

## บทที่ 2

### วารสารปริทัศน์

ถ่านหิน (coal) มีต้นกำเนิดมาจากซากพืชที่ทับถมกันเมื่อหลายสิบล้านปีมาแล้ว ต่อมา มีตะกอนดินทรายที่ทับถมและมีการเปลี่ยนแปลงของพื้นผิวโลกรวมทั้งได้รับความร้อนจากภายในโลก เป็นเวลานาน ทำให้ซากพืชที่ทับถมกันนี้แปรสภาพไปเป็นถ่านพีต (peat) ซึ่งเป็นลำดับเริ่มต้นของการเกิดถ่านหิน เมื่อเวลาผ่านไปอีกหลายสิบล้านปีถ่านพีตก็แปรสภาพไปเป็นถ่านหิน การทับถมจนเกิดเป็นถ่านหินจะอยู่ที่ความลึก 7,000 เมตร อุณหภูมิประมาณ 200 องศาเซลเซียส และความดันประมาณ  $1,500 \text{ kg/cm}^2$  ระดับของถ่านหินที่เกิดจะขึ้นอยู่กับความดันและอุณหภูมิของแหล่งกำเนิด

สำหรับถ่านหินในประเทศไทยส่วนใหญ่ที่พบจะเกิดในยุคเทอร์เชียรี (Tertiary Period) ที่มีช่วงอายุระหว่าง 1.8 ถึง 65 ล้านปีมาแล้ว และจัดเป็นถ่านหินประเภทคุณภาพต่ำสุดในบรรดาถ่านหินด้วยกัน ถ่านหินลิกไนต์ที่ขุดได้จากเหมืองแม่เมาะส่วนใหญ่จะมีส่วนผสมของกำมะถัน เถ้าถ่านหินและความชื้นค่อนข้างสูง ซึ่งจะมีอายุระหว่าง 2.5 ถึง 35 ล้านปีมาแล้ว

#### 2.1 ประเภทของถ่านหิน (กัญญา บุญเกียรติ, 2544; กองข้อมูลเชื้อเพลิงแข็ง , 2537)

1. แอนทราไซต์ (anthracite) เป็นถ่านหินที่มีลักษณะดำเป็นเงามัน มีความวาวสูง มีปริมาณคาร์บอน 86% ขึ้นไป มีปริมาณความชื้นต่ำ และมีค่าความร้อนสูง แต่จุดติดไฟยาก

2. บิทูมินัส (bituminous coals) เป็นถ่านหินเนื้อแน่น มีลักษณะแข็งและมักจะประกอบขึ้นด้วยชั้นถ่านหินสีดำสนิทที่มีลักษณะเป็นมันวาว มีปริมาณคาร์บอน 69-86% และมีความชื้น 1.5-7% ใช้เป็นถ่านหินเพื่อการถลุงโลหะได้

3. ซับบิทูมินัส (sub-bituminous) มีลักษณะ สีดำคล้ายขี้ผึ้ง มีปริมาณความชื้นประมาณ 10% เป็นเชื้อเพลิงที่มีคุณภาพสูงในการผลิตกระแสไฟฟ้า

4. ลิกไนต์ (lignite) เป็นถ่านหินที่มีเกรดต่ำสุด มีปริมาณออกซิเจนค่อนข้างสูงและมีปริมาณความชื้นสูงถึง 30-70% เป็นถ่านหินที่ใช้เป็นเชื้อเพลิง

สำหรับถ่านหินในประเทศไทยนั้นส่วนใหญ่เป็นถ่านหินประเภทลิกไนต์ สำหรับส่วนประกอบทางเคมีของถ่านหินลิกไนต์จะแตกต่างกันตามแหล่งต่างๆ แม้กระทั่งในแหล่งเดียวกันก็มีส่วนประกอบไม่เหมือนกัน โดยมีทฤษฎีการกำเนิดตามลำดับชั้นตอนดังนี้ (ฝ่ายประชานิเทศ, 2528)

ลำดับแรก บริเวณแหล่งที่มีการสะสมตัวของถ่านหินจะมีระดับต่ำกว่าบริเวณรอบข้าง อาจเกิดขึ้นโดยการยุบตัวลงหรือบริเวณรอบๆยกตัวสูงขึ้น ทั้งนี้เนื่องจากผิวโลกส่วนต่างๆ พยายามปรับตัวเข้าสู่สภาวะสมดุล บริเวณนี้ในเวลาต่อมาจะเกิดเป็นหนอง บึง แอ่งน้ำหรือที่ชื้นแฉะ รวมถึงริมแม่น้ำริมทะเล

ลำดับที่สอง บริเวณนี้มีสภาพแวดล้อมที่อำนวยให้พืชและสัตว์เกิดขึ้น และอาศัยอยู่หนาแน่น มีทั้งเกิดขึ้นล้มตายลงแล้วเกิดขึ้นใหม่ตายอีกหนติดต่อกันหรือเป็นช่วงๆ ซากต่างๆสะสมทับถมกันเป็นจำนวนมาก มีเป็นชั้นหนาบางตามปริมาณพืชและสิ่งมีชีวิต

ลำดับที่สาม ต่อมา เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงของผิวโลก ทำให้มีตะกอนดินมาทับถมซากพืชและสิ่งมีชีวิต รวมทั้งมีการเปลี่ยนแปลงสภาพสิ่งแวดล้อม เช่น ภาวะแห้งแล้ง น้ำท่วม การสึกกร่อนพังทลาย การเคลื่อนไหวของผิวโลก การแตกแยกของแผ่นดิน ฯลฯ ทำให้ซากต่างๆที่สะสมอยู่ได้รับแรงกดดัน และได้รับความร้อนจากภายในโลกส่งผลให้เกิดการเปลี่ยนแปลงทางเคมีและฟิสิกส์ต่างๆ ในบริเวณดังกล่าว ทำให้ซากเหล่านี้แปรสภาพไป

ลำดับที่สี่ อิทธิพลจากทั้งแรงกดดันและความร้อนภายในโลกเป็นเวลานาน ทำให้ซากพืชและสิ่งมีชีวิตถูกอัดตัวกลายเป็นถ่านหิน ซึ่งมีคุณลักษณะแตกต่างกันในแต่ละแห่ง ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับชนิดของพืชพันธุ์ไม้ การเปลี่ยนแปลงทางกายภาพของเนื้อไม้ รวมทั้งการทับถมในระยะแรกเริ่มไปจนถึงการแปรเปลี่ยนจากอิทธิพลในอดีต จนกระทั่งมาเป็นเนื้อถ่านหินในระยะต่อมา

ลำดับที่ห้า ต่อมามีการสึกกร่อนพังทลายตอนบนของชั้นดิน-หิน ตอนบนของชั้นถ่านหิน ทำให้มองเห็นชั้นถ่านได้ชัดขึ้น กระบวนการทั้งหมดดังกล่าว หากเกิดขึ้นหลายครั้งหลายหนก็ทำให้ได้ถ่านหินหลายชั้นขึ้น และหากมีการสะสมตัวของชั้นถ่านหินยิ่งนานมากจะได้ถ่านหินที่มีคุณภาพสูงขึ้นมากเท่านั้น

ถ่านหินลิกไนต์ที่ขุดได้จากเหมืองแม่เมาะ จังหวัดลำปาง ส่วนใหญ่จะมีส่วนผสมของกำมะถัน เถ้าและความชื้นค่อนข้างสูง และมีอายุระหว่าง 2.5 ถึง 35 ล้านปีมาแล้ว ถ่านหินลิกไนต์มีสีดำหรือสีน้ำตาล มักแสดงลักษณะของเนื้อไม้ให้เห็น มีความชื้นสูง เปราะแตกร่วนได้ง่ายและลุกไหม้ได้ง่ายมากเมื่อทิ้งไว้ในอากาศ นอกจากนี้เมื่อเกิดการเผาไหม้จะมีกลิ่นเหม็น ให้แก๊สคาร์บอนไดออกไซด์และไอน้ำมากเนื่องจากมีออกซิเจนและความชื้นสูง

## 2.2 สารที่เกิดขึ้นจากการเผาไหม้ถ่านหิน (กัญจนา บุญยเกียรติ, 2544; กองข้อมูลเชื้อเพลิงแข็ง, 2537)

ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงแข็งที่ให้พลังงานจากการเผาไหม้ตัวถ่านหินเอง สำหรับการเผาถ่านหินนั้นนอกจากได้พลังงานแล้ว ยังมีสารอื่น ๆ ซึ่งประกอบด้วยแร่อนินทรีย์ที่อยู่ในถ่านหินและ

สารอินทรีย์ที่ถูกเผาไหม้ไม่หมด แร่อินทรีย์ที่ได้อยู่ในรูปของเถ้า ซึ่งจากการวิเคราะห์ถ่านหินจากส่วนต่างๆ ของโลกพบว่าองค์ประกอบต่าง ๆ ดังแสดงในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.1 องค์ประกอบโดยเฉลี่ยของถ่านหินจากที่ต่างๆ ในโลก (กองข้อมูลเชื้อเพลิงแข็ง, 2537)

ส่วนประกอบ (%)	อเมริกา	แอฟริกา ใต้	โปแลนด์	แคนาดา	โคลัมเบีย	ออสเตรเลีย
คาร์บอน (Carbon)	40-49	50-56	47-53	45-67	46-48	51-52
สารที่ระเหยได้ (Volatile Substances)	20-33	23-26	30-34	18-32	30-35	24-34
เถ้า (Ash)	7-21	13-16	8-16	7-12	8-12	9-17
ความชื้น (Moisture)	7-10	6-8	7-10	7-10	7-10	7-8
ซัลเฟอร์ (Sulfur)	0.8 -1	0.4 -0.8	0.6 -0.95	0.2 -0.3	0.8 -0.9	0.4 -0.8

จากตารางที่ 2.1 เห็นได้ว่ามีปริมาณเถ้าตั้งแต่ 7-20 % ของถ่านหิน (ขึ้นอยู่กับชนิดของถ่านหิน) ที่เป็นเช่นนี้เนื่องจากสารบางชนิดจะเกิดการระเหย และมีการเปลี่ยนแปลงระหว่างการทำเผาไหม้ เช่น ดินเหนียวและหินดินดาน เกิดสูญเสียน้ำไปจากปฏิกิริยาไฮเดรชัน (hydration reaction) เกิดการสูญเสียคาร์บอนเนตจากการสลายตัวซึ่งทำให้เกิดแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ ( $\text{CO}_2$ ) ส่วนของไพไรต์ (pyrites) เปลี่ยนไปเป็นเหล็กออกไซด์ (ferric oxide) และให้แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ( $\text{SO}_2$ ) ออกมา ซึ่งถูกปล่อยไปในบรรยากาศ นอกจากนี้ แคลเซียมออกไซด์อิสระมักเกิดการจับตัวใหม่เป็นคาร์บอนเนต ( $\text{CO}_3$ ) ในรูปของสารแคลเซียมคาร์บอนเนต ( $\text{CaCO}_3$ ) ในถ่านหิน ส่วนในเถ้าจะมีซัลเฟอร์ในรูปแคลเซียมซัลเฟต ( $\text{CaSO}_4$ ) เถ้าเหล่านี้ประกอบไปด้วยซิลิกอน (Si) อะลูมิเนียม (Al) เหล็ก (Fe) และหินปูนเป็นหลัก นอกจากนี้ยังมีส่วนประกอบอื่นๆ ได้แก่ แมกนีเซียม (Mg) ไททาเนียม (Ti) โพแทสเซียม (K) ฟอสฟอรัส (P) ซัลเฟอร์ (S) และสารประกอบอัลคาไลด์ซิลิกาออกไซด์ อะลูมิเนียมออกไซด์ ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) ไทเทเนียมออกไซด์ ( $\text{Ti}_2\text{O}_3$ ) ที่เกิดมาจากทราย ดินเหนียว หินดินดาน หินชนวน และเหล็กออกไซด์ ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) ที่เกิดจากไพไรต์ นอกจากนี้ยังมีหินปูนและแมกนีเซียมที่เกิดจากสารพวกคาร์บอนเนต และซัลเฟต เป็นต้น

### 2.2.1 การจัดการของเถ้าขณะทำการเผาไหม้

ขณะทำการเผาไหม้ ถ่านหินจะเกิดการจับตัวของเถ้าแบ่งออกเป็น 3 ประเภท คือ

1. เถ้าหนัก เป็นส่วนที่อนุภาคของเถ้าหลอมรวมกันจนหนักพอที่จะตกออกนอกเตาไอน้ำ ซึ่งขนาดอนุภาคใหญ่กว่าเถ้าลอย และมีผิวหยาบกว่า มีสีอยู่ในช่วงเทาถึงดำ มีลักษณะเป็นเหลี่ยมที่มีหลายมุม เนื่องจากความพรุนของผิวอนุภาค เถ้าหนักเหล่านี้สามารถจับตัวกันก่อให้เกิดสแลก (slag) ซึ่งสแลกเหล่านี้มักมีสีดำ มีรูปร่างหลายมุมและมีสมบัติของซิลิกาด้วย สำหรับขนาดของเถ้าหนักนั้นอยู่ระหว่าง 0.03-30 มิลลิเมตร แต่โดยส่วนใหญ่แล้วจะมีขนาดต่ำกว่า 2 มิลลิเมตร

2. ไอ เป็นส่วนของถ่านหินที่ระเหยออกมาระหว่างเผาไหม้ บางส่วนของไอถูกปล่อยออกสู่บรรยากาศ และบางส่วนควบแน่นแล้วไปเกาะบนผิวของเถ้าลอยซึ่งถูกดักจับที่เครื่องดักจับของเถ้าลอย ปริมาณของไอที่เกิดขึ้นนั้น ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิของแก๊สเผาไหม้ ความเข้มข้น และสมบัติของสารต่างๆ ในถ่านหินนั้น

3. เถ้าลอย เป็นอนุภาคของแข็งซึ่งมีขนาดเล็กมากและเบา ลอยอยู่ในแก๊สที่เกิดจากการเผาไหม้ และลอยออกมาจากหม้อต้มไอน้ำพร้อมกับแก๊สอื่นๆ เถ้าลอยส่วนใหญ่จะถูกเก็บโดยเครื่องดักจับเชิงกล (mechanical collectors) และเครื่องดักจับเชิงไฟฟ้า (electrical precipitators) ซึ่งเถ้าขนาดเล็กนั้นจะถูกดักจับได้ถึงประมาณ 99% ส่วนที่เหลือลอยออกมานั้นถูกปล่อยสู่บรรยากาศ เถ้าลอยมีปริมาณ 10-85 % ของปริมาณเถ้าทั้งหมดที่เกิดขึ้น และมีลักษณะอนุภาคเป็นทรงกลม โดยมากมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.5-100  $\mu\text{m}$  มีสีน้ำตาลอ่อนจนถึงสีดำ ซึ่งขึ้นอยู่กับปริมาณระดับคาร์บอนในถ่านหิน

จากการวิเคราะห์ทางธรณีวิทยาพบว่า เถ้าลอยมีส่วนประกอบของซิลิกอนเป็นส่วนใหญ่ โดยมีปริมาณ 50-90 % โดยน้ำหนัก อนุภาคของเถ้าลอยที่มีผิวเรียบจะมีส่วนประกอบของซิลิกอนสูงกว่าเถ้าลอยที่มีลักษณะผิวหยาบกว่า ส่วนประกอบอื่นๆ ได้แก่ อะลูมินา แมกเนไซด์ เฮมาไทต์ คาร์บอน และ ควอตซ์

ข้อเด่นของเถ้าลอย คือ ความเป็นอนุภาคเบาเรียกว่า Cenospheres ซึ่งมีปริมาณกว่า 20 % ของเถ้าลอย อนุภาคเหล่านี้มีลักษณะเป็นทรงกลม มีส่วนประกอบของซิลิกา ไนโตรเจน และคาร์บอนไดออกไซด์ โดยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 20-200  $\mu\text{m}$  เถ้าเหล่านี้มีลักษณะลอยตัวทำให้เกิดปัญหาในการกำจัด ซึ่ง Cenospheres นี้สามารถใช้เป็นสารเติมในปูนซีเมนต์ ช่วยทำให้ความแข็งแรงและการรับกำลังอัด ซึ่งเป็นการใช้ประโยชน์อย่างหนึ่งของเถ้าลอย

## 2.2.2 อุปกรณ์ที่ใช้ดักเก็บเถ้า

1. เครื่องตกตะกอนเชิงไฟฟ้าสถิต (Electrostatic Precipitator) วิธีการควบคุมนี้ใช้ในโรงผลิตกระแสไฟฟ้าจากถ่านหินเป็นส่วนใหญ่ ประกอบด้วยขั้วไฟฟ้า 2 ขั้ว แก๊สที่ได้จากการเผาไหม้จะถูกป้อนเข้าเครื่องมือดังกล่าว อนุภาคของเถ้าลอยเมื่อได้รับประจุไฟฟ้าลบ จะถูกดึงดูดให้

เกาะบนแผงเก็บตะกอนขี้วัว ในทางปฏิบัติเครื่องนี้ต้องทำความสะอาดอย่างต่อเนื่องโดยการเคาะเพื่อไล่ออนุภาคที่ตกเก็บได้

สำหรับเครื่องมือตกเก็บเถ้าลอยควรมีประสิทธิภาพมากกว่า 99% เพื่อให้สามารถเก็บเถ้าลอยได้ โดยไม่เล็ดลอดออกไปบริเวณอื่น อันก่อให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อมตามมา การออกแบบและการทำงานของ Electrostatic Precipitator ต้องเหมาะสมกับเถ้าลอยที่ถูกดักจับ เช่น มีความต้านทานไฟฟ้า แต่คุณสมบัติเหล่านี้จะเปลี่ยนแปลงไปเมื่อถ่านหินที่ใช้เปลี่ยนไป หรือเมื่อการทำงานของหม้อต้มไอน้ำมีการเปลี่ยนแปลง

2. ถุงกรอง (Baghouse) ถุงกรองทำจากผ้าที่สามารถดักจับอนุภาคที่เถ้าลอยได้ ซึ่งถุงนี้มักใช้หลายถุงพร้อมๆ กัน ถุงนี้มีประสิทธิภาพดีพอๆ กับเครื่องตกตะกอนเชิงไฟฟ้าสถิต และถูกนำไปใช้ในโรงงานผลิตกระแสไฟฟ้าบางแห่ง

3. ไซโคลน (Cyclone Collector) เครื่องไซโคลนทำงานโดยการหมุนวนอย่างปั่นป่วนของแก๊สจนทำให้เกิดแรงหนีศูนย์กลาง ซึ่งทำให้เกิดการแยกของอนุภาคที่เถ้าลอยที่หนักออกจากแก๊ส เครื่องไซโคลนควรมีประสิทธิภาพ 70-85 % เมื่อใช้กับหม้อต้มไอน้ำที่ใช้ถ่านหินบดเป็นเชื้อเพลิง

2.3 เถ้าลอย (กองข้อมูลเชื้อเพลิงแข็ง, 2537; ธีรชาติ รื่นไกรฤกษ์, 2526; วารสารการไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทย, 2538)

