

การสังเคราะห์ซีไอไลต์จากเถ้าลอยถ่านหินที่อุณหภูมิและความดันสูง

นางสาวสุมารินทร์ ไสภณธรรมกร



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเคมีเทคนิค ภาควิชาเคมีเทคนิค

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2544

ISBN 974-03-0508-3

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

I2C6CC616

SYNTHESIS OF ZEOLITES FROM COAL FLY ASH AT HIGH TEMPERATURE AND PRESSURE

Ms. Sumarin Sopontammakorn

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements
for the Degree of Master of Science in Chemical Technology

Department of Chemical Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2001

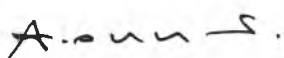
ISBN 974-03-0508-3

หัวข้อวิทยานิพนธ์ การสังเคราะห์ฮีโอไลต์จากเถ้าลอยถ่านหินที่อุณหภูมิตั้งสูง
โดย นางสาวสุนารินทร์ โสภณธรรมกร
สาขาวิชา เคมีเทคนิค
อาจารย์ที่ปรึกษา รองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิทิตตานันต์

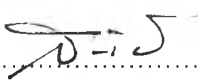
คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย อนุมัติให้หัวข้อวิทยานิพนธ์ฉบับนี้เป็นส่วน
หนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรบัณฑิต

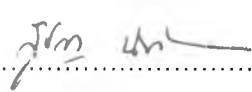

..... คณบดีคณะวิทยาศาสตร์
(รองศาสตราจารย์ ดร.วันชัย โพธิ์พิจริต)

คณะกรรมการสอบวิทยานิพนธ์


..... ประธานกรรมการ
(รองศาสตราจารย์ กัญญา บุญเกียรติ)


..... อาจารย์ที่ปรึกษา
(รองศาสตราจารย์ ดร.ธราพงษ์ วิทิตตานันต์)


..... กรรมการ
(ศาสตราจารย์ ดร.สมศักดิ์ ดำรงค์เลิศ)


..... กรรมการ
(อาจารย์ ดร.สุชญา นิติวฒนานนท์)

สุมารินทร์ โสภณธรรมกร : การสังเคราะห์ซีโอไลต์จากเถ้าลอยถ่านหินที่อุณหภูมิและความดันสูง. (SYNTHESIS OF ZEOLITES FROM COAL FLY ASH AHS AT HIGH TEMPERATURE AND PRESSURE) อ. ที่ปรึกษา : รศ.ดร.ธราพงษ์ วิทิตสานต์, จำนวนหน้า 85 หน้า. ISBN 974-03-0508-3.

งานวิจัยนี้เป็นการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากเถ้าลอยถ่านหิน ด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอล โดยนำเถ้าลอยเหลือทิ้งจากโรงงานไฟฟ้าแม่เมาะ จังหวัดลำปาง มาใช้เป็นวัตถุดิบ ตัวแปรที่ศึกษาคือ อุณหภูมิ(100, 120, 150 และ 200 องศาเซลเซียส), ความดัน (0.5, 1.0, 1.5 และ 2.0 เมกกะปาสคาล), ชนิดของสารละลายเบส (สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์), ความเข้มข้นของสารละลายเบส (1.0, 2.0, 3.0 และ 4.0 โมลาร์) เวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา (6, 16, 48 และ 120 ชั่วโมง) และใช้อัตราส่วนระหว่างเถ้าลอยกับสารละลายเบสเท่ากับ 1 ต่อ 8

จากการศึกษาพบภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ซีโอไลต์คือ ใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 2.0 โมลาร์ อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ความดัน 2.0 เมกกะปาสคาล เวลา 120 ชั่วโมง จะได้ซีโอไลต์ 3 ชนิดคือ zeolite P, Halloysite และ cancrinite สำหรับสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์คือใช้ภาวะ 3.0 โมลาร์ อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ความดัน 2.0 เมกกะปาสคาล เวลา 120 ชั่วโมง ได้ซีโอไลต์ 2 ชนิด คือ chabazite และ garronite นอกจากนี้ยังพบสารประกอบชนิดอื่นๆ เช่น kaliophilite, acmite, pyrophyllite และ foshagite เป็นต้น โดยซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้จาก สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์มีค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนเท่ากับ 1109.37 มิลลิโมล แคลเซียมต่อกิโกรัมซีโอไลต์ ส่วนซีโอไลต์ที่สังเคราะห์จากสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์มีค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนเท่ากับ 1085.40 มิลลิโมลแคลเซียมต่อกิโกรัมซีโอไลต์ ซึ่งให้สมบัติในการแลกเปลี่ยนไอออนได้ดีขึ้นเมื่อเทียบกับเถ้าลอยที่ยังไม่ผ่านการกระตุ้นซึ่งมีค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนเพียง 65.94 มิลลิโมลแคลเซียมต่อกิโกรัมซีโอไลต์

ภาควิชา เคมีเทคนิค
สาขาวิชา เคมีเทคนิค
ปีการศึกษา 2544

ลายมือชื่อนิสิต.....สุมารินทร์.....โสภณธรรมกร.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา.....
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

4272504123 : MAJOR CHEMICAL TECHNOLOGY

KEYWORD: FLY ASH / ZEOLITE / HYDROTHERMAL TREATMENT

SUMARIN SOPONTAMMAKORN: SYNTHESIS ZEOLITES FROM COAL FLY ASH AT HIGH TEMPERATURE AND PRESSURE. THESIS ADVISOR: ASSOC. PROF. THARAPONG VITIDSANT, 85 pp. ISBN 974-03-0508-3

This research is to synthesis zeolite from fly ash from Mae-Moh power plant by hydrothermal treatment. The studied variables are temperature (100, 120, 150 and 200 ° C), pressure (0.5, 1.0, 1.5 and 2.0 MPa), types of base (NaOH and KOH), concentrations of base solution (1.2, 2.0, 3.0 and 4.0 M), and reaction time (6, 16, 48 and 120 hr) at the constant ratio of fly ash to basic solution at 1/8.

The results show that the optimum activating condition was, 2 molar of NaOH solution at 150°C, 2.0MPa and 120 hrs, from which three types of zeolite were found; zeolite P, halloysite and cancrinite. With 3 molar of KOH solution at 120°C, 2.0MPa and 120 hrs, two types of zeolite were found; chabazite and garronite. Other compounds identified were kaliophilite, acmite, pyrophyllite and foshagite. Zeolite, which was synthesized by NaOH solution at optimum condition, had the cation exchange capacity of 1109.37 mmol Ca/kg zeolite. Zeolite which was synthesized by KOH solution at optimum condition had the cation exchange capacity of 1080.40 mmol Ca/kg zeolite comparing with non-activated fly ash, of which the cation exchange capacity was only 65.94 mmol Ca/kg zeolite.

Department Chemical Technology

Field of study Chemical Technology

Academic year 2001

Student's signature *Sumarin Sopontammakorn*

Advisor's signature *T. Vitidsant*

Co-advisor's signature



กิตติกรรมประกาศ

ขอกราบขอบพระคุณ รศ.ดร.ธราพงษ์ วิทิตสานต์ อาจารย์ที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์ ที่กรุณาให้ความรู้เกี่ยวกับการทำงานวิจัยครั้งนี้ให้ลุล่วงด้วยดี ตั้งแต่เริ่มแรกจนกระทั่งวิทยานิพนธ์เสร็จสิ้นอย่างสมบูรณ์

ขอขอบคุณศูนย์เทคโนโลยีโลหะและวัสดุแห่งชาติ ที่ให้ทุนสนับสนุนในการทำวิจัย ใช้ชื่อทุนอุดหนุนการวิจัยพัฒนาและวิศวกรรม สำนักพัฒนาวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งชาติ

ขอขอบคุณ คุณณรงค์ ชัยพันธุ์ คุณประเสริฐ ช่วยศรีนวล และคุณสุวิทย์ คีวงาม ที่ช่วยอำนวยความสะดวกด้านสารเคมี วัสดุอุปกรณ์ และ ห้องปฏิบัติการอย่างดีตลอดการดำเนินงานวิจัย

ขอบคุณพี่ๆ เพื่อนๆ และน้องๆ ในภาควิชาเคมีเทคนิคที่ทำให้กำลังใจและสนับสนุนช่วยเหลือในการทำวิทยานิพนธ์มาโดยตลอด

ท้ายสุดนี้ขอกราบขอบพระคุณ บิดา มารดา รวมทั้งพี่ๆ ที่ให้ความช่วยเหลือเป็นกำลังใจรวมทั้งความสนับสนุนเสมอมาจนกระทั่งสำเร็จการศึกษา

สารบัญ

หน้า

บทคัดย่อภาษาไทย	ง
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	จ
กิตติกรรมประกาศ	ฉ
สารบัญ	ช
สารบัญตาราง	ซ
สารบัญรูป	ฅ
สัญลักษณ์และคำย่อ	ญ

บทที่

1	บทนำ	1
1.1	ความสำคัญและที่มาของโครงการ	2
1.2	วัตถุประสงค์ของงานวิจัย	3
1.3	ขอบเขตการวิจัย	3
1.4	ขั้นตอนในการดำเนินการวิจัย	3
1.5	ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	4
2	วารสารปริทัศน์	5
2.1	ประเภทของถ่านหิน	5
2.2	สารที่เกิดจากการเผาไหม้ถ่านหิน	6
2.2.1	การแบ่งประเภทของเถ้า	7
2.2.2	อุปกรณ์ที่ใช้ดักเก็บเถ้า	8
2.3	เถ้าลอย	9
2.3.1	ชนิดของเถ้าลอยเมื่อแยกส่วนประกอบตามธรรมชาติ	9
2.3.2	องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าลอย	9
2.3.3	คุณสมบัติเชิงกายภาพของเถ้าลอย	11
2.3.4	ผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมบางประการที่เกิดจากเถ้าลอย	13
2.3.5	ประโยชน์ของเถ้าลอย	13
2.3.6	สมบัติของเถ้าลอยในประเทศไทยและการใช้งาน	14

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

บทที่

2.4 ซีไอไลต์	16
2.4.1 ประวัติซีไอไลต์	18
2.4.2 การแบ่งประเภทของซีไอไลต์ตามลักษณะโครงสร้าง	19
2.4.3 การสังเคราะห์ซีไอไลต์	27
2.4.4 ประโยชน์ของซีไอไลต์	29
2.4.5 ตัวอย่างการนำซีไอไลต์ไปประยุกต์ใช้ในงานต่างๆ	29
2.5 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	31
2.5.1 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องในประเทศ	31
2.5.2 งานวิจัยที่เกี่ยวข้องในต่างประเทศ	32
3 วิธีการดำเนินการวิจัย	35
3.1 รูปแบบการศึกษา	35
3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในงานวิจัย	35
3.3 สารเคมี	36
3.4 วัสดุดิบที่ใช้ในงานวิจัย	36
3.5 ขั้นตอนดำเนินการทดลอง	38
4 ผลการวิจัยและการวิเคราะห์ข้อมูล	40
4.1 สมบัติของวัสดุดิบ	40
4.2 ผลจากการแปรค่าอุณหภูมิและความดันที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา	42
4.3 ผลจากการแปรค่าความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา	46
4.4 ผลจากการแปรระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา	48
4.5 ผลของชนิดของสารละลายที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา	50
4.6 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วยเครื่อง BET	52
4.7 รูปลักษณะพื้นผิวของแก้วลอยถ่านหิน และ ซีไอไลต์ที่สังเคราะห์ได้จากการกระตุ้นที่ ภาวะต่างๆโดยใช้สแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคป (SEM)	53
4.8 เปรียบเทียบผลซีไอไลต์ที่ได้จากงานวิจัยนี้กับเกรดการค้า	55
4.9 การนำซีไอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ไปใช้งาน	56

