บทที่ 2

ผลงานวิจัยและงานเขียนอื่น ๆ ที่เกี่ยวข้อง

2.1 แกลบข้าว

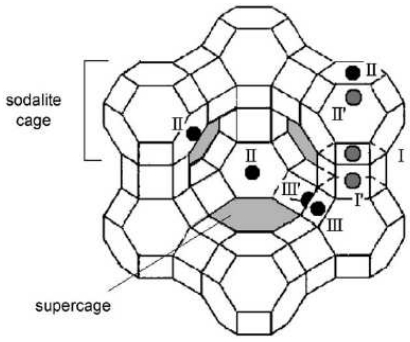
แกลบข้าว (อังกฤษ: Rice Husk) คือผลผลิตที่ได้จากการสีข้าว เป็นเปลือกของข้าวสาร เป็นส่วนที่เหลือใช้จากการผลิตข้าวสาร เมล็ดมีลักษณะเป็นรูปทรงรี เม็ดยาวสีเหลืองอมน้ำตาล หรือเหลืองนวลแล้วแต่ภูมิประเทศที่มีการปลูกข้าว ปัจจุบันประเทศมีการส่งออกแกลบข้าวรายใหญ่ของโลก นอกจากการนำแกลบข้าวไปใช้เป็นเชื้อเพลิงต่างๆแล้ว ยังสามารถนำไปผสมกับวัสดุอื่นๆทำเป็นวัสดุก่อสร้างแล้ว แกลบข้าวยังถูกนำไปผลิตเป็นขี้เถ้าแกลบ (Rice Husk Ash) เพื่อนำขี้เถ้าแกลบไปใช้ประโยชน์อีกมาก ซึ่งส่วนประกอบหลักของขี้เถ้าแกลบ คือ ซิลิกา (SiO_2) สามารถนำไปทำให้บริสุทธิ์ด้วยกระบวนการทางเคมี และการเผาที่อุณหภูมิสูง ซิลิกาในขี้เถ้าแกลบมีทั้งที่เป็น ซิลิกาผลึก (Crystalline Silica) ซิลิกาผลึกสามารถแบ่งย่อยเป็นหลายชนิดตามความแตกต่างของรูปร่าง ลักษณะผลึกและความหนาแน่นของซิลิกา รูปร่างของผลึกมีหลายแบบ เช่น สามเหลี่ยม สี่เหลี่ยม หกเหลี่ยม สี่เหลี่ยมลูกบาศก์และเส้นยาว และซิลิกาอสัณฐาน (Amorphous Silica) ซึ่งเป็นซิลิกาที่มีรูปร่างไม่เป็นผลึก (Non-crystalline Silica)

ตารางที่ 2.1. องค์ประกอบทางเคมีของแกลบจากข้าวสาร

องค์ประกอบทางเคมี	แกลบ
ความชื้น (%)	7.6-10.2
โปรตีน (%)	1.9-3.7
ไขมัน (%)	0.3-0.8
เส้นใยหยาบ (%)	35.0-46.0
คาร์โบไฮเดรตที่ใช้ประโยชน์ได้ (%)	26.5-29.8
เถ้า (%)	13.2-21.0
ซิลิกา (%)	18.8-22.3
แคลเซียม (%)	0.6-1.3
ฟอสฟอรัส (%)	0.3-0.7
เส้นใยอาหาร (สกัดโดยสารฟอกเป็นกลาง) (%)	66-74
เส้นใยอาหาร (สกัดโดยสารฟอกเป็นกรด) (%)	57-62
ลิกนิน (%)	9-20
เซลลูโลส (%)	28-36
เพนโทเซน (%)	21-22
เฮมิเซลลูโลส (%)	12
สารอาหารที่ย่อยได้ทั้งหมด (%)	9.4

2.2 ซีโอไลต์ (Zeolite)

Zeolites เป็นสารประกอบอลูมิโนซิลิเกตซึ่งเป็นโครงสร้างผลึกที่จัดเรียงตัวอย่างเป็นระเบียบที่ประกอบด้วย SiO_4 และ AlO_4 ซึ่งใช้อะตอมออกซิเจนร่วมกัน เมื่อมีการแทนที่ Si4+ ด้วย Al3+ จะทำให้เกิดประจุลบขึ้นตามอะตอม ดังนั้นจึงต้องมีประจุบวกมาดุลประจุลบที่เกิดขึ้น ส่วนใหญ่จะเป็นไอออนบวกของโลหะ สูตรโครงสร้างทั่วไปของ Zeolites คือ $Ma^{n+}[Si_xAl_yO_z]\cdot mH_2O$ เมื่อ Ma^{+} คือไอออนบวกที่อยู่ระหว่างโครงสร้างของ Zeolites และ $[Si_xAl_yO_z]$ คือโครงสร้างหลักของ Zeolites [21-22] ในงานวิจัยนี้จะมุ่งเน้นในการศึกษาซีโอไลต์ที่มีโครงสร้างแบบฟูจาไซด์ (FAU) ซึ่งจะประกอบด้วยหน่วยโครงสร้างของซิลิเกตแบบตติยภูมิแบบ D6R (Double 6 rings) เกิดเป็นรูพรุน Supercages ซึ่งมีเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุน 7.4 Å จากคุณสมบัติขั้นต้นทำให้ Zeolites เป็นวัสดุที่น่าสนใจในการประยุกต์ทั้งด้าน วัสดุที่คุณสมบัติเป็นกรด การแลกเปลี่ยนไอออน การใช้เป็นตัวรองรับโลหะเพื่อใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาและการดูดซับ



ภาพที่ 2.1 โครงสร้างแบบฟูจาไซด์ (FAU) วงกลมแสดงตำแหน่งของไอออนบวกบนโครงสร้าง Zeolite

เนื่องจากโครงสร้างของซีโอไลต์ที่เป็นแบบเปิดประกอบด้วยช่องว่าง และการเชื่อมต่อระหว่างโมเลกุลจำนวนมาก ซึ่งมีแคทไอออน และโมเลกุลของน้ำเกาะอยู่ภายใน โดยสามารถแลกเปลี่ยนกับแคทไอออนอื่นได้ คือมีคุณสมบัติเป็น Ion exchange นำไปใช้ขบวนการ water softening และwater treatment นอกจากนี้โลหะอื่นๆ เช่น ตะกั่ว ปรอท แคดเมียม ซิลเวอร์ ไอออนก็สามารถแลกเปลี่ยนได้เช่นเดียวกัน ยังมีคุณสมบัติเป็น Resersible dehydration ซึ่งเป็น Molecular sieve ที่ทำให้มีคุณสมบัติต่างจากการดูดซับอื่น และยังแสดงคุณสมบัติเป็นสารดูดซับที่ดี สามารถแยกแก๊สและไอของผสม เช่น แอมโมเนีย ออกซิเจน ไฮโดรเจน ไนโตรเจน คาร์บอนไดออกไซด์ ซัลเฟอร์ได-ออกไซด์ได้ด้วย เนื่องจากโครงสร้างโมเลกุลที่แตกต่างกัน ดั้งนั้นจึงมีคุณสมบัติทางเคมีและกายภาพแตกต่างกัน

2.2.3. ชนิดของซีโอไลต์

ซีโอไลต์สามารถเกิดขึ้นได้ 2 วิธี คือ ซีโอไลต์ที่พบตามธรรมชาติ (natural or mineral zeolite) และที่สังเคราะห์ขึ้น (synthetic zeolite) ซีโอไลต์แต่ละชนิดมีโครงสร้างที่แตกต่างกัน ที่พบตามธรรมชาติมีมากกว่า 35 ชนิด ส่วนซีโอไลต์สังเคราะห์ขึ้นมีถึงประมาณ 100 ชนิด ซีโอไลต์มี 2 ชนิด ดังนี้

1. ซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ (Mineral zeolites or Naturally occurring zeolites) ซึ่งส่วนมากค้นพบจากการทำเหมืองแร่ เป็นกลุ่มของผลึกอะลูมิโนซิลิเกตของโมโนหรือไดวาเลนท์เบส (mono and divalent bases) อาจมีการสูญเสียน้ำผลึกบางส่วนหรือทั้งหมด โดยไม่มีการเปลี่ยนแปลงโครงสร้าง ตัวอย่างเช่น Faujasite erionite offretite chabazite clinoptilolite เป็นต้น ซีโอไลต์ธรรมชาติเดิมนำมาใช้ประโยชน์ในการก่อสร้าง ในทางอุตสาหกรรมใช้เป็น filter ในอุตสาหกรรมกระดาษ หลังจากได้ค้นพบคุณสมบัติการเป็น Molecular sieves และ ion exchange จึงได้นำมาใช้เป็น Molecular sieves adsorbent ในอุตสาหกรรมแยกก๊าซธรรมชาติ และแยกแอมโมเนียในขบวนการกำจัดน้ำทิ้ง

2. ซีโอไลต์ที่เกิดจากการสังเคราะห์ทางเคมี (Synthetic zeolite) เกิดจากการทำปฏิกิริยาเบสิกออกไซด์ต่างๆ เช่น Al_3O_2 SiO_2 Na_2O และ K_2O ในระบบที่มีน้ำเพื่อให้ได้ผลิตภัณฑ์ของซีโอไลต์

ที่มีน้ำผลึก และการสังเคราะห์สามารถทำให้เกิดได้ตั้งแต่เป็นเจล (Gelatin) จนถึงรูปที่เป็นรูพรุน (porous) และลักษณะที่คล้ายเม็ดทราย (Sandlike) ได้แก่ Zeolite A, Zeolite Y, Zeolite F, Zeolite M เป็นต้น

2.2.5. ประโยชน์ของซีโอไลต์

1. ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเช่น Hydrogenation, alkylation, aromatization และ isomerization เป็นต้น

2. ใช้เป็น Sorption agent เนื่องจากโครงสร้างที่เป็นรูพรุนของซีโอไลต์ทำให้สามารถดูดซับสารต่างๆ ได้ตามขนาดและโครงสร้างของซีโอไลต์แต่ละชนิด เช่น ใช้ในขบวนการ Defying ของ Natural gas แยก CO_2 และสารประกอบซัลเฟอร์จากแก๊สธรรมชาติแยกสารที่ทำให้เกิดสารมลภาวะ เช่น SO_2 NO_2 และ O_2 จากอากาศ เป็นต้น

3. Water softeners ซีโอไลต์สามารถแลกเปลี่ยนไอออนบวกในโครงร่างผลึกกับแคลเซียมไอออนหรือแมกนีเซียมไอออนได้จึงช่วยลดความกระด้างของน้ำ

4. ใช้เป็น ion exchange resins จากคุณสมบัติการแลกเปลี่ยนไอออนบวกของซีโอไลต์ทำให้สามารถนำไปใช้เป็นเรซิน เพื่อแลกเปลี่ยนกับไอออนบวก Univalent หรือ Divalent Selectivity ของซีโอไลต์ของไอออนบวกที่เป็น Univalent จากมากไปหาน้อย ดังนี้

$$Ag^{+} > Ti^{+} > Na^{+} > K^{+} > NH_4^{+} > Rb^{+} > Li^{+} > Cs^{+}$$

สำหรับไอออนบวกที่เป็น Divalent มีดังนี้

$$Zn^{2+} > Sr^{2+} > Ba^{2+} > Ca^{2+} > Co^{2+} > Ni^{2+} > Hg^{2+} > Mg^{2+}$$

พฤติกรรมการแลกเปลี่ยนไอออนบวกจะขึ้นอยู่กับ

- ธรรมชาติของไอออนบวก เช่น ขนาด ประจุ
- อุณหภูมิ
- ความเข้มข้นของไอออนบวกในสารละลาย
- ชนิดของไอออนบวกที่รวมตัวกับไอออนบวกในสารละลาย
- ตัวทำละลาย (การแลกเปลี่ยนส่วนมากเกิดขึ้นได้ดีใน Aqueous solution)
- ลักษณะโครงสร้างของซีโอไลต์

5. ใช้เป็น Detergent builder ซีโอไลต์เป็นที่นิยมในต่างประเทศที่เจริญแล้ว โดยใช้เป็นส่วนผสมของผงซักฟอกเนื่องจากซีโอไลต์มีคุณสมบัติที่เหมาะสมสำหรับทำผงซักฟอก คือมีค่า Capacity และ Kinetics ซึ่งทำให้การแลกเปลี่ยนไอออนบวกเป็นไปได้มากและเร็ว นอกจากนี้

ซีโอไลต์ยังใช้แทนฟอสเฟตได้อีกด้วย ซึ่งฟอสเฟตทำให้พืชน้ำหรือพวกสิ่งมีชีวิตขนาดเล็กๆ เจริญเติบโตอย่างรวดเร็ว ทำให้มีปัญหาในการกำจัดและเมื่อมีการตายแล้วทับถมกันเข้าจึงทำให้ น้ำเน่าเสียและสัตว์น้ำที่จำเป็นลดจำนวนลงได้เนื่องจากขาดออกซิเจนในการย่อยสลาย

โครงสร้างของซีโอไลต์เป็นแบบเปิดประกอบไปด้วย channel หรือ interonected void จำนวนมากซึ่งมีไอออนบวกและโมเลกุลของน้ำเกาะเชื่อมอยู่ภายใน ไอออนบวกนี้สามารถเปลี่ยนกับ

ไอออนบวกอื่นได้ คือมีคุณสมบัติเป็น ion exchanger เมื่อโมเลกุลของน้ำผ่านเข้ามาในช่องว่างทำให้ไอออนที่อยู่ในสารละลายสามารถแลกเปลี่ยนกับไอออนที่อยู่ในโครงสร้างได้คุณสมบัติ ดังกล่าวนำไปใช้ในกระบวนการ Water softening และ Water treatment ปฏิกิริยานี้ซีโอไลต์ จะแลกเปลี่ยน Na^+ กับ Ca^{2+} ที่มีอยู่ในน้ำกระด้าง ในขณะที่ปล่อยให้น้ำกระด้างไหลผ่านเม็ดของซีโอไลต์ ดังนั้นน้ำที่ผ่านออกมาจะมีปริมาณ Na^+ เพิ่มขึ้นก็จะเป็นการป้องกันการเกิดตะกรันขึ้น นอกจากนี้โลหะหนักอื่นๆ เช่น ตะกั่ว ปรอท แคดเมียม ซิลเวอร์ไอออนก็สามารถแลกเปลี่ยนได้เช่นเดียวกัน

ซีโอไลต์ เมื่อได้รับความร้อนโมเลกุลของน้ำภายในช่องว่างจะหลุดออกมาและน้ำจะระเหยออกมาอย่างต่อเนื่องโดยโครงสร้างโมเลกุล (Dehydrated structure) ไม่เปลี่ยนแปลงหรือบุบสลาย หลังจากที่มีการ Dehydration แล้วช่องว่างในโครงสร้างโมเลกุลสามารถถูกเติมด้วยน้ำได้เช่นเดิมซึ่งเรียกว่า Reversible dehydration

ซีโอไลต์ ได้ชื่อว่าเป็น Molecular sieve เนื่องจากโมเลกุลมีช่องว่างที่สม่ำเสมอจำนวนมาก ซึ่งสามารถแสดงคุณสมบัติคล้าย sieve บนโมเลกุลที่มีช่องว่างที่สม่ำเสมอ