### 2.3.1 ชนิดของเถ้าลอยเมื่อแยกส่วนประกอบตามธรรมชาติ

เถ้าลอยแบ่งออกเป็น 2 ชนิดตามส่วนประทางธรรมชาติ คือ เถ้าลอยบิพูนินัส และเถ้าลอยลิกไนต์ ความแตกต่างระหว่างเถ้าทั้งสองชนิดนี้ คือ ขนาดเฉลี่ยของอนุภาค โดยเถ้าลอยลิกไนต์จะหยาบกว่า (มีช่วงกว้างกว่า) ค่าครุชนิหัทเหของเถ้าลอยลิกไนต์มีค่าสูงกว่า และพบว่าเถ้าลอยลิกไนต์มีปริมาณแคลเซียมออกไซด์รวมกับแมกนีเซียมออกไซด์มากกว่าเฟอริกออกไซด์ ซึ่งตรงกันข้ามกับสมบัติของเถ้าลอยบิพูนินัส สำหรับอายุนั้นเถ้าลอยบิพูนินัสจะอยู่ในช่วงยุคไตรแอสสิก ซึ่งเก่ากว่าเถ้าลอยลิกไนต์ซึ่งอยู่ในช่วงยุคจูราสสิก

### 2.3.2 องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าลอย

องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าลอยขึ้นกับปัจจัยทางด้านธรณีวิทยาและด้านภูมิศาสตร์ ที่สัมพันธ์กับการเกิดถ่านหินเป็นหลัก และอาจขึ้นอยู่กับสภาวะการเผาไหม้ ประสิทธิภาพของเครื่องควบคุมมลภาวะทางอากาศ สารอนินทรีย์ที่ประกอบอยู่ในเถ้าลอยเป็นไปตามชนิดของหินและดิน คือ มีออกไซด์ของซิลิกอน อะลูมิเนียม เหล็ก และแคลเซียม คิดเป็น 95-99 % ของส่วนประกอบทั้ง

หมด และมีส่วนประกอบย่อยอื่นๆ ได้แก่ แมกนีเซียม ไทเทเนียม โซเดียม โพแทสเซียม ซัลเฟอร์ และฟอสฟอรัส คิดเป็น 0.5-3.5 % ของส่วนประกอบทั้งหมด นอกจากนี้ถ้าลวยยังมีส่วนประกอบของธาตุต่างๆ ที่มีปริมาณน้อยๆ (trace element) ประมาณ 20-50 ธาตุ

สำหรับองค์ประกอบทางเคมีของถ้าลวยในประเทศต่าง ๆ นั้นมีความแตกต่างกันออกไป เป็นผลมาจากความแตกต่างของถ่านหินที่ใช้ และประสิทธิภาพของเตาเผาแต่ละแห่ง ดังแสดงไว้ในตารางที่ 2.2 ดังนี้

ตารางที่ 2.2 องค์ประกอบทางเคมีของถ้าลวยถ่านหินแหล่งต่างๆ (Querol, 1997)

สารที่เป็นองค์ประกอบ (%)	ถ่านหินจากโปแลนด์	ถ่านหินจากประเทศสเปน
SiO <sub>2</sub>	47.5	47.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23.9	25.6
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9.7	16.6
CaO	7.4	5.6
MgO	4.3	1.2
Na <sub>2</sub> O	1.0	0.2
K <sub>2</sub> O	2.5	1.6
TiO <sub>2</sub>	-	0.8
SO <sub>3</sub>	1.67	0.6

จะเห็นได้ว่าองค์ประกอบทางเคมีของถ้าลวยนั้นคล้ายคลึงกับปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์มาก เพราะทั้งถ้าลวย และปูนซีเมนต์ต่างก็เป็นสารที่เกิดจากการเผาไหม้ที่อุณหภูมิสูง

เนื่องด้วยองค์ประกอบส่วนใหญ่ของถ้าลวยเป็นซิลิกาและอะลูมินา ถ้าลวยจึงสามารถรวมตัวกับปูนขาว (lime) ได้เมื่อมีน้ำอยู่ และทำให้เกิดสารเชื่อมประสาน (cementitious material) จึงถือได้ว่าถ้าลวยเป็นวัสดุปัวโซลาน (pozzolan) ชนิดหนึ่ง ปฏิกริยาทางเคมีที่ทำให้เกิดสารเชื่อมประสานที่แสดงโดย Mindess และ Young (วิชาญ, 2526) ดังนี้คือ



### 2.3.3 สมบัติเชิงกายภาพของถ้ำลอย (ธีรชาติ รื่นไกรฤกษ์, 2526)

ถ้ำลอยมีลักษณะพิเศษเฉพาะ คือ มีค่าความถ่วงจำเพาะต่ำ มีการกระจายขนาดของอนุภาคค่อนข้างสม่ำเสมอ และมีความชื้นเหนียว (plasticity) ค่อนข้างต่ำ

ความถ่วงจำเพาะ (specific gravity) ของถ้ำลอยจะแปรเปลี่ยนไปตามองค์ประกอบทางเคมี โดยเฉลี่ยถ้ำลอยในประเทศญี่ปุ่นมีความถ่วงจำเพาะประมาณ 2.14 ในประเทศสหรัฐอเมริกาประมาณ 2.40 และในประเทศอังกฤษประมาณ 2.10 อย่างไรก็ตามจะเห็นได้ว่า ค่าความถ่วงจำเพาะของถ้ำลอยนั้น ต่ำกว่าค่าความถ่วงจำเพาะของเม็ดดินโดยทั่วไปที่ปรกติอยู่ในช่วง 2.60-2.80 จากการสังเกตโดยใช้กล้องขยายพบว่า เม็ดถ้ำลอยมีลักษณะเป็นทรงกลม ด้านในกลวง ซึ่งอาจเป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้ถ้ำลอยมีความถ่วงจำเพาะต่ำกว่าเม็ดดินโดยทั่วไป

เนื่องด้วยถ้ำลอยเกิดจากการเผาไหม้ของถ่านหินที่ถูกบด ขนาดของเม็ดถ้ำลอยจึงขึ้นอยู่กับความละเอียดของผงถ่าน และอุณหภูมิขณะทำการเผาไหม้ โดยทั่วไปพบว่าเม็ดถ้ำลอยมีขนาดอยู่ในช่วงขนาดกลางถึงหยาบ

ในสภาพปกติถ้ำลอยมักเป็นฝุ่นฟุ้งกระจายได้ง่ายเมื่อแห้ง และจะเป็นเลนเมื่ออิมัตว์ด้วยน้ำ แต่ถ้าผสมกับน้ำในอัตราส่วนที่เหมาะสม และได้รับการบดอัดเพียงพอแล้วถ้ำลอยจะเกาะตัวเป็นก้อนแข็ง และมีกำลังอัด (unconfined compressive strength) สูง

การจัดรูปของถ้ำถ่านหินระหว่างส่วนของถ้ำลอยกับถ้ำหนักขึ้นอยู่กับ ชนิดของเตาเผา ชนิดของถ่านหิน อุณหภูมิของการหลอมถ้ำ และชนิดของก้นหม้อต้มว่าเป็นแบบขึ้นหรือแห้ง เตาเผาเป็นปัจจัยแรกที่สำคัญในการเกิดการแยกส่วนของถ้ำลอย และถ้ำหนัก เตาเผาชนิด stoker จะมีการปล่อยถ้ำลอยออกมาน้อยที่สุด

สรุปคุณสมบัติเชิงวิศวกรรมของถ้ำลอยโดยทั่วไป

Specific gravity	1.90-2.69
Specific surface area (cm <sup>2</sup> /g)	1220-8100
Optimum water content (% , standard compaction test)	18-45
Maximum dry unit weight (kN/m <sup>3</sup> )	9-16

ในหน่วยเครื่องไซโคลน อุณหภูมิของเครื่องจะสูงกว่าจุดหลอมเหลวถ้ำ ถ้ำประมาณ 80-85% จะหลอม และรวมตัวเกิดเป็นสแลก (slag) ส่วนหนึ่งของถ้ำลอยปริมาณไม่มากที่เกิดจากหน่วยไซโคลนจะมีลักษณะอนุภาคละเอียด (90% ของถ้ำลอยมีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางเล็กกว่า 10 ไมโครเมตร) ในหน่วย pulverized coal จะมีถ้ำลอยเกิดขึ้น 65 - 80% และเกิดถ้ำหนัก 20-35% สำหรับอุณหภูมิการหลอมของถ้ำเป็นปัจจัยที่สำคัญอย่างหนึ่ง ถ้ำที่มีอุณหภูมิการหลอมต่ำมีแนวโน้มที่จะหลอมในหม้อต้มไอน้ำ และสะสมตัวออกมาในรูปถ้ำหนัก นั่นคือที่ก้นหม้อต้มจะเปียกก่อให้เกิดถ้ำหนักมากกว่าหม้อต้มไอน้ำที่ก้นแห้ง

### 2.3.4 ผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมบางประการที่เกิดจากถ่านหิน

1. ผลกระทบต่อสุขภาพ สำหรับในเหมืองถ่านหินนั้น สารที่เกิดขึ้นส่วนใหญ่ประกอบด้วย อะลูมิเนียมซิลิเกต และซิลิกาไดออกไซด์ รวมถึงสารประกอบออกไซด์ของ โซเดียม โพแทสเซียม แคลเซียม และในถ่านหินนั้นยังมีซิลิกาอิสระซึ่งเรียกว่า  $\alpha$ -quartz จากส่วนประกอบนี้อาจจะเป็นอันตรายต่อระบบการหายใจได้ หากมีการเข้าไปสะสมภายในร่างกายมากๆ โดยส่วนของ  $\alpha$ -quartz อาจจะเป็นสาเหตุให้เกิดโรคปอดอักเสบ ถ้าหากอยู่ในภาวะที่เสี่ยงคือ การทำงานอยู่ภายใต้สภาวะที่มี  $\alpha$ -quartz เกินกำหนดมาตรฐานกำหนดไว้

2. สิ่งเจือปนในดินที่เกิดจากถ่านหิน จะเกิดจากการนำถ่านหินไปปล่อยทิ้ง ซึ่งย่อมมีผลต่อคุณภาพและองค์ประกอบของดิน เนื่องจากถ่านหินมีสารที่ประกอบกันอยู่มากมายหลายชนิด โดยผลกระทบส่วนใหญ่ทำให้ค่า pH ในดินเปลี่ยนไป ซึ่งจะเป็นกรดหรือเบสขึ้นอยู่กับชนิดของถ่านหิน ซึ่งถ้าเป็น alkaline ash นั้นก็จะทำให้ดินมีองค์ประกอบของ CaO และ MgO มาก ทำให้ดินมีสมบัติกลายเป็นเบส แต่ถ้าเป็น acid ash ก็จะทำให้ดินมีสภาพเป็นกรด

### 2.3.5 สมบัติของถ่านหินในประเทศไทยและการใช้งาน (ธีรชาติ รื่นไกรฤกษ์, 2526)

ถ่านหินที่ใช้ในประเทศไทยนั้นส่วนใหญ่จะมาจากที่โรงจักรไฟฟ้าแม่เมาะซึ่งเป็นถ่านหินลิกไนต์ โดยเหมืองแม่เมาะตั้งอยู่ที่ ต.แม่เมาะ อ.เมือง จ.ลำปาง อยู่ตรงทางแยกถนนพหลโยธิน หลักกิโลเมตร ที่ 34-35 ระหว่างทางหลวงแผ่นดินสาย ลำปาง-เชียงใหม่ บริเวณลุ่มน้ำแม่เมาะนี้ล้อมรอบด้วยภูเขาหินปูนทั้งหมด นอกจากทางด้านทิศเหนือเท่านั้นที่เป็นเทือกเขาหินควอทซ์ที่เนื้อที่ของลุ่มน้ำแม่เมาะนี้ประมาณ 150 ตร.กม.

ถ่านหินชนิดนี้มีคุณภาพค่อนข้างต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับถ่านหินที่ใช้กันส่วนใหญ่ในต่างประเทศ ทำให้ถ่านหินที่เกิดขึ้นมีองค์ประกอบที่แตกต่างจากประเทศอื่นๆ ซึ่งจากการวิเคราะห์พบว่า มีองค์ประกอบทางเคมีดังแสดงไว้ในตารางที่ 2.3 และ 2.4

ถ่านหินจากโรงไฟฟ้าแม่เมาะเป็นถ่านหินที่ได้จากการเผาถ่านหินลิกไนต์ซึ่งเป็นถ่านหินที่เกิดตั้งแต่ยุคเทอเทียรี (tertiary) คือประมาณ 10-70 ล้านปีก่อน ปัจจุบันพบว่าถ่านหินลิกไนต์มีการสะสมตัวอยู่ในหุบเขาโดยได้รับอิทธิพลจากสภาพแวดล้อมที่เปลี่ยนแปลงไป เช่นการเคลื่อนไหวของโลกจนเกิดแรงอัดทำให้การสะสมของถ่านหินจมไปอยู่ข้างล่าง จากอิทธิพลการเปลี่ยนแปลงดังกล่าวนี้ทำให้คุณภาพของถ่านหิน ความหนาแน่นของชั้นหิน ขนาดหรือปริมาณของถ่านหินแต่ละที่แตกต่างกันไป ถ่านหินแม่เมาะได้ถูกนำมาใช้เพื่อเป็นเชื้อเพลิงในการผลิตกระแสไฟฟ้าครั้งแรกเมื่อ พ.ศ.2507



ตารางที่ 2.3 สมบัติทางกายภาพของถ้ำลอยในโรงไฟฟ้าแม่เมาะ (กองข้อมูลเชื้อเพลิงแข็ง, 2537)

สมบัติทางกายภาพ	ปี พ.ศ.	
	2534	2535
พื้นที่ผิวจำเพาะ ( $m^2/kg$ )	270.6	295.7
% สารที่หายไประหว่างการเผาไหม้	0.64	0.69
ความหนาแน่น ( $kg/m^3$ )	1261.2	1268.1

ตารางที่ 2.4 องค์ประกอบทางเคมีของถ้ำลอยโรงไฟฟ้าแม่เมาะ (กองข้อมูลเชื้อเพลิงแข็ง, 2537)

% ส่วนประกอบทางเคมีเฉลี่ย	ปี พ.ศ.		
	2534	2535	2536
SiO <sub>2</sub>	42.8	40.3	54.2
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	23.2	24.0	16.3
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	14.0	15.0	11.7
CaO	10.5	11.2	7.8
MgO	2.4	2.8	1.4
SO <sub>3</sub>	3.9	3.1	4.3
Na <sub>2</sub> O	0.8	1.0	1.1
K <sub>2</sub> O	2.3	2.6	-

จากตารางที่ 2.2 และ 2.4 เห็นได้ว่าถ้ำลอยโรงไฟฟ้าแม่เมาะมีคุณสมบัติบางประการที่แตกต่างจากถ้ำลอยที่เกิดขึ้นโดยทั่วไปในต่างประเทศ

1. ปริมาณซิลิกา และอะลูมินา ของถ้ำลอยแม่เมาะนั้นค่อนข้างจะต่ำเมื่อเปรียบเทียบกับของต่างประเทศ

2. ปริมาณปูนขาว ของถ้ำลอยแม่เมาะนั้นสูงมากเมื่อเทียบกับของต่างประเทศ

3. ปริมาณซัลเฟต ในถ้ำลอยแม่เมาะนั้นสูงกว่าของต่างประเทศ

ปัจจุบันประเทศไทยมีปริมาณการใช้ถ่านหินลิกไนต์มากถึง 20 ล้านตันต่อปี ปัญหาหนึ่งที่เกิดขึ้นหลังจากการเผาไหม้ถ่านหินคือการเหลือทิ้งของถ้ำถ่านหินปริมาณมหาศาล ซึ่งส่งผลให้เกิดปัญหาต่อสิ่งแวดล้อมในบริเวณชุมชนนั้น ๆ เช่น ปัญหาด้านมลภาวะทางอากาศ และปัญหา

ในการหาที่ทิ้งกำจัดแถ้าลอย โดยถ่านหินลิกไนต์ที่ถูกเผาสามารถสลายเป็นแถ้าประมาณ 40 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งร้อยละ 80 ของแถ้าที่เกิดขึ้นจะเป็นแถ้าลอย

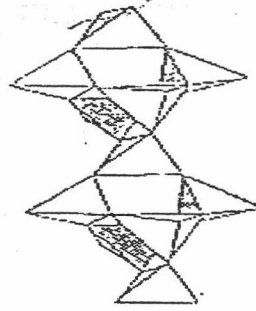
ปัญหาของแถ้าลอยเหลือทิ้งปริมาณมากไม่ได้เกิดขึ้นในประเทศไทยเพียงแห่งเดียว หลายๆ ประเทศที่ใช้ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิงผลิตกระแสไฟฟ้าก็ได้ประสบปัญหานี้เช่นกัน ดังนั้นเพื่อแก้ไขปัญหของแถ้าลอยที่เหลือทิ้ง ได้มีวิธีการต่าง ๆ ในการนำแถ้าลอยไปใช้ประโยชน์ ซึ่งส่วนมากจะนำแถ้าลอยไปใช้เป็นวัสดุผสมในงานคอนกรีตเช่น การผลิตซีเมนต์จากแถ้าลอย นอกจากนี้ยังได้มีการนำแถ้าลอยมาเป็นวัสดุถม หรือเป็นวัสดุดิบในการผลิตอิฐ

สำหรับในประเทศไทย ได้มีการใช้แถ้าลอยลิกไนต์จากแม่เมาะในงานคอนกรีต ซึ่งได้ใช้เป็นวัสดุผสมซีเมนต์เพื่อทดสอบการรับแรง การนำแถ้าลอยลิกไนต์ในงานก่อสร้างถนน ใช้เป็นคันทาง ดินถม การใช้งานก่อสร้างด้านอื่น ๆ เช่น เป็นวัสดุดิบในการผลิตปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ ใช้แทนซีเมนต์ในคอนกรีต ใช้เป็นวัสดุดิบในการผลิตอิฐ เป็นต้น

ถึงแม้จะมีวิธีการนำแถ้าลอยไปใช้ประโยชน์ต่างๆ แต่ก็ยังคงมีปัญหาของแถ้าลอยเหลือทิ้ง เนื่องจากการใช้งานของแถ้าลอยจะใช้ส่วนผสมของแถ้าจำนวนน้อย นอกจากนี้ แหล่งของแถ้าลอยอยู่ห่างไกลจากโรงงาน ทำให้ไม่คุ้มค่ากับการขนส่ง และให้ผลตอบแทนทางเศรษฐกิจไม่ชัดเจนนัก ปัจจุบันนี้ได้มีการนำแถ้าลอยไปใช้เป็นวัสดุดิบในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์ที่มีมูลค่าสูงและมีประโยชน์ในอุตสาหกรรมเคมี เช่น ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange) การดูดซับแก๊ส สารอาหาร น้ำ ตลอดจนโมเลกุลอินทรีย์ และการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี เป็นต้น

