

การสังเคราะห์แคลเซียมไฮดรอกไซด์พื้นที่ผิวสูง
จากเปลือกไข่ด้วยวิธีการแม่แบบ

SYNTHESIS OF CALCIUM HYDROXIDE WITH HIGH SURFACE AREA
FROM EGGSHELL WASTE VIA TEMPLATE METHOD

ทีปกร พรไชย และอภิพงษ์ พุฒคำ*

Teepakorn Pornchai, and Apipong Putkham*

Faculty of Environment and Resource Studies, Mahasarakham University

*corresponding author e-mail: apipong.p@msu.ac.th

บทคัดย่อ

ในงานวิจัยนี้เป็นการสังเคราะห์แคลเซียมไฮดรอกไซด์ด้วยวิธีแม่แบบจากเศษเปลือกไข่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรม โดยศึกษาอิทธิพลของการใช้เอทานอล ไอโซโพรพานอล บิวทานอล และเพนทานอล เป็นแม่แบบในการสังเคราะห์และศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิการสังเคราะห์ต่อสมบัติของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่ผลิตได้ ผลการศึกษาลักษณะพื้นที่ผิวของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ด้วยวิธีการดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่ -195 องศาเซลเซียส พบว่าเส้นผ่านศูนย์กลางเชิงจลนศาสตร์ของแอลกอฮอล์ที่ใช้เป็นสารแม่แบบเป็นปัจจัยหลักในการเพิ่มพื้นที่ของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ โดยเมื่อสังเคราะห์ด้วยไอโซโพรพานอลที่อุณหภูมิห้องทำให้ได้แคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่มีขนาดรูพรุนในระดับกลาง และมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงที่สุดคือ 47.96 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งสูงกว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของแคลเซียมไฮดรอกไซด์จากการสังเคราะห์ทั่วไป นอกจากนี้ยังพบว่า การสังเคราะห์แคลเซียมไฮดรอกไซด์โดยใช้แอลกอฮอล์เป็นแม่แบบและการกระตุ้นที่อุณหภูมิสูงส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะลดลง ดังนั้นอุณหภูมิการสังเคราะห์จึงเป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่ควบคุมการเกิดพื้นที่ผิวของแคลเซียมไฮดรอกไซด์

คำสำคัญ: แคลเซียมไฮดรอกไซด์ พื้นที่ผิวจำเพาะ เปลือกไข่ การสังเคราะห์แม่แบบ

Abstract

In this study, a template synthesis was employed for preparing calcium hydroxide from industrial eggshell waste. Both effect of template chemicals e.g. ethanol, isopropanol, butanol and pentanol, and synthesis temperatures on properties of calcium hydroxide were systematically investigated. The results from N₂ adsorption onto synthesized calcium hydroxide at -195 °C indicated that kinematic diameter of template alcohols played an important roles on specific surface area of synthesized calcium hydroxide. Synthesis of calcium hydroxide at room temperature using isopropanol as template exhibited high specific surface area of 47.96 m²/g, which was higher than conventional synthesized calcium hydroxide. In addition, synthesizing of

calcium hydroxide and further activation at high temperature led to decrease of specific surface area of calcium hydroxide.

Keywords: calcium hydroxide, specific surface area, eggshell, template synthesis

บทนำ

แคลเซียมไฮดรอกไซด์ (Calcium hydroxide, $\text{Ca}(\text{OH})_2$) ใช้เป็นสารตัวเติม (filler) และเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดหนึ่งที่นิยมใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น อุตสาหกรรมไบโอดีเซล อุตสาหกรรมพลาสติก อุตสาหกรรมกระดาษ เป็นต้น (Putkham & Putkham, 2014) จากรายงานการวิจัยยังพบว่ามีกรนำแคลเซียมไฮดรอกไซด์ไปประยุกต์ใช้ทั้งในงานการจับเก็บก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (carbon dioxide capture) เพื่อลดปัญหาภาวะเรือนกระจก ใช้ในกระบวนการกักเก็บพลังงานด้วยกระบวนการเคมีเชิงความร้อน (thermochemical energy storage) รวมถึงใช้เป็นสารทำลายเพื่อซ่อมบำรุงโบราณสถานและโบราณวัตถุด้วย (Rodriguez-Navarro et al., 2016) วัตถุประสงค์ในการผลิตแคลเซียมไฮดรอกไซด์โดยทั่วไปได้จากแหล่งแคลเซียมคาร์บอเนตธรรมชาติ เช่น หินปูน และโดโลไมต์ เป็นต้น ซึ่งในวัตถุประสงค์เหล่านี้มีแคลเซียมคาร์บอเนต (Calcium carbonate, CaCO_3) เป็นองค์ประกอบหลัก กระบวนการผลิตโดยทั่วไปจะนำวัตถุดิบมาเผาที่อุณหภูมิที่สูงกว่า 700 องศาเซลเซียส เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาแคลซิเนชัน (calcination) เพื่อเปลี่ยนรูปแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นแคลเซียมออกไซด์ แล้วจึงนำมาทำปฏิกิริยากับน้ำเพื่อให้ได้แคลเซียมไฮดรอกไซด์ แต่จากสมบัติความเป็นเบสของแคลเซียม-ออกไซด์เมื่อทำปฏิกิริยากับน้ำจะทำให้เกิดปฏิกิริยาที่รุนแรงและรวดเร็ว ดังนั้นอนุภาคของแคลเซียม-ไฮดรอกไซด์ที่ผลิตได้จากกระบวนการข้างต้นมีพื้นที่ผิวจำเพาะน้อยกว่า $7.0 \text{ m}^2/\text{g}$ ส่งผลให้สมบัติในการเร่งปฏิกิริยาเมื่อนำไปใช้งานไม่ดี ปัจจุบันจึงมีรายงานการวิจัยในการสังเคราะห์แคลเซียมไฮดรอกไซด์เพื่อให้มีสมบัติของพื้นที่ผิวจำเพาะสูงขึ้นโดยใช้สารหลายชนิดร่วมทำปฏิกิริยา เช่น เอทิลแอลกอฮอล์ (ethyl alcohol) โพลีเอทิลีนไกลคอล (Polyethylene glycol, PEG) ไดเอทิลีนไกลคอล (Di-ethylene glycon, DEG) และซีตริลไตรเมทิลแอมโมเนียมโบรไมด์ (Cetyltrimethyl ammonium bromine, CTAB) เป็นต้น โดยจะนำสารเหล่านี้มารีฟลักซ์โดยตรงกับกับแคลเซียมออกไซด์ หรืออาจผสมกับสารอื่น เช่น น้ำ ก่อนนำไปทำปฏิกิริยากับแคลเซียมออกไซด์ สารเหล่านี้จะทำหน้าที่เป็นแม่แบบ (template) ช่วยควบคุมโครงสร้างของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ โดยการลดความเร็วของการทำปฏิกิริยาระหว่างแคลเซียมออกไซด์กับน้ำ ทำให้เกิดการก่อตัวของอนุภาคแคลเซียมไฮดรอกไซด์อย่างเป็นลำดับขั้น (hierarchical process) ขึ้นรอบ ๆ สารแม่แบบ ทำให้เกิดโครงสร้างที่มีรูพรุน โดยมีสารแม่แบบเป็นเกสต์โมเลกุล (guest molecule) ในรูพรุน กระบวนการนี้ส่งผลให้ได้ผลิตภัณฑ์แคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงขึ้น (Darroudi et al., 2016) จากที่กล่าวมาข้างต้นจะพบว่าวัตถุประสงค์ทางธรรมชาติที่ใช้ในการผลิตแคลเซียมไฮดรอกไซด์เป็นแหล่งทรัพยากรธรรมชาติที่หมดสิ้น ดังนั้นการหาแหล่งวัตถุดิบทดแทนอื่น ๆ เช่น เปลือกไข่ เปลือกหอย หรือกระดูกปลา รวมถึงการทดลองหาวิธีการสังเคราะห์แคลเซียมไฮดรอกไซด์ด้วยวิธีที่เป็นมิตรต่อสิ่งแวดล้อมและเพื่อให้มีพื้นที่ผิวจำเพาะเหมาะสมต่อการใช้งานในอุตสาหกรรมถือเป็นประเด็นที่กำลังได้รับความสนใจในปัจจุบัน ในการวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์ในการนำเปลือกไข่เหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมมาสังเคราะห์เป็นแคลเซียมไฮดรอกไซด์ เนื่องจากเปลือกไข่เหลือทิ้งจากบางโรงงานอุตสาหกรรมเกิดขึ้นกว่า 660 ตัน/ปี ซึ่งต้องนำไปกำจัดด้วยการฝังกลบ การฝังกลบนอกจากจะก่อให้เกิดปัญหาด้านสิ่งแวดล้อมแล้ว ยังอาจก่อให้เกิดความขัดแย้ง

ระหว่างโรงงานกับชุมชนรอบโรงงานอุตสาหกรรมอีกด้วย ในส่วนโครงสร้างของเปลือกไข่มีแคลเซียมคาร์บอเนตเป็นองค์ประกอบหลัก ซึ่งจากการวิจัย Pornchai et al. (2016) และ Ladhan et al. (2017) พบว่าการนำเปลือกไข่เหลือทิ้งไปให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 800 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมงทำให้ได้แคลเซียมออกไซด์ที่มีความบริสุทธิ์กว่าร้อยละ 98 ในการวิจัยนี้จึงได้นำแคลเซียมออกไซด์ที่ผลิตได้จากกระบวนการข้างต้นไปสังเคราะห์ให้ได้แคลเซียมไฮดรอกไซด์โดยใช้แอลกอฮอล์เป็นสารแม่แบบ โดยมีวัตถุประสงค์ในการศึกษาอิทธิพลของชนิดแอลกอฮอล์และอุณหภูมิการสังเคราะห์ต่อสมบัติของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่ผลิตได้

วิธีดำเนินการวิจัย

1. สารเคมี

สารเคมีที่ใช้ในงานวิจัยนี้เป็นสารเคมีทางการค้า เอทานอล (Absolute ethanol, C₂H₅OH) ไอโซโพรพานอล (Absolute Iso-propanol, C₂H₆O) จากบริษัท Merck และ 1-บิวทานอล 99.4% (1-Butanol, C₄H₁₀O) และ 1-เพนทานอล ≥99% (1-Pentanol, C₅H₁₂O) จากบริษัท Fisher Chemical

2. เปลือกไข่และการเตรียมแคลเซียมออกไซด์จากเปลือกไข่

เปลือกไข่เหลือทิ้งได้จากโรงฟักในเครือบริษัท ซีพีเอฟ (ประเทศไทย) จำกัด (มหาชน) นำเปลือกไข่เหลือทิ้งมาล้างทำความสะอาดแล้วแยกเยื่อและสิ่งสกปรกออกจากเศษเปลือกไข่แล้วนำไปตากแดดจนแห้ง ก่อนนำไปเป็นวัตถุดิบในการเตรียมแคลเซียมออกไซด์ การเตรียมแคลเซียมออกไซด์จากเปลือกไข่ทำตามวิธีของ Pornchai et al. (2016) และ Ladhan et al. (2017) มีวิธีการโดยย่อ ดังนี้คือ นำเปลือกไข่ที่ผ่านการทำความสะอาดแล้วไปบดให้มีขนาดไม่น้อยกว่า 420 ไมโครเมตร (40 mesh) ด้วยเครื่องปั่นยี่ห้อ Panasonic รุ่น MX-AC 400 นำไปแคลไซต์ที่อุณหภูมิ 800 °C ระยะเวลา 1 ชั่วโมง เก็บในโถดูดความชื้นสุญญากาศ ก่อนจะนำไปใช้ในขั้นตอนต่อไป

3. การศึกษาอิทธิพลของชนิดแอลกอฮอล์ต่อสมบัติของแคลเซียมไฮดรอกไซด์

ขั้นตอนนี้เป็นการเตรียมแคลเซียมออกไซด์ให้อยู่ในรูปแคลเซียมไฮดรอกไซด์ โดยใช้ชนิดแอลกอฮอล์ต่าง ๆ ดังนี้ คือ เอทานอล ไอโซโพรพานอล บิวทานอลและ เพนทานอล ทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิห้อง โดยมีขั้นตอนดังนี้ คือนำชนิดแอลกอฮอล์ที่ต้องการศึกษาปริมาตร 2.9 มิลลิลิตรผสมกับน้ำกลั่นปริมาตร 1.43 มิลลิลิตร นำมาควนผสมเป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นเติมแคลเซียมออกไซด์ลงไป 2.5 กรัม ที่อุณหภูมิห้องควนผสมต่อเป็นระยะเวลา 4 ชั่วโมง แล้วจึงนำตัวอย่างใส่ในหลอดตัวอย่าง หลอดละ 2 กรัม และเติมชนิดแอลกอฮอล์ที่ต้องการศึกษาลงไปหลอดละ 10 มิลลิลิตร จากนั้นนำเข้าเครื่องล้างความถี่สูง (Ultrasonic cleaner) ยี่ห้อ Kunos รุ่น HP Series 53 kHz ที่ความถี่สูงสุดเป็นเวลา 15 นาที แล้วนำไปปั่นเหวี่ยงด้วยเครื่องหมุนเหวี่ยง (Centrifuge) ยี่ห้อ Centurion Scientific รุ่น K2080 ด้วยความเร็ว 4,700 รอบต่อนาที เป็นเวลา 30 นาที แล้วจึงนำส่วนที่เป็นตะกอนตัวอย่างไปอบลมร้อนที่ 80 °C ระยะเวลา 12 ชั่วโมง นำตัวอย่างไปเก็บไว้ในโถดูดความชื้นแบบสุญญากาศเพื่อวิเคราะห์สมบัติต่อไป

4. การศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิการสังเคราะห์ต่อสมบัติของแคลเซียมไฮดรอกไซด์

ขั้นตอนนี้จะเลือกแอลกอฮอล์ที่ใช้ในการสังเคราะห์แล้วได้แคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่มีพื้นที่ผิวสูง มาใช้ศึกษาต่อ โดยขั้นตอนการสังเคราะห์จะเหมือนกับหัวข้อ 3 แต่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเปลี่ยนเป็นดังนี้ คือ อุณหภูมิห้อง 40, 60 และ 80 °C ตามลำดับ

5. เครื่องมือและการวิเคราะห์สมบัติของแคลเซียมไฮดรอกไซด์

การศึกษาสมบัติทางกายภาพ ได้แก่ ศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area) ปริมาตรและขนาดรูพรุน (pore volume and size) โดยการดูดซับก๊าซไนโตรเจน (N_2) ที่ $-195\text{ }^{\circ}\text{C}$ ด้วยเครื่อง Surface area and porosity analyzer (BET) รุ่น TriStar II 3020 สมบัติการสลายตัวทางความร้อน (Thermo gravimetric analysis, TGA) วิเคราะห์ด้วย เครื่อง TA Instruments รุ่น TA SDTQ600 ส่วนการศึกษาสมบัติทางเคมี ได้แก่ วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวอย่างจากการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (Powder x-ray diffraction) ใช้เครื่อง Phillips รุ่น PW 3040/60 X'PERT PRO

