for 1 min and then left to reach a state of equilibrium at 25 °C for two weeks. Microemulsions were visually identified by passing a laser light through the phase [32]. The optimum salinity (S^*), where a Type III microemulsion occurred, was investigated.

2.4. Determination of oil extraction efficiency

Ten grams of dried SBE was suspended in a vial containing 20 mL of the 10 vol.% Dehydrol LS3TH washing agent. The suspension was then mixed for 30 min by a shaker at 200 rpm. The sample was centrifuged for 30 min at 3000 rpm in order to separate the aqueous and SBE phases. The SBE was rinsed with distilled water twice to remove the remaining oil and washing solution, and to prevent any emulsion formation during extraction. Finally, any remaining oil in the SBE was extracted using hexane and a determination of the extraction efficiency was made.

2.5. Statistical analysis

One-way analysis of variance (ANOVA) followed by Tukey post hoc analysis was used to determine the significant differences among the washing agent formulations. All tests were carried out at a significance level of $\alpha = 0.05$ using IBM SPSS Statistics software (Version 20.0).

3. Results and discussion

3.1. Determination of the α -EON value

The HLD equation requires the α -EON value to be determined. The α -EON value of all the surfactants was determined from the phase behavior experiment at the phase inversion temperature (PIT) without cosurfactant ($f(A) = 0$) and electrolyte ($S = 0$), as shown in Eq. (3).

$$\text{PIT} = 298 \text{ K} + \frac{(\text{EON} - \alpha) + k(\text{ACN}) - b(S)}{C_T} \quad (3)$$

To obtain an accurate ACN of the rice bran oil, the rice bran oil should first form microemulsions with all types of the studied surfactants. The PIT of each surfactant-oil system was determined by measuring the temperature (K) at an optimum microemulsion phase transition (Winsor Type I to III). Therefore, the PIT was plotted as a function of oil hydrophobicity, as represented by the alkane carbon number (ACN) (see Fig. 3).

As can be seen in Fig. 3, the results show that the PIT of each surfactant increased with the increasing hydrophobicity of the oil. To find the ACN of the rice bran oil, a linear regression model was applied using the experimental data. The PIT of all surfactants with the rice bran oil were in the range of 42.5–66 °C. The ACN of the rice bran oil determined in this work was 16.5 ± 0.4 (ranging from 16.1 to 16.9). The ACN of the rice oil is in accordance with the ACN (15.1) calculated from the average number of carbons in the saturated and unsaturated chains, and the average number of double bonds of the unsaturated chains

[33].

These results are consistent with other researchers [34,35]. Miñana et al. [34] first introduced the occurrence of the three-phase behavior with long *n*-alkane, monochain polar oil, as well as triglyceride polar oil (different oil ACN) using the extended surfactants. The results showed that the presence of a polar portion in an oil molecule is able to affect its ACN. Bouton et al. [35] also founded that the ACN had an effect on the chemical structures of the oils such as number of carbons, branching, cyclization, unsaturation and aromatization. Thus, it clearly shows that the ACN of the rice bran oil determined from this study is in accordance with other vegetable oils from the other studies [33,36]. The ACN of the rice bran oil was investigated in this study with the Dehydrol LS series were the same.

By substituting the ACN of the studied rice bran oil in Eq. (3), the quantified α -EON values of Dehydrol LS3TH, Dehydrol LS5TH, and Dehydrol LS7TH were 1.76, 0.95, and 0.35, respectively. The positive α -EON value of Dehydrol LS3TH indicated that it was more hydrophobic than other surfactants. The α -EON values of the studied surfactants obtained from the experiment are in accord with other report values [37].

Moreover, the EON/*k* ratio was calculated for providing a relatively hydrophilic characteristic of surfactant without alcohol and salinity at 25 °C [21]. As expected, the Dehydrol LS3TH was less hydrophilic than others. The EON/*k* of the Dehydrol LS3TH (28.8) was less positive than that of the Dehydrol LS5TH (34.2) and Dehydrol LS7TH (38.2). From the characteristic of the studied surfactants, it could be expected that as increase surfactant concentration, the system would require a larger value of EON for optimization due to the hydrophilic part of surfactant [21]. This is agreement with the results of phase studies presented below.

One important observation from the phase study is that the PIT values were higher than 25 °C for all surfactants. This means that they could not form Winsor Type III microemulsions with the rice bran oil without the adding of salinity or a cosurfactant to the system. Therefore, the optimum salinity at 25 °C for all the systems was determined and the results are shown in Section 3.2 below.

3.2. Determination of washing agent formulation using the HLD concept

In this study, the α -EON values of all the surfactants and the ACN of the rice bran oil (16.5) were used to calculate the optimum salinity using Eq. (3) at various temperatures (25–50 °C or $\Delta T = 0$ –25). Table 2 presents the optimum NaCl concentrations ($b(S)$) for the Dehydrol LS3TH, Dehydrol LS5TH, and Dehydrol LS7TH systems at temperatures of 25, 30, 40, and 50 °C. Theoretically, the optimum salinities ($b(S)$) decreased as the temperature in the system increased, and this was true for all the surfactant systems. At high temperatures, nonionic surfactants tend to be more hydrophobic, resulting in lower electrolyte requirements in the system.

With regard to the optimum salinity at room temperature (25 °C), the results show that the optimum salinities of Dehydrol LS3TH ($b(S) = 1.1$ or 8.5 wt.%) was lower than that of the other surfactant systems. This is due to the fact that Dehydrol LS3TH is more hydrophobic and, therefore, requires less NaCl for phase inversion from Type I to III.

3.3. Microemulsion phase study

Microemulsion phases were identified by visual observation and conducted at a 1:1 water/oil ratio (vol/vol). The phase volumes for the various surfactant and salinity systems were measured after the systems reached equilibrium. Phase behavior studies were conducted at various surfactant concentrations (with 10 wt.% NaCl at 25 °C) against the crude rice bran oil were performed to confirm their ability to form Winsor Type III microemulsions. The results show that Winsor Type I to III and to II transitions were observed as the surfactant concentrations

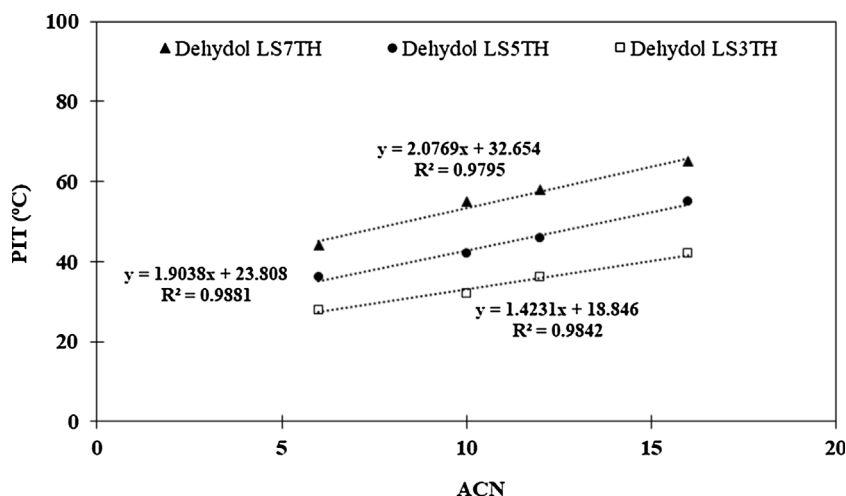


Fig. 3. Correlation between the ACN of the oil and the phase inversion temperature (PIT) with the system of nonionic surfactants (10 vol.%).

Table 2

Correlation between the optimum salinity ($b(s)$) from the predicted and experimental values for formulating microemulsion Type III at various temperatures. The surfactant concentration was kept constant as 10 vol.% in 5 mL of aqueous phase.

Temperature (°C)	$b(s)$								
	Dehydol LS3TH			Dehydol LS5TH			Dehydol LS7TH		
	Predicted	Experiment	S^* ^a	Predicted	Experiment	S^*	Predicted	Experiment	S^*
25	1.1	1.3–2.6	2.0	1.9	2.0	ND	2.5	> 2.6 ^b	ND
30	0.8	1.0–2.6	2.0	1.6	2.0–3.3	3.3	2.2	2.6	3.3
40	0.2	0.1–2.0	1.6	1.0	1.0–2.6	2.0	1.6	2.0–2.6	2.6
50	-0.4	0.1–1.3	0.7	0.4	0.3–2.6	1.0	1.0	0.7–3.3	2.0

ND is no data due to the high NaCl concentration.

^a The optimum salinity (S^*) is the formulation achieving equal amount of oil and water in microemulsion phase.

^b The system required NaCl concentration over than 20 wt.%.

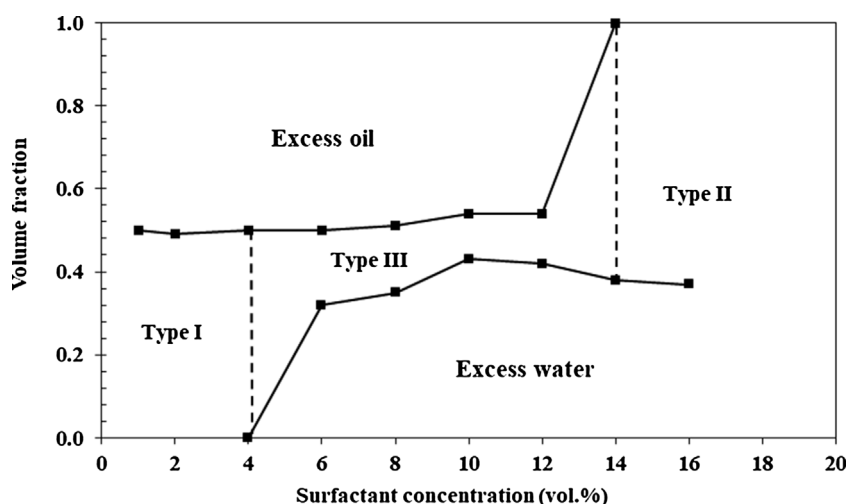


Fig. 4. Microemulsion phase behavior of the system of Dehydol LS3TH at various concentrations with 10 wt.% NaCl and 25 °C.

were varied for the rice bran oil system (see Fig. 4). This trend shown in Fig. 4 is also consistent with the observation reported by other researchers. [21,38,39]. At the high surfactant concentrations, the phase transitions were observed from Type I to III with increasing the polyethoxylated surfactant concentrations. This is because an increase in the polyethoxylated surfactant concentration diminishes the interaction between the polyethylene oxide chain and water. As a consequence, it tends to reduce the hydrophilicity of all oligomers, and thus to increase surfactant partitioning in the oil phase [39]. However, the surfactant concentration had a different effect on phase behavior depending on its ethylene oxide number. At low EON, surfactant is hydrophobic. The

concentration of surfactant with low EON has a greater effect on the phase behavior than that of surfactant with high EON, at fixed surfactant characteristic parameter. The opposite trend has been observed for anionic surfactants [25].

In addition, the concentration of Dehydol LS3TH of 10 vol.% ($b(s) = 1.3$) showed the optimum formulation of the surfactant because the microemulsion phase occurred at the middle layer between equal volumes of the oil and water layers. This corresponds to an optimum physicochemical formulation in which the affinity of the surfactant for the oil phase exactly matches its affinity for the water phase [14,17].

The critical microemulsion concentration ($C_{\mu C}$), which is the

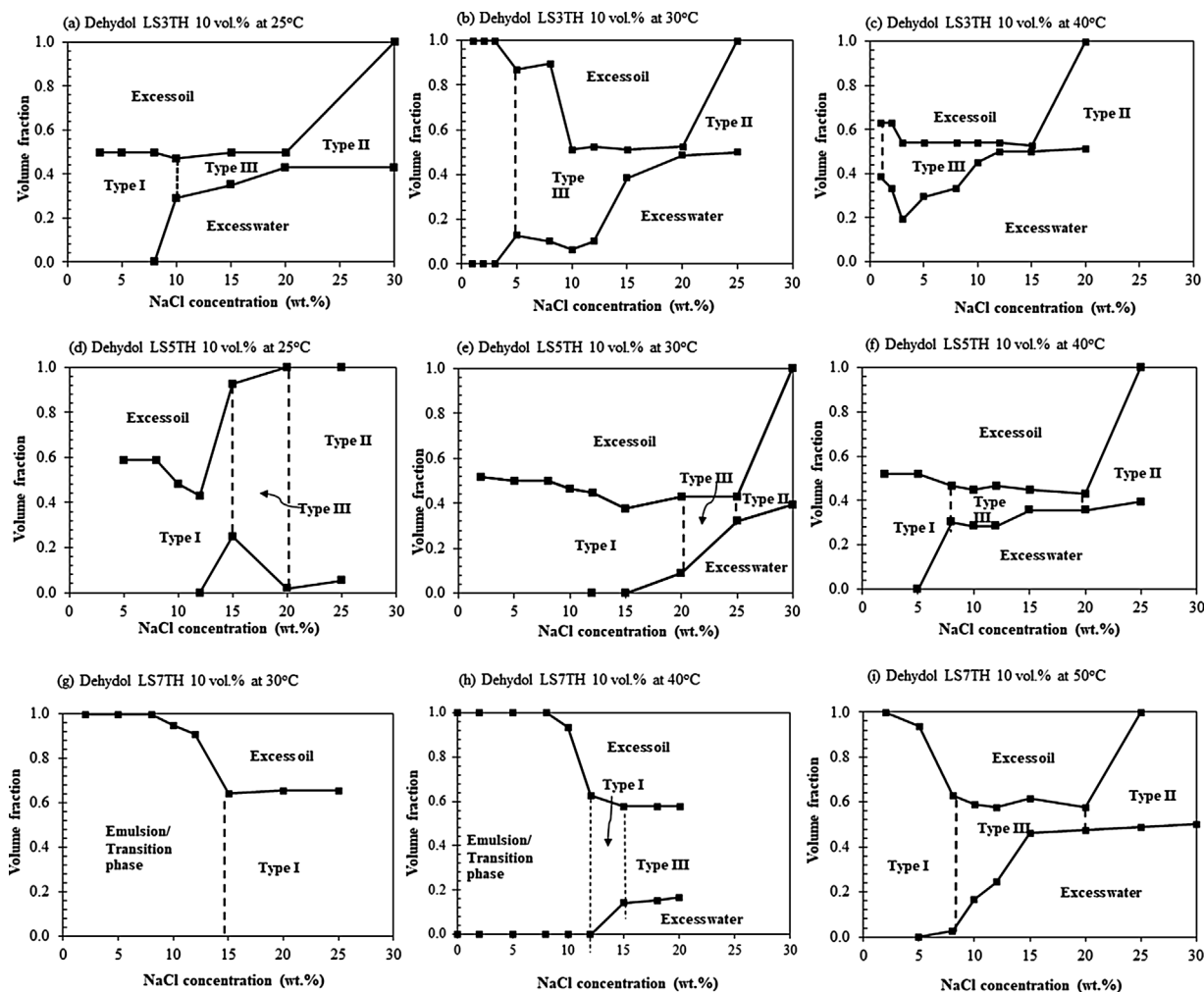


Fig. 5. Phase volumes versus NaCl concentrations for the system of 10 vol.% Dehydrol LS3TH, at 25 °C (a), 30 °C (b), and 40 °C (c); 10 vol.% Dehydrol LS5TH at 25 °C (d), 30 °C (e), and 40 °C (f); 10 vol.% Dehydrol LS7TH at 30 °C (g), 40 °C (h), and 50 °C (i).

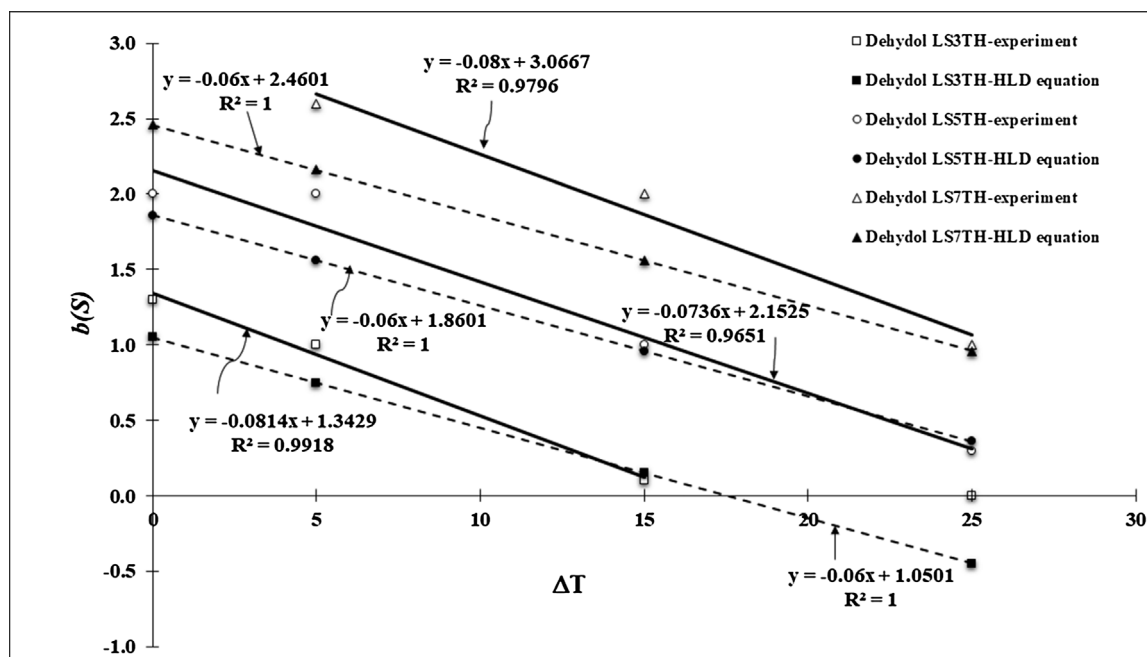


Fig. 6. Correlation between the optimum salinity ($b(s)$) calculated using the HLD equation, and the results from phase behavior experiment. Values obtained from Table 2.

Table 3
Sieve analysis of the SBE (ASTM E11).

SBE particle diameter (μm)	Sieve no.	Mass fraction (w/w)
$d_p < 53 \mu\text{m}$	Mesh 270	0.24
$53 < d_p < 150 \mu\text{m}$	Mesh 100–270	0.59
$150 < d_p < 300 \mu\text{m}$	Mesh 50–100	0.08
$300 < d_p < 710 \mu\text{m}$	Mesh 25–50	0.08

Table 4
The physical characteristic of microemulsion and SBE.

Experimental	Physical characteristic
Microemulsion phase behavior	 Type III
Soil washing procedure	
a) Extracted rice bran oil	 Type III
b) SBE before washing	
c) SBE after washing	

minimum surfactant concentration required in order to form a microemulsion phase, was measured using a spinning drop tensiometer (Dataphysics Instruments, SVT20) at 25 °C. The $C_{\mu C}$ of the Dehydrol LS3TH in the presence of 10 wt.% NaCl was found to be 1 vol.% and the interfacial tension between rice bran oil and aqueous solution was $0.1389 \pm 0.0032 \text{ mN/m}$. Thus, this optimum surfactant concentration of 10 vol.% is 10 times its $C_{\mu C}$.

Fig. 5(a–i) show the experimental NaCl scan phase behaviors of the

surfactant-rice bran oil mixtures at 25, 30 and 40 °C. For Dehydrol LS3TH, the phase transitions were observed from Type I to III and then to II systems with increasing salinity at the experimental temperature of 25 °C (see Fig. 5(a)). The Dehydrol LS3TH system achieved Type III at the middle phase between two liquid phases at the range of 10–20 wt.% NaCl. This result was consistent with that of Acosta [22], in that the phase inversion temperature (PIT) of the alcohol ethoxylate surfactant with 2 to 3 moles of EO groups could occur at the reference temperature. From Fig. 5(c), it can be seen that when the temperature in the system was increased from 25 °C to 40 °C, the required amount of NaCl in the system decreased. The Type III microemulsion are first observed with the presence of 1 wt.% NaCl in the system.

Unlike the Dehydrol LS3TH, other surfactants were not able to form microemulsion Type III at 25 °C; especially for the Dehydrol LS7TH, even though the amount of NaCl was increased in the system. At 40 °C the Dehydrol LS7TH system achieved Type III at the range of 15–20 wt.% NaCl (see Fig. 5(h)).

Fig. 6 shows a comparison between the optimum salinity obtained from the HLD equation predictions and the phase behavior experiment. For all the surfactants, the predicted optimum salinities from the HLD equation were in good agreement with the experimental data at raised temperatures. According to the data in Table 2, the predicted optimum salinities for the Dehydrol LS3TH and Dehydrol LS5TH systems were in the range of the optimum salinities obtained from the experiment. For Dehydrol LS7TH, the optimum salinities from the HLD equation at 25 °C ($\Delta T = 0$) and 30 °C ($\Delta T = 5$) were lower than the values obtained from experiments. The small variation may have come from the calculated α -EON, ACN, and other environmental conditions in the experiment. However, it could be concluded that the experimental phase behaviors did correlate to the HLD predictions.

3.4. Determination of oil extraction efficiency

To determine the rice oil extraction efficiency from SBE at 25 °C, the 0.1% Dehydrol LS3TH surfactant was selected to formulate the microemulsion-based washing agent at various salinities. The higher surfactant concentration utilized is in accordance with the phase scan results discussed above. The SBE initially contained $0.3573 \pm 0.0018 \text{ g}$ rice bran oil per gram of SBE. The particle size distribution of the SBE was determined by sieve analysis (ASTM E11) [40] as summarized in Table 3. In the soil washing procedure, a layer of free oil was observed on the top layer of the solution, which it liberated from the SBE (Table 4). In the middle phase, a limited amount of oil solubilized in to the aqueous phase.

Fig. 7 also shows the total oil removal efficiency as a function of the NaCl concentration. The oil extraction efficiency dramatically increased

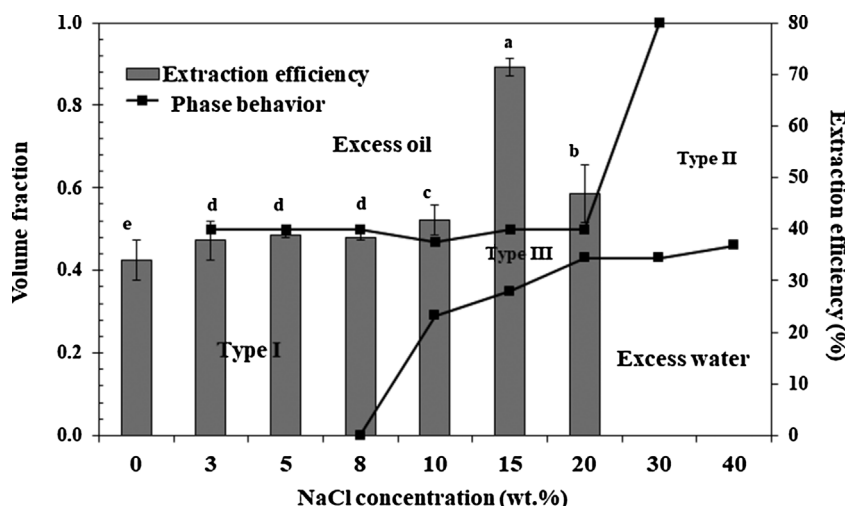


Fig. 7. Correlation between the microemulsion phase behavior and extraction efficiency of the system of 10 vol.% Dehydrol LS3TH with a salinity scan at 25 °C. (Different lowercase letters indicate a significantly different ($p < 0.05$)).

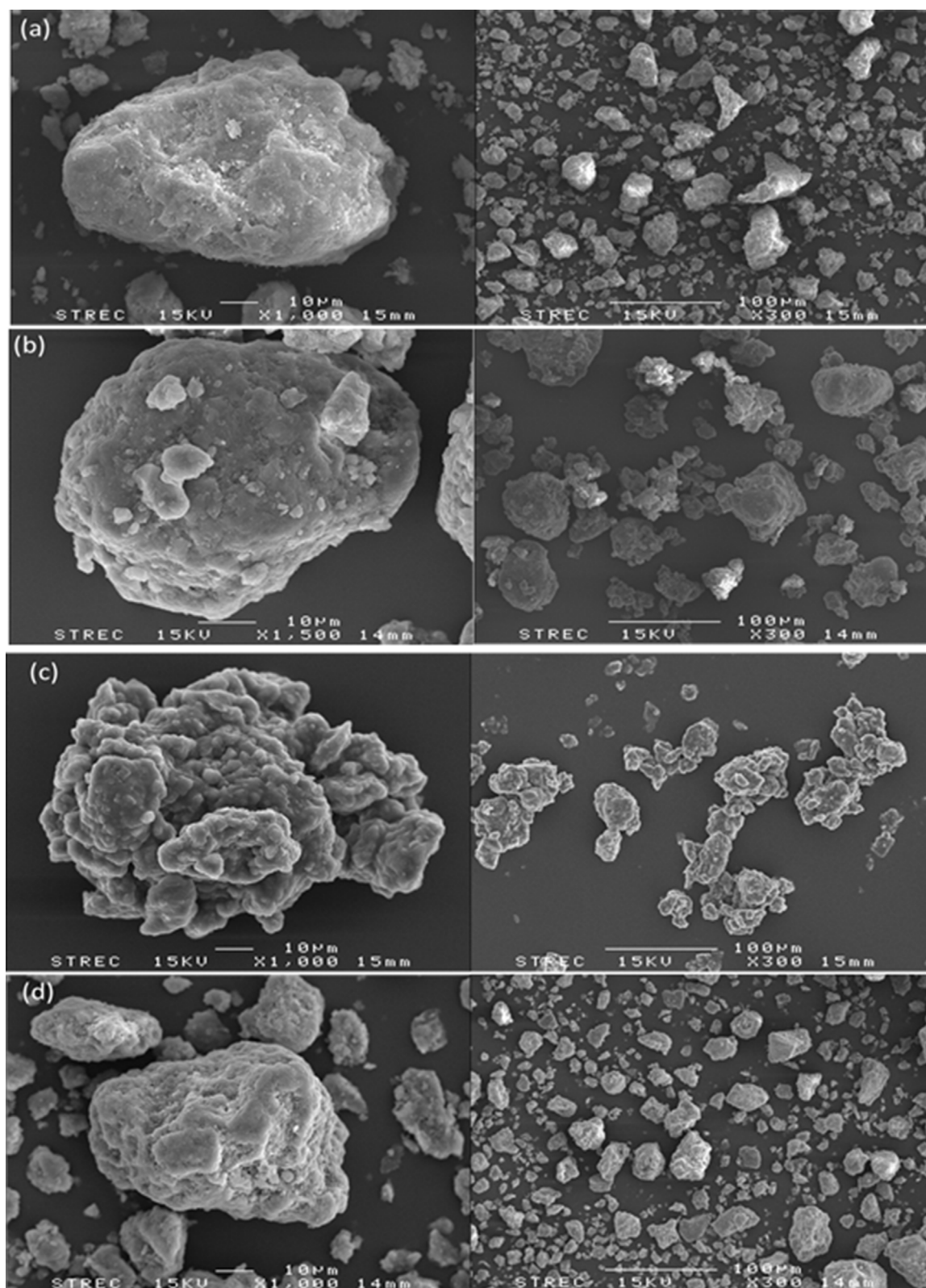


Fig. 8. Scanning electron micrographs of the bleaching earth (a), SBE containing oil (b), SBE cleaned by the microemulsion washing agent (c), and SBE cleaned by hexane (d). Magnification: (a) 1500x and 300x; (b, c, and d) 1000x and 300x.

as the NaCl concentration increased. The efficiency reached its highest value of 71.4% at 15 wt.% NaCl. As the NaCl concentration increased further, there was a significant decrease in the oil extraction efficiency. This trend was consistent with the previous experiment in this study, which showed that there was a correlation between the microemulsion

formation and extraction performance.

At this optimum condition (10 vol.% Dehydrol LS3TH with 15 wt.% NaCl), 30.3% of the oil was removed from the SBE as a free oil phase layer [28,41]. An additional amount of the oil was solubilized from the SBE into the micelles (41.1%) at the middle phase microemulsion as

well as during rinse step with distilled water.

With regard to the solubilization parameter (SP^*), it is the ratio of the amount of solubilized rice bran oil in the microemulsion phase (mL) to the total amount of the surfactant (mL) at the optimum formulation [34]. It was found that the SP^* calculated from this study was 0.31 mL/mL which is lower compared to the other studies (the SP^* was about 1.5 mL/mL in the system of 0.048 M ethoxylated octylphenol surfactant-oil mixture (octylbenzene-tetradecane) at 25 °C [39] and about 9 mL/g in the system of 1.25 wt.% alkyl polypropylene oxide (10) ether sulfate-soja oil (triglyceride oil) at 35 °C [34]). One possible explanation is that the solubilization of three-chain oils (triglyceride oils) was more difficult than single-chain oils, because of their structure and carbon chain length, resulting in lower SP^* [34].

A comparison of the SBE's appearances (before and after the washing procedure), showed that they were completely different in color and texture. The SBE before washing was dark red in color and dense due to the oil and moisture content, whereas the SBE after washing was a brown color and lighter. Thus, it could be concluded that the microemulsion washing agent had a high efficiency for removing rice bran oil adsorbed onto SBE.

Thus, the oil recovery from the SBE industrial waste using the microemulsion washing solution can be technically and economically attractive by virtue of its ability to lower costs related to reduced processing and solvent use, elimination of SBE disposal costs, reduced raw material consumption and benefit from SBE waste utilization. However, using the microemulsion washing agent would require additional process of recycling surfactant and additional cost of surfactant from its loss during the process [41]. Thus, future research should evaluate the ability to recycle the washing solution in a manner that maintains high oil extraction efficiency while improving the economics.

3.5. Characterization of the spent bleaching earth

The surface images of bleaching clay, SBE, and washed SBE were characterized by scanning electron microscopy, SEM, (JEOL model, JSM-6400). Fig. 8(a) and (b) show SEM image comparisons of the bleaching clay (at 300× and 1000× magnification) and the spent bleaching earth (at 300× and 1500× magnification), respectively. It could be seen that the residual oil adsorbed on SBE affected its surface characteristics. Due to the oil adsorbed onto the surface, the particle size of the SBE was greater than that of the bleaching clay and it appeared in clusters with a smooth surface. This result is also consistent with that of a previous report [42].

Fig. 8(c) shows that the SBE cleaned by the microemulsion washing agent had smaller sized particles than regular SBE (Fig. 8(b)) but larger particles than bleaching clay. This result corresponds to the oil extraction efficiency results, which showed that some amount of oil remained on the SBE. Based on the surface images of SBE cleaned by the microemulsion washing agent, it was assumed that the surfactant might have attached onto the SBE surface (Fig. 8(c)), appearing as a thick layer. However, SBE extracted by hexane (Fig. 8(d)) had a granulated texture, similar to that of the bleaching clay (Fig. 8(a)).

4. Conclusion

This work initially predicted the optimum salinity for oil removal from spent bleaching earth by using the HLD equation and measured parameters such as α -EON and ACN. In comparison these predictions with the experimental results, the data showed slight deviations in the optimum value of electrolytes. This deviation might have been due to the calculated ACN and other parameters used to calculate the HLD value. Nevertheless, these results demonstrate that the HLD concept can be used as a guidance tool for reducing the overall time and cost of the microemulsion screening process. As expected, the optimum formulation of Winsor Type III microemulsions produced the highest extraction efficiency, resulting in a lower amount of residual rice bran oil in the

SBE. The removal efficiency of the remaining rice bran oil could potentially be further improved by using mixed surfactant systems, adding additives, and adjusting the physical conditions of the soil washing procedure, such as the shaking time, shaking speed, and solid-to-liquid ratio. Other impurities in SBE, such as phosphatide, metals, and free fatty acid, should be further studied to evaluate their impact on the effectiveness of the microemulsion washing agent. A toxicity test of the treated bleaching earth should be conducted in order to evaluate its possible use as an organic-fertilizer or a value-added product. Additionally, it could be concluded that this study introduces an alternative cleaner technique to the oil refinery industry for use in the future.

Acknowledgments

Financial support was provided by the Naresuan University Research Fund (R2559C154) and the Thailand Research Fund (MRG 6080015). We would like to acknowledge research assistants at Naresuan University; Miss Dujhathai Leknamkrob and Miss Natthaphat Yang-ngam, and an English consultant at Chulalongkorn University, Miss Akio Uyeda. In addition, we offer our sincere thanks Surin Bran Oil Co., Ltd., and Thai Ethoxylate Co., Ltd. for providing us with the chemicals.

References

- [1] S.K. Loh, S. James, M. Ngatiman, K.Y. Cheong, Y.M. Choo, W.S. Lim, Enhancement of palm oil refinery waste – spent bleaching earth (SBE) into bio organic fertilizer and their effects on crop biomass growth, *Ind. Crops Prod.* 49 (2013) 775–781.
- [2] A. Beshara, C.R. Cheeseman, Reuse of spent bleaching earth by polymerisation of residual organics, *Waste Manage.* 34 (2014) 1770–1774.
- [3] C. Huh, Interfacial tensions and solubilizing ability of a microemulsion phase that coexists with oil and brine, *J. Colloid Interface Sci.* 71 (1979) 408–426.
- [4] R.L. Reed, R.N. Healy, Some physicochemical aspect of microemulsion flooding: a review, in: D.O. Shah, R.S. Schechter (Eds.), *Improved Oil Recovery by Surfactant and Polymer Flooding*, Academic Press Inc., New York, 1977, pp. 383–437.
- [5] M.J. Rosen, *Surfactants and Interfacial Phenomena*, third ed., John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2004.
- [6] U.S. EPA, Toxicological review of n-hexane (CAS no. 110-154-3), In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS), (2005) (Accessed 5 Jan, 2018), https://cfpub.epa.gov/ncea/iris/iris_documents/documents/toxreviews/0486tr.pdf.
- [7] E. Mitsou, G. Tavantzis, G. Sotirioudis, D. Ladikos, A. Xenakis, V. Papadimitriou, Food grade water-in-oil microemulsions as replacement of oil phase to help process and stabilization of whipped cream, *Colloids Surf. A* 510 (2016) 69–76.
- [8] M.D. Chatzidakis, E. Mitsou, A. Yagmur, A. Xenakis, V. Papadimitriou, Formulation and characterization of food-grade microemulsions as carriers of natural phenolic antioxidants, *Colloids Surf. A* 483 (2015) 130–136.
- [9] L. Montenegro, F. Lai, A. Offerta, M.G. Sarpietro, L. Micicché, A.M. Maccioni, D. Valenti, A.M. Fadda, From nanoemulsions to nanostructured lipid carriers: a relevant development in dermal delivery of drugs and cosmetics, *J. Drug Deliv. Sci. Technol.* 32 (2016) 100–112.
- [10] S.P. Callender, J.A. Mathews, K. Kobrynky, S.D. Wettig, Microemulsion utility in pharmaceuticals: implications for multi-drug delivery, *Int. J. Pharm.* 526 (2017) 425–442.
- [11] P. Tanthakit, S. Chavadej, J.F. Scamehorn, D.A. Sabatini, C. Tongcumpou, Microemulsion formation and detergency with oily soil: IV. Effect of rinse cycle design, *J. Surfactants Deterg.* 11 (2008) 117–128.
- [12] N. Arpornpong, C. Attaphong, A. Charoensang, D.A. Sabatini, S. Khaothiar, Ethanol-in-palm oil/diesel microemulsion-based biofuel: phase behavior, viscosity, and droplet size, *Fuel* 132 (2014) 101–106.
- [13] C. Attaphong, V. Singh, A. Balakrishnan, L.D. Do, N. Arpornpong, R.N. Parthasarathy, S.R. Gollahalli, S. Khaothiar, D.A. Sabatini, Phase behaviors, fuel properties, and combustion characteristics of alcohol-vegetable oil-diesel microemulsion fuels, *Int. J. Green Energy* 13 (2016) 930–943.
- [14] P.A. Winsor, *Solvent Properties of Amphiphilic Compounds*, Butterworths Scientific Publications, London, 1954.
- [15] M. Bourrel, R.S. Schechter, *Microemulsions and Related Systems*, Marcel Dekker, New York, 1988.
- [16] J.W. Goodwin, *Colloids and Interfaces With Surfactants and Polymers – An Introduction*, John Wiley & Sons, Ltd., 2004.
- [17] J.L. Salager, R.E. Antón, D.A. Sabatini, J.H. Harwell, E.J. Acosta, L.I. Tolosa, Enhancing solubilization in microemulsions—state of the art and current trends, *J. Surfactants Deterg.* 8 (2005) 3–21.
- [18] J.L. Salager, A.M. Forgiarini, J. Bullón, How to attain ultralow interfacial tension and three-phase behavior with surfactant formulation for enhanced oil recovery: a review. Part 1. Optimum formulation for simple surfactant–oil–water ternary systems, *J. Surfactants Deterg.* 16 (2013) 449–472.

- [19] J.L. Salager, L. Manchego, L. Márquez, J. Bullón, A. Forgiarini, Trends to attain a lower interfacial tension in a revisited pure alkyl polyethyleneglycol surfactant-alkane-water ternary system. Basic concepts and straightforward guidelines for improving performance in enhanced oil recovery formulations, *J. Surfactants Deterg.* 17 (2014) 199–213.
- [20] J.L. Salager, A.M. Forgiarini, L. Márquez, L. Manchego, J. Bullón, How to attain an ultralow interfacial tension and a three-phase behavior with a surfactant formulation for enhanced oil recovery: a review. Part 2. Performance improvement trends from Winsor's premise to currently proposed inter- and intra-molecular mixtures, *J. Surfactants Deterg.* 16 (2013) 631–663.
- [21] M. Bourrel, J.L. Salager, R.S. Schechter, W.H. Wade, A correlation for phase behavior of nonionic surfactants, *J. Colloid Interface Sci.* 75 (1980) 451–461.
- [22] E.J. Acosta, The HLD-NAC equation of state for microemulsions formulated with nonionic alcohol ethoxylate and alkylphenol ethoxylate surfactants, *Colloids Surf. A* 320 (2008) 193–204.
- [23] J.L. Salager, A.M. Forgiarini, M.J. Rondón, How to attain ultralow interfacial tension and three-phase behavior with a surfactant formulation for enhanced oil recovery: a review—Part 3. Practical procedures to optimize the laboratory research according to the current state of the art in surfactant mixing, *J. Surfactants Deterg.* 20 (2017) 3–19.
- [24] J.L. Salager, R.E. Antón, M.A. Arandia, A.M. Forgiarini, How to attain ultralow interfacial tension and three-phase behavior with surfactant formulation for enhanced oil recovery: a review. Part 4: robustness of the optimum formulation zone through the insensibility to some variables and the occurrence of complex artifacts, *J. Surfactants Deterg.* 20 (2017) 987–1018.
- [25] W.H. Wade, J.C. Morgan, R.S. Schechter, J.K. Jacobson, J.L. Salager, Interfacial tension and phase behavior of surfactant systems, *Soc. Pet. Eng.* 18 (1978) 242–252.
- [26] J.L. Salager, N. Marquez, A. Graciaa, J. Lachaise, Partitioning of ethoxylated octylphenol surfactants in microemulsion – oil – water systems: influence of temperature and relation between partitioning coefficient and physicochemical formulation, *Langmuir* 16 (2000) 5534–5539.
- [27] J.L. Salager, J.C. Morgan, R.S. Schechter, W.H. Wade, E. Vasquez, Optimum formulation of surfactant/water/oil systems for minimum interfacial tension or phase behavior, *Soc. Pet. Eng. J.* 19 (1979) 107–115.
- [28] J.D. Childs, E. Acosta, J.F. Scamehorn, D.A. Sabatini, Surfactant-enhanced treatment of oil-based drill cuttings, *J. Energy Res. Technol.* 127 (2005) 153–162.
- [29] L. Cash, J.L. Cayias, G. Fournier, D. Macallister, T. Schares, R.S. Schechter, W.H. Wade, The application of low interfacial tension scaling rules to binary hydrocarbon mixtures, *J. Colloid Interface Sci.* 59 (1977) 39–44.
- [30] J.L. Cayias, R.S. Schechter, W.H. Wade, Modeling crude oils for low interfacial tension, *Soc. Pet. Eng.* 16 (1976) 351–357.
- [31] T. Sottmann, R. Strey, Ultralow interfacial tensions in water-n-alkane-surfactant systems, *J. Chem. Phys.* 106 (1997) 8606–8615.
- [32] S. Fernando, M. Hanna, Development of a novel biofuel blend using ethanol – biodiesel – diesel microemulsions: EB-diesel, *Energy Fuels* 18 (2004) 1695–1703.
- [33] A. Witthayapanyanon, E.J. Acosta, J.H. Harwell, D.A. Sabatini, Formulation of ultralow interfacial tension systems using extended surfactants, *J. Surfactants Deterg.* 9 (2006) 331–339.
- [34] M. Miñana-Perez, A. Graciaa, J. Lachaise, J.L. Salager, Solubilization of polar oils with extended surfactants, *Colloids Surf. A* 100 (1995) 217–224.
- [35] F. Bouton, M. Durand, V. Nardello-Rataj, M. Serry, J.M. Aubry, Classification of terpene oils using the fish diagrams and the equivalent alkane carbon (EACN) scale, *Colloids Surf. A* 338 (2009) 142–147.
- [36] L.D. Do, C. Attaphong, J.F. Scamehorn, D.A. Sabatini, Detergency of vegetable oils and semi-solid fats using microemulsion mixtures of anionic extended surfactants: the HLD concept and cold water applications, *J. Surfactants Deterg.* 18 (2015) 373–382.
- [37] E.J. Acosta, A.S. Bhakta, The HLD-NAC model for mixtures of ionic and nonionic surfactants, *J. Surfactants Deterg.* 12 (2009) 7–19.
- [38] A. Graciaa, J. Lachaise, J.G. Sayous, P. Grenier, S. Yiv, R.S. Schechter, W.H. Wade, The partitioning of complex surfactant mixtures between oil/water/microemulsion phases at high surfactant concentrations, *J. Colloid Interface Sci.* 93 (1983) 474–486.
- [39] A. Graciaa, J. Andrés, C. Bracho, J. Lachaise, J.L. Salager, L. Tolosa, F. Ysambertt, The selective partitioning of the oligomers of polyethoxylated surfactant mixtures between interface and oil and water bulk phases, *Adv. Colloid Interface Sci.* 123–126 (2006) 63–73.
- [40] ASTM E11-17, Standard Specification for Woven Wire Test Sieve Cloth and Test Sieves, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2017.
- [41] S. Quraishi, M. Bussmann, E.J. Acosta, Capillary curves for ex-situ washing of oil-coated particles, *J. Surfactants Deterg.* 18 (2015) 811–823.
- [42] P.V. Lara, E.Y. Park, Potential application of waste activated bleaching earth on the production of fatty acid alkyl esters using *Candida cylindracea* lipase in organic solvent system, *Enzyme Microb. Technol.* 34 (2004) 270–277.



Exhaust emissions of a diesel engine using ethanol-in-palm oil/diesel microemulsion-based biofuels

Ampira Charoensaeng¹, Sutha Khaodhiar^{2,3}, David A. Sabatini⁴, Noulkamol Arpornpong^{5*}

¹The Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

²Department of Environmental Engineering, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

³The Center of Excellence on Hazardous Substance Management, Chulalongkorn University, Bangkok 10330, Thailand

⁴School of Civil Engineering and Environmental Science, The University of Oklahoma, Oklahoma 73019, USA

⁵Faculty of Agriculture, Natural Resources and Environment, Naresuan University, Phitsanulok 65000, Thailand

ABSTRACT

The use of palm oil and diesel blended with ethanol, known as a microemulsion biofuel, is gaining attention as an attractive renewable fuel for engines that may serve as a replacement for fossil-based fuels. The microemulsion biofuels can be formulated from the mixture of palm oil and diesel as the oil phase; ethanol as the polar phase; methyl oleate as the surfactant; alkanols as the cosurfactants. This study investigates the influence of the three cosurfactants on fuel consumption and exhaust gas emissions in a direct-injection (DI) diesel engine. The microemulsion biofuels along with neat diesel fuel, palm oil-diesel blends, and biodiesel-diesel blends were tested in a DI diesel engine at two engine loads without engine modification. The formulated microemulsion biofuels increased fuel consumption and gradually reduced the nitrogen oxides (NO_x) emissions and exhaust gas temperature; however, there was no significant difference in their carbon monoxide (CO) emissions when compared to those of diesel. Varying the carbon chain length of the cosurfactant demonstrated that the octanol-microemulsion fuel emitted lower CO and NO_x emissions than the butanol- and decanol-microemulsion fuels. Thus, the microemulsion biofuels demonstrated competitive advantages as potential fuels for diesel engines because they reduced exhaust emissions.

Keywords: Cosurfactant, Engine test, Exhaust emissions, Microemulsion biofuel, Palm oil

1. Introduction

Diesel engines are highly efficient and reliable power sources that have been commonly used in the manufacturing, transport, and agricultural sectors. However, the diesel fuel emissions contain harmful pollutants such as nitrogen oxides (NO_x), carbon monoxide (CO), unburned hydrocarbon (UHC), particulate matter (PM), as well as greenhouse gases (e.g., CO₂, CH₄, N₂O) [1-3]. These pollutants can have tremendous wide-ranging impacts on, for instance, acidification, ozone depletion, and the presence of human and ecological toxins (especially those adding to respiratory and cardiovascular problems) [4-6]. An increased awareness of and concern for environmental and health impacts is directly and indirectly enforced in many countries through exhaust emissions and pollution control initiatives. In addition, the consumption of diesel fuels is also increasing the rapid deple-

tion of worldwide petroleum reserves, which are predicted to come to an end in the not too distant future. These reasons accelerate the push to conduct research in the area of vegetable oil-based fuel alternatives.

Several vegetable oils (e.g., palm oil, canola oil, soybean oil), which are renewable resources derived from agricultural feedstock, have been successfully utilized as alternatives for diesel fuels [7, 8] due to their similar physicochemical properties and comparable fuel performance to diesel fuels [9, 10]. The use of vegetable oils offers a potential reduction in harmful pollution generated from exhaust gas emissions. It is widely known that the high viscosity and common phase changes or freezing of vegetable oils at cold temperatures can lead to several complications in engines such as poor combustion, injector coking, and the sticking of piston rings [11, 12]. For this reason, it is necessary to reduce the viscosity of vegetable oils in order to improve



This is an Open Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0/>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Copyright © 2018 Korean Society of Environmental Engineers

Received December 11, 2017 Accepted February 2, 2018

* Corresponding author

Email: noulkamola@nu.ac.th

Tel: +66-5596-2755 Fax: +66-5596-2750

engine performance. Several approaches for decreasing a vegetable oil's viscosity have been developed; they include fast pyrolysis and direct blending with diesel, transesterification, and emulsification [9, 13-15]. Transesterification is a process in which triglycerides are converted into a mixture of methyl esters (known as biodiesel) and glycerol as a byproduct through a thermo-chemical process using an alcohol, heat, and a catalyst [16, 17]. Biodiesel has higher oxygen content than diesel, which enhances its combustion efficiency, and reduces CO, UHC, and PM but produces greater NO_x emissions (approximately 10% more NO_x than diesel) [17, 18]. Moreover, many researchers tried to improve the fuel performance and emission characteristics of various types of biodiesel by adding 10-20% alkanols (ethanol [19], butanol [20], pentanol [21]) as an oxygenate additive.

Microemulsification is another promising biofuel modification technology; it is used to create microemulsion biofuels to reduce viscosity and NO_x emissions while achieving a combustion efficiency similar to that of a petroleum-based fuel [22, 23]. Microemulsion fuels are isotropic, transparent, and thermodynamically stable solutions of colloid dispersion. The microemulsion fuels are classified into Winsor Type II or water in oil (w/o) microemulsions. They are formulated by a mixture of two immiscible liquid fuels with different polarities (i.e., oils/water, oils/ethanol) using an appropriate surfactant and with or without a cosurfactant or amphiphilic molecules to stabilize all of the components. Recently, microemulsion fuels have been formed by renewable liquid fuels such as high viscosity of vegetable oil and diesel blends [22-24] mixed with supplementary viscosity reducers, ethanol and/or butanol. Due to the disadvantages of transesterification, the microemulsification of vegetable oils offer an alternative method for avoiding by-products and wastes (i.e., glycerol and wastewater) [6].

Having an appropriate surfactant system is the key parameter influencing microemulsion biofuel formation, for which a certain surfactant concentration is generally required to maintain the phase stability without any phase separation and precipitation [3, 25]. In addition, cosurfactants (i.e., alkanols) which have a strong binding affinity to the surfactant molecules, have been used to facilitate the existing surfactant by promoting larger curvatures and higher either nonpolar oil or polar ethanol solubilization. Understanding the effect of the alkanol chain length of the cosurfactant on the formation of w/o microemulsion systems has been investigated by different researchers and our research group [26]. The results indicated that there is a correlation between the required amounts of surfactant concentrations and the chain lengths of alkanols (i.e., *n*-butanol, *n*-octanol, *n*-decanol). However, few research studies have observed the effect of alkanol as a cosurfactant in exhaust gas emissions, and there has been no publication on palm oil based microemulsion biofuels.

Environmental concerns surrounding fuels have been increasing, not only with regards to diesel but also sustainable alternative fuels. Attaphong et al. [26] formulated vegetable oil based microemulsion fuels comprising of canola oil-diesel blended with ethanol as a viscosity reducer, using anionic carboxylate-based extended surfactants and cosurfactants to stabilize and form homogeneous fuels. Nguyen et al. [3] formulated canola oil-diesel micro-

emulsion fuels using oleylamine and 1-octanol as a surfactant and a cosurfactant, and they also evaluated some of the fuel properties and diesel engine performance through a comparison of the microemulsion fuels and diesel fuel. Their results indicated that the microemulsion fuels had fuel properties, including the cloud point and pour point, as well as kinematic viscosity, that met the ASTM standards for biodiesel. Moreover, their results from the direct-injection (DI) diesel engine test demonstrated differences in fuel consumption: the engine using the microemulsion fuels consumed slightly more fuel than when it was run with diesel. Notably, some of the tests run with different microemulsion fuel formulations emitted lower amounts of NO_x and CO emissions, compared with the amounts emitted by the conventional diesel fuel. These remarkable results thus promote the further investigation of these microemulsion fuels for use in diesel engines.

Singh et al. [27] formulated hybrid fuels consisting of coconut oil-ethanol-surfactant (butan-1-ol), and tested as a fuel in a direct injection diesel engine. The results indicated that the engine efficiency of the hybrid fuels was similar compared to a regular diesel and their efficiency was improved as the viscosity of the fuel decreased. The NO_x, SO₂ and CO₂ emissions of the hybrid fuels were lower compared to a diesel, but an increase in the CO emission was observed. Qi et al. [19] investigated the performance, combustion and emission characteristics of a turbocharged common rail direct injection (CRDI) diesel engine using the Tung oil-diesel-ethanol microemulsion fuels. The results indicated that the microemulsion fuels showed higher the brake specific fuel consumption (BSFC), lower smoke emissions at high engine loads. However, the CO and HC emissions at low engine loads were higher as compared to a diesel fuel.

This study aims to evaluate the fuel performance of microemulsion fuels containing palm oil (which is widely produced in Thailand) and diesel blended with ethanol, as the viscosity reducer, and stabilized by methyl oleate, as the surfactant. The effects of the cosurfactant's chain length (1-butanol, 1-octanol, and 1-decanol) on fuel consumption as well as exhaust gas emissions from the engine testing experiment were investigated. To evaluate the exhaust gas characteristics of the microemulsion fuels, this study measured the CO, CO₂, NO_x emissions and exhaust gas temperatures, which offer the primary challenges for producing effective microemulsion fuels that can compare in performance to commercial-grade diesel fuel. A small-sized DI engine was used to perform the engine test, at an engine speed of 1,200 rpm and two different engine loads.

2. Materials and Methods

2.1. Materials

Food-grade palm oil (Morakot Industries PCL, Bangkok, Thailand) and commercial-grade diesel (PTT Public Company Limited, Bangkok, Thailand) were used as the oil phase in the biofuel blends. They were purchased from local suppliers in Thailand. Ethyl alcohol (99.8% purity, anhydrous) was used as the polar phase and purchased from Acros Organics (Italmar,

Thailand). Methyl oleate (MO, 70% purity), selected as the surfactant, was purchased from Sigma Aldrich (Thailand). The three cosurfactants selected in this study were *n*-butanol, *n*-octanol, and *n*-decanol with 99% purity, and they were also purchased from Sigma Aldrich (Thailand).

2.2. Methods

2.2.1. Palm oil-diesel microemulsion fuels

The palm oil-diesel microemulsion fuels were prepared by mixing the diesel fuel and palm oil at the volumetric ratio of 1:1 with anhydrous ethanol, methyl oleate and the cosurfactant (1-butanol or 1-octanol or 1-decanol) at various ratios. The surfactant systems, methyl oleate and the cosurfactant mixture were prepared at a fixed mole ratio of 1:8 (i.e., 0.125 M. of methyl oleate and 1 M. of the cosurfactant). In addition, three cosurfactants with different carbon chain lengths, namely, 1-butanol, 1-octanol and 1-decanol, were used as the cosurfactant. The fixed volumetric composition of ethanol at 20 percent by volume was set based on the viscosity of the microemulsion fuels and fuel properties. While the volumes of the methyl oleate and ethanol concentrations were kept constant, the cosurfactant and palm-diesel blend ratios were varied. For these selected formulations, the phase of the microemulsion fuels was clear without any phase separation or precipitation occurring. The mixture was hand-shaken gently to obtain a homogeneous solution. The details of the microemulsion fuel preparation can be seen elsewhere [22]. Moreover, the diesel fuel, palm oil-diesel blends (PD, with a volumetric ratio of 1:1), and biodiesel-diesel blends (BD, with a volumetric ratio of 1:1) were prepared for comparison purposes.

2.2.2. Exhaust emissions

Fig. 1 shows a schematic diagram of the components of the diesel engine test. The engine used was a Mitsuki 418 cc (Model MIT-186FE); it had a direct injection type diesel engine (single-cylinder, air-cooled, four-stroke) with an 18:1 compression ratio. A hydraulic dynamometer (Sun ST-3 series, AC asynchronous generator) was coupled with the engine to apply power using a belt and pulley. The test engine was used without any modification. The technical specifications of the test engine are shown in Table S1. This type of engine is commonly used for light-duty agricultural and industrial applications. In addition, this engine was used as an initial (entry level) engine to test the microemulsion fuels; a future study will extend the use of these fuels to a larger engine and load. The engine test was performed at an engine speed of $1,200 \pm 12$ rpm and two different loads (0.5 and 1.0 kW) for the formulated microemulsion biofuels and the other fuels for comparison purposes. A digital multimeter and tachometer were used to measure the loads on dynamometer and speeds, respectively.

The fuel consumption of various biofuel formulations was determined using a 500 mL cylinder and digital stopwatch. Then, the consumed fuel volume and fuel density were used to calculate the fuel consumption (g/h). An exhaust emission analyzer (Testo 350 XL), located at the exhaust line, was used to measure the emissions and gas temperature from the engine. The specifications of the gas analyzer are reported in Table S2. The NO_x ,

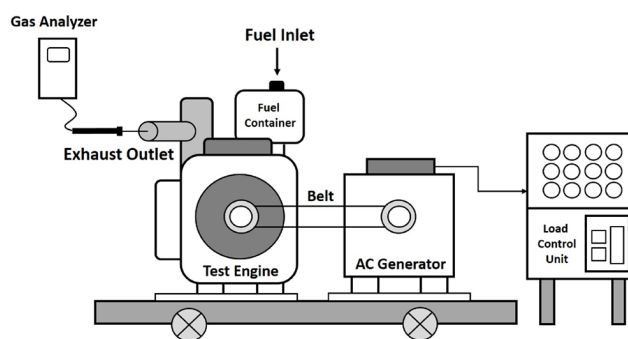


Fig. 1. Schematic chart of the experimental setup.

CO_2 , and CO emissions in the exhaust gas of the microemulsion fuels were determined. The emission index of species *i*, which is the mass of the pollutant released per unit mass of fuel burnt (g/kg fuel), was calculated using Eq. (1) [25].

$$EI_i = \frac{X_i}{(X_{\text{CO}_2} + X_{\text{CO}})} + \left(\frac{N \times MW_i}{MW_f} \right) \quad (1)$$

where X_i is the mole fraction of the species *i*, X_{CO_2} and X_{CO} are the mole fractions of CO_2 and CO in the exhaust, N is the number of moles of carbon in a mole of fuel, and MW_i and MW_f are the molecular weights of species *i* and the fuel, respectively. In addition, a statistical analysis for the emissions was performed with Stata version 11 (Stata-corp, TX), and the results were considered statistically significant, using a two-sided test and significance level of 0.05 ($p < 0.05$).

In this study, neat diesel fuel was initially injected into the test engine in order to generate the reference line. The prepared palm oil-diesel microemulsion fuels were then sequentially tested under similar circumstances to evaluate the exhaust gas emissions. The volumetric mass of the test fuel was measured and recorded before and after in each batch. Before each set of fuel tests, the new fuel sample was flushed through the engine for five minutes [3] in order to warm up the engine and rinse the remaining fuel in the engine line. Then, the engine was allowed to run for 30 min simultaneously after the five-minute pre-running period to evaluate the microemulsion fuel's performance. The engine load, speed, and fuel consumption were measured in order to evaluate fuel performance. BSFC, a significant parameter of engine performance, was then calculated for the tested fuels.

3. Results and Discussion

3.1. Properties of the Microemulsion Fuel

The fuel properties, water content and heat of combustion of the microemulsion biofuels were measured according to ASTM standards D6304 and D240, respectively. Table 1 summarizes the formations and fuel characteristics of the biofuels. The results showed that the kinematic viscosity of the PD fuel dramatically dropped to three times lower than that of the neat palm oil

Table 1. Composition (% vol.) for Palm Oil-diesel Blends, Biodiesel-diesel Blends, and Microemulsion Fuels Where the Ratio of Cosurfactant and Palm Oil-diesel Blends Was Varied. Methyl Oleate to Ethanol Ratio Was Fixed at 1:1.25

Sample	Formulation						Fuel properties				
	Diesel	Palm oil	Surfactant	Cosurfactant	Ethanol	B100	Viscosity @ 40°C (cSt)	Density @ 25°C (g/mL)	Heat of combustion ^b (MJ/kg)	Water content ^c (%vol.)	A/F _{st} ratio ^d
Diesel	100.0	-	-	-	-	-	4.1	0.83	45.8	0.01	14.86
Palm oil-Diesel (PD)	50.0	50.0	-	-	-	-	11.7	0.88	42.5	0.06	13.49
Biodiesel-Diesel (BD)	50.0	-	-	-	-	50.0	4.5	0.87	39.2	0.09	13.50
Microemulsion fuel											
1-butanol (MO+But)	32.5	32.5	6.0	9.0	20.0	-	4.3 ^a	0.85	39.2	0.16	12.39
1-octanol (MO+Oct)	29.0	29.0	6.0	16.0	20.0	-	4.3 ^a	0.87	39.2	0.16	12.47
1-decanol (MO+Dec)	27.5	27.5	6.0	19.0	20.0	-	4.6 ^a	0.88	39.5	0.18	12.50

^a Data from our previous work [18]

^b Heat of combustion of fuels were measured using bomb calorimeter (ASTM D240).

^c Water content was measured using Karl Fischer (KF) titrator (ASTM D6304).

^d Air-fuel ratio is the mass ratio of air to fuel present in an internal combustion engine during stoichiometric mixture.

(36.8-39.6 cSt at 40°C). It was, however, still more than double the kinematic viscosity of the No. 2 diesel standard. The higher viscosity of the neat palm oil, as compared to the diesel's, is attributable to the complex mixture of the palm oil, which typically has a high molecular weight and large molecular structure.

As consider the kinematic viscosity of the microemulsion fuels; our previous work [22], the microemulsion fuels (mixtures of the diesel/palm oil, ethanol, surfactant and cosurfactant) were observed to have kinematic viscosity results at 40°C, for all the test fuels, that were relatively close to that of a regular diesel (ranging from 4.3 to 4.6 cSt) (See Table 1).

A similar blending technique can be applied for a neat biodiesel and regular diesel mixture as the biodiesel/diesel blends had a competitive net fuel viscosity result. However, the costs of biodiesel production as well as the environmental burdens from their byproducts, wastewater and spent chemicals still pose challenges to widespread implementation.

The heat of combustion is frequently a parameter used to evaluate the fuel consumption of diesel engines. The results show that all the microemulsion biofuels had lower combustion energy than the diesel and PD but the same as the BD. As a result, the lower heating content of the microemulsion biofuels can be said to affect their fuel economy because they induced a greater fuel requirement for the engine to generate the same amount of electrical power. The relation of the heating value and fuel consumption is consistent with the fuel consumption results for the diesel test engine reported below.

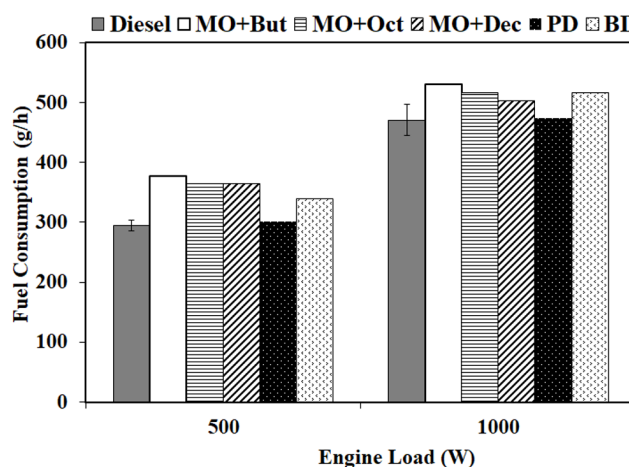
The determination of water in composite microemulsion-based fuel has been carried out by volumetric Karl Fischer (KF) titration. For this study, the result shows that the water content in microemulsion fuels was 0.16-0.18% which is higher than that in commercial diesel fuel (0.01%) and palm oil-diesel blends (0.06%) as shown in Table 1. Thus, it is implied that the water content in the microemulsion fuel mainly come from the anhydrous ethanol (99.5% purity) in its composition.

Regarding the effects of the cosurfactants, as the number of

the carbon chain length, C4 to C10, in the cosurfactant increased, a small increase occurred in the overall hydrophobicity of the surfactant system to stabilize the oil and ethanol phases. However, both the water content and the heat of combustion of the microemulsion biofuels were not significantly affected by increases in the number of the carbon chain length in the cosurfactant molecule.

3.2. Fuel Consumption

The fuel consumption (g/h) at two engine loads for the diesel, microemulsion fuels, palm oil-diesel blends, and biodiesel-diesel blends is summarized in Fig. 2. All sets of fuel performance tests demonstrated that the fuel consumption was much greater at 1,000 W than 500 W, as expected. The fuel consumption of the microemulsion biofuels ranged from 364-377 g/h at 500 W and 502-530 g/h at 1,000 W, which ranged from 23 to 27 percent and 7 to 13 percent more than the fuel requirement for the diesel

**Fig. 2.** Fuel consumptions of diesel, microemulsion fuels, palm oil-diesel blends, and biodiesel-diesel blends (see Table 1 for abbreviations).

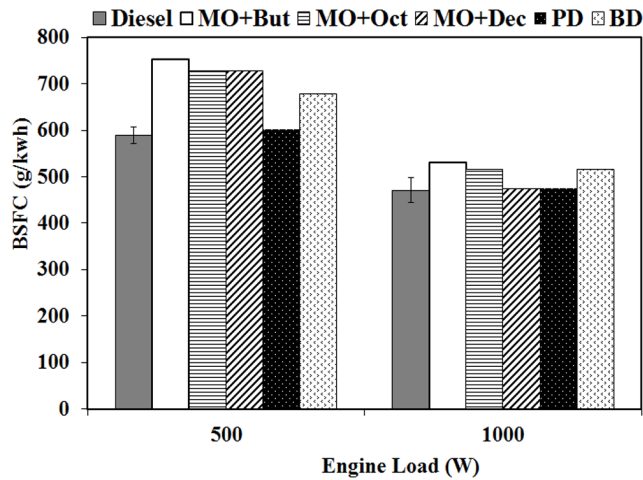


Fig. 3. Break specific consumption for diesel, microemulsion fuels, PD, and BD.

fuel at 500 W (295 g/h) and the diesel fuel at 1,000 W (471 g/h), respectively. This is because the alkanols (i.e., ethanol and co-surfactants) have a lower calorific value (see Table 1) than that of the diesel fuel; therefore, the net energy values of the microemulsion biofuels were significantly reduced when large volumes of the alkanols were present in the systems [28].

The PD is a mixture of palm oil and diesel at a volumetric ratio of 1:1. At both engine-load conditions, the PD produced a slightly higher fuel consumption (only 1-2%) to that of diesel. From these results, it is concluded that the fuel consumption under these conditions was not affected by the fraction of the palm oil and diesel blend due to its heat of combustion (see Table 1).

Fig. 3 shows the BSFC results of all the fuels. The BSFC indicates the amount of fuel consumption that was needed to generate the same energy power. The BSFC of all the fuels decreased as engine loads increased due to the higher fuel combustion and lower heat losses. Moreover, it is interesting to note that the BSFC of all the microemulsion biofuels increased for all the engine loads. The BSFC increments tended to become smaller as the engine load increased. The engine consumed more microemulsion biofuels than the neat diesel fuel in order to generate the same engine output because of the lower heat content of alcohol in the fuel blends.

3.3. Exhaust Emissions

3.3.1. NO_x emissions

The NO_x emissions were measured in the exhaust for the different microemulsion biofuels as shown in Fig. 4. In general, the sources of NO_x in the combustion process are mainly generated from thermal NO_x and fuel NO_x. The combustion (flame) temperature, the residence time of nitrogen at that temperature, and oxygen content in an engine cylinder are the major factors affecting the formation of NO_x [28, 29]. In general, more fuel is consumed and combusted in the cylinder when engine loads increase, which results in higher gas temperatures and NO_x emissions. A contrary trend was observed in Fig. 4, where NO_x emissions decreased as the engine load increased for all microemulsion biofuels.

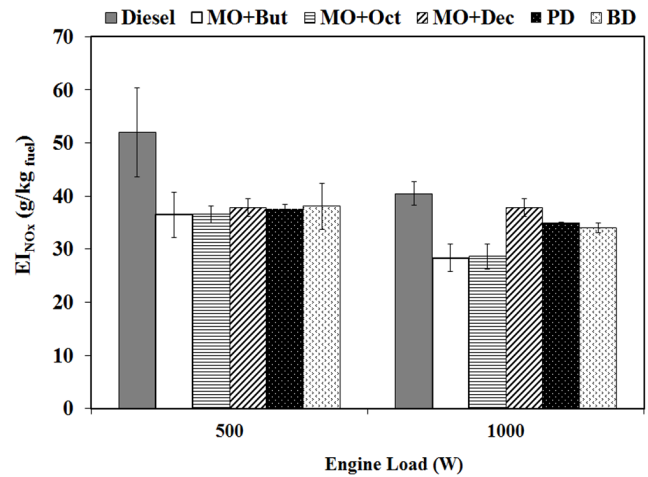


Fig. 4. NO_x emissions for diesel, microemulsion fuels, PD, and BD.

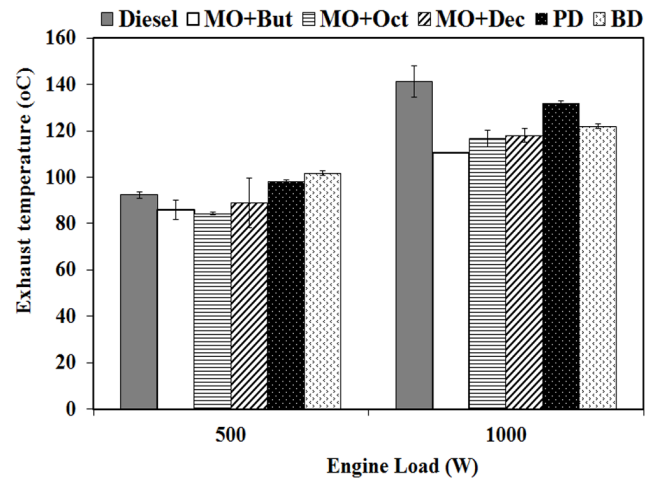


Fig. 5. The exhaust gas temperature of diesel, microemulsion fuels, PD, and BD.

A comparison among the fuels point to NO_x emissions from all microemulsion fuels as being lower than those of the neat diesel (Fig. 4.), PD, and BD fuels at both engine loads, with the statistical difference being more apparent for the higher load (1,000 W). This reduction of NO_x could be due to the evaporation of alcohol (i.e., the ethanol cosurfactant) dispersed in the microemulsified fuels, leading to lower gas temperatures in the cylinder as a result of their higher latent heat of vaporization. Moreover, the limitation of air supply in term of oxygen and nitrogen available to form NO_x in a stoichiometric mixture (Table 1) [30]. Thus, NO_x emissions from microemulsion fuels were reduced by replacing a portion of the diesel with ethanol and the cosurfactant.

Fig. 5 presents dissimilar exhaust gas temperatures for all the tested fuels versus those of the two engine loads. It was observed that all of the microemulsion fuels emitted lower exhaust gas temperatures than the other fuels because of the lower heating value of ethanol and the cosurfactants in the microemulsion fuels. Accordingly, the lower exhaust gas temperature

can explain the lower NO_x emissions of the microemulsion fuels. A comparison among the types of cosurfactants in the microemulsion fuels showed that the NO_x emissions were not affected by varying the carbon chain lengths in the fuels' cosurfactants ($p > 0.05$). This is because the heating values (see Table 1) and exhaust gas temperatures of the microemulsion biofuels were not meaningfully different.

3.3.2. CO_2 emissions

The CO_2 emissions of the different fuels from two engine loads are shown in Fig. 6. Increasing the engine loads increased the CO_2 emissions for all the microemulsion biofuels. The microemulsion biofuels produced lower CO_2 emissions than did the neat diesel, PD, and BD fuels, with the effect being more apparent at the higher load. Among three microemulsified fuels, no significant difference in the CO_2 emissions was observed. The reduction of CO_2 in the microemulsion fuels could have been due to the oxygen content in the biofuel, which is a dominant component found in palm oil and ethanol and methyl oleate. The carbon composition was comparatively lower at the same amount of fuel consumed; therefore, the CO_2 discharged from the microemulsion biofuels was lower. As opposed to diesel, at the partial load, the PD and BD had higher CO_2 emissions, whereas at the full load the results were opposite.

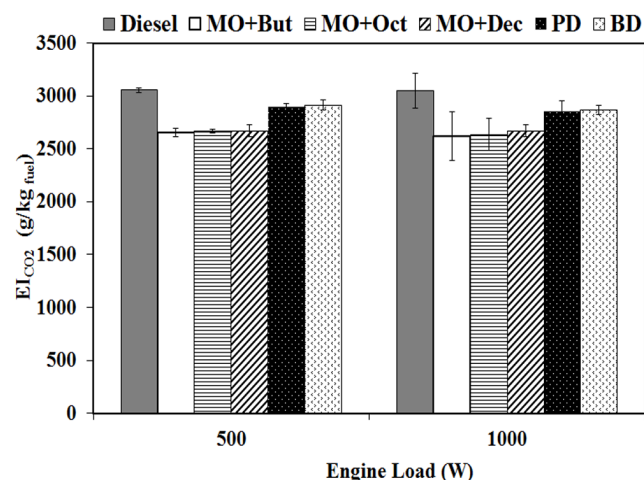


Fig. 6. CO_2 emissions for diesel, microemulsion fuels, PD, and BD.

3.3.3. CO emissions

Fig. 7 shows the CO emissions from the different fuels: the diesel, microemulsion fuels, palm oil-diesel blends, and bio-diesel-diesel blends. The CO emissions from the microemulsion biofuels at two-load conditions were slightly higher than the neat diesel's. The increase in CO emissions may have possibly been due to the higher viscosity and lower A/F_{st} ratio, resulting in the incomplete combustion of the mixed oil/ethanol- O_2 [3, 31]. However, the data showed that the CO emissions from the microemulsion biofuels were not significantly different from the neat diesel's ($p > 0.05$).

The CO emissions among the microemulsion biofuels (i.e., butanol-fuel, octanol-fuel, and decanol-fuel blends) were not

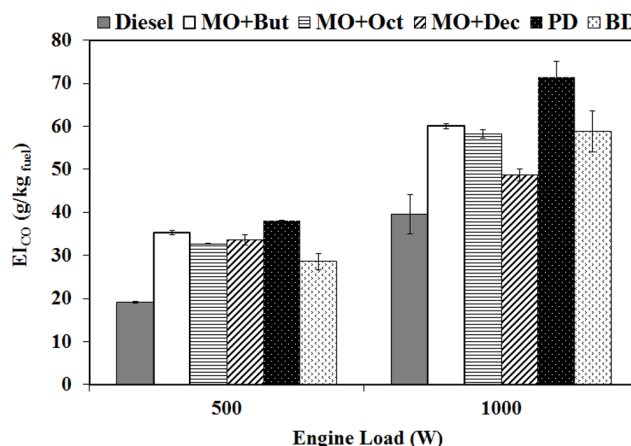


Fig. 7. CO emissions for diesel, microemulsion fuels, PD, and BD.

significantly different either. However, the CO emissions for the butanol-microemulsion biofuels tend to be higher than those of the other microemulsion fuels. The PD produced the highest CO emissions. This is because the high viscosity of the PD (see the viscosity values in Table 1) can cause poor fuel-spray characteristics in the ignition, thus leading to CO formation from incomplete combustion [18, 28]. This points to the benefit of using alcohol-based additives, which lower the viscosity and thus the CO emissions.

4. Conclusions

The performance of palm oil based-microemulsion fuels was evaluated by virtue of fuel economy and the quality of their exhaust gas emissions were examined through a small-sized DI diesel engine at an engine speed of 1,200 rpm and two different engine loads. The fuel performances of the microemulsion based biofuels versus diesel resulted in the following observations:

- 1) Palm oil based microemulsion fuels show promise as a biofuel for single-cylinder diesel engines without having to perform any engine modifications. Specifically, the kinematic viscosity and other fuel performance indicators were shown to be comparable with those of the No. 2 diesel.

- 2) The microemulsion fuels studied had slightly higher fuel consumption compared to the regular diesel fuel under all engine operating conditions because of their lower heat of combustion.

- 3) The microemulsion fuels showed significantly lower NO_x and CO_2 emissions and exhaust gas temperatures compared with the diesel fuel. Meanwhile, the CO emissions under all engine loads were significantly higher than the CO emissions of the diesel fuel.

With regard to the effects of the cosurfactants on the microemulsion biofuels, the NO_x and CO emissions as well as the exhaust gas temperatures under all load conditions were not significantly different. Nevertheless, the octanol-microemulsion biofuel tended to have lower CO and NO_x emissions than the butanol- and decanol-microemulsion fuels as a result of the increment of the O_2 -fuel mixture. When compared with the other

alternative fuels (PD and BD), the microemulsion biofuels exhibited significantly lower the exhaust gas temperatures and the NO_x and CO₂ emissions. These results indicate that microemulsion fuels can be used as environmentally friendly alternatives in light-duty diesel engines, such as single-cylinder engines, which are most widely used in agricultural applications.

Acknowledgments

Financial support was provided by the new researcher grant from the Thailand Research Fund (MRG 6080015). Finally, the authors would like to thank Miss Ramnaree Netvichien, the research assistant at Chulalongkorn University.

References

- Dunn RO, Bagby MO. Low-temperature phase behavior of vegetable oil/co-solvent blends as alternative diesel fuel. *J. Am. Chem. Soc.* 2000;77:1315-1323.
- Lif A, Holmberg K. Water-in-diesel emulsions and related systems. *Adv. Colloid Interface Sci.* 2006;123-126:231-239.
- Nguyen T, Abraham J, Ramallo M, Wagner D, McLennan J. Formulation of canola-diesel microemulsion fuels and their selective diesel engine performance. *J. Am. Chem. Soc.* 2012;89:1905-1912.
- Nanaki EA, Koroneos CJ. Comparative LCA of the use of biodiesel, diesel and gasoline for transportation. *J. Clean. Prod.* 2012;20:14-19.
- López JM, Gómez Á, Aparicio F, Javier Sánchez F. Comparison of GHG emissions from diesel, biodiesel and natural gas refuse trucks of the City of Madrid. *Appl. Energ.* 2009;86:610-615.
- Arpornpong N, Sabatini DA, Khaodhiar S, Charoensaeng A. Life cycle assessment of palm oil microemulsion-based biofuel. *Int. J. Life Cycle Assess.* 2015;20:913-926.
- Altun R, Çetinkaya S, Yücesu HS. The potential of using vegetable oil fuels as fuel for diesel engines. *Energ. Convers. Manage.* 2001;42:529-538.
- Ali Y, Hanna MA. Alternative diesel fuels from vegetable oils. *Bioresour. Technol.* 1994;50:153-163.
- Balat M. Modeling vegetable oil viscosity. *Energ. Source. Part A.* 2008;30:1856-1869.
- Abollé A, Kouakou L, Planche H. The viscosity of diesel oil and mixtures with straight vegetable oils: Palm, cabbage palm, cotton, groundnut, copra and sunflower. *Biomass Bioenerg.* 2009;33:1116-1121.
- Knothe G, Steidley KR. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components. *Fuel* 2005;84:1059-1065.
- Agarwal AK, Rajamanoharan K. Experimental investigations of performance and emissions of Karanja oil and its blends in a single cylinder agricultural diesel engine. *Appl. Energ.* 2009;86:106-112.
- Machacon HTC, Shiga S, Karasawa T, Nakamura H. Performance and emission characteristics of a diesel engine fueled with coconut oil–diesel fuel blend. *Biomass Bioenerg.* 2001;20:63-69.
- Galan M-I, Bonet J, Sire R, Reneaume J-M, Pleşu AE. From residual to useful oil: Revalorization of glycerine from the biodiesel synthesis. *Bioresour. Technol.* 2009;100:3775-3778.
- Lee Y, Shafaghat H, Kim J-k, et al. Upgrading of pyrolysis bio-oil using WO₃/ZrO₂ and Amberlyst catalysts: Evaluation of acid number and viscosity. *Korean J. Chem. Eng.* 2017;34:2180-2187.
- Pagliaro M, Ciriminna R, Kimura H, Rossi M, Della Pina C. From glycerol to value-added products. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2007;46:4434-4440.
- Shi X, Yu Y, He H, et al. Emission characteristics using methyl soyate–ethanol–diesel fuel blends on a diesel engine. *Fuel* 2005;84:1543-1549.
- Hazar H, Aydin H. Performance and emission evaluation of a CI engine fueled with preheated raw rapeseed oil (RRO)–diesel blends. *Appl. Energ.* 2010;87:786-790.
- Qi DH, Yang K, Zhang D, et al. Experimental investigation of a turbocharged CRDI diesel engine fueled with Tung oil–diesel–ethanol microemulsion fuel. *Renew. Energ.* 2017;113:1201-1207.
- Yue H, Liu Z. Densities and surface tensions of binary mixtures of biodiesel, diesel, and n-butanol. *Korean J. Chem. Eng.* 2016;33:1692-1697.
- Devarajan Y, Nagappan BK, Munuswamy DB. Performance and emissions analysis on diesel engine fuelled with cashew nut shell biodiesel and pentanol blends. *Korean J. Chem. Eng.* 2017;34:1021-1026.
- Arpornpong N, Attaphong C, Charoensaeng A, Sabatini DA, Khaodhiar S. Ethanol-in-palm oil/diesel microemulsion-based biofuel: Phase behavior, viscosity, and droplet size. *Fuel* 2014;132:101-106.
- Attaphong C, Sabatini DA. Phase behaviors of vegetable oil-based microemulsion fuels: the effects of temperatures, surfactants, oils, and water in ethanol. *Energ. Fuel.* 2013;27: 6773-6780.
- Attaphong C, Singh V, Balakrishnan A, et al. Phase behaviors, fuel properties, and combustion characteristics of alcohol-vegetable oil-diesel microemulsion fuels. *Int. J. Green Energy* 2016;13:930-943.
- Love ND, Parthasarathy RN, Gollahalli SR. Effect of iodine number on NO_x formation in laminar flames of oxygenated biofuels. *Int. J. Green Energy* 2009;6:323-332.
- Attaphong C, Do L, Sabatini DA. Vegetable oil-based microemulsions using carboxylate-based extended surfactants and their potential as an alternative renewable biofuel. *Fuel* 2012;94:606-613.
- Singh PJ, Khurma J, Singh A. Preparation, characterisation, engine performance and emission characteristics of coconut oil based hybrid fuels. *Renew. Energ.* 2010;35:2065-2070.
- Wang YD, Al-Shemmeri T, Eames P, et al. An experimental investigation of the performance and gaseous exhaust emissions of a diesel engine using blends of a vegetable oil. *Appl. Therm. Eng.* 2006;26:1684-1691.
- Doğan O. The influence of n-butanol/diesel fuel blends utilization on a small diesel engine performance and emissions.

- Fuel* 2011;90:2467-2472.
30. Qi DH, Bae C, Feng YM, Jia CC, Bian YZ. Combustion and emission characteristics of a direct injection compression ignition engine using rapeseed oil based micro-emulsions. *Fuel* 2013;107:570-577.
31. Xing-cai L, Jian-guang Y, Wu-gao Z, Zhen H. Effect of cetane number improver on heat release rate and emissions of high speed diesel engine fueled with ethanol–diesel blend fuel. *Fuel* 2004;83:2013-2020.



iceast 2018

The 4th International Conference on Engineering,
Applied Sciences and Technology



"Exploring Innovative Solutions
for Smart Society"

Swissôtel Resort Phuket Patong Beach
Phuket, Thailand

July 4-7, 2018

iceast2018@kmitl.ac.th

www.iceast.org



The effect of Ethoxylate nonionic surfactants on phase inversion temperature and salinity: An alternative approach for vegetable oil recovery from spent bleaching earth

Gitsada Panumonwatee¹, Ampira Charoensaeng² and Noulkamol Arpornpong^{1,*}

¹Faculty of Agriculture, Natural Resources and Environment, Naresuan University, Thailand.

²Petroleum and Petrochemical College, Chulalongkorn University, Thailand.

Abstract. An accurate determination of the hydrophilic-lipophilic nature of surfactants plays an important role in guiding microemulsion formation. The objective of this study is to determine the effect of ethoxylate numbers (EONs) (3, 5, and 7 moles) of nonionic surfactants on a phase inversion temperature (PIT) and optimum salinity based on the equivalent alkane carbon numbers (ACNs) of vegetable oils. Three vegetable oils, soybean oil, crude rice bran oil and crude palm oil, were selected for use as a surrogate oil to represent the residual oils found in spent bleaching earth. In this study, the hydrophilic-lipophilic deviation (HLD) was used to predict the optimum salinity (0-20 %wt.) at various temperatures (25-55°C). The results showed that the ACNs of crude rice bran oil, crude palm oil, and soybean oil were 15.41 ± 0.35 , 13.71 ± 0.41 , and 17.60 ± 0.28 , respectively. In comparison, these predictions with the experimental results, the data showed slight deviations in the optimum salinity with the specific temperature. Finally, the ACN and the surfactant characteristics obtained in this study were combined with the HLD equation and used to validate its practicality and utility for guiding the optimum microemulsion formulation.

1 Introduction

The Bleaching step in the refinery edible oil process operates using bleaching earth as an adsorbent for removing undesirable matters (e.g., colour pigments, phosphatides free fatty acids, or gums). Spent bleaching earth (SBE) containing a high fraction of residual vegetable oil approximately 20-40 wt.% is discarded waste [1]. It is classified as industrial waste by the federal regulation (DIW Waste Code, 02 03 99, Thailand) and required to have proper treatments prior its disposal [2].

One of the alternative approaches for enhancing vegetable oil's recovery from spent bleaching earth through the application of microemulsification technology using microemulsion-based washing agent. Microemulsions (ME) consisting of four types (Winsor Type I, II, III, and IV) are isotropic liquid mixtures of surfactant-water-oil [3]. At low salinity concentration or low temperature, hydrophilic surfactants can self-aggregate to form normal micelles, also called Winsor Type I microemulsion. As the salinity and temperature are increased (more hydrophobicity), phase transition can shift from Type I to Type III and then to Type II [3, 4]. Regarding the Winsor Type III microemulsion, bi-continuous micelles can be obtained when the interfacial tension (IFT) between water and oil is balanced, resulting in the lowest IFT [4].

Recently, the hydrophilic-lipophilic deviation (HLD) concept has been applied to design optimum formulation

of microemulsion-based washing agents. It also includes the parameters of the oil polarity, temperature ranges, salinity concentrations, alcohol levels, and surfactant hydrophobicity. The detail of HLD can be seen elsewhere [5-7]. For nonionic surfactants, the temperature is a key parameter for determining microemulsion phase transition. The microemulsion phase transition from Type I to III can occur once the system reaches the phase inversion temperature (PIT).

Arpornpong et al. [8] formulated microemulsion-based washing agent to enhance rice bran oil recovery from SBE using HLD concept. The HLD equation predicted a Winsor type III microemulsion ($HLD = 0$) at an optimum condition of 10% v/v Dehydol LS3TH/crude rice bran oil system with 8.5% wt. NaCl at 25°C. As compared to the experimental phase behavior, the result showed that an optimum condition of 10% v/v Dehydol LS3TH/crude rice bran oil system with 15% wt. NaCl at 25°C showed the highest oil extraction efficiency for up to $71.38 \pm 1.75\%$.

However, there are several types of crude vegetable oils (e.g., palm oil, rice bran oil, soybean oil) remaining in SBE. The residual oils in SBE depends on the raw materials used to make purified oil in vegetable oil industries. Each oil has its own hydrophobicity which is similar to the equivalent alkane carbon number (ACN). The ACN was initially introduced by Cash et al. [9]. Even though the ACN of general oils such as *n*-alkanes have been reported, the regional or specific oils for industrial application still requires further detailed

* Corresponding author: noulkamola@nu.ac.th (N. Arpornpong).

research. The ACN of each oil has often been determined by studying the microemulsion phase behaviour. This procedure seems to be far more complex for the operator who oversees several types of oils, surfactants, or other additives. As a result, the HLD concept could potentially be used as a guide for selecting the optimum formulation of microemulsion-based washing agent for removing vegetable oil in SBE.

The aims of this study are (1) to determine the alkane carbon number (ACNs) of three vegetable oils, (2) to study the effect of the ethoxylate oxide groups on fatty alcohol ethoxylate surfactant (EONs) on phase inversion temperature (PIT) and salinity, and (3) to compare the phase behaviour study results with the HLD predicted data.

2 Materials and Methods

2.1 Materials

Three fatty alcohol ethoxylate nonionic surfactants which share the same carbon chain length (C12-14) with 3, 5, and 7 ethylene oxide (EO) groups were used as in this research and received from the Thai ethoxylate Co., Ltd (Thailand). The surfactant properties are shown in Table 1.

Vegetable oils used as a surrogate residual oil in SBE were crude rice bran oil, crude palm oil and soybean oil. The crude rice bran oil and crude palm oil that were used was receive from the Surin Bran oil Co., Ltd. and the Suksomboon palm oil Co., Ltd., respectively. The soybean oil was purchased from the Morakot Industries.

Four alkane hydrocarbons, hexane (C6, 99%), decane (C10, 99%), dodecane (C12, 99%) and hexadecane (C16, 99%) were purchased from the Acros Organics. Their ACN values are 6, 10, 12 and 16, respectively [9].

Table 1. The properties of the surfactants.

Name	Formula	MW ^a	HLB ^b	Cloud point(°C)
Dehydol LS3 TH	C ₁₂₋₁₄ (C ₂ H ₄ O) ₃ OH	318	7.9	51-53
Dehydol LS5 TH	C ₁₂₋₁₄ (C ₂ H ₄ O) ₅ OH	406	10.3	68-73
Dehydol LS7 TH	C ₁₂₋₁₄ (C ₂ H ₄ O) ₇ OH	494	12.1	52-58

^a MW is the molecular weight (g/mol) providing by the manufacturer.

^b HLB is the hydrophilic-lipophilic balance providing by the manufacturer.

2.2 Methods

2.2.1 Determination of the vegetable oil ACN

The alkane carbon number of oil (ACN) is a key parameter for determining the hydrophilic-lipophilic balance of surfactants. In order to determine the ACN value, the HLD equation for nonionic surfactant system must be simplified by way of the operating

microemulsion system without NaCl and alcohol while adjusting the temperature up until the phase inversion temperature point (PIT) has been reached. The HLD equation for nonionic surfactant systems was shown in Eq.1 [6, 10].

$$HLD = \beta + b(S) - k(ACN) - f(A) + cTAT \quad (1)$$

Where β is the surfactant characteristic value, b is the electrolyte constant (0.13 for NaCl), S is the salinity concentration (g/100 ml), k is the constant of the surfactant (0.17 is normal), $f(A)$ is the concentration of alcohol, cT which is a temperature coefficient is 0.06 K⁻¹ and ΔT is a different temperature between the studied and the reference temperature (25 °C). At equilibrium of the hydrophilic potential and the lipophilic potential, the middle phase will appear (known as Winsor type III) and result in a minimum interfacial tension between water and oil in the system and HLD being equal zero.

Phase inversion temperatures was studied in flat bottom test tubes with screw caps. An equal volume of the water phase and oil phase (5 ml) were added into a test tube and kept in a thermostatic water bath. The surfactant concentration used was 10% v/v in the distilled water (a non-salinity system). The PITs of known ACNs of oils including hexane (C6), decane (C10), dodecane (C12) and hexadecane (C16) were measured and used to determine the unknown ACNs of vegetable oils.

2.2.2 Effect of EON on PIT study

The EON in surfactant showed a hydrophilic potential. In this study, the effect of EON on PIT of individual oils studied in this experiment was determined by plotting a linear regression between EON and PIT. Three surfactants which have different numbers of polyethoxylated group (EON = 3, 5 and 7) were mixed with each hydrocarbon oil.

2.2.3 Determination of optimum salinity using HLD

The theoretical PIT point from HLD equation was obtained by using the Eq.2. The surfactant characteristic parameter (β) can be estimated by calculating the lipophilic potential of surfactant (α) minus a number of polyethylene mole (EON): α -EON. The α parameter was evaluated by assessing the alkyl carbon chain of surfactant, namely SACN. Salager et al. [11] found a linear regression between α and SACN for alcohol ethoxylate surfactant as shown is Eq.3.

$$\alpha = 0.34SACN + 2.00 \quad (3)$$

After the ACN of vegetable oil was studied (section 2.2.1), the β value of each surfactant was determined by using the Eq.2. The β value was used for prediction of optimum salinity (S^*). The S^* was found by microemulsion phase behaviour method. A 1:1 ratio of water phase (surfactant-water-NaCl) and crude palm oil was mixed to reached equilibrium. The experimental-

based S^* and theoretical-based S^* were compared for an estimation errors.

3 Results and discussions

3.1 Determination of the ACN of vegetable oils

The ACN of vegetable oils were determined by measuring the temperature ($^{\circ}\text{C}$) at an optimum phase transition (Winsor Type I to III). All surfactant-oil systems were conducted at the system of 10% v/v surfactant/vegetable oil. The PIT was plotted as a function of the alkane carbon number (ACN), as shown in Fig. 1.

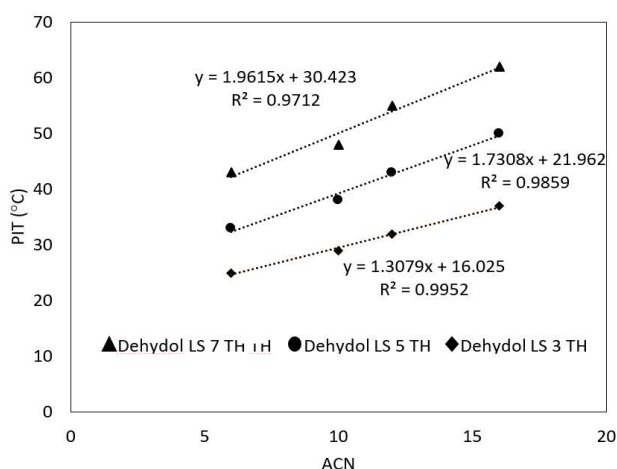


Fig.1 A plot of the phase inversion temperature (PIT) vs the ACN of the oil in various surfactant systems, Dehydol LS3 TH, Dehydol LS5 TH and Dehydol LS7 TH (10% v/v) without salinity

According to Fig. 1, the results showed that the PIT of each surfactant increased with the increasing of the alkane carbon number of oil (n -alkane, C6-C16). The increment of the ACN required higher temperature for the microemulsion phase inversion from Winsor type I to Winsor type III.

The relative linear graph was used for calculation the ACN regarding the three vegetable oils (soybean oil, crude rice bran oil and crude palm oil). Table 2 shows the PIT of all surfactant-oil systems. According to the linear regression, the ACNs of vegetable oils were 17.60 ± 0.28 , 15.41 ± 0.35 and 13.71 ± 0.41 for soybean oil, crude rice bran oil and crude palm oil, respectively. This was a result of the structure of each oil and the differences in their main fatty acid composition [12].

Table 2. Effect of surfactant types on the phase inversion temperature with three different vegetable oils

Surfactants	PIT ($^{\circ}\text{C}$)		
	Soybean oil	Crude rice bran oil	Crude palm oil
Dehydol LS3 TH	39	36	34
Dehydol LS5 TH	53	48	45
Dehydol LS7 TH	65	61	57

Moreover, at high ACN of oils, the system requires more free energy (high temperature) for transferring oil molecule from oil phase to microemulsion phase. The effect of ACN on the microemulsion formations can be seen elsewhere [4].

3.2 Effect of EON on PIT study

The effect of EON on PIT was investigated by using a 10% v/v Dehydol LS series with four hydrocarbons. A plot of the phase inversion temperature (PIT) versus the ethylene oxide groups (EON) of the surfactants is shown in Fig. 2.

From Fig.2, the results showed that the PIT of all systems increased with the increasing of the EON of surfactant. The slope of the plot shows a relation between the optimum phase transition temperature and numbers of ethoxylate group. The results showed that the PIT increased, $5.31 \pm 0.72^{\circ}\text{C}$ per one unit of ethylene oxide group. Furthermore, these results are consistent with other researchers [4, 8].

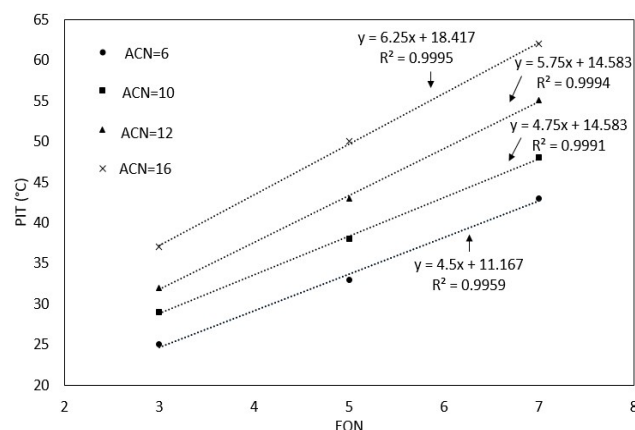


Fig.2 A plot of the phase inversion temperature (PIT) vs the ethylene oxide groups of the surfactant (EON)

3.3 Determination of optimum salinity using HLD

From the phase inversion temperature (PIT) study, the β value of Dehydol LS3 TH, Dehydol LS5 TH and Dehydol LS7 TH were determined to be 1.80, 1.09 and 0.31, respectively. The β values of these surfactants were similar with the reported values of Arpornpong et al. [8].

Fig.3 illustrates the relationship between temperature and optimum salinity. Regarding all the surfactants, the predicted optimum salinities ($b(S^*)$) from HLD equation (dash trend lines) were found in agreement with the experimental data (solid trend lines) at elevated temperatures.

The decreasing of temperature affects the increment of optimum salinity in the system. The phase transitions were observed from Winsor Type I to III microemulsion (at HLD=0) with an increasing temperature parameter (ΔT) and salinity concentration (S). Arpornpong et al. [8] reported that this slight differences may come from the calculated ACN, β , and other environmental parameters

in the experiment. Thus, it could be summarized that the HLD equation has the ability for guiding the optimum salinity concentration and temperature for a microemulsion formation.

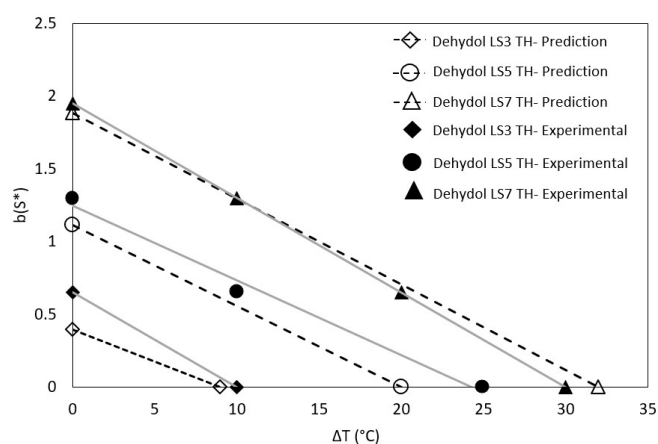


Fig.3 The comparison of optimum salinity (S^*) obtained by prediction using HLD and the experimental phase behavior study of the system of 2% v/v surfactant solution with crude palm oil

4 Conclusion

This study investigated the effect of ethoxylate nonionic surfactants on the phase inversion temperature of a surfactant-vegetable oil system. The ACN of vegetable oil is one of the key parameters in the microemulsion formation, and was thus investigated in this study. The ACNs of soybean oil, crude rice bran oil and crude palm oil were 17.60, 15.41 and 13.71, respectively. The ACN and β data calculated in this work were then used in the HLD equation for predicting the optimum salinity and temperature. The result showed that the increase of one EON group of the ethoxylate surfactant increased the phase inversion temperature by 5.31°C. In comparison, the data regarding these predictions along with the experimental results showed a slight deviation in the optimum salinity. Therefore, the HLD equation has the ability to be used as a guidance for formulating microemulsion-based washing agent, in accordance with the enhancing vegetable oil recovery from spent bleaching earth.

5 Acknowledgement

Financial support for this work was provide by the National Research Council of Thailand (NRCT2561004) and the Thailand research fund (MRG6080015). Moreover, the researchers would like to thanks the Surin Bran Oil Co., Ltd., the Suksomboon palm oil Co., Ltd., and the Thai ethoxylate Co., Ltd. for providing us with the materials and chemical compounds to successfully accomplish this research.

6 References

1. K. Loh, F. Cheng, M.Choo, N. Ma., J American Applied Sci **3**, 2063-2067 (2006)
2. DIW., *3Rs for industrial wastes management*. (Ministry of Industry, Bangkok, 2012)
3. M.J. Rosen, *Micelle Formation by Surfactants, In Surfactants and Interfacial Phenomena* (John Wiley & Sons Inc., New Jersey, 2004)
4. J.L. Salager, A.M. Forgiarini, B. Johnny, J. Surfact. Deterg. **16**, 449-472 (2013)
5. W.H. Wade, J.C. Morgan, R.S. Schechter, J.K. Jacobson, J.L. Salager, Soc. Pet. Eng. **18**, 242-252 (1978)
6. J.L. Salager, N. Marquezm A. Graciaa, J. Lacgaise, Langmuir **16**,5534-5539 (2000)
7. J.L. Salager, J.C. Morgan, R.S. Schechter, W.H. Wade, E. Vasquez, soc. Pet. Eng. J. **19**, 107-115 (1979)
8. N. Arpornpong, A. Charoensaeng, S. Khaodhiar, D. Sabatini, Colloids Surf. A. **541**, 87-96 (2018)
9. L. Cash, J.L Cayias, G. Fournier, D. Macaister, T. Schares, E.H. Wade, J. Colloid Interface Sci. **59**, 39-44 (1977)
10. M. Bourrel, J.L. Salager, R.S. Schechter, W.H. Wade, J. Colloid Interface Sci. **75**, 451-461 (1980)
11. J.L. Salager, L. Manchego, L. Marquez, J. Bullo, A. Forgiarini, J. Surfact. Deterg. **17**, 199-213 (2014)
12. A. Witthayapanyanona, E.J. Acosta, J.H. Harwell, D.A. Sabatini, J. Surfact. Deterg. **9**, 331-339 (2006)



การประชุมวิชาการทรัพยากรธรรมชาติ ภูมิสารสนเทศ และสิ่งแวดล้อม ครั้งที่ 4

วันที่ 12 - 13 ธันวาคม 2562

การคำนวณการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกจากกระบวนการบำบัดกากดินฟอกสี: แนวทางเลือกสำหรับการจัดการกากอุตสาหกรรมจากอุตสาหกรรมการผลิตน้ำมันพืช

Greenhouse gas accounting from spent bleaching earth treatment process: Alternative approach for vegetable oil industrial waste management

กฤษฎา ภาณุมนต์วาที¹, อัมพรา เจริญแสง², นวลกมล อารณพงษ์^{1,3*}

Gitsada Panumonwatee¹, Ampira Charoensaeng², Noulkamol Arpornpong^{1,3*}

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์เพื่อศึกษาปริมาณการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจก (Greenhouse gas emissions, GHGs) ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการจัดการกากดินฟอกสีที่มีน้ำมันพืชตกค้างซึ่งเป็นกากของเสียอุตสาหกรรมในอุตสาหกรรมการผลิตน้ำมันพืช โดยทำการเปรียบเทียบ 3 วิธีการ คือ การบำบัดด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชันที่มีสารลดแรงตึงผิวเป็นองค์ประกอบหลัก การบำบัดด้วยสารสกัดเฮกเซนและการกำจัดด้วยวิธีการเผาในเตาเผาอุตสาหกรรม โดยใช้โปรแกรมสำเร็จรูป Simapro V.8.3.9 และวิธีการคำนวณของ IPCC (2013) จากผลการศึกษาพบว่ากระบวนการบำบัดกากดินฟอกสีปริมาณ 1 ton โดยใช้สารสกัดไมโครอิมัลชันก่อให้เกิดการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจก 324 กิโลกรัมคาร์บอนไดออกไซด์เทียบเท่า (kgCO₂eq) โดยสามารถลดการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกได้ถึง 86 % เมื่อเทียบกับการนำกากดินฟอกสีไปกำจัดในเตาเผาอุตสาหกรรม (2,314 kgCO₂eq/ton) และการบำบัดด้วยสารสกัดเฮกเซน (2,965 kg CO₂eq/ton) เนื่องจากการบำบัดด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชันเป็นวิธีการบำบัดที่ทำได้ง่ายไม่สิ้นเปลืองพลังงานไฟฟ้า อีกทั้งภายหลังการบำบัดกากดินฟอกสีด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชัน กากดินฟอกสีจะไม่ถูกจัดเป็นของเสียอันตรายที่ต้องไปกำจัดในเตาเผาอุตสาหกรรม ดังนั้นกระบวนการบำบัดกากดินฟอกสีโดยใช้สารสกัดไมโครอิมัลชันจึงเป็นอีกแนวทางเลือกหนึ่งในการจัดการของเสียตามลำดับชั้น กากดินฟอกสีที่บำบัดแล้วสามารถนำกลับไปใช้เพื่อก่อให้เกิดประโยชน์สูงสุด ลดปริมาณของเสียที่ต้องกำจัดและยังช่วยลดปริมาณการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกสู่สิ่งแวดล้อม

คำสำคัญ: กากดินฟอกสี การคำนวณการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจก สารสกัดไมโครอิมัลชัน

Abstract

The objective of this study is to evaluate greenhouse gas emissions (GHGs) from waste managements of spent bleaching earth (SBE) contaminated with crude vegetable oil, which is generated from vegetable oil industry. Three SBE management scenarios (microemulsion washing solution, hexane, and burning in incinerator) were studied and compared their GHGs emissions using Simapro V.8.3.9 and IPCC (2013) model. The results showed that the GHG emissions from the SBE waste management using microemulsion washing solution were 324 kgCO₂eq/ton SBE. This process could be reduced up to 86% as compared to the burning in an incinerator (2,314 kgCO₂eq/ton) and using hexane (2,965 kg CO₂eq/ton). This is because using microemulsion washing solution was an easy technique and less energy consumption. After treatment, SBE is not classified as hazardous waste which must be burst in an incinerator. According to the waste management hierarchy, using microemulsion washing solution is an alternative approach for SBE management. The treated SBE could be reused, resulting in the reduction of SBE waste to disposal and GHGs to the environment.