#### 2.4 ซีโอไลต์ (zeolite) (อิฐชา ฉายสุวรรณ, 2541; Breck D.W., 1974)

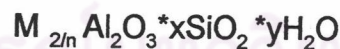
ซีโอไลต์เป็นสารที่มีความเป็นผลึก มีรูพรุนขนาดเล็กเป็นระเบียบ เป็นสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกตของธาตุอัลคาไลหรืออัลคาไลน์เอิร์ธ โดยธาตุที่พบมากได้แก่ โซเดียม (Na) โพแทสเซียม (K) แมกนีเซียม (Mg) แคลเซียม (Ca) สตรอนเชียม (Sr) และแบเรียม (Ba) ซีโอไลต์มีโครงสร้างเป็นตาข่าย (Framework structure) 3 มิติ มีรูปร่างและขนาดโพรงแตกต่างกันตามชนิดของซีโอไลต์ โครงสร้างดังกล่าวเกิดจากการต่อกันของโครงสร้างเทระฮีดรอนของซิลิกอนเทระออกไซด์  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  และอะลูมิเนียมเทระออกไซด์  $(\text{AlO}_4)^{5-}$  โดยให้ออกซิเจนร่วมกัน ดังรูปที่ 2.1 ซึ่งแต่ละหน่วยแทนหน่วยเทระฮีดรอน เส้นที่เชื่อมจุดตัดไม่ใช่พันธะเคมีแต่เป็นการแสดงระยะห่างระหว่างศูนย์กลางหน่วยเทระฮีดรอน



รูปที่ 2.1 การต่อหน่วยเตตระอีดรอนในโครงสร้างซีโอไลต์

โครงสร้างของซีโอไลต์จึงมีลักษณะเป็นรูพรุน มีโพรงและช่องว่างที่มีรูปแบบที่แน่นอน โดยขนาดของช่องเปิดของโครงผลึกขึ้นอยู่กับจำนวนออกซิเจนในวงแหวน (ring) ที่ต่อกันเป็นทรงสี่หน้า ซึ่งอาจมีจำนวนอะตอมออกซิเจนเป็น 6, 8, 10 หรือ 12 ในวงแหวน และในบางกรณีโพรงภายในอาจมีเส้นผ่านศูนย์กลางใหญ่กว่ารูทางเข้าหรืออาจมีเส้นผ่านศูนย์กลางสม่ำเสมอจนตลอดคล้ายท่อ (tube) สำหรับซีโอไลต์ที่มีลักษณะเป็นผลึกที่สมบูรณ์ (ideal crystal) จะมีลักษณะโครงสร้างของรูพรุนที่เป็นระเบียบและมีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูต่ำสุด (aperture) ประมาณ 0.3-1.0 นาโนเมตร โดยขนาดของผลึกดังกล่าวขึ้นอยู่กับชนิดของซีโอไลต์ จำนวนแคทไอออนที่มีอยู่ และวิธีการปรับสภาพ เช่น การเผาโดยใช้ความร้อน (calcination) การชะด้วยของไหล (leaching) และการปรับสภาพทางเคมีต่างๆ

สำหรับโครงสร้างของซีโอไลต์ ซึ่งมีลักษณะเป็นโครงผลึกที่ประกอบด้วย ออกซิเจน อะลูมิเนียม และซิลิกอนในลักษณะเป็นโครงร่างตาข่ายสามมิตินั้น สามารถแสดงได้โดยสูตรทางเคมีอย่างง่าย (empirical formula) คือ



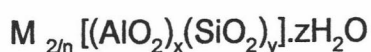
เมื่อ M คือ แคทไอออนที่เกิดการแลกเปลี่ยนไอออน

n คือ วาเลนซ์ของแคทไอออน ซึ่งแสดงถึงการเปลี่ยนไอออนที่เกิดขึ้น ทั้งในขณะทำการสังเคราะห์หรือภายหลังการสังเคราะห์ซีโอไลต์

x คือ จำนวนโมลของ  $(SiO_2)^-$  โดยมากจะมีค่ามากกว่าหรือเท่ากับ 2

y คือ จำนวนโมลของน้ำที่อยู่ในช่องว่างภายในโครงสร้างซีโอไลต์

สูตรแสดงหน่วยเซลล์ของซีโอไลต์ คือ



เมื่อ  $n$  คือ ประจุหรือเลขออกซิเดชันของแคทไอออน  $M$

$z$  คือ จำนวนโมลของน้ำที่อยู่ในช่องว่างภายในโครงสร้างซีโอไลต์

$x+y$  คือ จำนวนรูปทรงสี่หน้าทั้งหมดของหน่วยเซลล์

$y/x$  มักมีค่าตั้งแต่ 1 ถึง 5 โดยขึ้นกับโครงสร้าง

#### 2.4.1 ประวัติซีโอไลต์ (Breck D.W., 1974; Dyer A., 1988)

A. Damour (1840) พบว่าเมื่อผลึกซีโอไลต์ที่มีน้ำอยู่ในโครงผลึก (Hydrated zeolite) จะสูญเสียน้ำจากดีไฮเดรชัน (Dehydration) แล้วจะทำให้ได้ซีโอไลต์ที่มีโครงสร้างเป็นรูพรุนคล้ายฟองน้ำ (spongy-framework) ซึ่งสามารถดูดซับแอลกอฮอล์ เบนซิน คลอโรฟอร์ม คาร์บอนไดออกไซด์ และปรอทได้

H.S. Thomson (1845) พบว่าดินสามารถดูดซับแก๊สแอมโมเนียได้เมื่อเทสารละลายของแก๊สแอมโมเนียผ่านลงไปบนดิน และเมื่อทำการกรองจะได้สารละลายของแคลเซียมผ่านลงมา ส่วนแก๊สแอมโมเนียจะถูกดินดูดซับเอาไว้ ต่อมา J.T. Way ได้แสดงให้เห็นว่าซิลิเกตที่มีน้ำในผลึกในดินนี้เป็นตัวทำให้เกิดปรากฏการณ์ดังกล่าวขึ้น

F. Grandjean (1909) ทำการทดลองการดูดซับแก๊สของซีโอไลต์ชนิดหนึ่ง คือ chabazite พบว่าสามารถดูดซับแก๊สแอมโมเนีย อากาศ ไฮโดรเจน ไอโอดีน คาร์บอนไดซัลไฟด์ ไฮโดรเจนซัลไฟด์ และโบรมีนที่อุณหภูมิสูงได้แม้แต่ไอของปรอทก็อาจถูกดูดซับได้

Weigel และ Steinhof (1925) ค้นพบว่าซีโอไลต์มีสมบัติในการดูดซับสารอินทรีย์โมเลกุลเล็กๆ และปล่อยสารอินทรีย์โมเลกุลใหญ่ๆออกมา ซึ่งปรากฏการณ์นี้สามารถอธิบายได้โดย Mcbain ในปี ค.ศ. 1932 โดยปรากฏการณ์ดังกล่าวเรียกว่า "Molecular sieving"

Dent Smith (1933) ได้ตรวจสอบโครงสร้างของซีโอไลต์ที่ชื่อ chabazite พบว่าเป็นผลึกที่มีโครงสร้างเรียงตัวแบบมีลักษณะเฉพาะตัว (framework)

Union Carbide Corporation (1948) ทำการวิจัยเกี่ยวกับซีโอไลต์ซึ่งนับเป็นอุตสาหกรรมแรกและได้ทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์ A ขึ้นมาโดย Reed และ Breck (1956)

ปี 1956 มีรายงานเกี่ยวกับโครงสร้างที่เป็นรูปทรงเหลี่ยมลูกบาศก์ faujasite ซึ่งเกิดในธรรมชาติ และซีโอไลต์ A ที่สังเคราะห์ขึ้น

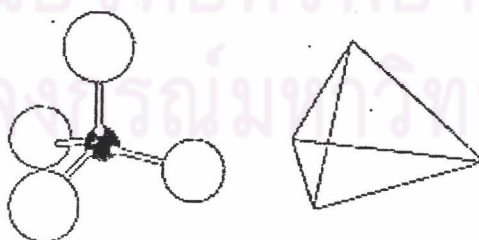
ในยุคแรกการสังเคราะห์ซีโอไลต์จะทำภายใต้ภาวะที่ใช้ความดันและอุณหภูมิสูง ซึ่งจะทำให้ได้ซีโอไลต์ชนิดเดียวกันกับที่พบในหินบะซอลต์ ต่อมา Milton และคณะทำงาน (1959) ของบริษัท Union Carbide ได้พัฒนาเทคนิคใหม่ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ที่อุณหภูมิต่ำโดยใช้สารที่มีความว่องไวต่อปฏิกิริยาเคมีสูงทำปฏิกิริยาในภาชนะปิดหรือระบบปิด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

เป็นที่น่าสังเกตว่าตั้งแต่ปี 1948 จนถึงปี 1972 นั้น พบว่ามีผลงานวิจัยที่เกี่ยวกับด้านวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีของซีโอไลต์ A เกิดขึ้นกว่า 7,000 เรื่อง นอกจากนี้ยังมีเอกสารสิทธิบัตรอีกกว่า 2,000 ฉบับ ซึ่งแสดงให้เห็นถึงความสำคัญของซีโอไลต์ในการนำไปใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมด้านต่างๆ นอกจากนี้มีรายงานว่า การสังเคราะห์ซีโอไลต์ทำได้ตั้งแต่ปี 1862 แต่ Breck ได้ให้ความเห็นว่าสารที่สังเคราะห์ได้นั้นไม่สามารถสร้างแบบจำลองที่แน่นอนได้ด้วย ดังนั้นเขาจึงเชื่อว่าการสังเคราะห์ครั้งแรกที่สามารถพิสูจน์ได้นั้น เป็นการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด analcime โดย Barrer (1951)

ปี 1980 มีการค้นพบซีโอไลต์ในธรรมชาติกว่า 40 ชนิด และซีโอไลต์กว่า 100 ชนิดได้ถูกสังเคราะห์ขึ้นมา ในขณะที่มีความต้องการใช้ซีโอไลต์สังเคราะห์อย่างมากในเชิงพาณิชย์แต่ความต้องการใช้ซีโอไลต์ธรรมชาติยังคงมีอยู่อย่างจำกัด กล่าวคือจะมีการใช้ซีโอไลต์ธรรมชาติก็ต่อเมื่อการใช้ซีโอไลต์สังเคราะห์ในพื้นที่นั้นไม่คุ้มค่าในทางเศรษฐศาสตร์ทั้งในด้านการทดลองและในด้านการผลิตทางอุตสาหกรรม

#### 2.4.2 การแบ่งประเภทของซีโอไลต์ตามลักษณะโครงสร้าง (Breck D.W., 1974)

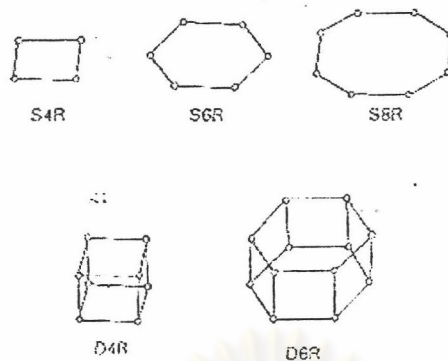
1. หน่วยโครงสร้างปฐมภูมิ (primary building units) เป็นหน่วยที่เล็กที่สุด มีรูปร่างเป็น tetrahedron ของซิลิกอน tetrahedron ออกไซด์ ( $\text{SiO}_4$ )<sup>4-</sup> หรืออะลูมิเนียม tetrahedron ออกไซด์ ( $\text{AlO}_4$ )<sup>5-</sup> ดังแสดงในรูปที่ 2.2



รูปที่ 2.2 หน่วยโครงสร้างปฐมภูมิของซีโอไลต์

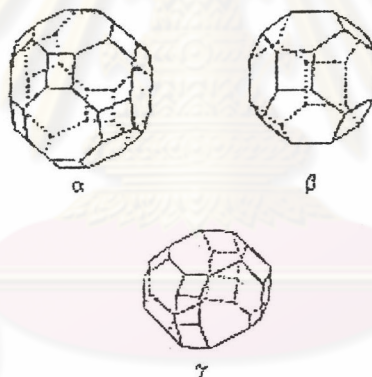
2. หน่วยโครงสร้างทุติยภูมิ (secondary building units) เป็นหน่วยที่เกิดจากการต่อกัน

ของโครงสร้างปฐมภูมิให้เป็นรูปทรงที่มีเหลี่ยมต่างๆ ดังรูปที่ 2.3



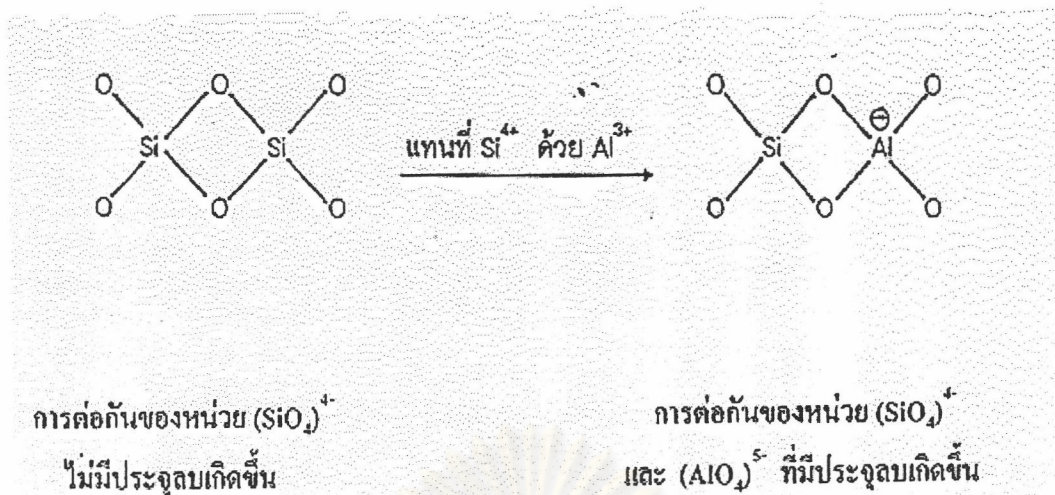
รูปที่ 2.3 หน่วยโครงสร้างทศนิยมของซิลิเกต

3. หน่วยโครงสร้างรูปทรงหลายหน้า (polyhedral units) ได้จากการต่อกันของโครงสร้างปฐมภูมิให้เป็นรูปทรงสมมาตร ทำให้เกิดช่องว่างหรือโพรงภายในโครงสร้างซิลิเกต ดังรูปที่ 2.4



รูปที่ 2.4 หน่วยโครงสร้างรูปทรงหลายหน้าของซิลิเกต

เมื่อพิจารณาหน่วยปฐมภูมิเตตระฮีดรอน พบว่าถ้าทุกหน่วยเป็น  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  สตรูเอมไพริกัลของสารนี้คือ  $\text{SiO}_2$  นั้นเอง ซึ่งมีสภาพประจุเป็นกลาง แต่ถ้าแทนที่  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  ด้วย  $(\text{AlO}_4)^{5-}$  จะได้สตรูเอมไพริกัลคือ  $(\text{AlO}_2)^-$  ดังนั้นจึงมีประจุลบสำหรับทุกหน่วยของ  $(\text{AlO}_2)^-$  หรือ  $(\text{AlO}_4)^{5-}$  ดังแสดงดังรูปที่ 2.5

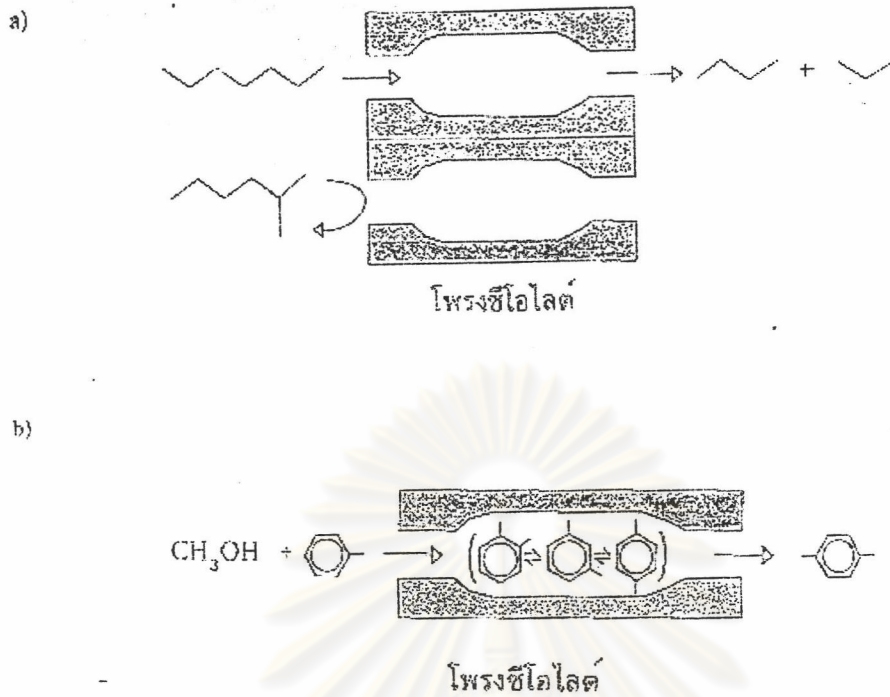


รูปที่ 2.5 ประจุในโครงสร้างตาข่ายซิลิเกต

ตำแหน่งประจุลบที่เกิดขึ้นจะอยู่บริเวณรอบ  $(\text{AlO}_2)^-$  หรือ  $(\text{AlO}_4)^{5-}$  ซึ่งเป็นที่อยู่ของแคทไอออนโดยยึดเหนี่ยวกันด้วยแรงคูลอมบิก (coulombic force) เพื่อให้เกิดสมดุลทางประจุ ดังนั้นจำนวนแคทไอออนที่พบในซีโอไลต์จะขึ้นกับจำนวนของหน่วย  $(\text{AlO}_4)^{5-}$  และเลขออกซิเดชันของแคทไอออน ดังนั้นซีโอไลต์จึงมีสมบัติในการแลกเปลี่ยนแคทไอออนได้

แคทไอออนและโมเลกุลของน้ำเป็นส่วนที่อยู่นอกโครงสร้างตาข่ายของซีโอไลต์ โดยปกติการแลกเปลี่ยนแคทไอออน หรือการกำจัดน้ำออกจากซีโอไลต์จะไม่ทำให้โครงสร้างของซีโอไลต์เปลี่ยนแปลง นอกจากนี้ซีโอไลต์สามารถดูดซับโมเลกุลชนิดต่างๆ ที่มีขนาดเล็กกว่าปากโพรงนั้นๆ ได้ โดยเฉพาะอย่างยิ่งโมเลกุลที่มีขั้ว (polar molecule) เช่น น้ำ ซึ่งโมเลกุลเหล่านั้นจะเข้าไปอยู่ในช่องว่างบริเวณผนังด้านในของโพรงชนิดต่างๆ ได้ โดยน้ำจะล้อมรอบแคทไอออนและสามารถกำจัดน้ำออกจากโพรงซีโอไลต์ได้ที่อุณหภูมิที่เหมาะสมซึ่งขึ้นกับชนิดของซีโอไลต์ กล่าวคืออุณหภูมิที่ใช้ในการกำจัดน้ำต้องสูงพอแต่ไม่สูงเกินไป มิฉะนั้นจะทำให้โครงสร้างซีโอไลต์ยุบตัวได้ ภายในโครงสร้างซีโอไลต์ประกอบด้วยโพรงขนาดต่างๆ กัน มีทางให้โมเลกุลของสารอื่นผ่านเข้าออกได้เรียกว่าปากโพรง (aperture) โมเลกุลที่มีรูปร่างพอเหมาะกับโพรงและปากโพรงเท่านั้นจึงจะสามารถผ่านเข้าหรือออกจากโพรงของซีโอไลต์ได้ ทำให้ซีโอไลต์มีความเลือกจำเพาะต่อขนาดและรูปร่าง (shape and size selectivity) ของโมเลกุลที่ผ่านเข้าออกโพรงของซีโอไลต์ ดังรูป ที่ 2.6 นอกเหนือจากความสามารถในการแยกโมเลกุลได้ (Molecular sieve) ตามปกติของสารที่มีรูพรุนทั่วไป