ผลการวิจัย

1. อิทธิพลของชนิดแอลกอฮอล์ต่อสมบัติของแคลเซียมไฮดรอกไซด์

การใช้แอลกอฮอล์ชนิดต่าง ๆ เป็นแม่แบบในการสังเคราะห์แคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่อุณหภูมิห้อง พบว่าแคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากการใช้เอทานอลไอโซโพรพานอล บิวทานอล และเพนทานอล มีพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 39.38, 47.96, 44.21 และ 35.71 m^2/g ตามลำดับ โดยพื้นที่ผิวจำเพาะของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ไอโซโพรพานอลมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงชันคิดเป็น 23.98, 14.96 และ 7.73 เท่าของพื้นที่ผิวจำเพาะเปลือกไข่ แคลเซียมออกไซด์และแคลเซียมไฮดรอกไซด์ทางการค้าตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับพื้นที่ผิวของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่ได้จากการศึกษานี้พบว่า มีค่าสูงกว่าแคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่ได้จากการรีฟลักซ์โดยตรงกับน้ำ (20.00 m^2/g) และรีฟลักซ์โดยตรงกับเมทานอล (19.00 m^2/g) เพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในการผลิตไบโอดีเซล (Liu et al., 2008; Shin et al., 2009) ขณะที่ปริมาตรรูพรุนรวม (total pore volume) ของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ก็มีแนวโน้มเช่นเดียวกับพื้นที่ผิวจำเพาะ โดยเมื่อใช้ไอโซโพรพานอลเป็นแม่แบบจะให้ค่าปริมาตรรูพรุนรวมสูงที่สุดคือ 0.196 cm^3/g ดังตารางที่ 1 (Table 1)

Table 1 Surface property of calcium hydroxide synthesized from different alcoholic templates at room temperature

Sample	Template chemicals	Kinetic diameter (\AA) ¹	BET (m^2/g)	Total pore volume (cm^3/g)	Pore size (\AA)
² Eggshell	-	-	2.0 \pm 0.04	0.006	119
² Commercial CaO	-	-	3.2 \pm 0.02	-	-
³ Commercial Ca(OH) ₂	-	-	6.2	0.019	130
⁴ Calcium Hydroxide	DEG	-	47.6	-	-
⁴ Calcium Hydroxide	Water	2.7	20	-	-
⁵ Calcium Hydroxide	Methanol	3.8	19	-	-
This study					
1	Ethanol	4.3	39.38 \pm 0.46	0.145	148
2	Isopropanol	4.7	47.96 \pm 0.32	0.196	163
3	Butanol	5.0	44.21 \pm 0.15	0.184	166
4	Pentanol	5.1	35.71 \pm 0.28	0.153	171

Remark ¹ Van der Perre et al. (2014), ² Pornchai et al. (2016), ³ Watcharathamrongkul et al. (2010), ⁴ Shin et al. (2009), ⁵ Liu et al. (2009)

เมื่อพิจารณาขนาดรูพรุน (pore size) พบว่าแคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ได้จากการใช้เอทานอล ไอโซโพรพานอล บิวทานอล และเพนทานอล มีขนาดเฉลี่ยของรูพรุนคือ 148.07, 163.59 166.56 และ 171.85 Å ตามลำดับ ผลการวิเคราะห์การกระจายตัวของรูพรุนของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยแอลกอฮอล์ต่างชนิดแสดงดังภาพที่ 1 (Figure 1) พบว่ามีการกระจายตัวของขนาดรูพรุนค่อนข้างกว้าง โดยมีช่วงขนาดรูพรุนตั้งแต่ 14-1, 500 Å หากพิจารณาจากขนาดเฉลี่ยของรูพรุนพบว่าแคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่ได้จากการสังเคราะห์จากแอลกอฮอล์ทั้งสี่ชนิด จัดเป็นวัสดุที่มีรูพรุนระดับกลาง (mesoporous materials) ตามการจัดจำแนกของ International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)

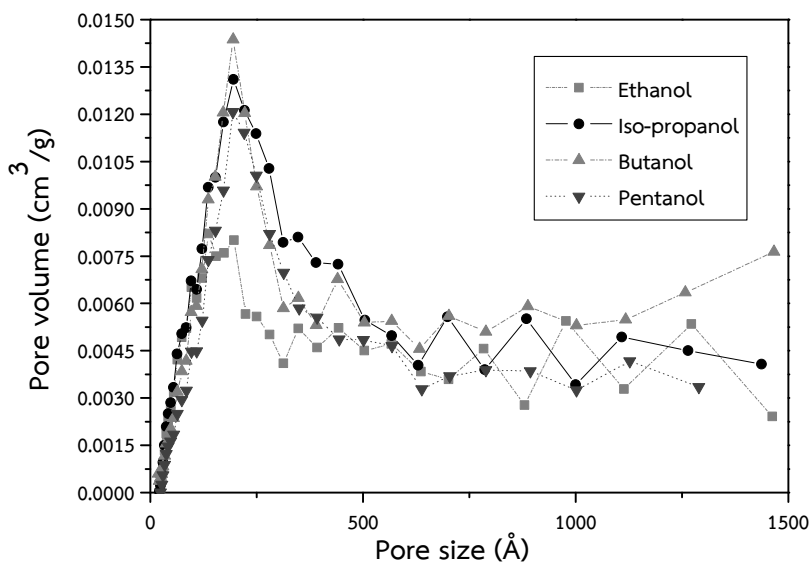


Figure 1 Pore size distribution of calcium hydroxide synthesized from different alcoholic templates at room temperature

3.2 อิทธิพลของอุณหภูมิการสังเคราะห์ต่อสมบัติของแคลเซียมไฮดรอกไซด์

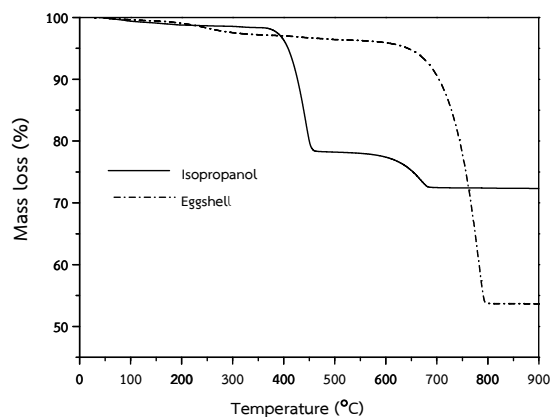
จากการศึกษาอิทธิพลของชนิดแอลกอฮอล์ต่อสมบัติของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ พบว่าแคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่สังเคราะห์โดยใช้ไอโซโพรพานอลนั้นมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงที่สุดในกลุ่มของแอลกอฮอล์ที่ศึกษา จึงนำมาสู่การศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิการสังเคราะห์ต่อสมบัติของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ โดยมีสภาวะการให้ความร้อนที่ อุณหภูมิห้อง 40, 60 และ 80 °C จากนั้นนำแคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิห้องไปทำการกระตุ้นด้วยความร้อนที่ 400 และ 650 °C เพื่อให้แอลกอฮอล์ที่เป็นเกสต์โมเลกุล (guest molecule) ในรูพรุนของแคลเซียมไฮดรอกไซด์สลายตัวเกิด ความพรุนเพิ่มขึ้น ได้ผลการศึกษาดังตารางที่ 2 (Table 2) ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวพบว่าเมื่อเพิ่ม อุณหภูมิในการสังเคราะห์แคลเซียมไฮดรอกไซด์จากอุณหภูมิห้องจนถึง 80 °C มีผลทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะ และปริมาตรรูพรุนของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ลดลง โดยพื้นที่ผิวจำเพาะลดลงคิดเป็นร้อยละ 8.06-35.36 เมื่อนำแคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิห้องไปกระตุ้นด้วยความร้อนที่ 400 และ 650 °C พบว่าพื้นที่ผิวลดลงจาก 47.96 เป็น 19.50 และ 16.80 m²/g ตามลำดับ

Table 2 Surface property of calcium hydroxide synthesized at different temperatures and using isopropanol as template

Synthesis temperature (°C)	BET (m ² /g)	Total pore volume (cm ³ /g)	Pore Size (Å)	Micropore volume (cm ³ /g)
Room Temperature	47.96 ±0.32	0.196	163	N/A
40	37.81 ±0.17	0.168	178	N/A
60	44.09 ±0.32	0.150	136	0.000328
80	31.00 ±0.32	0.142	183	N/A
400*	19.59 ±0.32	0.095	194	0.000920
650*	16.85 ±0.32	0.086	205	0.000226

Remark * The samples were synthesized at room temperature

เมื่อพิจารณาผลการวิเคราะห์การสลายตัวด้วยความร้อนพบว่าตัวอย่างเปลือกไข่เกิดการสลายตัว 2 ช่วง คือช่วงที่หนึ่งสูญเสียมวลไปประมาณร้อยละ 5 ของน้ำหนัก ที่ช่วงอุณหภูมิประมาณ 100-650 °C ทั้งนี้เกิดจากการระเหยของน้ำและการสลายตัวของสารอินทรีย์ที่เป็นองค์ประกอบในเปลือกไข่ ช่วงที่สองสูญเสียมวลไปประมาณร้อยละ 40 ของน้ำหนัก ที่ช่วงอุณหภูมิประมาณ 650-800 °C เกิดการสลายตัวของคาร์บอนในเปลือกไข่ (Pomchai et al., 2016) ในส่วนตัวอย่างแคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยไอโซโพรพานอล พบว่าเกิดการสลายตัวด้วยความร้อนอยู่ทั้งหมด 3 ช่วง โดยการสลายตัวเนื่องจากความร้อนในช่วงแรกร้อยละ 3 ของน้ำหนัก ที่อุณหภูมิประมาณ 100 °C เนื่องจากเกิดการสูญเสียความชื้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิขึ้นไปจนถึง 400 °C มีการสูญเสียมวลเนื่องจากความร้อนไปกว่าร้อยละ 25 ทั้งนี้เนื่องจากกลุ่มแอลกอฮอล์ที่อยู่ในโครงสร้างจะสลายตัวทำให้อนุภาคที่เรียงเป็นลำดับชั้นของแคลเซียมออกไซด์ยุบตัวลงส่งผลทำให้พื้นที่ผิวลดลงด้วย และเมื่อให้ความร้อนถึง 650 °C พบว่า มีการสูญเสียมวลเนื่องจากความร้อนไปกว่าร้อยละ 15 เนื่องจากแคลเซียมไฮดรอกไซด์สูญเสียน้ำกลายเป็นแคลเซียมคาร์บอเนต (Rodriguez-Navarro et al., 2016) ภาพที่ 2 (Figure 2)

**Figure 2** TGA thermogram of eggshell and calcium hydroxide synthesized at room temperature by using isopropanol as a template

ผลการวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ด้วยเครื่อง X-ray Diffraction ของตัวอย่างแคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ด้วยไอโซโพรพานอลในสภาวะอุณหภูมิต่าง ๆ กัน พบว่าแคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิห้องและหลังจากผ่านการกระตุ้นที่ 400 °C มีโครงสร้างผลึกเป็นแคลไซต์ของสารประกอบแคลเซียมไฮดรอกไซด์ เมื่อเทียบกับมาตรฐาน JCPDS (Lesbani et al., 2013) โดยมีพีคของแคลเซียมไฮดรอกไซด์เกิดที่ตำแหน่ง 28.7°, 34.1°, 47.1° และ 50.8° เหมือนกันทั้ง 2 ตัวอย่าง ในส่วนของแคลเซียมไฮดรอกไซด์หลังจากผ่านการกระตุ้นที่ 650 °C มีโครงสร้างผลึกเป็นแคลไซต์ของสารประกอบแคลเซียมไฮดรอกไซด์และสารประกอบแคลเซียม-ออกไซด์โดยมีพีคเกิดที่ตำแหน่ง 28.7°, 32.2°, 34.1°, 37.4°, 47.1° และ 50.8° เมื่อให้ความร้อนต่อจนถึง 800 °C พบว่ามีโครงสร้างผลึกเป็นแคลไซต์ของแคลเซียมออกไซด์โดยมีพีคเกิดที่ตำแหน่ง 29.4°, 32.2°, 37.3°, 53.9°, 64.1° และ 67.3° ซึ่งสอดคล้องกับรายงานของ Zhu et al. (2016) และ Kong et al. (2016) ภาพที่ 3 (Figure 3)

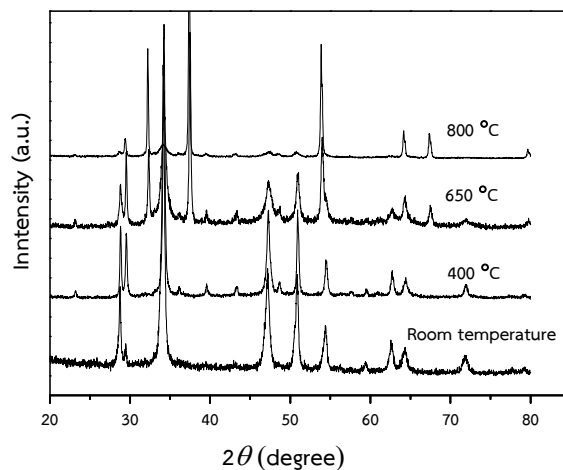


Figure 3 X-ray diffractograms of calcium hydroxide synthesized at room temperature and activated at 400, 650 and 800 °C

อภิปรายผล

จากผลการศึกษาอิทธิพลของชนิดแอลกอฮอล์ต่อสมบัติของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ และการศึกษาของ Shin et al. (2009) และ Liu et al. (2009) จะเห็นได้ว่าเมื่อใช้น้ำ เมทานอล เอทานอล และไอโซโพรพานอลเป็นสารแม่แบบในการสังเคราะห์ทำให้ได้แคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่มีพื้นที่ผิวเพิ่มมากขึ้นตามเส้นผ่านศูนย์กลางเชิงจลนศาสตร์ของสารแม่แบบที่ใหญ่ขึ้น (kinetic diameter) อย่างไรก็ตามเมื่อใช้บิวทานอล และเพนทานอลที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางเชิงจลนศาสตร์ใหญ่กว่าไอโซโพรพานอล ส่งผลทำให้แคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ได้มีพื้นที่ผิวจำเพาะลดลง ทั้งนี้เนื่องจากเส้นผ่านศูนย์กลางเชิงจลนศาสตร์ที่มีขนาดใหญ่ส่งผลให้การเข้าไปเป็นแม่แบบเพื่อลดความเร็วของการเกิดปฏิกิริยาระหว่างน้ำกับแคลเซียมออกไซด์เป็นไปได้ช้าโครงสร้างลำดับชั้นจึงเกิดได้ไม่ดี (Van der Perre et al., 2014) ในส่วนของขนาดเฉลี่ยของรูพรุนแคลเซียมไฮดรอกไซด์ก็มีแนวโน้มใหญ่ขึ้นตามขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางเชิงจลนศาสตร์ใหญ่ขึ้น เนื่องจากในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาระหว่างน้ำกับแคลเซียมออกไซด์นั้น แอลกอฮอล์ที่ใช้เป็นแม่แบบจะเข้าไปเป็นอยู่ตามรูพรุนของโครงสร้างแคลเซียมไฮดรอกไซด์

ด้วยในรูปของโฮสต์-เกสต์ (Host-guest system) ดังนั้นรูพรุนจึงมีขนาดใหญ่ขึ้นตามชนิดของแอลกอฮอล์ ในรูพรุน (Kawashima et al., 2009) จากการศึกษาของ Shin et al. (2009) พบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะของ แคลเซียม-ไฮดรอกไซด์ที่ใช้ไดเอทิลีนไกลคอลเป็นแม่แบบมีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ $47.6 \text{ m}^2/\text{g}$ ซึ่งใกล้เคียงกับค่าพื้นที่ผิวจำเพาะของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ไอโซโพรพานอลเป็นแม่แบบในการศึกษาครั้งนี้ แต่เนื่องจากไดเอทิลีนไกลคอลมีความหนืดสูง มีผลทำให้การล้างสารแม่แบบส่วนเกินออกจากผลิตภัณฑ์ทำได้ค่อนข้างยากและอาจส่งผลให้เหลือค้างเป็นสารปนเปื้อนในผลิตภัณฑ์ได้ หากเปรียบเทียบในเชิงราคาแล้วการใช้ไอโซโพรพานอลเป็นแม่แบบจะทำให้มีต้นทุนในการผลิตต่ำกว่าการผลิตด้วยไดเอทิลีน-ไกลคอล ซึ่งมีราคาสูงกว่ามาก

Table 3 Selected peaks from X-ray diffractograms of calcium hydroxide synthesized at different temperatures

Samples	2θ	References
Sample - Room temperature	28.7° 34.1° 47.1° 50.8°	this study
Sample – 400 (°C)	28.7° 34.1° 47.1° 50.8°	this study
Sample – 650 (°C)	28.7° 34.1° 37.4 °47.1° 50.8°	this study
Sample – 800 (°C)	32.2° 37.3° 53.9° 64.1° 67.3°	this study
CaO	32.4° 37.6° 54.2° 64.6° 67.8°	Zhu et al. (2016)
CaO	32.2° 37.4° 53.9° 64.2° 67.4°	Kong et al. (2016)
JCPDS data $\text{Ca}(\text{OH})_2$	28.6° 34.1° 47.1° 50.8°	Lesbani et al.(2013)

ในส่วนของการศึกษาอิทธิพลของอุณหภูมิการสังเคราะห์ต่อสมบัติของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ พบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการสังเคราะห์สูงขึ้นส่งผลทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะลดลง ทั้งนี้เนื่องจากอุณหภูมิที่สูงขึ้นมีผลทำให้แอลกอฮอล์เป็นไอระเหยได้เร็วขึ้นทำให้แอลกอฮอล์ที่จะเข้าไปเป็นแม่แบบเพื่อทำ แคลเซียมไฮดรอกไซด์เกิดโครงสร้างลำดับชั้นลดลง ดังนั้นพื้นที่ผิวจำเพาะของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ จึงลดลงด้วย อย่างไรก็ตามเมื่อกระตุ้นด้วยความร้อนสูง แม้ว่าจะทำให้แอลกอฮอล์ซึ่งเป็นแก๊สโมเลกุล ออกจากรูพรุนของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ยังส่งผลให้เกิดการยุบตัวของรูพรุนแคลเซียมไฮดรอกไซด์ด้วย จึงมีผลทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนรวมลดลง (Yoosuk et al., 2010)

สรุปผลการวิจัย

งานวิจัยนี้ได้ทำการสังเคราะห์แคลเซียมไฮดรอกไซด์จากเปลือกไข่เหลือทิ้งอุตสาหกรรม โดยใช้แอลกอฮอล์ชนิดต่าง ๆ เป็นแม่แบบเพื่อให้เกิดการควบคุมโครงสร้างทำให้มีพื้นที่ผิวสูงขึ้น ผลการศึกษาพบว่าพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของแคลเซียมไฮดรอกไซด์มีแนวโน้มเพิ่มสูงขึ้นตามเส้นผ่านศูนย์กลางเชิงจลนศาสตร์ของสารแม่แบบที่สูงขึ้น เมื่อใช้ไอโซโพรพานอลที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางเชิงจลนศาสตร์ 4.7 \AA ทำให้ได้พื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาตรรูพรุนของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ สูงที่สุด อย่างไรก็ตามเมื่อใช้แอลกอฮอล์ที่มีเส้นผ่านศูนย์กลางเชิงจลนศาสตร์สูงกว่า 4.7 \AA มีผลทำให้พื้นที่ผิวลดลงมาก ในส่วนอิทธิพลของอุณหภูมิต่อการสังเคราะห์แคลเซียมไฮดรอกไซด์พบว่าเมื่อเพิ่ม อุณหภูมิสูงขึ้นมีผลทำให้ได้พื้นที่ผิวจำเพาะของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่สังเคราะห์ได้ต่ำลง นอกจากนี้ในงานวิจัยยังได้นำเสนอสมภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์แคลเซียมไฮดรอกไซด์จากเปลือกไข่เหลือทิ้ง

อุตสาหกรรมซึ่งพบว่ามีความพิเศษที่ผิวจำเพาะสูงกว่าวิธีการสังเคราะห์โดยทั่วไป เหมาะที่จะนำไปใช้ในการทดลองเพื่อประยุกต์ใช้ในกระบวนการอุตสาหกรรมต่อไป

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณสาขาเทคโนโลยีสิ่งแวดล้อมและหน่วยวิจัยด้านสิ่งแวดล้อมและพลังงานที่ยั่งยืน คณะสิ่งแวดล้อมและทรัพยากรศาสตร์ มหาวิทยาลัยมหาสารคาม โครงการพัฒนานักวิจัยและงานวิจัยเพื่ออุตสาหกรรม สำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัยและบริษัทซีพีเอฟ (ประเทศไทย) จำกัด (มหาชน) ที่ให้ทุนสนับสนุนการวิจัย

เอกสารอ้างอิง

- Darroudi M, Bagherpour M, Hosseini HA. et al. Biopolymer-assisted green synthesis and characterization of calcium hydroxide nanoparticles, *Ceramics International*. 2016; 42(3): 3816-3819.
- Kawashima A, Matsubara K, Honda K. Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production, *Bioresource Technology*. 2009; 100(2): 696-700.
- Kong L, Liu M, Diao Z. et al. Coupling template nanocasting and self-activation for fabrication of nanoporous carbon, *Scientific Reports*. 2016; 6, 1-9.
- Ladhan S, Putkham AI, Chaiyachet Y. et al. Synthesis of High Surface Area of CaO from Industrial Eggshell Waste via Chemical Processes, *Journal of Science and Technology Mahasarakham University: Special Issue Mahasarakham Research Conference*. 2017; 13: 206-213.
- Lesbani A, Tamba P, Mohadi R. et al. Preparation of calcium oxide from *Achatina fulica* as catalyst for production of biosiesel from waste cooking oil, *Indonesian Journal of Chemistry*. 2013; 13(2): 176-180.
- Liu X, Piao X, Wang Y. et al. Calcium methoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel with methanol, *Fuel*. 2008; 87(7): 1076-1082.
- Pornchai T, Putkham AI, Putkham A. Effect of calcination time on physical and chemical properties of CaO-catalyst derived from industrial-eggshell wastes, *Journal of Science and Technology Mahasarakham University*. 2016; 35(6): 693-697.
- Putkham AI, Putkham A. Synthesis and characteristics of Calcium oxide as a catalyst in biodiesel production, *Naresuan University Journal: Science and Technology*. 2014; 22(3): 29-46.
- Rodriguez-Navarro C, Vettori I, Ruiz-Agudo E. Kinetics and Mechanism of Calcium Hydroxide Conversion into Calcium Alkoxides: Implications in Heritage Conservation Using Nanolimes, *Langmuir*. 2016; 32(20): 5183-5194.
- Shin HG, Kim H, Kim YN. et al. Preparation and characterization of high surface area calcium hydroxide sorbent for SO₂ removal, *Current Applied Physics*. 2009; 9(3): S276-S279.
- Van der Perre S, Van Assche T, Bozbiyik B. et al. Adsorptive Characterization of the ZIF-68 Metal-Organic Framework: A Complex Structure with Amphiphilic Properties, *Langmuir*. 2014; 30(28): 8416-8424.
- Watcharathamrongkul K, Jongsomjit B, Phisalaphong M. Calcium oxide based catalysts for ethanolysis of soybean oil, *Songklanakarin Journal of Science and Technology*. 2010; 32(6): 627-634.
- Yoosuk B, Udomsap P, Puttasawat B. et al. Modification of calcite by hydration–dehydration method for heterogeneous biodiesel production process: The effects of water on properties and activity., *Chemical Engineering Journal*. 2010; 162(1): 135-141.
- Zhu H, Wu Z, Chen Y. et al. Preparation of biodiesel catalyzed by solid super base of calcium oxide and its refining process, *Chinese Journal of Catalysis*. 2006; 27: 391-396.