2.3 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

รัตนา มหาชัย (2547) ได้ศึกษาการกำจัดโลหะหนักในน้ำทิ้งจากโรงงานอุตสาหกรรมด้วย ซิลิกาเจล ที่เตรียมจากแกลบ คือ ได้ทำการสกัดซิลิกาจากเปลือกข้าวพบที่ พื้นที่ผิวจำเพาะมีค่า 596.45 และ 428.80 m^2/g ตามสมการแลงเมียร์ และ BET ตามลำดับ มีขนาดรูพรุน 6.90 nm จากภาพถ่าย SEM นำซิลิกาเจลที่เตรียมมาตรึงด้วยหมู่อะมิโน-ไธออล จากข้อมูลอินฟราเรดสเปกตรัมพบพีคมีการรบกวนจากโลหะอื่นๆ ได้แก่ ตะกั่ว (Pb) (5 ppm) แคดเมียม (Ca) (50 ppm) ปรอท (Hg) (5 ppm) และอาร์เซนิก (As) (5 ppm) เมื่อนำมาศึกษาการกำจัดโลหะสังกะสีในน้ำจากโรงงานอุตสาหกรรมแร่สังกะสี พารามิเตอร์ทุกตัว (TS, COD) ให้ค่าลดลง ยกเว้นค่า pH ปริมาณการกำจัดโลหะ Zn, Cu, Cd, Pb, Fe, Ca, Mg, Mn, Sb, As และ Hg สรุปได้ว่า ซิลิกาเจลที่เตรียมจากซิลิกาที่ได้จากเปลือกข้าวแล้วตรึงด้วยหมู่อะมิโน-ไธออล เป็นวัสดุที่ดีสำหรับกำจัดสังกะสีที่มีปริมาณมากในน้ำเสีย

สุภาภรณ์ ดอกไม้ศรีจันทร์ (2550) การเตรียมซิลิกาเจลจากแกลบข้าวเพื่อใช้เป็นตัวดูดซับ ได้แก่การศึกษาการสกัดซิลิกาที่มีอยู่ในแกลบข้าว การศึกษาการเตรียมสารละลายโซเดียมซิลิเกตจากซิลิกาที่สกัดได้จากแกลบข้าวการศึกษาวิธีการและสภาวะการเตรียมซิลิกาเจลจากแกลบข้าวโดยกระบวนการซอล-เจล การศึกษาผลของวิธีการเตรียมซิลิกาเจล และการสังเคราะห์ซิลิกาเจลโดยกำหนดให้มีค่า pH เท่ากับ 7 เพื่อใช้เป็นตัวดูดซับในคอลัมน์โครมาโทกราฟีการสกัดซิลิกาที่มีอยู่ในแกลบข้าว เริ่มจากการกาจัดสารอนินทรีย์โดยการล้างแกลบข้าวด้วยกรด 3 ชนิด ได้แก่ HCl, HNO_3 และ H_2SO_4 ที่มีความเข้มข้นต่างๆ กัน จากนั้นผลการวิจัยพบว่าการสกัดซิลิกาจากแกลบข้าวโดยการรีฟลักซ์แกลบข้าวด้วยสารละลายกรด HCl เข้มข้น 2 M เป็นเวลานาน 60 นาที แล้วนาไปเผาที่อุณหภูมิ 800 °C นาน 3 ชั่วโมง จะทาให้ได้ซิลิกา คิดเป็นผลได้เท่ากับ 15.97%wt ของแกลบข้าว

Synthesis of SUZ-4 Zeolite from Rice Husk Ash (2007) งานวิจัยนี้เป็นการสังเคราะห์ซี โอไลต์ชนิด SUZ-4 โดยใช้เถ้าแกลบเป็นวัตถุดิบ ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล ใช้เตตระเอททิล

แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ (TEAOH) เป็นสารกำหนดโครงสร้าง สังเคราะห์ที่อัตราส่วนโดย โมลของซิลิกาจากเถ้าแกลบต่อซิลิกาโซล (RHA/Silica sol) เท่ากับ 0, 50, 70, 90 และ 100 อัตราส่วนโดยโมลของ ซิลิกาต่ออะลูมินาในช่วง 16.21 ถึง 33.28อัตราส่วนโดยโมลของสารกำหนดโครงสร้างต่ออะลูมินาเท่ากับ 2.6 อัตราส่วนโดยโมลของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่ออะลูมินา เท่ากับ 6.47 ถึง 8.6 อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัล 150 องศาเซลเซียส ความดันเริ่มต้น 1 บรรยากาศ ความเร็วในการปั่นเหวี่ยง 250 รอบต่อนาที และระยะเวลาที่อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัล 4 วัน จากการทดลองพบว่า ที่อัตราส่วนโดย

โมลของซิลิกาจากเถ้าแกลบต่อซิลิก้าโซลเท่ากับ 50 อัตราส่วน โดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินาเท่ากับ 21.2 และ อัตราส่วนโดยโมลของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ต่ออะลูมินาเท่ากับ 7.9 สามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด SUZ-4 ได้ 100 % ผลึกที่ได้มีรูปร่างคล้ายเข็ม มีพื้นที่ผิวจำเพาะเฉลี่ยเท่ากับ 469 ตารางเมตรต่อกรัม และมีขนาดรัศมีรูพรุนเฉลี่ยเท่ากับ 5.3 Å

Pongtanawat Khemthong (2007) การสังเคราะห์และอธิบายลักษณะของซีโอไลต์ LSX จากซิลิกาแกลบข้าว การสังเคราะห์ของซีโอไลต์ LSX โดยสูตร $Na_{73}K_{22}[Si_{97}Al_{95}O_{384}].212H_2O$ โดยการใช้ RHS เป็นแหล่งที่มาของ Silica และอธิบายลักษณะโดย XRD FTIR BET SEMและวิเคราะห์อนุภาคด้วย (DPSA) ผลจากSEM มีลักษณะหลายเหลี่ยมหรืออนุภาคสารประกอบ เป็น Spherulit เกิดข้นพร้อมๆกันกับอนุภาคขนาดเล็กๆหรือ amorphous อนุภาคของผลึก 0.2-50 μm พื้นที่ผิวประมาณ 400 m^2/g

Ye Yaping (2008) การสังเคราะห์ซีโอไลต์บริสุทธิ์จากซิลิกอนและอะลูมินัมที่มีความอิ่มตัวสูงที่ได้มาจากเถ้าลอย เพื่อทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์บริสุทธิ์ โดยปราศจากการเติมสารละลายอลูมิเนตด้วยกระบวนการ 2 ขั้นตอน ขั้นตอนที่ 1 การหลอมละลายด่าง ขั้นตอนที่ 2 การดึงตัวที่เราต้องการออกมา ผลจาก XRD ของขั้นตอนที่ 1 ได้ Na_2SiO_3 และ $NaAlSiO_4$ และขั้นที่ 2 ได้ $NaAlSiO_4$ และผลของ XRD และ SEM ของซีโอไลต์ ที่สังเคราะห์ได้เป็นซีโอไลต์ Na-X โดยการเติมกรดและเม็ดผลึกเป็นตัวล่อ จะเกิดพีคขึ้นที่ตำแหน่ง 6 2θ มีขนาด 0.5 ถึง 1 μm Octahedral crystals

ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงสนใจที่จะเพิ่มแนวทางการนำแกลบข้าวไปใช้ประโยชน์ และมูลค่าทางเศรษฐกิจ โดยการสกัดซิลิกาจากแกลบข้าวแล้วนำไปเตรียมเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ซีโอไลต์