บทที่ 1

บทนำ

1.1 บทนำต้นเรื่อง

ประเทศไทยเป็นประเทศผู้ผลิตข้าวอันดับหนึ่งของโลก ในแต่ละปีจะมีปริมาณข้าวเปลือกที่ได้จากเก็บเกี่ยวประมาณ 5.423 ล้านตัน (กรมวิชาการเกษตรข้อมูลพ.ศ. 2544) เมื่อสีข้าวเปลือกแล้ว จะได้ผลผลิตสองส่วนคือ ข้าวสารและแกลบ โดยมีปริมาณแกลบคิดเป็น 10 เปอร์เซ็นต์ของปริมาณข้าวเปลือกที่ผลิตได้ นั่นคือ จะมีปริมาณแกลบที่เหลือจากการสีข้าวในแต่ละปีประมาณ 0.5423 ล้านตัน แกลบส่วนนี้จะถูกทิ้งไว้ไม่ได้ใช้ประโยชน์สูงสุด

ในปี ค.ศ. 1938 ได้มีการศึกษาพบว่าในแกลบทั่วไปมีปริมาณซิลิกา(ซิลิกอนไดออกไซด์) ผสมอยู่ประมาณ 13-29 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (Krishnarao, 2002) ส่วนที่เหลือเป็นสารประกอบออกไซด์และไฮโดรคาร์บอน ไฮโดรคาร์บอนเหล่านี้ เมื่อได้รับความร้อนในช่วงอุณหภูมิ 350-400 องศาเซลเซียส มีการสลายตัวเป็นก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ รวมทั้งสารประกอบออกไซด์ที่เจือปนในขี้เถ้าแกลบบางส่วนสามารถสลายตัวเชิงความร้อนได้ ส่งผลให้ความเข้มข้นของซิลิกาในขี้เถ้าแกลบมีปริมาณสูงขึ้น นอกจากนี้ยังพบว่าการนำแกลบมาทำปฏิกิริยากับกรดหรือเบสก่อนเผา และในระหว่างการเผา หากมีการไหลผ่านก๊าซจะช่วยให้สารเจือปนของสารประกอบออกไซด์ลดปริมาณลงอย่างมาก ส่งผลให้ปริมาณซิลิกาที่ได้มีปริมาณสูงขึ้นไปอีก

ซิลิกาเป็นวัสดุที่นิยมนำมาใช้งานในด้านต่าง ๆ อย่างกว้างขวาง ซึ่งจะแตกต่างกันไปตามคุณลักษณะของซิลิกา ที่ได้จากกระบวนการผลิตและแหล่งวัตถุดิบ ในแต่ละปี ประเทศไทยมีการนำเข้าซิลิกาเป็นปริมาณสูง เพื่อใช้ทั้งในภาคอุตสาหกรรมได้แก่ อุตสาหกรรมยาใช้เป็นสารช่วยเพิ่มแรงตึงผิว ช่วยในการกระจายตัวของยาชนิดที่เป็นของเหลว อุตสาหกรรมน้ำมันและ ปิโตรเคมีใช้เป็นสารช่วยเร่งให้เกิดปฏิกิริยา หรือใช้เป็นตัวตรึงสารช่วยเร่งปฏิกิริยา ใช้เป็นฉนวนกันความร้อน อุตสาหกรรมอาหาร ใช้เป็นตัวดูดจับ ความชื้น ช่วยยืดอายุการถนอมอาหาร เป็นต้น ในด้านสิ่งแวดล้อม ใช้เป็นตัวดูดซับสารเคมีอันตราย ใช้กรองน้ำดื่ม อากาศที่มีสารพิษหรือ ฝุ่นละอองขนาดเล็ก และในการศึกษาวิจัย ซึ่งมีราคาแพง เนื่องจากต้องใช้เทคโนโลยีชั้นสูง ทั้งๆที่วัสดุตั้งต้นคือ ทราย

จากการศึกษาในห้องปฏิบัติการที่ผ่านมาพบว่าในเปลือกข้าวหรือแกลบนั้น มีซิลิกาเป็นองค์ประกอบหลักถึงร้อยละ 20 ซึ่งนับว่าเป็นวัตถุดิบของซิลิกาที่สำคัญและมีปริมาณมากอีกแหล่ง

หนึ่งของประเทศไทยนอกเหนือไปจากทราย จากการสำรวจพื้นที่การเพาะปลูกภายในประเทศโดยกระทรวงเกษตรและสหกรณ์ในปี พ.ศ. 2540 พบว่า พื้นที่การเกษตรจำนวน 62.4 ล้านไร่ ใช้ในการทำนาปลูกข้าว คิดเป็นร้อยละ 58.23 ของพื้นที่การเกษตรทั้งหมด ผลผลิตที่ได้ใช้บริโภคภายในประเทศคิดเป็นอัตราส่วน 4 : 1 เมื่อเทียบกับปริมาณการส่งออกข้าวและผลิตภัณฑ์จากข้าว โดยเฉลี่ยแต่ละปี ประเทศไทยสามารถส่งข้าวออกได้ในปริมาณ 5,855,860 ตัน ซึ่งคิดเป็นมูลค่า 11,418.37 บาท/ตัน(กระทรวงเกษตรและสหกรณ์, 2540) นับว่าข้าวเป็นพืชเศรษฐกิจที่นำเงินตราเข้าสู่ประเทศมหาศาล ปีละไม่ต่ำกว่า 50,735 ล้านบาท จะเห็นได้ว่าในปีหนึ่ง ๆ แกลบซึ่งถือเป็นผลพลอยได้จากกระบวนการสีข้าวเกิดขึ้นปริมาณมาก บางส่วน นำไปใช้เป็นวัสดุรองพื้นในเล้าไก่ ใช้ผสมในดินเป็นปุ๋ยช่วยในการเจริญเติบโตของพืช และใช้เป็นเชื้อเพลิงในการผลิตกระแสไฟฟ้า แกลบที่เผาแล้ว จะให้ขี้เถ้าแกลบประมาณร้อยละ 15 ของแกลบโดยน้ำหนัก หรือคิดเป็น 4% ของปริมาณข้าวเปลือก ขี้เถ้าแกลบที่ได้บางส่วนมีการส่งออกในราคากิโลกรัมละ 3 - 4 บาท รวมค่าระวางเรือ และการขนส่งแล้ว ประเทศที่รับซื้อขี้เถ้าแกลบ รายใหญ่คือประเทศเยอรมนี รองลงมาคือเกาหลี ซึ่งหากนำมาผ่านกระบวนการ ทางเคมี หรือโดยการเผาจะได้ซิลิกาที่มีความบริสุทธิ์สูงขึ้นและมีมูลค่าเพิ่มขึ้น ถึง 5 เท่าตัวเป็นอย่างน้อย ในปี พ.ศ. 2540 โครงการผลิตซิลิกาเจลดูดความชื้นจากขี้เถ้าแกลบ ได้รายงานผลการวิจัยไว้ว่า ขี้เถ้าแกลบซิลิกาเป็นองค์ประกอบอยู่ 88.28% ซึ่งสามารถสกัดในระดับห้องปฏิบัติการได้ถึงร้อยละ 80 มีความบริสุทธิ์สูงถึง 99.91$\pm$ 2%(สรินทร, 2542) จากผลการทดลองถ้าสามารถทำการผลิตซิลิกาจากขี้เถ้าแกลบในระดับอุตสาหกรรมได้ จะช่วยลดปริมาณการนำเข้าซิลิกาบริสุทธิ์จากต่างประเทศ และซิลิกาที่ได้สามารถนำไปใช้ประโยชน์ได้มากมาย ดังนั้นประเทศไทยจึงควรทำ การพัฒนาปรับปรุงวิธีการนำวัตถุดิบนี้มาใช้ประโยชน์ให้ได้มากที่สุด เพราะการพัฒนาผลิตภัณฑ์ที่ได้จากขี้เถ้าแกลบให้มีมูลค่าสูงขึ้นเป็นการเพิ่มมูลค่าสินค้า ซึ่งสามารถช่วยลดดุลการค้าและเพิ่มรายได้ให้กับประเทศ

ในอุตสาหกรรมสารกึ่งตัวนำทั่วๆไปมักจะใช้ซิลิกอนเป็นวัสดุในการผลิต เพราะซิลิกอนเป็นสารกึ่งตัวนำที่มีราคาถูกที่สุด ง่ายต่อการเตรียมและทราบสมบัติต่างๆได้เป็นอย่างดี ซึ่งจากการศึกษาในห้องปฏิบัติวัสดุในหลายแหล่งพบว่าซิลิกาที่มีอยู่ในขี้เถ้าแกลบเป็นวัสดุที่เหมาะสมอย่างยิ่งในการผลิตสารกึ่งตัวนำ ซิลิกอน เพราะขนาดอนุภาคของซิลิกาอยู่ในช่วง 6 - 10 ไมครอน ทำให้การเตรียมได้ง่ายกว่าการเตรียมจากทราย ทั้งยังประหยัดพลังงานในการเตรียมมากกว่าอีกด้วย

นอกจากการเตรียมเป็นสารกึ่งตัวนำแล้ว ซิลิกาที่ได้จากแกลบยังสามารถใช้เป็นสารตั้งต้นการผลิตไซเลน(SiH_4) ซึ่งเป็นสารตั้งต้นในการผลิตซิลิกอน ซิลิกอนไนไตรด์ (Si_3N_4) ซึ่งเป็นวัสดุที่มีแข็งแรงสูงใช้ทำเป็นกังหันเทอร์ไบน์ (turbine rotor) และซีโอไลต์ เป็นสารที่ใช้ในการจับตัวโลหะหนัก หรือ ใช้ในการจับไขมัน

1.2 การตรวจเอกสาร

การศึกษาสมบัติทางกายภาพของซิลิกาจากขี้เถ้า มีการศึกษาจากนักวิจัยหลายท่าน แต่ละท่านจะใช้วิธีการในการเตรียมที่แตกต่างกัน สำหรับการวิจัยที่เกี่ยวข้องกับกระบวนการ วิธีการเตรียมและวิธีการวัดค่าคงที่ต่างๆ พอสรุปได้โดยสังเขปดังนี้

Concha และคณะ (Concha et al.,1996) ทำการศึกษาปฏิกิริยาของกรดไฮโดรคลอริกกับแกลบก่อนที่จะเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ปรากฏว่าได้ปริมาณซิลิกาถึง 99.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และถ่ายภาพโครงสร้างในระดับจุลภาค เพื่อศึกษาการจัดเรียงตัว ความเป็นเนื้อเดียวกันของวัสดุ และการกระจายตัวของของซิลิกาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนชนิดส่องผ่าน(TEM) ผลที่ได้คือเมื่ออุณหภูมิที่ใช้เผาสูงขึ้นการจัดเรียงตัวของซิลิกาที่อยู่ภายในขี้เถ้าแกลบมีความเป็นเนื้อเดียวมากยิ่งขึ้น มีความบริสุทธิ์จะเพิ่มขึ้นตามอุณหภูมิที่ใช้เผา

Proctor (Proctor, 2001) ศึกษาโครงสร้างและองค์ประกอบของแกลบ พบว่าในขี้เถ้าแกลบมีปริมาณของซิลิกาสูง 99.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และเมื่อเผาที่อุณหภูมิต่ำการจัดเรียงตัวของซิลิกาจะอยู่ในรูปอสัณฐานและเมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้น ความเป็นผลึกและความบริสุทธิ์ของซิลิกามีค่ามากขึ้นตามอุณหภูมิที่ใช้เผา นอกจากนี้ยังพบว่าเมื่อเผาขี้เถ้าแกลบที่อุณหภูมิสูงกว่า 500 องศาเซลเซียส ซิลิกาในขี้เถ้าแกลบจะเป็นเฟสของไตรดีไมท์ (tridymite)

Kalapathy และ Proctor (Kalapathy and Proctor, 2000) ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่าง pH ของกรดและเบสที่เข้าทำปฏิกิริยากับแกลบก่อนเผา โดยใช้ค่า pH ในช่วง 3.0 ถึง 7.0 และ pH ในช่วง 7.0 ถึง 11.8 ตามลำดับศึกษาเปรียบเทียบการทำปฏิกิริยาของกรดและเบสแต่ละชนิด ที่ pH แตกต่างๆกัน ปรากฏว่าสารละลายของกรดไฮโดรคลอริก ที่ pH เท่ากับ 4 ทำให้เกิดปริมาณซิลิกามากที่สุด

Huant และคณะ (Huant et al., 1984) ศึกษาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณคาร์บอนที่เติมลงไปในขี้เถ้าแกลบ แล้วเผาที่อุณหภูมิสูงกว่า 800 องศาเซลเซียส ผลลัพธ์ที่ได้คือซิลิกาจะทำปฏิกิริยากับคาร์บอนเกิดเป็นซิลิกอนที่มีความบริสุทธิ์สูง 99.98 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

ซึ่งเป็นไปดังสมการ $SiO_2(s) + 2C(s) \xrightarrow{\Delta} Si(s) + 2CO(g)$ ทำให้ซิลิกอนที่เตรียมได้จากแกลบเหมาะสมที่จะเป็นวัตถุดิบในการผลิตเซลล์สุริยะจากซิลิกอน

Amick (Amick, 1982) ทำการศึกษาองค์ประกอบตามธรรมชาติของแกลบ ซึ่งประกอบไปด้วยไฮโดรคาร์บอนและซิลิกา นอกจากนี้ยังมีส่วนของสารประกอบออกไซด์เจือปนอยู่ด้วย โดยการศึกษาความสัมพันธ์ของสัดส่วนของคาร์บอนที่เติมลงไปในขี้เถ้าแกลบก่อนเผาที่อุณหภูมิ (ประมาณ 900 องศาเซลเซียส) ในขณะเผามีการไหลผ่านก๊าซออกซิเจน ด้วยอัตราการไหล 0.1 ลิตรต่อนาที ปรากฏว่าปริมาณซิลิกอนที่ได้มีความบริสุทธิ์สูงและสารเจือปนของโลหะออกไซด์ที่เจือปนมีปริมาณลดลงเมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงขึ้น

Patel และคณะ (Patel et al.,1987) ทำการศึกษาอิทธิพลของความร้อนที่สูงกว่า 1,000 องศาเซลเซียสในบรรยากาศของออกซิเจนและอาร์กอน และปฏิกิริยาเคมีก่อนการเผาด้วยสารละลาย กรดไฮโดรคลอริก กรดซัลฟิวริก กรดไนตริก โซเดียมไฮดรอกไซด์ ทำการศึกษาการกระจายตัวของอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และอัตราส่วนของปริมาณ $C:SiO_2$ เท่ากับ 2:1 โดยน้ำหนัก เมื่อเผาขี้เถ้าแกลบกับคาร์บอนด้วยอัตราส่วนดังกล่าว ภายใต้อุณหภูมิที่ต่ำกว่า 1,000 องศาเซลเซียส โครงสร้างของซิลิกาที่ได้มีโครงสร้างแบบอสัณฐาน และได้ซิลิกาที่มีความบริสุทธิ์สูงถึง 99.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

Chakraverty และคณะ (Chakraverty et al., 1988) ทำการศึกษาการเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นของกรดที่ทำปฏิกิริยากับขี้เถ้าแกลบก่อนเผาและใช้อุณหภูมิหลายค่าๆในการเผา พบว่าซิลิกาที่เตรียมได้อยู่ในรูปอสัณฐานและสีของตัวอย่างที่เตรียมได้ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิที่ใช้เผา ซึ่งสีของขี้เถ้าแกลบเปลี่ยนจากสีดำเป็นสีขาว ในการทดลองนี้ใช้อุณหภูมิในการเผาที่ 500 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 ชั่วโมง และที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1.5 ชั่วโมง

Yalcin และ Sevinc (Yalcin and Sevinc,2001) ทำการศึกษาล้างโลหะออกไซด์ด้วยกรดและเบส(กรดไฮโดรคลอริก กรดซัลฟิวริก และ โซเดียมไฮดรอกไซด์) ทั้งก่อนเผาและหลังเผา แล้วนำแกลบที่ผ่านการล้างด้วยกรดและเบสในข้างต้นมาเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ภายใต้การไหลผ่านของก๊าซอาร์กอน ออกซิเจน และอากาศทั่วไป ๆ แล้วล้างด้วยกรดและเบสซ้ำอีกครั้ง ทำให้ได้ความบริสุทธิ์ของซิลิกาถึง 99.66 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก นอกจากนี้ยังทำการศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะของขี้เถ้าแกลบพบว่ามีค่าสูงถึง 321 ตารางเมตรต่อกรัม และเส้นผ่านศูนย์กลางของรูพรุนเท่ากับ 0.0045 ไมครอน

Krishnarao และคณะ (Krishnarao et al., 2001) ทำการศึกษาผลตกค้างของคาร์บอนที่อยู่ในขี้เถ้าแกลบ ซึ่งแกลบดิบที่ไม่ผ่านการล้างด้วยกรดก่อนการเผาพบว่าคาร์บอนที่ตกค้างมีปริมาณมากขึ้นตามอุณหภูมิที่ใช้เผา แต่เมื่อนำแกลบดิบมาผ่านกระบวนการล้างด้วยกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 3N พบว่าไม่มีคาร์บอนเหลืออยู่ในขี้เถ้าแกลบเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียสขึ้นไป เป็นข้อยืนยันได้ว่าการล้างแกลบดิบด้วยกรดก่อนการเผาทำให้ไม่เหลือคาร์บอนตกค้างในขี้เถ้าแกลบ

Kapur(Kapur,1985) ทำการศึกษาเฟสของซิลิกาที่เตรียมจากแกลบที่ยังไม่ผ่านการล้างด้วยกรดก่อนเผา ปรากฏว่าขี้เถ้าแกลบซึ่งเผาที่อุณหภูมิต่ำกว่า 600 องศาเซลเซียส โครงสร้างของซิลิกาที่ได้อยู่ในรูปอสัณฐาน แต่เมื่อเผาที่อุณหภูมิสูงกว่า 800 องศาเซลเซียสขึ้นไป จากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์(XRD) เป็นเฟสซิลิกาในรูป cristobalite และมีการเปลี่ยนเฟสเป็น tridymite ที่อุณหภูมิ 1,000 องศาเซลเซียส จากการศึกษาพบว่าซิลิกาสามารถเปลี่ยนเฟสเป็นผลึกอย่างสมบูรณ์ที่อุณหภูมิสูง 1,200 องศาเซลเซียสขึ้นไป นอกจากนี้ยังพบว่าเฟสของ tridytime มีการเปลี่ยนเฟสไปเป็น coexisted ที่อุณหภูมิ 1,400 องศาเซลเซียสขึ้นไป

Real และคณะ(Real et al.,1996) ทำการศึกษาการล้างขี้เถ้าแกลบด้วยสารละลายกรดไฮโดรคลอริกก่อนการเผาที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส ซิลิการที่เตรียมได้มีบริสุทธิ์สูงถึง 99.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก และมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงถึง 260 ตารางเมตรต่อกรัม แต่เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียสทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะที่ได้มีค่าลดลงเหลือเพียง 1 ตารางเมตรต่อกรัม เงื่อนไขของการเผาที่อุณหภูมิที่ 600 องศาเซลเซียส ทำให้พื้นที่ผิวจำเพาะของซิลิกามีค่าสูง ส่งผลให้ความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาสูง เหมาะสมในการเตรียมเป็น active silica ซึ่งใช้เป็นตั้งต้นในการเตรียมผลิตภัณฑ์อื่นๆต่อไป(เช่น Silane Si_3N_4 เป็นต้น)

1.3 วัตถุประสงค์

1. เพื่อศึกษาโครงสร้างของสารประกอบซิลิกอนที่ได้จากขี้เถ้าแกลบและอิทธิพลของอุณหภูมิที่มีผลต่อปริมาณสารประกอบซิลิกอน
2. เพื่อศึกษาการเกิดเฟสของซิลิกาที่สัมพันธ์กับอัตราการไหลของก๊าซออกซิเจนที่ผ่านเตาขณะเผาแกลบที่อุณหภูมิต่างๆ
3. หาปริมาณซิลิกอนจากข้อมูลของปริมาณซิลิกาที่เกิดจากการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ มาวิเคราะห์หาปริมาณซิลิกอน