สารบัญ (ต่อ)

หน้า

บทที่

5 สรุปผลการวิจัยแลข้อเสนอนะ	58
5.1 สรุปผลงานวิจัย	58
5.2 ข้อเสนอแนะ	58
รายการอ้างอิง	60
ภาคผนวก	63
ประวัติผู้เขียนวิทยานิพนธ์.....	85

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1	แสดงองค์ประกอบโดยเฉลี่ยของถ่านหินจากที่ต่างๆ ในโลก7
2.2	แสดงองค์ประกอบทางเคมีที่เป็นส่วนประกอบหลักของถ่านลอย 10
2.3	แสดงองค์ประกอบทางเคมีที่เป็นส่วนประกอบย่อยของถ่านลอย 10
2.4	แสดงคุณสมบัติทางกายภาพของถ่านลอยในโรงไฟฟ้าแม่เมาะ 16
2.5	แสดงองค์ประกอบทางเคมีของถ่านลอยโรงไฟฟ้าแม่เมาะ 17
2.6	ความสัมพันธ์ระหว่างสมบัติของซีโอไลต์กับหน้าที่ในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา 24
2.7	แสดงการจัดเรียงโครงสร้างของซีโอไลต์ 25
4.1	องค์ประกอบทางเคมีของถ่านลอยลิกไนต์ 46
4.2	ค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนแคลเซียมไอออนของถ่านลอยถ่านหิน ที่ผ่านการกระตุ้นด้วย KOH 2 M เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ในภาวะอุณหภูมิ และความดันต่างๆ 47
4.3	ค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนแคลเซียมไอออนของถ่านลอยถ่านหิน ที่ผ่านการกระตุ้นด้วย NaOH 2 M เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ในภาวะอุณหภูมิ และความดันต่างๆ 50
4.4	ค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนแคลเซียมไอออนของถ่านลอยถ่านหิน ที่ผ่านการกระตุ้นด้วยสารละลายเบสที่ความเข้มข้นต่างๆ 52
4.5	ค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนแคลเซียมไอออนของถ่านลอยถ่านหิน ที่ผ่านการกระตุ้นในระยะเวลาต่างๆ 55
4.6	เปรียบเทียบผลงานวิจัยการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากถ่านลอยถ่านหิน 58
4.7	เปรียบเทียบซีโอไลต์ที่ได้จากงานวิจัยกับซีโอไลต์ทางเกรดการค้า 59
4.8	ค่าของพื้นที่ผิวที่วัดได้โดยเครื่อง BET 59
4.9	ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้จากถ่านลอยถ่านหินจากโรงไฟฟ้าแม่เมาะ จังหวัดลำปาง ประเทศไทย 62