Keywords: Spent bleaching earth, Greenhouse gases accounting, Microemulsion washing solution

¹ คณะเกษตรศาสตร์ ทรัพยากรธรรมชาติและสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยนเรศวร จังหวัดพิษณุโลก 65000

² วิทยาลัยปิโตรเลียมและปิโตรเคมี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย กรุงเทพมหานคร 10330

³ โปรแกรมวิจัย Industrial Waste Management Policies and Practices, ศูนย์ความเป็นเลิศด้านการจัดการสารและของเสียอันตราย

* Corresponding author. Email: noukamola@nu.ac.th

บทนำ

สืบเนื่องจากสถานการณ์การเปลี่ยนแปลงสภาพภูมิอากาศของโลกที่ทวีความรุนแรง อันมีสาเหตุมาจากปริมาณก๊าซเรือนกระจก (Greenhouse gases) ที่เพิ่มขึ้น จากรายงานของ Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) พบว่าในปี ค.ศ. 2012 โลกมีอุณหภูมิสูงขึ้น 0.85°C เมื่อเทียบกับปี ค.ศ. 1880 ซึ่งสอดคล้องกับรายงานการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกจาก 27 $\text{GtCO}_2\text{eq/yr}$ เป็น 52 $\text{GtCO}_2\text{eq/yr}$ ดังนั้นทั่วโลกจึงตระหนักถึงปัญหาและพยายามลดปริมาณการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกจากทุกภาคส่วน โดยเฉพาะอย่างยิ่งภาคอุตสาหกรรมที่มีสัดส่วนการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกสูงสุด [1]

หนึ่งในวิธีการคำนวณการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจก คือการประเมินวัฏจักรชีวิต (Life cycle assessment, LCA) ตามวิธีมาตรฐาน ISO 14040: 2006 [2] ซึ่งเป็นเครื่องมือที่ใช้ประเมินผลกระทบสิ่งแวดล้อมในเชิงปริมาณตลอดทั้งวัฏจักรชีวิตผลิตภัณฑ์หรือกระบวนการ ตั้งแต่การได้มาซึ่งวัตถุดิบ (Raw material) การผลิต (Production) การขนส่ง (Transportation) การใช้ผลิตภัณฑ์และการกำจัดซาก (Use and disposal) โดยวิธีการประเมินผลกระทบจะมีการดำเนินงาน 4 ขั้นตอน ได้แก่ การกำหนดขอบเขตและเป้าหมาย การวิเคราะห์ข้อมูลรายการ การประเมินผลกระทบ และการแปลผล [3] ทั้งนี้ การประเมินการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกจะทำการคำนวณปริมาณการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกทั้งหมด เช่น ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ก๊าซมีเทน (CH_4) ก๊าซไนตรัสออกไซด์ (N_2O) เป็นหน่วย kg คาร์บอนไดออกไซด์เทียบเท่า (kgCO_2eq) โดยคำนวณจากค่าศักยภาพในการทำให้เกิดภาวะโลกร้อน (GWP) จากการศึกษาของ Farinha et al. (2019) [4] ได้ทำการประเมินวัฏจักรชีวิตของการผลิตมอร์ตาร์ (ปูนทราย) ปริมาณ 1 m^3 จากของเสียอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น ไฟเบอร์กลาส ขี้เถ้า สุกถ่านที่ชำรุด และเส้นใยผ้า มาใช้เป็นวัสดุทดแทนทรายและซีเมนต์ ผลการศึกษาพบว่าการใช้ของเสียเป็นวัสดุทดแทนทรายและซีเมนต์สามารถลดการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกได้ 21 %

กากดินฟอกสี (Spent bleaching earth, SBE) เป็นของเสียที่ได้จากกระบวนการฟอกสีน้ำมันพืชที่ใช้เฮกเซนเป็นสารสกัดและถูกจัดเป็นของเสียอันตรายที่มีน้ำมันพืชปนเปื้อน 20-40 wt.% [5] (รหัสของเสีย 02 03 99 HM) ที่ต้องนำไปกำจัดโดยวิธีการเผาในเตาเผาจากอุตสาหกรรม [6] จากงานวิจัยของ Arpornpong et al. (2018) [7] พบว่า การใช้สารลดแรงตึงผิวไม่มีประจุชนิด Dehydrol LS3 TH ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิวที่ผลิตจากวัตถุดิบธรรมชาติ มีประสิทธิภาพในการชะล้างน้ำมันรำข้าวดิบออกจากกากดินฟอกสี 71.4 wt.% ซึ่งได้มีการศึกษาการใช้เทคโนโลยีไมโครอิมัลชันในการบำบัดกากดินฟอกสีโดยมีผลการศึกษาที่สามารถนำกากดินฟอกสีที่ผ่านการบำบัดไปใช้ในการปลูกพืชหรือการปรับปรุงดิน [8]

ดังนั้นในการศึกษานี้มีวัตถุประสงค์เพื่อคำนวณปริมาณการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกจากกระบวนการบำบัดกากดินฟอกสีซึ่งเป็นของเสียจากอุตสาหกรรมการผลิตน้ำมันพืช 3 วิธีการ คือ การบำบัดด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชันที่มีสารลดแรงตึงผิวเป็นองค์ประกอบหลัก การบำบัดด้วยสารสกัดเฮกเซนและการกำจัดด้วยวิธีการเผาในเตาเผาอุตสาหกรรม

อุปกรณ์และวิธีการ

1) การกำหนดขอบเขตและเป้าหมาย

ในการศึกษานี้หน่วยหน้าที่ (Functional unit) ในการคำนวณผลกระทบสิ่งแวดล้อมด้านภาวะโลกร้อน คือ ปริมาณการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกจากกระบวนการจัดการกากดินฟอกสีปริมาณ 1 ton ตั้งแต่การได้มาซึ่งสารสกัดจนถึงการกำจัดของเสีย (Gate to Grave) จากนั้นทำการเปรียบเทียบปริมาณการปลดปล่อยจากกระบวนการจัดการ 3 วิธีการ คือ การบำบัดกากดินฟอกสีโดยสารสกัดไมโครอิมัลชัน (Scenario 1) การบำบัดกากดินฟอกสีโดยสารสกัดเฮกเซน (Scenario 2) และการกำจัดกากดินฟอกสีด้วยวิธีการเผาในเตาเผาจากอุตสาหกรรม (Scenario 3) การเผาเป็นวิธีการจัดการตามที่กฎหมายกำหนด โดยจะถือเป็นวิธีการจัดการพื้นฐาน (Base case)

ทั้งนี้ปริมาณการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกของกากดินฟอกสีก่อนเข้าสู่กระบวนการจัดการจะไม่ถูกนำมาคำนวณเนื่องจากกากดินฟอกสีเป็นของเสียจากกระบวนการผลิตน้ำมันพืช (Emission factor=0)

ภายหลังกระบวนการจัดการกากดินฟอกสีจะมีวิธีการจัดการที่แตกต่างกัน เนื่องมาจากคุณลักษณะความเป็นอันตรายของกากของเสีย สำหรับกากดินฟอกสีที่ได้รับการจัดการโดยสารสกัดไมโครอิมัลชันจะใช้วิธีการหมักทำปุ๋ย (Land-farming) เนื่องมาจากกากดินฟอกสีที่ผ่านการบำบัดแล้วไม่มีความเป็นพิษต่อพืชและมีศักยภาพในการทำเป็นวัสดุปรับปรุงดิน [8] ส่วนกากดินฟอกสีที่ได้รับการจัดการโดยสารสกัดเฮกเซนจะใช้วิธีการเผาในเตาเผากากอุตสาหกรรมเช่นเดียวกับการจัดการในปัจจุบัน เนื่องมาจากเฮกเซนเป็นสารอันตราย เมื่อนำมาชะล้างกากดินฟอกสี จะทำให้กากดินฟอกสีปนเปื้อนและจัดเป็นของเสียอันตราย [6]

2) การวิเคราะห์บัญชีรายการ (Inventory analysis)

จัดทำบัญชีรายการสารขาเข้า-สารขาออก พลังงานที่ใช้ในกระบวนการจัดการ ปริมาณการปลดปล่อยมลสารสู่สิ่งแวดล้อม (มลพิษดิน อากาศ น้ำ) และการกากของเสีย จากกระบวนการจัดการกากดินฟอกสีปริมาณ 1 ton โดยจะใช้ข้อมูลปฐมภูมิในระดับห้องปฏิบัติการ (Lab-scale) ร่วมกับการใช้ข้อมูลทุติยภูมิจากฐานข้อมูล Agri-footprint (ประเทศเนเธอร์แลนด์) European reference Life Cycle Database (ELCD) (สหภาพยุโรป) และ Ecoinvent 3 (ประเทศสวิตเซอร์แลนด์) ในโปรแกรมสำเร็จรูป Simapro V. 8.3.9

3) การคำนวณการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจก และการประเมินผลกระทบ

คำนวณปริมาณการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกและค่าศักยภาพที่ทำให้เกิดภาวะโลกร้อนตามวิธี GWP100a (IPCC, 2013) ด้วยโปรแกรมสำเร็จรูป Simapro V. 8.3.9 และเปรียบเทียบปริมาณการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกจากกระบวนการจัดการทั้ง 3 กระบวนการในหน่วยของkgคาร์บอนไดออกไซด์เทียบเท่า (kgCO₂eq)

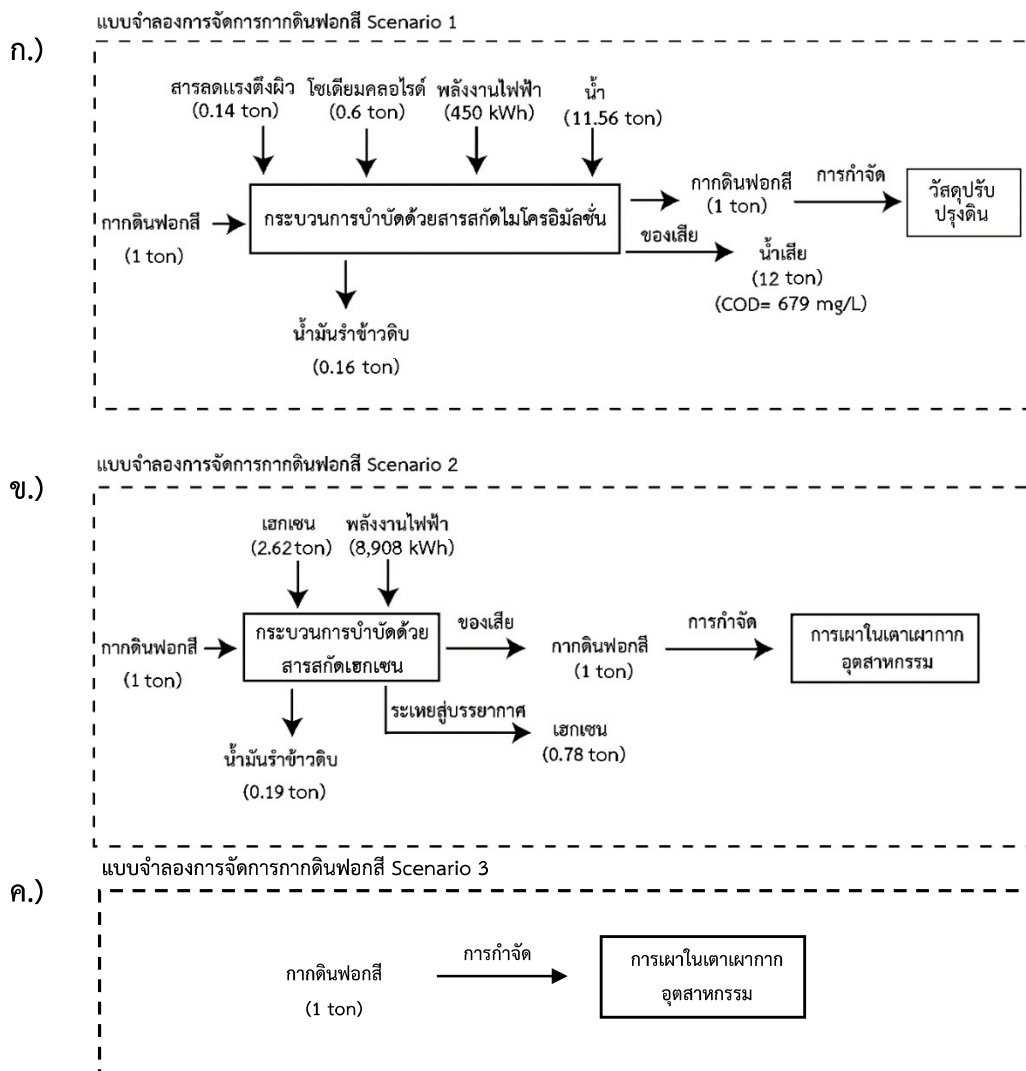
ผลและวิจารณ์ผลการทดลอง

1) การวิเคราะห์บัญชีรายการ

ภาพที่ 1 ก) แสดงขอบเขตกระบวนการบำบัดกากดินฟอกสีปริมาณ 1 ton โดยวิธีการบำบัดด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชัน (Scenario 1) กระบวนการบำบัดดำเนินการโดยการเตรียมสารสกัดไมโครอิมัลชันที่ประกอบไปด้วยสารลดแรงตึงผิวชนิด Fatty alcohol ethoxylate (Dehydol LS7 TH) ความเข้มข้น 4 vol.% ในสารละลายโซเดียมคลอไรด์ (NaCl) ความเข้มข้น 15 wt.% โดยในกระบวนการบำบัดจะใช้ปริมาณสารสกัดไมโครอิมัลชัน 4 L ต่อปริมาณกากดินฟอกสี 1 kg (4 L/kg-SBE) จากนั้นผสมตัวอย่างให้เข้ากันด้วยเครื่องเขย่าสารแนวราบ (Orbital shaker) ความเร็ว 200 rpm ระยะเวลา 45 min ใช้พลังงานไฟฟ้า 0.2 kWh/kg-SBE จากนั้นทิ้งให้ตกตะกอนแล้วแยกชั้นของน้ำมันพืชออกจากสารสกัดไมโครอิมัลชัน หลังจากนั้นแยกดินออกจากสารสกัดไมโครอิมัลชัน ทำการล้างกากดินฟอกสีด้วยน้ำกลั่นปริมาตร 4 L จำนวน 2 รอบตามวิธีข้างต้น ซึ่งภายหลังกระบวนการบำบัดจะได้กากดินฟอกสีที่มีคุณสมบัติที่สามารถนำไปใช้เป็นวัสดุปรับปรุงดินปริมาณ 1 ton และน้ำมันรำข้าวดิบ 0.16 ton จากกระบวนการบำบัดกากดินฟอกสีด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชันจะเกิดการปลดปล่อยน้ำเสียปริมาณทั้งหมด 11.56 ton ที่มีค่า COD 679 mg/L หรือคิดเป็น 8.15 kg ของน้ำเสียที่เกิดขึ้นทั้งหมด (ตารางที่ 1)

สำหรับกระบวนการบำบัดกากดินฟอกสีด้วยสารสกัดเฮกเซน (Scenario 2) รายละเอียดแสดงดังภาพที่ 1 ข) ในการบำบัดจะใช้กากดินฟอกสี 1 kg ต่อสารสกัดเฮกเซนปริมาตร 4 L ทำการเขย่าด้วยเครื่องเขย่าสารแนวราบ ความเร็ว 200 rpm ระยะเวลา 45 min ใช้พลังงานไฟฟ้า 0.2 kWh/kg-SBE จากนั้นทิ้งให้ตกตะกอนแล้วแยกสารสกัดเฮกเซนออกจากกากดินฟอกสี สำหรับเฮกเซนที่แยกออกมาได้นำไปแยกน้ำมันออกโดยใช้เครื่องระเหยสารแบบหมุน (ใช้พลังงานไฟฟ้า 3.28 kWh/kg-SBE) ใช้อุณหภูมิในการระเหยสารสกัดเฮกเซนที่อุณหภูมิ 60 °C

จากนั้นน้ำมันพืชที่ระเหยเหวี่ยงออกไปแล้วจะคงเหลือในขวดกันกลม ดังนั้นในกระบวนการบำบัดกากดินฟอกสีปริมาณ 1 ton ด้วยสารสกัดเหวี่ยง จะใช้เหวี่ยง 2.62 ton และพลังงานไฟฟ้า 8,908 kWh ได้น้ำมันรำข้าวดิบ 0.19 ton อย่างไรก็ตาม กากดินฟอกสีที่ผ่านกระบวนการบำบัดด้วยเหวี่ยงปริมาณ 1 ton จะกลายเป็นของเสียอันตรายซึ่งต้องถูกนำไปกำจัดต่อโดยวิธีการเผาในเตาเผากากอุตสาหกรรม อีกทั้งในกระบวนการจะเกิดการปลดปล่อยเหวี่ยงสู่บรรยากาศคิดเป็น 29.77 % (0.78 ton/ton-SBE) ที่อาจเป็นอันตรายต่อสุขภาพของผู้ปฏิบัติงาน เนื่องจากเหวี่ยงเป็นสารอันตรายต่อสุขภาพที่ถูกกำหนดโดย USEPA [9] (ตารางที่ 1)



ภาพที่ 1 ขอบเขตการพิจารณา (System boundary) ของกระบวนการบำบัดกากดินฟอกสีโดยใช้สารสกัดไมโครอิมัลชัน (Scenario 1) (ก) กระบวนการบำบัดกากดินฟอกสีด้วยสารสกัดเหวี่ยง (Scenario 2) (ข) และการกำจัดกากดินฟอกสีด้วยวิธีการเผาในเตาเผากากอุตสาหกรรม (Scenario 3)

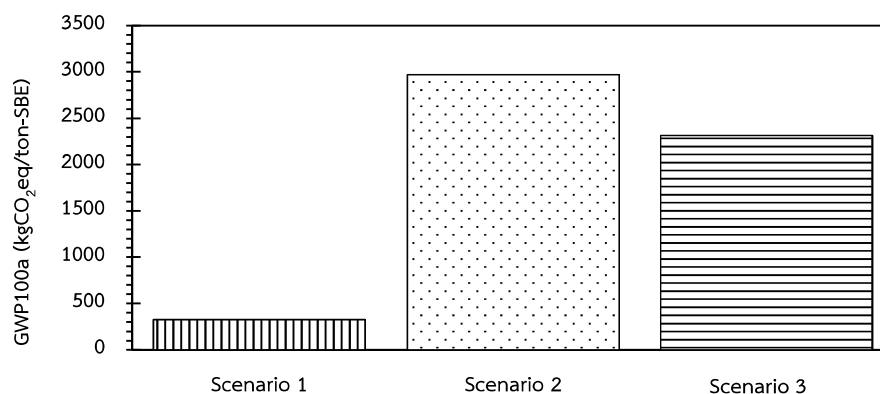
ภาพที่ 2 แสดงการเปรียบเทียบปริมาณการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกสู่สิ่งแวดล้อมจากกระบวนการบำบัดกากดินฟอกสีปริมาณ 1 ton ทั้ง 3 วิธีการ จากผลการศึกษาพบว่า วิธีการบำบัดด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชัน (Scenario 1) มีการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกสู่สิ่งแวดล้อม 324 kgCO₂eq ซึ่งมีการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกที่ต่ำกว่าถึง 9 เท่า (2,970 kgCO₂eq) เมื่อเปรียบเทียบกับวิธีการบำบัดด้วยสารสกัดเหวี่ยง และต่ำกว่าถึง 7 เท่า (2,310 kgCO₂eq) เมื่อเปรียบเทียบกับการนำไปเผาในเตาเผากากอุตสาหกรรม

ตารางที่ 1 บัญชีรายการสารขาเข้า-สารขาออก (Input-output data) ที่ใช้ในกระบวนการจัดการกากดินฟอกสี

บัญชีรายการ	หน่วย	Scenario 1	Scenario 2	Scenario 3**	ฐานข้อมูล
สารขาเข้า					
- กากดินฟอกสี	kg	1,000	1,000	1,000	เป็นของเสียจากกระบวนการฟอกสีน้ำมันพืชที่ไม่คิดค่าสัมประสิทธิ์การปล่อยก๊าซเรือนกระจก
- สารลดแรงตึงผิว*	kg	143.62	-	-	Ethoxylated alcohol (AE7) {RER} l ethoxylated alcohol (AE7) production, coconut oil l Alloc Def,S (Ecoinvent 3)
- โซเดียมคลอไรด์	kg	600	-	-	Sodium chloride, powder {GLO} l market for l Alloc Def,S (Ecoinvent 3)
- พลังงานไฟฟ้า					
- เครื่องเย้ย	kWh	450	-	-	Electricity grid mix, AC, consumption mix, at consumer, 220V IS S (ELCD database 3.2)
- เครื่องระเหย	kWh	150	8,758	-	Electricity grid mix, AC, consumption mix, at consumer, 220V IS S (ELCD database 3.2)
- น้ำ	kg	11,562	-	-	Water, process, surface
- เฮกเซน	kg	-	2,620	-	Hexane {GLO} l market for l Alloc Def,S (Ecoinvent 3)
สารขาออก					
ผลิตภัณฑ์					
- กากดินฟอกสีที่ผ่านการชะล้าง	kg	1,000	1,000	-	-
ผลิตภัณฑ์ร่วม					
- น้ำมันรำข้าวดิบ	kg	163	187	-	Crude rice bran oil, from rice bran oil production, at plant/CN Mass (Agri-footprint –mass allocation)
มลสารทางน้ำ					
- ซีโอดี	kg	8.146	-	-	COD, Chemical Oxygen Demand (emission to water)
มลสารทางอากาศ					
- เฮกเซน	kg	-	780	-	Hexane (emission to air)
การใช้ประโยชน์/การจัดการ					
- การใช้เป็นวัสดุปรับปรุงดิน	kg	1,000	-	-	Refinery sludge {CH} l treatment of land farming l Alloc Def,S (Ecoinvent 3)
- การเผาไหม้ของเสียในเตาเผา	kg	-	1,000	1,000	Hazardous waste, for incineration {CH} l treatment of hazardous waste, hazardous waste incineration l Alloc Def, S (Waste to treatment) (Ecoinvent 3)

* ค่าความหนาแน่น (Density) ของสารลดแรงตึงผิว = 0.8976 g/ml

** การเผาไหม้ในเตาเผาอุตสาหกรรมจะใช้ฐานข้อมูลจาก Ecoinvent 3 [10]



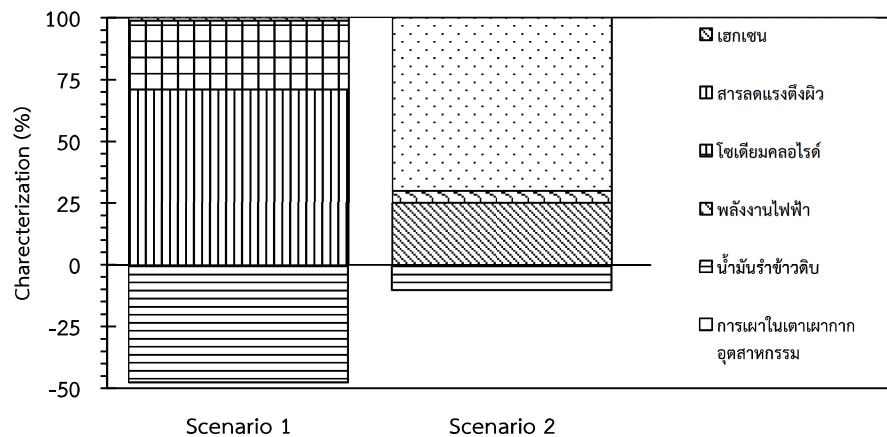
ภาพที่ 2 ปริมาณการปล่อยก๊าซเรือนกระจกจากกระบวนการจัดการกากดินฟอกสี

จากผลการศึกษาเห็นได้ว่า การบำบัดกากดินฟอกสีด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชันมีการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกต่ำที่สุดเนื่องจากเป็นกระบวนการที่ไม่ซับซ้อน ใช้พลังงานไฟฟ้าต่ำและสามารถนำกากดินฟอกสีไปใช้ประโยชน์ได้โดยไม่ต้องนำไปกำจัดโดยการเผาในเตาเผากากอุตสาหกรรม ซึ่งเป็นกระบวนการกำจัดที่ปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกสูง คิดเป็น 77.67 % ของปริมาณการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกทั้งหมดจากกระบวนการบำบัดกากดินฟอกสี

ตัว

ย

สารสกัดเฮกเซน สำหรับสัดส่วนของแหล่งปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกจากกระบวนการจัดการกากดินฟอกสีทั้ง 3 กระบวนการแสดงดังภาพที่ 3



ภาพที่ 3 สัดส่วนของแหล่งปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกจากกระบวนการจัดการกากดินฟอกสี

ในกระบวนการบำบัดกากดินฟอกสีโดยวิธีการชะล้างด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชันพบว่า สัดส่วนการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกหลักมาจากสารลดแรงตึงผิวโดยคิดเป็น 70.7 % (437 kgCO₂eq/ton) โซเดียมคลอไรด์ 27.8 % (172 kgCO₂eq/ton) พลังงานไฟฟ้า 1.3 % (8.01 kgCO₂eq/ton) และการทำฟาร์มดิน 0.2 % ของการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกจากทั้งกระบวนการ (1.3 kgCO₂eq/ton) สำหรับน้ำมันรำข้าวดิบที่ทำการชะล้างออกมาได้จะถูกลำเลียงเข้าสู่กระบวนการผลิตอีกครั้งโดยสามารถลดปริมาณการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกได้ 47.6 % ของการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกทั้งหมดจากกระบวนการ (-294 kgCO₂eq/ton) ทำให้การปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกของกระบวนการมีค่าเท่ากับ 324 kgCO₂eq/ton

กระบวนการบำบัดกากดินฟอกสีโดยวิธีการชะล้างด้วยสารสกัดเฮกเซนมีสัดส่วนการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกหลักมาจากการกำจัดโดยการเผาในเตาเผากากอุตสาหกรรมภายหลังการบำบัดได้มีการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกคิดเป็น 70 % (2,310 kgCO₂eq/ton) สารสกัดเฮกเซน 25.2 % (832 kgCO₂eq/ton) พลังงานไฟฟ้า 4.8 % ของการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกจากกระบวนการ (159 kgCO₂eq/ton) สำหรับน้ำมันรำข้าวดิบที่ชะล้างออกมาสามารถช่วยลดการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกได้ 10.3 % ของการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกจากทั้งกระบวนการ (-339 kgCO₂eq) ทำให้การปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกสุทธิของกระบวนการอยู่ที่ 2,970 kgCO₂eq/ton

ทั้งนี้ถึงแม้ว่ากระบวนการบำบัดกากดินฟอกสีด้วยสารสกัดเฮกเซนจะสามารถชะล้างน้ำมันรำข้าวดิบที่ตกค้างออกมาได้สูงกว่า และสามารถลดการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกได้มากกว่า 15 % แต่เมื่อรวมผลการปลดปล่อยสุทธิแล้ว กระบวนการบำบัดกากดินฟอกสีด้วยสารสกัดเฮกเซนก่อให้เกิดการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกอันเป็นสาเหตุของการเพิ่มขึ้นของสภาวะโลกร้อน (Global warming) และการเปลี่ยนแปลงสภาพภูมิอากาศ (Climate change) สูงกว่ากระบวนการบำบัดกากดินฟอกสีโดยวิธีการชะล้างด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชัน

สรุปผลการศึกษา

กระบวนการบำบัดกากดินฟอกสีด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชันเป็นวิธีการจัดการกากอุตสาหกรรมที่ก่อให้เกิดการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกต่ำโดยมีปริมาณการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจก 324 kgCO₂eq/ton ซึ่งต่ำกว่าการใช้สารสกัดเฮกเซนในการบำบัดถึง 9 เท่า (2,970 kgCO₂eq/ton) และต่ำกว่าการนำไปเผาในเตาเผากากอุตสาหกรรม 7 เท่า (2,310 kgCO₂eq/ton) แต่อย่างไรก็ตามผลการศึกษาเป็นผลการศึกษาเพียงระดับห้องปฏิบัติการเท่านั้น ยังต้องมีการศึกษาเพิ่มเติมถึงอีกหลายๆปัจจัย เช่น การปลดปล่อยมลพิษจากการขนส่ง มลพิษจากการเปลี่ยนแปลงระบบการจัดการกากของเสีย และความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์ ทั้งนี้การประเมินการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกสามารถประยุกต์ใช้เป็นแนวทางเลือก และแนวทางปฏิบัติในการจัดการกากดินฟอกสีอย่างเหมาะสมเพื่อก่อให้เกิดการใช้ประโยชน์จากทรัพยากรธรรมชาติให้มีคุณค่า และลดการปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกสูงสุด

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนจากสำนักงานวิจัยแห่งชาติ (วช.) ภายใต้โครงการ “การใช้แนวคิด HLD พัฒนาสูตรไมโครอิมัลชันที่มีสารลดแรงตึงผิวเป็นองค์ประกอบเพื่อสกัดน้ำมันพืชตกค้างจากกากดินฟอกสี (NRCT2561004) และสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (MRG6080015) ขอขอบคุณบริษัท น้ำมันรำข้าวสุรินทร์ จำกัด และบริษัท ไทยอิลท็อกซีเลต จำกัด ที่ให้การสนับสนุนกากดินฟอกสี และสารลดแรงตึงผิวตามลำดับ

เอกสารอ้างอิง

- [1] IPCC. (2014). *Climate Change 2014: Synthesis Report. Contribution of Working Groups I, II and III to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change [Core Writing Team, R.K. Pachauri and L.A. Meyer (eds.)]*. IPCC, Geneva, Switzerland, 151 pp.
- [2] ISO. (2006a). *ISO 14040:2006(E): Environmental management – Life cycle assessment – Principles and framework*. British Standards Institution, UK.
- [3] ISO (2006b). *ISO 14044: 2006(E): Environmental management - Life cycle assessment - Requirements and guidelines*. British Standards Institution, UK.
- [4] Farinha, C. B., Silvestre, J. D., Brito, J. D., and Veiga, M. R. (2019). *Life cycle assessment of Mortars with incorporation of industrial wastes*. *Fibers*, 7, 59.
- [5] Loh, S.K., James, S., Ngatiman, M., Cheong, K.Y., Choo, Y.M., and Lim., W.S. (2013). *Enhancement of palm oil refinery waste – spent bleaching earth (SBE) into bio organic fertilizer and their effects on crop biomass growth*. *Industrial crops and products*, 49: 775–781.
- [6] กระทรวงอุตสาหกรรม. (2549). *ประกาศกระทรวงอุตสาหกรรม เรื่อง การกำจัดสิ่งปฏิกูลหรือวัสดุที่ไม่ใช้แล้ว พ.ศ. 2548*. กระทรวงอุตสาหกรรม.
- [7] Arpornpong, N., Charoensaeng, A., Khaodhiar, S., and. Sabatini, D.A., (2018). *Formulation of microemulsion-based washing agent for oil recovery from spent bleaching earth-hydrophilic lipophilic deviation concept*. *Colloids and surfaces A*, 541: 87-96.
- [8] ฤทธิญา ภาณุมนต์วาทิ อัมพรา เจริญแสง และ นวลกมล อาภรณ์พงษ์. (2562). *การออกและความยาวรากของ Vigna radiate (L.) Wilczek และ Glycine max (L.) Merr. บนกากดินฟอกสีที่ผ่านการบำบัดด้วยสารสกัดไมโครอิมัลชัน*. ว. วิทย์. กษ., 50: 1 (พิเศษ): 226-232.

- [9] EPA. (2005). *Toxicological review of n-hexane (CAS no. 110-154-3), In Support of Summary Information on the Integrated Risk Information System (IRIS)*. United States Environmental Protection Agency, USA.
- [10] Wernet, G., Bauer, C., Steubing, B., Reinhard, J., Moreno-Ruiz, E., and Weidema, B., (2016). *The ecoinvent database version 3 (part I): overview and methodology*. The International Journal of Life Cycle Assessment, 21(9): 1218–1230.