นอกจากนี้ซีโอไลต์บางชนิดยังเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาได้ เช่น ซีโอไลต์ ZSM-5 และ HY ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการแตกตัวของน้ำมัน (oil cracking) ซึ่งเป็นขั้นตอนการทำให้ความยาวของโมเลกุลไฮโดรคาร์บอนสั้นลง ซึ่งเป็นกระบวนการสำคัญในการผลิตน้ำมันเชื้อเพลิง ซีโอไลต์มีสมบัติเฉพาะตัวที่เอื้ออำนวยต่อการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาดังแสดงในตารางที่ 2.5



รูปที่ 2.6 a) การเร่งปฏิกิริยาโดยการคัดเลือกขนาดของสารตั้งต้นที่เข้าทำปฏิกิริยาในโพรงซีโอไลต์

b) การคัดเลือกผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาภายในโพรงซีโอไลต์

ตารางที่ 2.5 ความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติของซีโอไลต์กับหน้าที่ในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

สมบัติ	หน้าที่ในการเร่งปฏิกิริยา (Catalytic Functionality)
1. การเป็นผลึกที่มีช่องว่างภายในโครงสร้าง	-มีพื้นที่ผิวภายในโมเลกุลสูงช่วยให้ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นที่ผิวเกิดได้เพิ่มขึ้น
2.. การมีขนาดโพรงต่างๆกัน	-ทำให้มีความเลือกจำเพาะต่อรูปร่างและขนาดของสารตั้งต้น และผลิตภัณฑ์
3. การแลกเปลี่ยนไอออน	-ควบคุมให้มีขนาดของโพรงที่เฉพาะเจาะจงกับปฏิกิริยา -เกิดตำแหน่งที่ว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา (active site) -เกิดการกระจายตัวของโลหะที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา



นอกจากนี้ยังสามารถแบ่งซีโอไลต์ออกได้เป็น 9 ชนิด ตามลักษณะของโครงสร้างแบบ  
โครงตาข่ายดังต่อไปนี้คือ

#### 1. Analcite Group

โครงสร้างเกิดจากการเชื่อมต่อกันของ 4-ring กับ 6-ring และมี 2 รูปแบบ คือ analcite  
และ laumontite ดังรูป 2.7

#### 2. Natrolite Group

โครงสร้างมีลักษณะต่อกันเป็นสายโซ่ของ 4-ring unit จำนวน 4 วง โดยการเชื่อมต่อกัน มี  
3 รูปแบบคือ natrolite, edingtonite และ thomsonite ซึ่งถ้ามองในลักษณะสองมิติแล้วโครงสร้าง  
ทั้งสามรูปแบบจะเป็น 8-ring channel system ดังรูป 2.8 (ก)

#### 3. Chabazite group

โครงสร้างประกอบด้วย 6-ring ต่อขนานกัน ซึ่งการเชื่อมต่อกันมีมากมายหลายรูปแบบ  
เช่น Offretite และ Reionite ดังรูปที่ 2.9 และมีการจัดเรียงโครงสร้างขึ้นไปได้หลายแบบคือ แบบ  
A, B, C หรือ AA, BB, CC หรือรวมกันทั้ง 3 แบบดังตารางที่ 2.6

ตารางที่ 2.6 การจัดเรียงโครงสร้างของซีโอไลต์

Cancrinite	AB	Levynite	AABCCABBC
Gmelinite	AABB	Afgghanite	ABABACAC
Chabazite	AABBCC	Losod	ABAC
Offretite	AAB	Liottite	ABABAC
Erionite	AABAAC	TMA-E (AB)	ABBACC

#### 4. Phillipsite Group

โครงข่ายประกอบด้วย 4-ring ที่ต่อขนานกันแบบ U(Up) และ D(Down) ซึ่งมีอยู่ด้วยกัน 3  
รูปแบบได้แก่ Phillipsite และ Gismondite ประกอบด้วยการเชื่อมโยงของสายโซ่ UUDD ในขณะที่  
Li-A(BW) และ yugawaralite จะมีการเชื่อมต่อกันด้วย single 4-ring ดังแสดงในรูปที่ 2.10

#### 5. Heulandite Group

โครงสร้างประกอบด้วย 5-ring จำนวน 4 วง และ 4-ring จำนวน 2 วง ซึ่งเป็นโครงสร้าง  
กลางของกลุ่มเชื่อมต่อกัน โดยรูปแบบพันธะที่เชื่อมโยงกันนี้จะทำให้ได้แบบ brewsterite ดังรูป  
2.8 (ข) และการเชื่อมต่อกันของ block ในแนวตั้งโดยผ่านโครงสร้างกลางในแนวตั้งจะทำให้ได้

โครงสร้างซึ่งเป็นส่วนประกอบของ healandite และ stibite ซึ่งโครงสร้างเหล่านี้จะมีโครงสร้างที่เป็น 5-ring ในบางส่วนดังแสดงในรูปที่ 2.11 (ก)

#### 6. Mordenite Group

หน่วยโครงสร้างทุติยภูมิ ประกอบด้วย 5-ring จำนวน 4 วง เชื่อมต่อกันเป็นโครงสร้างกลางของกลุ่ม ซึ่งมีรูปแบบทั้งหมด 7 รูปแบบ คือ mordenite, epstilbite, bikitatite, dachiardite (แสดงในรูปที่ 2.12), ZSM-5 (แสดงในรูปที่ 2.13) และ ZSM-11

#### 7. Faujasite group

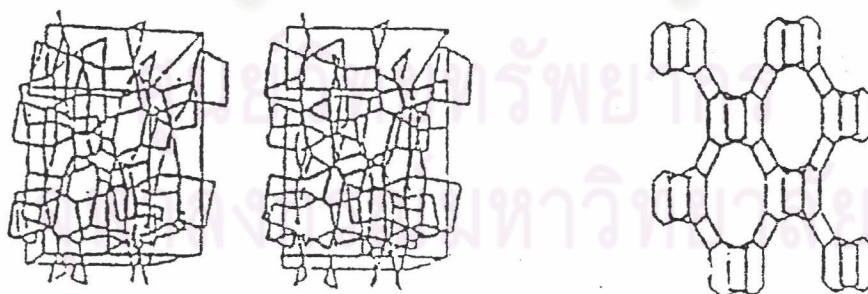
ซีโอไลต์กลุ่มนี้ สามารถแบ่งออกเป็น 3 ลักษณะคือ sodalite, A และ ZK-5 ดังแสดงในรูปที่ 2.14

#### 8. Melanophlogite Group

โครงตาข่ายประกอบด้วย interwoven layer 12 และ 14-hedron โดยโครงสร้างจะมีลักษณะหนาแน่นและมีชั้นผิวหน้าเป็น 12-hedron และช่องเปิดในโครงสร้างจะมีจำกัดเพียง 5 และ 6 ring เท่านั้น กลุ่มนี้ประกอบไปด้วย ZSM-39 (รูปที่ 2.15) และ melanophlogite (รูปที่ 2.16)

#### 9. Lovdarite Group

โครงตาข่ายประกอบด้วย 4-ring และ 8-ring เชื่อมผ่านมุมของ sharing 3-ring ซึ่งเป็นระบบที่ช่อง intersection 2 มิติ เชื่อมต่อกันโดย 9-ring ดังรูปที่ 2.17



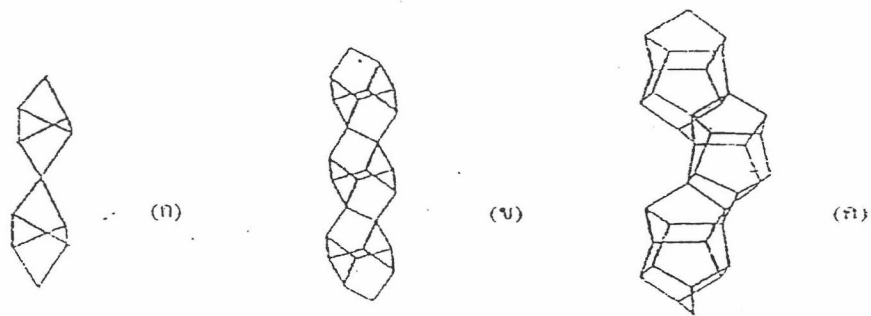
ก)

ข)

รูปที่ 2.7 ลักษณะในโครงสร้างสายโซ่ที่เชื่อมต่อกันของ

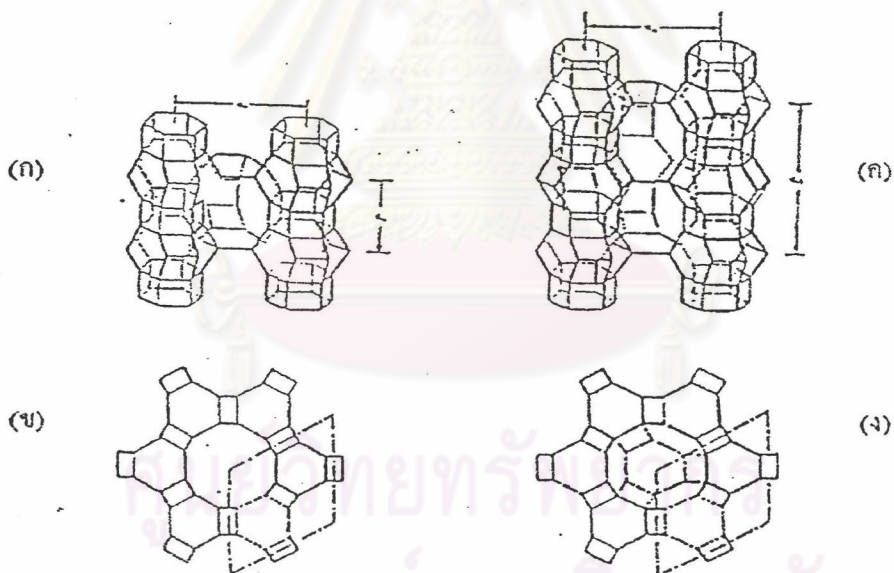
ก) alncite

ข) laumonite



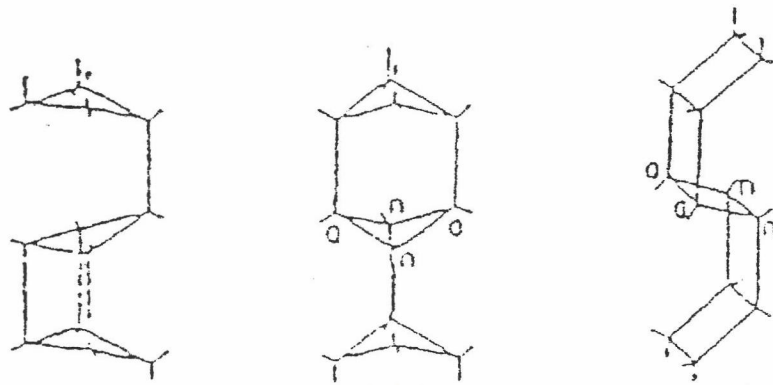
รูปที่ 2.8 ลักษณะสายโซ่ใน

ก) natrolite    ข) brewsterite    ค) ZSM-5

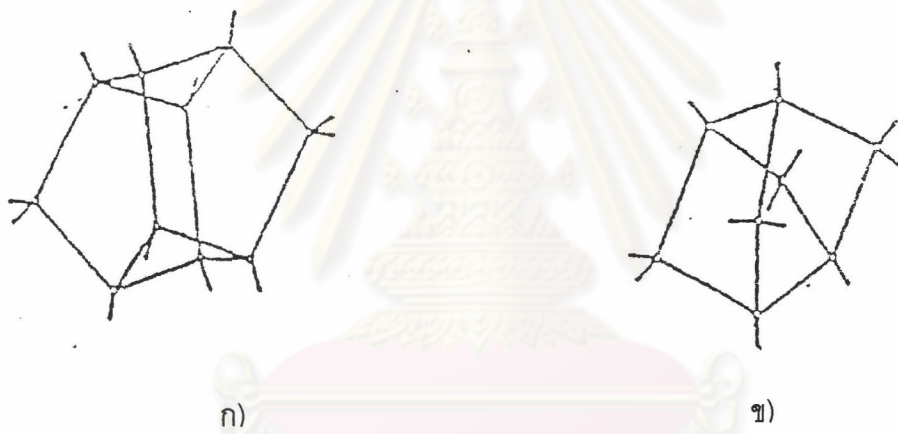


รูปที่ 2.9 ลักษณะโครงสร้างของ Offretite และ Erionite

ก) Offretite    ข) C-Project of Offretite    ค) Erionite    ง) C-Project of Erionite



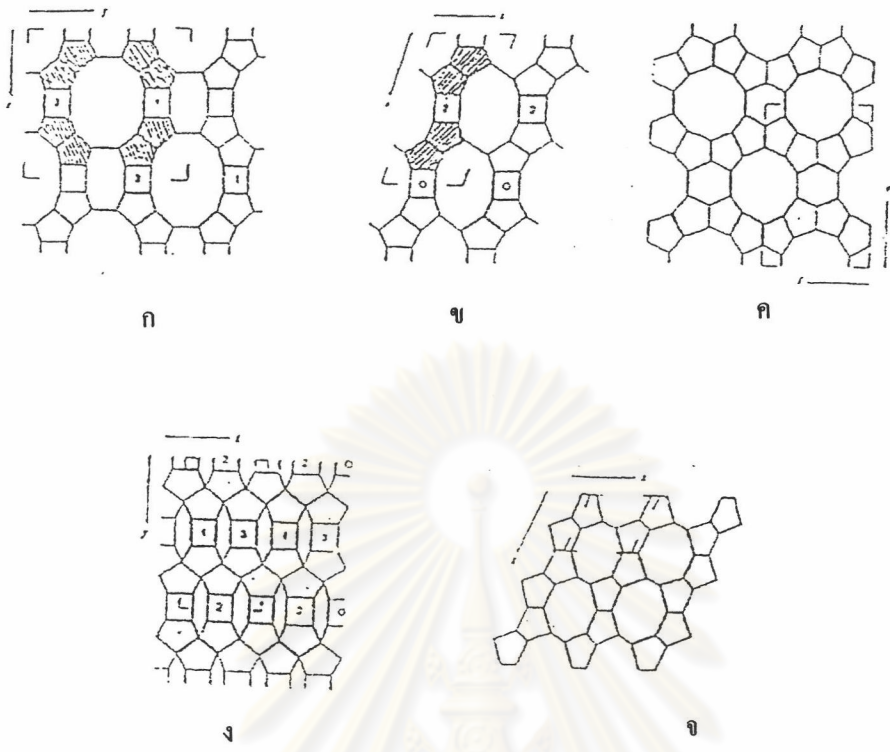
รูปที่ 2.10 สายโซ่ทั้ง 3 แบบ คือ UDD, UDUD และ UDUU



รูปที่ 2.11 หน่วยทุติยภูมิใน

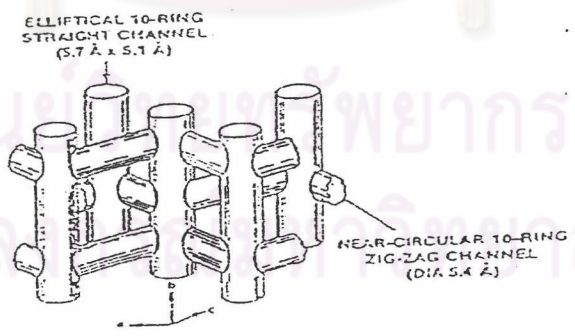
ก) Heulandite ข) Mordenite Group

ศูนย์วิจัยทรัพยากรธรณี  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

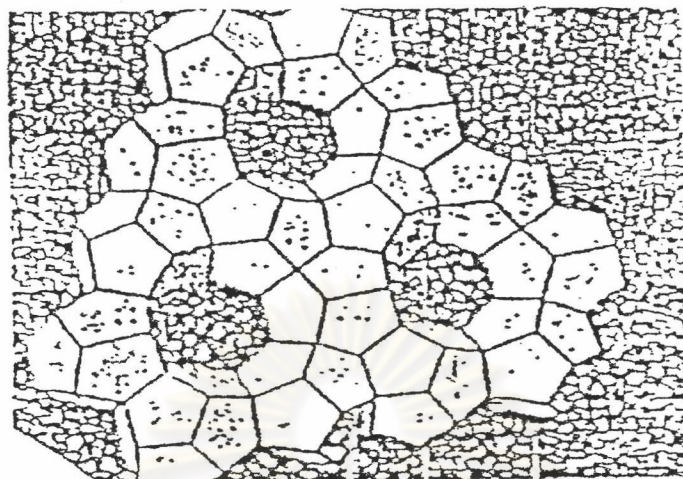


รูปที่ 2.12 ลักษณะโครงสร้างตามแนวโปรเจกชันหลักของ

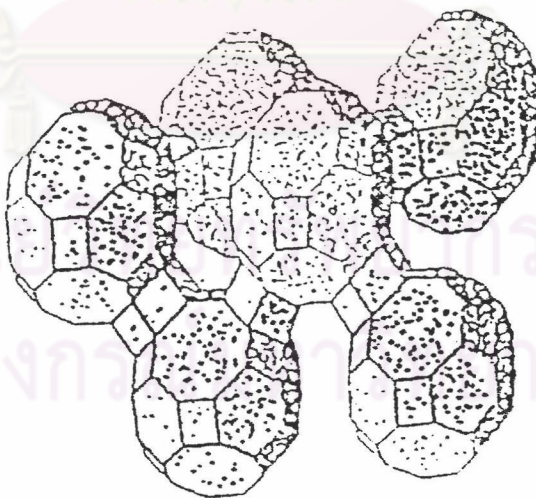
- ก) Mordenite   ข) Dachiardite   ค) Ferrierite   ง) Epstilbite   จ) Bikitaite