สารบัญรูป

รูปประกอบที่	หน้า
2.1 การต่อหน่วยเทระอีตรอนในโครงสร้างซีโอไลต์	18
2.2 หน่วยโครงสร้างปฐมภูมิของซีโอไลต์	21
2.3 หน่วยโครงสร้างทุติยภูมิของซีโอไลต์	21
2.4 หน่วยโครงสร้างรูปทรงหลายหน้าของซีโอไลต์	22
2.5 ประจุในโครงสร้างตาข่ายซีโอไลต์	22
2.6 a) การเร่งปฏิกิริยาโดยการคัดเลือกขนาดของสารตั้งต้นที่เข้าทำปฏิกิริยา ในโพรงซีโอไลต์	
b) การคัดเลือกผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาภายในโพรงซีโอไลต์.....	24
2.7 แสดงลักษณะในโครงสร้างสายโซ่ที่เชื่อมต่อกันของanalcite และ laumontite	26
2.8 แสดงลักษณะสายโซ่ใน ก) natrolite ข) brewsterite ค) ZSM-5	27
2.9 แสดงลักษณะโครงสร้างของ Offretite และ Erionite	27
2.10 แสดงสายโซ่ทั้ง 3 แบบ คือ UUD, UDUD และ UDUU	28
2.11 แสดงหน่วยทุติยภูมิใน ก) Heulandite ข) Mordenite Group	28
2.12 แสดงลักษณะโครงสร้างตามแนวโปรเจกชันหลักของ ก) Mordenite ข) Dachiardite ค) Ferrierite ง) Epstilbite จ) Bikitaite	29
2.13 แสดงลักษณะโครงสร้างของ ZSM-5	29
2.14 แสดงลักษณะการจัดเรียงตัวของ ZK-5	30
2.15 แสดงลักษณะโครงสร้างของ ZSM-39	30
2.16 แสดงลักษณะโครงสร้างของ melanophlogite	31
2.17 แสดงลักษณะโครงสร้างของ Lovdarite	31
3.1 เครื่องปฏิกิริยาที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์	43
3.2 ชุดเครื่องเขย่า	43
4.1 ภาพถ่ายเ้าลอยลิกไนต์จากเครื่องสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคป (SEM) กำลังขยาย 10,000 เท่า	45
4.2 แสดง XRD pattern ของเ้าลอยลิกไนต์	46
4.3 ผลจากการแปรค่าอุณหภูมิและความดันต่อค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนแคลเซียมไอออนโดยการกระตุ้นด้วย KOH 2 M เป็นเวลา 6 ชั่วโมง	48

สารบัญรูป (ต่อ)

หน้า

รูปประกอบที่

4.4 ผลจากการแปรค่าอุณหภูมิและความดันต่อค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนแคลเซียมไอออนโดยการกระตุ้นด้วย NaOH 2 M เป็นเวลา 6 ชั่วโมง	51
4.5 ผลจากการแปรค่าความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่อค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนแคลเซียมไอออนโดยการกระตุ้นด้วย KOH และ NaOH	53
4.6 ผลจากการแปรระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่อค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนแคลเซียมไอออน	56
4.7 พื้นที่ผิวของถ้ำลอยถ่านหินพื้นที่ผิวของถ้ำลอยถ่านหิน	60
4.8 พื้นที่ผิวของถ้ำลอยที่ผ่านการกระตุ้นด้วย KOH 3 M 120°C 2 MPa 6 hr กำลังขยาย 2,000 เท่า	60
4.9 พื้นที่ผิวถ้ำลอยที่ผ่านการกระตุ้นด้วย KOH 3 M 120°C 2 MPa 48 hr กำลังขยาย 15,000 เท่า	60
4.10 พื้นที่ผิวถ้ำลอยที่ผ่านการกระตุ้นด้วย KOH 3 M 120°C 2 MPa 120 hr กำลังขยาย 15,000 เท่า	60
4.11 พื้นที่ผิวของถ้ำลอยที่ผ่านการกระตุ้นด้วย NaOH 2 M 150°C 2 MPa 6 hr กำลังขยาย 500 เท่า	61
4.12 พื้นที่ผิวของถ้ำลอยที่ผ่านการกระตุ้นด้วย NaOH 2 M 150°C 2 MPa 48 hr กำลังขยาย 15,000 เท่า	61
4.13 พื้นที่ผิวของถ้ำลอยที่ผ่านการกระตุ้นด้วย NaOH 2 M 150°C 2 MPa 120 hr กำลังขยาย 15,000 เท่า	61

สัญลักษณ์และคำย่อ

SBU = หน่วยโครงสร้างทุติยภูมิ (Secondary Building Unit)

XRD = เอกซ์เรย์ดิฟแฟรคชัน

XRF = เอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์

SEM = สแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคป

CEC = ค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนบวก