



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

การศึกษาเชิงเปรียบเทียบกระบวนการทางเคมีในการแปรสภาพเถ้าลอยเป็นวัสดุซีโอไลต์
และการสำรวจเบื้องต้นเรื่องความสามารถในการดูดซับไอออนของวัสดุที่สังเคราะห์ได้

COMPARATIVE STUDIES ON THE EFFECT OF CHEMICAL CONVERSION TECHNIQUES ON
TYPES AND ADSORPTION BEHAVIOUR OF ZEOLITIC MATERIALS
SYNTHESIZED FROM FLY ASH

โดย

ดร. อภินันท์ รุจิวัตร

มิถุนายน 2547

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

การศึกษาเชิงเปรียบเทียบกระบวนการทางเคมีในการแปรสภาพเถ้าลอยเป็นวัสดุซีโอไลต์
และการสำรวจเบื้องต้นเรื่องความสามารถในการดูดซับไอออนของวัสดุที่สังเคราะห์ได้

COMPARATIVE STUDIES ON THE EFFECT OF CHEMICAL CONVERSION TECHNIQUES ON
TYPES AND ADSORPTION BEHAVIOUR OF ZEOLITIC MATERIALS
SYNTHESIZED FROM FLY ASH

ดร. อภินิษฐ์ รุจิวัตร

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยความช่วยเหลือ และความอนุเคราะห์จากคณาจารย์ และบุคคลหลายฝ่าย ผู้วิจัยจึงใคร่ขอขอบพระคุณบุคคลดังรายนามต่อไปนี้

ขอขอบพระคุณ รศ. ดร. เกตุ กรุดพันธ์ และ รศ. ดร. จัรัส ลิ้มตระกูล ผู้อยู่เบื้องหลังของความสำเร็จของโครงการนี้อย่างแท้จริง ท่านทั้งสองได้ให้การสนับสนุนทั้งในการเป็นผู้ผลักดันให้ได้สมัครขอรับการสนับสนุนทุนวิจัยตั้งแต่แรก และเป็นผู้ที่ให้คำแนะนำทั้งทางด้านการวิชาการและอื่นๆ รวมทั้งกำลังใจและการผลักดันเสมอมา

ขอขอบพระคุณคุณวราภรณ์ คุณาวานากิจ และคุณสุรเชษฐ์ จิงเกษมโชคชัย ตลอดจนเจ้าหน้าที่การไฟฟ้าฝ่ายผลิต (กฟผ.) ทุกท่านที่อนุเคราะห์ให้ความช่วยเหลือ ทั้งทางด้านวัสดุตั้งต้น และเครื่องมือมาเป็นอย่างดี

ขอขอบคุณนักศึกษาทุกคนทั้งระดับปริญญาตรี และระดับบัณฑิตศึกษาที่ร่วมชะตากรรมในหน่วยวิจัยวัสดุอินทรีย์รุ่นปีการศึกษา 2545 และ 2546 มาด้วยกัน ได้ผ่านการทำงานอย่างหนัก หนาสาหัสและปัจจุบันต่างจบและแยกย้ายกันไปสู่นาครดที่ดีกว่า

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ในส่วนของภาควิชาเคมี และภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่ได้ให้ความเอ็นดูและอนุเคราะห์ด้านเครื่องมือเป็นอย่างดีมาตลอดเวลา

ท้ายที่สุดนี้ขอขอบพระคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ที่ได้สนับสนุนงบประมาณการทำวิจัยตลอดโครงการ

(อภิรักษ์ รุจิวัตร)

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ TRG4580095
ชื่อโครงการ การศึกษาเชิงเปรียบเทียบกระบวนการทางเคมีในการแปรสภาพเถ้าลอยและเพอร์ไลต์เป็นวัสดุซีโอไลต์และการสำรวจเบื้องต้นเรื่องความสามารถในการดูดซับไอออนของวัสดุที่สังเคราะห์ได้
ผู้นักวิจัย ดร. อภินภัส รุจิวัตร
E-mail Address apinpus@chiangmai.ac.th
ระยะเวลาโครงการ 2 ปี

โครงการวิจัยนี้เป็นการศึกษาเปรียบเทียบวิธีการแปรสภาพเถ้าลอยรวมทั้งเพอร์ไลต์ไปเป็นวัสดุประเภทซีโอไลต์ และชนิดของวัสดุที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการทางเคมีที่ต่างกัน รวมทั้งคุณสมบัติการดูดซับไอออนของวัสดุที่สังเคราะห์ได้ ทั้งนี้ได้ทำการทดลองแปรสภาพเถ้าลอยและเพอร์ไลต์ โดยกระบวนการทางเคมีที่แตกต่างกันสองวิธีคือการทำปฏิกิริยากับสารละลายต่างแบบดั้งเดิม และกระบวนการหลอมรวมแบบประยุกต์ที่หลอมเถ้าลอยและเพอร์ไลต์กับด่างก่อนที่จะนำไปทำปฏิกิริยาภายใต้สภาวะความดันไอน้ำอิ่มตัว ที่อุณหภูมิค่าตัวแปรต่างๆที่ทำการศึกษาได้แก่ ชนิดของด่าง ปริมาณของด่างและปริมาณของน้ำในปฏิกิริยาในรูปของอัตราส่วนโดยมวลของเถ้าลอยหรือเพอร์ไลต์ต่อด่าง และอัตราส่วนโดยมวลของของแข็งผสมต่อปริมาตรของน้ำตามลำดับ อุณหภูมิที่ใช้ในการหลอมกับด่าง การเผากระตุ้นเถ้าลอยและเพอร์ไลต์ และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา จากการศึกษาพบว่าเฉพาะกระบวนการหลอมรวมแบบประยุกต์เท่านั้นที่ทำให้เกิดของแข็งผลิตภัณฑ์ที่เป็นซีโอไลต์ คือ Na-X ฟิลิปไซต์ และโซดาไลต์ โดยมีของแข็งผลิตภัณฑ์อีกชนิดหนึ่งที่เกิดขึ้นคือฮิปปาไซต์ที่จัดเป็นสารประกอบประเภทไฮโดรคาร์เนท การเกิดของของแข็งผลิตภัณฑ์ทุกชนิดมีลักษณะเป็นแบบเลือกเกิดชนิดใดชนิดหนึ่งได้ โดยที่ปัจจัยที่มีอิทธิพลสูงสุดต่อชนิดของผลิตภัณฑ์คือปริมาณน้ำในปฏิกิริยา รองลงมาได้แก่ชนิดของด่าง และการเผากระตุ้น ตามลำดับ ส่วนปริมาณของด่าง และเวลาในการทำปฏิกิริยามีผลต่อชนิดของของแข็งผลิตภัณฑ์น้อยมาก ตัวอย่างฟิลิปไซต์ถูกนำมาทดสอบความสามารถในการดูดซับไอออนของตะกั่ว และแคดเมียม และแสดงแนวโน้มของการดูดซับเพิ่มขึ้นตลอดเวลาในช่วงที่ทำการศึกษาคือ 30 ชั่วโมงและยังไม่เข้าสู่สมดุล จากการศึกษาวิจัยครั้งนี้ได้แสดงให้เห็นถึงความเป็นไปได้ในการแปรสภาพวัสดุทั้งสองชนิดให้เป็นวัสดุที่มีคุณค่าทางเศรษฐกิจได้ โดยใช้วิธีการที่ไม่ยุ่งยากและใช้ต้นทุนในการผลิตต่ำ ทั้งนี้ในส่วนของความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนนั้นยังต้องทำการศึกษาเพิ่มเติมต่อไปเพื่อให้ได้สภาวะที่ดีที่สุด และได้ข้อสรุปที่ชัดเจนต่อไป

คำหลัก เถ้าลอย เพอร์ไลต์ ซีโอไลต์ การสังเคราะห์ การดูดซับไอออน

Abstract

Project Code	TRG4580095
Project Title	Comparative studies on the effect of chemical conversion on types and adsorption behaviour of zeolitic materials synthesized from fly ash and perlite
Investigator	Dr. Apinpus Rujiwatra
E-mail Address	apinpus@chiangmai.ac.th
Project Period	2 years

Two zeolitization techniques, namely conventional alkali treatment and modified fusion, were investigated on fly ash and perlite with the following examined variables; type and amount of alkali reagents, reaction water content, fusion temperature, prior activation by calcining at high temperature, and reaction time. It is evident that only the modified fusion technique could provide zeolitic materials which were Na-X, phillipsite and sodalite. The other product yielded from this technique was hibschite, the hydrogarnet material. It is apparently that each of these solid products could be selectively prepared. Types of the solid products were governed by the water content of the reaction, type of alkali reagent and the prior activation respectively. The amount of alkali reagent and reaction time showed only slight effect on type of the solid products. The cation adsorption behavior of the typical synthesized phillipsites were studied toward lead(II) and cadmium(II). The amount of adsorbed lead(II) and cadmium(II) ions gradually increased throughout the studied period of 30 hours with no sign of approaching equilibrium. According to the study, it is feasible in conversion of both fly ash and perlite into commercially valuable material of zeolites via simple and inexpensive but effective technique. The adsorption behavior is however inconclusive and further investigation is required.

Keywords fly ash, perlite, zeolite, synthesis, ion adsorption

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	
บทคัดย่อภาษาไทย	
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	
บทที่ 1 บทนำ ทฤษฎี และหลักการที่เกี่ยวข้อง	
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา	1
1.2 ถ้อยลยลิกไนต์	
1.2.1 การเกิดถ้อยลย	2
1.2.2 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของถ้อยลย	3
1.2.3 การประยุกต์ใช้ถ้อยลยในประเทศไทย	5
1.3 หินเพอร์ไลต์และเพอร์ไลต์	
1.3.1 การเกิดของหินเพอร์ไลต์และเพอร์ไลต์	6
1.3.2 สมบัติทางกายภาพและเคมีของหินเพอร์ไลต์	7
1.3.3 การประยุกต์ใช้หินเพอร์ไลต์	8
1.4 ซีโอไลต์	
1.4.1 นิยามและการเกิดซีโอไลต์	10
1.4.2 โครงสร้างของซีโอไลต์	11
1.4.3 การสังเคราะห์ซีโอไลต์จากสารเคมี	13
1.4.4 การสังเคราะห์ซีโอไลต์จากถ้อยลย	15
1.4.5 การสังเคราะห์ซีโอไลต์จากหินเพอร์ไลต์	18
1.4.6 การประยุกต์ใช้ซีโอไลต์	18
1.5 เอกสารอ้างอิง	20
บทที่ 2 การดำเนินงานวิจัย	
2.1. การเตรียมตัวอย่างถ้อยลย	24
2.2 การเตรียมตัวอย่างเพอร์ไลต์	25
2.3 การทดลองแปรสภาพถ้อยลยโดยการทำปฏิกิริยากับ สารละลายด่างแบบดั้งเดิม	26
2.4 การทดลองแปรสภาพถ้อยลยโดยวิธีหลอมรวมแบบ ประยุกต์	27
2.5 การทดลองแปรสภาพเพอร์ไลต์โดยการทำปฏิกิริยากับ	28

สารละลายต่างแบบดั้งเดิม	
2.6. การทดลองแปรสภาพเพอร์ไลต์โดยกระบวนการหลอมรวมแบบประยุกต์	28
2.7 การเก็บของแข็งตัวอย่างเพื่อการวิเคราะห์	28
2.8 การหาอัตลักษณ์และการตรวจสอบลักษณะพื้นฐานของของแข็งผลิตภัณฑ์	29
2.9 การทดสอบความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนบวกกับไอออนบวกของโลหะหนัก	29
2.10 เอกสารอ้างอิง	30
บทที่ 3 ผลงานวิจัยและบทอภิปรายผลงานวิจัย	
3.1 สมบัติทางกายภาพและเคมีของถ้ำลอยแม่เมะ และเพอร์ไลต์จังหวัดลพบุรี	31
3.1.1 การศึกษาลักษณะพื้นฐานโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	31
3.1.2 การศึกษาชนิดของผลึกองค์ประกอบและธาตุองค์ประกอบ	33
3.2. การแปรสภาพถ้ำลอยโดยการทำปฏิกิริยากับสารละลายต่างแบบดั้งเดิม	36
3.3 การทดลองแปรสภาพถ้ำลอยโดยวิธีหลอมรวมแบบประยุกต์	40
3.3.1 ปฏิกิริยาระหว่างถ้ำลอยที่ไม่ผ่านการเตรียมตัวอย่างกับโซเดียมไฮดรอกไซด์และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์	40
3.3.2 ปฏิกิริยาระหว่างถ้ำลอยที่ผ่านการกำจัดเหล็กกับแคลเซียมไฮดรอกไซด์และด่างผสมแคลเซียมไฮดรอกไซด์/โซเดียมไฮดรอกไซด์	49
3.3.3 ปฏิกิริยาระหว่างถ้ำลอยที่ผ่านการกำจัดเหล็กและการเผากระตุ้นกับแคลเซียมไฮดรอกไซด์และด่างผสมแคลเซียมไฮดรอกไซด์/โซเดียมไฮดรอกไซด์	56
3.4 การทดลองแปรสภาพเพอร์ไลต์โดยการทำปฏิกิริยากับสารละลายต่างแบบดั้งเดิม	61
3.5 การทดลองแปรสภาพเพอร์ไลต์โดยกระบวนการหลอมรวมแบบประยุกต์	66

3.6 ซีโอไลต์ชนิดต่างๆที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างเถ้าลอยหรือเพอร์ไลต์กับด่างภายใต้สภาวะการทดลองที่ทำการศึกษา	67
3.6 การทดสอบเบื้องต้นเรื่องความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนบวกของของแข็งผลึกภัณฑ์ฟิลิปไซต์กับไอออนของตะกั่วและแคลเซียม	70
3.6.1 ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนบวกของของแข็งผลึกภัณฑ์ฟิลิปไซต์กับไอออนของตะกั่ว	71
3.6.2 ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนบวกของของแข็งผลึกภัณฑ์ฟิลิปไซต์กับไอออนของแคลเซียม	76
3.7 เอกสารอ้างอิง	80
บทที่ 4 สรุปผลงานวิจัยและข้อเสนอแนะ	81
บทที่ 5 ผลที่ได้รับจากโครงการวิจัย	
5.1 ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ	82
5.2 การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์	82
5.3 ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการในประเทศ	82
5.4 การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ	82
ภาคผนวก ก ผลงานของโครงการ : A. Rujiwatra, A Selective Preparation of Phillipsite and Sodalite from Perlite, <i>Materials Letters</i> , 58 (14), 2004, 2012-2015.	84
ภาคผนวก ข ผลงานของโครงการ : A. Rujiwatra, C. Narawisut, A Selective Zeolitization of Perlite Via Modified Fusion Technique, <i>Chiang Mai Journal of Science</i> , 31 (1), 2004, 27-33.	88
ภาคผนวก ค ผลงานของโครงการ : A. Rujiwatra, M. Phueatpho, K. Grudpan, Selective Synthesis of Zeolitic Phillipsite and Hibschite Hydrogarnet from Lignite Ash Employing Calcium Hydroxide Under Mild Conditions, Submitted to <i>Inorganica Chimica Acta</i> .	96

บทที่ 1

บทนำ ทฤษฎี และหลักการที่เกี่ยวข้อง

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

เนื่องจากการเจริญเติบโตอย่างรวดเร็วของจำนวนประชากร และการขยายตัวของทั้งภาคเศรษฐกิจและอุตสาหกรรม ทำให้ความต้องการใช้พลังงานไฟฟ้าภายในประเทศเพิ่มสูงขึ้นอย่างทวีคูณ และส่งผลให้เกิดความจำเป็นในการเพิ่มปริมาณการผลิตกระแสไฟฟ้าเพื่อตอบสนองความต้องการที่สูงขึ้นดังกล่าว ทั้งนี้เราสามารถผลิตไฟฟ้าได้จากเชื้อเพลิงและพลังงานอื่นหลายรูปแบบ เช่น น้ำมัน, ก๊าซธรรมชาติ, พลังงานแสงอาทิตย์, พลังงานน้ำ และโดยเฉพาะอย่างยิ่งถ่านหินลิกไนต์ซึ่งเป็นแหล่งเชื้อเพลิงหลักที่หาได้ภายในประเทศ ถ่านหินลิกไนต์จัดอยู่ในตระกูลถ่านหิน (coal) ซึ่งมีกำเนิดมาจากซากพืชที่ทับถม และเกิดการแปลงสภาพทั้งทางเคมีและฟิสิกส์จนกลายสภาพมาเป็นถ่านพีต (peat) และถ่านหินในที่สุด ดังนั้นส่วนประกอบหลักทางเคมีของถ่านหินจึงเป็นสารประกอบอินทรีย์คือ คาร์บอน ไนโตรเจน ซัลเฟอร์ ออกซิเจน และไฮโดรเจน โดยที่ประมาณ 10-20% ที่เหลือจะเป็นสารประกอบอนินทรีย์[1]



ภาพ 1.1 โรงไฟฟ้าแม่เมาะหน่วยการผลิตที่ 4 - 11 [2]

การสำรวจแหล่งถ่านหินลิกไนต์ในประเทศไทยได้เริ่มต้นขึ้นภายในปี พ.ศ. 2460 จนกระทั่งในปี พ.ศ. 2496 ได้ค้นพบแหล่งถ่านหินคุณภาพดีที่บริเวณอำเภอแม่เมาะ จังหวัดลำปาง ซึ่งได้เริ่มเปิดทำการโรงไฟฟ้าอย่างเป็นทางการขึ้นในปี พ.ศ. 2503 ปัจจุบันโรงไฟฟ้าแม่เมาะมีหน่วยการผลิตไฟฟ้า 13 หน่วย (ภาพที่ 1.1) รวมกำลังการผลิต 2,625,000 กิโลวัตต์ [2,3] และมีแผนที่จะดำเนินการอีก 12 หน่วย การเผาลิกไนต์จะทำให้เกิดเถ้าลิกไนต์ประมาณร้อยละ 25 โดยน้ำหนักของถ่านหินที่ใช้ โดยจะปรากฏในสองรูปด้วยกัน คือ เถ้าลอย (fly ash หรือ dry ash) และ เถ้าหนัก (bottom ash หรือ wet ash) ในอัตราส่วนร้อยละ 80 และ 20 ตามลำดับ โดยเฉพาะเถ้าลอยที่ตกเก็บไว้ได้นั้นมีประมาณ 10,700 ตันต่อวัน ในปัจจุบันได้มีการนำเถ้าลอยไปใช้ประโยชน์ (recycle) ในหลายรูปแบบ ซึ่งส่วนมากจะเป็นทางด้านอุตสาหกรรมซีเมนต์และคอนกรีต[4] โดยการนำไปใช้ในส่วนนี้มีประมาณ 3,500 ตันต่อวัน [5] นอกจากนี้ยังมีโครงการวิจัยของการไฟฟ้าฝ่ายผลิตเอง เป็นการศึกษาเพื่อการประยุกต์ใช้ในการเกษตร เช่น การนำไปปรับสภาพดินร่วมกับกากจากบ่อบำบัดน้ำเสียและปฏิกิริยาวิทยาศาสตร์ [6,7] ซึ่งปริมาณการใช้ยังมีไม่มากนัก ทั้งนี้จะเห็นได้ว่ามากกว่าครึ่งหนึ่งของปริมาณเถ้าลอยยังเหลืออยู่และยังมิได้ถูกนำไปใช้ประโยชน์ เถ้าลอยในส่วนนี้ได้ถูกนำไปจัดเก็บอย่างเป็นระบบเพื่อป้องกันปัญหาสิ่งแวดล้อมโดยหน่วยงานของโรงไฟฟ้า ปริมาณเถ้าลอยที่เหลืออยู่ในแต่ละปีหากไม่ได้นำไปใช้ก็จะเกิดการสะสม และอาจเป็นปัญหาต่อไปในอนาคตได้ดังที่ปรากฏไปแล้วในบางประเทศ[8] การค้นหาวิธีการนำเถ้าลอยไปใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ อาทิเช่น การนำมาแปลงสภาพเป็นวัสดุซีโอไลต์ จึงเป็นประโยชน์ทั้งในด้านการเพิ่มคุณค่าของเถ้าลอยจากวัตถุพลอยได้ไปสู่วัสดุที่มีคุณค่าทางเศรษฐกิจ และเป็นการลดการใช้พื้นที่และงบประมาณในการจัดเก็บ ซึ่งจัดว่าเป็นประโยชน์ต่อสิ่งแวดล้อมและหน่วยงานอีกด้วย

นอกเหนือจากเถ้าลอยซึ่งเป็นวัสดุเหลือใช้ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการผลิตไฟฟ้าแล้ว ยังมีกลุ่มแร่อีกหลายชนิดที่ค้นพบในประเทศในปริมาณที่มากพอที่จะทำเหมืองแร่ได้[9] เช่น ดินขาว ดินมาร์ล เฟลด์สปาร์ และเพอร์ไลต์ แต่อย่างไรก็ตามพบว่า การนำแร่เหล่านี้มาใช้ประโยชน์นั้นยังค่อนข้างจำกัดทั้งในด้านปริมาณและคุณค่าทางเศรษฐกิจ แนวความคิดในการเพิ่มคุณค่าทางเศรษฐกิจให้แก่แร่ต่างๆ เหล่านี้ เช่น การนำมาแปลงสภาพเป็นวัสดุซีโอไลต์ จึงเป็นอีกแนวความคิดหนึ่งที่สมควรได้รับการพิจารณาและศึกษาอย่างเป็นระบบ

1.2 ถ้อยลอยลิกไนต์ (Lignite Ash)

1.2.1 การเกิดเถ้าลอย

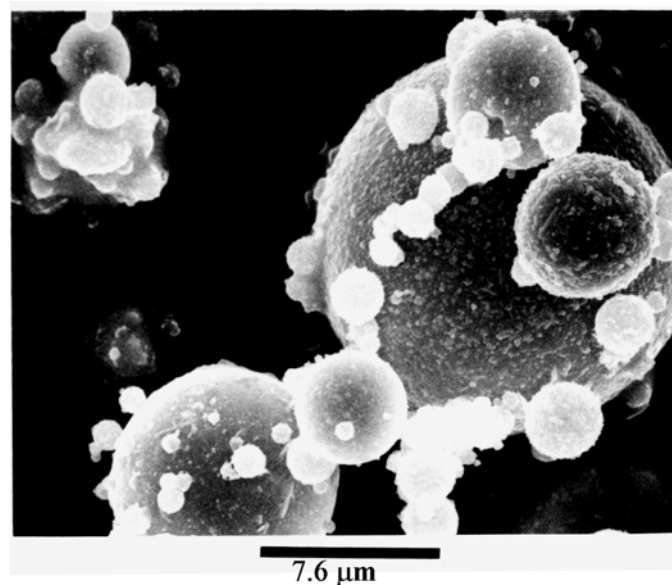
เถ้าลอยเป็นวัสดุที่เข้าข่ายเป็นสิ่งปฏิกูลตามประกาศกระทรวงอุตสาหกรรม ฉบับที่ 6 ปี พ.ศ. 2540 ภาคผนวกที่ 1 บัญชีลักษณะและคุณสมบัติของสิ่งปฏิกูลหรือวัสดุที่ไม่ใช้แล้ว

หมวดที่ 1 ข้อที่ 5 โดยเถ้าลอยเกิดขึ้นจากการเผาไหม้ที่อุณหภูมิสูงของถ่านหินลิกไนต์เพื่อการผลิตกระแสไฟฟ้าของโรงไฟฟ้า โดยมีหลักการคือการแปรสภาพพลังงานสะสมของถ่านหินลิกไนต์ให้เป็นพลังงานไฟฟ้าโดยอาศัยน้ำเป็นตัวกลาง การเผาถ่านหินลิกไนต์จะทำให้เกิดเถ้า ซึ่งแบ่งเป็น 2 ส่วนคือ

- เถ้าหนัก (bottom ash หรือ wet ash) ซึ่งจะตกลงสู่ก้นเตา และถูกลำเลียงออกจากเตาโดยระบบสายพานแม่เหล็ก (scraper conveyor)

- เถ้าเบา (fly ash หรือ dry ash) ที่จะปนไปกับก๊าซร้อนออกสู่ปล่องควัน ปริมาณเถ้าเบาที่เกิดขึ้นมีปริมาณร้อยละ 80 - 85 ของเถ้าที่เกิดขึ้นทั้งหมด จึงต้องมีการติดตั้งเครื่องดักจับฝุ่นไฟฟ้าสถิต (electrostatic precipitator) ในกรณีของโรงไฟฟ้าแม่เมาะ เพื่อแยกฝุ่นเถ้าลอยออกจากก๊าซร้อน ก่อนจะปล่อยก๊าซออกทางปล่องควัน ส่วนฝุ่นเถ้าลอยจะถูกรวบรวมเก็บไว้ในไซโลส่วนหนึ่ง ในขณะที่อีกส่วนหนึ่งจะถูกกองเก็บไว้รวมกันบริเวณลานกอง[3]

แหล่งผลิตเถ้าลอยในประเทศไทยมีอยู่ด้วยกัน 4 แหล่งได้แก่ แม่เมาะ ระยอง สมุทรสาคร และกาญจนบุรี โดยแหล่งผลิตใหญ่ที่สุดคือจากโรงไฟฟ้า ที่อำเภอแม่เมาะ จังหวัดลำปาง



ภาพ 1.2 อนุภาคทรงกลมของเถ้าลอยจากโรงไฟฟ้าถ่านหินลิกไนต์ อำเภอแม่เมาะ จังหวัดลำปาง

1.2.2 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของเถ้าลอย

ลักษณะทางกายภาพของเถ้าลอยจะมีลักษณะเป็นฝุ่นผงสีเทา เทาดำ หรือน้ำตาล แม้ว่าแต่แหล่งที่มา น้ำหนักเบา มีค่าความถ่วงจำเพาะต่ำ เมื่ออยู่ในสภาพแห้งจะไม่มีสมบัติการ

เชื่อมเกาะระหว่างอนุภาค ทำให้เกิดการฟุ้งกระจายได้ดี ขนาดอนุภาคและรูปร่างของเถ้าลอยอาจแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับแหล่งของถ่านหิน ความสม่ำเสมอของถ่านหิน ความละเอียดของผงถ่านหินก่อนเผา ระดับอุณหภูมิและปริมาณออกซิเจนในขณะเผา รวมทั้งวิธีการดักจับเถ้าลอย ซึ่งมีหลายวิธี เช่น วิธีการแยกโดยเชิงกล (mechanical separator) โดยการใช้ถุงเก็บ (bag filter) หรือโดยเครื่องดักจับไฟฟ้าสถิต (electrostatic precipitator)[4] รูปร่างของเถ้าลอยยังสามารถแปรเปลี่ยนไปตามขนาดของเถ้าลอย ซึ่งมีการแจกแจงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางในช่วงกว้างตั้งแต่ขนาดเล็กกว่า 1 ไมโครเมตรจนถึงขนาดใหญ่กว่า 1 มิลลิเมตร โดยอนุภาคของเถ้าลอยส่วนใหญ่จะไม่เป็นผลึก มีรูปร่างตั้งแต่ทรงกลมดังแสดงในภาพที่ 1.2 ซึ่งอาจตันหรือกลวงจนถึงรูปร่างยาวแบน การมีรูพรุนของเถ้าลอยยังแตกต่างกันด้วยขึ้นกับอุณหภูมิที่ใช้ในการเผา

นอกจากลักษณะทางกายภาพที่อาจแตกต่างกันไปได้อย่างมากแล้ว สมบัติทางเคมีของเถ้าลอยจากแต่ละแหล่งยังอาจแตกต่างกันได้ด้วย ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับแหล่งที่มา ปริมาณแร่ธาตุของถ่านหินที่ใช้เป็นเชื้อเพลิง อุณหภูมิในการเผา ประสิทธิภาพการเผาไหม้ ลักษณะของโรงงานที่ใช้ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิง และระบบการดักจับเถ้าลอยที่แตกต่างกัน นั่นหมายถึงว่าเถ้าลอยจากโรงไฟฟ้าเดียวกันก็อาจมีสมบัติทางเคมีที่แตกต่างกันได้ หากไม่มีการควบคุมคุณภาพของถ่านหินเชื้อเพลิง และกระบวนการเผาไหม้ให้คงที่ ตารางที่ 1.1 แสดงปริมาณธาตุองค์ประกอบของเถ้าลอยจากโรงไฟฟ้า อำเภอแม่เมาะ จังหวัดลำปาง ระหว่างปี พ.ศ. 2533 - 2544 โดยแสดงเปรียบเทียบกับปริมาณเฉลี่ยของธาตุองค์ประกอบของเถ้าลอยที่ผลิตในต่างประเทศ

ตาราง 1.1 องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าลอยแม่เมาะช่วงระหว่างปี พ.ศ. 2533 - 2544 เปรียบเทียบกับเถ้าลอยจากต่างประเทศ [10-13] เมื่อ LOI คือค่า Loss On Ignition

	องค์ประกอบทางเคมี (ร้อยละโดยน้ำหนัก)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	LOI
แม่เมาะ	37.8-52.8	18.0-28.1	8.5-15.0	9.4-17.4	1.2-3.3	0.6-1.7	1.3-3.3	1.5-3.9	0.1-0.9
Teruel (Spain)	47.21	25.57	16.58	5.63	1.17	0.24	1.64	0.92	-
Escatron (Spain)	19.6	5.1	2.7	44.5	0.7	0.5	0.6	23.2	-
Yeongwoel (Korea)	44.4	29.5	3.7	0.9	0.7	0.2	3.6	-	15.1
Don He (China)	48.7	40.7	3.6	2.6	0.5	0.1	0.6	0.1	-

จากตารางจะเห็นได้ว่าธาตุองค์ประกอบหลักของเถ้าลอยโดยทั่วไปคือซิลิกอนและอลูมิเนียม ซึ่งมีปริมาณแตกต่างกันไปตามปัจจัยต่างๆดังที่ได้กล่าวไปข้างต้น นอกจากนี้แล้วยังน่าสังเกตว่าเถ้าลอยจากโรงไฟฟ้าที่อำเภอแม่เมาะนั้น มีปริมาณเหล็กและแคลเซียมค่อนข้างสูง ในขณะที่ค่า LOI ค่อนข้างต่ำ แสดงถึงการมีคาร์บอนและน้ำในเถ้าเล็กน้อย ถึงแม้ว่าปริมาณของซิลิกาและอลูมินาในเถ้าลอยแม่เมาะจะมีค่าที่แจ่มแจ้งในช่วงค่อนข้างกว้าง แต่อย่างไรก็ตามค่าในช่วงตั้งแต่ปี พ.ศ. 2541 จนถึงปัจจุบันมีค่าที่ค่อนข้างคงที่มากขึ้นทั้งนี้เนื่องจากการเพิ่มการควบคุมและการปรับมาตรฐานสมบัติของถ่านหินก่อนที่จะนำไปเผาในโรงไฟฟ้า

ในขณะที่มีการเผาถ่านหิน และมีการเย็นตัวของเถ้าลอยหลังจากการเผา การเกิดโครงสร้างที่เป็นผลึก (crystalline structure) ในเถ้าลอยจะแตกต่างกันออกไป สำหรับเถ้าลอยลิกไนต์จากโรงไฟฟ้าแม่เมาะนั้นจะมีความเป็นอสัณฐาน (amorphous) อยู่มากกว่าร้อยละ 90 ของโครงสร้างอันเป็นส่วนที่เกิดปฏิกิริยาได้ดี โครงสร้างส่วนที่เป็นผลึกในเถ้าลอยนั้นอาจเป็นควอตซ์ (quartz) แอนไฮไดรต์ (anhydrite) แคลไซต์ (calcite) ฮีมาไทต์ (hematite) และมัลไลต์ (mullite) ซึ่งเจือต่อปฏิกิริยา[10]

1.2.3 การประยุกต์ใช้เถ้าลอยในประเทศไทย

จากสมบัติทางกายภาพและเคมีของเถ้าลอยที่มีสมบัติเป็นสารปอซโซลาน (pozzolan) สังกะหรณ์ประเภทหนึ่ง ที่เมื่อสัมผัสกับน้ำภายใต้สภาวะอุณหภูมิปกติจะสามารถทำปฏิกิริยากับแคลเซียมไฮดรอกไซด์เกิดเป็นสารใหม่ที่มีคุณสมบัติในการเชื่อมประสาน (cementitious) ได้ ทำให้มีการวิจัยเพื่อการประยุกต์ใช้เถ้าลอยในอุตสาหกรรมก่อสร้างอย่างกว้างขวางและจริงจัง จนกระทั่งปัจจุบันได้มีการพัฒนาในเชิงพาณิชย์แล้ว เช่นกรณีของการผสมเถ้าลอยกับคอนกรีต (fly ash concrete) ที่สามารถลดปริมาณการผสมปูนซีเมนต์ได้ถึงร้อยละ 20 โดยที่ไม่ทำให้สมบัติของคอนกรีตผิดปกติ หรือการนำไปใช้ในงานคอนกรีตที่ถ้าไม่ผสมเถ้าลอยแล้วจะไม่สามารถผลิตคอนกรีตได้เลย[4,10] เช่น งานสร้างเขื่อนแม่สรวย จังหวัดเชียงราย ที่มีการเทคอนกรีตเป็นชั้นๆโดยใช้วิธีการบดอัดเหมือนการบดอัดดินธรรมดา ซึ่งช่วยลดต้นทุนทั้งวัสดุและแรงงาน เวลา การซ่อมบำรุง หรือการใช้กับงานคอนกรีตผสมเสร็จ เช่น ทำผนังสูงกันไฟของโรงไฟฟ้าราชบุรี การเทฐานรากสถานีรถไฟ BTS เป็นต้น

ทั้งนี้แนวทางการประยุกต์ใช้เถ้าลอยในประเทศไทยในปัจจุบันนั้นจะจำกัดอยู่เฉพาะในส่วนของการก่อสร้างโดยเฉพาะอย่างยิ่งงานคอนกรีต ส่วนการประยุกต์ใช้ในด้านอื่นนั้นมีอยู่บ้าง แต่ทั้งหมดยังคงอยู่ในระดับของงานวิจัยเท่านั้น รวมทั้งการเพิ่มคุณค่าของเถ้าลอยโดยการแปรสภาพเป็นวัสดุซีโอไลต์ด้วย

1.3 หินเพอร์ไลต์และเพอร์ไลต์ (Perlite)

1.3.1 การเกิดของหินเพอร์ไลต์และเพอร์ไลต์ [14]

เพอร์ไลต์ (perlite) เป็นสารที่ได้จากการขยายตัวของหินเพอร์ไลต์ (perlite หรือ pearlstone) ซึ่งเป็นหินภูเขาไฟเนื้อแก้วที่มีลักษณะรอยแตกเป็นวงๆ ซ้อนกันคล้ายกลีบหัวหอม เกิดจากการเย็นตัวของแมกมา (magma) ภายใต้อุณหภูมิสูง เมื่อหินเพอร์ไลต์ถูกเผาที่อุณหภูมิที่เหมาะสมในเวลาที่เหมาะสมจะขยายตัวออกไปได้ตั้งแต่ 4-20 เท่าของปริมาตรเดิมดังแสดงเปรียบเทียบในภาพที่ 1.3 ซึ่งทำให้เปลี่ยนสภาพเป็นสารที่มีน้ำหนักเบา มีความพรุนสูง และมีลักษณะคล้ายหินพัมมิส แหล่งปริมาณสำรองแหล่งใหญ่ของโลกอยู่ในประเทศสหรัฐอเมริกา รัสเซีย กรีซ และอิตาลี โดยมีการผลิตหินเพอร์ไลต์มาใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งอุตสาหกรรมก่อสร้าง ตารางที่ 1.2 แสดงให้เห็นถึงแนวโน้มการผลิตหินเพอร์ไลต์ในประเทศต่างๆในโลกในช่วงปี ค.ศ. 1996-2000 โดยมีประเทศอเมริกา (ไม่มีข้อมูลแสดงในตาราง) และกรีซเป็นผู้ผลิตอันดับหนึ่งของโลก รองลงมาคือประเทศญี่ปุ่น ซึ่งผลผลิตรวมของโลกในปี ค.ศ. 2000 มากถึง 2,203,591 เมตริกตัน



ภาพ 1.3 การขยายตัวของหินเพอร์ไลต์น้ำหนักเท่ากันเมื่อถูกเผาที่อุณหภูมิต่างๆกัน[15]

ตาราง 1.2 สถิติการผลิตหินเพอร์ไลต์ในช่วงปี ค.ศ. 1996 - 2000 ในหน่วยพันเมตริกตัน[14]

ประเทศ	1996	1997	1998	1999	2000
Argentina	21.547	27.578	21.495	20	19.8
Armenia	6	6	10	40	40
Australia	3.5	3.4	3.2	3	2.8
Greece	598.64	695.917	658.332	777.898	817.825
Hungary	104.3	151.8	148.5	141	151
Iran	1	3.5	3.8	2.1	5.4
Japan	200	288	250	260	560
Mexico	37.417	35	36	38	39
New Zealand	1.88	1.9	2	1.9	1.8
Philippines	20	25.941	6.356	10.235	11
Russia	90	80	70	65	63

สำหรับแหล่งเพอร์ไลต์ในประเทศไทยนั้น พบมากบริเวณกลุ่มหินภูเขาไฟตอนกลางของประเทศ ซึ่งจัดอยู่ในหน่วยหินภูเขาไฟลำนารายณ์ ที่คลุมพื้นที่ประมาณ 1,200 ตารางกิโลเมตร อยู่ในเขตจังหวัดลพบุรี และจังหวัดเพชรบูรณ์ และประกอบด้วยหินภูเขาไฟชนิดต่างๆ ตั้งแต่บะซอลต์ แอนดีไซต์ ไปจนถึงไรโอไลต์ โดยที่เพอร์ไลต์จะเกิดร่วมกับไรโอไลต์ และหินเถ้าถ่านภูเขาไฟ (ash-flow tufts) ในลักษณะแบบลาวา และเกิดแบบพ่นัง โผล่ให้เห็นเป็นชั้นหนาตามบริเวณของภูเขาไฟลำนารายณ์โดยเฉพาะขอบด้านตะวันตก เพอร์ไลต์ที่พบมีสีดำ น้ำตาล เขียวเข้มถึงอ่อน มีลักษณะเนื้อเป็นแก้ว และมีผลึกของเฟลด์สปาร์ประมาณร้อยละ 2-10 และผลึกของไบโอไทต์ประมาณร้อยละ 1-2 ชั้นของเพอร์ไลต์ที่โผล่มีความหนาในช่วง 1-20 เมตร วางตัวค่อนข้างราบ และส่วนมากจะวางตัวอยู่บนหินเถ้าถ่านภูเขาไฟ และถูกปิดทับด้วยไรโอไลต์

ในปัจจุบันมีการผลิตเพอร์ไลต์ในประเทศไทยจากประทานบัตรของ หจก.คลองยาง เพียงแหล่งเดียวที่ตำบลมหาโพธิ อำเภอสระโบสถ์ จังหวัดลพบุรี โดยมีอัตราการผลิตประมาณ 2,400 ตันต่อปี

1.3.2 สมบัติทางกายภาพและเคมีของหินเพอร์ไลต์[15,16]

หินเพอร์ไลต์ส่วนใหญ่เนื้อหินมีลักษณะเป็นแก้ว มักจะมีรอยแตกเป็นวงๆ ซ้อนกันคล้ายกลีบหัวหอม รอยแตกนี้อาจจะมองเห็นด้วยตาหรืออาจจะต้องอาศัยดูด้วยแว่นขยายหรือใช้กล้องจุลทรรศน์ โดยทั่วไปจะมีสีเทาอ่อนแต่อาจจะพบสีดำ สีน้ำตาล หรือสีเขียวได้ และในเนื้อหินมักจะมีผลึกแร่ควอตซ์ เฟลด์สปาร์ ไบโอไทต์ ฮอร์นเบลนด์ และมีชิ้นส่วนของเศษหินชนิดอื่นฝังตัวอยู่ สมบัติทางกายภาพโดยทั่วไปของหินเพอร์ไลต์แสดงในตารางที่ 1.3 ซึ่งจะเห็นว่าหินเพอร์ไลต์นั้นมีลักษณะที่ค่อนข้างแข็ง และหลอมตัวที่อุณหภูมิค่อนข้างสูง ความหนาแน่นของหินเพอร์ไลต์ในประเทศไทยมีค่าอยู่ระหว่าง 65 - 75 ปอนด์ต่อตารางฟุต แต่เมื่อนำมาให้ความร้อนจนเกิดการขยายตัวเป็นผงเพอร์ไลต์แล้ว จะมีการเปลี่ยนแปลงเป็นสีขาวหรือขาวเทา และมีความหนาแน่นเพียง 2 - 4 ปอนด์ต่อตารางฟุตเท่านั้น

ตาราง 1.3 สมบัติทางกายภาพโดยทั่วไปของหินเพอร์ไลต์[15]

ความแข็งตามมาตรฐานของโมห์ (Mohs' scale)	5.5-7.0
ความถ่วงจำเพาะ	2.3-2.8
จุดหลอมตัว (องศาเซลเซียส)	760-1300
ค่าดัชนีหักเหแสง	1.490-1.610

ธาตุองค์ประกอบหลักของหินเพอร์ไลต์รวมถึงผงเพอร์ไลต์คือซิลิกอน และ อลูมิเนียมดังแสดงในรูปของสารประกอบออกไซด์ในตารางที่ 1.4 ซึ่งแสดงปริมาณธาตุ องค์ประกอบของหินเพอร์ไลต์ที่พบในประเทศไทยเปรียบเทียบกับค่าเฉลี่ยของหินเพอร์ไลต์ ในโลก จากตารางจะเห็นได้ว่าปริมาณของซิลิกาในหินเพอร์ไลต์นั้นมีมากกว่าร้อยละ 70 ในขณะที่ปริมาณของน้ำองค์ประกอบน้อยมาก หินเพอร์ไลต์ค่อนข้างเฉื่อยต่อปฏิกิริยาทาง เคมี แต่อย่างไรก็ตามเนื้อแก้วของหินเพอร์ไลต์จะเปลี่ยนสภาพเป็นผลึก (devitrification) เมื่อ ระยะเวลาหรืออายุของหินเพอร์ไลต์มากขึ้น ในการนำไปใช้งานในอุตสาหกรรมการก่อสร้าง หินเพอร์ไลต์ที่จัดว่ามีคุณภาพดีต้องเป็นหินเพอร์ไลต์ที่มีเนื้อแก้ว และมีความเป็นผลึกน้อย ซึ่งได้แก่หินภูเขาไฟยุคใหม่ประมาณยุคเทอร์เชียรีขึ้นมาหรือเป็นหินภูเขาไฟที่มีอายุน้อยกว่า 65 ล้านปี

ตาราง 1.4 ธาตุองค์ประกอบของหินเพอร์ไลต์แสดงในรูปของสารประกอบออกไซด์[15]

	ค่าเฉลี่ยของโลก (ร้อยละ)	ประเทศไทย (ร้อยละ)
SiO ₂	71.0-75.0	71.02
Al ₂ O ₃	12.5-18.0	16.09
Fe ₂ O ₃	0.5-1.5	0.71
FeO	0.0-0.1	0.73
MgO	0.1-0.5	0.41
CaO	0.5-2.0	0.58
Na ₂ O	2.9-4.0	0.90
K ₂ O	4.0-5.0	5.59
H ₂ O	3.0-5.0	3.57

1.3.3 การประยุกต์ใช้หินเพอร์ไลต์

เพอร์ไลต์ส่วนใหญ่ถูกนำไปใช้ในอุตสาหกรรมการก่อสร้าง โดยมีการนำเพอร์ไลต์ มาใช้ในด้านอุตสาหกรรมก่อสร้างประมาณร้อยละ 70 ของปริมาณที่ผลิตได้ทั้งโลก เนื่องจาก คุณสมบัติที่น้ำหนักเบา ความหนาแน่นต่ำ มีความพรุนสูง ทนไฟ และมีความแข็งแรง โดยมีการผสมเพอร์ไลต์กับซีเมนต์เพื่อให้ได้ซีเมนต์ที่เกาะติดผนังได้ดี แข็งเร็ว และไม่เกิดรอยร้าว และผสมกับคอนกรีตเพื่อทำคอนกรีตมวลเบา และเป็นวัสดุที่สามารถกรองเสียงได้เป็นอย่างดี

นอกจากอุตสาหกรรมการก่อสร้างแล้ว ยังได้มีการนำเพอร์ไลต์ไปใช้ในงานด้าน อื่นๆบ้างเล็กน้อย ดังนี้

- เป็นเครื่องกรอง เนื่องจากเพอร์ไลต์มีปริมาณของสารประกอบออกไซด์ของซิลิกอนสูงคือมีมากกว่าร้อยละ 70 ทำให้มีคุณสมบัติเป็นตัวดูดซับที่ดี และยังเป็นสารที่เฉื่อยต่อปฏิกิริยาทางเคมีในสภาพแวดล้อมต่างๆ จากคุณสมบัติดังกล่าวสามารถนำเพอร์ไลต์ไปใช้เป็นตัวกรองและตัวดูดซับได้ในสภาวะต่างๆ เช่น การใช้เพอร์ไลต์เป็นเครื่องกรองในการกรองน้ำในโรงงานอุตสาหกรรมต่างๆ ใช้กรองน้ำผลไม้ในโรงงานผลิตน้ำผลไม้ ในโรงงานอุตสาหกรรมน้ำตาลทรายได้มีการใช้เพอร์ไลต์มากรองน้ำตาลให้สะอาด นอกจากนั้นยังมีการนำไปใช้ในโรงงานอุตสาหกรรมด้านเคมี และโรงงานผลิตยาฆ่าโรค

- ด้านการเกษตร คือใช้ในการรักษาและปรับสภาพของดินโดยการผสมเพอร์ไลต์ลงไปดิน เพราะเพอร์ไลต์มีคุณสมบัติเป็นตัวดูดซับที่ดี และมีความพรุนในตัวสูง ทำให้สภาพดินเป็นดินร่วน และเพอร์ไลต์ยังสามารถช่วยรักษาสมดุลระหว่างปริมาณของน้ำและอากาศในดินได้ด้วย จากผลการทดลองของบริษัทผลิตเพอร์ไลต์ของประเทศญี่ปุ่น พบว่าเมื่อผสมเพอร์ไลต์ลงไปในดิน จะทำให้ดินมีคุณสมบัติดังนี้คือ

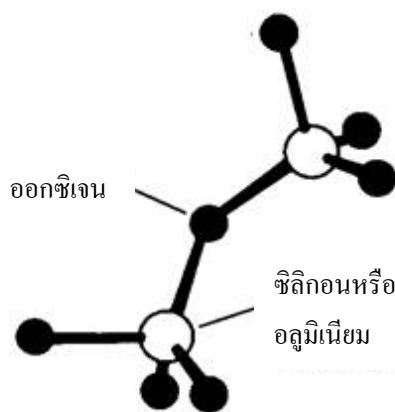
- ♦ ความพรุนของเพอร์ไลต์มีมากกว่าดินเหนียวทั่วไปกว่า 5 เท่า ทำให้มีปริมาณของก๊าซออกซิเจนในดินเหนียวพอต่อความต้องการของพืช
- ♦ สามารถกักเก็บความชื้นไว้ได้ดีกว่าดินทรายถึง 4 เท่า ซึ่งจะช่วยป้องกันไม่ให้ดินแห้งจนเกินไป
- ♦ ทำให้รักษาความสมดุลระหว่างปริมาณน้ำและอากาศในดิน และทำให้ดินรักษาสภาพไม่ชื้นหรือแห้งจนเกินไป
- ♦ ทำให้ดินมีความนุ่ม ไม่จับตัวกันแข็ง
- ♦ คุณสมบัติความเป็นฉนวน จะช่วยรักษาอุณหภูมิของดินไม่ให้เปลี่ยนแปลงมาก
- ♦ ช่วยรากพืชในการดูดซึมอาหาร
- ♦ เนื่องจากมีสภาพเป็นกลาง มีความคงทนต่อปฏิกิริยาทางเคมี สามารถผสมเพอร์ไลต์กับปุ๋ยเคมีทุกชนิดได้
- ♦ เพอร์ไลต์จัดเป็นพวกสารอนินทรีย์ เมื่อผสมลงในดินจะมีความคงทนและไม่ผุสลายจากจุลินทรีย์

นอกจากนี้เพอร์ไลต์ช่วยดูดซับสะสมปุ๋ยเคมีต่างๆ ที่เกษตรกรเติมลงไปดินไว้ไม่ให้ซึมหายออกไปจากดินเร็วเกินไป และยังเป็นตัวช่วยลดความเข้มข้นของยากำจัดวัชพืชและยาฆ่าแมลงที่เติมลงไปดิน และยังสามารถนำไปปรับปรุงบริเวณที่สภาพดินเสื่อมได้ด้วย

1.4 ซีโอไลต์ (Zeolite)

1.4.1 นิยามและการเกิดซีโอไลต์[17-19]

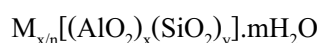
ซีโอไลต์เป็นที่รู้จักกันครั้งแรกในฐานะที่เป็นกลุ่มแร่ซึ่งถูกค้นพบโดยนักธรณีวิทยาชาวสวีเดนชื่อ Baron Axel Cronstedt ในปี ค.ศ. 1756 เขาได้นิยามซีโอไลต์ว่าเป็นกลุ่มแร่ที่มีโครงสร้างที่มีความเป็นผลึกสูง มีโครงสร้างพื้นฐานเป็นโครงข่ายอลูมิโนซิลิเกตที่มีประจุลบ (anionic aluminosilicate framework) ที่แข็งแรง มีรูพรุน (cavities หรือ pore) และระบบช่องว่างที่ต่อเนื่องกัน (channel) ที่มีขนาดเฉพาะเจาะจงมากๆ โดยภายในรูพรุนและระบบช่องว่างที่ต่อเนื่องกันนั้นจะเป็นที่อยู่ของไอออนบวกของโลหะ เช่น Na^+ และ K^+ ที่เกาะอยู่อย่างหลวมๆกับโครงข่ายอลูมิโนซิลิเกตที่มีประจุลบ โดยไอออนบวกเหล่านี้สามารถเกิดการแลกเปลี่ยนกับไอออนบวกที่อยู่นอกโครงสร้างของซีโอไลต์ได้ (exchangeable cations) นอกจากนี้แล้วในที่ว่างภายในโครงสร้างของซีโอไลต์ยังเป็นที่อยู่ของโมเลกุลของน้ำ และโมเลกุลอินทรีย์อื่นๆ โดยที่โมเลกุลเหล่านี้ต่างมีความสามารถในการแลกเปลี่ยนกับโมเลกุลนอกโครงสร้างได้ (exchangeable guest molecules) เช่นกัน นอกจากนี้แล้วซีโอไลต์ยังมีสมบัติในการที่จะสูญเสียน้ำในที่ว่างของโครงสร้าง โดยที่โครงข่ายอลูมิโนซิลิเกตไม่เกิดการเสียหาย ซึ่งจากสมบัติที่มันเกิดการสูญเสียน้ำได้นี้เอง Cronstedt พบว่าเมื่อเขาทำการเผาหลุมแร่นี้ มันเกิดการเคี้ยวคล้ายลักษณะการเคี้ยวของน้ำซึ่งนี่เองเป็นเหตุผลที่ทำให้เขาตั้งชื่อกลุ่มแร่นี้ว่า “zeolite” โดยที่คำว่า “zeolite” นี้มีที่มาจากคำภาษากรีกสองคำคือ “zeo” ที่แปลว่า “เดือด” และ “lithos” ที่แปลว่า “หิน” ซึ่งทำให้ “zeolite” มีความหมายว่า “หินเดือด” นั่นเอง



ภาพ 1.4 การต่อกันของหน่วยย่อยปฐมภูมิสองหน่วยผ่านอะตอมของออกซิเจน[17]

ในปัจจุบัน “ซีโอไลต์” ถูกนิยามให้หมายถึงสารประกอบอลูมิโนซิลิเกตที่มีโครงสร้างเป็นโครงข่ายสามมิติ (3-dimensional framework) ที่เกิดจากหน่วยย่อยปฐมภูมิ (primary building unit, PBU) ที่เป็นหน่วยทรงสี่หน้า (tetrahedral unit) ของซิลิกา $[\text{SiO}_4]^{4-}$

และอะลูมินา $[AlO_4]^{5-}$ ที่เชื่อมต่อกันอย่างเป็นระเบียบด้วยอะตอมของออกซิเจนที่มุมทั้ง 4 ของแต่ละหน่วยทรงสี่หน้า โดยที่แต่ละอะตอมของออกซิเจนจะเชื่อมต่อระหว่าง PBU สองหน่วยใดๆที่อยู่ติดกัน ดังแสดงในภาพที่ 1.4 จนเกิดเป็นโครงข่ายเปิด (open framework) ที่มีช่องว่างขนาดเฉพาะอยู่เป็นปริมาณมาก ซึ่งภายในช่องว่างจะถูกบรรจุด้วยโมเลกุลของน้ำและไอออนบวกของโลหะที่ทำหน้าที่ดุลประจุของโครงข่าย สูตรทั่วไปของซีโอไลต์สามารถแสดงได้ดังนี้



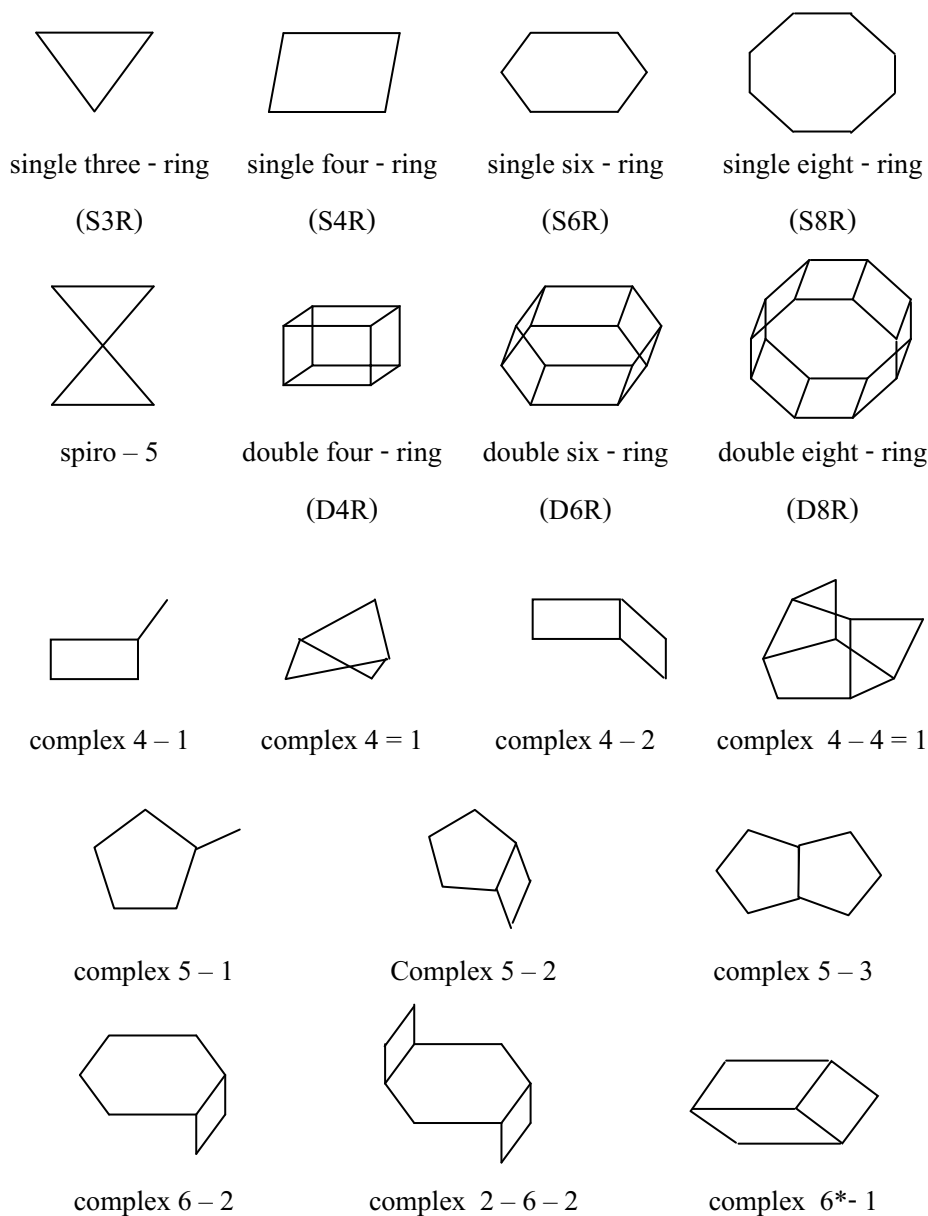
เมื่อ	M	คือ ไอออนบวกที่มีวาเลนซ์เท่ากับ n และอยู่ในที่ว่างของ
		โครงสร้างที่ทำหน้าที่ดุลประจุลบของโครงข่ายอลูมิโนซิลิเกต
	m	คือจำนวนโมเลกุลของน้ำในโครงผลึก (water of crystallization)
	x และ y	คือจำนวนของหน่วยอะลูมินาและซิลิกาในโครงข่ายตามลำดับ โดยที่อัตราส่วนของ x/y มีค่าได้สูงสุดเท่ากับ 1

ซีโอไลต์เป็นวัสดุที่มีทั้งที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ (natural zeolites) คือเกิดจากการเย็นตัวของหินภูเขาไฟละลายแมกมาและลาวาใต้ผิวโลกภายใต้ความดันและอุณหภูมิสูง ซึ่งจนกระทั่งถึงปัจจุบันมีการหาอัตลักษณ์ (characterize) ของซีโอไลต์กลุ่มนี้ได้ประมาณ 40 ชนิดด้วยกัน เช่น ไคลนอพทิลโลไลต์ (clinoptilolite) มอร์ดไนต์ (mordenite) และฟิลลิปไซต์ (phillipsite) และซีโอไลต์กลุ่มที่ถูกออกแบบโครงสร้างและสังเคราะห์ขึ้นในห้องปฏิบัติการ (synthetic zeolites) ทั้งนี้เนื่องจากความต้องการวัสดุที่มีสมบัติเฉพาะตามที่ต้องการใช้มากขึ้นนั่นเอง ปัจจุบันมีซีโอไลต์ที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นทั้งหมดที่มีโครงสร้างแตกต่างกันมากกว่า 130 ชนิด เช่น ZSM-5 (Zeolite Soconil Mobil-5) ซีโอไลต์ X และซีโอไลต์ Y เป็นต้น

1.4.2 โครงสร้างของซีโอไลต์

โครงสร้างของซีโอไลต์มีพื้นฐานมาจากหน่วย PBU หลายๆหน่วยมาต่อกันผ่านอะตอมของออกซิเจนที่มุมทั้งสี่ของทรงสี่หน้าในรูปแบบและจำนวนที่แตกต่างกัน โดยที่การต่อกันของแต่ละหน่วยที่ซ้ำๆกันนั้นจะต้องเกิดขึ้นอย่างเป็นระเบียบ จนกระทั่งเกิดเป็นโครงข่ายขนาดใหญ่ที่หลากหลาย โดยที่แต่ละโครงสร้างที่เกิดขึ้นมีความเป็นระเบียบสูงมาก อย่างไรก็ตามโครงข่ายขนาดใหญ่ที่เกิดขึ้นนั้นอาจพิจารณาได้ว่า เกิดจากหน่วยพื้นฐานทุติยภูมิ (secondary building unit, SBU) เพียง 18 ชนิดเท่านั้น ดังรวบรวมไว้ในภาพที่ 1.5 โครงข่ายอลูมิโนซิลิเกตของซีโอไลต์โดยทั่วไปมักเกิดจากหน่วย SBU ตั้งแต่สองชนิดขึ้นไป โดยการต่อกันของหน่วย SBU จะทำให้เกิดหน่วยย่อยของโครงสร้างที่มีขนาดใหญ่ขึ้นที่

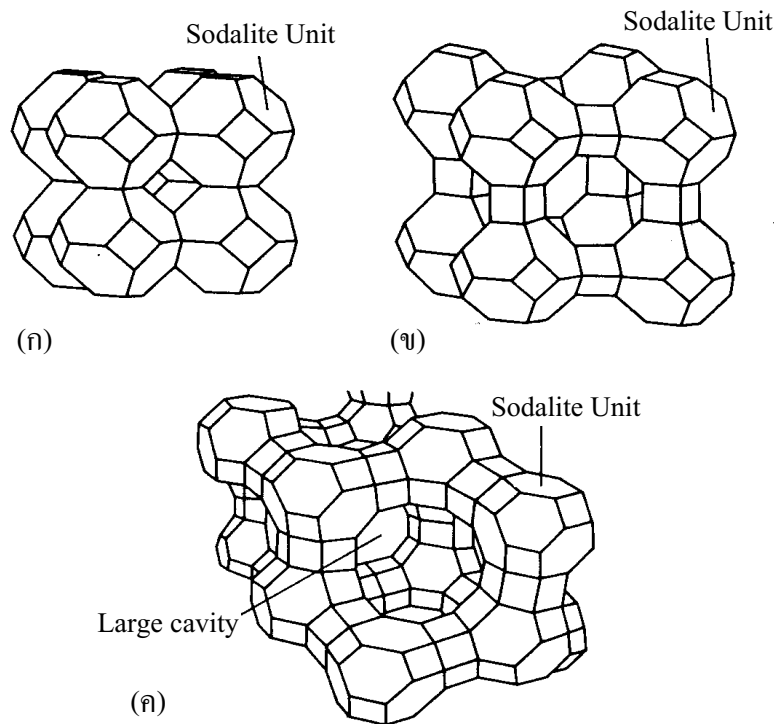
เรียกว่าหน่วยย่อยตติยภูมิ (tertiary building unit, TBU) ซึ่งมีลักษณะเป็นทรงเหลี่ยมหลายหน้า (polyhedral) ที่มีสมมาตรสูง ดังแสดงตัวอย่างในภาพที่ 1.6 ซึ่งเป็นหน่วยทรงเหลี่ยมหลายหน้าชนิดกรงโซดาไลต์ (sodalite cage) ที่มีรูปร่างแบบทรงเหลี่ยมแปดหน้าที่ถูกัดคมมุมออก และเกิดเป็นทรงเหลี่ยมสิบสองหน้า (icosahedral)



ภาพ 1.5 หน่วยตติยภูมิของซีโอไลต์พร้อมชื่อเฉพาะของแต่ละหน่วยและสัญลักษณ์ย่อแสดงในวงเล็บ[20]

การต่อกันของกรงโซดาไลต์ในทิศทาง และรูปแบบที่แตกต่างกันจะทำให้เกิดโครงข่ายอลูมิเนียมซิลิเกตที่แตกต่างกัน ดังเช่นในภาพที่ 1.6(ก) ซึ่งเป็นโครงข่ายอลูมิเนียมซิลิเกตของแร่โซดาไลต์ ที่เกิดจากกรงโซดาไลต์มาต่อกันผ่านหน่วย S4R ตามแนวแกนหน่วยเซลล์

(unit cell axes) ในทางตรงกันข้ามหากการต่อกันของกรงโซดาไลต์นั้นเกิดขึ้นผ่านหน่วย D4R แล้วจะทำให้เกิดเป็นซีโอไลต์ A ที่มีช่องเปิดของรูพรุนที่กว้างกว่ากรณีของแร่โซดาไลต์ หรือหากการมาต่อกันของกรงโซดาไลต์เกิดผ่านหน่วย D6R โครงสร้างที่ได้จะมีความโปร่งพรุนมากกว่ามากคือเป็นโครงสร้างชนิดฟุ้งสัซซ์ของซีโอไลต์ X และซีโอไลต์ Y



ภาพ 1.6 โครงข่ายอะลูมิโนซิลิเกตของซีโอไลต์ (ก) sodalite (ข) A และ (ค) ฟุ้งสัซซ์ ที่เกิดจากการเรียงตัวในรูปแบบต่างๆ กันของกรงโซดาไลต์[19]

1.4.3 การสังเคราะห์ซีโอไลต์จากสารเคมี

การสังเคราะห์ซีโอไลต์จากสารเคมีในห้องปฏิบัติการสามารถทำได้โดยการนำสารตั้งต้นมาทำปฏิกิริยากันภายใต้อุณหภูมิและความดันที่เหมาะสม โดยสารตั้งต้นหลักในการสังเคราะห์ได้แก่[21]

- 1) แหล่งของอะลูมิเนียม โดยทั่วไปนิยมใช้สารประกอบอะลูมิเนียม (aluminate) ของโลหะอัลคาไลน์หรืออัลคาไลน์เอิร์ธ
- 2) แหล่งของซิลิกอน นิยมใช้สารละลายของซิลิกอน เช่น ซิลิกาโซล ซิลิกาเจล และ แร่ควอตซ์ เป็นต้น
- 3) แหล่งของไฮดรอกไซด์ ได้แก่ ไฮดรอกไซด์ของโลหะอัลคาไลน์หรืออัลคาไลน์เอิร์ธที่อยู่ในรูปของสารประกอบไฮดรอกไซด์ ออกไซด์ หรือเกลือไฮดรอกไซด์อื่นๆ

- 4) สารเคมีอื่นๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งสารประกอบอินทรีย์ที่ทำหน้าที่เป็นสารกำหนดโครงสร้าง (structure directing agent) ที่ช่วยในการตกผลึกของซีโอไลต์ เช่น เตตระเอทิลแอมโมเนียม (tetraethylammonium) และเตตระโพรพิลแอมโมเนียม (tetrapropylammonium) เป็นต้น

สำหรับวิธีการสังเคราะห์ซีโอไลต์สามารถทำได้หลายวิธี เช่น กระบวนการหลอมรวมแบบประยุกต์ (modified fusion) โซลเจล (sol – gel) การเตรียมจากเกลือหลอมเหลว (molten – salt) และการสังเคราะห์ภายใต้สภาวะไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal synthesis) โดยที่แต่ละวิธีก็มีข้อดีข้อด้อยแตกต่างกันไป อย่างไรก็ตามวิธีที่ได้รับความนิยมมากที่สุด ได้แก่ การสังเคราะห์ภายใต้สภาวะไฮโดรเทอร์มอล ซึ่งทำได้โดยการนำเอาสารตั้งต้นที่เป็นแหล่งของอะลูมิเนียม ซิลิกอน และไอออนบวกมาทำปฏิกิริยากันที่อุณหภูมิสูงกว่า 100 องศาเซลเซียส และความดันมากกว่า 1 บรรยากาศ[22,23] ส่วนชนิดของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้นั้นจะขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายประการ เช่น อัตราส่วนของอะลูมินาต่อซิลิกาของสารตั้งต้น อุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา ค่าความเป็นกรด – ด่าง ปริมาณน้ำ ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา และชนิดและปริมาณไอออนบวกหรือสารอินทรีย์และอนินทรีย์ที่เป็นสารร่วมปฏิกิริยา

ตาราง 1.5 ชนิดของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้จากเกลือลอย [24]

ชนิดของซีโอไลต์	สูตรอย่างง่าย
NaPl zeolite	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
phillipsite	$\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$
K-chabazite	$\text{K}_2\text{Al}_2\text{SiO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
zeolite F linde	$\text{KAlSiO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$
herchelite	$\text{Na}_{1.08}\text{Al}_2\text{Si}_{1.68}\text{O}_{7.44} \cdot 1.8\text{H}_2\text{O}$
faujasite	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{3.3}\text{O}_{8.8} \cdot 6.7\text{H}_2\text{O}$
zeolite A	$\text{NaAlSi}_{1.1}\text{O}_{4.2} \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$
zeolite X	$\text{NaAlSi}_{1.23}\text{O}_{4.46} \cdot 3.07\text{H}_2\text{O}$
zeolite Y	$\text{NaAlSi}_{2.43}\text{O}_{6.86} \cdot 4.46\text{H}_2\text{O}$
perialite	$\text{K}_9\text{NaCaAl}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
analcime	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
hydroxy-sodalite	$\text{Na}_{1.08}\text{Al}_2\text{Si}_{1.68}\text{O}_{7.44} \cdot 1.8\text{H}_2\text{O}$
hydroxy-cancrinite	$\text{Na}_{14}\text{Al}_{12}\text{Si}_{13}\text{O}_{51} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
kalsilite	KAlSiO_4
tobermorite	$\text{Ca}_5(\text{OH})_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

1.4.4 การสังเคราะห์ซีโอไลต์จากเถ้าลอย

ในช่วงสองทศวรรษที่ผ่านมาได้มีการวิจัยค้นคว้าเพื่อการนำเถ้าลอยไปประยุกต์ใช้ในด้านต่างๆอย่างแพร่หลายในกลุ่มนักวิจัยที่อาศัยอยู่ในเขตพื้นที่ที่มีการผลิตเถ้าลอยในปริมาณมาก เช่น สเปน อเมริกา เยอรมัน ออสเตรเลีย และญี่ปุ่น ซึ่งหัวข้อการวิจัยหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจเป็นอย่างมากคือ การแปรสภาพเถ้าลอยไปเป็นวัสดุซีโอไลต์ สังเกตได้จาก รายงานที่ได้รับการตีพิมพ์ในวารสารวิชาการเป็นจำนวนมากจากกลุ่มประเทศเหล่านี้ โดยที่ ชนิดของซีโอไลต์ที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นมีความหลากหลายมากดังที่แสดงตัวอย่างในตารางที่ 1.5 ชนิดของซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นนั้นจะขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายประการ เช่น แหล่งที่มาของเถ้าลอย องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าลอย และวิธีการรวมถึงสภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ดังแสดง ตัวอย่างในตารางที่ 1.6 และ 1.7 ตามลำดับ

ตาราง 1.6 ชนิดของซีโอไลต์ที่ได้จากการสังเคราะห์เถ้าลอยจากแหล่งต่างๆ ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เวลา 48 ชั่วโมง เมื่อ P = Na-P, An = analcime, Gm = gmelinite, Ka = katolite และ * แสดงถึงการมีปริมาณน้อย, * มีปริมาณปานกลาง, *** มีปริมาณมาก[26]

แหล่งเถ้าลอย	ความเข้มข้นของ NaOH _(aq) (โมลต่อลิตร)	ชนิดของซีโอไลต์	แร่ชนิดอื่น
Teruel	1.0	NaP1***	-
Teruel	1.0	NaP1***, Gm, An	-
As Pontes	1.0	NaP1***, P*, An	-
Escucha	1.0	An***	-
Compostilla	1.0	NaP1***, An**	-
Dou He	1.0	NaP1***, An*	-
Escatrón	1.0	-	Ka*
Cercs	1.0	-	Ka***
Escucha	0.5	An***	-
Compostilla	0.5	NaP1***, An*	-
Dou He	0.5	NaP1*, An*	-

วิธีการที่ใช้ในการแปรสภาพเถ้าลอยไปเป็นวัสดุกลุ่มซีโอไลต์ที่ใช้กันโดยทั่วไป ประกอบไปด้วยขั้นตอนของการใช้สารประกอบไฮดรอกไซด์ของโลหะอัลคาไลน์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ทำปฏิกิริยากับเถ้าลอยในอัตราส่วนต่างๆ กัน ภายใต้อุณหภูมิและความดันค่าหนึ่ง ซึ่งการทำปฏิกิริยานี้อาจมีลักษณะเป็นการทำปฏิกิริยาขั้นตอนเดียวหรือหลายขั้นตอน เช่น การทำปฏิกิริยาภายใต้สภาวะไฮโดรเทอร์มอล[25, 28-31] การสังเคราะห์โดยใช้ไมโครเวฟ[32] การสังเคราะห์โดยการกระตุ้นเถ้าลอยก่อนทำปฏิกิริยา[33] หรือวิธีการหลอมรวมแบบประยุกต์ (modified fusion process)[34] ซึ่งวัสดุซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นจากวิธีการทางเคมีต่างๆเหล่านี้ส่วน

ใหญ่แล้วมักเกิดในรูปของของผสมซีโอไลต์หลายๆชนิดด้วยกัน หรือเป็นของผสมระหว่าง
 วัสดุซีโอไลต์บางชนิดกับวัสดุประเภทอื่น โดยเฉพาะอย่างยิ่งแก้วซึ่งเป็นวัสดุอสัณฐาน
 (amorphous) ที่มีองค์ประกอบหลักเป็นซิลิกา รายงานผลการวิจัยที่เกี่ยวข้องบางส่วนได้สรุป
 ไว้ในตารางที่ 1.8 ตามลำดับปีที่ได้รับการตีพิมพ์ ซึ่งได้รวมผลงานที่โดดเด่นภายในประเทศที่
 ได้มีการรายงานเอาไว้ด้วย นั่นคือการสังเคราะห์วัสดุซีโอไลต์ ZSM-5 โดยวิธีไฮโดร
 เทอร์มอลจากเถ้าลอยที่มีการปรับอัตราส่วนของซิลิกาต่ออลูมินาด้วยเถ้าแกลบ[45]

ตาราง 1.7 ชนิดของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้จากเถ้าลอยที่มาจากแหล่งเดียวกันเมื่อกำหนดตัว
 แปรในปฏิกิริยาให้ต่างกัน[27]

ชนิดและความเข้มข้นของสารละลาย (M)		อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (องศาเซลเซียส)	ชนิดของซีโอไลต์
สารละลาย:เถ้าลอย (2 มิลลิลิตร/กรัม)			
NaOH	0.5	150 – 200	low activation for all temperatures
		150	low activation, NaP1&herschelite
NaOH	1.0	200	(traces)
			NaP1 and herschelilite for 8 h activation
NaOH	2.0 – 3.0	150	NaP1 and traces of herschelilite
		200	NaP1 (Teruel, Los Barrios), herschelilite
			and analcime traces (Narcea)
NaOH	0.5	150 – 200	herschelite, analcime traces (Narcea)
			hy-sodalite, hy-cancrinite (Teruel, Barrios)
สารละลาย:เถ้าลอย (2 มิลลิลิตร/กรัม)			
KOH	2.0	150 – 200	KM zeolite
KOH	5.0	150	KM, chabazite and linde F traces
		200	kalsilite and KM, perialite and tobermorite
สารละลาย:เถ้าลอย (18 มิลลิลิตร/กรัม)			
NaOH	0.5 – 3.0	< 175	NaP1 (herschelite, only Espiel fly ash)
		> 175	analcime, hydroxy-sodalite, tobermorite, nepheline hydrate
NaOH	3.0 – 5.0	150 – 200	hy-sodalite, hy-cancrinite, tobermorite
KOH	0.5 – 1.0	150 – 200	KM, tobermorite
KOH	3.0	< 175	F zeolite, tobermorite
KOH	5.0	< 175	F zeolite, kalsilite, tobermorite
KOH	3.0 – 5.0	> 175	kalsilite, tobermorite

ตาราง 1.8 สรุปรายงานผลการวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการแปรสภาพเถ้าลอยเป็นซีโอไลต์ เรียงลำดับตามปีที่ได้รับการตีพิมพ์

ปี ค.ศ.	วัสดุซีโอไลต์	วิธีการสังเคราะห์	เอกสาร อ้างอิง
1993	Na-X	Fusion with sodium hydroxide prior to hydrothermal reaction	35
1995	P, hydroxysodalite	Treatment for 2-48 hours in 3.5M NaOH solution at 100 °C.	28
1995	phillipsite, merlinoite, analcime, Na-P1, nosean	Alkali (NaOH or KOH) hydrothermal activation.	25
1995	P, analcime, hydroxysodalite, cancrinite	Hydrothermal synthesis with NaOH solution.	29
1996	Na-P1, P-C, X, K-G	Direct treatment with NaOH or KOH solutions at 100-250 °C.	30
1996	P, hydroxysodalite	Hydrothermal treatment in NaOH.	31
1996	A, faujasite	Three step process with NaOH solution at ambient atmosphere	36
1997	Na-P1, sodalite, phillipsite, analcime, gmelinite, nepheline	Activation with NaOH and KOH solutions in closed system at 150-200 °C and 8-100 hours.	13
1997	A, P, X	Hydrothermal treatment.	37
1997	Na-P1, hydroxysodalite, analcime, tobermorite, nepheline, F, kalsilite, phillipsite-KM	Microwave-assisted hydrothermal alkali (NaOH, KOH) activation.	32
1998	Na-P	Hydrothermal treatment with NaOH at 100°C.	38
1998	faujasite	Fusion with NaOH at 550 °C followed by dissolution in water and hydrothermal treatment.	39
1998	gismondine, gmelinite	Hydrothermal treatment with NaOH.	40
1998	K-L, K-W	Hydrothermal treatment with KOH.	41
1998	MCM-41	Fusion with NaOH at 550 °C followed by dissolution in water and hydrothermal treatment with CTAB as structure direction agent.	42
1998	X, Y, Na-P1	Hydrothermal synthesis with 3M NaOH.	43
1999	Na-P1	Two-step alkali treatment process.	33
2000	A, X	Alkali fusion followed by hydrothermal treatment.	34
2000	ZSM-5	Hydrothermal treatment of a mixture of fly ash-rice husk with CTAB as structure directing agent.	44
2001	sodalite, cancrinite, kaolinite, montmorillonite	Thermal treatment at molten salt state	45
2001	Na-P1, herschelite, KM, linde F, K-C	Hydrothermal treatment with KOH and NaOH. (pilot plant scale)	27

1.4.5 การสังเคราะห์ซีโอไลต์จากหินเพอร์ไลต์

เนื่องจากคุณสมบัติของเพอร์ไลต์ที่มีปริมาณของธาตุองค์ประกอบของซิลิกาและอะลูมินาอยู่มากในทำนองเดียวกับเถ้าลอย และในทางตรงกันข้ามมีสิ่งปนเปื้อนอยู่น้อยมากเมื่อเทียบกับเถ้าลอย จึงมีผู้ที่ให้ความสนใจศึกษาการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากเพอร์ไลต์บ้าง โดยมีหลักการในการทำปฏิกิริยาทำนองเดียวกับการทำปฏิกิริยาของเถ้าลอย นั่นคือใช้่างโดยเฉพาะอย่างยิ่งสารประกอบไฮดรอกไซด์ของโลหะอัลคาไลน์ คือ โซเดียมไฮดรอกไซด์ และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ในการสกัดแยกซิลิกาและอะลูมินาภายใต้สภาวะไฮโดรเทอร์มอล แต่อย่างไรก็ตามพบว่ามียางานการวิจัยที่เกี่ยวข้องค่อนข้างน้อยทั้งในและต่างประเทศ ดังสรุปไว้ในตารางที่ 1.9 เนื่องจากการประยุกต์ใช้แร่เพอร์ไลต์นั้นเกิดขึ้นค่อนข้างกว้างขวางอยู่แล้ว

ตาราง 1.9 สรุปรายงานผลการวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการแปรสภาพเพอร์ไลต์เป็นซีโอไลต์ เรียงลำดับตามปีที่ได้รับการตีพิมพ์

ปี ค.ศ.	วัสดุซีโอไลต์	วิธีการสังเคราะห์	เอกสารอ้างอิง
1993	ZK-19, W, G, F, analcime, A, gismondine etc.	Alkali activation at 100-140 °C for 2 hours to 13 days.	46
1997		Hydrothermal synthesis.	47
1999	P ₂ , V, hydroxysodalite	Hydrothermal synthesis with NaOH at 100-140 °C.	48
2002	ZSM-5	Hydrothermal treatment of perlite with CTAB as structure directing agent.	49

1.4.6 การประยุกต์ใช้ซีโอไลต์

จากสมบัติทั้งทางกายภาพและเคมีดังที่ได้กล่าวข้างต้น ทำให้การประยุกต์ใช้ซีโอไลต์สามารถทำได้อย่างกว้างขวาง และมีประสิทธิภาพสูงเหนือวัสดุอื่นๆที่เคยใช้มาก่อนหน้า การนำเอาซีโอไลต์ไปใช้งานนั้นสามารถแบ่งได้เป็น 2 กรณี[50,51] คือ กรณีของซีโอไลต์สังเคราะห์และซีโอไลต์ธรรมชาติ ซึ่งมีรายละเอียดของการใช้งานที่แตกต่างกัน โดยทั่วไปแล้วซีโอไลต์สังเคราะห์ซึ่งมีราคาแพงมากมักจะถูกนำไปใช้ในงานที่ต้องการวัสดุที่มีความบริสุทธิ์สูง มีความเฉพาะเจาะจงของโครงสร้างมาก เช่น การแยกบริสุทธิ์ (purification) ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน และการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี (catalysis) ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี การใช้งานซีโอไลต์ในลักษณะนี้จะค่อนข้างจำกัด เนื่องจากต้นทุนการผลิตที่มีราคาสูงมาก ในทางตรงกันข้ามการประยุกต์ใช้ซีโอไลต์ในธรรมชาติจะค่อนข้างกว้างขวางกว่า เนื่องจากราคาที่ถูกลง ถึงแม้ว่าจะมีข้อจำกัดทางด้านความบริสุทธิ์ที่ค่อนข้าง

ต่ำถึงต่ำมาก และการมีสารปนเปื้อนในปริมาณสูง โดยเฉพาะอย่างยิ่งเหล็กซึ่งจัดว่าเป็นพิษต่อกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเคมีส่วนใหญ่ นอกจากนี้แล้วโดยทั่วไปลักษณะความเป็นรูปพรุนของซีโอไลต์ธรรมชาติจะน้อยกว่า และมีการกระจายตัวของขนาดช่องเปิดรูพรุนมากกว่าซีโอไลต์สังเคราะห์ การประยุกต์ใช้ซีโอไลต์ธรรมชาติรวมถึงซีโอไลต์ที่ถูกแปรสภาพมาจากวัสดุธรรมชาติ เช่น ถ้ำลอย เพอร์ไลต์ และดินขาว นั้นพบได้ในอุตสาหกรรมการก่อสร้างงานทางด้านสิ่งแวดล้อม เช่น ใช้ในการบำบัดน้ำเสีย หรือใช้เป็นวัสดุทำความสะอาดของเสียนิวเคลียร์ (nuclear waste) และฝุ่นกัมมันตรังสี (radioactive fallout) เนื่องจากความเฉพาะเจาะจงของซีโอไลต์ธรรมชาติต่อไอโซโทปกัมมันตรังสีหลายชนิด เช่น ^{90}Sr ^{137}Cs ^{60}Co ^{45}Ca และ ^{51}Cr นอกจากนี้แล้วซีโอไลต์ธรรมชาติบางชนิด เช่น ฟิลิปไซต์ (phillipsite) ยังถูกนำไปใช้ในการด้านการแพทย์ เช่น ใช้ทำเป็นวัสดุกรองแอมโมเนียมไอออนจากไตของคนไข้ที่มีปัญหาเกี่ยวกับไต หรือในประเทศคิวบาได้มีการใช้วัสดุซีโอไลต์ช่วยแก้ปัญหาโรคกระเพาะของคนไข้ เป็นต้น ทางด้านเกษตรกรรมได้มีการประยุกต์ใช้ซีโอไลต์อย่างกว้างขวางกว่ากรณีอื่นๆ ถึงแม้ว่าการใช้โดยทั่วไปยังไม่ได้มีการวิจัยค้นคว้าอย่างจริงจังก็ตาม เช่น ใช้ในการเตรียมปุ๋ยละลายช้า (slow-released fertilizer) กำจัดกลิ่นในฟาร์มปศุสัตว์ หรือใช้ในการปรับสภาพดิน ส่วนในเครื่องอุปโภค (consume products) ต่างๆ ก็พบว่าปัจจุบันมีการโฆษณาการใช้ซีโอไลต์เพื่อปรับปรุงหรือเพิ่มคุณภาพผลิตภัณฑ์อย่างแพร่หลายในประเทศอเมริกา ญี่ปุ่น สหกรณ์ และคิวบา โดยเฉพาะอย่างยิ่งในการเป็นสารกำจัดกลิ่น (deodorant) ในระยะหลังยังได้มีการค้นคว้าวิจัยเพื่อนำซีโอไลต์ไปใช้ในเทคโนโลยีพลังงานอีกด้วย[52]

จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องจะเห็นได้ว่าความหลากหลายของชนิดของซีโอไลต์ ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย เช่น แหล่งที่มาของสาร/วัตถุดิบตั้งต้น ชนิดของค่าที่ใช้รวมถึงสถานะและวิธีการทดลอง โดยที่ของแข็งผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาเกือบทั้งหมดมีลักษณะเป็นของผสมระหว่างซีโอไลต์หลากหลายชนิด ซึ่งทำให้การประเมินเพื่อนำไปใช้งานจริงทำได้ยากยิ่ง ทั้งที่สามารถนำวัสดุกลุ่มนี้ไปประยุกต์ใช้งานได้อย่างกว้างขวางและหลากหลาย นอกจากนี้แล้วในส่วนที่เกี่ยวข้องกับการแปรสภาพถ้ำลอยจากโรงไฟฟ้า อำเภอแม่เมาะ จังหวัดลำปาง ยังขาดการทดลองและการเก็บข้อมูลอย่างเป็นระบบ โดยเฉพาะอย่างยิ่งการทดลองเพื่อการแปรสภาพเป็นซีโอไลต์ แบบกำหนดให้มีเพียงชนิดใดชนิดหนึ่งจากปฏิกิริยา (selective zeolitization) ภายใต้อาณาเขตปฏิกิริยาที่ไม่รุนแรง และใช้ต้นทุนต่ำ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้มุ่งเน้นไปที่การทดลองทำปฏิกิริยาเพื่อการแปรสภาพถ้ำลอย และเพอร์ไลต์ไปเป็นวัสดุซีโอไลต์ภายใต้อาณาเขตปฏิกิริยาที่ไม่รุนแรง และใช้ต้นทุนต่ำ วิธีการทำปฏิกิริยาไม่ยุ่งยากซับซ้อน ทั้งนี้เพื่อการทดลองและการเก็บรวบรวมข้อมูลอย่างเป็นระบบ เพื่อนำไปสู่การประเมินความเป็นไปได้ในการวิจัยเพื่อนำไปใช้จริงต่อไป

1.5. เอกสารอ้างอิง

1. J. W. Larsen, "Organic Chemistry of Coal", ACS Symposium Series 71, American Chemical Society, Washington D. C., 1978.
2. เอกสารการประชาสัมพันธ์การไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทย, ฝ่ายประชาสัมพันธ์การไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทย, กันยายน 2539.
3. เอกสารการประชาสัมพันธ์การไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทย, ฝ่ายประชาสัมพันธ์การไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทย, สิงหาคม 2540.
4. อนุกรรมการคอนกรีตและวัสดุ คณะกรรมการสาขาวิชาวิศวกรรมโยธา วิศวกรรมสถานแห่งประเทศไทยในพระบรมราชูปถัมภ์, "การใช้เถ้าลอยในงานคอนกรีต", วิศวกรรมสถานแห่งประเทศไทยในพระบรมราชูปถัมภ์, ตุลาคม 2544.
5. เอกสารการสัมมนาทางวิชาการ ศักยภาพการนำเถ้าลอยลิกไนต์มาใช้ประโยชน์, สำนักงานวิจัยและพัฒนาวิชาการ, การไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทย, เมษายน 2536.
6. แผนกประชาสัมพันธ์โรงไฟฟ้าแม่เมาะ, "การแก้ไขผลกระทบสิ่งแวดล้อมของโรงไฟฟ้าแม่เมาะ", การไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทย, มกราคม 2544.
7. นิวัฒน์ หิรัญญบุรณะ และมานัส แสนมณีชัย, "ผลของการใช้เถ้าลอยลิกไนต์ปรับปรุงสภาพดินร่วมด้วยการจากบ่อบำบัดน้ำเสียและปุ๋ยวิทยาศาสตร์", รายงานนำเสนอ ณ ที่ประชุมโรงไฟฟ้าลิกไนต์แม่เมาะ, จังหวัดลำปาง, เมษายน 2543.
8. I. Twardowska, J. Szczepanska, *The Science of the Total Environment* **285** (2002) 29.
9. สำนักเหมืองแร่และสัมปทาน กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่, "รายงานสรุปประธานบัตรตามชื่อแร่ ณ วันที่ 31 มกราคม 2543 (ทะเล + บก + ชั่วคราว + เหมืองหิน)", แหล่งที่มา <http://www.dmr.go.th/Resource/Mine/CMI.htm> (28 มิถุนายน 2547)
10. วราภรณ์ คุณาวานากิจ, "การพัฒนาการใช้ประโยชน์เถ้าลอยลิกไนต์ในประเทศไทย", *วารสารสมาคมวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย* **2**(3) (2546) 52.
11. X. Querol, A. Alastuey, A. Lopez-Soler, F. Plana, *Environmental Science & Technology* **31**(9) (1997) 2527.
12. C. L. Choi, M. Park, D. H. Lee, J. -E. Kim, B. -Y. Park, J. Choi, *Environmental Science & Technology* **35** (2001) 2812.
13. X. Querol, F. Plana, A. Alastuey, A. Lopez-Soler, *Fuel*, **76**(8) (1997) 793.

14. สำนักเหมืองแร่และสัมปทาน กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่, "เพอร์ไลต์", แหล่งที่มา <http://www.dpim.go.th/pp/title.php?tid=000001074149948> (28 มิถุนายน 2547)
15. CONSTRUCTION SUPPLIES LTD., "Offer of perlite from Aragats (Armania)", แหล่งที่มา <http://www.users.globalnet.co.uk/~chegeo/perlite.htm> (28 มิถุนายน 2547)
16. สำนักเหมืองแร่และสัมปทาน กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่, แหล่งที่มา <http://www.dmr.go.th/Interest/Data/TI2periD.htm> (28 มิถุนายน 2547)
17. L. Smart and E. Moore, "Solid State Chemistry", Chapman & Hall., London, 1995.
18. D.W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves: Structure", Jon Wiley & Sons., New York, 1974.
19. S. Bhatia, "Zeolite Molecular Sieves: Structure", CRC Press, Inc., Florida USA, 1990.
20. International Zeolite Association, "Secondary Building Unit Structure", แหล่งที่มา <http://www.iza-structure.org/database/Atlas/SBU.html> (15 พฤษภาคม 2546)
21. A. Dyer: "Zeolite Catalysis: Principal and Applications", Jon Wiley & Son., New York, 1988.
22. A. Rabenau, *Angewandte Chemie - International Edition* **24** (1985) 1026.
23. R. A Laudise, *Chemistry & Engineering* **30** (1987) September 28.
24. X. Querol, N. Moreno, J.C. Umana, A. Alastuey, E. Hernàndez, A. López-Soler, F. Plana, *International Journal of Coal And Geology* **50** (2002) 413.
25. X. Querol, F. Plana, A. Alastuey, J.L.F. Turiel and A.L. Soler, *Fuel* **74**(8) (1995) 1226.
26. X. Querol, F. Plana, A. Alastuey and A.L. Soler, *Fuel* **76**(8) (1997) 793.
27. X. Querol, J.C. Umana, F. Plana, A. Alastuey, A.L. Soler, A. Medinaceli, A. Valero, M.J. Domingo and E.G. Rojo, *Fuel* **80** (2001) 857.
28. A. Singer, V. Berggaut, *Environmental Science & Technology* **29** (1996) 1748.
29. C. -F. Lin, H. -C. Hsi, *Environmental Science & Technology* **29** (1995) 1109.
30. C. Amrhein, G. H. Haghnia, T. S. Kim, P. A. Mosher, R. C. Cagajena, T. Amanios, L. de la Torre, *Environmental Science & Technology* **30** (1996) 735.
31. V. Berggaut, A. Singer, *Applied Clay Science* **10**(5) (1996) 369.
32. X. Querol, A. Alastuey, A. Lopez-Soler, F. Plana, *Environmental Science & Technology* **31**(9) (1997) 2527.

33. G. G. Hollman, G. Steenbruggen, M. Janssen-Jurkovicova, *Fuel* **78** (1999) 1225.
34. H. -L. Chang, W. -H. Shih, *Industrial Engineering & Chemistry Research* **39**(11) (2000) 4185.
35. H. Shigemoto, H. Hayashi, *Journal of Materials Science* **28** (1993) 4781.
36. W. H. Shih, H. L. Chang, *Materials Letters* **28**(4-6) (1996) 263.
37. P. Catalfamo, S. Di Pasquale, F. Corgliano, L. mavilia, *Resources, Conservation and Recycling* **20** (1997) 119.
38. W. P. Ma, P. W. Brown, S. Komarneni, *Journal of Materials Research* **13**(1) (1998) 3.
39. H. -L. Chang, W. -H. Shih, *Industrial Engineering & Chemistry Research* **37** (1998) 71.
40. G. C. C. Yang, T. -Y. Yang, *Journal of Hazardous Materials* **62** (1998) 75.
41. G. Belardi, S. Massimilla, L. Piga, *Resources, Conservation and Recycling* **24** (1998) 167.
42. H. -L. Chang, C. -M. Chun, I. A. Aksay, W. -H. Shih, *Industrial Engineering & Chemistry Research* **38** (1998) 973.
43. A. Srinivasan, M. W. Grutzeck, *Environmental Science & Technology* **33**(9) (1999) 1464.
44. เมตตา เจริญพานิช, “การศึกษาการผลิตซีโอไลต์ชนิด ZSM – 5 จากเถ้าลอยของถ่านหินลิกไนต์และแกลบ”, ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, 2543.
45. C. L. Choi, M. Park, D. H. Lee, J.-E. Kim, B. -Y. Park, J. Choi, *Environmental Science & Technology* **35** (2001) 2812.
46. U. Barth-Wirsching, H. Holler, D. Klammer, B. Konrad, *Mineralogy and Petrology* **48** (1993) 275.
47. S. Khodabandeh, M.E. Davis, *Microporous Mesoporous Materials* **9** (1997) 161.
48. G. E. Christidis, I. Paspaliaris, A. Kontopoulos, *Applied Clay Science* **15** (1999) 305.
49. เกศนีย์ อมดวง, “การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 จากเพอร์ไลต์”, บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, 2545.
50. Hewin International Prospectus, "Zeolites: Industry Trends and Worldwide Markets in 2010", Technical Insights, Inc., 2001.

51. F. A. Mumpton, Proceeding for National Academy of Sciences Colloquium "La roca magica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry" **96** (1999) 3463.
52. H. Baoqi, Y. Hongyen, Y. Dequan, L. Guoxi, "Utilization of natural zeolites for solar energy storage" แหล่งที่มา <http://www.fao.org/docrep/T4470E/t4470e0j.htm>, (1 มิถุนายน 2547)

บทที่ 2

การดำเนินงานวิจัย

การดำเนินการวิจัยได้แบ่งออกเป็นสามส่วนใหญ่ๆคือ ส่วนที่หนึ่งเป็นการทดลองแปรสภาพวัสดุตั้งต้นซึ่งมีสองชนิดคือเถ้าลอยและเพอร์ไลต์เป็นซีโอไลต์ (zeolitization) โดยวิธีการที่ใช้ในการทดลองมีสองแบบคือการทำปฏิกิริยากับด่างแบบดั้งเดิม (conventional alkali treatment) และกระบวนการหลอมรวมแบบประยุกต์ (modified fusion process)[1,2] ซึ่งแต่ละการทดลองมีรายละเอียดแตกต่างกันเล็กน้อยดังจะได้อธิบายในบทนี้ และส่วนที่สองคือการตรวจชนิดและศึกษาลักษณะพื้นฐานของของแข็งผลิตภัณฑ์ และส่วนสุดท้ายคือการเลือกของแข็งผลิตภัณฑ์บางตัวอย่างมาทำการศึกษาความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนบวกกับไอออนบวกของโลหะหนักบางชนิด

2.1. การเตรียมตัวอย่างเถ้าลอย

วัสดุตั้งต้นเถ้าลอยที่ใช้ในการทดลองเป็นเถ้าลอยที่เก็บได้จากเครื่องดักจับฝุ่นไฟฟ้าสถิตของโรงไฟฟ้าถ่านหินลิกไนต์ อำเภอแม่เมาะ จังหวัดลำปาง โดยได้รับความอนุเคราะห์จากการไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทย เถ้าลอยส่วนหนึ่งถูกใช้ในปฏิกิริยาโดยไม่ผ่านการเตรียมตัวอย่างใดๆทั้งสิ้น (as-received fly ash) และเถ้าลอยอีกส่วนหนึ่งได้ผ่านการเตรียมตัวอย่างซึ่งมีสองแบบคือ แบบที่หนึ่งเป็นการกำจัดเหล็กโดยวิธีเชิงกล คือ การใช้แท่งแม่เหล็กดูดองค์ประกอบที่เป็นสารประกอบออกไซด์ของเหล็กในเถ้าลอยออกก่อน โดยการนำเถ้าลอยไปผสมกับน้ำในปริมาณพอสมควร แล้วใช้แท่งแม่เหล็กกวนของผสมเถ้าลอยกับน้ำดังกล่าว ส่วนที่เป็นเหล็กออกไซด์จะติดมากับแท่งแม่เหล็ก ทำซ้ำจนกระทั่งปริมาณของเถ้าลอยที่ติดมากับแท่งแม่เหล็กมีน้อยมากจนแทบไม่มีเลย จากนั้นนำเถ้าลอยที่ได้ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสและเก็บไว้ในโถดูดความชื้นเพื่อนำไปใช้ต่อไป การเตรียมตัวอย่างอีกแบบหนึ่งคือการนำเอาเถ้าลอยที่ผ่านการกำจัดเหล็กแล้วมาทำการเผากระตุ้นที่อุณหภูมิ 880 องศาเซลเซียสก่อน[3] ตัวอย่างที่ผ่านการเผากระตุ้นแล้วจะถูกเก็บในโถดูดความชื้นเพื่อที่จะนำมาใช้ต่อไป

ได้มีการศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของเถ้าลอยโดยใช้เทคนิคเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนส์สเปกโทรโฟโตเมทรีแบบกระจายพลังงาน (energy dispersive X-ray fluorescence

spectrophotometry (XRF), Horiba MESA-500 W) และมีการศึกษาลักษณะพื้นฐานและขนาดของอนุภาคเถ้าลอยโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope (SEM), JOEL JSM-6335F) ชนิดของผลิตภัณฑ์ประกอบและความเป็นผลึกของเถ้าลอยศึกษาจากมาตรวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (Powder X-ray diffractometer (XRD), Siemen D500/D501, Cu K α $\lambda \cong 1.54$ Å, Ni filter)

2.2 การเตรียมตัวอย่างเพอร์ไลต์

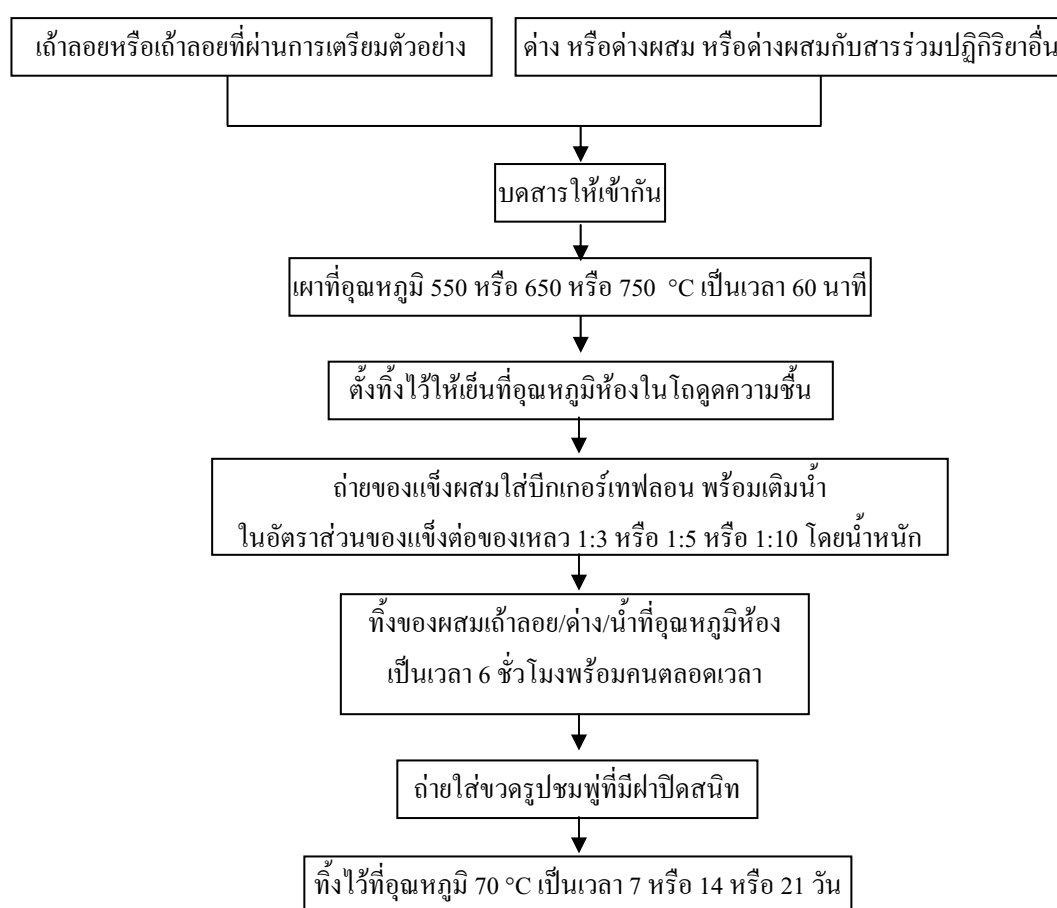
เพอร์ไลต์ที่ใช้ในงานวิจัยครั้งนี้เป็นเพอร์ไลต์ที่ได้จากเทือกเขา ในเขตอำเภอลำนาายณ์ จังหวัดลพบุรี ทั้งนี้ได้รับความอนุเคราะห์ตัวอย่างจากมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตลพบุรี โดยตัวอย่างบางส่วนถูกนำมาใช้โดยไม่ผ่านการเตรียมตัวอย่างใดๆ ในขณะที่บางส่วนถูกนำมาเผากระตุ้นที่อุณหภูมิ 880 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ก่อนที่จะเก็บไว้ในโถดูดความชื้นเพื่อนำไปใช้ต่อไป โดยมีการศึกษาลักษณะพื้นฐานของเพอร์ไลต์ก่อนและหลังการเตรียมตัวอย่างด้วย SEM ส่วนชนิดของผลิตภัณฑ์ประกอบและความเป็นผลึกถูกศึกษาโดยเทคนิค XRD

ตาราง 2.1 สภาวะการทดลองที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาของเถ้าลอยกับสารละลายต่างแบบดั้งเดิม

อัตราส่วน S:L (g cm ⁻³)	ชนิดสารละลาย ต่าง	อุณหภูมิ (°C)	ความเข้มข้นของสารละลายต่าง (M)
1 : 10	NaOH _(aq)	120	1, 3, 6
		150	0.1, 1, 3, 6
		200	0.1, 1, 3
	KOH _(aq)	120	0.1, 1, 3
		150	0.1, 1, 3, 6
		200	0.1, 1, 3
1 : 20	NaOH _(aq)	150	0.1, 1, 3
	KOH _(aq)	150	0.1, 1, 3

2.3 การทดลองแปรสภาพเถ้าลอยโดยการทำปฏิกิริยากับสารละลายต่างแบบดั้งเดิม

การทดลองทำปฏิกิริยาทำได้โดยการนำเถ้าลอยที่ไม่ได้ผ่านการเตรียมตัวอย่างใดๆ มาทำปฏิกิริยากับสารละลายในน้ำของด่างชนิดต่างๆ คือ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ($\text{NaOH}_{(\text{aq})}$) และสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ($\text{KOH}_{(\text{aq})}$) ในถ้วยกระเบื้องเคลือบแบบไม่มีฝาปิด ที่อุณหภูมิปานกลาง ภายใต้สภาวะบรรยากาศ เป็นระยะเวลา 72 ชั่วโมง ตัวแปรที่ทำการศึกษาในการทดลองนี้คือความเข้มข้นของสารละลายตั้งแต่ 0.1 ถึง 6 โมลาร์ (M , mol dm^{-3}) อัตราส่วนระหว่างของแข็งต่อสารละลาย (S:L) และอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ดังสรุปในตารางที่ 2.1



ภาพ 2.1 แผนผังการดำเนินการทดลองทำปฏิกิริยาของเถ้าลอยโดยวิธีการหลอมรวมแบบประยุกต์

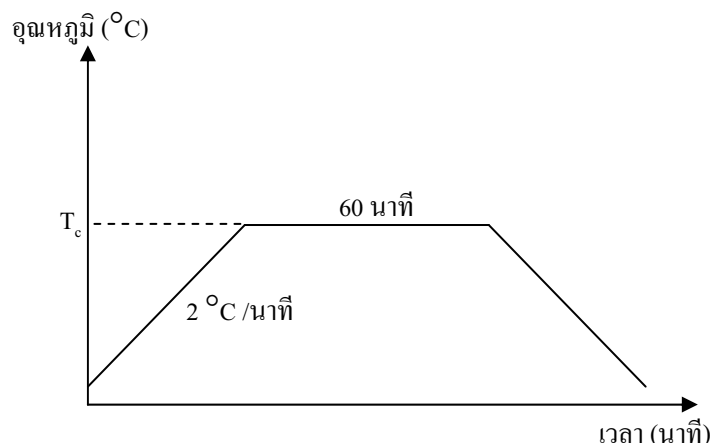
ตาราง 2.2 ชนิดของด่าง ด่างผสม และด่างผสมกับสารร่วมปฏิกิริยาอื่นที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาของเถ้าลอยโดยวิธีหลอมรวมแบบประยุกต์

NaOH _(s)	NaOH _(s) /KOH _(s)	1:1 โดยมวล
KOH _(s)	NaOH _(s) /Ca(OH) _{2(s)}	1:1 และ 3:1 โดยมวล
Ca(OH) _{2(s)}	NaOH _(s) /[1M]CaCl _{2(aq)}	

2.4 การทดลองแปรสภาพเถ้าลอยโดยวิธีหลอมรวมแบบประยุกต์

เถ้าลอยทั้งที่ผ่านการเตรียมตัวอย่างทั้งสองแบบและไม่ผ่านการเตรียมตัวอย่างเลยถูกนำมาทำปฏิกิริยากับด่างตามขั้นตอนต่างๆ ดังสรุปเป็นแผนภาพในภาพที่ 2.1 คือในขั้นตอนแรก เถ้าลอยหรือเถ้าลอยที่ผ่านการกำจัดเหล็กจะถูกนำมาบดรวมกับด่าง หรือด่างผสม หรือด่างผสมกับสารร่วมปฏิกิริยาอื่น โดยด่างที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาได้แก่โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH, Merck min. 99%, Germany) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH, Merck min. 85%, Germany) แคลเซียมไฮดรอกไซด์ (Ca(OH)₂, Merck min. 96.0%, Germany) ส่วนสารร่วมปฏิกิริยาอื่นนอกเหนือจากด่างคือสารละลายของแคลเซียมคลอไรด์ (CaCl₂, Merck assay 99-100.5%, Germany) ดังสรุปในตารางที่ 2.2 จากนั้นนำของผสมเถ้าลอยกับด่างที่ได้ไปหลอมรวมกันที่อุณหภูมิ 550 หรือ 650 หรือ 750 องศาเซลเซียสซึ่งเป็นอุณหภูมิที่สูงกว่าจุดหลอมเหลวของด่างทั้งสามชนิด ในด้วยกระบี่ทองเคลือบเป็นเวลา 60 นาที ด้วยอัตราการเพิ่มขึ้นและลดลงของอุณหภูมิเท่ากับคือ 2 องศาเซลเซียสต่อนาทีดังแสดงแผนภาพการตั้งอุณหภูมิในภาพที่ 2.2 จากนั้นนำของแข็งที่ได้จากการหลอมซึ่งถูกทำให้เย็นในโถดูดความชื้นไปชั่งน้ำหนักแห้ง แล้วจึงนำมาบดจนเนียนมืออีกครั้งก่อนที่จะนำไปเติมน้ำในอัตราส่วนโดยน้ำหนักของของแข็งต่อน้ำต่างๆกัน คือ 1:5 1:7 หรือ 1:10 ในบีกเกอร์เทฟลอน ทิ้งไว้ที่อุณหภูมิและความดันห้องเป็นเวลา 6 ชั่วโมง โดยคนของผสมตลอดเวลา จากนั้นถ่ายของผสมทั้งหมดลงในขวดรูปชมพู่ที่มีฝาปิดแน่นหนา ก่อนที่จะนำไปอบทิ้งไว้ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลาต่างๆกันตั้งแต่ 7 ถึง 21 วัน

นอกจากนี้แล้วยังได้ทำการศึกษาถึงอิทธิพลของการปรับปริมาณซิลิกอนในปฏิกิริยาโดยการเติมโซเดียมซิลิเกต (Na₂O/SiO₂, Riedel-deHaën, Germany) ในปริมาณ 0.60 1.21 และ 1.82 เท่าของน้ำหนักเถ้าลอยที่ใช้ในปฏิกิริยา โดยการเติมในขณะที่ทำการคนของผสมของแข็งกับน้ำเป็นเวลา 6 ชั่วโมง



ภาพ 2.2 แผนผังอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาสาร โดย T_c คืออุณหภูมิที่ใช้ในการหลอม

2.5 การทดลองแปรสภาพเพอร์ไลต์โดยการทำปฏิกิริยากับสารละลายต่างแบบดั้งเดิม

เตรียมสารผสมระหว่างตัวอย่างผงเพอร์ไลต์กับสารละลาย $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ ความเข้มข้นต่างกันในช่วง 1 ถึง 5 โมลาร์ ในอัตราส่วนโดยน้ำหนักของเพอร์ไลต์ต่อปริมาณของสารละลายเป็น 1:5 ในขวดรูปชมพู่ที่มีฝาปิดแน่น จากนั้นจึงนำไปทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 70 หรือ 100 องศาเซลเซียสเป็นระยะเวลา 5 ถึง 15 วัน

2.6 การทดลองแปรสภาพเพอร์ไลต์โดยกระบวนการหลอมรวมแบบประยุกต์

การทดลองทำปฏิกิริยาของเพอร์ไลต์กับต่าง โดยกระบวนการหลอมรวมแบบประยุกต์ทำได้ในลักษณะเดียวกับกรณีของถ้ำลอย โดยที่เพอร์ไลต์ที่ใช้ในการทดลองส่วนนี้เป็นเพอร์ไลต์ทั้งสองแบบคือแบบที่ไม่ผ่านการเตรียมตัวอย่าง และแบบที่ผ่านการเตรียมตัวอย่าง โดยที่ต่างที่ใช้ในปฏิกิริยาคือ $\text{NaOH}_{(\text{s})}$ แต่เพียงชนิดเดียว โดยมีการแปรตัวแปรต่างๆ ในปฏิกิริยาดังนี้คือ อัตราส่วนของผงเพอร์ไลต์กับ $\text{NaOH}_{(\text{s})}$ เป็น 1:1 และ 1:1.2 โดยน้ำหนัก อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของแข็งต่อน้ำหนักของน้ำที่เดิมเป็น 1:5 และ 1:7 และเวลาในการทำปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 7 ถึง 14 วัน

2.7 การเก็บของแข็งตัวอย่างเพื่อการวิเคราะห์

ของแข็งผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาต่างๆ จะถูกแยกออกจากสารละลายส่วนที่เป็นของเหลว โดยการกรอง และล้างด้วยน้ำกลั่นจนกระทั่งน้ำที่ล้างมีค่าความเป็นกรด-ด่างต่ำกว่า

8 วัดโดยเครื่องวัดค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH meter, Metrohm 744) จากนั้นจึงทิ้งให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง

2.8 การหาอัตลักษณ์ (characterization) และการตรวจสอบลักษณะ

ลักษณะ (morphologies) ของของแข็งผลิตภัณฑ์

ของแข็งผลิตภัณฑ์จะถูกนำมาหาชนิดของผลึกองค์ประกอบด้วยเทคนิค XRD (Siemen D500/D501, Cu K_{α} $\lambda \cong 1.54 \text{ \AA}$, Ni filter) ในช่วงมุม 2θ ระหว่าง 10 ถึง 60 องศา โดยใช้ตัวอย่างที่เป็นผง และตรวจสอบลักษณะพื้นฐานด้วยเทคนิค SEM (JOEL JSM-6335F) ซึ่งเชื่อมอยู่กับอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอกซ์แบบกระจายพลังงาน (energy dispersive X-ray spectrophotometer, EDS) เพื่อการตรวจวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบของของแข็งตัวอย่าง ตัวอย่างของแข็งบางส่วนจะได้รับการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิค XRF (Horiba MESA-500 W)

2.9 การทดสอบความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนบวกกับไอออน

บวกของโลหะหนัก

ได้มีการศึกษาความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนบวก (cation exchange capability, CEC) ของโลหะบางชนิดของตัวอย่างบางกลุ่มที่ได้รับการยืนยันว่าเป็นวัสดุกลุ่มซีโอไลต์จากเทคนิค XRD โดยในขั้นตอนแรกได้ทำการทดลองแลกเปลี่ยนไอออนระหว่างไอออนบวกที่เกิดการแลกเปลี่ยนได้ (exchangeable cations) ในซีโอไลต์ตัวอย่าง ซึ่งได้แก่แคลเซียม (Ca^{2+}) กับไอออนของตะกั่ว (Pb^{2+}) และแคดเมียม (Cd^{2+}) ในสารละลายมาตรฐานที่ทราบความเข้มข้นแน่นอน 10 และ 50 ppm (part per million หรือ mgL^{-1}) ซึ่งเตรียมจากสารละลายมาตรฐานเลขไนเตรต (1000 ppm $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ใน 0.5% $\text{HNO}_{3(\text{aq})}$, Asia Pacific Specialty Chemicals, Australia) และแคดเมียมไนเตรต (1000 ppm $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ใน 0.5% $\text{HNO}_{3(\text{aq})}$, Asia Pacific Specialty Chemicals, Australia) สำหรับการศึกษาทางสเปกตรัมของการดูดกลืนโดยอะตอม (atomic absorption spectroscopy, AAS) โดยให้อัตราส่วนโดยน้ำหนักของของแข็งตัวอย่างต่อสารละลายมาตรฐานที่เตรียมไว้เป็น 1:100 และระยะเวลาของการแลกเปลี่ยนแตกต่างกันตั้งแต่ 0.1 ถึง 30 ชั่วโมง การทดลองแลกเปลี่ยนไอออนบวกทั้งหมดได้ทำที่อุณหภูมิห้อง โดยไม่มีการเขย่าสารละลาย และไม่มีการควบคุมค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายมาตรฐาน แต่มีการติดตามค่าความเป็นกรด-ด่างขณะเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนโดยใช้เครื่องวัดค่าความเป็นกรด-ด่าง ปริมาณของ Pb^{2+} และ Cd^{2+} ในตัวอย่างที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนแล้วถูกกำหนดหา (determine) โดยใช้เครื่องวัด

สเปกตรัมของการดูดกลืนโดยอะตอม (Atomic absorption spectrophotometer (AAS), Shimadzu AA 670) โดยที่ Pb^{2+} และ Cd^{2+} ในของแข็งตัวอย่างจะถูกย่อยสู่สารละลายกรดก่อน โดยให้ทำปฏิกิริยากับกรดไนตริกเข้มข้น (HNO_3 , Merck assay 65%, Germany) ที่อุณหภูมิประมาณ 70 - 80 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมง

2.10 เอกสารอ้างอิง

1. H. Shigemoto, H Hayashi, *Journal of Materials Science* **28** (1993) 4781.
2. H. -L. Chang, W. -H. Shih, *Industrial Engineering & Chemistry Research* **37** (1998) 71.
3. ปิยะ पुलิเวกินทร์, “การกำจัดแคดเมียมออกจากน้ำโดยใช้ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์จากเถ้าลอยถ่านหิน,” วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต, คณะวิศวกรรมศาสตร์, มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, 2545.

บทที่ 3

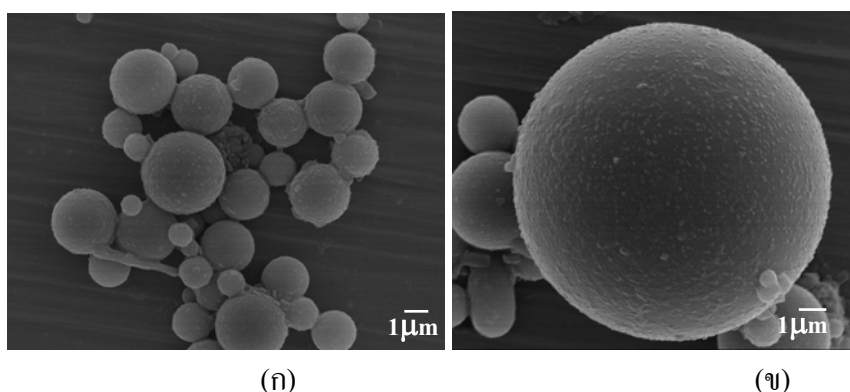
ผลงานวิจัยและบทอภิปรายผลงานวิจัย

บทนี้จะได้นำเสนอผลงานวิจัยพร้อมบทอภิปราย โดยจะได้มีการเสนอในรูปแบบที่สอดคล้องกับหัวข้อในบทการดำเนินงานวิจัยดังต่อไปนี้

3.1 สมบัติทางกายภาพและเคมีของถั่วลยแม่เมาะ และเพอร์ไลต์จังหวัดลพบุรี

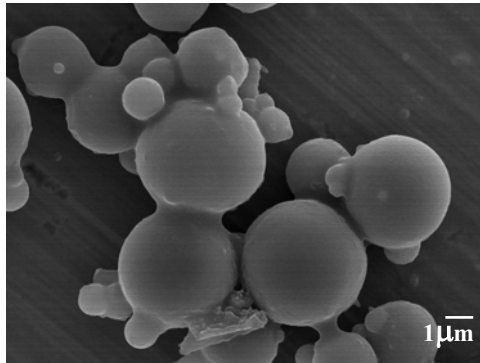
3.1.1 การศึกษาลักษณะพื้นฐานโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

ภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (electron micrograph) ของถั่วลยที่ทำการเก็บจากโรงไฟฟ้าถ่านหินลิกไนต์ อำเภอแม่เมาะ จังหวัดลำปาง แสดงในภาพที่ 3.1 ซึ่งจะเห็นได้ว่าอนุภาคของถั่วลยแม่เมาะมีลักษณะเป็นทรงกลม ที่มีการแจกแจงขนาดของอนุภาคในช่วงกว้าง ซึ่งสอดคล้องกับรายงานการวิจัยก่อนหน้านี้ แสดงให้เห็นว่าลักษณะของถั่วลยที่ได้จากโรงไฟฟ้า อำเภอแม่เมาะนี้มีความสม่ำเสมอในลักษณะของพื้นฐาน ซึ่งลักษณะพื้นฐานแบบทรงกลมนี้โดยทั่วไปจะพบในกรณีของโรงไฟฟ้าถ่านหินที่ใช้เครื่องดักจับไฟฟ้าสถิตในการดักจับถั่วลย

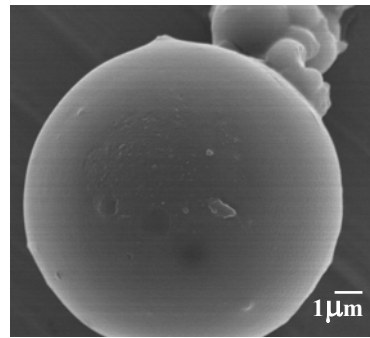


ภาพ 3.1 ภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแสดงลักษณะการเป็นทรงกลมของอนุภาคถั่วลยแม่เมาะที่กำลังขยาย (ก) 5500 และ (ข) 7500 เท่า

ลักษณะพื้นฐานของเถ้าลอยที่ผ่านการกำจัดเหล็กโดยวิธีเชิงกลนั้น พบว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงใดๆที่จะสังเกตเห็นได้จากภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนเลย และในส่วนของเถ้าลอยที่ผ่านการเผากระตุ้นที่ 880 องศาเซลเซียสนั้น พบว่าลักษณะทรงกลมของอนุภาคยังคงปรากฏให้เห็นอยู่ นั่นคือรูปร่างของเถ้าลอยยังคงเหมือนเดิม โดยมีสิ่งที่เปลี่ยนแปลงไปคือการหลอมรวมกันบริเวณพื้นที่สัมผัสของแต่ละอนุภาค และพื้นผิวที่เรียบมากขึ้นของอนุภาคหลังการเผากระตุ้นดังแสดงในภาพที่ 3.2

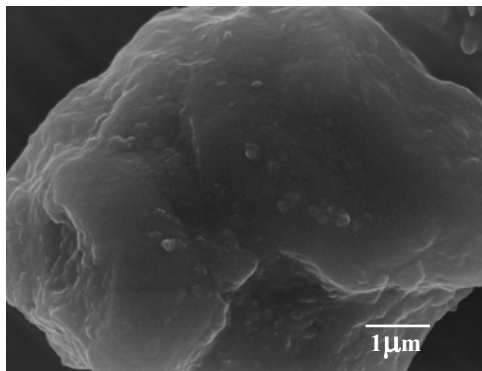


(ก)

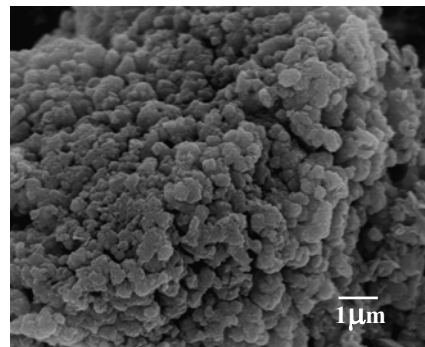


(ข)

ภาพ 3.2 ภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแสดงลักษณะการเป็นทรงกลมของอนุภาคเถ้าลอยแม่เมาะที่ผ่านการเผากระตุ้นที่กำลังขยาย (ก) 6000 และ (ข) 7000 เท่า



(ก)



(ข)

ภาพ 3.3 ภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแสดง (ก) ลักษณะพื้นฐานที่คล้ายแก้วหลอมของเพอร์ไลต์ก่อนเผากระตุ้น เปรียบเทียบกับ (ข) ผิวที่เต็มไปด้วยรูพรุนขนาดเล็กของเพอร์ไลต์หลังเผาที่ 880 องศาเซลเซียส

ในส่วนของเพอร์ไลต์ที่ได้มาจากเทือกเขาลำน้ำรายณ์ จังหวัดลพบุรีนั้น ภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแสดงถึงลักษณะพื้นฐานโดยทั่วไปว่ามีความคล้ายคลึงกับผิวแก้ว ดังแสดงในภาพที่ 3.3(ก) โดยที่ไม่มีรูปร่างของอนุภาคชัดเจน แต่มีลักษณะเหมือนแก้ว

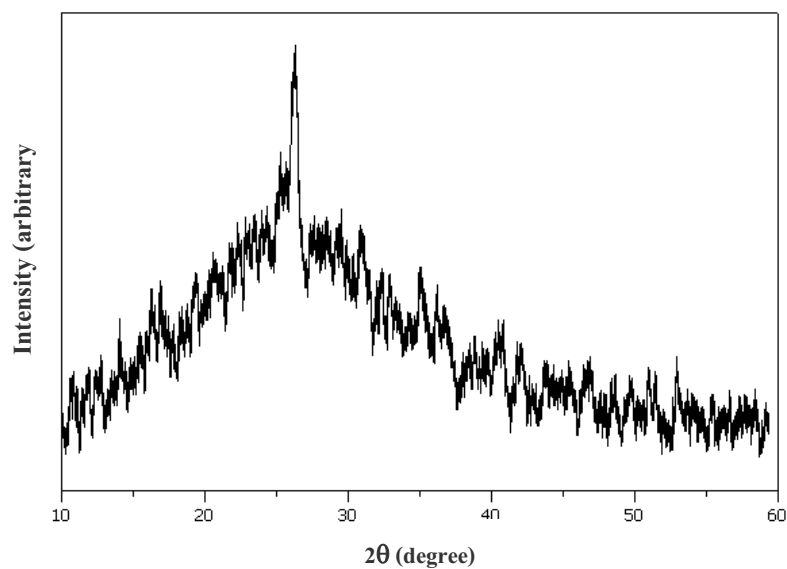
หลอมเหลว อย่างไรก็ตามบางบริเวณของตัวอย่างมีลักษณะคล้ายของแข็งมีรูพรุนถึงแม้ว่าจะไม่ปรากฏรูปร่างของอนุภาคชัดเจนก็ตาม ส่วนภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของเพอร์ไลต์ที่ผ่านการเผากระตุ้นที่อุณหภูมิ 880 องศาเซลเซียสนั้นแสดงในภาพที่ 3.3 (ข) ซึ่งจะเห็นได้ว่ามีลักษณะพื้นฐานที่แตกต่างไปจากเดิมอย่างมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งการเกิดรูพรุนทั่วไปบริเวณผิวของเพอร์ไลต์หลังเผา ซึ่งเป็นไปได้ว่ารูพรุนที่เห็นนั้น เกิดจากการที่น้ำภายในโครงสร้างของเพอร์ไลต์เกิดการระเหยกลายเป็นไอล้วนผิวของเพอร์ไลต์ออกมา ทั้งรูพรุนไว้มากมายส่งผลให้มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยากับต่างต่อไปได้มากขึ้น

3.1.2 การศึกษาชนิดของผลึกองค์ประกอบและธาตุองค์ประกอบ

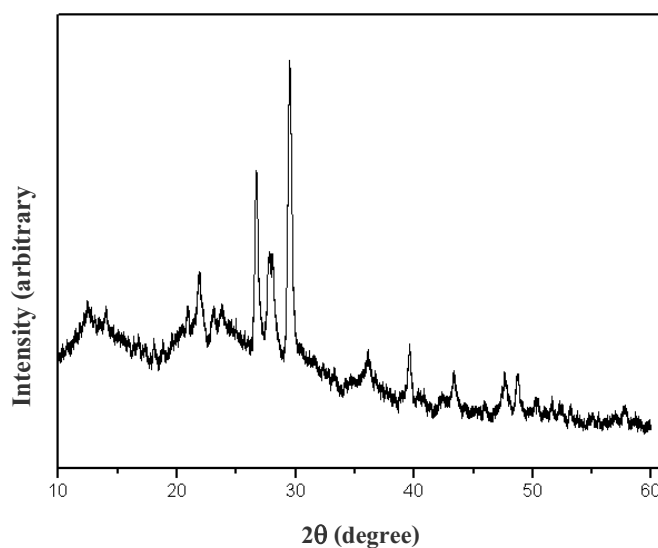
จากแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของถ้ำลอยและเพอร์ไลต์ซึ่งแสดงในภาพที่ 3.4 และ 3.5 จะเห็นว่าทั้งถ้ำลอยและเพอร์ไลต์ที่ใช้เป็นวัสดุตั้งต้นในการทำปฏิกิริยามีลักษณะความเป็นอสัณฐานมาก สืบเนื่องจากสัณฐานรบกวนอย่างมากในรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ซึ่งคล้ายคลึงกับแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของวัสดุกลุ่มแก้วที่มีโครงสร้างแบบอสัณฐาน ส่วนพิกที่ปรากฏที่ตำแหน่ง 2θ ประมาณ 26 องศา ซึ่งปรากฏในแบบการเลี้ยวเบนของทั้งถ้ำลอยและเพอร์ไลต์นั้น ใกล้เคียงกับตำแหน่งพิกที่เป็นลักษณะเฉพาะของซิลิกา (SiO_2) จึงอาจสันนิษฐานได้ว่าพิกที่ปรากฏในตำแหน่งดังกล่าวนี้ เป็นพิกที่เกิดจากการมีซิลิกาส่วนที่มีโครงสร้างเป็นผลึกในวัสดุทั้งสอง แสดงว่าทั้งถ้ำลอยและเพอร์ไลต์ต่างก็เป็นวัสดุที่ประกอบไปด้วยสารประกอบมากกว่าหนึ่งชนิด โดยที่ส่วนใหญ่แล้วจะเป็นแก้วที่มีโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบซึ่งสอดคล้องกับลักษณะของวัสดุทั้งสองที่ได้มีการรายงานไว้ อย่างไรก็ตามในกรณีของเพอร์ไลต์พบว่าลักษณะของพิกที่ปรากฏในช่วง 2θ ประมาณ 25-30 องศาในแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์นั้นเทียบเคียงได้กับพิกหลักของซีโอไลต์กลุ่มฟูลไซด์ จึงสามารถสันนิษฐานได้ว่าในเพอร์ไลต์ที่นำมาใช้นั้นมีองค์ประกอบบางส่วนที่เป็นวัสดุกลุ่มซีโอไลต์อยู่บ้างแล้ว ทั้งนี้จะสอดคล้องกับรายงานที่มีก่อนหน้าถึงการแปรสภาพของเพอร์ไลต์เป็นวัสดุกลุ่มซีโอไลต์ตามธรรมชาติซึ่งต้องใช้เวลาานาน และมีชนิดที่ไม่แน่นอน แต่ยังมีน้อยกว่าส่วนที่เป็นอสัณฐาน สืบเนื่องจากส่วนที่เป็นสัณฐานรบกวนยังมีมากกว่าส่วนที่เป็นพิกอยู่มาก

ธาตุองค์ประกอบของถ้ำลอยที่ศึกษาด้วยเทคนิค XRF พบว่าธาตุองค์ประกอบหลักยังคงเป็นซิลิกอนและอลูมิเนียม (ร้อยละโดยน้ำหนัก; Na_2O , 1.17(6); MgO , 2.12(7); Al_2O_3 , 27.6(2); SiO_2 , 42.9(2); SO_3 , 0.108(9); K_2O , 2.93(8); CaO , 10.5(2); TiO_2 , 0.47(3); Fe_2O_3 , 9.5(1); LOI , 2.07) โดยที่มีอัตราส่วนโดยโมลของ Si/Al ประมาณ 1.32 เท่า นอกจากนี้ยังเป็นที่น่าสนใจว่าปริมาณของเหล็กและแคลเซียมในถ้ำลอยตัวอย่างมีอยู่ค่อนข้างมาก จึงนำไปสู่การทดลองกำจัดเหล็กก่อนนำไปทำปฏิกิริยา ส่วนธาตุองค์ประกอบหลักของเพอร์ไลต์นั้นพบว่ายังคงเป็นซิลิกอนและอลูมิเนียมถึงแม้ว่าอัตราส่วนโดยโมลของ Si/Al จะแตกต่างไป

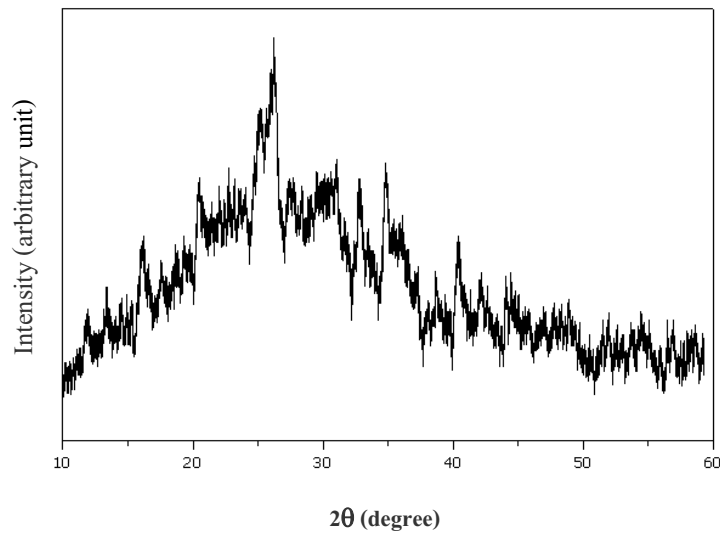
อย่างสิ้นเชิงคือมีค่าประมาณ 4.52 เท่าซึ่งจะสังเกตเห็นได้ว่ามีปริมาณของซิลิกอนอยู่มากกว่ามาก (ร้อยละโดยน้ำหนัก; SiO_2 , 71.67, Al_2O_3 , 13.45; Fe_2O_3 , 1.43; K_2O , 4.31; Na_2O , 2.33; LOI, 5.16)



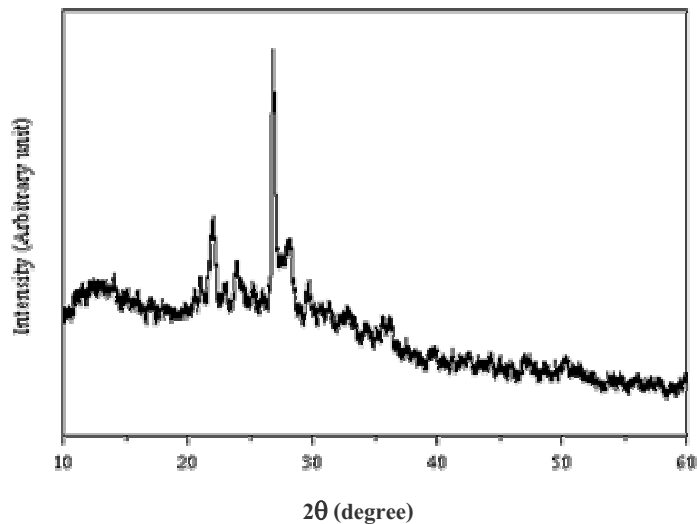
ภาพ 3.4 แบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของถ้ำลอยจากโรงไฟฟ้าถ่านหินลิคไนต์ อำเภอแม่เมะ จังหวัดลำปาง



ภาพ 3.5 แบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเพอร์ไลต์จากเทือกเขาลำน้ำรายณ์ จังหวัดลพบุรี



ภาพ 3.6 แบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเถ้าลอยที่ผ่านการเผากระตุ้นที่ 880 องศาเซลเซียส



ภาพ 3.7 แบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเพอร์ไลต์ที่ผ่านการเผากระตุ้นที่ 880 องศาเซลเซียส

สำหรับตัวอย่างที่ผ่านการเตรียมตัวอย่างได้แก่เถ้าลอยที่นำไปกำจัดเหล็กออกโดยวิธีเชิงกลนั้น พบว่าเนื่องจากองค์ประกอบเกือบทั้งหมดของเถ้าลอยมีโครงสร้างแบบอสัณฐานดังที่เห็นในแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ในภาพที่ 3.4 ทำให้การกำจัดสารประกอบออกไซด์ของเหล็กออกไปไม่ได้ทำให้แบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์เปลี่ยนแปลงไปจากเดิม และเมื่อนำเถ้าลอยที่ผ่านการกำจัดเหล็กแล้วไปเผากระตุ้นที่อุณหภูมิ 880 องศาเซลเซียสพบว่า การปรากฏของฟิสิกในแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ดังแสดงในภาพที่ 3.6 ชัดเจนมากขึ้น ถึงแม้ว่าจำนวนและความชัดเจนของฟิสิกยังคงไม่เพียงพอต่อการวิเคราะห์หาชนิดของโครงสร้างที่เป็นผลึกก็ตาม ในขณะที่ส่วนที่เป็นสัณฐานยังคงมีอยู่เนื่องจากความเป็นอสัณฐานก็ยังคงปรากฏชัดเจน

ในกรณีของเพอร์ไลต์นั้นการเผากระดุนที่ 880 องศาเซลเซียสส่งผลให้องค์ประกอบส่วนที่เป็นผลึกของเพอร์ไลต์ลดลงอย่างชัดเจน สังเกตจากแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์แสดงในภาพที่ 3.7 ซึ่งจะเห็นได้ว่าตำแหน่งของพีคแตกต่างไปจากเดิมในขณะที่สัญญาณรบกวนซึ่งแสดงถึงส่วนที่เป็นอสัณฐานในเพอร์ไลต์เพิ่มมากขึ้นอย่างเห็นได้ชัด ทั้งนี้ผลที่ได้สอดคล้องกับผลจากภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนซึ่งแสดงการเปลี่ยนแปลงของเพอร์ไลต์ก่อนและหลังเผากระดุน

3.2. การแปรสภาพเถ้าลอยโดยการทำปฏิกิริยากับสารละลายด่างแบบดั้งเดิม

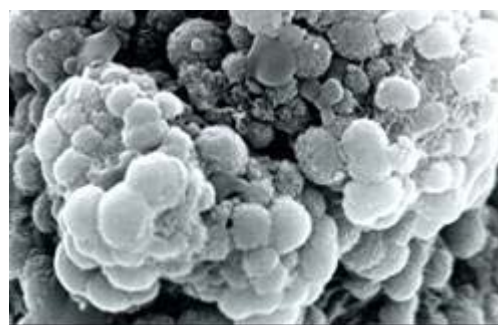
เถ้าลอยที่ผ่านการทำปฏิกิริยากับด่างซึ่งในที่นี้ได้แก่สารละลาย $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ และ $\text{KOH}_{(\text{aq})}$ ที่มีความเข้มข้นต่างกันเกิดการเปลี่ยนแปลงทั้งในส่วนของคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมี กล่าวคือของแข็งผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยากับสารละลายด่างแบบดั้งเดิมทั้งหมดมีลักษณะคล้ายกันคือมีลักษณะคล้ายทราย มีสีน้ำตาลอ่อนถึงเข้ม โดยเฉพาะอย่างยิ่งของแข็งผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างเถ้าลอยกับสารละลายด่างที่มีความเข้มข้นมากจะมีสีเข้มกว่ากรณีอื่น และมีแนวโน้มที่จะดูดความชื้น (hygroscopic) ได้ดีซึ่งแสดงนัยว่ามีค้างเหลืออยู่จากปฏิกิริยา

ภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของของแข็งผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นดังแสดงตัวอย่างในภาพที่ 3.8 ซึ่งเป็นของแข็งผลิตภัณฑ์ ที่เกิดจากปฏิกิริยาของเถ้าลอยที่ไม่ผ่านการเตรียมตัวอย่างใดๆกับสารละลาย $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ ความเข้มข้น 0.1-6 โมลาร์ด้วยอัตราส่วนโดยน้ำหนักของเถ้าลอยต่อปริมาตรของสารละลายเท่ากับ 1:10 ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 72 ชั่วโมง ได้แสดงให้เห็นถึงการพังทลายของอนุภาคที่มีลักษณะเป็นทรงกลมของเถ้าลอยที่เป็นวัสดุตั้งต้น เกิดเป็นของแข็งผลิตภัณฑ์ที่มีลักษณะสัณฐานแตกต่างกันออกไปตามความเข้มข้นของสารละลายด่างที่ใช้ ดังเช่นในภาพ 3.8(ก) จะเห็นได้ว่ายังคงเห็นอนุภาคทรงกลมอยู่บ้างปะปรายร่วมกับของแข็งผลิตภัณฑ์อื่นที่ไม่มีสัณฐานชัดเจน อย่างไรก็ตามบริเวณผิวของทรงกลมจะมีลักษณะที่ค่อนข้างขรุขระแสดงถึงการเกิดปฏิกิริยาไปบ้างแล้ว เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายขึ้นเป็น 1 โมลาร์จะเห็นได้ว่าอนุภาคทรงกลมของเถ้าลอยตั้งต้นหลอมรวมกันเกิดเป็นของแข็งผลิตภัณฑ์ที่มีรูพรุนมาก (ภาพ 3.8(ข)) แต่เมื่อความเข้มข้นของสารละลายด่างมากเกินไปคือเป็น 3 และ 6 โมลาร์พบว่าจะไม่พบเห็นอนุภาคทรงกลมเหลืออยู่เลย แต่จะพบของแข็งผลิตภัณฑ์ที่มีลักษณะเป็นแผ่นที่เกาะตัวกันอยู่หนาแน่น มีผิวเรียบดังแสดงในภาพที่ 3.8(ค) และ 3.8(ง)

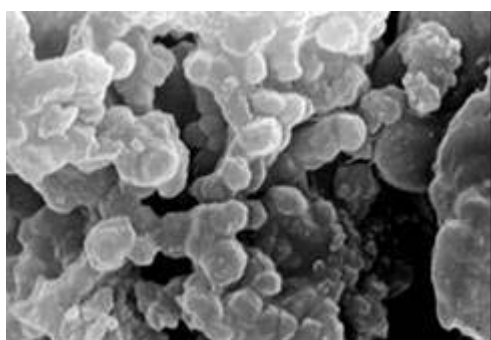
แบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผลิตภัณฑ์ที่แสดงภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนในภาพที่ 3.8 ถูกรวบรวมไว้ในภาพที่ 3.9 ซึ่งจะเห็นได้ว่าที่ความเข้มข้นของ $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ ต่ำของแข็งผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะยังคงมีความเป็นอสัณฐานอยู่มาก แต่เมื่อความเข้มข้นของ $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ มีค่าสูงขึ้น ความเป็นผลึกในโครงสร้างก็มีมากขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อใช้ $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 3 โมลาร์ของแข็งผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นสามารถระบุได้ว่า เป็นของแข็งผสมของ โซเดียมออลูมิโนซิลิเกต (sodium aluminosilicate) โซเดียมไฮดรอกไซด์ขึ้น (hydrated sodium hydroxide) โซเดียมออกไซด์ (sodium oxide) รวมทั้งของแข็งชนิดอื่นที่ไม่สามารถระบุชนิดได้จากฟิสิกที่มีอยู่ในแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ อย่างไรก็ตามนี้แสดงให้เห็นว่ามีค่าเหลื่อมล้ำอยู่จากปฏิกิริยา โดยเฉพาะอย่างยิ่งกรณีที่ใช้ $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 6 โมลาร์ที่ฟิสิกที่ปรากฏในแบบการเลี้ยวเบนแสดงชัดเจนถึงการมีอยู่ของโซเดียมไฮดรอกไซด์ แสดงนัยว่าปริมาณค่าที่ใช้ในปฏิกิริยามีมากเกินไป ซึ่งสอดคล้องกับลักษณะของของแข็งผลิตภัณฑ์ที่ดูความชื้นได้ดีเมื่อตั้งทิ้งไว้ในบรรยากาศปกติ



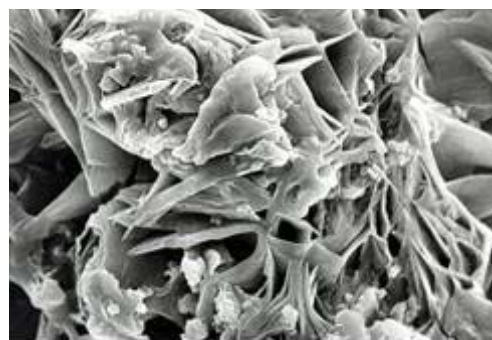
(ก)



(ข)



(ค)

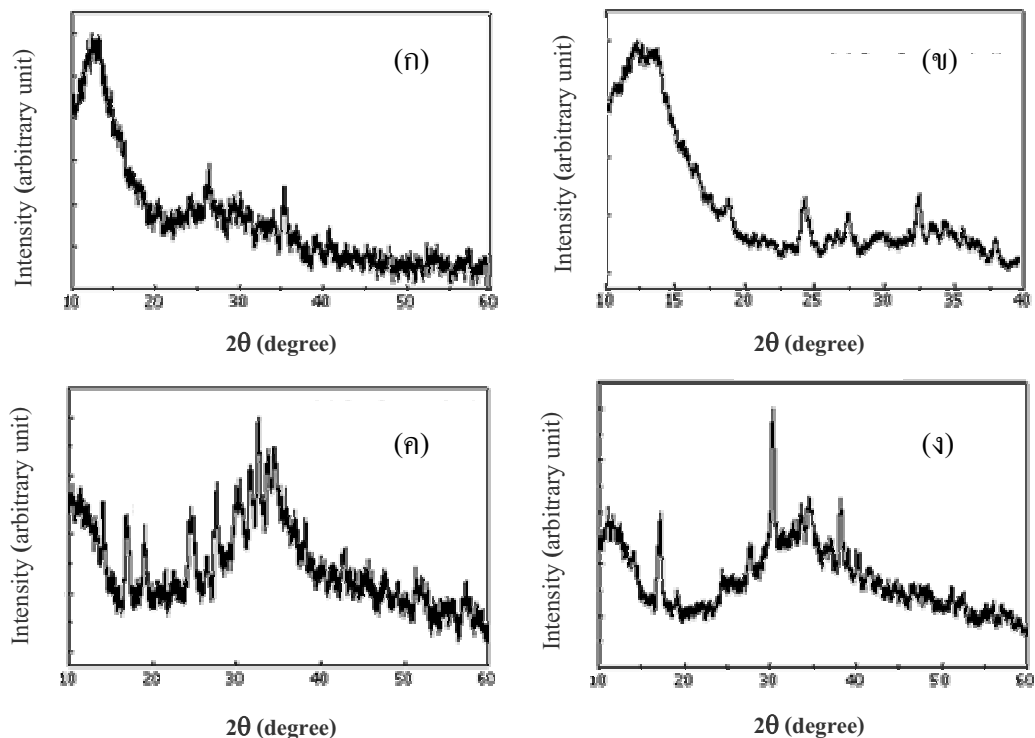


(ง)

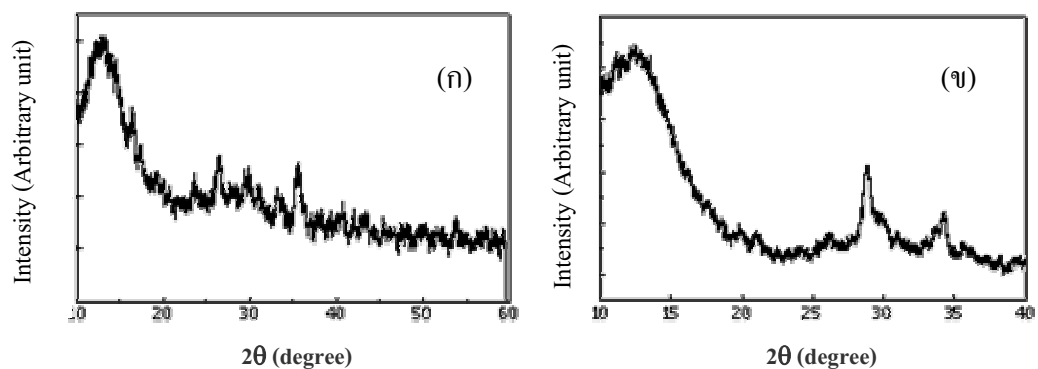
ภาพ 3.8 ภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของของแข็งผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาระหว่างเถ้าลอยกับ $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ ที่มีความเข้มข้น (ก) 0.1 (ข) 1 (ค) 3 และ (ง) 6 โมลาร์

ในทางตรงกันข้ามกับความเข้มข้นของสารละลายต่าง อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาในช่วงที่ทำการศึกษาคือ 120-200 องศาเซลเซียส แสดงผลต่อลักษณะและชนิดของ

ของแข็งผลิตภัณฑ์น้อยมาก เมื่อควบคุมสภาวะการทดลองอื่นๆเหมือนกัน สิ่งเดียวที่แตกต่างที่อาจสังเกตเห็นได้คือระดับของการหลอม โดยที่อุณหภูมิที่สูงกว่าทำให้เกิดการหลอมรวมกันของอนุภาคมากกว่า



ภาพ 3.9 แบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของแข็งผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างเถ้าลอยกับ $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ ความเข้มข้น (ก) 0.1 (ข) 1 (ค) 3 และ (ง) 6 โมลาร์



ภาพ 3.10 แบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของของแข็งผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างเถ้าลอยกับสารละลาย $\text{KOH}_{(\text{aq})}$ ความเข้มข้น (ก) 0.1 และ (ข) 1 โมลาร์

ในกรณีของชนิดของด่างที่ใช้พบว่าสารละลายของ $\text{KOH}_{(\text{aq})}$ ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ใกล้เคียงกับ $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ สังเกตจากแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของของแข็งผลิตภัณฑ์โดย

เปรียบเทียบกัน (ภาพที่ 3.10) แต่เมื่อความเข้มข้นของสารละลาย $\text{KOH}_{(\text{aq})}$ มีค่ามากคือที่ 3 และ 6 โมลาร์ ของแข็งผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยามีความเป็นอสัณฐานอย่างชัดเจนจากแบบ การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ ถึงแม้ว่าภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนจะแสดงพื้นผิวที่เป็นรูพรุนของ ของแข็งผลิตภัณฑ์ก็ตาม ส่วนอิทธิพลของอุณหภูมินั้นจะเป็นไปในทิศทางเดียวกับกรณีที่ใช้ $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ คืออุณหภูมิที่สูงขึ้นทำให้เกิดการหลอมของของแข็งผลิตภัณฑ์มากขึ้นด้วย

พิจารณาอิทธิพลของอัตราส่วนโดยน้ำหนักของเกลือต่อปริมาตรสารละลายต่าง ทั้งสองชนิดที่ใช้ในการศึกษาครั้งนี้ คือ 1:10 และ 1:20 พบว่า ในกรณีที่ความเข้มข้นของ สารละลายมีค่าต่ำ อัตราส่วน 1:10 ให้ของแข็งผลิตภัณฑ์ที่มีความเป็นผลึกมากกว่า ถึงแม้ว่า จากจำนวนและลักษณะของพีคจะไม่สามารถระบุได้ว่าเป็นสารชนิดใดก็ตาม แต่เมื่อความ เข้มข้นของสารละลายมีค่ามากกว่า 1 โมลาร์แล้วอัตราส่วน 1:20 กลับไม่ทำให้เกิดของแข็ง ผลิตภัณฑ์ที่เป็นผลึกเลย นั่นคือปริมาณของต่างในปฏิกิริยาที่มากเกินไปจะทำให้เกิดเป็น ของแข็งอสัณฐาน

ตาราง 3.1 ปริมาณธาตุองค์ประกอบของของแข็งผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างเกลือย กับ $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ ที่ความเข้มข้นต่าง ๆ กัน แสดงในหน่วยร้อยละโดยน้ำหนัก

[$\text{NaOH}_{(\text{aq})}$] (M)	ครั้งที่ ทดลอง	ปริมาณธาตุองค์ประกอบ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)			
		Al	Si	Fe	Cu
0.1	1	14.96	26.11	4.61	1.30
	2	12.61	33.25	0.00	1.64
1.0	1	11.11	20.03	3.04	2.06
	2	8.24	20.51	9.73	1.22
	3	3.67	21.58	3.36	1.11
3.0	1	4.96	11.95	3.52	2.57
	2	13.67	25.63	1.04	1.08
	3	9.15	16.29	1.84	1.41

นอกจากนี้แล้วได้ทำการศึกษาธาตุองค์ประกอบของของแข็งผลิตภัณฑ์ ที่เกิดจาก ปฏิกิริยาระหว่างเกลือยกับสารละลาย $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ โดยวิธีแบบดั้งเดิมที่อุณหภูมิ 120 องศา เซลเซียสเป็นเวลา 72 ชั่วโมงด้วยเทคนิค EDS และได้ผลดังสรุปในตารางที่ 3.1 โดยแต่ละ ตัวอย่างได้ทำการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุองค์ประกอบแบบจุด (point analysis) สองถึงสาม จุดด้วยกัน จากตารางเราจะสังเกตได้ว่าธาตุองค์ประกอบหลักยังคงเป็นซิลิกอนและ อลูมิเนียม และปริมาณของเหล็กก็ยังคงมีค่ามากในบางบริเวณ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าในการทำ ปฏิกิริยาแบบดั้งเดิมนี้อยู่ไม่ได้ทำให้ธาตุที่ปะปนอยู่กับเกลือยตั้งต้น เช่น เหล็ก ลดปริมาณลง

เลย นอกจากนี้แล้วปริมาณของธาตุในแต่ละบริเวณยังมีความแตกต่างกันมาก มีนัยว่าของแข็งผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยานั้นมีลักษณะเป็นของผสมวิวิธพันธ์ที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน

จากผลการทดลองทั้งหมดจะเห็นได้ว่า การนำเถ้าลอยมาทำปฏิกิริยากับสารละลายต่างโดยวิธีการแบบดั้งเดิมคือการนำมาทำปฏิกิริยากับสารละลายต่างโดยตรง โดยเฉพาะอย่างยิ่งกับสารละลาย $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ และ $\text{KOH}_{(\text{aq})}$ ในภาชนะเปิดที่อุณหภูมิปานกลาง ภายใต้สภาวะความดันบรรยากาศนั้นไม่ทำให้เกิดการก่อตัวโครงสร้างที่เป็นผลึกของซีโอไลต์ ในกรณีของเถ้าลอยจากโรงไฟฟ้าถ่านหินลิกไนต์ อำเภอแม่เมาะ จังหวัดลำปาง ซึ่งจะแตกต่างจากเถ้าลอยจากแหล่งอื่นบางแหล่ง เช่น กรณีเถ้าลอยที่เกิดจากการเผาไหม้ถ่านหินจากแหล่งทางตะวันตกของอเมริกา[1] ที่สามารถถูกเหนี่ยวนำให้เปลี่ยนเป็นวัสดุซีโอไลต์ชนิด Na-P1 P-C X และ K-G ได้ภายใต้สภาวะที่คล้ายคลึงกัน ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากองค์ประกอบของเถ้าลอยที่แตกต่างกันนั่นคือในกรณีของเถ้าลอยที่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ซีโอไลต์นั้นมีอัตราส่วนโดยโมลของ Si/Al ประมาณ 2.29 เท่าเทียบกับ 1.32 เท่ากรณีของเถ้าลอยจากแม่เมาะ นอกจากนี้ยังมีเหล็กและกำมะถันในปริมาณที่น้อยมาก แต่อย่างไรก็ตามในเถ้าลอยตั้งต้นมีส่วนที่เป็นผลึกมากกว่าเถ้าลอยจากแม่เมาะมาก

3.3 การทดลองแปรสภาพเถ้าลอยโดยวิธีหลอมรวมแบบประยุกต์

3.3.1 ปฏิกิริยาระหว่างเถ้าลอยที่ไม่ผ่านการเตรียมตัวอย่างกับโซเดียมไฮดรอกไซด์และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์

ปฏิกิริยาระหว่างเถ้าลอยที่ไม่ผ่านการเตรียมตัวอย่างใดๆกับด่างสองชนิดคือ NaOH และ KOH โดยวิธีหลอมรวมแบบประยุกต์ทำให้เกิดการก่อตัวของโครงสร้างที่เป็นผลึกของซีโอไลต์สองชนิดคือซีโอไลต์ชนิด Na-X ที่มีโครงสร้างแบบฟูลส์ไซด์เป็นของแข็งผลิตภัณฑ์หลักและซีโอไลต์ชนิดโซดาไลต์ (SOD) ที่เกิดขึ้นในบางสถานะของการทำปฏิกิริยา โดยที่การก่อตัวของของแข็งผลิตภัณฑ์ทั้งสองชนิดนั้นมีลักษณะเป็นแบบเลือกเกิดโครงสร้างที่เป็นผลึกชนิดใดชนิดหนึ่งเท่านั้น (selective formation) ทั้งนี้ขึ้นกับสถานะของปฏิกิริยา ดังสรุปรวมในตารางที่ 3.2 และ 3.3 ซึ่งแสดงชนิดของซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาระหว่างเถ้าลอยกับ NaOH และ KOH ตามลำดับ ซึ่งจะสังเกตเห็นได้อย่างชัดเจนว่า KOH ไม่ก่อให้เกิดซีโอไลต์เลยไม่ว่าจะเปลี่ยนสถานะของปฏิกิริยาอย่างไรก็ตาม ของแข็งผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาระหว่างเถ้าลอยกับ KOH ส่วนใหญ่เป็นของแข็งที่มีโครงสร้างแบบออสถูเนียน และในบางปฏิกิริยาที่พบของแข็งที่เป็นผลึก ก็พบว่าของแข็งผลิตภัณฑ์เหล่านี้ไม่สามารถจะระบุชนิดได้จากแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ ซึ่งมีลักษณะคล้ายคลึงกันทั้งหมดดังแสดงตัวอย่างในภาพที่ 3.11 คือมีพีคเด่นชัดที่ตำแหน่ง 2θ ประมาณ 21 และ 31 องศา เพียงสองตำแหน่งเท่านั้น ทำ

ให้มีข้อมูลไม่เพียงพอที่จะสรุปได้ชัดเจนถึงชนิดของของแข็งที่เกิดขึ้น อย่างไรก็ตามอาจกล่าวได้ว่าภายใต้สภาวะที่ใช้ในการทดลองนี้ KOH ไม่สามารถเหนี่ยวนำให้เกิดการก่อตัวของของแข็งที่มีโครงสร้างที่เป็นผลึกในแก้วลอยที่ใช้เป็นสารตั้งต้นได้

ตาราง 3.2 ชนิดของซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาระหว่างแก้วลอยกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ ภายใต้สภาวะต่างๆ โดยที่อุณหภูมิที่ใช้ในการหลอมกับค่าและอุณหภูมิที่ทำการปฏิกิริยาครั้งที่ 550 และ 70 องศาเซลเซียสตามลำดับและ * แทนตัวอย่างที่ยังไม่ได้วิเคราะห์ด้วย XRD และ un แทนของแข็งที่ไม่สามารถระบุชนิดได้

แก้วลอย: NaOH (โดยน้ำหนัก)	S:L (g cm ⁻³)	เวลา (วัน)	ตัวอย่างที่	ชนิดผลึก	ข้อสังเกต
1 : 1.2	1 : 5	3	32N	Na – X	FAU started to be observed from day 3
		7	13N'	Na – X	
		14	10N	Na – X	
		21	12N	Na – X	
1 : 1.2	1 : 5	7	13N	*	Add sodium silicate 1.21 times (wt) to the weight of fly ash to make total Al/Si = 1:3.5
		14	14N	*	
		21	15N	*	
		7	17N	Na – X	
1 : 1.2	1 : 5	14	18N	Na – X	Add sodium silicate 0.60 times to the weight of fly ash; for 17N and 18N [Na ₈₈ (H ₂ O) ₂₂₀][Si ₁₀₄ Al ₈₈ O ₃₈₄]
		21	19N	Na – X	
		7	21N	*	
		14	22N	SOD	
1 : 1.2	1 : 5	21	23N	SOD + un	Add sodium silicate 1.82 times to the weight of fly ash
		7	24N	Na – X	
		14	25N	Na – X	
		21	26N	Na – X	
1 : 1	1 : 5	7	27N	Na – X	Poorly crystalline
		14	28N	SOD	
		21	29N	SOD	
		12	33N	Na – X	
1 : 1	1 : 7	19	34N	Na – X	Initial stage of formation
		32	35N	Na – X	Well crystalline

ตาราง 3.3 ชนิดของซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาระหว่างเถ้าลอยกับโพแทสเซียม ไฮดรอกไซด์ภายใต้สภาวะต่างๆ โดยที่อุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาครั้งที่ 70 องศาเซลเซียส และ * แทนตัวอย่างที่ยังไม่ได้วิเคราะห์ด้วย XRD และ un แทนของแข็งที่ไม่สามารถระบุชนิดได้

เถ้าลอย : KOH (โดยน้ำหนัก)	S:L (g cm ⁻³)	อุณหภูมิหลอม (°C)	เวลา (วัน)	ตัวอย่างที่	ชนิดผลึก	ข้อสังเกต
1 : 1.2	1 : 5	550	3	8KOH	-	Amorphous solids
			7	1KOH	-	
			14	2KOH	-	
			21	3KOH	-	
			7	26KOH	*	
1 : 1.2	1 : 5	650	14	27KOH	*	
			21	28KOH	*	
			7	23KOH	*	
			14	24KOH	*	
1 : 1.2	1 : 5	750	21	25KOH	un	
			7	4KOH	-	
			14	5KOH	-	
1 : 1	1 : 5	650	7	21KOH	*	
			14	22KOH	*	
			7	18KOH	-	Amorphous solids
1 : 1	1 : 5	750	14	19KOH	-	
			21	20KOH	un	
1 : 1.5	1 : 5	550	14	12KOH	-	Amorphous solids
			21	13KOH	-	
			28	14KOH	-	
1 : 1.5	1 : 7	550	9	15KOH	-	Amorphous solids
			14	16KOH	-	
			21	17KOH	-	
1 : 1.2	1 : 5	650	14	9KOH	*	
1 : 1.5	1 : 5	650	14	10KOH	*	