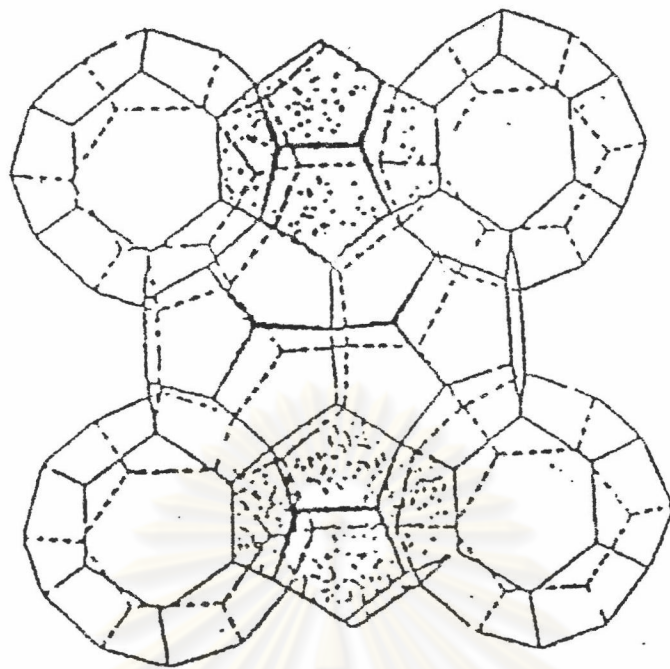
รูปที่ 2.13 ลักษณะโครงสร้างของ ZSM-5



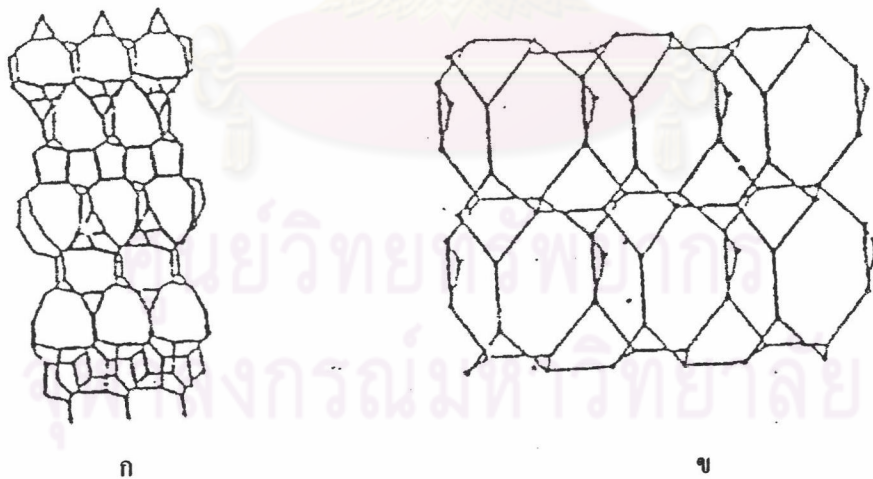
รูปที่ 2.14 ลักษณะการจัดเรียงตัวของ ZK-5



รูปที่ 2.15 ลักษณะโครงสร้างของ ZSM-39



รูปที่ 2.16 ลักษณะโครงสร้างของ melanophlogite



รูปที่ 2.17 ลักษณะโครงสร้างของ Lovdarite

ก) ตามแนวแกน a ข) ตามแนวแกน b

### 2.4.3 สมบัติที่สำคัญของซีโอไลต์ มีดังนี้

1. การแลกเปลี่ยนไอออน ซีโอไลต์สามารถแลกเปลี่ยนแคตไอออนได้ โดยกระบวนการแลกเปลี่ยนแคตไอออนนี้เป็นกระบวนการแบบผันกลับได้
2. การดูดซับน้ำ ซีโอไลต์สามารถดูดซับน้ำให้เข้าไปอยู่ในช่องว่างบริเวณผนังด้านในของโพรงชนิดต่างๆได้ และสามารถกำจัดน้ำออกได้ที่อุณหภูมิที่สูงพอ
3. การคัดขนาดและรูปร่างของโมเลกุลที่ผ่านเข้าออกจากโพรงของซีโอไลต์ ภายในโครงสร้างของซีโอไลต์ประกอบด้วยโพรงขนาดต่างๆกัน มีทางให้โมเลกุลผ่านเข้าออกได้ เรียกว่า ปากโพรง (aperture) โดยที่โมเลกุลที่มีรูปร่างและขนาดพอเหมาะสำหรับปากโพรงเท่านั้น จึงสามารถผ่านเข้าออกจากโพรงของซีโอไลต์ได้ ทำให้ซีโอไลต์มีสมบัติในการกรองแยกโมเลกุลได้ (molecular sieve)

นอกจากนี้สมบัติที่สำคัญอีกประการก็คือ ปริมาณของส่วนที่แสดงความเป็นกรด (acid site density) , ความรุนแรงของกรด (acid strength) และขนาดของช่องว่าง (pore size) ภายในผลึก ซึ่งรวมถึงลักษณะรูปร่างและขนาดของทางเข้าออกของช่องว่าง (pore entrance) ตารางที่ 2.7 แสดงถึงลักษณะของช่องว่างทั้งขนาดโพรงและระบบช่องว่างสำหรับซีโอไลต์

ตารางที่ 2.7 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบซีโอไลต์แบ่งตามขนาดของช่องว่าง (Breck D.W. , 1974)

ซีโอไลต์	ระบบของช่องว่าง (Channel System)	ขนาดของโพรง (Cavity)
รูขนาดใหญ่		
Faujasite	$\beta = 6.6 \text{ \AA} , \alpha = 11.4 \text{ \AA}$	(2) 7.4 , 3 มิติ
Mordenite	มีระบบเชื่อมต่อระหว่างช่องว่าง	(8) 2.9 X 5.7 , 1 มิติ
รูขนาดปานกลาง		
ZSM-5	มีระบบเชื่อมต่อระหว่างช่องว่าง	(10) 5.1 X 5.6 , 1 มิติ
Synthetic Ferricrite	มีระบบเชื่อมต่อระหว่างช่องว่าง	(10) 4.3 X 5.5 , 2 มิติ
รูขนาดเล็ก		
Erionite	6.3 X 13	(8) 3.6 X 5.2 , 2 มิติ



\* ตัวเลขในวงเล็บ คือ จำนวนอะตอมออกซิเจนต่อ 1 วงแหวน ,ขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางของรู (pore) ของวงแหวน 1 วง หน่วยเป็นอังสตรอม ,และทิศทางของช่องว่าง (Channels)

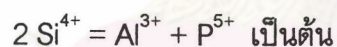
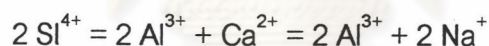
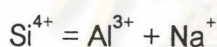
\*\* ขนาดของโพรง หน่วยเป็นอังสตรอม

สำหรับปริมาณของส่วนที่แสดงความเป็นกรดและความรุนแรงของกรดนั้น ขึ้นกับปัจจัยของความหนาแน่นของหน่วยรูปทรงสี่หน้า ซึ่งมีโลหะที่มีตัวเลขออกซิเดชันเท่ากับ 3 (เช่น  $Al^{3+}$ ) ในโครงสร้างผลึก และตำแหน่งของหน่วยรูปทรงสี่หน้าในผลึก รวมทั้งชนิดของโลหะประจุบวก ซึ่งมีหน้าที่ให้เกิดความสมดุลทางประจุไฟฟ้าด้วย เพราะฉะนั้นบางครั้งซีโอไลต์จะถูกแบ่งตามสัดส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินา แสดงตามตารางที่ 2.8

ตารางที่ 2.8 ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบซีโอไลต์ แบ่งตามสัดส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินา (Breck D.W. , 1974)

ระดับ	สัดส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินา	ชนิดของซีโอไลต์
ต่ำ	1.0 – 1.5	A ,X
ปานกลาง	2.0 – 2.5	ก) จากธรรมชาติ เช่น Erionite , Chabazite และ Mordenite ข) จากการสังเคราะห์ เช่น Faujasite type Y ,Zeolite type L
สูง	10 – 100	ก) ปรับปรุงโดยอาศัยความร้อน เช่น Faujasite ,Mordenite และ Erionite ข) จากการสังเคราะห์ เช่น ZSM-5

ถ้าต้องการปรับปรุงสมบัติบางอย่างของซีโอไลต์ โดยเปลี่ยนจากหน่วยรูปทรงสี่หน้ามีธาตุซิลิกอนเป็นศูนย์กลางของออกซิเจนทั้งสี่อะตอมก็กระทำได้ แต่ขนาดของโลหะชนิดนั้น (ประจุบวก) จะต้องไม่มีขนาดใหญ่เกินไปจนอะตอมของออกซิเจนไม่สามารถอยู่ได้ คือ จะมีความเครียดและเกิดการสลายพันธะ เพื่อรักษาสภาพของหน่วยรูปทรงสี่หน้า ในการแทนที่ธาตุ ซิลิกอนด้วยอะลูมิเนียม ปัญหาที่ตามมา คือ ไม่มีความสมดุลทางประจุไฟฟ้า จึงต้องหาไอออนบวกซึ่งมีความอิสระ คือไม่ได้สร้างพันธะถาวรกับธาตุอื่นใดเลย เช่น ไอออนของธาตุโซเดียมมาบรรจุในตำแหน่งใกล้เคียงกับอะลูมิเนียมในช่องว่างของผลึกซีโอไลต์ เพื่อให้เกิดความสมดุลทางประจุไฟฟ้า ไอออนบวกที่นำมา ไม่ได้รวมตัวกับธาตุอื่น ดังนั้นจึงมีความอิสระในการเคลื่อนที่ไปในตำแหน่งใดๆ ได้เมื่อโดนกระตุ้น เนื่องด้วยสมบัติข้อนี้ ทำให้เราสามารถที่จะเปลี่ยนจากไอออนบวกชนิดหนึ่งไปเป็นอีกชนิดหนึ่งได้ สมบัติข้อนี้มีประโยชน์มากในการปรับปรุงลักษณะเฉพาะของผลึกซีโอไลต์ เพื่อความเหมาะสมในปฏิกิริยาเคมีต่างๆ และเมื่อไรก็ตามอะตอมของซิลิกอนถูกแทนที่ด้วยโลหะที่มีเลขออกซิเดชันต่ำกว่า เช่น อะลูมิเนียมไอออน ( $Al^{3+}$ ) หรือ แกลเลียมไอออน ( $Ga^{3+}$ ) มากขึ้นเท่าไร ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนจะมากขึ้นเท่านั้น กระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนที่สามารถเลือกไอออนตัวไหนก็ได้ที่มีประจรรวมกันแล้วเท่าเดิมนี้ เรียกว่า กระบวนการแทนที่ไอโซมอร์ฟัส (Isomorphous Substitution) ตัวอย่างเช่น



#### 2.4.4 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ (Breck D.W., 1974; Dyer A., 1988)

ซีโอไลต์มีทั้งที่พบได้ตามธรรมชาติ (natural zeolite) และที่สังเคราะห์ขึ้น (synthesis zeolite) ซึ่งซีโอไลต์ที่พบในธรรมชาตินั้นมีอย่างน้อย 40 ชนิด ส่วนที่สังเคราะห์เองพบว่ามีมากกว่า 150 ชนิด โดยแต่ละชนิดมีโครงสร้างที่แตกต่างกัน

ซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติส่วนมากค้นพบจากการทำเหมืองแร่ ซีโอไลต์จากธรรมชาติเป็นกลุ่มของผลึกอะลูมิเนียมซิลิเกตของมอนอหรือไดวาเลนต์เบส (mono- or divalent bases) อาจมีการสูญเสียน้ำในผลึกบ้างบางส่วน หรือทั้งหมดโดยที่โครงสร้างไม่มีการเปลี่ยนแปลง ตัวอย่างซีโอไลต์จากธรรมชาติได้แก่ faujasite, erionite, offretite, chabazite, gmelinite, mordenite และ heulandite เป็นต้น เราสามารถแบ่งชนิดของซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติตาม hydrological system ได้ดังนี้ คือ

- Saline, Alkaline Lakes แบ่งออกเป็น 2 ชนิดตามการเปลี่ยนแปลงของผิวโลก คือ arid region และ semiarid region การตกตะกอนในลักษณะนี้จะทำให้เกิดระบบ

close resin และควบคุมการเปลี่ยนแปลงของ clastic material และ basin edge สิ่งเหล่านี้เป็นส่วนสำคัญในการควบคุม lake chemistry

- Saline, Alkaline soils ภาวะภูมิอากาศเป็นตัวควบคุมการเกิดซีโอไลต์ใน Saline, Alkaline soils การก่อดินใน arid region และ semiarid region เกิดจากการระเหยของน้ำที่ผิวดินที่เกิดจากไฮเดียมคาร์บอเนต และไฮเดียมไบคาร์บอเนต โดยน้ำฝนจะไหลซึมผ่านชั้นดิน แล้วละลายไฮเดียมคาร์บอเนตและไฮเดียมไดคาร์บอเนต ทำให้มีค่าความเป็นกรด-เบสสูงขึ้น และทำให้เกิดอะลูมิเนียมซิลิเกตในพื้นที่ดินขึ้น
- Marine Sediment ซีโอไลต์ชนิดนี้เกิดจากตะกอนที่อยู่ในทะเลภายใต้อุณหภูมิต่ำและค่าความเป็นกรด-เบสที่เป็นกลาง
- Open Hydrologic Systems ซีโอไลต์ชนิดนี้เกิดจากการเปลี่ยนแปลงของน้ำใต้ดินที่ไหลผ่าน porous pyroclastic ซึ่งทำปฏิกิริยากับ vitric ash
- Hydrothermal Systems ซีโอไลต์ชนิดนี้เกิดจากระบบที่มีแอลคาไลน์กับสารละลายกรดอ่อน การตกตะกอนถูกกำหนดจากปัจจัยของอุณหภูมิ ความสามารถในการเปียกได้ของแร่หินและลักษณะของของไหลที่ไหลผ่าน ในส่วนที่ตื้นและเย็นที่สุดจะเกิดซีโอไลต์ชนิด mordenite และ clinoptilolite สำหรับในส่วนที่ลึกและร้อนกว่าจะเกิดซีโอไลต์ชนิด analcime และ laumontite
- Burial diagenetic systems ซีโอไลต์ชนิดนี้อยู่ในตะกอนที่เกิดจากภูเขาไฟ
- Magmatic Systems เป็นซีโอไลต์ที่ตกผลึกอยู่ระหว่างชั้นของหินแมกมาที่เกิดจากอันตรกิริยาของของเหลวกับหินที่อยู่ล้อมรอบซีโอไลต์ ส่วนมากจะพบในหินอัคนี และอาจพบบ้างใน imertitial และ globules

ในด้านการใช้งานนั้นมีการใช้งานซีโอไลต์ที่สังเคราะห์มากกว่าซีโอไลต์ธรรมชาติ เนื่องจากมีองค์ประกอบสม่ำเสมอ มีโครงสร้างที่แน่นอน และมีความบริสุทธิ์ค่อนข้างสูง โดยซีโอไลต์สังเคราะห์ส่วนใหญ่อยู่ในรูปของไฮเดียม และแทนที่ด้วยวิธีแลกเปลี่ยนไอออนกับแคตไอออน เช่น แอมโมเนียม ( $\text{NH}_4^+$ ) หรือ ไอออนของไฮโดรเจน การสังเคราะห์โดยทั่วไปจะใช้วิธี hydrothermal treatment และวิธีสังเคราะห์ซิลิเกต (silicate) และปฏิกิริยาการสังเคราะห์ซีโอไลต์ มักกระทำภายใต้สภาวะอุณหภูมิและความดันไอน้ำ โดยสารตั้งต้นได้มาจาก 2 แหล่งด้วยกันคือ แหล่งของอะลูมิเนียมเช่น ไฮเดียมอะลูมิเนต(sodiumaluminate)หรืออะลูมิเนียมซัลเฟต(aluminiumsulfate) และแหล่งซิลิกา เช่น silica sol, fumed-silica หรือ sodium waterglass และเมื่อเติมสารอัลคาไลน์ เช่น ไฮเดียมไฮดรอกไซด์ และสารประกอบ quaternary ammonium จะทำให้ได้เจลเกิดขึ้นในลักษณะที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน และมีผลึกเกิดขึ้นอย่างซ้ำๆ ทั้งนี้อุณหภูมิที่ใช้ในการตกผลึกจะอยู่ในช่วง 200 องศาเซลเซียสหรืออาจสูงกว่าและความดันเท่ากับความดันไออิ่มตัวของน้ำที่มีอยู่ขณะ

นั้น โดยภายใต้สภาวะดังกล่าวนี้ ซีโอไลต์ยังไม่เสถียรและมีแนวโน้มที่จะเกิดโพรงกว้าง และมีการแลกเปลี่ยนแคทไอออนเกิดขึ้น ซึ่งการควบคุมปัจจัยต่างๆ ได้แก่ องค์ประกอบในตอนเริ่มต้น สภาวะในการเกิดปฏิกิริยา เวลาที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาและการเกิดนิวเคลียส จะทำให้ได้ผลึกที่ต้องการ และภายหลังจากการสังเคราะห์ซีโอไลต์แล้ว ซีโอไลต์ที่ได้จะถูกนำไปอบและให้ความร้อนเพื่อกำจัดโมเลกุลของน้ำออกจากผลึก จากนั้นนำไปเผาในอากาศเพื่อกำจัดสารอินทรีย์ออกไป ซึ่งทำให้ได้ซีโอไลต์สังเคราะห์ที่มีความบริสุทธิ์มากขึ้น ทั้งนี้ซีโอไลต์แต่ละชนิดที่ได้จะมีลักษณะแตกต่างกัน โดยองค์ประกอบหลักที่ทำให้ซีโอไลต์มีสมบัติที่แตกต่างกัน คือ อัตราส่วนระหว่าง Si/Al ซึ่งมีผลต่อความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาและความเสถียรของโครงสร้างซีโอไลต์ โดยทั่วไปแล้วอัตราส่วนของ Si/Al ในซีโอไลต์ที่เตรียมได้ส่วนใหญ่มักมีค่ามากกว่า 1 และไม่มีพันธะชนิด Al-O-Al เนื่องจากการใช้กรดทำให้อะลูมินาถูกกำจัดออกไป เช่น mordenite ซึ่งมีอัตราส่วนของ Si/Al ประมาณ 10 โดยซีโอไลต์ที่มีอัตราส่วน Si/Al สูงขึ้น มีผลทำให้โครงสร้างเสถียรมากขึ้น

#### 2.4.5 ประโยชน์ของซีโอไลต์

จากลักษณะพิเศษของซีโอไลต์ได้มีผู้นำไปใช้ประโยชน์ต่างๆ มากมายซึ่งพอจะรวบรวมได้ดังนี้คือ

1. ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา เช่น ใช้ในปฏิกิริยาไฮโดรจีเนชัน (Hydrogenation) ,ปฏิกิริยาแอลคิลเลชัน (Alkylation) ,ปฏิกิริยาไอโซเมอไรเซชัน (Isomerization) ,ปฏิกิริยาของเคลาส์ (Claus process) และปฏิกิริยาการแตกตัวด้วยความร้อน (Thermal cracking) เป็นต้น
2. ใช้เป็นสารดูดซับ (Sorption agent) เนื่องจากลักษณะโครงสร้างที่มีความเป็นรูพรุนของซีโอไลต์ทำให้สามารถดูดซับสารต่างๆ ได้ตามขนาด และโครงสร้างของซีโอไลต์แต่ละชนิด
3. สารลดความกระด้าง (Water softener) ซีโอไลต์เป็นตัวลดความกระด้างของน้ำได้ เนื่องจากในน้ำกระด้างมีแคลเซียมไอออน และแมกนีเซียมไอออนละลายอยู่ ซึ่งซีโอไลต์สามารถแลกเปลี่ยนแคทไอออนในโครงสร้างผลึกกับแคลเซียมไอออน หรือแมกนีเซียมไอออน
4. ใช้เป็นตัวแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange resin) จากสมบัติการแลกเปลี่ยนแคทไอออนของซีโอไลต์ ทำให้สามารถใช้เป็นเรซินเพื่อแลกเปลี่ยนกับแคทไอออนไดวาเลนต์(Divalent) ได้ การแลกเปลี่ยนไอออนขึ้นอยู่กับ
  - ธรรมชาติของแคทไอออน
  - อุณหภูมิที่ใช้
  - ความเข้มข้นของแคทไอออนในสารละลาย
  - ชนิดของแอนไอออนที่รวมตัวกับแคทไอออนในสารละลาย
  - ตัวทำละลาย (การแลกเปลี่ยนส่วนมากเกิดขึ้นได้ดีใน aqueous solution)
  - ลักษณะโครงสร้างของซีโอไลต์

5. ใช้เป็นส่วนผสมในผงซักฟอก (Detergent builders) เนื่องจากซีโอไลต์มีคุณสมบัติที่เหมาะสมสำหรับผสมทำผงซักฟอก คือ มีค่าความจุ (Capacity) และจลนพลศาสตร์สูง (Kinetics) ทำให้การแลกเปลี่ยนแคตไอออนเกิดขึ้นได้มากและเร็ว นอกจากนี้ซีโอไลต์ยังใช้แทนฟอสเฟตอีกด้วย เนื่องจากฟอสเฟตที่ผสมในผงซักฟอก ถ้าใช้ในปริมาณที่มากเกินไปจะทำให้เกิดปัญหามลภาวะได้ คือ ฟอสเฟตทำให้พีชน้ำ หรือพวกสิ่งมีชีวิตเล็กๆเจริญเติบโตรวดเร็ว และเมื่อทับถมกันมากเข้า จะทำให้น้ำเน่าเสีย ส่งผลให้เกิดปัญหาในการกำจัด นอกจากนี้ยังทำให้ปริมาณ สัตว์น้ำลดลงได้ เนื่องจากขาดออกซิเจนในการย่อยสลาย

#### 2.4.6 ตัวอย่างการนำซีโอไลต์ไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ (Breck, 1974)

##### 1. การกำจัดแอมโมเนียจากน้ำเสียของชุมชน

ในการศึกษาช่วงเริ่มต้นโดยใช้หลักการแลกเปลี่ยนไอออนเพื่อกำจัดแอมโมเนียในกระบวนการกำจัดน้ำเสียพบว่า สารอินทรีย์หลายชนิดมีความสามารถเป็นตัวแลกเปลี่ยนไอออนได้แต่ก็มีประสิทธิภาพในการดักจับไอออนของแอมโมเนียได้ต่ำ ทำให้กำจัดแอมโมเนียได้น้อยและเสียค่าใช้จ่ายสูง นอกจากนี้ยังทำให้เกิดปัญหาเรื่องน้ำเค็มตามมาด้วย

วิธีที่เหมาะสมที่ศึกษาถูกนำเสนอเป็นรายงานโดย Ames ได้แสดงว่า ได้มีการใช้ซีโอไลต์หลายชนิดที่สามารถเป็นตัวแลกเปลี่ยนไอออนได้ และให้ผลที่ดีกว่าแบบดั้งเดิม ซีโอไลต์ชนิด clinoptilolite และ Union Carbide's 40 เป็นซีโอไลต์ที่เหมาะสมที่สุดหลังจากการทดสอบโดยใช้ในโรงงานต้นแบบ พบว่า แอมโมเนียมนั้นถูกกำจัดออกไปได้มากถึง 95%

##### 2. การเติมซีโอไลต์ชนิดที่ใช้ในการคัดเลือกโมเลกุลสารได้ลงในผงซักฟอก

หน้าที่หลักของฟอสเฟตที่ผสมอยู่ในผงซักฟอก คือ ลดแคลเซียม ( $Ca^{2+}$ ) และแมกนีเซียมไอออน ( $Mg^{2+}$ ) ที่มีอยู่ในน้ำกระด้าง โดยใช้ซีโอไลต์ชนิดผงที่สามารถเป็นตัวแลกเปลี่ยนไอออนได้ไปทำการกำจัดแคลเซียมไอออน และแมกนีเซียมไอออนจากสารละลาย แล้วแทนที่ด้วยเกลือโซเดียม โดยที่ผงซักฟอกเหล่านี้จะรับโซเดียมจากซีโอไลต์ชนิด Linde ผงซักฟอกที่มีซีโอไลต์เป็นส่วนผสม ซึ่งลดปริมาณของฟอสเฟตที่มีอยู่ให้อยู่ในระดับต่ำ หรือไม่มีอยู่เลยนั้นสามารถหาซื้อได้ในหลายพื้นที่ของประเทศสหรัฐอเมริกา ยุโรป และสถานที่อื่นๆ นอกจากนี้การใช้ซีโอไลต์ในรูปแบบนี้มีปริมาณการใช้เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็ว จากการสังเกตปริมาณการใช้ซีโอไลต์ในแต่ละปี พบว่ามีความต้องการเพิ่มขึ้นเรื่อยๆ จนกระทั่งในปัจจุบันนี้มีการใช้ในปริมาณหลายล้านปอนด์ทั่วโลก

การนำซีโอไลต์มาประยุกต์ใช้แทนสารฟอสเฟตในผงซักฟอกนั้น ในช่วงแรกนั้นวิธีนี้ถูกพัฒนาขึ้นโดยเหล่านักวิทยาศาสตร์ที่บริษัท เฮนเกล (Henkel) ในประเทศเยอรมัน และบริษัท พรอคเตอร์แอนด์แกมเบิล (Procter&Gamble) ในประเทศสหรัฐอเมริกา ซึ่งปัจจุบันนี้มีการพัฒนาในเรื่องนี้อยู่มากมาย

##### 3. การเปลี่ยนเมทานอลไปเป็นน้ำมันเบนซินโดยใช้ซีโอไลต์

เนื่องจากได้มีการตระหนักถึง เรื่องของแหล่งพลังงานทั้งหลายที่มีอยู่ในปัจจุบันที่มีโอกาสจะหมดไปในอนาคต จึงได้เริ่มมีการค้นคว้าเพื่อเสาะหาแหล่งพลังงานใหม่ที่ไม่ใช้ปิโตรเลียม และมีศักยภาพเพียงพอที่จะเป็นแหล่งเชื้อเพลิงได้ในอนาคต

เมทานอล เป็นเชื้อเพลิงชนิดหนึ่งที่สามารถนำไปใช้กับเครื่องยนต์ได้ เนื่องจากสามารถทำการผลิตได้ปริมาณสูงในช่วงเวลาที่สั้นจากถ่านหิน และการสังเคราะห์แก๊สโดยใช้เทคนิคที่มีอยู่ในปัจจุบัน ซึ่งสามารถนำไปใช้เป็นเชื้อเพลิงได้ทั้งโดยตรง หรือจะนำไปใช้เป็นแบบผสมกับน้ำมันเบนซินก่อนที่จะใช้กับเครื่องยนต์

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

บริษัท โมบิลออยล์ ได้สร้างโรงงานที่ใช้กระบวนการ MTG และใช้ซีโอไลต์ ZSM-5 เป็นแห่งแรกที่ โมทูเนีย ประเทศนิวซีแลนด์ และเริ่มต้นทำการผลิตในปี ค.ศ. 1985 โดยที่โรงงานแห่งนี้ได้ใช้เครื่องปฏิกรณ์ชนิดอยู่นิ่ง (fixed-bed) และที่ประเทศเยอรมันตะวันตกก็ได้มีการพัฒนากระบวนการ MTG เหมือนกัน แต่ต่างกันที่เครื่องปฏิกรณ์ชนิดฟลูอิดไดซ์เบด (fluidized-bed) เพื่อนำไปใช้ผลิตได้จริงในทางการค้า และสามารถประสบความสำเร็จ โดยได้มีการสร้างโรงงานต้นแบบไว้ที่เมืองเวสเซลิง (Wesseling) กระบวนการเหล่านี้สามารถเปลี่ยนให้ได้น้ำมันเบนซินถึง 90% และมีค่าออกเทน 90.25 กระบวนการที่ใช้ fluidized-bed ได้มีการปรับปรุงกระบวนการ MTG และทำให้สามารถนำวัตถุดิบชนิดอื่นๆ เช่น แก๊สธรรมชาติมาใช้แทนเมทานอลได้

#### 4. การแยกและนำโลหะกลับมาใช้ใหม่

ซีโอไลต์หลายชนิดมีความสามารถในการคัดเลือกโลหะหนัก ทำให้สามารถนำโลหะที่มีค่าเหล่านั้นกลับมาใช้ใหม่ หรือเอาไว้ใช้กำจัดโลหะหนักที่เกิดจากโรงงานอุตสาหกรรม และโลหะที่ปะปนอยู่ในน้ำเสีย เนื่องจากเกิดความคุ้มทุนในการนำโลหะกลับมาใช้ใหม่ได้ ซีโอไลต์ชนิด clinoptilite และ mordenite ถูกศึกษาเพื่อใช้ในการกำจัดโลหะหนักโดยเฉพาะ Cd, Cu, Pb และ Zn ที่มีอยู่ในน้ำเสีย ซีโอไลต์ที่มีความสามารถในการคัดเลือกโลหะได้ จะทำการเปลี่ยนไอออนของโลหะเงิน (Ag) เพื่อดึงเอาโลหะเงินออกจากน้ำเสีย

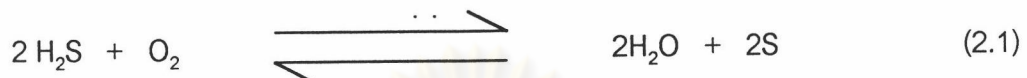
จากรายงานของ Breck แสดงให้เห็นว่า การใช้ซีโอไลต์ในการแลกเปลี่ยนไอออนสามารถแยก Co และ Ni ได้โดยใช้ซีโอไลต์ linde แบบ A (linde A zeolite) นอกจากนี้ยังมีวิธีแยกโลหะเพื่อไม่ให้มีเหล็กอีกหลายวิธีที่สามารถนำมาใช้โดยการเลือกใช้ซีโอไลต์ชนิดที่เหมาะสม

#### 5. การกำจัดแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์จากฟลูแก๊ส

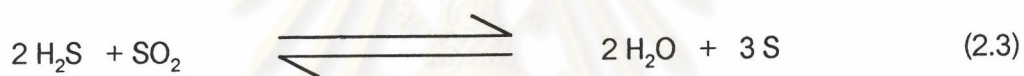
กระบวนการหนึ่งที่มีการนำมาใช้ในการกำจัดแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์โดยการทำปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่ถูกเรียกว่าเป็นกระบวนการของเคลาส์ (Claus process)

เป็นการเกิดปฏิกิริยาระหว่างแก๊ส  $\text{H}_2\text{S}$  กับ  $\text{SO}_2$  เพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ออกมาเป็นกำมะถันผง ซึ่งประกอบด้วย 2 ขั้นตอน คือ

1. แก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ถูกเผาในเตาเผาที่อุณหภูมิประมาณ 1000 องศาเซลเซียส และจำกัดปริมาณของอากาศที่ป้อน ได้ผลิตภัณฑ์ออกมาเป็นกำมะถันและแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ตามสมการ



2. แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ทำปฏิกิริยากับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ที่เหลือ ที่อุณหภูมิประมาณ 300 องศาเซลเซียส บนตัวเร่งปฏิกิริยา bauxite หรือ alumina ได้กำมะถัน ตามสมการ



สมการ (2.3) ถูกเรียกว่าเป็นปฏิกิริยาของเคลาส์ (Claus reaction) โดยกระบวนการของเคลาส์นี้สามารถได้กำมะถันออกมาจากปฏิกิริยาถึง 96%

ซีโอไลต์เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีความสามารถในการดูดซับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์มาทำปฏิกิริยาที่พื้นผิวได้ดี เนื่องจากโครงสร้างมีรูพรุนอยู่สูงและมีสภาพความเป็นกรด ซึ่งจะดูดซับโมเลกุลแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์มาทำปฏิกิริยาภายในช่องว่างของตัวมันเองได้ดี ในช่วงปีค.ศ. 1990 เป็นต้นมา ได้มีการศึกษาสมบัติตัวเร่งปฏิกิริยาในกระบวนการเคลาส์ให้มีประสิทธิภาพสูงขึ้น ได้แก่ ทำให้สมบัติในการเร่งทำปฏิกิริยาสูงขึ้น ปรับปรุงความต้านทานต่ออุณหภูมิสูง ดังนั้นในปัจจุบันจึงมีงานวิจัยในด้านการพัฒนาตัวเร่งปฏิกิริยาที่เหมาะสมเกิดขึ้นมา ตัวเร่งปฏิกิริยาที่สำคัญในกระบวนการเคลาส์ ได้แก่ สารประกอบออกไซด์ของอะลูมิเนียม (alumina) เนื่องจากมีสมบัติที่เหมาะสมในการดูดซับและทำปฏิกิริยาได้ดี จากการศึกษาของงานวิจัย ที่ผ่านมา พบว่ามีงานวิจัยเกี่ยวกับการใช้สารดูดซับเพิ่มประสิทธิภาพของปฏิกิริยาหลายชนิด เช่น งานวิจัยของ Gasper-Galvin L.D.(1998) ทำการทดสอบสารดูดซับที่เป็นสารประกอบออกไซด์ของโลหะหลายชนิดบนซีโอไลต์ ในการกำจัดแก๊ส  $\text{H}_2\text{S}$  ที่อุณหภูมิ 650-870 °C งานวิจัยของ Young-Soo Lee (1995) ใช้  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ในปฏิกิริยา sulfidation ที่อุณหภูมิ 650 °C งานวิจัยของ Lin S.Y.(1995) ใช้  $\text{CaO}$  ในการดูดซับ  $\text{H}_2\text{S}$  ที่อุณหภูมิ 850 °C สารเหล่านี้มีประสิทธิภาพสูง เนื่องจากมีพื้นที่ผิวในการสัมผัสกับ  $\text{H}_2\text{S}$  มาก และจากผลการวิเคราะห์องค์ประกอบของเถ้าลอยที่มีผู้รายงานไว้ พบว่ามี

องค์ประกอบหลายชนิดที่เหมาะสมสามารถทำหน้าที่เป็นสารดูดซับดังมีผู้วิจัยไว้แล้วข้างต้น อาทิ เช่น  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  และ  $\text{CaO}$  เป็นต้น จึงเป็นมูลเหตุที่จะนำเอาถ้ำลอยมาใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาการออกซิไดส์แก๊ส  $\text{H}_2\text{S}$  ในฟลูแก๊สได้

## 2.5 ตัวเร่งปฏิกิริยา (Catalyst) (สมชาย ไอลสุวรรณ, 2533)

คำว่า "ตัวเร่ง" (Catalysts) มาจากภาษากรีก 2 คำ ได้แก่ คำว่า คะตะ(cata) หมายถึง หัก (down) และไลไซน์ (lysein) หมายถึง แยกหรือแตก (split or break) ดังนั้น "ตัวเร่งปฏิกิริยา" จึงหมายถึง ตัวที่ทำให้เกิดการแตกหักของแรงที่เกิดขึ้นบนโมเลกุล ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีมีหน้าที่เร่งอัตราเร็วของปฏิกิริยา โดยทำงานอย่างมีประสิทธิภาพมากในการเลือกเร่งเฉพาะปฏิกิริยาที่ต้องการให้เกิด ในขณะที่เดียวกันก็ไม่ส่งเสริมปฏิกิริยาอื่นๆ ที่อาจเกิดขึ้นข้างเคียง เนื่องจากการเลือกตัวเร่งปฏิกิริยาเพื่อส่งเสริมให้เกิดปฏิกิริยายังไม่เป็นที่เข้าใจอย่างแจ่มชัด ดังนั้นในการผลิตและนำตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีมาใช้ ยังต้องอาศัยวิธีการทดลองเป็นหลัก

ความว่องไวและความสามารถในการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี มีอิทธิพลโดยตรงจากลักษณะโครงสร้างพื้นผิวของของแข็ง ได้มีความพยายามที่จะอธิบายถึงการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี โดยมองภาพว่าโมเลกุลของสารตั้งต้นที่ถูกเปลี่ยนสภาพไปมีพลังงานเพิ่มขึ้นหรือกลายเป็นสารผลิตภัณฑ์ระหว่างปฏิกิริยา (intermediate) หลายทฤษฎีได้พยายามอธิบายปรากฏการณ์ดังกล่าว ตัวอย่างเช่น ทฤษฎีสถานะทรานสิชัน (Transition-State-Theory) อธิบายว่าตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีเป็นตัวช่วยลดพลังงานศักย์ขวางกั้น (Potential energy barrier) ซึ่งสารตั้งต้นต้องมีเพื่อเปลี่ยนเป็นสารผลิตภัณฑ์ คือ ลดพลังงานกระตุ้นของปฏิกิริยาให้ต่ำลงนั่นเอง

ถึงแม้ว่าตัวเร่งปฏิกิริยาจะช่วยทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงขึ้น แต่ไม่มีผลต่อสมดุลของปฏิกิริยาหรือเศษส่วนการเปลี่ยน ซึ่งถูกควบคุมโดยอุณหพลศาสตร์เพียงอย่างเดียว

ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี เป็นสารช่วยควบคุมอัตราเร็วในการเกิดปฏิกิริยา โดยไม่ถูกใช้ไปในปฏิกิริยาเคมี แบ่งได้เป็น 2 ประเภท คือ

1. ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเนื้อเดียว (homogeneous catalyst) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะเดียวกับสารตั้งต้น
2. ตัวเร่งปฏิกิริยาแบบเนื้อผสม (heterogeneous catalyst) เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่มีสถานะต่างกับสารตั้งต้น ตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ส่วนใหญ่เป็นของแข็งส่วนสารตั้งต้นและผลิตภัณฑ์จะอยู่ในรูปแก๊สหรือของเหลว ซึ่งนิยมใช้มากในทางอุตสาหกรรม



การเกิดปฏิกิริยาโดยอาศัยตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีแบบเนื้อผสมนี้เนื่องจากความว่องไวและความสามารถในการทำงานของตัวเร่งปฏิกิริยา มีอิทธิพลโดยตรงจากลักษณะโครงสร้างพื้นผิวของของแข็ง สารที่เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาจึงควรมีพื้นผิวต่อปริมาตรมาก โดยนำตัวเร่งปฏิกิริยามาเคลือบบนวัสดุ (support) ที่มีรูพรุนสูง ตัวเร่งปฏิกิริยาหลังจากที่ใช้ไปช่วงระยะเวลาหนึ่งจะเสื่อมสภาพลง จึงต้องมีกระบวนการปรับสภาพเดิมอีกเป็นระยะๆ เรียกว่า activation

สำหรับตัวเร่งปฏิกิริยาเคมีที่มีความพรุนสูง (high porosity) จะมีขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาดังนี้

- การถ่ายเทมวลสารจากของไหลภายนอกไปยังผิวนอกของตัวเร่งปฏิกิริยา (Mass transfer through external boundary layer)
- การแพร่มวลสารเข้าไปในรูพรุนของตัวเร่งปฏิกิริยา (Diffusion into pores)
- การดูดซับสารบนพื้นผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Chemisorption)
- การเกิดปฏิกิริยาเคมีบนผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Reaction)
- ผลิตภัณฑ์ที่เกิดหลุดจากผิวของตัวเร่งปฏิกิริยา (Desorption of products)
- ผลิตภัณฑ์แพร่ออกจากรูพรุน (Diffusion of products out of pores)
- การถ่ายเทมวลสารของผลิตภัณฑ์ออกสู่ของไหล (Mass transfer back to bulk fluid)

### 2.5.1 เครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหล (Tubular flow reactor)

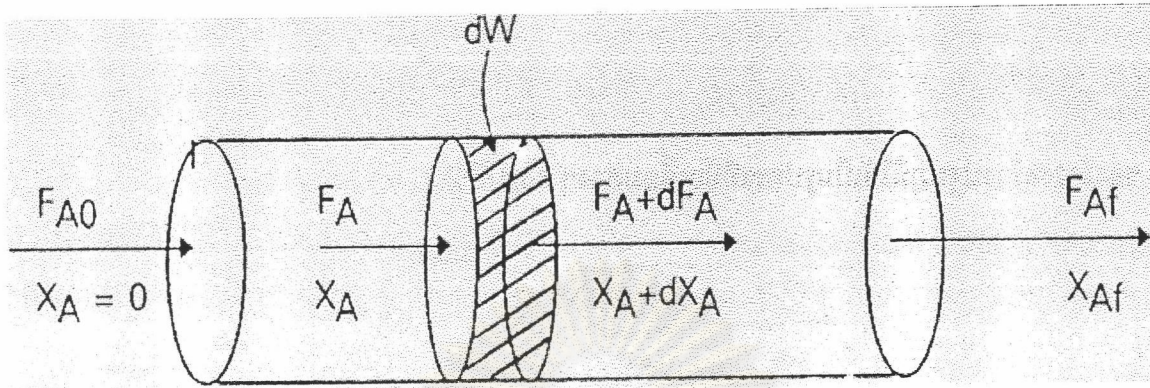
เครื่องปฏิกรณ์แบบนี้เป็นท่อที่มีการทำงานอย่างต่อเนื่อง สารตั้งต้นไหลเข้าด้านหนึ่งและสารผลิตภัณฑ์พร้อมกับสารตั้งต้นที่ไม่ทำปฏิกิริยาไหลออกปลายอีกด้านหนึ่ง ลักษณะการไหลเป็นไปในทิศทางเดียวไม่มีการผสมกันระหว่างของผสมที่ไหลตามกัน ในสภาวะคงที่องค์ประกอบของของไหลที่จุดใดๆตามความยาวของท่อมีค่าคงที่ไม่ขึ้นกับเวลา แต่จะเปลี่ยนจากค่าหนึ่งไปเป็นอีกค่าหนึ่งตามระยะทางการไหล การทำสมดุลมวลสาร จึงพิจารณาส่วนย่อยของน้ำหนักตัวเร่งปฏิกิริยา,  $dW$  และเนื่องจากไม่มีการสะสมของสารในเครื่องปฏิกรณ์ เขียนสมการสมดุลมวลสารได้เป็น

$$\text{อัตราการไหลเข้าของสาร A} = \text{อัตราการไหลออกของสาร A} + \text{อัตราการหายไปของสาร A} \\ \text{เนื่องจากปฏิกิริยาเคมี} \quad (2.4)$$

เมื่อ  $F_A$  = อัตราการไหลเข้าของสาร A, โมลต่อหน่วยเวลา

$F_A + dF_A$  = อัตราการไหลออกของสาร A, โมลต่อหน่วยเวลา

$(-r_A)dW$  = อัตราการหายไปของสารตั้งต้นเนื่องจากปฏิกิริยาเคมี, โมลต่อหน่วยเวลา



รูปที่ 2.18 สัญลักษณ์ต่างๆสำหรับเครื่องปฏิกรณ์แบบท่อไหล

แทนค่าจากรูป จะได้

$$F_A = (F_A + dF_A) + (-r_A)dW \quad (2.5)$$

เนื่องจาก

$$dF_A = d[F_{A0}(1-X_A)] = -F_{A0}dX_A \quad (2.6)$$

แทนค่า (2.6) ใน (2.5) จะได้

$$F_{A0}dX_A = (-r_A)dW \quad (2.7)$$

### 2.5.2 จลนพลศาสตร์เคมี (Chemical kinetics) (Levenspiel, 1972)

จลนพลศาสตร์เคมี เป็นสาขาหนึ่งของวิชาเคมีที่ว่าด้วยอัตราการเกิดปฏิกิริยาและกลไกของปฏิกิริยาเคมี อัตราการเกิดปฏิกิริยาบอกให้ทราบว่าสารตั้งต้นของปฏิกิริยาถูกใช้ไป และสารผลิตภัณฑ์ของปฏิกิริยานั้นเกิดขึ้นเร็วเพียงใด การวัดอัตราเร็วของปฏิกิริยานั้นโดยมากวัดเป็นความเข้มข้นของสารใดสารหนึ่งที่เปลี่ยนแปลงในช่วงระยะเวลาหนึ่ง ซึ่งถ้าสารที่ทำปฏิกิริยากันเป็นแก๊สอาจวัดเป็นความดันย่อยที่เปลี่ยนแปลงไปต่อหน่วยเวลาได้ จลนพลศาสตร์เคมีอธิบายให้ทราบถึงปัจจัยต่างๆ ที่มีอิทธิพลต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาซึ่งได้แก่ คุณสมบัติของสารตั้งต้น ความเข้มข้นของสารตั้งต้น อุณหภูมิของระบบ ความดันของระบบ ตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี และจำนวนวัฏภาคในระบบ เป็นต้น

ปฏิกิริยาเคมีจำแนกได้หลายวิธี วิธีหนึ่งที่นิยมในทางจลนพลศาสตร์คือพิจารณาจากจำนวนและชนิดของวัฏภาค (phase) ซึ่งแบ่งได้เป็น

ก) ปฏิกิริยาเอกพันธ์ (Homogeneous reaction) คือปฏิกิริยาที่เกิดในวัฏภาคเดียวหรือที่เป็นเนื้อเดียวกัน

ข) ปฏิกิริยาวิวิธพันธ์ (Heterogeneous reaction) คือปฏิกิริยาที่เกิดในหลายวัฏภาคหรือที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน

ในระบบเอกพันธ์ อุณหภูมิ ความดันและองค์ประกอบ (composition) มีผลโดยตรงต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี ในระบบวิวิธพันธ์ จะมีเรื่องการถ่ายโอนมวลและความร้อนเข้ามาเกี่ยวข้องด้วย ทำให้การศึกษาอัตราการเกิดปฏิกิริยายุ่งยากและซับซ้อนมากขึ้น

การหาสมการอัตราเร็วสำหรับระบบวิวิธพันธ์ที่มีตัวเร่งปฏิกิริยานั้น โดยทั่วไปจากการทดลองจะวัดปริมาณการเปลี่ยนแปลง (conversion) ของแก๊สสารตั้งต้น ในงานวิจัยนี้ใช้เครื่องปฏิกรณ์แบบดิฟเฟอเรนเชียล (differential flow reactor) ซึ่งจะพิจารณาว่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะคงที่ทุกๆ จุดในเครื่องปฏิกรณ์ และเนื่องจากอัตราการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นกับความเข้มข้นของสาร ดังนั้นข้อสมมติ (assumption) นี้จะใช้ได้ดีเฉพาะเมื่อการเปลี่ยนแปลงน้อยๆ (small conversion) หรือเมื่อเครื่องปฏิกรณ์มีขนาดเล็ก ในเครื่องปฏิกรณ์แบบนี้ อัตราการเกิดปฏิกิริยามีความสัมพันธ์ดังนี้

$$F_{A0}dX = (-r_A)dW$$

ดังนั้นสามารถหาอัตราการเกิดปฏิกิริยาสำหรับแต่ละการทดลองได้จาก

$$-r_A = dX/d(W/F_{A0}) \quad (2.8)$$

จากผลของแต่ละการทดลองจะได้ค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยา ดังนั้นทำการทดลองเช่นเดียวกันนี้อีกจะได้อัตราการเกิดปฏิกิริยาหลายๆ ค่า ซึ่งสามารถนำไปหาสมการอัตราเร็วต่อไปได้ ขั้นตอนในการทดลองเพื่อหาสมการอัตราเร็วในเครื่องปฏิกรณ์แบบดิฟเฟอเรนเชียล (differential flow reactor) โดยทั่วๆ ไปเป็นดังนี้

- 1) กำหนดชุดการทดลองโดยแต่ละการทดลองให้มีความเข้มข้นของสารตั้งต้นแตกต่างกันไป
- 2) จากผลการทดลองแต่ละการทดลองหาค่าการเปลี่ยน (conversion)
- 3) จากสมการ (2.8) คำนวณค่าอัตราการเกิดปฏิกิริยาของแต่ละการทดลอง
- 4) ซึ่งสุดท้ายจะได้ชุดของข้อมูลของอัตราการเกิดปฏิกิริยา

จากข้อ 4) สามารถหาสมการอัตราเร็วได้จากวิธีอินทิเกรต หรือวิธีดิฟเฟอเรนเชียล ในที่นี้จะกล่าวถึงเฉพาะวิธีดิฟเฟอเรนเชียล สรุปเป็นขั้นตอนต่างๆ ได้ดังนี้

พิจารณาปฏิกิริยา  $A \longrightarrow B$

1.1 จากกลไกที่สมมติขึ้น สามารถเขียนสมการอัตราเร็ว เมื่อค่าคงที่อัตราเร็วมีค่าคงที่ได้เป็น  $-r_A = d[A]/dt = kf(C)$

$$= kC_A^n$$

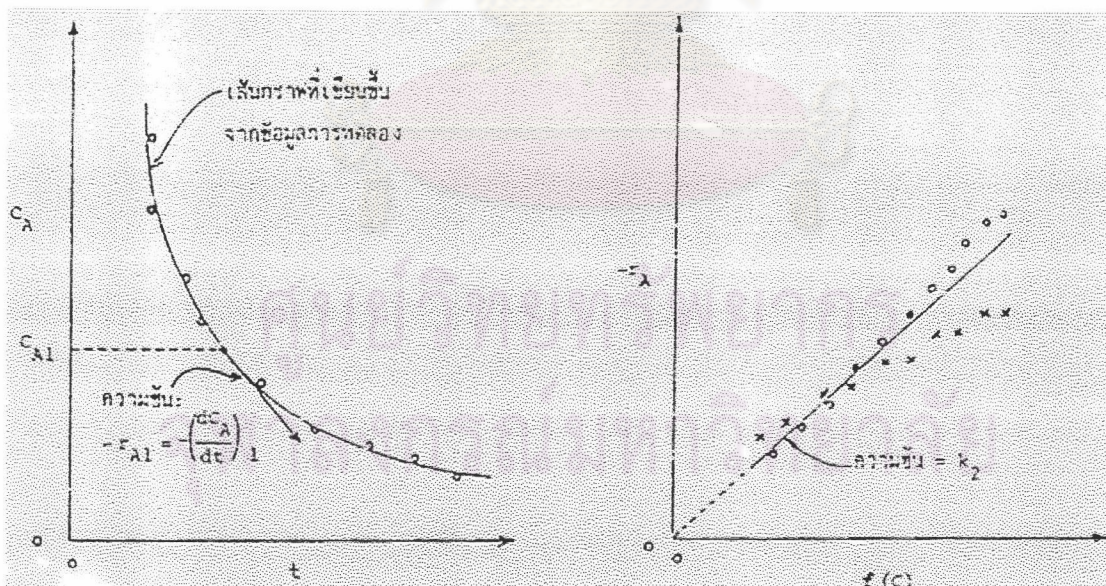
1.2 นำข้อมูลของความเข้มข้นกับเวลาที่ได้จากการทดลองมาเขียนลงในกระดาษกราฟ

1.3 ลากเส้นผ่านข้อมูลที่ได้จากข้อ 1.2

1.4 หาความชันของเส้นกราฟที่ค่าความเข้มข้นต่างๆ ความชันที่ได้ ( $dC_A/dt$ ) คืออัตราเร็วของปฏิกิริยาที่ความเข้มข้นต่างๆ

1.5 หาค่า  $f(C)$  แต่ละความเข้มข้น

เขียนกราฟระหว่าง ( $dC_A/dt$ ) กับ  $f(C)$  ถ้าได้เส้นตรงที่ผ่านจุดกำเนิดแสดงว่าสมการอัตราเร็วนั้นถูกต้อง แต่ถ้าไม่ได้ ก็ให้หาสมการอัตราเร็วใหม่



รูปที่ 2.19 ขั้นตอนการทดสอบสมการอัตราเร็วโดยวิธีดิฟเฟอเรนเชียล

2. การวิเคราะห์หาสมการอัตราเร็วโดยแยกเป็นส่วนๆ (Partial Analysis of the Rate Equation) เนื่องจากการทดสอบในวิธีแรกมีความยุ่งยาก อาจใช้วิธีนี้แทนโดยทำการวางแผนการ

ทดลองเพื่อหาสมการอัตราเร็วในแต่ละส่วนของสมการอัตราเร็ว แล้วนำมารวมกันจะได้สมการอัตราเร็วในรูปเต็ม ตามวิธีการดังต่อไปนี้

### 2.1 วิธีการไอโซเลต (method of isolation)

ถ้ามีสารตั้งต้นหลายชนิด ทำให้ทุกชนิดมีความเข้มข้นมากเกินพอ ยกเว้นไว้ชนิดเดียว อันดับของปฏิกิริยาจะขึ้นอยู่กัชนิดที่ยกเว้นนั้น นั่นคือสารตั้งต้นชนิดหนึ่งถูกแยก (isolate) ออกจากระบบ ส่วนชนิดอื่นๆ ที่มีความเข้มข้นมากเกินพอนั้นถือว่าความเข้มข้นไม่เปลี่ยนแปลงในระหว่างการเกิดปฏิกิริยา ตัวอย่างเช่น พิจารณาปฏิกิริยา



กรณีที่ปฏิกิริยาเป็นอันดับ a เทียบกับสาร A เป็นอันดับ b เมื่อเทียบกับสาร B และเป็นอันดับ c เมื่อเทียบกับสาร C ตามสมการ

$$-d[A]/dt = k[A]^a[B]^b[C]^c$$

ถ้าทำให้ [B] และ [C] มีความเข้มข้นมากๆ จนถึงว่าคงที่ในขณะที่เกิดปฏิกิริยา อัตราการเกิดปฏิกิริยาจะขึ้นกับความเข้มข้นของสาร A เพียงตัวเดียว เขียนได้เป็น

$$-d[A]/dt = k \cdot k_1 [A]^a$$

$$k_1 = [B]^b [C]^c = \text{ค่าคงที่}$$

เพราะฉะนั้น สามารถหาอันดับของปฏิกิริยาได้เมื่อเทียบกับสาร A จากนั้นสามารถเปลี่ยนให้ความเข้มข้นของสาร A และ C มากเกินพอบ้าง สามารถหาอันดับ b ได้ และหาอันดับ c ได้โดยวิธีเดียวกัน ก็จะทราบอันดับของปฏิกิริยาทั้งหมดได้

2.2 วิธีกำลังสองน้อยที่สุด (method of least squares) วิธีการนี้มีประโยชน์อย่างมากสำหรับการหาสมการ (2.9)

$$-d[A]/dt = k[A]^a[B]^b \dots \dots \dots (2.9)$$

เมื่อ a, b, ..... เป็นอันดับปฏิกิริยาที่ต้องการหาค่า โดยถ้าใส่ log สมการ (2.9) จะได้

$$\log(-d[A]/dt) = \log k + a \log [A] + b \log [B] + \dots$$

เขียนได้ในรูป

$$y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2$$

ซึ่งสามารถแก้สมการหาค่า  $a_0 = \log k$ ,  $a_1 = a$ ,  $a_2 = b$  เป็นต้น

### 2.5.3 การวิเคราะห์ทางจลนพลศาสตร์ (Kinetic analysis)

สำหรับระบบที่มีสถานะการไหลคงที่ (steady-flow system) และมีตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราการเกิดปฏิกิริยามีความสัมพันธ์ดังนี้

$$FdX = -rdW \quad (2.10)$$

เมื่อ

$F$  = อัตราการป้อนสารตั้งต้น, โมล/หน่วยเวลา

$X$  = การเปลี่ยน (conversion), โมลของสารตั้งต้นที่ทำปฏิกิริยาต่อโมลของสารตั้งต้นที่ป้อนเข้า

$W$  = น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี

$r$  = อัตราการเกิดปฏิกิริยาของสารตั้งต้น, โมลต่อหน่วยน้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อหน่วยเวลา

จัดรูปสมการ (2.10) ใหม่ จะได้

$$-r = dX/d(W/F) = dX/d(T.F.) \quad (2.11)$$

เมื่อ T.F คือ Time factor, น้ำหนักของตัวเร่งปฏิกิริยาต่อโมลของสารตั้งต้นที่ป้อนเข้า

ถ้าเขียนกราฟระหว่างการเปลี่ยน (conversion) กับ T.F. จะได้ความชันของกราฟ คือ อัตราการเกิดปฏิกิริยาเคมี ซึ่งถ้าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีผลต่ออัตราเร็วของปฏิกิริยา จะทำให้ความชันที่ได้มีความผิดพลาดได้ ดังนั้นจึงจะวิเคราะห์อัตราเริ่มต้น (Initial rate) โดยหาความชันที่จุดเริ่มต้น ซึ่งเป็นค่าที่ถูกต้องกว่า

จากปฏิกิริยาออกซิเดชันของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ (2.3) เขียนสมการอัตราเร็วได้เป็น

$$-r_{\text{H}_2\text{S}} = kP_{\text{H}_2\text{S}}^a P_{\text{SO}_2}^b \quad (2.12)$$

โดยที่

$-r_{\text{H}_2\text{S}}$  = อัตราการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์

$k$  = ค่าคงที่อัตราเร็ว

$P_{\text{H}_2\text{S}}$  = ความดันย่อยของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์

$P_{\text{SO}_2}$  = ความดันย่อยของแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์

$a, b$  = อันดับของปฏิกิริยาคิดเทียบกับแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์และแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ ตามลำดับ

การหาอันดับของปฏิกิริยาโดยวิธี multiple linear regression

จากสมการ (2.12) ใส  $\ln$  ทั้งสองข้างจะได้

$$\ln(-r_{\text{H}_2\text{S}}) = \ln k + a \ln P_{\text{H}_2\text{S}} + b \ln P_{\text{SO}_2} \quad (2.13)$$

เขียนในรูปอย่างง่ายได้เป็น

$$y = a_0 + a_1 x_1 + a_2 x_2$$

โดย

$$y = \ln(-r_{\text{H}_2\text{S}})$$

$$a_0 = \ln k$$

$$a_1 = a$$

$$a_2 = b$$

$$x_1 = \ln P_{\text{H}_2\text{S}}$$

$$x_2 = \ln P_{\text{SO}_2}$$

จัดเข้าระบบเมตริก เพื่อหาตัวแปรตามวิธีการของ multiple linear regression

สามารถหาอันดับของปฏิกิริยา คิดเทียบกับสารตั้งต้นแต่ละตัวได้โดยทำการทดลองที่อุณหภูมิและความดันค่าหนึ่ง ทำการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ หลายค่าแล้ว นำข้อมูลต่างๆ มาทำการหาตัวแปรตามวิธีการของ multiple

linear regression ได้ค่าตัวแปร  $k$  และ  $a, b$  ออกมา คือ ค่าคงที่ของปฏิกิริยาและอันดับของปฏิกิริยาตามลำดับ ถ้านำผลการทดลองมาหาอันดับของปฏิกิริยาโดยวิธี multiple linear regression แล้วค่ากำลังสองของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานมีค่าน้อยเมื่อเทียบกับข้อมูลทั้งหมด แสดงว่าสมการอัตราการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ อยู่ในรูปความสัมพันธ์กับอันดับของความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ แก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์แน่นอน แต่ถ้าค่ากำลังสองของค่าเบี่ยงเบนมาตรฐานไม่เป็นดังที่กล่าวมาแล้ว แสดงว่าสมการอัตราเร็วการเกิดปฏิกิริยาของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ไม่อยู่ในรูปความสัมพันธ์กับอันดับความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์กับซัลเฟอร์ไดออกไซด์ อาจจะอยู่ในรูปเอ็กโปเนนเชียลของความเข้มข้นของแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์และซัลเฟอร์ไดออกไซด์ก็ได้

และจากสมการที่ (2.12)

$$-r_{\text{H}_2\text{S}} = k P_{\text{H}_2\text{S}}^a P_{\text{SO}_2}^b$$

สามารถหาค่าของพลังงานกระตุ้นได้จากสมการอาร์เรเนียส (Arrhenius equation)

$$d \ln k / dT = -E_a / RT^2$$

อินทิเกรตได้

$$k = k_0 e^{-E_a / RT}$$

เมื่อ

$k$  = ค่าคงที่อัตราเร็ว

$k_0$  = แฟกเตอร์ความถี่ (frequency factor)

$E_a$  = พลังงานกระตุ้น (activation energy)

$T$  = อุณหภูมิสัมบูรณ์ (absolute temperature)

ใส่  $\ln$  ทั้งสองข้างจะได้

$$\ln k = \ln k_0 - E_a / RT$$

สามารถหาค่าพลังงานกระตุ้นและแฟกเตอร์ความถี่ ได้จากความชันและจุดตัดแกน  $y$  ของกราฟระหว่าง  $\ln k$  กับ  $1/T$  ตามลำดับ

เขียนสมการอัตราเร็วได้เป็น

$$-r_{\text{H}_2\text{S}} = k_0 \exp(-E_a / RT) P_{\text{H}_2\text{S}}^a P_{\text{SO}_2}^b$$



## 2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

### 2.6.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องในประเทศ

สุนีย์ ผู้มีธรรม และวิไลรัตน์ ศิริอดุลย์ (2531) ศึกษาการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากดินขาว ชั้นแรกได้ศึกษาหาภาวะต่างๆที่เหมาะสมเสียก่อน โดยใช้สารเคมีบริสุทธิ์คือ อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{Al}(\text{OH})_3$ ) และโซเดียมซิลิเกต ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ) ทำปฏิกิริยากันจนได้ซีโอไลต์ A จากนั้นได้เตรียมจากดินขาวชนิดดีซึ่งมีการปรับปรุงคุณภาพแล้วให้เป็นซีโอไลต์ A โดยนำดินขาวมาเผาที่อุณหภูมิ  $700^\circ\text{C}$  เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ได้ผลิตภัณฑ์เมตาเคโอลิน (Metakaolin) แล้วนำไปทำปฏิกิริยากับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์เข้มข้นร้อยละ 50 (น้ำหนัก/ปริมาตร) ที่ควบคุมอุณหภูมิไว้ที่  $95^\circ\text{C}$  โดยมีการคนอย่างแรงตลอดเวลา หลังจากทำปฏิกิริยากัน 30 นาที เติมน้ำอุ่นแล้วปล่อยให้ทำปฏิกิริยาต่อไปอีก 90 นาที ได้ผลึกของซีโอไลต์ A ซึ่งวิเคราะห์ผลของการเตรียมผลึกของซีโอไลต์โดยใช้เทคนิคทางอินฟราเรดสเปกโตรโฟโตเมตรี (IR - Spectrophotometry) เอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันสเปกโตรโฟโตเมตรี (X-rays Diffraction Spectrophotometry) และ อิเล็กตรอนสแกนนิ่งไมโครสโคป (Electronscanning microscope)

จิตทิน พัฒนาการ และประภากร เจริญวิภาสเจต (2535) ศึกษาการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากดินขาว โดยนำดินขาวมาเผาแล้วสังเคราะห์ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลในเตาปฏิกรณ์ความดันสูง (High pressure autoclave) ศึกษาถึงอิทธิพลของตัวแปรต่างๆที่มีผลต่อการเกิดซีโอไลต์ ตัวแปรเหล่านี้คือ ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ ( $\text{NaOH}$ ) แปรผันที่ความเข้มข้น 0.5, 2.0, 5.0, 7.5 M อัตราการเพิ่มของอุณหภูมิ สารก่อโครงร่างและการใช้เอซิโทนกับเอทานอลเป็นตัวทำละลาย ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นมีทั้งหมด 3 ชนิด เป็นสารในตระกูลซีโอไลต์ 1 ชนิดคือ Analcime ( $\text{NaAlO}_2(\text{SiO}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) ซึ่งเป็นซีโอไลต์ที่เหมือนกับซีโอไลต์จากธรรมชาติ และสารประกอบ Sodium aluminium silicatehydrate ( $\text{Na}_{14}\text{Al}_{12}\text{Si}_{13}\text{O}_{23} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) ส่วนสารประกอบที่สามคือ สารประกอบของ Na, Al, Si, O,  $\text{H}_2\text{O}$  ที่ยังไม่ทราบสัดส่วนแน่นอน

รุ่งระวี ยี่งวด และนิศาชล ชินพันธ์ (2536) ทดลองสังเคราะห์ซีโอไลต์จากดินขาวที่มีในประเทศไทยด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่างๆที่มีผลต่อการเกิดผลึกซีโอไลต์ ได้แก่อ่าความเป็นกรด-เบสของสารละลาย ตัวทำละลายและอัตราส่วนเชิงโมลของ Si/Al เมื่อแปรผันค่าความเป็นกรด-เบสของสารละลายที่มีค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 3, 5, 7, 9, 12 เกิดผลึกของซีโอไลต์ที่มีชื่อเรียกว่า Analcime ที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 12 ซึ่งเป็นภาวะที่เป็นเบส และมีปริมาณโซเดียมมากที่สุด ส่วนที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 3, 5, 7, 9 เกิดผลึกของควอตซ์ แต่ถ้าใช้เอทานอลเป็นตัวทำละลายที่ค่าความเป็นกรด-เบสเท่ากับ 12 จะ

เกิดผลึกของควอตซ์และมีผลึกของสารอื่นปนอยู่เล็กน้อย แต่ไม่สามารถทราบได้แน่ชัดว่าเป็นสารประกอบชนิดใด นอกจากนี้ยังได้แปรผันอัตราส่วนเชิงโมลของ Si/Al ที่อัตราส่วนเท่ากับ 2.2 ได้ผลึกเป็นควอตซ์ และที่อัตราส่วนเชิงโมลเท่ากับ 40 และ 400 ได้ผลเป็นควอตซ์ และของแข็งฐานตามลำดับ

มนตรี ทองคำ (2542) ทดลองสังเคราะห์ซีโอไลต์จากถ้ำลอยถ่านหินในประเทศไทย ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่างๆที่มีผลต่อการเกิดผลึกซีโอไลต์ ได้แก่ อุณหภูมิ เวลา และความเข้มข้นของสารละลายเบส จากการวิเคราะห์พบซีโอไลต์ดังนี้คือ zeolite P, chabazite, nepheline, gismondine โดยภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ซีโอไลต์คือ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 2 โมลาร์ อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง และสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 2 โมลาร์ อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 72 ชั่วโมง โดยซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ให้ค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนแคลเซียมไอออน 619.44 มิลลิโมลต่อกิโกรัมซีโอไลต์ ซึ่งให้สมบัติในการแลกเปลี่ยนไอออนได้ดีขึ้นจากถ้ำลอยถ่านหินที่ยังไม่ผ่านการกระตุ้นซึ่งมีค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนแคลเซียมไอออน 52.20 มิลลิโมลต่อกิโกรัมซีโอไลต์

## 2.6.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องในต่างประเทศ

Atakul, H. และคณะ (1995) ศึกษาการขจัดแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ออกจากระบบการผลิตกระแสไฟฟ้าและความร้อนที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาแมงกานีสออกไซด์ 8 %บนซัพพอร์ตอะลูมินา แก๊สป้อนประกอบด้วย  $H_2S$  1.41%,  $H_2$  22.25% เจือจางใน  $N_2$  ที่อัตราการไหล 24-118 มิลลิลิตรต่อนาที พบว่าตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ให้ค่าการเปลี่ยนที่ 32-35% สามารถ regenerate ได้สมบูรณ์เมื่อใช้ไอน้ำ 60-70% เจือจางใน  $H_2$  ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส

Atimtay, A.T. และคณะ (1987) ศึกษาการขจัดแก๊ส  $H_2S$  จากระบบ gasifier โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยาซิงค์ออกไซด์บนซัพพอร์ตซีโอไลต์ชนิด Z แก๊สป้อนประกอบด้วย  $H_2S$  4%,  $H_2$  4% เจือจางใน  $N_2$  ที่อัตราการไหล 1200 มิลลิลิตรต่อนาที อุณหภูมิในช่วง 500 ถึง 700 องศาเซลเซียส พบว่าซิงค์ออกไซด์เปลี่ยนเป็นซิงค์ซัลไฟด์ทั้งหมดที่อุณหภูมิ 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส เมื่อเวลาในการทำปฏิกิริยาผ่านไป 40, 30 และ 10 นาที ตามลำดับ และตัวเร่งปฏิกิริยาชนิดนี้ไม่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา เนื่องจากซิงค์ออกไซด์มีขนาดใหญ่ ไม่สามารถเข้าไปในรูพรุนของซีโอไลต์ชนิด Z ได้ จึงเกิดการหลอมรวมตัวกันของซิงค์ออกไซด์ที่พื้นผิวซีโอไลต์ ทำให้พื้นที่ผิว

ในการทำปฏิกิริยาลดลง ดังนั้นในการเลือกซัพพอร์ตมาใช้จึงควรเลือกที่มีความพรุนสูงและมีขนาดโพรงที่ใหญ่พอให้ตัวเร่งปฏิกิริยาสามารถแทรกเข้าไปได้

Gangwal, S.K. และคณะ (1989) ทดสอบสารดูดซับชนิดต่างๆ เพื่อขจัดแก๊ส  $H_2S$  จากระบบ fluidized-bed coal gasifier ที่อุณหภูมิ 525 ถึง 625 องศาเซลเซียส ความดัน 300 psia แก๊สสังเคราะห์ประกอบด้วย  $H_2$  10.4%,  $CO_2$  4.5%,  $CO$  16%,  $N_2$  39.9%,  $H_2O$  26% และ  $H_2S$  2.6% ที่อัตราการไหล 8.5 ลูกบาศก์เมตรต่อชั่วโมง โดยใช้สารประกอบโลหะสังกะสีและโลหะทองแดงเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา พบว่า  $(ZnO)_{0.86}(CuO)_{0.14}$ ,  $Fe_2O_3$  และ  $(ZC)F$  สามารถกำจัดแก๊ส  $H_2S$  ได้มากกว่า 99% และการ regenerate ที่อุณหภูมิ 725 องศาเซลเซียส สารดูดซับ  $(ZC)F$  จะมีความทนทานของโครงสร้างเพิ่มขึ้น ตรงข้ามกับ  $(CuO)_3(Al_2O_3)(Fe_2O_3)$  และ  $(CuO)(Al_2O_3)$  ซึ่งความทนทานจะลดลง

Garea, A และคณะ (1995) ศึกษาการใช้ประโยชน์จากเถ้าลอย ในการขจัดแก๊ส  $SO_2$  ในฟลูแก๊สจากโรงไฟฟ้าถ่านหิน โดยตัวทำปฏิกิริยาผสมระหว่างแคลเซียมไฮดรอกไซด์กับเถ้าลอยที่อัตราส่วน 1:3 โดยน้ำหนัก แก๊สป้อนประกอบด้วย  $CO_2$  12%,  $O_2$  2%,  $SO_2$  0.2-0.55% ความชื้นสัมพัทธ์ 40-90% เจือจางใน  $N_2$  ที่อัตราการไหล 885-932 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที อุณหภูมิ 52 ถึง 72 องศาเซลเซียส โดยตัวทำปฏิกิริยาชนิดนี้จะหมดสภาพการทำปฏิกิริยาใน 1 ชั่วโมง และสามารถขจัดแก๊ส  $SO_2$  ได้ออกมาในรูปของผลิตภัณฑ์ยิปซัม ( $CaSO_4$ )

Gasper, L.D. และคณะ (1998) ศึกษาการขจัดแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ออกจากระบบการผลิตกระแสไฟฟ้าและความร้อน โดยใช้ออกไซด์ของโลหะทองแดง โมลิบดีนัมและแมงกานีสบนซัพพอร์ตซีโอไลต์ ในการขจัดแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์ ที่อุณหภูมิ 650 ถึง 870 องศาเซลเซียส ทำการทดลองในเครื่องปฏิกรณ์แบบเบดนิ่ง มีองค์ประกอบของแก๊สถ่านหินจำลอง คือ  $N_2$  42.5%  $CO_2$  11%  $CO$  15%  $H_2$  13.8%  $CH_4$  1%  $H_2O$  19% และ  $H_2S$  2000 ppmv (0.2%) ที่ความดัน 205 kPa อัตราการไหล 960 ลูกบาศก์เซนติเมตรต่อนาที พบว่าการมีโลหะทั้ง 3 ชนิดบนซัพพอร์ตซีโอไลต์ จะเพิ่มประสิทธิภาพในการขจัดแก๊สไฮโดรเจนซัลไฟด์อย่างมากและเพิ่มความทนทานของตัวเร่งปฏิกิริยา โดยโลหะทองแดงทำหน้าที่หลักเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา ส่วนโมลิบดีนัมและแมงกานีสทำหน้าที่เป็นตัวสนับสนุนในการทำปฏิกิริยา นอกจากนี้การมีแมงกานีสผสมอยู่ จะมีส่วนในการยับยั้งการระเหยของโมลิบดีนัมที่อุณหภูมิสูงได้

Hollman, G.G. และคณะ (1999) สังเคราะห์ซีโอไลต์บริสุทธิ์ชนิด P และ X จากเถ้าลอย โดยนำเถ้าลอยผสมกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 2 โมลต่อลิตร แล้วนำไปอบที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นจึงกรอง แล้วนำสารละลายที่กรองได้ไปผสมกับอะลูมิเนียม เพื่อปรับอัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินา แล้วจึงนำไปอบที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 48 ชั่วโมง พบว่าเมื่อใช้อัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาเท่ากับ 2 สามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์บริสุทธิ์ชนิด P ได้ ในขณะที่อัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาเท่ากับ 1.8 สามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์บริสุทธิ์ชนิด X ได้

Lin, S.Y. และคณะ (1995) ศึกษาและเปรียบเทียบการทำปฏิกิริยาของ CaO และ CaCO<sub>3</sub> เพื่อกำจัดแก๊ส H<sub>2</sub>S พบว่า CaO สามารถกำจัดแก๊ส H<sub>2</sub>S ได้ดีกว่า CaCO<sub>3</sub> ทั้งนี้เนื่องจากโครงสร้างที่มีความพรุน จึงมีพื้นที่ผิวในการสัมผัสทำปฏิกิริยากับแก๊ส H<sub>2</sub>S มากกว่า

Sang, C.P. และคณะ (1996) ศึกษาปฏิกิริยาของเคลาส์ โดยใช้โลหะทรานซิชันแถว 1 บนซัพพอร์ตอะลูมินา ทำปฏิกิริยากับ H<sub>2</sub>S 10% เจือจางใน H<sub>2</sub> ที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง จากนั้นผ่าน He เพื่อลดอุณหภูมิลงมาทำปฏิกิริยากับ SO<sub>2</sub> 5% เจือจางใน H<sub>2</sub> ที่อุณหภูมิ 280 ถึง 370 องศาเซลเซียส พบว่าโลหะทรานซิชันเหล็ก โคบอลต์และนิกเกิลบนซัพพอร์ตอะลูมินา เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาที่ดี คือ ให้ค่าการเปลี่ยนที่ 35%, 55% และ 55% ตามลำดับ เนื่องจากโลหะทั้ง 3 ชนิดนี้ มีค่า heat of formation กลางๆ จึงสามารถทำปฏิกิริยาและปลดปล่อยสารผลิตภัณฑ์ได้ดี คือมีค่าอยู่ในช่วง 140-180 กิโลจูลต่อโมล

Srinivassan, A. และคณะ (1999) สามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด X จากเถ้าลอย เมื่อใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 3 โมลต่อลิตร อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส ระยะเวลาการสังเคราะห์ 1 วัน และ 3 วัน และเมื่อเพิ่มระยะเวลาการสังเคราะห์เป็น 7 วัน สามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด Y และ P ได้ นอกจากนี้ที่ความเข้มข้นเดียวกัน เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเป็น 150 องศาเซลเซียส สามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด analcime และ sodalite ที่ระยะเวลาการสังเคราะห์ 3 และ 7 วัน และเมื่อนำซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้จากเถ้าลอยไปดูดซับแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ (SO<sub>2</sub>) พบว่าซีโอไลต์ชนิด analcime และ sodalite ที่ผสมกันสามารถดูดซับแก๊สซัลเฟอร์ไดออกไซด์ได้ดีกว่าซีโอไลต์ชนิด X, Y และ P

Young, S.L. และคณะ (1995) ศึกษาผลการเติม Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ลงในสารดูดซับ ZnO เพื่อกำจัดแก๊ส H<sub>2</sub>S ออกจากระบบ gasifier ที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ แก๊สป้อนประกอบด้วย H<sub>2</sub>S 2% เจือจางใน N<sub>2</sub> ที่อัตราการไหล 200 มิลลิลิตรต่อนาทีโดยใช้เครื่องปฏิกรณ์

แบบเบตนิง พบว่า  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  รวมกับ  $\text{ZnO}$  ได้สารดูดซับผสม ( $\text{ZnO}-\text{Fe}_2\text{O}_4$ ) ซึ่งโครงสร้างแบบเกลียว ทำให้ความจุในการจับแก๊ส  $\text{H}_2\text{S}$  เพิ่มขึ้น รวมทั้ง  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ยังช่วยป้องกันการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างบนพื้นผิว  $\text{ZnO}$  อันเนื่องจากการหลอมรวมตัวกันของ  $\text{ZnO}$  ในขณะที่เกิดปฏิกิริยา sulfidation



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย