

การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 บริสุทธิ์ สูงจากเถ้าลอยลิกไนต์โดยกระบวนการสอง ขั้นตอน

สายฝน หาญโยธี¹⁾ และ เมตตา เจริญพานิช²⁾

¹⁾ นักศึกษาปริญญาโท ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

²⁾ ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์

บทคัดย่อ

เถ้าลอยถ่านหินลิกไนต์สามารถใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตซีโอไลต์ที่มีความบริสุทธิ์สูงได้โดยผ่านกระบวนการการสังเคราะห์สองขั้นตอน โดยทำการแยกเหล็กออกไซด์ออกจากเถ้าลอยโดยใช้กรดชนิดต่างๆ ได้แก่ กรดเกลือ กรดกำมะถัน และกรดไนตริก บทความนี้แสดงผลของเวลา (20-80 นาที) ความเข้มข้นของกรด (0.5-5.0 โมลาร์) และอุณหภูมิ (40-80°C) ที่มีต่อการแยกเหล็กออกไซด์ออกจากเถ้าลอย พบว่าการใช้ทั้งแม่เหล็กสามารถแยกเหล็กออกไซด์ที่มีคุณสมบัติทางแม่เหล็กออกได้ถึง 32.1% ของเหล็กที่มีอยู่ในเถ้าลอยตั้งต้น เมื่อนำเถ้าลอยไปแยกเหล็กที่เหลืออยู่โดยใช้สารละลายกรด พบว่าความสามารถของกรดแต่ละชนิดในการแยกเหล็กเป็นดังนี้ เมื่อใช้กรดเกลือ 3.5 โมลาร์ สกัดเป็นเวลา 60 นาที ที่อุณหภูมิ 70°C สามารถแยกเหล็กได้ 16.7% ของปริมาณเหล็กที่มีอยู่ในเถ้าลอย เมื่อใช้กรดกำมะถัน 2.5 โมลาร์ สกัดเป็นเวลา 50 นาที ที่อุณหภูมิ 70°C สามารถแยกเหล็กได้ 15.9% ของปริมาณเหล็กที่มีอยู่ในเถ้าลอย และเมื่อใช้กรดไนตริก 3.5 โมลาร์ สกัดเป็นเวลา 50 นาที ที่อุณหภูมิ 70°C สามารถแยกเหล็กได้ 13.9% ของปริมาณเหล็กที่มีอยู่ในเถ้าลอย ประสิทธิภาพของกรดในการแยกเหล็กออกจากเถ้าลอยสามารถเรียงตามลำดับได้ดังนี้ $HCl > H_2SO_4 > HNO_3$ จากนั้นเถ้าลอยที่เตรียมได้จะถูกใช้เป็นสารตั้งต้นในการผลิตซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 และปรับอัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาโดยการเติมโซเดียมซิลิเกตที่ผลิตจากเถ้าแกลบ จากผลการสังเคราะห์พบว่า ได้ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 สูงสุดประมาณ 87.6% โดยน้ำหนัก จากการปรับปรุงคุณภาพเถ้าลอยด้วยกรดเกลือ

Synthesis of High Purity ZSM-5 Zeolite from Lignite Fly Ash via Two-stage Process

Saifon Hanyotee¹⁾ and Metta Chareonpanich²⁾

¹⁾ Graduate Student, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kasetsart University, Bangkok

²⁾ Assistant Professor, Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering, Kasetsart University, Bangkok

Abstract

Lignite fly ash and rice husk were used as raw materials to synthesize the high purity zeolite. The preparation of high purity silica and alumina from lignite fly ash was focused. The iron oxides; Fe_2O_3 and FeO , in lignite fly ash were separated used various acids. The effects of period of time ranging 20-80 min, temperatures ranging 40-80°C and acid type concentration (HCl , HNO_3 and H_2SO_4 of 0.5-5.0 M) on the separation of iron oxides were investigated. Hematite was firstly removed by magnetic separation and the results show that 32.1 wt.% of Fe could be separated. After that, fly ash was treated with acid solution. The resultant Fe in fly ash can be reduced 16.7 wt.% of amount of Fe by treatment with 3.5 M HCl 60 min at 70°C, 15.9 wt.% of amount of Fe by treatment with 2.5 M H_2SO_4 50 min at 70°C and 13.9 wt.% of amount of Fe by treatment with 3.5 M HNO_3 50 min at 70°C. Therefore, the order of separation capacity of acid were as follows: $HCl > H_2SO_4 > HNO_3$. The high purity silica and alumina obtained from the first section was then used as the raw material for zeolite synthesis and sodium silicate from rice husk was added to the mixture in order to adjust the Si/Al mole ratio in fly ash. The maximum yield of ZSM-5 zeolite approximately 87.6 wt.% was obtained by treatment of lignite fly ash with HCl .

Keyword : fly ash, rice husk, iron oxide, zeolite

บทนำ

ถ่านหินลิกไนต์จัดเป็นเชื้อเพลิงที่สำคัญรองจากน้ำมันปิโตรเลียม และก๊าซธรรมชาติ ในการผลิตกระแสไฟฟ้าในประเทศไทย โดยในปี 2539 มีการใช้ถ่านหินลิกไนต์เพื่อเป็นแหล่งพลังงานในการผลิตกระแสไฟฟ้าถึง 20 ล้านตัน และความต้องการใช้ถ่านหินในประเทศไทยมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นทุกปี แต่แหล่งถ่านหินในประเทศไทยเป็นถ่านหินที่มีคุณภาพต่ำ ดังนั้นเมื่อทำการเผาถ่านหินเพื่อนำเอาพลังงานความร้อนไปใช้ในการผลิตกระแสไฟฟ้า จึงส่งผลให้เกิดปริมาณเถ้าสูงถึงร้อยละ 30 ถึง 35 ของน้ำหนักถ่านหินตั้งต้น โดยร้อยละ 80 ของเถ้าที่พบจัดเป็นเถ้าลอย ซึ่งมีการสะสมในปริมาณเพิ่มมากขึ้นทุกวัน นอกจากเถ้าลอยแล้วในประเทศไทยยังมีข้าวเป็นพืชเศรษฐกิจที่สำคัญและเป็นอาหารหลัก มีการผลิตในปริมาณสูงจึงทำให้มีวัสดุ

เหลือทิ้งจากกระบวนการสีข้าวคือ แกลบ ในปริมาณมาก พบว่ามีแกลบคิดเป็นร้อยละ 22.5 ถึง 25.2 โดยน้ำหนักของปริมาณในข้าวเปลือก เถ้าลอยและแกลบจึงเป็นที่มาของปัญหาสิ่งแวดล้อม เช่น ปัญหาด้านมลภาวะทางอากาศ และปัญหาในการหาสถานที่ทิ้งกำจัด เป็นต้น อย่างไรก็ตาม พบว่า ในเถ้าลอยมีซิลิกา อะลูมินา และเหล็กออกไซด์เป็นองค์ประกอบหลัก ส่วนในเถ้าแกลบมีซิลิกาเป็นองค์ประกอบหลัก จากองค์ประกอบดังกล่าวเถ้าลอยและเถ้าแกลบจึงเหมาะสมในการนำมาใช้เป็นวัตถุดิบเพื่อเตรียมสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกตประเภทซีโอไลต์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งซีโอไลต์ชนิดที่มีคุณค่าเชิงพาณิชย์สูง เช่น ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 และซีโอไลต์ชนิด Y เป็นต้น อย่างไรก็ตามกระบวนการผลิตซีโอไลต์จากเถ้าลอยยังพบว่า มีจุดอ่อนตรงที่มีออกไซด์ของเหล็กและแร่ธาตุอื่นๆ ที่มาจากเถ้าลอยเจือปนอยู่ในซีโอไลต์ที่ผลิตได้มากกว่าร้อยละ 10 ของน้ำหนักซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ เพื่อให้ซีโอไลต์ที่ผลิตได้มีความบริสุทธิ์สูง จึงจำเป็นต้องทำการแยกสารเจือปนดังกล่าวออกจากเถ้าลอย งานวิจัยนี้ศึกษากระบวนการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 แบบสองขั้นตอนโดยทำการกำจัดเหล็กออกไซด์ออกจากเถ้าลอยโดยใช้กระบวนการทางเคมีและฟิสิกส์ หลังจากนั้นเถ้าลอยที่ผ่านกระบวนการแยกเหล็กออกไซด์จะถูกนำไปใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ต่อไป

วิธีการทดลอง

ในงานวิจัยนี้ได้แบ่งขั้นตอนการทดลองออกเป็น 2 ส่วนคือ การปรับปรุงคุณภาพของเถ้าลอยเพื่อให้มีปริมาณ ซิลิกา และอะลูมินาสูงสุด โดยการกำจัดเหล็กออกไซด์ และการนำเถ้าลอยที่ผ่านการกำจัดเหล็กออกไซด์แล้วมาสังเคราะห์เป็นซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 โดยปรับอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาด้วยไซเดียมซิลิเกตที่เตรียมได้จากเถ้าแกลบ ดังมีรายละเอียดต่อไปนี้

การแยกเหล็กออกไซด์ออกจากเถ้าลอย

นำเถ้าลอยลิกไนต์จากโรงไฟฟ้าแม่เมาะ จังหวัดลำปาง มาลดขนาดด้วยเครื่องบด ball mill และคัดแยกให้มีขนาดต่ำกว่า 70 ไมโครเมตร อบไล่ความชื้นที่อุณหภูมิ 105°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำมาแยกเหล็กที่มีคุณสมบัติทางแม่เหล็กออก (magnetite) โดยนำเถ้าลอยที่เตรียมไว้ 9 กรัม มาผสมกับน้ำกลั่นปริมาตร 50 มิลลิลิตร กวนด้วยเครื่องกวนสารแบบแม่เหล็ก (magnetic stirrer) แยกเหล็กออกไซด์ที่ติด magnetic bar ออกไป นำเถ้าลอยที่ได้มาอบแห้งที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง เถ้าลอยที่ได้จากขั้นตอนนี้จะถูกนำไปแยกเหล็กออกไซด์ที่เหลือโดยใช้กรด และศึกษาผลของเวลา ความเข้มข้นของกรด และอุณหภูมิในงานวิจัยนี้ได้้นำการออกแบบการทดลอง (experimental design) มาใช้ เพื่อศึกษาผลของเวลา ความเข้มข้น และอุณหภูมิในการแยกเหล็กออกไซด์ โดยใช้วิธี Factorial Design มา

ประยุกต์ โดยทำการเลือกค่าขอบเขตของตัวแปรทั้ง 3 ตัวมาอย่างละ 2 ค่า จากการทำการทดลองทั้งหมด 8 การทดลอง พบว่าตัวแปรทั้งสามมีผลต่อการแยกเหล็กใกล้เคียงกัน ดังนั้นจึงทำการศึกษาผลของเวลา ความเข้มข้นของกรด และอุณหภูมิทุกตัวแปร

การทดลองทำโดย นำถ้ำลอยที่ได้ในขั้นตอนแรกมาผสมกับสารละลายกรด ได้แก่ กรดเกลือ กรดกำมะถัน และกรดไนตริก ความเข้มข้น 3.0 โมลาร์ ปริมาณ 150 มิลลิลิตร แล้วนำเข้าเครื่องเขย่าแบบอัลตราโซนิค (ultrasonic shaker) ที่อุณหภูมิ 40°C ความดันบรรยากาศ เป็นเวลา 20 ถึง 80 นาที จากนั้นนำช่วงเวลาที่เหมาะสมที่สุดมาทำการทดลองแปรค่าความเข้มข้นของกรดชนิดต่างๆ (ในช่วง 0.5 ถึง 5.0 โมลาร์) และแปรค่าอุณหภูมิ (ในช่วง 40 ถึง 80°C) จากนั้นทำการกรองแยกถ้ำลอยและล้างด้วยน้ำกลั่น นำถ้ำลอยที่ได้ไปอบแห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ถ้ำลอยนี้จะถูกนำไปเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ต่อไป ส่วนสารละลายที่แยกได้ถูกนำไปวิเคราะห์หาปริมาณของเหล็ก ซิลิกอน และอะลูมิเนียม โดยใช้เครื่อง Atomic Absorption Spectroscopy (AAS) เพื่อศึกษาผลของตัวแปรต่างๆ ที่มีต่อการกำจัดเหล็กออกไซด์ออกจากถ้ำลอย โดยปริมาณของเหล็ก ซิลิกอน และอะลูมิเนียมที่แสดงในงานวิจัยนี้จะแทนด้วยเปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (wt.%) ซึ่งหมายถึงเปอร์เซ็นต์ของปริมาณสารที่แยกได้ต่อปริมาณสารนั้นที่มีอยู่ในถ้ำลอย

การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 จากถ้ำลอยและโซเดียมซิลิเกตจากถ้ำกลบ [ธีระพงษ์ นามโท, 2543]

นำถ้ำลอยที่ผ่านกระบวนการสกัดแยกเหล็กออกไซด์ 3 กรัม มาผสมกับสารละลายโซดาไฟ 0.001 โมลาร์ ปริมาตร 50 มิลลิลิตร ในถ้วยเทฟลอน เติมสารละลายโซเดียมซิลิเกตที่เตรียมจากถ้ำกลบ [M. Chareonpanich, *etc.*, 2004] เพื่อปรับอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาให้เท่ากับ 40 เติมสารละลายโพแทสเซียมโบรไมด์ 0.37 กรัม เพื่อใช้เป็นสารกำหนดโครงสร้าง จากนั้นเติมสารละลาย โซดาไฟ 0.5 โมลาร์ เพื่อปรับค่า pH ให้เท่ากับ 11 กวนของผสมเป็นเวลา 1 ชั่วโมง นำสารผสมเข้าเครื่องปฏิกรณ์ (Autoclave) ปรับความดันเริ่มต้นโดยใช้ก๊าซไนโตรเจนให้เท่ากับ 4 บรรยากาศ เพิ่มอุณหภูมิจาก 30°C ด้วยอัตราการใช้ความร้อน 1.5°C / นาที ไปจนถึงอุณหภูมิ 210°C และคงอุณหภูมิไว้ที่ 210°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง นำสารที่ได้มากรองแยกผลึก และล้างผลึกด้วยน้ำกลั่นจนน้ำล้างมี pH เป็นกลาง จากนั้นนำผลึกที่ได้ไปอบแห้งที่อุณหภูมิ 120°C เป็นเวลา 2 ชั่วโมง นำสารผลึกแห้งที่ได้ไปวิเคราะห์ชนิดและความเป็นผลึกของซีโอไลต์ด้วยเครื่อง X-ray Diffraction Spectroscopy (XRD)

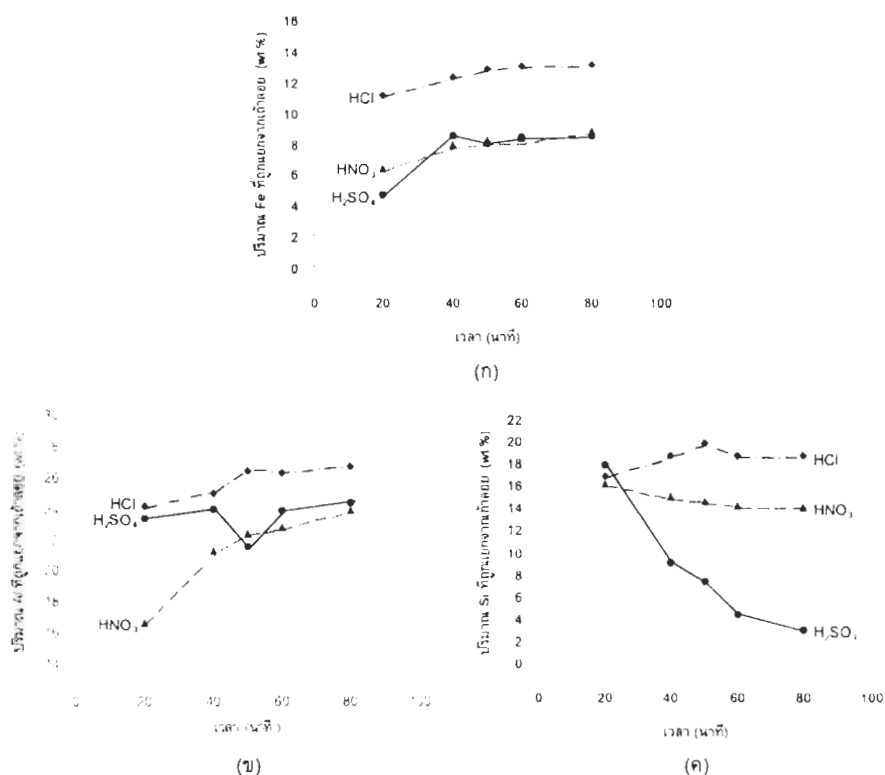
ผลการทดลองและวิจารณ์

เถ้าลอยลิกไนต์จากโรงไฟฟ้าแม่เมาะ จัดเป็นเถ้าลอยในกลุ่ม F ซึ่งมีซิลิกอน (Si) 20.87 wt.% อะลูมิเนียม (Al) 12.82wt.% เหล็ก (Fe) 10.43wt.% และแคลเซียม (Ca) 9.83wt.% เป็นองค์ประกอบหลัก อย่างไรก็ตาม หากทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากเถ้าลอยแล้วนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิง (reforming reaction) เหล็กออกไซด์ซึ่งเจือปนอยู่มีคุณสมบัติในการเร่งปฏิกิริยาการแตกตัว และการเติมไฮโดรเจนของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน จึงส่งผลให้การเร่งปฏิกิริยารีฟอร์มมิงเกิดได้ยาก [M. Charconpanich, etc. 2004] ดังนั้น จึงควรทำการแยกเอาเหล็กออกไซด์ออกจากเถ้าลอยของถ่านหินลิกไนต์ก่อนนำมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ เหล็กออกไซด์ที่มีคุณสมบัติทางแม่เหล็กที่ถูกแยกออกก่อนโดยใช้แท่งแม่เหล็ก พบว่าสามารถแยกเหล็กชนิดนี้ได้ 32.1wt.% ของเหล็กที่มีอยู่ในเถ้าลอยตั้งต้น ส่วนเหล็กที่ยังเหลืออยู่ในเถ้าลอยจะถูกนำไปสกัดแยกโดยใช้กรดชนิดต่างๆ และทำการศึกษาผลของเวลา ความเข้มข้นของกรด และอุณหภูมิที่มีต่อการแยกเหล็กออกไซด์ เพื่อหาสภาวะที่สามารถแยกเหล็กออกไซด์ได้มากที่สุด โดยยังคงปริมาณของซิลิกาและอะลูมินาในเถ้าลอยให้ได้มากที่สุด ซึ่งถือเป็นสภาวะที่เหมาะสมที่สุด ดังนั้นในแต่ละการทดลองนอกจากจะวิเคราะห์หาปริมาณของเหล็กที่แยกได้ จำเป็นต้องวิเคราะห์หาปริมาณของซิลิกอน และอะลูมิเนียมที่ถูกแยกติดมากับสารละลายกรดด้วย เนื่องจากสารทั้งสองเป็นสารตั้งต้นในกระบวนการสังเคราะห์ซีโอไลต์ และต้องมีการตรวจสอบปริมาณที่แน่นอนในแต่ละการทดลอง

ผลของชนิดของกรดและเวลาที่มีต่อการสกัดแยกเหล็กออกไซด์

จากการทดลองใช้กรดเกลือ กรดกำมะถัน และกรดไนตริก (3 โมลาร์) สกัดแยกเหล็กออกไซด์ออกจากเถ้าลอยของถ่านหินลิกไนต์ในช่วงเวลา 20 ถึง 80 นาที (ดังแสดงในรูปที่ 1(ก)) พบว่า ความสามารถในการสกัดแยกเหล็กของสารละลายกรดทั้งสามมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงเวลา 20 ถึง 40 นาที เนื่องจากเมื่อระยะเวลาเพิ่มขึ้นทำให้การผสมกันของเถ้าลอยกับสารละลายกรดเกิดอย่างสมบูรณ์ขึ้นจึงไปเพิ่มอัตราการเกิดปฏิกิริยาของเหล็กออกไซด์กับสารละลายกรด และในช่วงหลังที่ระยะเวลามากกว่า 40 นาที ความสามารถในการสกัดแยกเหล็กของสารละลายกรดเริ่มมีแนวโน้มคงที่ ทั้งนี้อาจเกิดจากปริมาณของเหล็กออกไซด์ในเถ้าลอยลดลง โดยที่ระยะเวลามากกว่า 60 นาที ความสามารถในการแยกเหล็กเมื่อใช้สารละลายกรดเกลือเริ่มมีแนวโน้มคงที่ที่ 12.9% ของเหล็กที่มีอยู่ทั้งหมดในเถ้าลอย และที่ระยะเวลามากกว่า 50 นาที ความสามารถในการแยกเหล็กเมื่อใช้สารละลายกรดกำมะถัน และกรดไนตริกเริ่มมีแนวโน้มคงที่ที่ 8.0% และ 8.1% ของเหล็กที่มีอยู่ทั้งหมดใน

แก้ลอย ตามลำดับ



รูปที่ 1 ปริมาณสารที่แยกได้ต่อปริมาณสารหนัที่มีอยู่ในแก้ลอยตั้งต้น เมื่อสกัดด้วยสารละลายกรดที่เวลา 20 ถึง 80 นาที (ก) Fe (ข) Al (ค) Si

สำหรับปริมาณของอะลูมิเนียม และซิลิกอน ที่สกัดแยกมากับสารละลายกรด [รูปที่ 1(ข) และ (ค)] พบว่า ปริมาณของซิลิกอนในสารละลายกรดเกลือมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นในช่วงแรก โดยมีปริมาณซิลิกอนสูงสุด 19.7wt.% ของซิลิกอนที่มีอยู่ทั้งหมดในแก้ลอยตั้งต้นที่เวลา 50 นาที และปริมาณของซิลิกอนที่ถูกสกัดแยกมีแนวโน้มลดลงเมื่อระยะเวลามากกว่า 50 นาที ส่วนปริมาณของซิลิกอนในสารละลายกรดกำมะถัน และกรดไนตริกมีแนวโน้มลดลงเมื่อระยะเวลาเพิ่มขึ้น โดยที่เวลาสกัด 20 ถึง 80 นาที มีปริมาณของซิลิกอนในกรดกำมะถัน และกรดไนตริกลดลงจาก 17.8wt.% ถึง 2.8wt.% และ 16.0wt.% ถึง 13.9wt.% ของซิลิกอนที่มีอยู่ทั้งหมดในแก้ลอย ตามลำดับ ปริมาณของซิลิกอนที่ลดลงนี้เกิดจากซิลิกอนที่ละลายได้ไปทำปฏิกิริยากับแคลเซียมออกไซด์ (CaO) ในแก้ลอยเกิดเป็นสารประกอบของ $CaSi_2$ ซึ่งมี

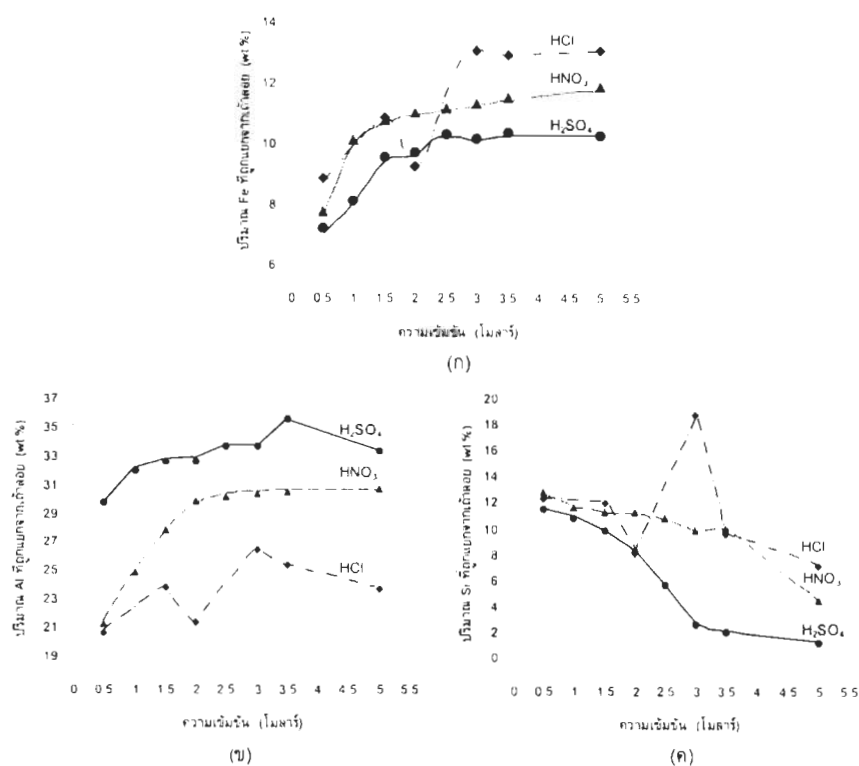
สถานะเป็นของแข็ง [Jacobson, C.A.] สำหรับปริมาณอะลูมิเนียมที่ถูกสกัดแยกมากับสารละลายกรดมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นเช่นเดียวกับปริมาณของเหล็กที่ถูกสกัด

ดังนั้น เวลาที่เหมาะสมในการแยกเหล็กออกไซด์ออกจากเถ้าลอยโดยมีปริมาณซิลิกอน และอะลูมิเนียมถูกสกัดแยกออกมาน้อยสุดสำหรับกรดเกลือ คือ เวลา 60 นาที สำหรับกรดกำมะถัน และกรดไนตริกคือ เวลา 50 นาที ข้อมูลนี้จะใช้เป็นเวลาในการสกัดสำหรับศึกษาผลของความเข้มข้นในการทดลองต่อไป

ผลของชนิดของกรดและความเข้มข้นที่มีต่อการสกัดแยกเหล็กออกไซด์

จากการศึกษาผลของความเข้มข้นของกรดที่มีต่อความสามารถในการสกัดแยกเหล็ก (ดังแสดงในรูปที่ 2(ก)) พบว่า ปริมาณเหล็กในสารละลายกรดเกลือ กรดกำมะถัน และกรดไนตริก มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นของกรดเพิ่มขึ้น โดยกรดเกลือสามารถแยกเหล็กได้เพิ่มขึ้นจาก 8.8 wt.% เป็น 13.0 wt.% ของเหล็กที่มีอยู่ และกรดไนตริกสามารถแยกเหล็กได้เพิ่มขึ้นจาก 7.7wt.% เป็น 11.8wt.% ของเหล็กที่มีอยู่ เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของกรดเกลือ และกรดไนตริกจาก 0.5 เป็น 5.0 โมลาร์ สำหรับกรณีสารละลายกรดกำมะถันเริ่มมีปริมาณของเหล็กที่แยกได้คงที่ที่ 10.3wt.% ของเหล็กที่มีอยู่ เมื่อความเข้มข้นมากกว่า 2.5 โมลาร์ รูปที่ 2(ข) และ (ค) แสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของอะลูมิเนียม และซิลิกอนที่ถูกสกัดแยกมาในสารละลายกรดกับความเข้มข้นของกรด ตามลำดับ พบว่า ปริมาณของซิลิกอนในสารละลายกรดเกลือ กรดกำมะถัน และกรดไนตริกลดลงเมื่อความเข้มข้นของกรดเพิ่มขึ้น ดังแสดงในรูปที่ 2(ค) สำหรับอะลูมิเนียมในกรดเกลือ (3.0 โมลาร์) และกรดกำมะถัน (3.5 โมลาร์) มีปริมาณที่ถูกสกัดออกมาสูงสุด 26.3wt.% และ 35.4wt.% ของอะลูมิเนียมที่มีอยู่ในเถ้าลอยตั้งต้น ตามลำดับ ส่วนปริมาณอะลูมิเนียมในสารละลายกรดไนตริกพบว่า มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นจาก 21.1wt.% เป็น 30.6wt.% ของอะลูมิเนียมที่มีอยู่ในเถ้าลอยตั้งต้น เมื่อความเข้มข้นของกรดไนตริกเพิ่มขึ้นจาก 0.5 เป็น 5.0 โมลาร์ ดังแสดงในรูปที่ 2(ข)

ในการศึกษาผลของอุณหภูมิในการทดลองต่อไป จะใช้กรดเกลือเข้มข้น 3.5 โมลาร์ สกัดเป็นเวลา 60 นาที กรดกำมะถันเข้มข้น 2.5 โมลาร์ สกัดเป็นเวลา 50 นาที และ กรดไนตริกเข้มข้น 3.5 โมลาร์ สกัดเป็นเวลา 50 นาที ซึ่งเป็นสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการแยกเหล็กออกไซด์ออกจากเถ้าลอยโดยที่ยังคงปริมาณอะลูมิเนียมในเถ้าลอยสูงสุดไว้ได้ ทั้งนี้โดยเลือกจากผลการทดลองที่ให้อัตราส่วนของเหล็กต่ออะลูมิเนียมที่ถูกสกัดแยกสูงสุด สำหรับกรดแต่ละชนิด



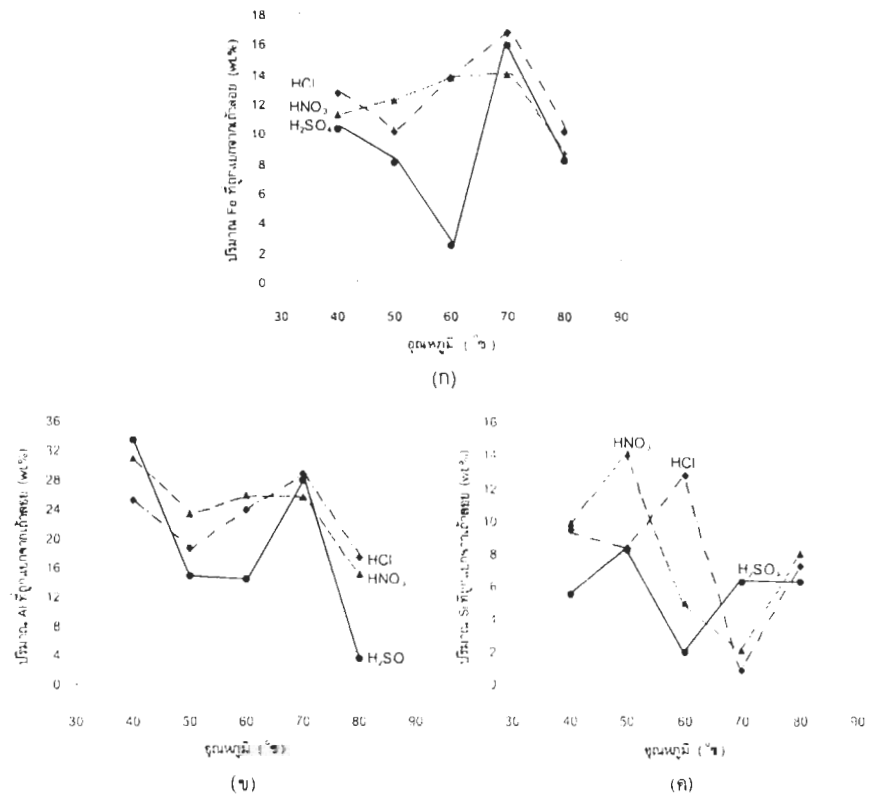
รูปที่ 2 ปริมาณสารที่แยกได้ต่อปริมาณสารหนัที่มีอยู่ในเถ้าลอยตั้งต้น เมื่อสกัดด้วยสารละลายกรดที่ความเข้มข้น 0.5 ถึง 5.0 โมลาร์ (ก) Fe (ข) Al (ค) Si

ผลของชนิดของกรดและของอุณหภูมิที่มีต่อการสกัดแยกเหล็กออกไซด์

จากรูปที่ 3(ก) แสดงให้เห็นว่าปริมาณของเหล็กในสารละลายกรดไนตริก เมื่อทำการสกัดที่อุณหภูมิ 70°C มีปริมาณสูงสุด 13.9wt.% ของเหล็กที่มีอยู่ในเถ้าลอยตั้งต้น ส่วนปริมาณของเหล็กที่ถูกสกัดโดยสารละลายกรดเกลือ และกรดกำมะถัน พบว่า ปริมาณของเหล็กที่สกัดได้มีแนวโน้มลดลงเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นในช่วงแรก แต่เมื่ออุณหภูมิเพิ่มมากขึ้น ปริมาณเหล็กที่สกัดได้กลับเพิ่มขึ้น โดยในกรดเกลือมีปริมาณของเหล็กสูงสุด 16.7wt.% ของเหล็กที่มีอยู่ในเถ้าลอยเริ่มต้น และในกรดกำมะถันมีปริมาณของเหล็กสูงสุด 15.8wt.% ของเหล็กที่มีอยู่ในเถ้าลอยเริ่มต้น

ซิลิกอนที่ถูกสกัดออกมาในสารละลายกรดเกลือ และกรดไนตริกมีปริมาณสูงสุดเท่ากับ 12.8wt.% ที่อุณหภูมิ 60°C และ 14.2wt.% ที่อุณหภูมิ 50°C และมีปริมาณต่ำสุดอยู่เท่ากับ 0.8 wt.% และ 2.0wt.% ที่อุณหภูมิ 70°C ตามลำดับ ส่วนในสารละลายกรดกำมะถันพบว่าปริมาณซิลิกอนต่ำสุดเท่ากับ 2.0wt.% ของซิลิกอนที่มีอยู่ในเถ้าลอยตั้งต้น ที่อุณหภูมิ 60°C ดังแสดงในรูปที่ 3(ค)

สำหรับปริมาณของอะลูมิเนียมที่ถูกสกัด พบว่าในช่วงแรกที่มีการเพิ่มอุณหภูมิ ปริมาณของอะลูมิเนียม ในสารละลายกรดทุกตัวมีแนวโน้มลดลง แต่เมื่ออุณหภูมิเพิ่มมากขึ้นในช่วงที่ 2 ปริมาณของอะลูมิเนียมในสารละลายกรดกลับมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น อย่างไรก็ตาม เมื่ออุณหภูมิเพิ่มมากขึ้นกว่าช่วงที่ 2 พบว่า ปริมาณอะลูมิเนียมกลับมีแนวโน้มลดลงอีกครั้ง (ดังแสดงในรูปที่ 3(ข))



รูปที่ 3 ปริมาณสารที่แยกได้ต่อปริมาณสารนั้นที่มีอยู่ในเถ้าลอยตั้งต้นที่อุณหภูมิ 40 ถึง 80 °C
ข (ก) เหล็ก (Fe) (ข) อะลูมิเนียม (Al) (ค) ซิลิกอน (Si)

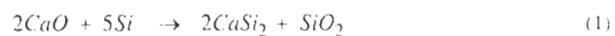
ดังนั้น เมื่อพิจารณาปริมาณเหล็กซิลิกอน และอะลูมิเนียมที่ถูกสกัดออกมา ประกอบกันแล้ว สามารถสรุปได้ว่า สภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการสกัดแยกเหล็กออกไซด์เพื่อให้ได้ลอยให้มีปริมาณซิลิกาและอะลูมินาสูงสุด และมีเหล็กออกไซด์ต่ำสุดสามารถเรียงลำดับได้ดังนี้

กรดเกลือเข้มข้น 3.5 โมลาร์ อุณหภูมิ 70°C เวลาสกัด 60 นาที > กรดกำมะถันเข้มข้น 2.5 โมลาร์ อุณหภูมิ 70°C เวลาสกัด 50 นาที > กรดไนตริกเข้มข้น 3.5 โมลาร์ อุณหภูมิ 70°C เวลาสกัด 50 นาที

ความสามารถในการละลายได้ของ Fe^{3+} ในถ้ำลอยเมื่อใช้สารละลายกรดเป็นตัวละลาย

เหล็กออกไซด์สามารถทำปฏิกิริยากับคลอไรด์ไอออน (Cl^-) ซัลเฟตไอออน (SO_4^{2-}) และไนเตรตไอออน (NO_3^-) เกิดเป็นสารประกอบคลอไรด์ (chloride) ไนเตรต (nitrate) และสารประกอบซัลเฟต (sulfate) ชนิดต่างๆ ตามลำดับ ซึ่งความสามารถในการละลายได้ของสารประกอบดังกล่าวได้แสดงในตารางที่ 1 จากตารางที่ 1 จะเห็นได้ว่าที่อุณหภูมิสูง สารประกอบอะลูมิเนียมคลอไรด์ และสารประกอบอะลูมิเนียมไนเตรต มีความสามารถในการละลายสูงกว่าสารประกอบอะลูมิเนียมซัลเฟต ส่วนที่อุณหภูมิต่ำสารประกอบอะลูมิเนียมซัลเฟตมีความสามารถในการละลายได้สูงกว่า ซึ่งสอดคล้องกับผลการทดลอง ที่อุณหภูมิสูง (80°C) ปริมาณอะลูมิเนียม ในสารละลายกรดเกลือ และกรดไนตริกมีปริมาณสูงกว่าในกรดกำมะถัน แต่ที่อุณหภูมิต่ำ (40°C) ปริมาณอะลูมิเนียม ในสารละลายกรดกำมะถันกลับมีมากกว่าในสารละลายกรดเกลือ และกรดไนตริก

นอกจากนี้ยังพบว่า เมื่อเวลาการทำละลาย และความเข้มข้นของสารละลายกรดเพิ่มขึ้นปริมาณซิลิกอนในสารละลายกรดกลับมีแนวโน้มลดลง เนื่องจากในถ้ำลอยมีปริมาณของแคลเซียมออกไซด์ (CaO) สูงถึงร้อยละ 9.1 ของปริมาณถ้ำลอยทั้งหมด แคลเซียมออกไซด์สามารถทำปฏิกิริยากับซิลิกอนที่ถูกสกัดแยกในสารละลายกรดเกิดเป็นสารผลิตภัณฑ์ในรูปของแข็งได้ ดังแสดงในปฏิกิริยาต่อไปนี้ [Jacobson, C. A.]

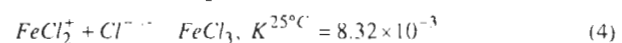
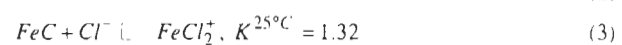
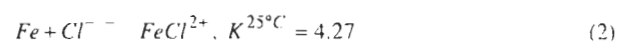


ตารางที่ 1 ความสามารถในการละลายได้ของสารประกอบของ Al, Fe และ Si

ที่มา: [David, R. Lide. 1992]

สูตรทางเคมี	ความสามารถในการละลาย (กรัม/100 ลูกบาศก์เซนติเมตร)	
	น้ำเย็น	น้ำร้อน
$AlCl_3$ (or Al_2Cl_6)	69.9	soluble, decomposes
$FeCl_2$	64.4	105.7
$FeCl_3 \cdot 6H_2O$	91.9	∞
$SiCl_4$	decomposes	decomposes
Si_2Cl_6	decomposes	decomposes
$Al_2(SO_4)_3$	31.3	98.1
$Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$	86.9	1,104.0
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	15.65	48.6
$Fe_2(SO_4)_3 \cdot 9H_2O$	440.0	decomposes
$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	63.7	very soluble, decomposes
$Fe(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	83.5	166.7
$Fe(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$	150.0	∞

สำหรับกลไกการเกิดปฏิกิริยาของสารประกอบเหล็กคลอไรด์ และค่าคงที่สมดุล ($K^{25^\circ C}$) ของปฏิกิริยาดังกล่าว [Smith, R.M. and A.E. Martell. 1976] ได้แสดงในสมการการที่ (2) ถึงสมการที่ (4)



จากสมการการเกิดปฏิกิริยาที่ (2) ถึงสมการที่ (4) สามารถเขียนเป็นสมการค่าคงที่สมดุลที่ $25^\circ C$ ได้ พบว่า ความเข้มข้นของสารประกอบเหล็กคลอไรด์ชนิดต่างๆ มีความสัมพันธ์กับความเข้มข้นของคลอไรด์ (Cl^-) ดังแสดงในสมการต่อไปนี้

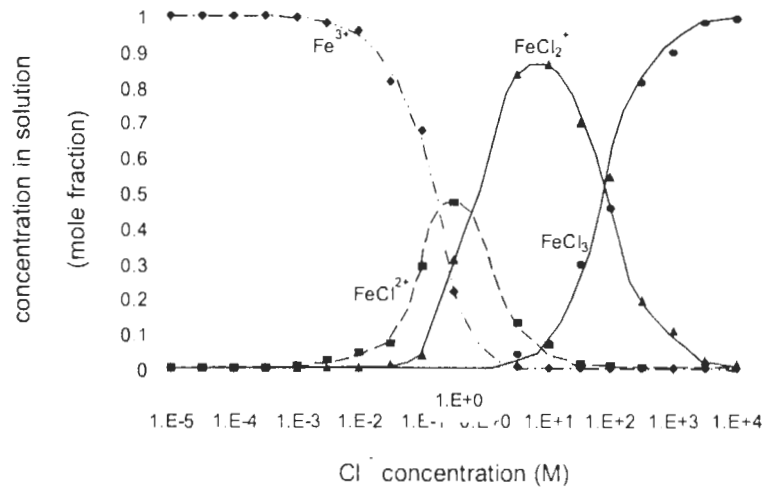
$$[FeCl^{2+}] = 4.27 [Fe^{3+}] [Cl^-] \quad (5)$$

$$[FeCl_2^+] = 1.32 [FeCl^{2+}] [Cl^-] \quad (6)$$

$$[FeCl_3] = 8.32 \times 10^{-3} [FeCl_2^+] [Cl^-] \quad (7)$$

$$[Fe^{3+}] = [Fe(III) \text{ in solution}] - \{ [FeCl_2^{2+}] + [FeCl_3] \} \quad (8)$$

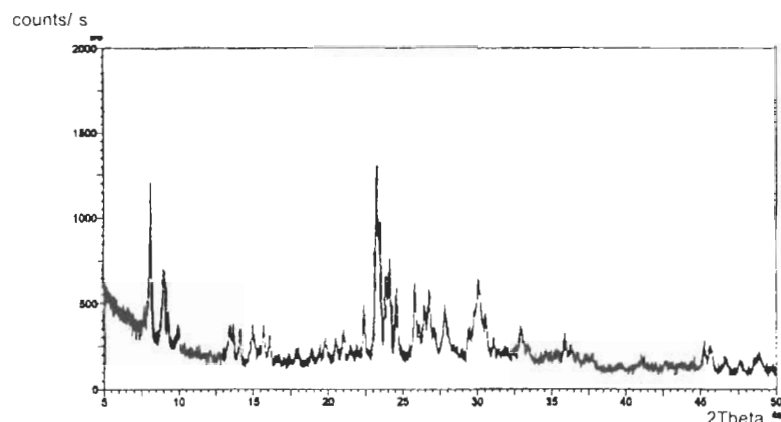
จากสมการที่ (5) ถึงสมการที่ (8) สามารถแก้สมการหาความเข้มข้นของ Fe^{3+} , $FeCl_2^{2+}$, $FeCl_2^+$ และ $FeCl_3$ สัมพันธ์กับความเข้มข้นของคลอไรด์ได้ โดยแสดงดังรูปที่ 4



รูปที่ 4 ความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณของสารประกอบเหล็กคลอไรด์ชนิดต่าง ๆ สัมพันธ์กับความเข้มข้นของคลอไรด์ที่ 25°C

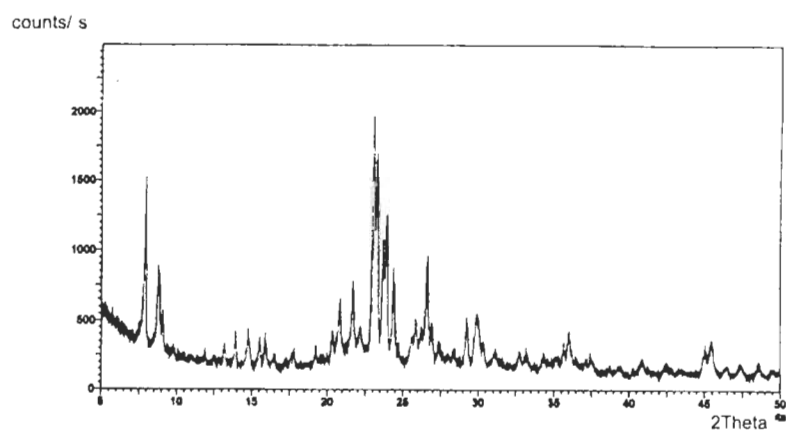
รูปที่ 4 แสดงให้เห็นว่า $FeCl_2^+$ และ $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ เป็นผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดขึ้นจากการทำปฏิกิริยาของ Fe^{3+} กับ Cl^- ที่ความเข้มข้นของ Cl^- มากกว่า 1.0 โมลาร์ และสารประกอบทั้งสองเป็นสารประกอบที่สามารถละลายในน้ำได้ โดยความสามารถในการละลายของ $FeCl_2$ ที่ 10°C และ $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ที่ 20°C ในน้ำเท่ากับ 64.4 และ 91.9 กรัม/100 ลูกบาศก์เซนติเมตร ตามลำดับ (จากตารางที่ 1) ซึ่งจากข้อมูลนี้แสดงให้เห็นว่า กรดเกลือสามารถสกัดแยกสารประกอบเหล็กออกไซด์ออกจากถ้ำลอยได้ดี และยังความเข้มข้นของกรดเกลือเพิ่มขึ้นความสามารถในการสกัดแยกเหล็กออกไซด์ก็มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นด้วย ถ้ำลอยของถ่านหินลิกไนต์ที่ผ่านการสกัดแยกเหล็กออกไซด์แล้วถูกใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5

การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5

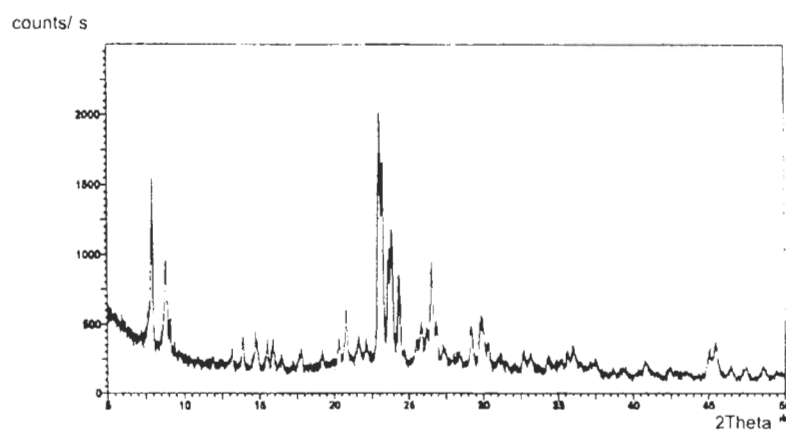


รูปที่ 5 XRD pattern ของซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 ที่สังเคราะห์โดยใช้
กระบวนการสังเคราะห์แบบขั้นตอนเดียว

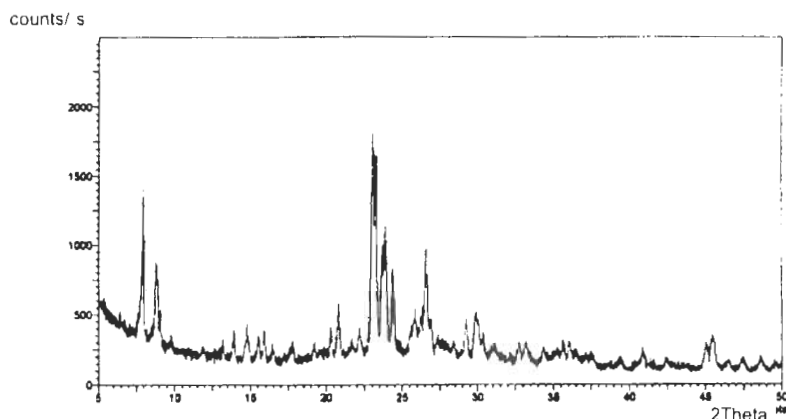
จาก XRD pattern ของการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 ดังแสดงในรูปที่ 5 ถึง รูปที่ 8 พบว่า การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 จากเถ้าลอยที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยกรดเกลือ กรดกำมะถัน และกรดไนตริก มีเปอร์เซ็นต์ปริมาณซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 ที่สังเคราะห์ได้ 87.6, 86.1 และ 77.3% โดยน้ำหนัก ตามลำดับ (ค่าเปอร์เซ็นต์ปริมาณซีโอไลต์คำนวณจากการนำซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 บริสุทธิ์ มาผสมกับทรายมาตรฐาน ที่อัตราส่วนโดยน้ำหนักของซีโอไลต์ 20, 40, 60, 80 และ 100% แล้วนำผล XRD pattern ที่ได้มาสร้างความสัมพันธ์ของความเข้มเฉลี่ยกับค่าเปอร์เซ็นต์ความบริสุทธิ์ของซีโอไลต์) ส่วนการสังเคราะห์แบบขั้นตอนเดียวพบว่า เปอร์เซ็นต์ปริมาณซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 ที่สังเคราะห์ได้เท่ากับ 48.4% โดยน้ำหนัก ซึ่งพบว่า การสังเคราะห์ซีโอไลต์โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบสองขั้นตอน มีปริมาณซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 ที่สังเคราะห์ได้สูงกว่าการสังเคราะห์แบบขั้นตอนเดียว ทั้งนี้เนื่องจากการสังเคราะห์แบบขั้นตอนเดียวไม่ได้สังเคราะห์จากสารบริสุทธิ์ สิ่งเจือปนบางชนิดในเถ้าลอย เช่น แคลเซียมออกไซด์ และเหล็กออกไซด์ อาจเข้าไปอยู่ในโครงสร้างของซีโอไลต์ได้ในรูปของไอออนบวก จึงให้ปริมาณผลต่ำกว่าการสังเคราะห์แบบสองขั้นตอนซึ่งได้มีการกำจัดสิ่งเจือปนบางส่วนออกไปจากสารตั้งต้นแล้ว



รูปที่ 6 XRD pattern ของซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 ที่สังเคราะห์โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบสองขั้นตอน เมื่อใช้ กรด HCl



รูปที่ 7 XRD pattern ของซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 ที่สังเคราะห์โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบสองขั้นตอน เมื่อใช้ กรด H_2SO_4



รูปที่ 8 XRD pattern ของซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 ที่สังเคราะห์โดยกระบวนการสังเคราะห์แบบสองขั้นตอน เมื่อใช้ กรด HNO_3

สรุปผล

เถ้าลอยลิกไนต์ ได้ถูกนำมาปรับปรุงคุณภาพให้มีปริมาณซิลิกาและอะลูมินาสูงสุด โดยการแยกเหล็กออกไซด์ในเถ้าลอยออก พบว่าจากการแยกโดยใช้แม่เหล็กสามารถลดปริมาณเหล็กในเถ้าลอยได้ร้อยละ 32.1 ของเหล็กที่มีอยู่ในเถ้าลอยตั้งต้น ส่วนเหล็กออกไซด์ที่เหลือนสามารถแยกได้ด้วยวิธีทางเคมี โดยการใช้กรดเกลือ กรดกำมะถัน และกรดไนตริก ซึ่งกรดทั้งสามได้เข้าไปทำปฏิกิริยากับสารประกอบเหล็กออกไซด์และเกิดเป็นผลิตภัณฑ์ที่สามารถละลายได้ พบว่า เวลา ความเข้มข้นของกรด และอุณหภูมิมีผลต่อการสกัดแยกเหล็กออกไซด์ โดยเมื่อเพิ่มเวลาในการสกัดแยก ความเข้มข้นของกรด และอุณหภูมิ ทำให้ความสามารถในการสกัดแยกเหล็กออกไซด์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น สภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการสกัดแยกเหล็กออกไซด์เป็นดังนี้ เมื่อใช้กรดเกลือเข้มข้น 3.5 โมลาร์ อุณหภูมิ 70°C เวลาสกัด 60 นาที สามารถสกัดแยกเหล็กได้ร้อยละ 16.7 ของปริมาณเหล็กที่มีอยู่ในเถ้าลอย เมื่อใช้กรดกำมะถันเข้มข้น 2.5 โมลาร์ อุณหภูมิ 70°C เวลาสกัด 50 นาที สามารถสกัดแยกเหล็กได้ร้อยละ 15.8 ของปริมาณเหล็กที่มีอยู่ในเถ้าลอย และเมื่อใช้กรดไนตริกเข้มข้น 3.5 โมลาร์ อุณหภูมิ 70°C เวลาสกัด 50 นาที สามารถสกัดแยก เหล็กได้ร้อยละ 13.9 ของปริมาณเหล็กที่มีอยู่ในเถ้าลอย เมื่อนำเถ้าที่ผ่านการแยกเหล็กออกไซด์ไปสังเคราะห์ซีโอไลต์ พบว่าเปอร์เซ็นต์ปริมาณซีโอไลต์ที่ได้มีเปอร์เซ็นต์สูงกว่าการสังเคราะห์แบบขั้นตอนเดียว โดยการปรับปรุงคุณภาพเถ้าลอยด้วยกรดเกลือมีเปอร์เซ็นต์ปริมาณซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 สูงสุดถึง 87.6% โดยน้ำหนัก

กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับการสนับสนุนบางส่วนจากโครงการร่วมภาครัฐ-เอกชน ของศูนย์เชี่ยวชาญเฉพาะทางด้านเทคโนโลยีอนุภาค จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีงบประมาณ 2546 โครงการ ADB ของภาควิชาวิศวกรรมเคมี และบัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ ได้รับการสนับสนุนการวิเคราะห์องค์ประกอบของเถ้าลอยด้วยเครื่อง X-ray Fluorescence Spectroscopy (XRF) จากหน่วยเทคโนโลยีอนุภาคและวัสดุอนุภาค ศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ (MTEC) และได้รับการอนุเคราะห์ด้านวัตถุดิบและค่าปรึกษาจากคุณชนวัฒน์ นุกุลการ วิศวกรระดับ 10 โรงไฟฟ้าแม่เมาะ เข้มืองแม่เมาะ การไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทย

เอกสารอ้างอิง

- ธีระพงษ์ นามโท. 2543. การผลิตซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 จากเถ้าลอยของถ่านหิน
ลิกไนต์ วิทยานิพนธ์ปริญญาโท กรุงเทพฯ: มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.
- M. Chareonpanich, etc. 2004. Synthesis of ZSM-5 zeolite from lignite fly ash
and rice husk ash. **Fuel Processing Technology**.
- Xu W.-C. and A. Tomita. 1989. Effect of metal oxide on the secondary
reactions of volatiles from coal. **Fuel**. 69 : 673-676
- David, R. Lide. 1992. **Handbook of Chemistry and Physics**. Special student
edition.: CRC Press.
- Jacobson, C.A. **Encyclopedia of Chemical Reactions**. 1,2,3,4, New York:
Reinhold Publishing Corporation.
- Smith, R.M. and A.E. Martell. 1976. **Critical Stability Constants**. 4. New
York.: Inorganic Complexes. Plenum.