



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

การพัฒนาแร่เคโอลิไนต์เพื่อใช้กำจัดสารปนเปื้อนในน้ำมันที่ใช้ทอดแล้ว

Development of kaolinite for removing impurities from
used frying oil

ผู้วิจัย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ดร.นิรมล วรสิทธิฐ

โครงการวิจัยทุนสนับสนุนงานวิจัยของ

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพงบประมาณเงินแผ่นดินปี พ.ศ. 2559

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ

การพัฒนาแร่เคโอลิไนต์เพื่อใช้กำจัดสารปนเปื้อนในน้ำมันที่ใช้ทอดแล้ว

Development of kaolinite for removing impurities from
used frying oil

ผู้วิจัย

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ดร.นิรมล วรสีขัฐ



โครงการวิจัยทุนสนับสนุนงานวิจัยของ

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพงบประมาณเงินแผ่นดินปี พ.ศ. 2559

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยนี้สำเร็จได้ด้วยดี ด้วยความช่วยเหลือจากบุคคลหลายท่าน ข้าพเจ้าใคร่ขอขอบคุณทุกท่านมา ณ โอกาสนี้ ขอขอบคุณ Professor Dr. Bernard Albert Goodman ที่ให้คำแนะนำและช่วยเหลือด้านการวิเคราะห์ด้วยเครื่องมือขั้นสูง อิเล็กตรอนพาราแมกเนติกส์ เรโซแนนซ์ สเปกโตรสโคปี (Electron paramagnetic spectroscopy) ขอขอบคุณมหาวิทยาลัยกว่างซี (Guangxi University) ประเทศสาธารณรัฐประชาชนจีนที่ให้ความอนุเคราะห์ใช้เครื่องมือ อิเล็กตรอนพาราแมกเนติกส์เรโซแนนซ์ สเปกโตรมิเตอร์ (Electron paramagnetic spectrometer) ในการวิเคราะห์คุณลักษณะของแร่ก่อนและหลังการพัฒนาเพื่อใช้เป็นตัวดูดซับ ขอขอบคุณภาควิชาธรณี คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัยที่ให้ความอนุเคราะห์วิเคราะห์แร่เคโอลิไนต์ด้วยเครื่องวิเคราะห์การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer)

ท้ายนี้ข้าพเจ้าใคร่ขอขอบพระคุณ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพผู้ให้ทุนสนับสนุนในการทำวิจัยครั้งนี้

นิรมล วรสีษฐ



บทคัดย่อ

แร่ดินขาวในประเทศไทยสองแหล่งคือ แหล่งระนองและแหล่งลำปางได้นำมาปรับปรุงคุณภาพโดยวิธีทางกายภาพร่วมกับวิธีทางเคมีจากนั้นนำมาทดสอบความสามารถในการกำจัดสารปนเปื้อนที่อยู่ในน้ำมันที่ผ่านการทอดแล้ว การปรับปรุงคุณภาพทางกายภาพทำโดยบด ทำให้โครงสร้างของแร่ถูกทำลายแล้วทำปฏิกิริยากับกรดซิตริกออกซาลิก กรดซัลฟิวริก และ โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างๆซึ่งจะทำให้องค์ประกอบทางเคมีเปลี่ยนแปลง แร่ดินทั้งสองแหล่งสามารถปรับปรุงเป็นตัวดูดซับเพื่อกำจัดสารที่สลายตัวออกมาจากน้ำมันที่ทอดแล้วได้ แร่จากแหล่งระนองที่ปรับปรุงโดยการบดและการทำปฏิกิริยากับกรดออกซาลิก ความเข้มข้น 1.0 โมลาร์ เมื่อนำมาใช้กับตัวอย่าง สามารถกำจัดกรดไขมันอิสระในตัวอย่างได้มากกว่าร้อยละ 75 ค่าเปอร์ออกไซด์ ลดลงร้อยละ 27 และ ค่าความหนืดลดลงร้อยละ 34

การวิเคราะห์คุณลักษณะทางกายภาพของแร่ก่อนและหลังการปรับปรุงคุณภาพ ใช้เทคนิคการวิเคราะห์ขั้นสูงหลายเทคนิค ได้แก่ การเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray diffraction spectroscopy) เทคนิคการเรืองรังสีเอกซ์ (X-ray fluorescence (XRF) spectroscopy) กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy(SEM)) การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะ (Surface area analysis using Brunauer–Emmett–Teller (BET) method) และเทคนิคอิเล็กตรอนพาราแมกเนติกส์เรโซแนนซ์ (Electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy) ผลจากการศึกษาแสดงให้เห็นว่า แร่องค์ประกอบหลักของแหล่งแร่ทั้งสองแตกต่างกัน แร่ฮอลลอยด์ไซต์ และ เคโอไลไนต์เป็นแร่องค์ประกอบหลักของแหล่งระนอง ขณะที่แหล่งลำปางจะมีแร่องค์ประกอบหลักคือเคโอไลไนต์การบดจะทำให้ความเป็นผลึกลดลง และการทำปฏิกิริยากับกรดซิตริก กรดออกซาลิก กรดซัลฟิวริก และโซเดียมไฮดรอกไซด์ จะมีผลต่อปริมาณอะลูมิเนียม และเหล็กในตัวอย่าง อย่างไรก็ตามกรดจะทำให้อะลูมิเนียมลดลงได้มากโซเดียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งทำให้ได้ผลิตภัณฑ์ซีโอไลต์

Abstract

Kaolin minerals from two deposits in Thailand, Ranong and Lampang, were modified by a combination of physical and chemical methods and their products then investigated for their abilities to remove impurities from used frying oil. The physical method involved grinding to break down the mineral structures, and subsequent reactions with various concentrations of citric acid, oxalic acid sulphuric acid and sodium hydroxide then altered their chemical compositions. Both kaolin samples produced good adsorbents for the removal of breakdown products from the used frying oils, and >75% of the free fatty acid was removed by the Ranong kaolin that had been ground and treated with 1.0 M oxalic acid. Also, the peroxide value and viscosity of the oil were reduced by 27% and 34 %, respectively after treatment with this sample.

Various physical methods, namely X-Ray Diffraction (XRD) Spectroscopy, X-ray fluorescence (XRF) spectroscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM), Surface area analysis using Brunauer–Emmett–Teller (BET) method, and Electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy, were used to characterize the minerals before and after modification. These showed that the major mineral components were different in the two deposits; both halloysite and kaolinite were present in the Ranong sample, whereas in Lampang kaolinite was the major mineral. Grinding reduced the sample crystallinity, and subsequent reaction with citric acid, oxalic acid, sulfuric acid and sodium hydroxide affected the aluminium and iron contents of the samples. However, the acids removed more aluminium than sodium hydroxide, which generated a zeolitic product.

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	(ก)
บทคัดย่อ(ภาษาไทย)	(ข)
บทคัดย่อ(ภาษาอังกฤษ)	(ค)
สารบัญ	(ง)
สารบัญตาราง	(ช)
สารบัญภาพ	(ซ)
บทที่	
1. บทนำ	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	3
1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
2. ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 แร่เคโอลิไนต์	4
2.2 สมบัติทางเคมีและสมบัติทางกายภาพของแร่เคโอลิไนต์	6
2.3 สมบัติทางเคมีของพื้นผิว	6
2.4 การดูดซับ	8
2.5 กระบวนการทอดอาหาร	9
2.6 การเปลี่ยนแปลงทางเคมีและทางกายภาพของน้ำมันที่ทอดแล้ว	11
2.7 การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศที่เกี่ยวข้อง	15

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
3. วิธีดำเนินการวิจัย	20
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์	20
3.2 สารเคมี	20
3.3 วิธีดำเนินการวิจัย	20
4. ผลการวิจัยและวิเคราะห์ผล	25
4.1 ลักษณะทางกายภาพของแร่เคโอลิไนต์	25
4.2 ลักษณะทางกายภาพน้ำมันพืชที่ผ่านการทอด 20 ชั่วโมง	26
4.3 ผลการปรับปรุงคุณภาพแร่เคโอลิไนต์ด้วยวิธีการทางกายภาพ	27
4.4 ผลการปรับปรุงคุณภาพแร่เคโอลิไนต์ด้วยวิธีการทางเคมี	28
4.5 ผลการวิเคราะห์คุณลักษณะของแร่ด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ (X-ray fluorescence spectroscopy)	38
4.7 ผลการวิเคราะห์คุณลักษณะของแร่ด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy)	38
4.8 การศึกษาคุณลักษณะของแร่ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์การวัดพื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific surface area :BET method)	48
4.9 ผลการวิเคราะห์คุณลักษณะของแร่ด้วยเทคนิคอิเล็กตรอนพาราแมกเนติกส์เรโซแนนซ์(Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy)	49
4.10 ผลการศึกษาการดูดซับกรดไขมันอิสระของแร่เคโอลิไนต์ที่ปรับปรุงคุณภาพ	55
4.11 ผลการวิเคราะห์ค่าเพอร์ออกไซด์ ของน้ำมันที่ใช้แล้วหลังกำจัดกรดไขมันอิสระ และสารปนเปื้อนต่างๆในน้ำมัน	57
4.12 ผลการวิเคราะห์ค่า ความหนืดจลน์ของน้ำมันที่ใช้แล้วหลังการกำจัดกรดไขมันอิสระ และสารปนเปื้อนต่างๆในน้ำมัน	58

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
5. สรุปผล	59
5.1 สรุปผล	59
5.2 ข้อเสนอแนะ	60
บรรณานุกรม	61



สารบัญตาราง

ตาราง		หน้า
2.1	ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในน้ำมันขณะทอดอาหาร	10
2.2	การเปลี่ยนแปลงในน้ำมันแต่ละด้าน และผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น	11
2.3	การเปลี่ยนสีของน้ำมันพืช (น้ำมันถั่วเหลือง) ที่ผ่านการใช้หลายครั้ง และผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นบางชนิด	14
4.1	ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของแร่ด้วยเทคนิคการเรืองแสงรังสีเอกซ์	38
4.2	ตารางแสดงผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวจำเพาะ	48
4.3	ผลการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชที่ใช้ทอดแล้วด้วยแร่เคโอไลน์ ระนองที่ปรับปรุงคุณภาพ	55
4.4	ผลการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชที่ใช้ทอดแล้วด้วยแร่เคโอไลน์ ลำปางที่ปรับปรุงคุณภาพ	56
4.5	ค่าเพอร์ออกไซด์ น้ำมันพืชตัวอย่าง	57
4.6	ค่าความหนืดจลน์ของน้ำมันพืชตัวอย่าง	58

สารบัญภาพ

ภาพ	หน้า
2.1 ชนิดของแร่ซิลิเกต	4
2.2 โครงสร้างของแร่ kaolinite	5
2.3 ปฏิกริยาต่างๆในกระบวนการทอดอาหาร	12
2.4 Gel permeation chromatography ของน้ำมันถั่วเหลือง ที่ทอดอาหารที่ทำด้วยมะพร้าว ที่อุณหภูมิ 195 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลาต่าง ๆ	13
4.1 ลักษณะของแร่เคโอลิไนต์จากแหล่งระนอง	25
4.2 ลักษณะของแร่เคโอลิไนต์จากแหล่งลำปาง	25
4.3 เปรียบเทียบลักษณะการตกตะกอนของแร่เคโอลิไนต์จากระนองและลำปาง	26
4.4 น้ำมันพืชที่ผ่านการทอดมันฝรั่ง 20 ชั่วโมง	26
4.5 ลักษณะของแร่เคโอลิไนต์จากแหล่งระนอง และลำปางที่ผ่านการบดและการ คัดขนาด ด้วยเครื่องคัดขนาด 200 mesh	27
4.6 ลักษณะของแร่เคโอลิไนต์จากแหล่งระนองก่อนบดและหลังจากผ่านการบด การคัดขนาด ด้วย เครื่องคัดขนาด 200 mesh	27
4.7 ลักษณะของแร่เคโอลิไนต์จากแหล่งระนองก่อนบดและหลังจากผ่านการบด การคัดขนาด ด้วยเครื่องคัดขนาด 200 mesh	28
4.8 การทำปฏิกริยาด้วยกรดออกซาลิกของ แร่เคโอลิไนต์จากแหล่งระนอง	28
4.9 การทำปฏิกริยาด้วยกรดออกซาลิก แร่เคโอลิไนต์จากแหล่งลำปาง	29
4.10 แร่เคโอลิไนต์ลำปางหลังการทำปฏิกริยาด้วยออกซาลิก	29
4.11 การเกิดปฏิกริยาเคมีแร่เคโอลิไนต์จากแหล่งระนองและแหล่งลำปางหลัง การทำปฏิกริยาด้วยออกซาลิก	29
4.12 การทำปฏิกริยาด้วยกรดซิตริก แร่เคโอลิไนต์จากแหล่งระนอง	30
4.13 การทำปฏิกริยาด้วยกรดซิตริก แร่เคโอลิไนต์จากแหล่งลำปาง	30
4.14 แร่เคโอลิไนต์ลำปาง หลังการทำปฏิกริยาด้วยซิตริก	30

สารบัญภาพ(ต่อ)

ภาพ	หน้า
4.15 X-ray diffractogram ของแร่จากแหล่งระนอง	32
4.16 X-ray diffractogram ของแร่จากแหล่งลำปาง	32
4.17 X-ray diffractogram ของแร่ที่บดจากแหล่งระนอง	33
4.18 X-ray diffractogram ของแร่ที่บดจากแหล่งลำปาง	34
4.19 X-ray diffractogram ของแร่ที่บดจากแหล่งระนองและทำปฏิกิริยากับ กรดออกซาลิก	35
4.20 X-ray diffractogram ของแร่ที่บดจากแหล่งระนองและทำปฏิกิริยากับ โซเดียมไฮดรอกไซด์	35
4.21 X-ray diffractogram ของแร่ที่บดจากแหล่งลำปางและทำปฏิกิริยากับ กรดออกซาลิก	36
4.22 X-ray diffractogram ของแร่ที่บดจากแหล่งลำปางและทำปฏิกิริยากับ โซเดียมไฮดรอกไซด์	37
4.23 Scanning Electron Microscopy Images ของแร่จากแหล่งระนอง	39
4.24 Scanning Electron Microscopy Images ของแร่จากลำปาง	40
4.25 Scanning Electron Microscopy Images ของแร่จากระนองหลังบด กำลังขยาย 5,000 เท่า และ 10,000 เท่า ตามลำดับ	41
4.26 Scanning Electron Microscopy Images ของแร่จากลำปางหลังบด กำลังขยาย 5,000 เท่า และ 10,000 เท่า ตามลำดับ	42
4.27 Scanning Electron Microscopy Images ของแร่จากระนองหลังบด และนำมาทำปฏิกิริยากับ กรดออกซาลิก กำลังขยาย 5,000 และ 10,000 เท่าตามลำดับ	44
4.28 Scanning Electron Microscopy Images ของแร่จากระนองหลังบดและ นำมาทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์ กำลังขยาย 5,000 และ 10,000 เท่าตามลำดับ	45

สารบัญภาพ(ต่อ)

ภาพ		หน้า
4.29	Scanning Electron Microscopy Images ของแร่จากลำปางหลังบด และ นำมาทำปฏิกิริยากับ กรดออกซาลิก กำลังขยาย 5,000 และ 10,000 เท่าตามลำดับ	46
4.30	Scanning Electron Microscopy Images ของแร่จากลำปางหลังบด นำมาทำปฏิกิริยากับ โซเดียมไฮดรอกไซด์ กำลังขยาย 5,000 และ 10,000 เท่าตามลำดับ	47
4.31	EPR spectra ของแร่เคโอลิไนต์แหล่งระนอง NR หมายถึง แร่เคโอลิไนต์ แหล่งระนอง GR แร่เคโอลิไนต์จากแหล่งระนองที่ผ่านการบด GRC โอลิไนต์แหล่งระนองที่ผ่านการบด และทำปฏิกิริยากับกรดซิตริก GRO แร่เคโอลิไนต์จากระนองที่ผ่านการบดทำ ปฏิกิริยากับกรดออกซาลิก GRS แร่เคโอลิไนต์จากแหล่งระนองที่ผ่านการบดทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟริก และ GRNa แร่เคโอลิไนต์จากระนองที่ผ่านการบดทำปฏิกิริยากับ โซเดียมไฮดรอกไซด์	51
4.32	EPR spectra อนุพันธ์ลำดับ 2 ของแร่เคโอลิไนต์แหล่งระนอง แสดงสัญญาณ free radical center	52
4.33	EPR spectra ของแร่เคโอลิไนต์แหล่งลำปาง NL หมายถึง แร่เคโอลิไนต์จาก แหล่งลำปาง GL แร่เคโอลิไนต์จากแหล่งลำปางที่ผ่านการบด GLC แร่เคโอลิไนต์จากแหล่งลำปางที่ผ่านการบด และทำปฏิกิริยากับกรดซิตริก GLO แร่เคโอลิไนต์จากแหล่งลำปางที่ผ่านการบดทำปฏิกิริยากับกรดออกซาลิก GLS แร่เคโอลิไนต์จากแหล่งลำปางที่ผ่าน การบดทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟริก และ GLNa แร่เคโอลิไนต์ จากแหล่งลำปางที่ผ่านการบดทำปฏิกิริยากับ โซเดียมไฮดรอกไซด์	53
4.34	EPR spectra ของแร่เคโอลิไนต์แหล่งลำปางแสดงสัญญาณ free radical center	

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาวิจัย

ทุกวันนี้ประเทศต่างๆในโลก ล้วนตระหนักถึงปัญหาด้านพลังงานที่อาจเกิดการขาดแคลนได้ในอนาคตทั้งนี้เนื่องจากปริมาณสำรองของปิโตรเลียมซึ่งเป็นแหล่งพลังงานหลักมีปริมาณลดลง ดังนั้นประเทศต่างๆจึงจำเป็นต้องหาแหล่งพลังงานทดแทน เพื่อป้องกันปัญหาการเกิดวิกฤตด้านพลังงาน แหล่งพลังงานทดแทนนั้นอาจได้จากพลังงานลม พลังงานแสงอาทิตย์ พลังงานน้ำ เป็นต้น นอกจากนี้แหล่งพลังงานทดแทนดังกล่าว ยังมีแหล่งพลังงานทดแทนอีกชนิดหนึ่งที่สามารถใช้ลดปัญหาการขาดแคลนพลังงานได้คือ พลังงานจากน้ำมันไบโอดีเซล ไบโอดีเซลสังเคราะห์ได้จากน้ำมันที่ได้จากพืชหรือสัตว์ เช่น น้ำมันถั่วเหลือง น้ำมันปาล์ม น้ำมันเรพซิด น้ำมันคาโนลา น้ำมันทานตะวัน ไขมันสัตว์ เช่น น้ำมันหมู น้ำมันวัว เป็นต้น แต่เนื่องจากตลาดความต้องการน้ำมันสำหรับบริโภคน้ำมันสูง ดังนั้นเมื่อน้ำมันเหล่านี้มาผลิตเป็นไบโอดีเซลจึงทำให้ต้นทุนการผลิตสูง และทำให้ราคาไบโอดีเซลสูงกว่าน้ำมันดีเซลที่ได้จากปิโตรเลียม (Petrodiesel) 1.5-3.0 เท่า การลดต้นทุนการผลิตไบโอดีเซลจึงทำได้โดยการนำน้ำมันพืชที่ใช้แล้วมาใช้เป็นวัตถุดิบแทน

ประเทศในยุโรปหลายประเทศได้นำเอาน้ำมันพืชที่ทอดอาหารแล้ว มาใช้เป็นวัตถุดิบผลิตไบโอดีเซล เช่น ประเทศอังกฤษ เยอรมัน รวมถึง ประเทศสหรัฐอเมริกา และประเทศต่างๆในเอเชีย เช่น มาเลเซีย ประเทศไทย มีการผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันพืชที่ใช้ทอดแล้วเช่นกัน และเนื่องจากค่านิยมการบริโภคอาหารของสังคมเมืองของไทยเปลี่ยนไป ผู้คนนิยมบริโภคอาหารคล้ายชาติตะวันตกมากขึ้น ซึ่งมักจะเป็นอาหารจานด่วน (Fast food) ซึ่งหลักๆก็คือ อาหารประเภททอดทั้งหลาย ดังนั้น ทำให้น้ำมันที่ผ่านการทอดจากอาหารเหล่านี้มีปริมาณมากขึ้นทุกวัน และเนื่องจากการเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วของประชากรและการเปลี่ยนแปลงของสังคมชนบทไปสู่สังคมเมือง ทำให้ปริมาณการใช้น้ำมันเพื่อประกอบอาหารจานด่วนนั้นวันยังมีปริมาณสูงขึ้น และทำให้น้ำมันที่ผ่านการทอดจากอาหารเหล่านี้มีปริมาณมากขึ้นทุกวัน และในแต่ละปีคาดได้ว่าประเทศต่างๆมีปริมาณน้ำมันที่ใช้ทอดแล้วในปริมาณสูง เช่นปริมาณน้ำมันพืชที่ใช้แล้วในสหรัฐอเมริกามีปริมาณสูงถึงปีละ 10 ล้านตัน จีน 4.5 ล้านตัน ยุโรป 0.7-10 ล้านตัน ญี่ปุ่น 0.45-0.57 ล้านตัน ไต้หวัน 0.07 ล้านตัน มาเลเซีย 0.5 ล้านตัน แคนาดา 0.12 ล้านตัน อังกฤษ 1.6 ล้านตัน ไอร์แลนด์ 0.153 ล้านตัน เป็นต้น ดังนั้นจะเห็นได้ว่าน้ำมันที่ผ่านการทอดอาหารเหล่านี้เป็นแหล่งวัตถุดิบที่สามารถนำมาใช้ประโยชน์เป็นวัตถุดิบของไบโอดีเซลได้ในปริมาณที่สูงมาก

อย่างไรก็ตามน้ำมันที่ใช้ทอดอาหารแล้วจะมีสารปนเปื้อนสูง รวมทั้งกรดไขมันอิสระ (Free fatty acid) น้ำ และสารปนเปื้อนต่างๆเช่น สารกลุ่มไดเมอร์ (dimer) โพลีเมอร์ (polymer) สารต่างๆเหล่านี้ ส่งผลให้ผลผลิต (yield) ของการสังเคราะห์ไบโอดีเซลลดลง เพราะเกิดปฏิกิริยา side reaction เช่น กรดไขมันอิสระในน้ำมันที่ทอดแล้วทำให้เกิดปฏิกิริยา saponification ในระหว่างการสังเคราะห์ น้ำที่ปนเปื้อนในน้ำมันทำให้เกิดปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส นอกจากนี้สารปนเปื้อนที่ยังคงมีอยู่ในน้ำมันที่ทอดแล้ว เช่น สารกลุ่มโพลีเมอร์ทั้งหลายที่ตกค้างอยู่ในน้ำมันที่ทอดแล้วที่ไม่เข้าทำปฏิกิริยา transesterification จะยังคงตกค้างในไบโอดีเซล ทำให้คุณภาพของไบโอดีเซลลดลง เมื่อนำไบโอดีเซลมาใช้เป็นเชื้อเพลิง จะส่งผลให้การทำงานของเครื่องยนต์เกิดปัญหา และเกิดมลภาวะเนื่องจากสารเหล่านี้จะถูกปล่อยออกมาขณะที่มีการเผาผลาญ ดังนั้นน้ำมันที่ผ่านการทอดแล้วก่อนที่จะนำไปใช้สังเคราะห์ไบโอดีเซล ต้องผ่านขั้นตอนปรับปรุงคุณภาพก่อน (pretreatment process) เพื่อกำจัดสารปนเปื้อนทั้งหลายเช่น oxidized polar polymer products สารเหล่านี้ยังเป็นสาเหตุสำคัญที่ทำให้สมบัติทางเคมีและทางกายภาพเปลี่ยนไป เช่น ความหนืด การเกิดฟอง

จากงานวิจัยที่ผ่านมาได้มีการปรับปรุงคุณภาพของน้ำมันทอดแล้ว ก่อนนำมาผลิตไบโอดีเซล โดยใช้ตัวดูดซับ (adsorbents) ชนิดต่างๆ เช่น ชานอ้อย (Wannahari, R and Nordin, M.F.N., 2012) ถ่านกัมมันต์ (Ali, F.M.R. and Anany, A.M.El., 2012) microporous active carbon (Buczek, B., 2003) Rampad adsorbent (Vankar, P.S. and Sahu, R.S., 2011) เป็นต้น นอกจากนี้ ยังมีตัวดูดซับอื่นๆที่มีการนำมาใช้ เช่น สารประกอบของแมกนีเซียมและแคลเซียมซิลิเกต (Silicates of magnesium and calcium compound) ไดอะตอมไมต์ (Diatomite) ซีโอไลต์ (Zeolite) ถ่าน (Charcoal) และอะลูมินา (Alumina)

ประเทศไทยมีแหล่งแร่เคโอลิไนต์ที่มีปริมาณสำรองในปริมาณมาก เช่น ที่แหล่งระนอง และแหล่งลำปาง โดยเฉพาะแหล่งระนองเป็นแหล่งของแร่เคโอลิไนต์ที่มีคุณภาพ ดังนั้นผู้วิจัยจึงสนใจที่จะนำแร่เคโอลิไนต์ มาพัฒนาเป็นตัวดูดซับเพื่อกำจัดสารปนเปื้อนในน้ำมันที่ทอดแล้ว จากการวิจัยที่ผ่านมาของผู้วิจัยพบว่า การนำแร่เคโอลิไนต์มาปรับปรุงคุณภาพด้วยวิธีทางเคมี และวิธีทางกายภาพ จะทำให้ได้แร่เคโอลิไนต์ที่ปรับปรุงคุณภาพแล้วมีพื้นที่ผิวสูงขึ้น มีคุณสมบัติเป็นตัวดูดซับที่ดี นอกจากนี้ผู้วิจัยยังสนใจศึกษาคุณลักษณะของแร่เคโอลิไนต์ เพื่อจะทำให้เข้าใจคุณสมบัติที่สำคัญทางเคมีของแร่ อันจะทำให้สามารถนำแร่มาพัฒนาใช้ประโยชน์ได้อย่างเต็มศักยภาพ และงานวิจัยนี้จะก่อให้เกิดประโยชน์ต่อประเทศ คือนำวัตถุดิบในประเทศมาพัฒนาให้เกิดประโยชน์ และเพิ่มมูลค่าของวัตถุดิบในประเทศให้มีมูลค่าสูงขึ้น

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1. เพื่อพัฒนาการผลิตแร่เคโอลิไนต์เพื่อใช้เป็นตัวดูดซับสารปนเปื้อนจากน้ำมันที่ทอดแล้ว
2. เพื่อศึกษาคุณลักษณะทางเคมีและทางกายภาพของแร่เคโอลิไนต์เพื่อพัฒนาเป็นตัวดูดซับ

1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

1. ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในพัฒนาคุณภาพแร่เคโอลิไนต์ จากแหล่งระนองและลำปางด้วยวิธีทางกายภาพ ร่วมกับวิธีทางเคมี
2. ศึกษาคุณลักษณะเบื้องต้น (preliminary characterization) ของแร่เคโอลิไนต์ ก่อนและหลังการปรับปรุงด้วยเทคนิค X-Ray Diffraction Spectroscopy (XRD) X-ray fluorescence spectroscopy (XRF) Scanning Electron Microscopy (SEM) Surface area analysis using Brunauer–Emmett–Teller (BET) method (BET) และ Electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy (EPR)

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

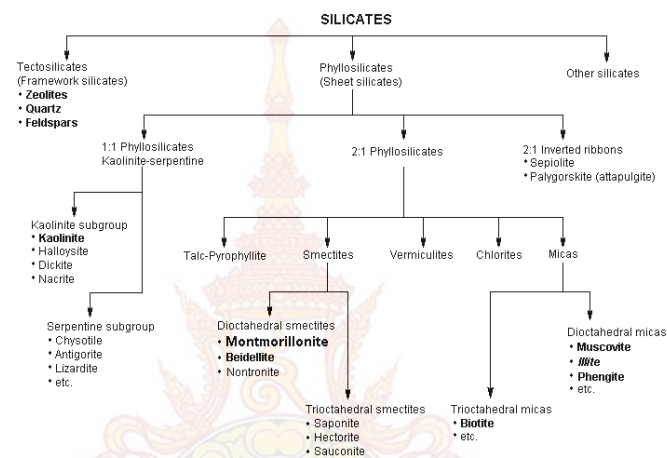
1. ตัวดูดซับที่ได้จากแร่เคโอลิไนต์ในประเทศเพื่อกำจัดสารปนเปื้อนในน้ำมันที่ผ่านการทอดแล้วหลายครั้ง
2. น้ำมันที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพสามารถนำกลับไปใช้ประโยชน์ได้
3. เพิ่มมูลค่าแร่เคโอลิไนต์ในประเทศ และลดการนำเข้าตัวดูดซับจากต่างประเทศ

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 แร่เคโอลิไนต์

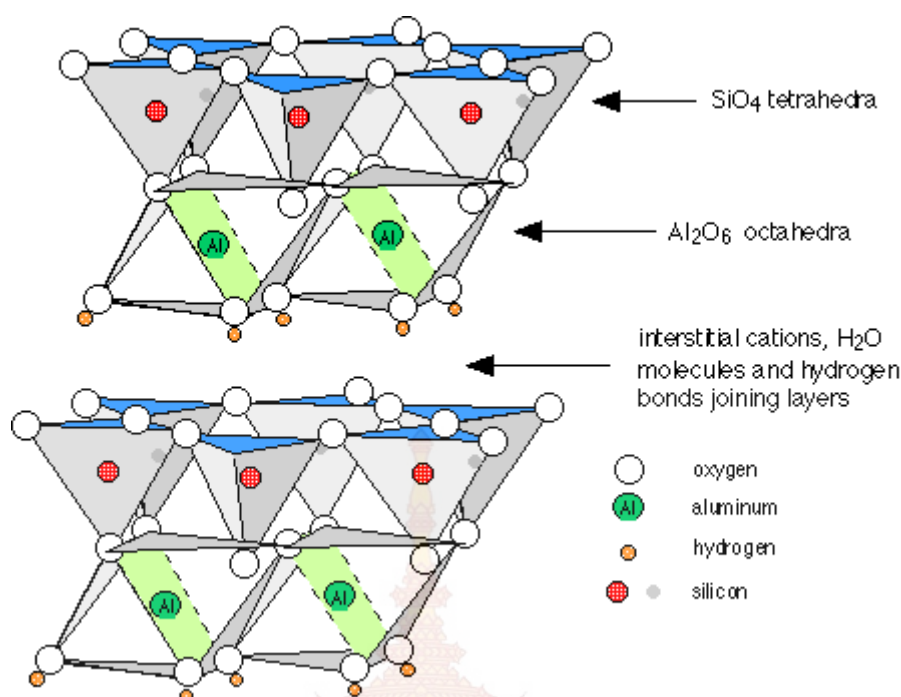
แร่เคโอลิไนต์ (Kaolinite: hydrated aluminium silicate, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) จัดอยู่ในกลุ่มแร่ซิลิเกต(Silicate) ที่มีโครงสร้างเป็นแผ่น เรียกว่ากลุ่ม Phyllosilicate ดังภาพ 2.1



ภาพที่ 2.1 ชนิดของแร่ซิลิเกต(Silicate)

ที่มา: www.inchem.org/

เนื่องจากองค์ประกอบหลักเป็นซิลิกาและอะลูมินา แร่เคโอลิไนต์จึงจัดเป็นกลุ่มแร่ชนิดอะลูมิโนซิลิเกต (Aluminosilicate) ซึ่งมีโครงสร้างเป็นชั้น (layer) องค์ประกอบของหน่วย (unit) ประกอบด้วยชั้นเตตระฮีดรัล (Tetrahedral) และชั้นออกตะฮีดรัล (Octahedral) ซึ่งการจัดเรียงโครงสร้างในลักษณะเช่นนี้ทำให้เกิดเป็นโครงสร้างชนิด 1:1 ในระหว่างชั้นเตตระฮีดรัล และชั้นออกตะฮีดรัล จะมีพันธะไฮโดรเจน ยึดเหนี่ยวระหว่างชั้นทั้งสอง ทำให้โครงสร้างของแร่เคโอลิไนต์ไม่มี interlayer (ภาพ 2.2) พื้นที่ผิวของแร่และความพรุนของแร่จึงต่ำกว่าแร่ดินชนิดอื่น นอกจากนี้พบว่าแร่เคโอลิไนต์มีสมบัติด้านการแลกเปลี่ยนไอออนต่ำ (ion exchange capacity) ซึ่งส่งผลให้แร่เคโอลิไนต์มีสมบัติการเป็นตัวดูดซับที่ไม่ดี การนำแร่เคโอลิไนต์มาใช้จึงต้องนำมาปรับปรุงคุณภาพก่อนนำไปใช้เพื่อให้มีสมบัติตามต้องการ



ภาพที่ 2.2 โครงสร้างของแร่เคโอลิไนต์(kaolinite)

แร่ดินขาวเป็นแร่องค์ประกอบหลักของดินขาว ซึ่งชื่อดินขาวมาจากชื่อของคำในภาษาจีน Kau-Ling ใกล้กับหุบเขา ซึ่งเป็นแหล่งที่ทำเหมืองแห่งแรก ดินเคโอลิน มักจะหมายถึงดินจีน (China clay) ซึ่งมีแร่เคโอลิไนต์เป็นองค์ประกอบประมาณ 10-95% แต่โดยปกติจะมีประมาณ 85-95% แร่เคโอลิไนต์ จะมีแร่ปนเปื้อน อื่นๆได้แก่ ควอตซ์ และไมกา และมีแร่อื่นๆที่มีปริมาณเล็กน้อย ได้แก่ เฟลสปาร์ อิลล์ไลต์ มอนต์มอริลไรต์ อิลเมนไนต์ อนาเทส เฮมาไทต์ บอกไซต์ เซอร์คอน รูไทล์ แกรไฟต์ แอตทาลไกต์ และฮอลลอยไซต์ และแร่ดินบางชนิดที่นำมาใช้ประโยชน์คล้ายกับแร่เคโอลิไนต์ เรียกว่า *kaolin-like* ซึ่งพบในแอฟริกาใต้ นำมาทำหม้อ ซึ่งจะมี ควอตซ์ 23-58% และมีเคโอลิไนต์ 20-36% ดินเคโอลิน มี CAS registry number 1332-58-7

ชื่ออื่นและชื่อทางการค้าของเคโอลินได้แก่ Altowhites Argilla Bentone Bolbus alba China clay CI 77004 Emathlite Fitrol Fitrol desiccite 25 Glomax Hydrite Kaopaus Kaophills-2 Kolite Lang-ford McNamee Parclay Pigment white 19 Porcelain clay Snow tex terra alba and white bole

ดังกล่าวมาแล้วว่าโครงสร้างของแร่เคลโอลิไนต์ประกอบด้วยชั้นเพระฮีตรัลของซิลิกาที่สลับกับชั้นออกตะฮีตรัลของอะลูมินา และโดยปกติออกซิเจนประมาณ 2 ใน 3 ของโครงสร้างจะอยู่ระหว่างชั้นทั้งสองและจะมีการใช้ร่วมกัน ส่วนออกซิเจนที่พื้นผิวของแร่เคลโอลิไนต์จะอยู่ในรูปของ OH ประจุในโครงสร้างจึงเป็นกลาง เมื่อวิเคราะห์ค่าการแลกเปลี่ยนไอออนจะพบว่ามีความน้อยมาก สูตรโมเลกุลของแร่กลุ่มเคลโอลิไนต์ (เคลโอลิไนต์ เนโครต์ และดิกโคต์) คือ $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ (Grim, 1968)

2.2 สมบัติทางเคมีและสมบัติทางกายภาพของแร่เคลโอลิไนต์

แร่เคลโอลิไนต์ซึ่งเป็นแร่องค์ประกอบหลักของดินเคโอลิน เกิดจากการผุกร่อนของหิน แร่ที่มีสีขาว ขาวอมเทา หรือสีเหลืองอ่อนๆ ลักษณะของโครงสร้างจะเป็นแผ่นบางๆ รูปหกเหลี่ยม มีความหนาแน่น $2.1-2.6 \text{ g/cm}^3$ ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนต่ำกว่าแร่มอนต์มอริลโลไนต์ คือมีค่าประมาณ $2-10 \text{ meq/100 g}$ (ขึ้นกับขนาดอนุภาค) อย่างไรก็ตามอัตราการแลกเปลี่ยนไอออนค่อนข้างเร็ว (Grim, 1968) แร่เคลโอลิไนต์สามารถดูดซับสารที่มีโมเลกุลเล็กๆได้ เช่น lecithin quinolone paraquat และ diquat นอกจากนี้ยังสามารถดูดซับโปรตีน polyacrylonitrile, bacteria และ virus การดูดซับจะสามารถชะออกได้ง่าย ทั้งนี้การดูดซับจะเกิดขึ้นที่เฉพาะบริเวณพื้นผิว และขอบของโครงสร้างแร่ ซึ่งจะแตกต่างจากแร่มอนต์มอริลโลไนต์ที่สามารถเกิดการดูดซับที่ระหว่างชั้น

เมื่อเผาแร่เคลโอลิไนต์ จะเริ่มมีการสูญเสียน้ำ (dehydration) ที่อุณหภูมิประมาณ 400°C ที่อุณหภูมิประมาณ 525°C จะสูญเสียน้ำอย่างสมบูรณ์ (Grim, 1968) อย่างไรก็ตามขึ้นกับขนาดอนุภาคและความเป็นผลึกของแร่

2.3 สมบัติทางเคมีของพื้นผิว

สมบัติทางเคมีของพื้นผิวซิลิเกตโดยเฉพาะแร่ดิน ขึ้นอยู่กับโครงสร้างของแร่ แร่เคลโอลิไนต์มีโครงสร้างเป็นชั้น แต่ละหน่วยประกอบด้วยชั้นของซิลิกาซึ่งมีโครงสร้างเป็นเพระฮีตรอน และอะลูมินาซึ่งมีโครงสร้างเป็นออกตะฮีตรัล และเกิด isomorphic substitutions น้อยมาก Hydroxyls ในชั้นออกตะฮีตรอน จะจับกับออกซิเจนชั้นเพระฮีตรัล ประจุในโครงสร้างไม่มี และในระหว่างชั้นของแร่ดิน ไม่มีโมเลกุล หรือ อีออนบวก พื้นผิวของแร่มาจากพื้นผิว และบริเวณขอบ ซึ่งพื้นที่ผิว

บริเวณขอบของแร่เคโอลิไนต์จะมีปริมาณใกล้เคียงกับแร่มอนต์มอริลโลไนต์ คือ ประมาณ 20 % ของพื้นที่ผิวทั้งหมด

แร่เคโอลิไนต์มีคุณสมบัติเป็นดูดซับที่ดี มีการนำแร่เคโอลิไนต์มาใช้ประโยชน์ทางการแพทย์ ซึ่งสามารถใช้เป็นตัวดูดซับลิปิด โปรตีน ไวรัส และแบคทีเรีย ใช้เป็นตัวดูดซับในระบบทางเดินอาหาร นอกจากนี้มีการนำไปใช้ประโยชน์ ในอุตสาหกรรมเครื่องสำอาง เช่น เป็นส่วนผสมใน eye shadows blushers face powders mascaras foundations makeup bases และอื่นๆ ปี คศ. 1998 ประเทศสหรัฐอเมริกา นำแร่เคโอลิไนต์ มาใช้ในอุตสาหกรรมเครื่องสำอางประมาณ 509 ชนิด โดยมีการนำมาเป็นส่วนผสมในประมาณ 5%-30% และบางชนิดอาจมากถึง 84%

ปัจจุบันนี้มีการนำแร่เคโอลิไนต์มาใช้ประโยชน์ในด้านเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเป็นตัวดูดซับ และอื่นๆ โดยการนำแร่เคโอลิไนต์มาปรับปรุงคุณภาพด้วยวิธีการต่างๆ ซึ่งแบ่งออกเป็น 2 วิธีการหลักคือ ปรับปรุงคุณภาพโดยวิธีทางกายภาพ (Physical modification) และวิธีทางเคมี (Chemical modification) การปรับปรุงทางกายภาพ ได้แก่ การนำแร่ดินมาให้ความร้อน โดยกระบวนการเผา (calcination treatment) หรือด้วยกระบวนการไมโครเวฟ (microwave treatment) หรือกระบวนการบด (grinding treatment) การปรับปรุงแร่ดินทางกายภาพ โดยกระบวนการเผา (calcination treatment) หรือด้วยกระบวนการไมโครเวฟ (microwave treatment) จะทำให้โครงสร้างดินและองค์ประกอบทางเคมีเกิดการเปลี่ยนแปลง จากการให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูง การบดจะส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้าง ส่วนการปรับปรุงทางเคมี ได้แก่ การทำปฏิกิริยากับกรด เบส และสารอินทรีย์ (acids bases and organic compounds) จะทำให้องค์ประกอบทางเคมีเกิดการเปลี่ยนแปลง รวมทั้งหมู่ฟังก์ชันที่พื้นผิว และพื้นที่ผิวจำเพาะ

การปรับปรุงคุณภาพทางเคมีมักจะใช้วิธีการทำปฏิกิริยากับกรด (acid treatment) ทำให้โครงสร้างดินถูกทำลาย มีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น กรดที่ใช้ได้แก่ กรดอนินทรีย์ เช่น กรดซัลฟิวริก กรดไฮโดรคลอริก กรดไนตริก และกรดอินทรีย์ เช่น กรดอะซิติก กรดซิตริก ออกซาลิก และแลคติก แต่ที่นิยมใช้มากคือ กรดอนินทรีย์ (inorganic acid) ได้แก่ กรดไฮโดรคลอริก และกรดซัลฟิวริก เพราะเป็นกรดที่แรง ทำให้แร่ดินมีพื้นที่ผิวมาก และทำให้เกิดสมบัติการดูดซับที่ดี

การปรับปรุงคุณภาพด้วยเบส (basic treatment) พบว่าโครงสร้างแร่ดินจะมี active center เพิ่มขึ้น การปรับปรุงคุณภาพแร่ดินด้วยเบส จะเหมาะสมกับการนำประโยชน์ไปในบางกรณีเท่านั้น

ในการนำแร่ดินที่ปรับปรุงคุณภาพด้วยกรดไปใช้งาน บางครั้งจะทำให้เกิดปัญหาด้านการนำไปใช้ เช่น การถูกกัดกร่อนของภาชนะที่ใช้ การเกิดกรดไขมันอิสระเพิ่มขึ้น การเกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน เมื่อนำไปใช้ในกระบวนการผลิตน้ำมัน และอาจก่อให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อมได้ การปรับปรุงคุณภาพของแร่ดิน อาจใช้ cationic และ anionic surfactants เช่น cetyl trimethyl ammonium bromide และ linear alkyl benzene sulfonate เพื่อกำจัดสี กรดไขมันอิสระ และค่าเพอออกไซด์

การปรับปรุงคุณภาพแร่ดินเพื่อให้ได้นำไปใช้งานนั้น นอกจากที่กล่าวมาแล้ว ยังสามารถปรับปรุงด้วยวิธีการอื่น เช่น วิธี intercalation หรือ pillaring วิธีนี้เป็นวิธีการปรับปรุงทางกายภาพร่วมกับทางเคมี วิธีนี้เป็นที่นิยมใช้ในการปรับปรุงคุณภาพแร่ดินเพื่อใช้ในทางอุตสาหกรรม เนื่องจากมีโครงสร้างเป็น micro porous material และมีศักยภาพเป็นตัวเร่งปฏิกิริยา

การพัฒนาแร่เคลโอลิไนต์เพื่อใช้เป็นตัวดูดซับนั้นมักจะใช้วิธีเช่นเดียวกันกับแร่ดินทั่วไป เช่น มอนต์มอริลโลไนต์ (montmorillonite) คือมักจะใช้วิธีการทำปฏิกิริยากับกรด นอกจากนี้ อาจจะใช้วิธีการบด (grinding) ซึ่งจากการศึกษาและวิจัยของนักวิจัยที่ผ่านมา (Temmuji J. *et al.*, 2001; Mako *et al.*, 2006) พบว่าการบด จะทำให้แร่เคลโอลิไนต์ มีโครงสร้างเปลี่ยนไป คือ มีขนาดอนุภาคเล็กลง พื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น มีความพรุนมากขึ้น และการปรับปรุงคุณภาพด้วยวิธีทางเคมีหลังจากขั้นตอนการปรับปรุงคุณภาพด้วยวิธีทางกายภาพ จะทำให้สมบัติด้านต่างๆ ดังกล่าวเพิ่มมากขึ้น ทำให้เหมาะกับการนำไปใช้เป็นตัวดูดซับได้ อย่างไรก็ตามการพัฒนาแร่เคลโอลิไนต์ เพื่อนำมาใช้เป็นตัวดูดซับ อาจทำได้หลายวิธี ทั้งวิธีทางกายภาพ และวิธีทางเคมี วิธีทางกายภาพสามารถทำได้โดยการเผา และการบด ส่วนวิธีทางเคมีทำได้โดยการทำปฏิกิริยากับกรดหรือเบส การพัฒนาแร่เคลโอลิไนต์เพื่อใช้งานอาจต้องพัฒนากระบวนการทั้งวิธีทางกายภาพร่วมกับวิธีทางเคมี

2.4 การดูดซับ

การดูดซับเป็นปรากฏการณ์ที่เกิดขึ้นเมื่ออะตอมหรือโมเลกุลเคลื่อนที่มากระทบผิวหน้าของของแข็ง และเกิดการดึงดูดระหว่างผิวหน้าของของแข็งกับอนุภาค อนุภาคเหล่านี้จะถูกจับตัวอยู่บนผิวหน้าของของแข็ง ของแข็งที่ทำหน้าที่เป็นตัวดูดซับ เรียกว่า adsorbent และอนุภาคที่ถูกดูดซับที่ผิวหน้าเรียกว่า adsorbate

ประเภทของการดูดซับ

กระบวนการดูดซับแบ่ง ตามลักษณะการดึงดูดซึ่งกันและกัน ระหว่างผิวหน้าของของแข็งกับอนุภาค ได้เป็น 2 ประเภท

1. การดูดซับทางกายภาพ (physisorption) เป็นการดูดซับที่เกิดแรงดึงดูดระหว่างผิวหน้าของของแข็งกับอนุภาค ประเภทแรงแวนเดอร์วาลส์ หรือแรงไดโพล (dipole force) เอนทัลปีของการดูดซับทางกายภาพ (enthalpy of physisorption) มีค่าประมาณ -20 กิโลจูลต่อโมล ซึ่งมีค่าน้อยมาก พลังงานที่คายออกมาเทียบได้เท่ากับพลังงานที่ทำให้เกิดการสั่นของผลึกและไม่เพียงพอต่อการสลายพันธะ

2. การดูดซับทางเคมี (chemisorption) เป็นการดูดซับที่เกิดแรงดึงดูดระหว่างผิวหน้าของแข็งกับอนุภาคที่มีการสร้างพันธะเคมี โดยมากจะเกิดเป็นพันธะโควาเลนต์ เอนทัลปีของการดูดซับทางเคมี จะมากกว่าเอนทัลปีของการดูดซับทางกายภาพ ปกติมีค่า ประมาณ -200 กิโลจูลต่อโมล

นอกจากนี้ยังพบว่า เมื่อมีการสัมผัสระหว่างผิวหน้าของสารก็จะเกิดการดูดซับขึ้น การดูดซับตามการสัมผัสของสารได้มีลักษณะดังนี้ การดูดซับระหว่างผิวหน้าแก๊ส-ของแข็ง การดูดซับระหว่างผิวหน้าแก๊ส-ของเหลว การดูดซับระหว่างผิวหน้าของเหลว-ของแข็ง การดูดซับระหว่างผิวหน้าของเหลว-ของเหลว และการดูดซับระหว่างผิวหน้าของแข็ง-ของแข็ง

สำหรับการดูดซับระหว่างผิวหน้าของเหลว-ของแข็ง จัดอยู่ในประเภทการดูดซับในสารละลาย (adsorption from solution) การดูดซับจากสารละลายนี้ จะเกี่ยวข้องกับการดูดซับทางกายภาพและการดูดซับทางเคมี ซึ่งการดูดซับทั้งสองประเภทนี้จะเกิดขึ้นพร้อมกัน และเป็นการดูดซับแบบไดนามิก การดูดซับจากสารละลายนี้สามารถเกิดขึ้นได้ ระหว่างผิวหน้า 3 แบบ คือระหว่างผิวหน้าของเหลว-แก๊ส (liquid-gas interface) ระหว่างผิวหน้าของเหลว-ของเหลว (liquid-liquid interface) และระหว่างผิวหน้าของเหลว-ของแข็ง (liquid-solid interface)

2.5 กระบวนการทอดอาหาร

ในกระบวนการทอดอาหาร น้ำมันที่ทอดอาหารจะทำหน้าที่เป็นตัวกลางถ่ายเทความร้อน อุณหภูมิที่ใช้ทอดอาหารส่วนใหญ่จะอยู่ที่ประมาณ 180 องศาเซลเซียส ในสภาวะที่มีอากาศและความชื้น น้ำมันขณะทอดอาหารจะอยู่ในภาวะแวดล้อมแตกต่างกัน 3 แบบ ดังนี้

Storage period เป็นช่วงเริ่มต้นของกระบวนการทอด น้ำมันจะอยู่ในภาชนะที่ใช้ทอด และสัมผัสกับอากาศที่อุณหภูมิห้อง

Standby period เป็นช่วงที่น้ำมันเริ่มได้รับความร้อน และรวมถึงช่วงที่กำลังทอดทอด เสร็จและเย็นลง ช่วงนี้น้ำมันจะสัมผัสกับอากาศที่อุณหภูมิที่สูงกว่าอุณหภูมิห้อง

Frying period จะอยู่ในช่วงที่กำลังทอดอาหาร น้ำมันจะสัมผัสกับอากาศ ไอน้ำ ความร้อนและอาหารที่ทอด

ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในระหว่างการทอด แสดงในตาราง 2.1

ตารางที่ 2.1 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นในน้ำมันขณะทอดอาหาร

Period	Factor	Temperature	Reaction	Speed
Storage	air	Ambient	oxidation	slow
Standby	air	Hot	oxidation	fast
			isomerization	fast
			polymerization	slow
			pyrolysis	slow
Frying	air, water, food	Hot	oxidation	} fast
			isomerization	
			polymerization	
			hydrolysis	

ที่มา : Rosana *et al.* (1999)

สมบัติทางเคมีและทางกายภาพของน้ำมันที่ใช้ทอดอาหารที่อุณหภูมิสูง และ ใช้ทอดซ้ำหลายครั้ง มีการเปลี่ยนแปลง ดังนี้

1. Hydrolytic alteration เกิดจากน้ำที่ระเหยออกมาจากอาหารที่ทอด ทำให้พันธะเอสเทอร์ (ester bond) ของกรดไขมันแตกออก เกิดเป็นกรดไขมันอิสระ โมโนกลีเซอไรด์ และกลีเซอรอล

2. Oxidation alteration เกิดจากออกซิเจนในอากาศทำปฏิกิริยากับพันธะคู่ของ ไทโรลีนเซอร์ไรต์ ได้สารประกอบพวก Oxidative products หลายชนิด ทั้ง oxidative compound mono oxidative dimer และ polymer

3. Thermal alteration เกิดจากน้ำมัน เมื่อได้รับความร้อนที่อุณหภูมิสูงในขณะที่ ทำการทอด ได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบที่เป็นวง (cyclic product)

ผลของความร้อนที่ทำให้เกิดการเปลี่ยนแปลงในน้ำมันขณะทอดและผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นดังแสดงในตาราง 2.2

ตารางที่ 2.2 การเปลี่ยนแปลงในน้ำมันแต่ละด้าน และผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น

Type of alteration	Causing agent	Resulting compounds
Hydrolytic alteration	Moisture	fatty acids, monoglycerides, diglycerides, glycerol
Oxidative alteration	Air	oxidized monomers, oxidative dimers and polymers, non-polar dimer and polymers, volatile compounds (hydrocarbons, aldehydes, ketones, alcohols, acid, etc.)
Thermal alteration	Temperature	cyclic monomers, dimers and polymers

ที่มา : Varela *et al.* (1988)

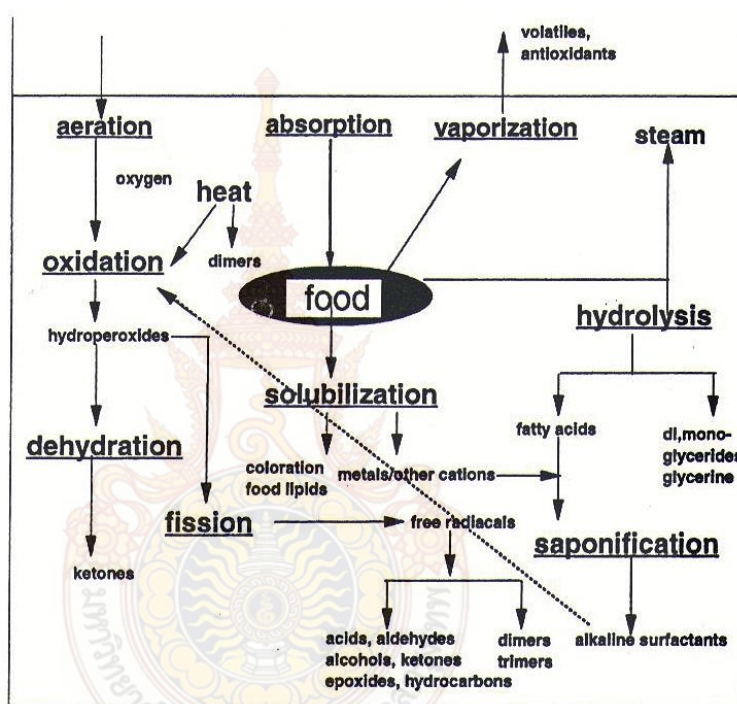
2.6 การเปลี่ยนแปลงทางเคมีและทางกายภาพของน้ำมันที่ทอดแล้วหลายครั้ง

น้ำมันที่ใช้ทอดเมื่อผ่านการทอดแล้วและเมื่อนำมาใช้ซ้ำหลายครั้งยังทำให้สมบัติทางเคมี และ สมบัติทางกายภาพเปลี่ยนแปลงไปจากเดิมมาก และทำให้คุณภาพน้ำมันทอดอาหารเสียไป ภาพ 2.3 แสดงปฏิกิริยาต่างๆ ที่เกิดขึ้น

ผลิตภัณฑ์ที่ได้ แบ่งเป็นสารระเหย (volatile compound) ซึ่งจะระเหยไปบางส่วนขณะทอด และสารที่ไม่ระเหย (non-volatile compound) ซึ่งยังคงอยู่ในน้ำมัน

ในช่วงของ **storage period** น้ำมันจะเกิดออกซิเดชันอย่างช้าๆ โดยที่ O_2 จากอากาศจะเข้าทำปฏิกิริยาที่ตำแหน่งพันธะคู่ของน้ำมัน ทำให้เกิด oxidative alteration ผลิตภัณฑ์ที่ได้คือ

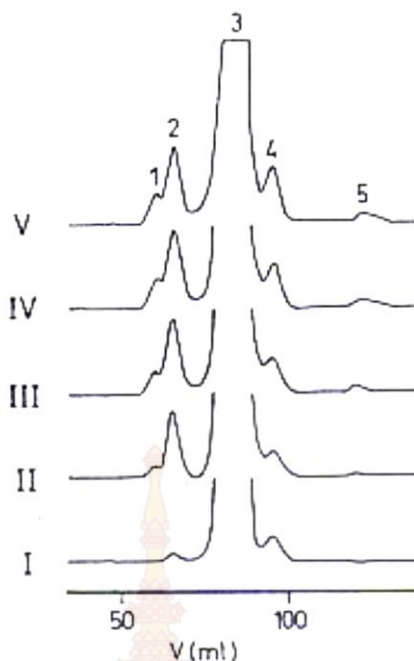
ไฮเพอร์ออกไซด์ ซึ่งเป็นสารไม่มีกลิ่นและจะเกิดปฏิกิริยา fission ต่อไปเป็น แอลกอฮอล์ แอลดีไฮด์ กรดอินทรีย์และไฮโดรคาร์บอน **dehydration** ได้ผลิตภัณฑ์ เป็น คีโตน และ free radical ได้ ผลิตภัณฑ์เป็นออกซิไดส์มอนเมอร์ ออกซิเดทีฟไดเมอร์และพอลิเมอร์ ไทรเมอร์ แอลกอฮอล์ ไฮโดรคาร์บอน ไดเมอร์และพอลิเมอร์ไม่มีขั้ว ผลิตภัณฑ์ดังกล่าวทำให้น้ำมันมีกลิ่น สำหรับ **standby** และ **frying period** จะมีความร้อนช่วยเร่งปฏิกิริยาออกซิเดชันให้เร็วขึ้น พันธะคู่ในน้ำมันแตกออก และได้ผลิตภัณฑ์ใหม่เกิดขึ้นอีก



ภาพที่ 2.3 ปฏิกิริยาต่างๆในกระบวนการทอดอาหาร

ที่มา : Rosana *et al.* (1999)

Thermal alteration ทำให้เกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน (polymerization) ผลิตภัณฑ์ที่ได้ คือ ไดเมอร์ิกไตรกลีเซอไรด์และไตรเมอร์ิกไตรกลีเซอไรด์ ทำให้น้ำมันมีความหนืดเพิ่มขึ้น ซึ่งการเพิ่มปริมาณของไดและไตรเมอร์ิกกลีเซอไรด์ศึกษาได้จากgel permeation chromatography (GPC) ดังภาพ 2.4



ภาพที่ 2.4 Gel permeation chromatography ของน้ำมันถั่วเหลืองที่ทอดอาหารที่ทำด้วยมะพร้าว ที่อุณหภูมิ 195 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลาต่าง ๆ คือ (I) เมื่อเริ่มต้น (II) 8 ชั่วโมง (III) 24 ชั่วโมง (IV) 48 ชั่วโมง และ (V) 80 ชั่วโมง และสาร 1 คือ Trimeric TG สาร 2 คือ Dimeric TG สาร 3 คือ TG, สาร 4 DG และสาร 5 free fatty acids ที่มา : Belitz and Grosch (1999)

จากภาพจะเห็นว่า องค์ประกอบส่วนใหญ่ของน้ำมันถั่วเหลืองก่อนทอดคือไตรกลีเซอไรด์ (TG) ไตรเมอร์ิกไตรกลีเซอไรด์ (trimeric TG) ซึ่งเป็นพอลิเมอร์ และไดกลีเซอไรด์ (DG) มีปริมาณเล็กน้อย หลังจากทอดอาหารที่ทำจากมะพร้าว จะพบว่า องค์ประกอบของน้ำมันจะเปลี่ยนไป เช่น เมื่อใช้ทอด 8 ชั่วโมง จะพบว่ามีสารพอลิเมอร์เกิดขึ้น ทั้งไตรเมอร์ิกไตรกลีเซอไรด์ และไดเมอร์ิกไตรกลีเซอไรด์ และยิ่งใช้เวลาในการทอดมากขึ้น คือ 24 48 และ 80 ชั่วโมง จะมีปริมาณสารดังกล่าวเกิดขึ้นมากยิ่งขึ้น นอกจากนี้จะมีกรดไขมันอิสระเกิดขึ้นด้วย

การเกิด pyrolysis จะได้ผลิตภัณฑ์เป็นสารประกอบที่มีน้ำหนักโมเลกุลต่ำ และการเกิด hydrolysis จะเกิดในขณะทอดอาหารเนื่องจากอุณหภูมิสูง ไขมันจะเข้าทำปฏิกิริยากับไตรกลีเซอไรด์ เกิดเป็นกรดไขมันอิสระ

การเปลี่ยนแปลงทางกายภาพของน้ำมันที่เห็นได้ชัดเช่นกันก็คือ การที่น้ำมันมีความหนืดและความหนาแน่นสูงขึ้น การเกิดฟอง และการเปลี่ยนสีของน้ำมันเป็นสีดำ ซึ่งเป็นผลมาจากการเกิดออกซิเดชัน ได้ผลิตภัณฑ์ คือ สารประกอบคาร์บอนิลที่ไม่อิ่มตัว (unsaturated carbonyl compound) กลไกการเกิดสารประกอบสีดำนี้อยู่ไม่ทราบแน่ชัด และนอกจากนี้ สารประกอบที่ไม่มีขั้ว (non-polar compound) ของสารอาหารที่ทอดที่ละลายในน้ำมัน เป็นสาเหตุหนึ่งที่ทำให้น้ำมันมีสีดำ น้ำมันที่ผ่านการทอดหลายชั่วโมง ยังมีสีดำและคล้ำมาก รวมทั้งมี FFA ปริมาณมาก และเกิด total polar material (TPM) ดังแสดงในตาราง 2.3

ตารางที่ 2.3 การเปลี่ยนสีของน้ำมันพืช(น้ำมันถั่วเหลือง)ที่ผ่านการใช้หลายครั้ง และผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นบางชนิด

Degradation Time (h)	FFA(%)	TPM(%)	Red Lovibond Unit
0	0.03	3.35	0.2
10	0.05	15.88	0.3
20	0.15	24.21	0.7
30	0.34	33.94	2.9
40	0.43	41.81	5.4
50	0.51	51.21	10.0
60	0.61	61.54	13.0

ที่มา : Rosana *et al.* (1999)

การผลิตไบโอดีเซลจากน้ำมันที่ผ่านการทอดแล้ว เป็นอีกวิธีหนึ่งที่ใช้ลดต้นทุนการผลิตไบโอดีเซล แต่เนื่องจากน้ำมันที่ผ่านการทอดแล้วจะมีสมบัติทางเคมีและทางกายภาพเปลี่ยนไป เช่นสี และความหนืด และมีสารปนเปื้อนหลายชนิด ที่เกิดจากไตรกลีเซอไรด์เกิดปฏิกิริยาออกซิเดชัน ไฮโดรลิซิส และปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชัน และยังมีการใช้ทอดอาหารซ้ำหลายครั้ง สารเหล่านี้จะยังสะสมในน้ำมันมากยิ่งขึ้นทำให้น้ำมันเกิดเป็นฟอง มีสีคล้ำและความหนืดสูง

จะเห็นว่าน้ำมันที่ใช้ทอดแล้วมีสารตกค้างหลายชนิดปนเปื้อนอยู่ ซึ่งสังเกตจากลักษณะภายนอกของน้ำมันคือ สีดำ คล้ำ ความหนืดสูงขึ้น มีค่ากรดไขมันอิสระสูง การจะนำไปเป็น

วัตถุดิบเพื่อผลิตไบโอดีเซลจะทำให้คุณภาพของน้ำมันไบโอดีเซลมีคุณภาพลดลง ดังนั้นจึงต้องกำจัดสารปนเปื้อนเหล่านี้ออกก่อน จึงจะนำไปเป็นวัตถุดิบเพื่อผลิตไบโอดีเซลได้

2.7 การทบทวนวรรณกรรม/สารสนเทศ (information) ที่เกี่ยวข้อง

เกศินี (2537) ได้ทำการศึกษาเบื้องต้นเกี่ยวกับ การใช้เบนทอไนด์ลพบุรี ฟอกสีน้ำมันพืช บางชนิดโดยนำเบนทอไนด์มาทำปฏิกิริยากับกรดไฮโดรคลอริก และกรดซัลฟิวริก ซึ่งการปรับปรุงคุณภาพเบนทอไนด์ด้วยกรด จะทำให้เบนทอไนด์มีพื้นที่ผิวและความพรุนเพิ่มขึ้น จึงสามารถดูดซับ แคตไอออนที่ทำให้เกิดสีในน้ำมันได้ จากการทดลองรีฟลักซ์เบนทอไนด์ด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น ร้อยละ 10 โดยปริมาตร เป็นเวลา 3 ชั่วโมง และรีฟลักซ์ด้วยกรดซัลฟิวริกร้อยละ 10 เป็นเวลา 5 ชั่วโมง พบว่าการเพิ่มเวลาในการรีฟลักซ์ และการเพิ่มปริมาณของเบนทอไนด์ที่ใช้ในการฟอกสีน้ำมัน จะมีผลทำให้ประสิทธิภาพในการฟอกสีดีขึ้น

สุเมธา (2538) ศึกษารวบรวมข้อมูลอ้างอิงเกี่ยวกับกระบวนการกลั่นน้ำมัน และแสดงถึง ผลงานวิจัยทางด้านการฟอกสีน้ำมัน โดยการใช้เบนทอไนด์ต่างๆกัน เป็นสารฟอกสีเทียบกับดินที่ใช้ ในโรงงานอุตสาหกรรม พบว่า เบนทอไนด์สามารถฟอกสีน้ำมันได้ แต่ประสิทธิภาพต่ำ และเมื่อนำ เบนทอไนด์มารีฟลักซ์ด้วยกรดซัลฟิวริกความเข้มข้นร้อยละ 12.5 โดยปริมาตร เป็นเวลา 4 ชั่วโมง และเบนทอไนด์ที่อิมตัวด้วยกรดไฮโดรคลอริก ร้อยละ 10 โดยปริมาตร เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะทำให้ ประสิทธิภาพในการฟอกสีน้ำมันดีขึ้นแต่ยังไม่เทียบเท่ากับการฟอกสีน้ำมันด้วยดินกัมมันต์ของโรงงาน อุตสาหกรรมผลิตน้ำมัน

ศิริพร (2541) ศึกษาเกี่ยวกับการฟอกสีน้ำมันถั่วเหลืองด้วยเบนทอไนด์ จากจังหวัด ลพบุรีทั้งก่อนและหลัง ปรับปรุงคุณภาพด้วยกรด สภาวะในการรีฟลักซ์เบนทอไนด์ คือนำเบนทอไนด์ มารีฟลักซ์ด้วยกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นร้อยละ 10 โดยปริมาตร ด้วยอัตราส่วนของเบนทอไนด์ต่อ สารละลายกรด เท่ากับ 1 ต่อ 10 เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากนั้นล้างเบนทอไนด์ให้มีค่า pH เท่ากับ 7 และสภาวะในการฟอกสีน้ำมันถั่วเหลืองคือ ใช้เบนทอไนด์ 4.5 กรัมต่อน้ำมันถั่วเหลือง 100 กรัม อุณหภูมิที่ใช้ในการฟอกสี เท่ากับ 110 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 30 นาที พบว่าเบนทอไนด์หลังปรับ บำรุงคุณภาพด้วยกรด มีความสามารถในการฟอกสีน้ำมันถั่วเหลืองดีกว่าเบนทอไนด์ก่อนปรับปรุง คุณภาพด้วยกรด

มาฆบดี (2543) ศึกษาการนำเบนทอไนด์มาปรับปรุงคุณภาพ เพื่อนำไปฟอกสีน้ำมันถั่ว เหลือง พบว่าเบนทอไนด์ที่ปรับปรุงคุณภาพแล้ว สามารถฟอกสีน้ำมันถั่วเหลืองได้ดีเท่าน้ำมันที่ฟอก

สีแล้วในกระบวนการผลิตน้ำมันถั่วเหลืองในโรงงานอุตสาหกรรม สภาวะที่ดีที่สุดที่ใช้ในการปรับปรุงคุณภาพ คือ รีฟลักซ์กับกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น ร้อยละ 10 โดยปริมาตร อัตราส่วนเบนทอนต์ต่อสารละลายกรดไฮโดรคลอริก เท่ากับ 1 ต่อ 10 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร เป็นเวลา 3 ชั่วโมง pH ของเบนทอนต์ เท่ากับ 3.2 ทำการฟอกสีโดยใช้เบนทอนต์ร้อยละ 5 โดยน้ำหนักที่อุณหภูมิ 85 ถึง 115 องศาเซลเซียส เป็นเวลาไม่เกิน 30 นาที ศึกษาสมบัติทางกายภาพของเบนทอนต์ด้วยเทคนิคฟูรีเออร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรดสเปกโทรสโกปี, การวิเคราะห์ดิฟเฟอเรนเชียล เทอร์มอล, เอกซ์-เรย์ ดิฟแฟรกชัน เอกซ์-เรย์ ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และวัดพื้นที่ผิวจำเพาะของเบนทอนต์ด้วยเครื่อง Accelerated Surface Area and Porosimetry (ASAP 2000 system)

Khoo *et al.* (1979) ศึกษาการดูดซับเบตาแคโรทีน (β -carotene) ด้วยดินฟอกสีชนิดต่างๆ ได้แก่ tonsil, fuller's earth, silica และ kaolin เทคนิคที่ใช้ คือ ยูวี-วิสิเบิล สเปกโทรสโกปี (uv-visible spectroscopy) วัดการดูดกลืนแสงของเบตาแคโรทีน ที่ 453 นาโนเมตร และทำการวัดการดูดกลืนแสงของเบตาแคโรทีนอีกครั้ง เมื่อผ่านการดูดซับด้วยดินฟอกสี 24 ชั่วโมง พบว่าการดูดกลืนแสงที่ความยาวคลื่นเปลี่ยนไป ที่ 360 นาโนเมตร และ 330 นาโนเมตร ยกเว้นการดูดซับด้วย silica แสดงให้เห็นการดูดซับแบบเคมีของดินฟอกสี และเมื่อศึกษาผลของความร้อนต่อดินฟอกสี พบว่าเกิดการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างของแร่ดินที่ส่งผลต่อการดูดซับ ซึ่งแสดงให้เห็นว่ามีการดูดซับทางกายภาพด้วย

Kheok and Lim (1982) ศึกษาผลกระทบการฟอกสีน้ำมันด้วย เบนทอนต์ที่ปรับปรุงคุณภาพพบว่า เบนทอนต์ที่ปรับปรุงคุณภาพด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น ร้อยละ 20 จะมีความสามารถในการกำจัดสีได้ดี โดยกรดจะไปกำจัดสารอินทรีย์และสิ่งปนเปื้อนที่มีอยู่ในแร่ดิน ทำให้แร่ดินมีรูพรุนมากขึ้น พื้นที่ผิวสูงขึ้น ความสามารถในการดูดซับสูงขึ้น เมื่อศึกษาองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคเอกซ์-เรย์ ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี พบปริมาณ Al_2O_3 ลดลง แสดงว่า Al^{3+} ถูกกำจัดออก ดินมีสภาพเป็นลบ จึงเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนได้มากขึ้น การดูดซับเบตาแคโรทีน ซึ่งเป็นสารสีแดงในน้ำมันปาล์ม จะเกิดที่พื้นที่ผิวของอะลูมิเนียมซิลิเกต เกิดการแลกเปลี่ยนแคตไอออน ที่ active site แต่ถ้าปริมาณของกรดซัลฟิวริกมากเกินไป Al^{3+} ถูกกำจัดออกมา จะทำให้โครงสร้างของแร่ดินเสียไป ทำให้การดูดซับสีลดลง

Morgan *et al.* (1985) ศึกษาการเปลี่ยนแปลงสมบัติทางกายภาพและสมบัติทางเคมีของเบนทอไนต์ ที่มีผลต่อประสิทธิภาพการฟอกสีของน้ำมัน การกำจัดสารพวกเพอร์ออกไซด์ โลหะและฟอสฟอรัส โดยนำเบนทอไนต์มาทำปฏิกิริยากับกรด พบว่าโครงสร้างของแร่ดินเปลี่ยนไป มีปริมาตรรูพรุนและพื้นที่ผิวสูงขึ้น ประสิทธิภาพการฟอกสีมากขึ้น รวมทั้งสมบัติทางเคมีของพื้นที่ผิวแร่ดิน ที่ทำให้เกิดการดูดซับเม็ดสีที่พื้นที่ผิวได้ดีขึ้น นอกจากนี้สิ่งสกปรก (impurity) อื่นๆ ในน้ำมันจะถูกกำจัดออกด้วยกลไกเช่นเดียวกัน

Srasra *et al.* (1989) ศึกษาคุณสมบัติพื้นผิวของเบนทอไนต์ที่ปรับปรุงคุณภาพ จากประเทศตุนิเซีย ที่ใช้ฟอกสีน้ำมันเมล็ดเรพ (rape-seed oils) จากการศึกษาพบว่า นอกจากพื้นที่ผิวและปริมาตรรูพรุน ของเบนทอไนต์ มีอิทธิพลต่อการดูดซับเม็ดสีในน้ำมันแล้วความมีขั้วของพื้นผิว จะมีอิทธิพลร่วมด้วย โดยพบว่า หลังเกิดการ เบนทอไนต์จะกลายเป็นสีดำ โดยเกิดอันตรกิริยาโดยตรง (direct interaction) ระหว่างสารในน้ำมันกับพื้นผิวที่มีขั้วของเบนทอไนต์ หรืออาจเกิดปฏิกิริยาเหนี่ยวนำที่พื้นผิว (surface-induced) เช่นไดเมอร์ไรเซชัน (dimerization) นอกจากนี้ยังพบว่าเบนทอไนต์สามารถกำจัดสารที่มีพันธะคู่ในน้ำมัน ซึ่งมีความสามารถในการเกิดขั้ว (polarizability) สูง โดยเกิดอันตรกิริยากับกับพื้นผิวที่มีขั้ว

Boki *et al.* (1991) ศึกษาการใช้ดินฟอกสีต่างๆ ในการดูดซับสารผลิตภัณฑ์จากการเกิดออกซิเดชันของน้ำมันถั่วเหลือง ในรูปของ thiobarbituric acid value (TAV) และ carbonyl value (CV) พบว่าเมื่อใช้ เบนทอไนต์ ร้อยละ 9.10 เป็นดินฟอกสี TAV ลดลง ร้อยละ 66 และ CV ลดลง ร้อยละ 18 เมื่อร้อยละของดินฟอกสีมากขึ้น TAV และ CV พบว่า ความแรงของกรด (acid strength) จะส่งผลต่อการลดลงของ TAV และ CV อย่างมีนัยสำคัญ โดยที่ acid site ของดินฟอกสี ที่มีความแรงของกรดสูงจะมีผลต่อการลดลงของ TAV และ CV มากกว่าที่ acid site ของดินฟอกสีที่มีความแรงของกรดต่ำ และพื้นที่ผิวจำเพาะก็เป็นอีกปัจจัยหนึ่งที่มีผลต่อการลดลงของ TAV และ CV นอกจากนี้ พบว่า acid site เกิดจากน้ำที่อยู่ระหว่างชั้นและน้ำที่ยึดอยู่ในแร่ดิน

Jovanovic and Janac kovic (1991) ศึกษาการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างทางกายภาพและทางเคมีของเบนทอไนต์จากประเทศเซอร์เบีย เมื่อทำปฏิกิริยากับกรดไฮโดรคลอริกที่มีความเข้มข้นต่างๆ คือ 0.5, 1, 2 และ 4 โมลาร์ พบว่าที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์ Na^+ Ca^{2+} และ Mg^{2+} จะถูกชะออกมา และเมื่อความเข้มข้นของกรด โดยเมื่อกรดมีความเข้มข้นสูงขึ้น พบ Al^{3+} และ Fe^{3+} ถูกชะ

ออกมา (Fe^{3+} มากกว่า Al^{3+}) นอกจากนี้พบว่าปริมาณรพูนและพื้นที่ผิวของเบนทอนต์เพิ่มขึ้นด้วย โดยเมื่อกรดมีความเข้มข้น 2 โมลาร์ มีพื้นที่ผิวมากกว่า 4 โมลาร์

Waldmann and Eggers (1991) ศึกษาวิธีการแยกน้ำมันปาล์มออกจากดินฟอกสี ที่ใช้เป็นตัวดูดซับในกระบวนการกลั่นน้ำมันให้บริสุทธิ์ โดยใช้คาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) เป็น solvent extractor พบว่าสามารถแยกน้ำมันปาล์มออกจากดินฟอกสี ได้อย่างมีประสิทธิภาพ น้ำมันปาล์มที่แยกได้มีคุณภาพดี ปริมาณกรดไขมันอิสระ ค่าเพอร์ออกไซด์ แอนนิซินินัมเบอร์ ต่ำ องค์ประกอบกรดไขมันใกล้เคียงกับน้ำมันที่ผ่านกระบวนการทำให้บริสุทธิ์ ดินฟอกสีที่แยกได้ยังคงมีประสิทธิภาพร้อยละ 50 และจากการศึกษาพบว่า การดูดซับน้ำมันปาล์ม ด้วยดินฟอกสี เป็นการดูดซับทั้งทางเคมีและทางกายภาพ เม็ดสีที่พบในน้ำมันปาล์มส่วนใหญ่ คือ แคโรทีนอยด์ (carotenoid) มีโครงสร้างเป็นโซ่ยาว จะถูกดูดซับภายในส่วนที่เป็นรพูนของดินฟอกสีอย่างแข็งแรง ไม่สามารถใช้วิธีทางกายภาพสกัดออกมาได้ ส่งผลให้ปริมาณรพูนของแร่ดินลดลงอย่างมาก คือ ปริมาตรรพูนขนาดไม่เกิน 140 อังสตรอม ลดลง ร้อยละ 45 ขนาด 145 ถึง 250 อังสตรอมลดลงร้อยละ 40 และขนาดไม่เกิน 800 อังสตรอม ลดลง ร้อยละ 50 และพื้นที่ผิวจำเพาะลดลงร้อยละ 40 ประสิทธิภาพของดินฟอกสีจึงลดลง ร้อยละ 50

Gonzalez-Pradaz *et al.* (1993) ศึกษาการฟอกสีน้ำมันมะกอก โดยใช้เบนทอนต์ธรรมชาติและเบนทอนต์ที่ปรับปรุงคุณภาพ ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริกอยู่ในช่วง 0.50 โมลาร์ ถึง 5.0 โมลาร์ อุณหภูมิที่ใช้ในการฟอกสีคือ 90 องศาเซลเซียส พบว่าเบนทอนต์ที่ทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟิวริก 2.5 โมลาร์ สามารถฟอกสีน้ำมันมะกอกได้ดีที่สุด เมื่อวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี ด้วยเทคนิคเอ็กซ์-เรย์ ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรสโกปี พบว่า สัดส่วนของ SiO_2 สูงสุดที่ความเข้มข้นของกรดซัลฟิวริก 2.5 โมลาร์ และสัดส่วนของ Al Fe และ Mg ลดลง แสดงว่ากรดซัลฟิวริกจะเข้าไปทำลายชั้นออกไซด์บางส่วน นอกจากนี้พื้นที่ผิวสูงขึ้นจาก 191 เป็น 439 ตารางเมตรต่อกรัม และปริมาณรพูนมากขึ้นด้วย

Guangri and Guanyi (2012) ศึกษาการกำจัดสารปนเปื้อนจากน้ำมันที่ใช้แล้ว จากการศึกษาพบว่าตัวดูดซับที่ใช้ได้แก่ activated carbon activated clay activated bleaching earth และ attapulgite นั้น activated clay มีประสิทธิภาพสูงสุด และมีราคาต่ำสุด โดยที่สภาวะที่เหมาะสมที่ใช้ในการกำจัดสารปนเปื้อน คือ ที่อุณหภูมิ 60°C และ เวลาที่ใช้คือ 60 นาที ปริมาณของ activated clay คือ 3% W

Meenakshi, et al. (2008) ศึกษาผลของการบดแร่เคโอลิไนต์ ต่อความสามารถการดูดซับ ฟลูออไรด์ จากการศึกษาพบว่าแร่เคโอลิไนต์ที่บดแล้วจะมีพื้นที่ผิวสูงขึ้น จาก $15.11 \text{ m}^2/\text{g}$ to $32.43 \text{ m}^2/\text{g}$ และการดูดซับฟลูออไรด์ จากการศึกษาไอโซเทอมการดูดซับพบว่าสอดคล้องกับ Freundlich และ Langmuir isotherms และจากการศึกษากลไกการดูดซับด้วยเทคนิค FTIR พบว่าการดูดซับ ฟลูออไรด์ด้วยแร่เคโอลิไนต์ นอกจากจะเกิดกระบวนการดูดซับแล้วยังเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนด้วย

O'day, et al. (1994) ศึกษาการดูดซับ Co (II) complexes ด้วยแร่เคโอลิไนต์ที่ อุณหภูมิห้อง จากการศึกษาด้วยเทคนิค extended X-ray adsorption fine structure (EXAFS) พบว่า Co จะถูกล้อมรอบด้วย O ประมาณ 6 อะตอม ที่ระยะ $2.04 - 2.08 \text{ \AA}$ และ Al หรือ Si ที่ ระยะ $2.67-2.72 \text{ \AA}$ และ $3.38-3.43 \text{ \AA}$

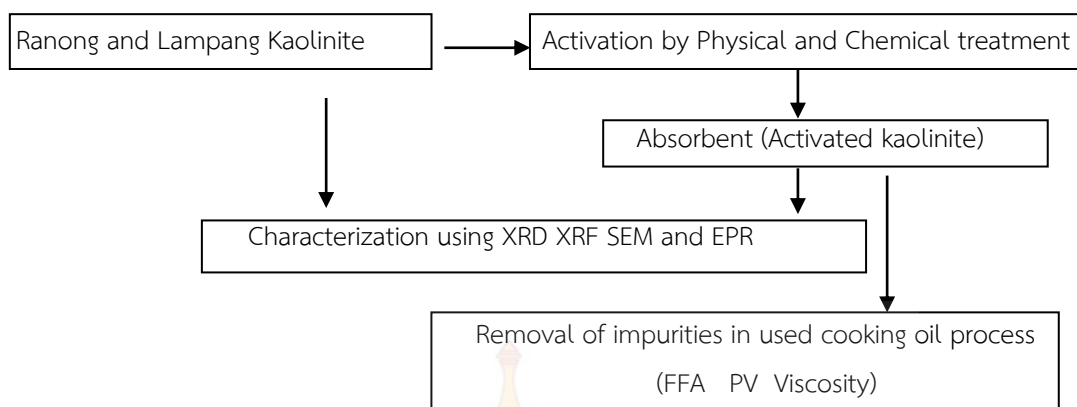
Suraj, et al. (1998) ศึกษาการดูดซับ Cd และ Cu ด้วยแร่เคโอลิไนต์ที่ปรับปรุงคุณภาพ โดยวิธี thermal modification และ acid activation จากการศึกษาพบว่า การใช้ความร้อนทำให้ โครงสร้างของแร่เคโอลิไนต์เปลี่ยนเป็น amorphous metakaolin และการทำ acid activation ทำให้ Al ในชั้น octahedral ถูกชะออกมา นอกจากนี้เกิดการสร้างพันธะ $-Al-OH$ และ $Si-OH$ ซึ่งทำให้ มีสมบัติที่เกิดการแลกเปลี่ยนไอออนได้

Temuujin, et al. (2001) ศึกษาการเตรียมวัสดุที่มีโครงสร้างเป็นรูพรุน จากแร่เคโอลิไนต์ ที่ปรับปรุงคุณภาพด้วยวิธีทางกายภาพ และด้วยวิธีทางเคมี พบว่าการบด และการทำการชะด้วยกรด จะทำให้ได้สารที่มีพื้นที่ผิวจำเพาะเพิ่มขึ้นเป็น $312 - 284 \text{ m}^2/\text{g}$ และขนาดของรูพรุน 3.8 nm ปริมาตรรูพรุนทั้งหมด $0.28 - 0.312 \text{ m}^2/\text{g}$.

Tianfeng, et al. (2013) ศึกษาการเตรียมกลีเซอรอลให้บริสุทธิ์ซึ่งได้จากกระบวนการ สังเคราะห์ไบโอดีเซลที่ใช้น้ำมันที่ใช้แล้วเป็นวัตถุดิบ การเตรียมกลีเซอรอลให้บริสุทธิ์นี้ทำโดยกระบวนการ ทางกายภาพและทางเคมี จากการศึกษาพบว่าในการเตรียมกลีเซอรอลให้บริสุทธิ์ 98% นั้น ใช้ กรดฟอสฟอริก 5.85% ปรับ pH จากนั้นปรับอุณหภูมิ ที่ 70°C เป็นเวลา 60 นาที crude glycerol นำมากำจัดสิ่งปนเปื้อนออกด้วย 0.03% sodium oxalate ที่ 80°C เป็นเวลา 30 นาที และฟอกสีด้วย 2% activated carbon

Wannahari and Nordin (2012) ศึกษาการเตรียมขานอ้อยเพื่อใช้เป็นตัวดูดซับ เพื่อใช้ลด ปริมาณเปอร์ออกไซด์ในน้ำมันที่ผ่านการทอดแล้ว โดยปรับปรุงขานอ้อยด้วย โซเดียมไฮดรอกไซด์ ขานอ้อยที่ปรับปรุงคุณภาพที่เตรียมได้ พบว่าสามารถลดปริมาณเปอร์ออกไซด์ในน้ำมัน ได้ 21 % ปริมาณขานอ้อยที่ใช้คือ 7.5 กรัม และ 10 กรัมต่อ ปริมาตรน้ำมันที่ใช้ทอดแล้ว 150 มิลลิลิตร เวลาที่ ใช้ทำปฏิกิริยาที่ 20 นาที

สำหรับงานวิจัยครั้งนี้ผู้วิจัยมีกรอบความคิดดังนี้



บทที่ 3

วิธีดำเนินงานวิจัย

3.1 เครื่องมือ อุปกรณ์ และสารเคมี

3.1.1 อุปกรณ์ เครื่องแก้ว พื้นฐานในห้องปฏิบัติการเคมี และ เครื่องบดอนุภาค

3.1.2 เครื่องมือวิเคราะห์ขั้นสูง ได้แก่

เครื่อง X-ray diffractometer XRD

เครื่อง X-ray fluorescence spectrometer XRF

เครื่อง Scanning electron microscope SEM

เครื่องมือวิเคราะห์ BET analysis

เครื่องอิเล็กตรอนพาราแมกเนติก เรโซแนนซ์ สเปกโตรมิเตอร์

3.1.3 สารเคมี

แร่เคโอลิไนต์ กรด และเบส น้ำมันปาล์ม มันฝรั่ง และสารเคมีอื่นๆ

3.2 วิธีดำเนินการวิจัย

3.2.1 การเตรียมตัวอย่างแร่เคโอลิไนต์

นำแร่เคโอลิไนต์ระนอง และลำปาง ตัวอย่างมาล้างด้วยน้ำเพื่อกำจัดสิ่งเจือปนออกจากนั้นนำไปอบให้แห้งแล้วบด sive ด้วยเครื่อง sive ขนาด 200 mesh เก็บไว้ใช้เพื่อปรับปรุงคุณภาพต่อไป

3.2.2 การปรับปรุงคุณภาพแร่เคโอลิไนต์ตัวอย่าง

การปรับปรุงคุณภาพด้วยวิธีทางกายภาพและวิธีทางเคมี

นำแร่เคโอลิไนต์ตัวอย่างจากขั้นตอน 3.2.1 มาทำ size fraction จากนั้นนำมาบดด้วยเครื่องบด แล้วนำมาทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟิวริก หรือกรดออกซาลิก หรือ โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่ 90°C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง แร่เคโอลิไนต์ที่ผ่านขั้นตอนนี้ นำมาล้างด้วยน้ำกลั่น ให้มี pH 7 จากนั้นนำไปอบให้แห้ง แล้วเก็บไว้ใช้ในขั้นตอนต่อไป

3.2.3 น้ำมันที่ผ่านการทอดแล้วหลายครั้ง

เตรียมน้ำมันที่ใช้ทอดแล้วหลายครั้ง โดยนำมันฝรั่งลงทอดในน้ำมันปาล์มที่อุณหภูมิประมาณ 150°C ครั้งละ 6 นาที อัตราส่วนระหว่างมันฝรั่งต่อน้ำมัน คือ 1:4 และทำการทอดซ้ำรวมทั้งสิ้น 20 ชั่วโมง

3.2.4 กระบวนการกำจัดสารปนเปื้อนในน้ำมันที่ทอดแล้ว

นำน้ำมันที่ผ่านการทอดแล้ว 20 ชั่วโมง นำมากำจัดสารปนเปื้อนออก โดยใช้อัตราส่วนน้ำมันที่ทอดแล้ว (20 ชั่วโมง) ต่อแร่เคโอลิไนต์ที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพ เท่ากับ 15 % W/V (หรือที่อัตราส่วนน้ำมันต่อแร่เคโอลิไนต์ปรับปรุงคุณภาพด้วยวิธีที่เหมาะสมที่ทำให้สมบัติน้ำมันหลังการทอดดีขึ้น) ที่ อุณหภูมิ $85\pm 2^{\circ}\text{C}$ เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำมากรอง นำน้ำมันที่ผ่านการกรองมาวัดกรดไขมันอิสระ ปริมาณเปอร์ออกไซด์ และ หาค่าความหนืด

3.2.5 ศึกษาคุณลักษณะของแร่เคโอลิไนต์

ศึกษาคุณลักษณะทางกายภาพและทางเคมีของแร่เคโอลิไนต์ระนอง และลำปาง ตัวอย่างก่อนและหลังการปรับปรุงคุณภาพด้วยเทคนิค XRD XRF SEM BET และ EPR

3.2.6 ศึกษาคุณลักษณะทางกายภาพและทางเคมีของน้ำมันก่อนทอดและหลังทอด ได้แก่ ปริมาณกรดไขมันอิสระ ค่าเปอร์ออกไซด์ และค่าความหนืด

การวิเคราะห์ปริมาณกรดไขมันอิสระ(Free fatty acid value)

วิธีวิเคราะห์

ชั่งน้ำมันตัวอย่าง 5 ± 0.05 กรัม ใส่ใน ขวด Erlenmeyer flask ขนาด 250 ml จากนั้นเติม เติมน้ำละลายเอทิลแอลกอฮอล์ 95% ปริมาณ 50 ml โดยสารละลายเอทิลแอลกอฮอล์ที่ใช้ต้องทำให้เป็นกลางก่อน (neutralized) โดยการเติมฟีนอล์ฟทาลีน 2 ml และไทเทรตกับ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.1 N จนได้สารละลายสีชมพู จากนั้นนำไปอุ่นที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส

เติมฟีนอล์ฟทาลีน 2 ml แล้วทำการไทเทรตกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.25 N จนได้สีชมพูคงตัว 30 วินาที บันทึกปริมาตรของโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ใช้ในการไทเทรต

คำนวณค่าปริมาณกรดไขมันอิสระ

$$\text{Free fatty acid as oleic} = \frac{\text{ml of alkali} \times N \times 28.2}{\text{mass of sample(g)}}$$

การวิเคราะห์ค่าเปอร์ออกไซด์ (Peroxide Value)

การหาค่าเปอร์ออกไซด์ที่ใช้โดยทั่วไป คือ วิธีการไตเตรทกับไอโอดีน (iodometric titration) โดยวัดปริมาณไอโอดีนที่เกิดขึ้นจากการออกซิไดซ์ของโพแทสเซียมไฮไดรด์ ในสถานะที่เป็นกรด ดังสมการที่ 1 ปริมาณไอโอดีนที่เกิดขึ้นจะถูกไตเตรทด้วยโซเดียมไทโอซัลเฟต โดยมีน้ำแบ่งเป็นอินดิเคเตอร์ ดังสมการที่ 2 ค่าที่ได้จะรายงานปริมาณเปอร์ออกไซด์ เป็นมิลลิกรัมสมมูลต่อ ตัวอย่าง 1 กิโลกรัม



วิธีวิเคราะห์

ชั่งตัวอย่างน้ำมัน 5 ± 0.05 กรัม ใส่ใน Erlenmeyer flask ขนาด 250 ml จากนั้นเติมสารละลายผสมอะซิติก : คลอโรฟอร์ม (3 : 2) 30 มิลลิลิตร และเติมสารละลายโพแทสเซียมไฮไดรด์อิ่มตัว 0.5 มิลลิลิตร เขย่าสารละลายเป็นเวลา 1 นาที ในที่มืด และเติมน้ำกลั่นทันที 30 มิลลิลิตร

ไทเทรตด้วยสารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟตความเข้มข้น 0.01 นอร์มอล จนสารละลายเป็น สีเหลืองอ่อนและเติมสารละลายนี้แบ่งความเข้มข้น 1% ปริมาณ 2 มิลลิลิตรและไทเทรตต่อจนสี น้ำเงินจางหาย

บันทึกปริมาตรสารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟตที่ใช้ในการไทเทรต

ทำ blank ตามวิธีเดียวกับที่กล่าวมาข้างต้น แต่ไม่ใส่ตัวอย่างน้ำมัน

คำนวณค่าเปอร์ออกไซด์

$$\text{Peroxide Value (milliequivalents peroxide/1000 g sample)} = \frac{(S-B) \times N \times 1000}{\text{Mass of sample (g)}}$$

เมื่อ S = ปริมาตรสารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟตที่ใช้ในการไทเทรตตัวอย่าง (มิลลิลิตร)

B = ปริมาตรสารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟตที่ใช้ในการไทเทรต blank (มิลลิลิตร)

N = ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไทโอซัลเฟต (นอร์มอล)

การวิเคราะห์ค่าความหนืด

ใช้วิธีการทดลองสำหรับของเหลว (น้ำมัน) ชนิดโปร่งแสง (Procedure for Transparent Liquids) ซึ่งมีขั้นตอนดังนี้

ใช้ Viscometer ที่แห้งและสะอาด ตามชนิดและขนาดให้เหมาะสมกับงานที่จะใช้ กล่าวคือตัวอย่างที่หนืดมากๆควรเลือก Viscometer ที่มี Capillary กว้าง ส่วนตัวอย่างที่มีความหนืดไม่มากใช้ Viscometer ที่มี Capillary แคบ โดยเวลาที่ใช้ในการทดลองในช่วงวัดเวลาเป็นวินาที ระหว่างจุดที่หนึ่งและจุดที่สอง ไม่ควรต่ำกว่า 200 วินาที แต่อาจจะยังมี Viscometer บางขนาด/ชนิดที่กำหนดค่า Minimum Flow Time ไว้ต่างไปจากนี้

นำน้ำมันตัวอย่างใส่ใน Viscometer ตามวิธีที่กำหนดโดยผู้ออกแบบเครื่องมือ แต่โดยทั่วไปใช้วิธีคือ Viscometer ให้ทางด้านที่ไม่มีจุดจับเวลาจุ่มในน้ำมันตัวอย่างแล้วใช้ Suction ดูด อีกทางหนึ่งจนได้ปริมาณน้ำมันตามที่ Viscometer นั้นๆกำหนด (หากตัวอย่างมีพวก Solid Particles ต้องกรองด้วยกรองเบอร์ 200 (75 μm) ก่อน)

นำ Viscometer ไปแขวนใน Viscometer Bath ที่ตั้งอุณหภูมิไว้แล้วและทิ้งไว้จนมีอุณหภูมิเท่ากับอุณหภูมิของ Bath ซึ่งปกติจะใช้เวลาประมาณ 30 วินาที และ Bath หนึ่งๆ สามารถแขวน Viscometer ได้หลายอัน แต่ต้องไม่มีการเพิ่ม Viscometer อันใหม่เข้าไปหรือนำ ออกในขณะที่กำลังจับเวลาอันใดอันหนึ่งอยู่

ใช้ Suction หรือ Pressure ปรับให้ระดับบน (Head Level) ของน้ำมันตัวอย่างอยู่สูง กว่าจุดจับเวลาจุดแรก (Start Mark) ประมาณ 5 มิลลิเมตร ปล่อยให้ น้ำมันตัวอย่างไหลโดยอิสระ ภายใต้แรงโน้มถ่วงของโลก เริ่มจับเวลาเมื่อระดับบนไหลถึงจุดจับเวลาจุดแรกและหยุดเมื่อถึงจุด จับเวลาจุดที่สอง (Stop Mark) บันทึกเวลาที่ใช้เป็นวินาที

การคำนวณ

$$\text{สูตร} \quad V = C t$$

โดยที่ V = Kinematic Viscosity มีหน่วยเป็น cSt (Centistokes หรือ Millimeters Square per Second: mm^2/s)

C = ค่าคงที่ของ Viscometer มีหน่วยเป็น cSt/s

T = Flow Time ที่ได้จากการจับเวลา มีหน่วยเป็น s (วินาที)

บทที่ 4

ผลและการวิเคราะห์ผล

4.1 ลักษณะทางกายภาพของแร่เคโอลิไนต์

เมื่อนำแร่เคโอลิไนต์ แหล่งระนองและแหล่งลำปางตัวอย่างมาล้างด้วยน้ำกลั่น เพื่อกำจัดสิ่งปนเปื้อนออก จากนั้นนำไปอบให้แห้ง ลักษณะของแร่เคโอลิไนต์ หลังจากการล้างและอบแล้ว แสดงดังภาพ 4.1 และ 4.2 ตามลำดับ



ภาพที่ 4.1 ลักษณะของแร่เคโอลิไนต์จากแหล่งระนอง



ภาพที่ 4.2 ลักษณะของแร่เคโอลิไนต์จากแหล่งลำปาง

แร่เคโอลิไนต์จากแหล่งระนองจะมีสีขาวเนื้ออ่อนๆ เนื้อร่วนสม่าเสมอ เมื่อละลายน้ำ ตะกอนของแร่ดินซึ่งมีขนาดอนุภาคค่อนข้างสม่าเสมอ จะตกตะกอนได้เร็วกว่า ทั้งนี้เกิดจากลักษณะ

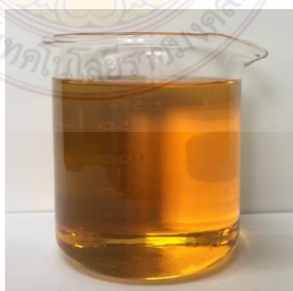
ของผลึก ส่วนแร่เคโอลิไนต์จากแหล่งลำปาง จะมีสีขาวเทาและอ่อนๆ เนื้อร่วนไม่สม่ำเสมอ มีลักษณะ
หยาบ ขนาดอนุภาคของแร่แตกต่างกัน ซึ่งสามารถสังเกตได้จากลักษณะการตกตะกอน จะตกตะกอน
ได้ช้า มักจะแขวนลอยเป็นเวลานานดังแสดงในภาพ 4.3 เปรียบเทียบลักษณะการตกตะกอนของแร่เค
โอลิไนต์จากกระนอง และลำปาง



ภาพที่ 4.3 เปรียบเทียบลักษณะการตกตะกอนของแร่เคโอลิไนต์จากกระนอง(ซ้าย) และลำปาง(ขวา)

4.2 ลักษณะทางกายภาพน้ำมันพืชที่ผ่านการทอด 20 ชั่วโมง

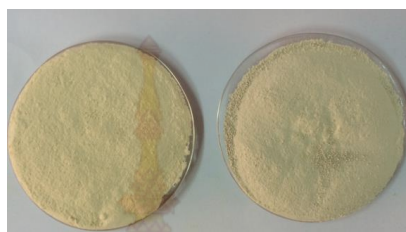
น้ำมันพืชที่ผ่านการทอดมันฝรั่ง 20 ชั่วโมงจะมีสีน้ำตาลเข้ม(ดังภาพ 4.4) มีความหนืดสูง
กว่าน้ำมันก่อนทอด และ มีกลิ่น



ภาพที่ 4.4 น้ำมันพืชที่ผ่านการทอดมันฝรั่ง 20 ชั่วโมง สีจะเข้ม และมีความหนืด

4.3 ผลการการปรับปรุงคุณภาพแร่โอลิไนต์ด้วยวิธีการทางกายภาพ

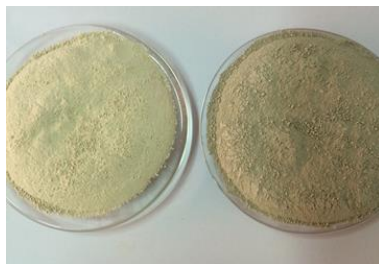
นำแร่โอลิไนต์ ที่ผ่านการล้างและอบให้แห้งมาบดให้มีขนาดเล็ก ด้วยเครื่องบดขนาดแร่ที่ผ่านการบดแล้ว จะนำมาคัดขนาดให้มีขนาดเล็ก โดยใช้ sieve ขนาด 200 mesh ซึ่งขนาดอนุภาคที่ได้จะมีขนาดเล็กกว่า $75\ \mu$ ลักษณะของแร่โอลิไนต์ในขั้นตอนนี้ เนื้อแร่จะมีความละเอียดดังภาพ 4.5 ภาพ 4.6 และ 4.7 เปรียบเทียบ ลักษณะของแร่โอลิไนต์ระนองและลำปางก่อนและหลังการบดตามลำดับ



ภาพที่ 4.5 ลักษณะของแร่โอลิไนต์จากแหล่งระนอง (ซ้าย) และลำปาง(ขวา)ที่ผ่านการบดและการคัดขนาด ด้วย sieve ขนาด 200 mesh



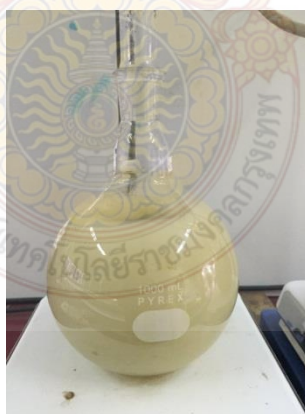
ภาพที่ 4.6 ลักษณะของแร่โอลิไนต์จากแหล่งระนองก่อนบด(ซ้าย)และหลังจากผ่านการบดและการคัดขนาด ด้วย sieve ขนาด 200 mesh



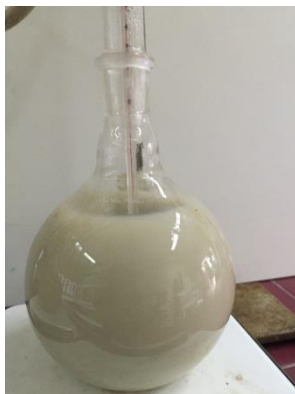
ภาพที่ 4.7 ลักษณะของแร่เคโอลิไนต์จากแหล่งลำปางก่อนบด(ซ้าย)และหลังจากผ่านการบดและการคัดขนาด ด้วย sieve ขนาด 200 mesh

4.4 ผลการการปรับปรุงคุณภาพแร่เคโอลิไนต์ด้วยวิธีการทางเคมี

นำแร่เคโอลิไนต์มาปรับปรุงคุณภาพทางเคมี โดยนำมาทำปฏิกิริยากับกรดซิตริก ออกซาลิก กรดซัลฟิวริก และโซเดียมไฮดรอกไซด์ ที่ความเข้มข้นต่างๆ ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส จากนั้นปรับค่าพีเอชของแร่เคโอลิไนต์ให้เป็นกลาง หลังจากนั้นนำไปอบ แล้วนำไป เก็บไว้ในตู้กันความชื้น ภาพ 4.8 และ 4.9 แสดงการปรับปรุงคุณภาพ แร่เคโอลิไนต์แหล่งระนองและแหล่งลำปาง ด้วยกรด (แสดงการทำปฏิกิริยา บางปฏิกิริยาเท่านั้น)



ภาพที่ 4.8 การทำปฏิกิริยาด้วยกรดออกซาลิก แร่เคโอลิไนต์จากแหล่งระนอง



ภาพที่ 4.9 การทำปฏิกิริยาด้วยกรดออกซาลิก แร่เคโอลินได้จากแหล่งลำปาง



ภาพที่ 4.10 แร่เคโอลินได้ลำปางหลังการทำปฏิกิริยาด้วยออกซาลิก



ภาพที่ 4.11 การทำปฏิกิริยาเคมีแร่เคโอลินได้จากแหล่งระนอง(ซ้าย) และแหล่งลำปาง(ขวา) หลังการทำปฏิกิริยาด้วยออกซาลิก



ภาพที่ 4.12 การทำปฏิกิริยาด้วยกรดซัลฟูริก แร่เคโอลิไนต์จากแหล่งระนอง



ภาพที่ 4.13 การทำปฏิกิริยาด้วยกรดซัลฟูริก แร่เคโอลิไนต์จากแหล่งลำปาง

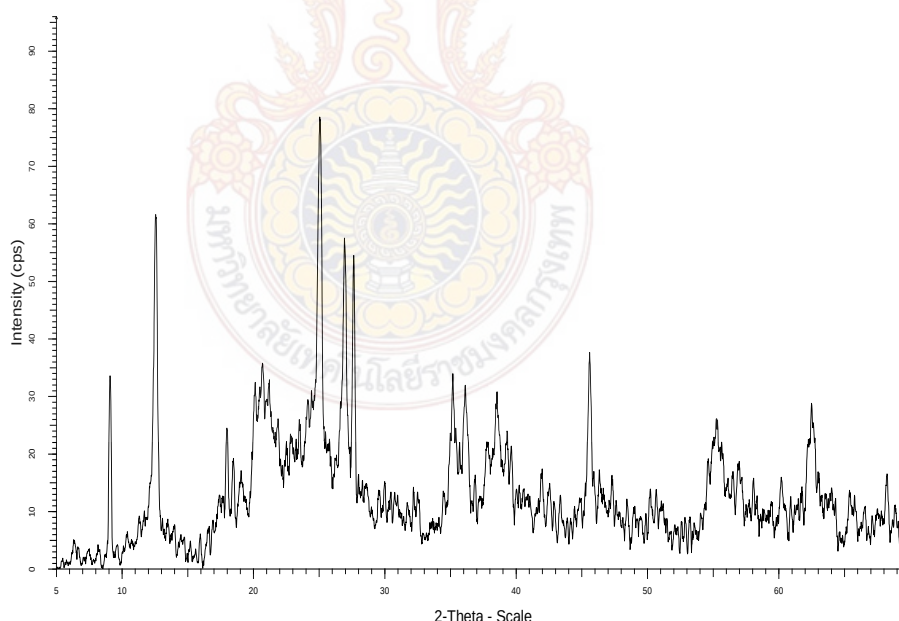


ภาพที่ 4.14 แร่เคโอลิไนต์ลำปาง หลังการทำปฏิกิริยาด้วยซัลฟูริก

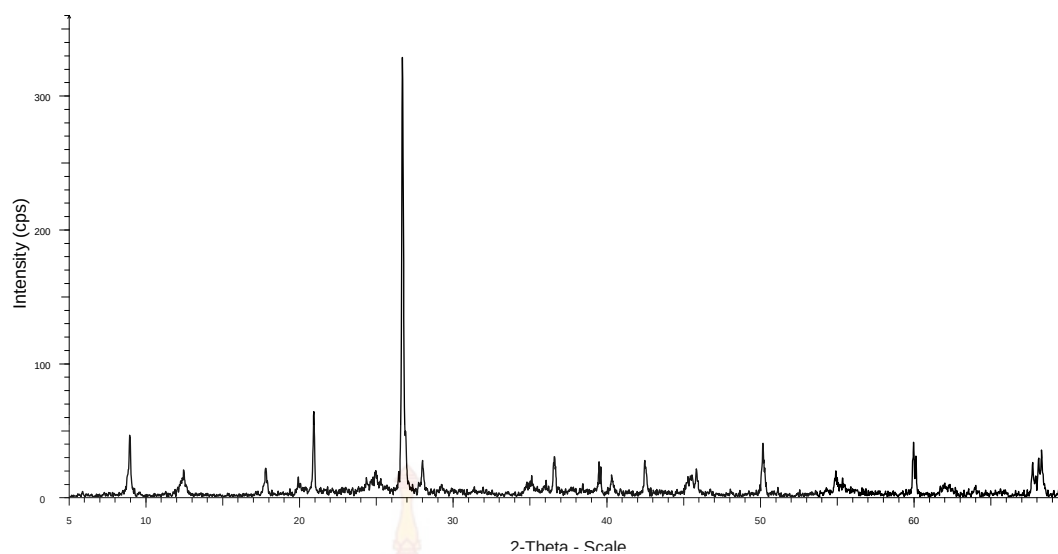
แร่เคโอลิไนต์ที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยวิธีทางกายภาพ และวิธีทางเคมี จะมีลักษณะเป็นผงที่มีเนื้อละเอียด ร่วน และสีของแร่มีการเปลี่ยนแปลง แตกต่างกันไป ขึ้นกับวิธีปรับปรุงคุณภาพ และหลังจากนั้นนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิคขั้นสูงต่างๆคือ เทคนิค XRD XRF SEM BET และ EPR ผลการศึกษาแสดงดังต่อไปนี้

4.5 ผลการวิเคราะห์คุณลักษณะของแร่ด้วยเทคนิค X-ray diffraction spectroscopy (XRD)

ผลการวิเคราะห์คุณลักษณะแร่เคโอลิไนต์แหล่งระนองลำปางแสดงผลดังภาพ 4.15 และ 4.16 จาก X-ray diffractogram ของแร่จากแหล่งระนอง จะพบว่า องค์ประกอบของแร่ นอกจากจะมีองค์ประกอบหลักคือแร่เคโอลิไนต์ และ แร่ฮอลลอยไซต์ ยังมีแร่มลทินอีกหลายชนิด ได้แก่ แร่อิลไลต์ แร่ควอตซ์ จีโอไทต์ และไมโครไคลน์ และจาก X-ray diffractogram ของแร่จากแหล่งลำปาง จะพบว่ามีแร่องค์ประกอบหลักเพียงชนิดเดียวคือแร่เคโอลิไนต์ ส่วนแร่มลทิน ได้แก่ แร่อิลไลต์ แร่ควอตซ์

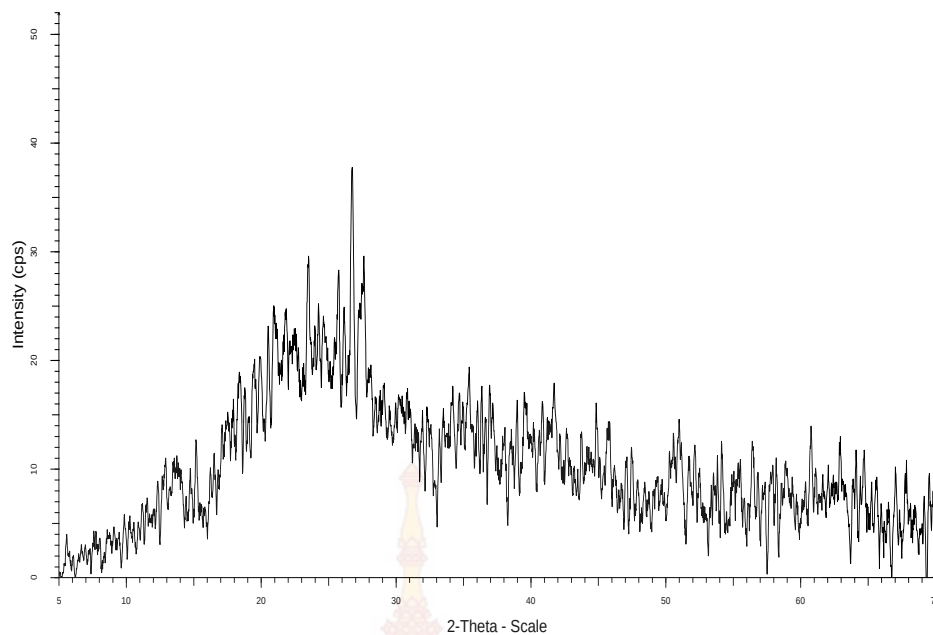


ภาพที่ 4.15 X-ray diffractogram ของแร่จากแหล่งระนอง

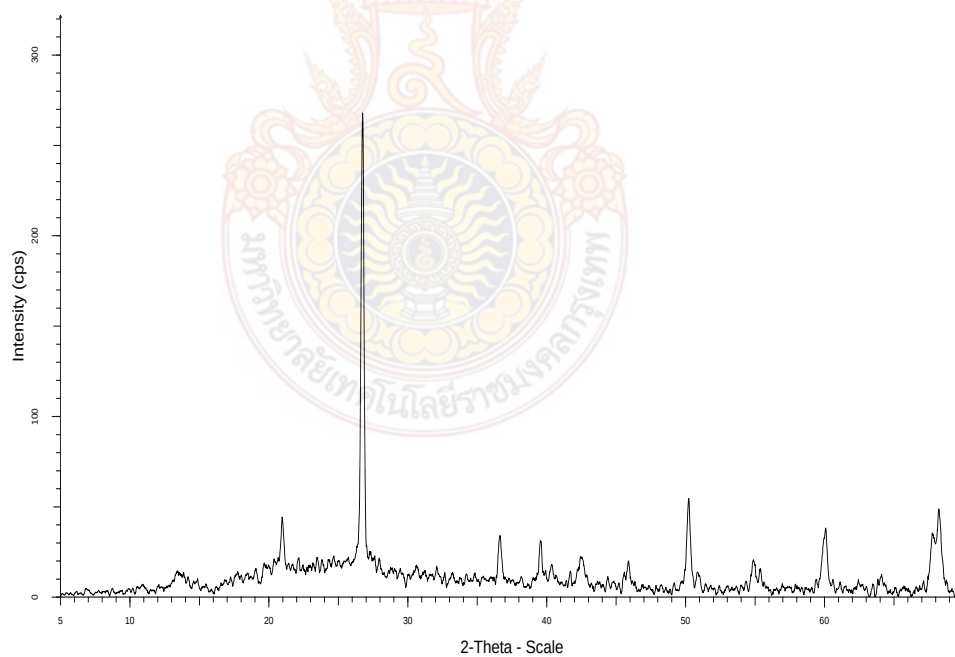


ภาพที่ 4.16 X-ray diffractogram ของแร่จากแหล่งลำปาง

เมื่อนำแร่เคโอลิไนต์มาบด ลักษณะของแร่ที่บดแล้วจะมีขนาดอนุภาคเล็กและละเอียดมาก และเมื่อนำมาวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ลักษณะ XRD diffractogram จะมีลักษณะดังภาพ 4.17 และ 4.18



ภาพที่ 4.17 X-ray diffractogram ของแร่ที่บดจากแหล่งระนอง

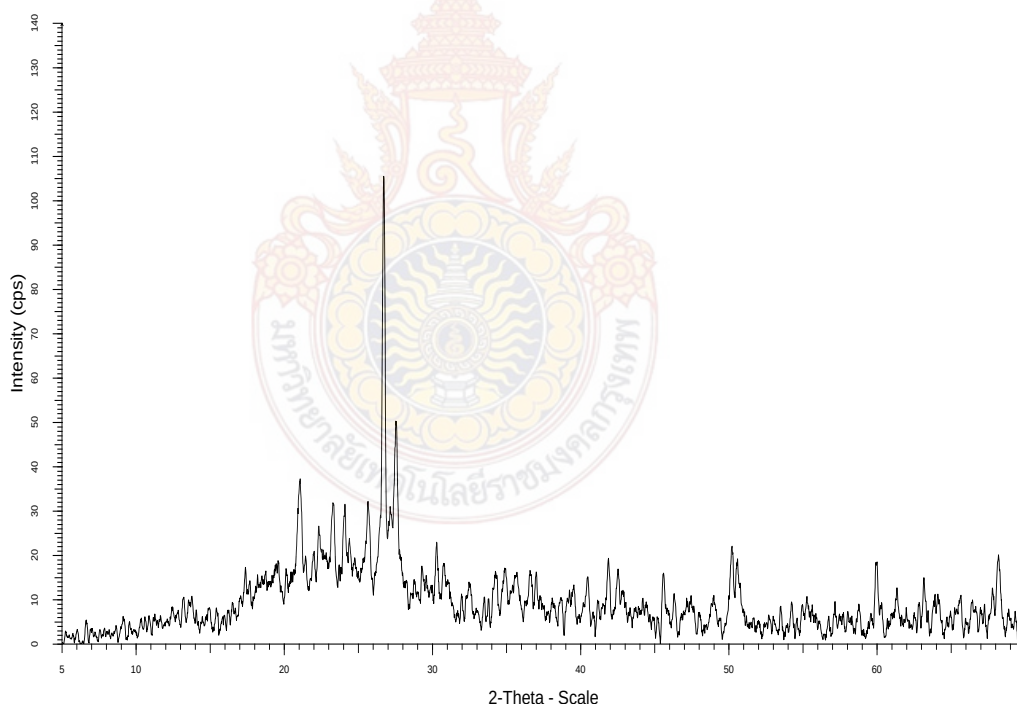


ภาพที่ 4.18 X-ray diffractogram ของแร่ที่บดจากแหล่งลำปาง

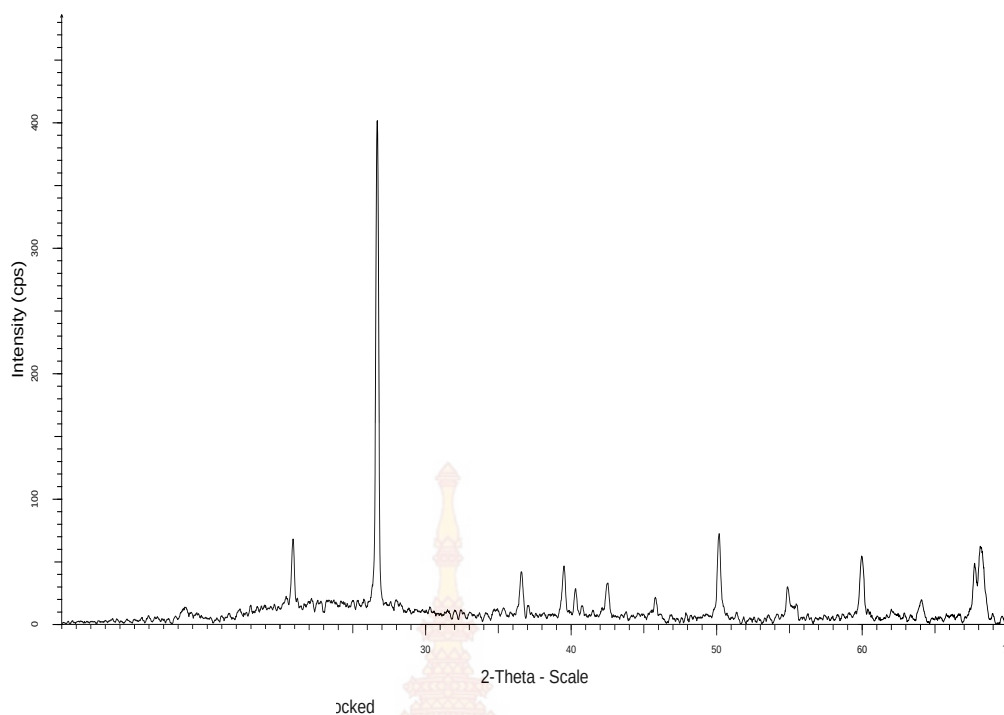
จาก X-ray diffractogram ของแร่ดินที่บดแล้ว ทั้งสองแหล่งจะพบว่ามีลักษณะเป็น amorphous โครงสร้างจะถูกทำลายลง

แร่ดินที่บดแล้ว เมื่อนำมาปรับปรุงคุณภาพทางเคมีโดยนำมาทำปฏิกิริยากับกรด และเบส จากนั้นนำมาวิเคราะห์คุณลักษณะด้วยเทคนิค XRD ซึ่งผลการวิเคราะห์แสดงเฉพาะแร่เคลโอลิไนต์ที่ปรับปรุงคุณภาพแล้วที่มีคุณสมบัติเป็นตัวดูดซับที่ดีที่สุดที่สามารถลดปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชที่ใช้แล้วได้มากที่สุด

จากการศึกษาการลดค่ากรดไขมันอิสระด้วยแร่เคลโอลิไนต์ที่ปรับปรุงคุณภาพ พบว่าแร่เคลโอลิไนต์ที่ปรับปรุงคุณภาพด้วยกรดออกซาลิก และโซเดียมไฮดรอกไซด์มีสมบัติในการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชที่ใช้ทอดแล้วได้มากที่สุด และเมื่อนำมาศึกษาโครงสร้างของแร่เคลโอลิไนต์ที่ปรับปรุงคุณภาพด้วยกรดออกซาลิก ด้วยเทคนิค XRD จะพบว่า โครงสร้างของแร่มีความเป็นผลึกลดลง มีความเป็น amorphous มากขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับแร่ก่อนปรับปรุงคุณภาพ และ X-ray diffractogram จะไม่แตกต่างจาก X-ray diffractogram แร่เคลโอลิไนต์ที่บดแล้วมากนัก (ภาพ 4.19)

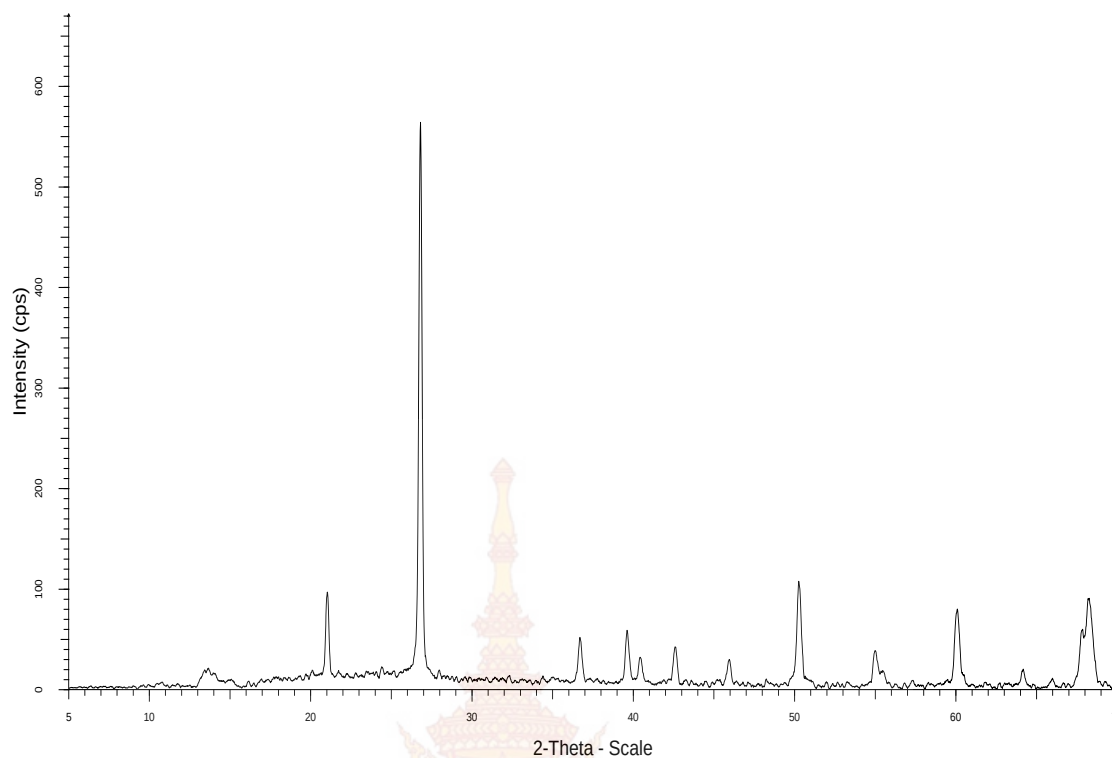


ภาพที่ 4.19 X-ray diffractogram ของแร่ที่บดจากแหล่งระนองและทำปฏิกิริยากับกรดออกซาลิก



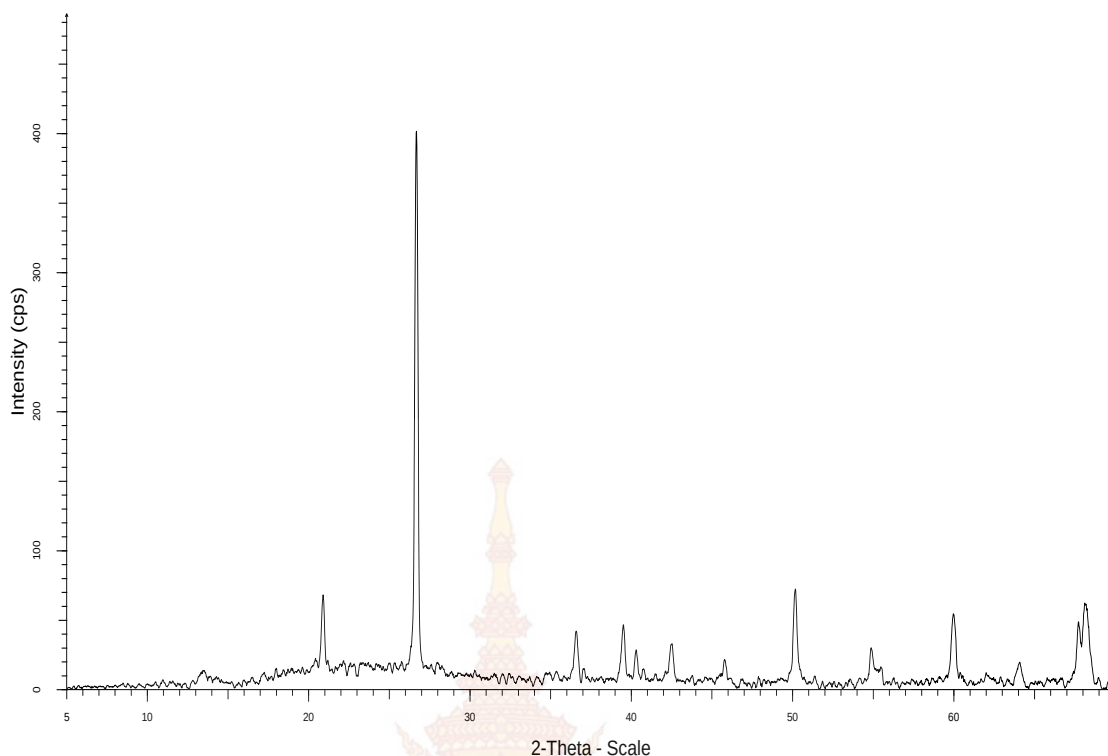
ภาพที่ 4.20 X-ray diffractogram ของแร่ที่บดจากแหล่งระนองและทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์

จากภาพ 4.20 ซึ่งคือ ลักษณะของ X-ray diffractogram ที่ได้จากตัวอย่างแร่ที่ทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งจะสังเกตเห็นว่า แร่มีความเป็นผลึกสูงขึ้น แตกต่างจากแร่ที่ได้หลังจากบดแล้ว ซึ่งแสดงว่า การปรับปรุงด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์จะทำให้ได้สารประกอบชนิดใหม่เกิดขึ้น ซึ่งเป็นสารประกอบกลุ่มซีโอไลต์



ภาพที่ 4.21 X-ray diffractogram ของแร่ที่บดจากแหล่งลำปางและทำปฏิกิริยากับกรดออกซาลิก

จากภาพ 4.21 ซึ่งคือ ลักษณะของ X-ray diffractogram ที่ได้จากตัวอย่างแร่ที่ทำปฏิกิริยากับกรดออกซาลิก ซึ่งจะสังเกตเห็นว่า แร่มีความเป็นผลึกสูงขึ้น แตกต่างจากแร่ที่ได้หลังจากบดแล้วเล็กน้อย



ภาพที่ 4.22 X-ray diffractogram ของแร่ที่บดจากแหล่งลำปางและทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์

จากภาพ 4.22 ซึ่งคือ ลักษณะของ X-ray diffractogram ที่ได้จากตัวอย่างแร่ที่ทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งจะสังเกตพบว่า แร่มีความเป็นผลึกสูงขึ้น แตกต่างจากแร่ที่ได้หลังจากบดแล้ว ซึ่งแสดงว่า การปรับปรุงด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์จะทำให้ได้สารประกอบชนิดใหม่เกิดขึ้น ซึ่งเป็นสารประกอบกลุ่มซีโอไลต์

4.6 ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติของแร่ด้วยเทคนิค X-ray fluorescence

Spectroscopy (XRF)

ทำการศึกษาองค์ประกอบของแร่เคโอลิไนต์ตัวอย่างทั้งสองแหล่ง ก่อนและหลังการปรับปรุงคุณภาพ ด้วยเทคนิค X-ray fluorescence spectroscopy ผลการศึกษาแสดงในตาราง

4.1

ตารางที่ 4.1 ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของแร่ตัวอย่างเคโอลิไนต์ด้วยเทคนิค XRF

ร้อยละ	ตัวอย่าง					
	NR	GRO	GRNa	NL	GLO	GLNa
SiO ₂	47.90	67.30	46.10	64.40	83.20	70.40
Al ₂ O ₃	33.80	3.99	27.60	18.50	3.06	10.6
CaO	na	4.81	3.03	3.11	1.15	3.84
Na ₂ O	na	0.15	4.49	0.55	0.45	2.62
MgO	na	na	0.62	0.21	na	1.82
Fe ₂ O ₃	1.20	0.19	na	na	na	1.26
K ₂ O	2.25	1.94	na	na	0.14	1.02
TiO ₂	na	na	na	0.28	0.24	0.35
SO ₃	na	na	na	na	na	0.10
CaO	na	na	na	0.12	na	na

NR หมายถึง แร่เคโอลิไนต์จากแหล่งระนอง

GRO หมายถึง แร่เคโอลิไนต์จากแหล่งระนองที่ผ่านการบำบัดทำปฏิกิริยากับกรดออกซาลิก

GRNa หมายถึง แร่เคโอลิไนต์จากแหล่งระนองที่ผ่านการบำบัดทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์

NL หมายถึง แร่เคโอลิไนต์จากแหล่งลำปาง

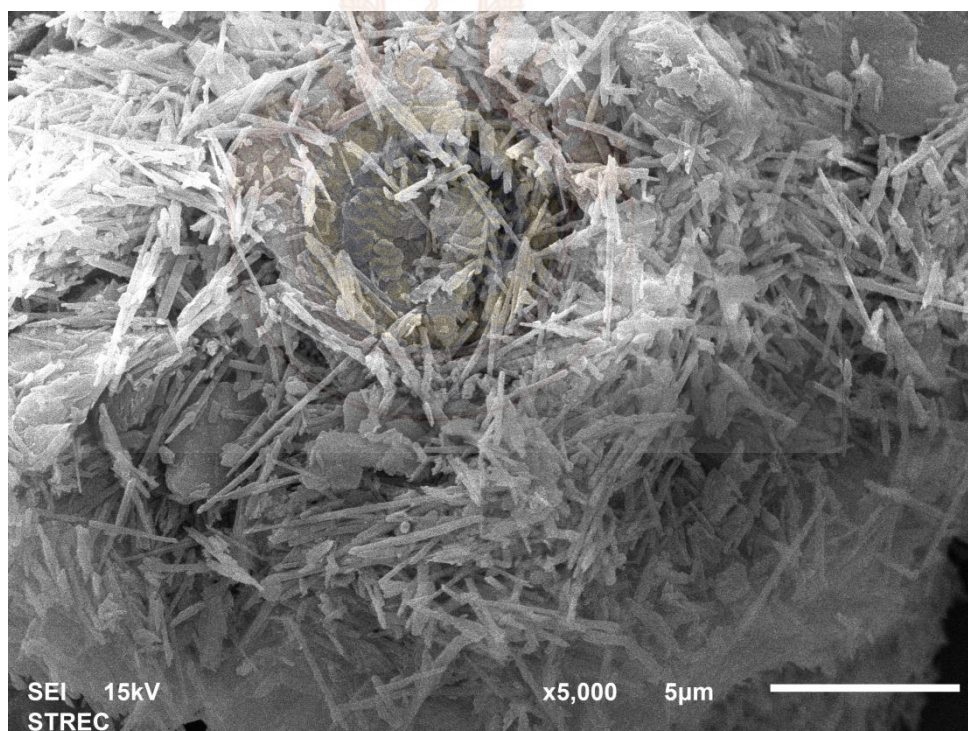
GLO หมายถึง แร่เคโอลิไนต์จากแหล่งลำปางที่ผ่านการบำบัดทำปฏิกิริยากับกรดออกซาลิก

GLNa หมายถึง แร่เคโอลิไนต์จากแหล่งลำปางที่ผ่านการบำบัดทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์

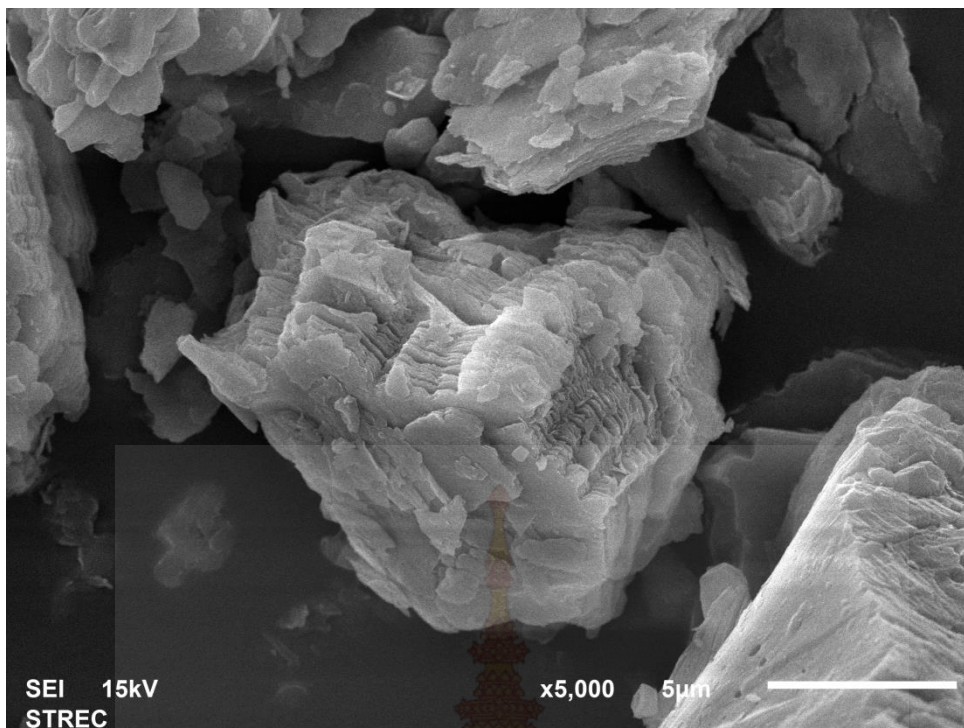
จากตาราง 4.1 จะพบว่า องค์ประกอบของแร่เคโอลิไนต์ระนองส่วนใหญ่คือ ซิลิกา รองลงมาคือ อะลูมินา และหลังจากการทำปฏิกิริยากับกรดออกซาลิกแล้ว ปริมาณของอะลูมินาจะลดลง นั่นคือ อะลูมินาจะถูกกรดออกซาลิกชะออก อย่างไรก็ตามเมื่อทำปฏิกิริยากับโซเดียมออกไซด์ จะพบว่า ปริมาณของอะลูมินามีการเปลี่ยนแปลงแต่ไม่มากนัก แต่จะมีปริมาณของโซเดียมออกไซด์เพิ่มขึ้น สำหรับองค์ประกอบของแร่เคโอลิไนต์ลำปางส่วนใหญ่คือซิลิกา แต่จะมีปริมาณสูงกว่าแหล่งระนอง และเมื่อทำปฏิกิริยากับกรดออกซาลิก และโซเดียมไฮดรอกไซด์จะพบว่าให้ผลคล้ายกันกับแหล่งระนอง

4.7 ผลการวิเคราะห์คุณลักษณะของแร่ด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscopy(SEM)

ผลศึกษาคุณลักษณะแร่เคโอลิไนต์ก่อนและหลังการปรับปรุงคุณภาพด้วยเทคนิค SEM แสดงดังภาพต่อไปนี้



ภาพที่ 4.23 Scanning Electron Microscopy Images ของแร่จากแหล่งระนอง

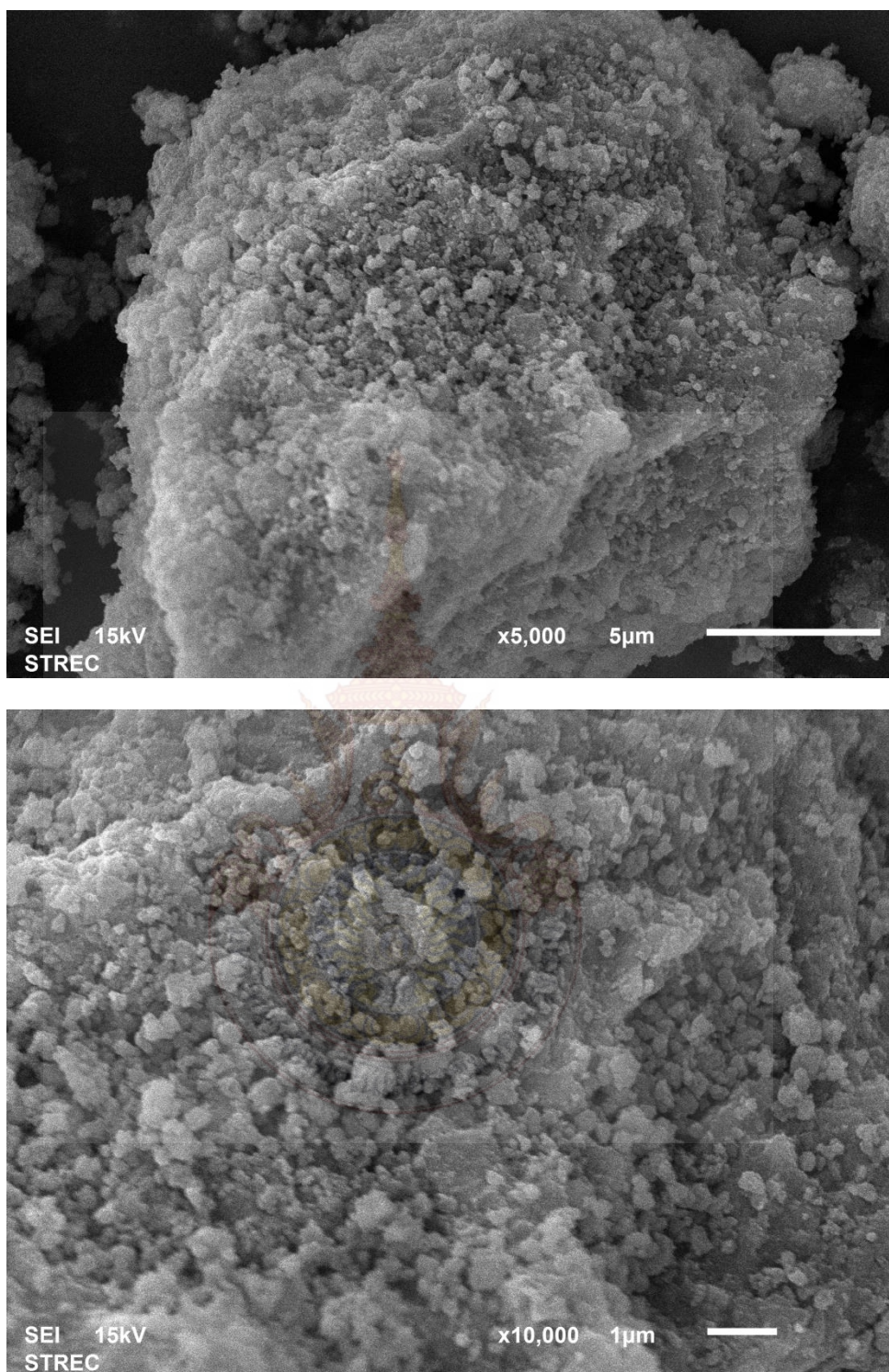


ภาพที่ 4.24 Scanning Electron Microscopy Images ของแร่จากลำปาง

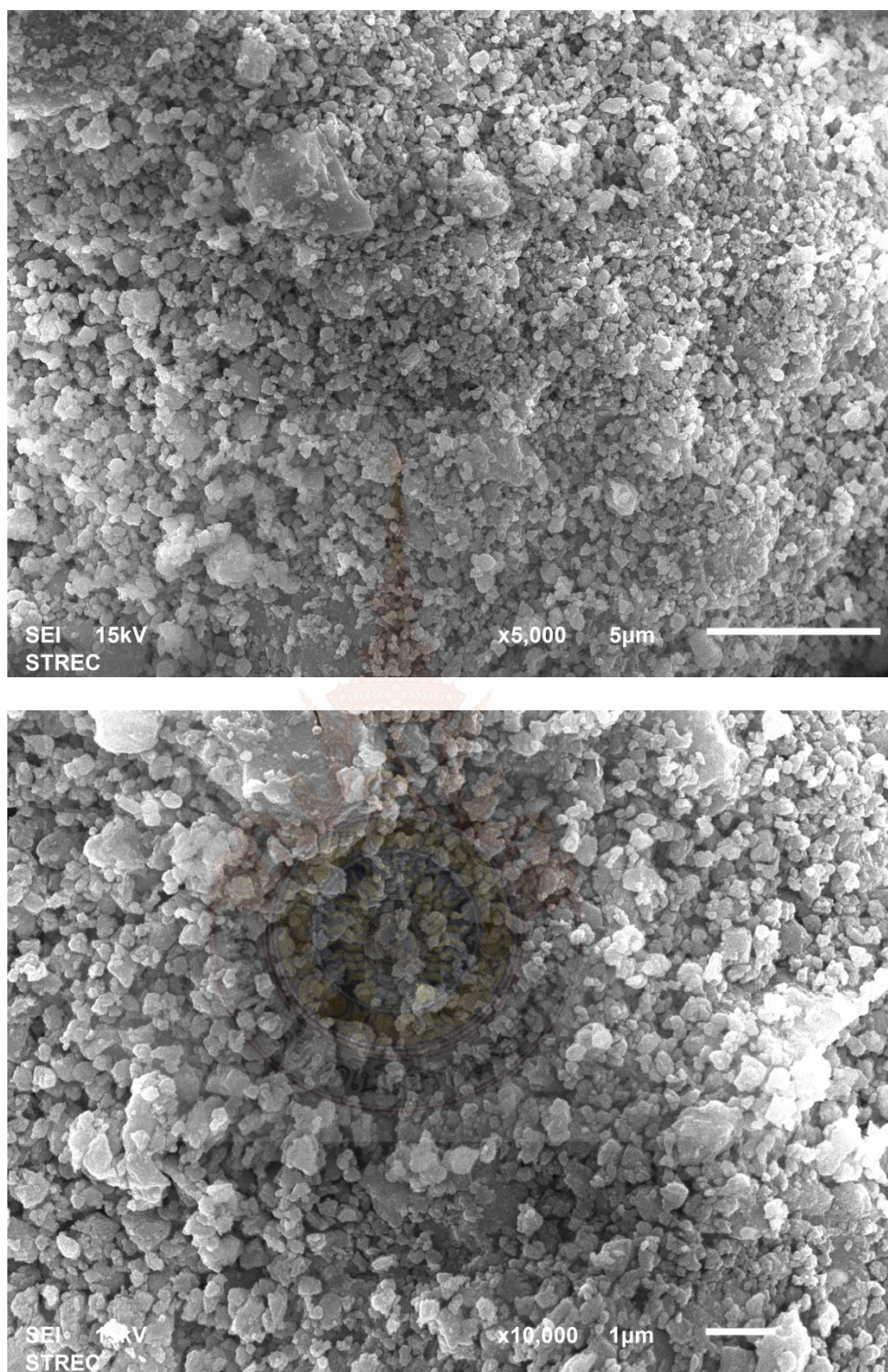
ผลการศึกษาลักษณะของแร่ด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscopy ของแหล่ง
ระนอง และแหล่งลำปาง แสดงดังภาพ 4.23 และ 4.24

จากภาพ 4.23 และ 4.24 จะพบว่า ลักษณะของแร่เคโอลิไนต์ทั้งสองแหล่งของประเทศไทย
จะมีลักษณะแตกต่างกัน โดยที่ลักษณะของแร่จากแหล่งระนองจะมีลักษณะเป็นแท่ง และมีลักษณะ
เป็นแผ่นมีปริมาณเล็กน้อย แต่ลักษณะแร่จากแหล่งลำปางจะมีลักษณะเป็นแผ่นซ้อนกัน

เมื่อนำมาแรบดมาบด ลักษณะของแร่ที่ผ่านการบดจะมีลักษณะเป็นผงที่ละเอียด และสีจะ
เข้มขึ้น ซึ่งเมื่อนำมาศึกษาด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscopy จะมีลักษณะดังแสดงใน
ภาพ 4.25 และ 4.26



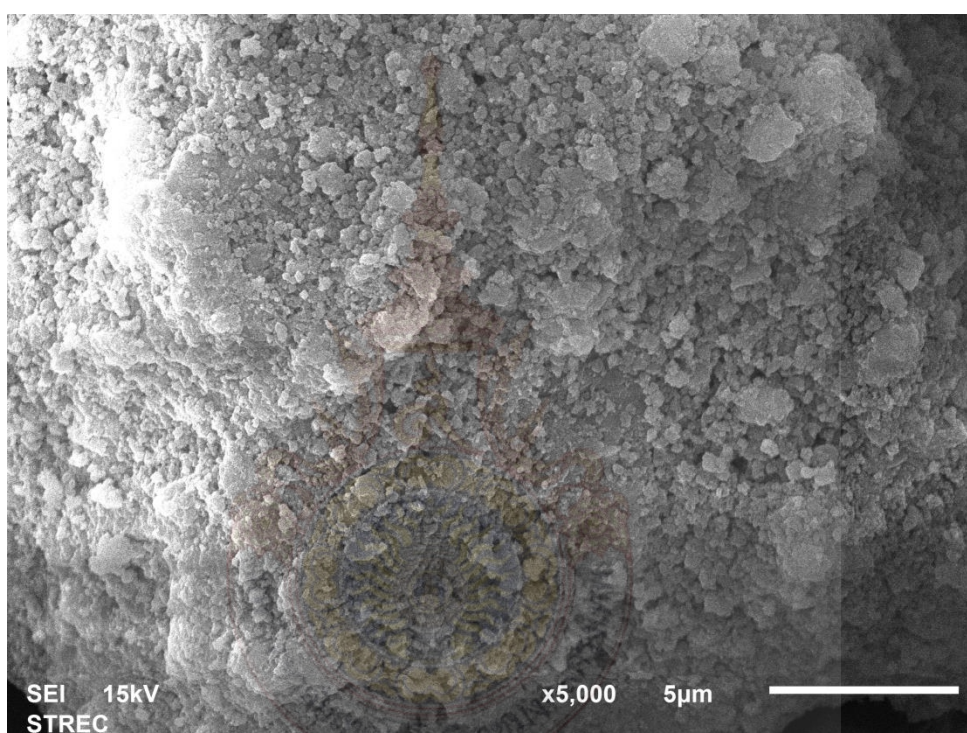
ภาพที่ 4.25 Scanning Electron Microscopy Images ของแร่จากระนองหลังบด บน และล่าง
กำลังขยาย 5,000 เท่า และ 10,000 เท่า ตามลำดับ

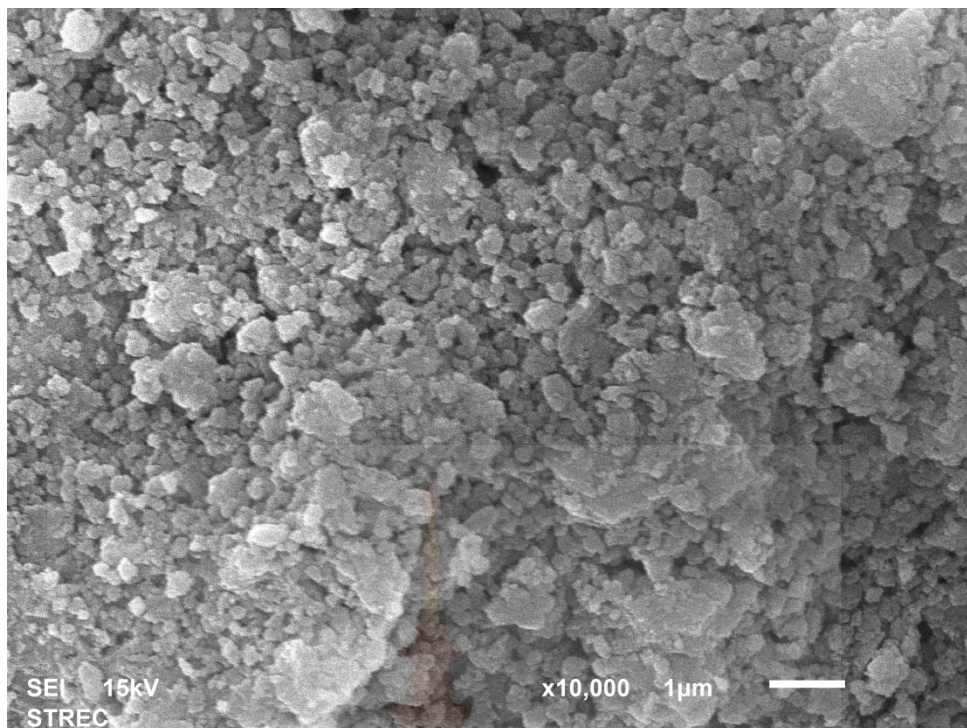


ภาพที่ 4.26 Scanning Electron Microscopy Images ของแร่จากลำปางหลังบด
บน และล่าง กำลังขยาย 5,000 เท่า และ 10,000 เท่า ตามลำดับ

จากภาพ 4.25 และ 4.26 จะพบว่าลักษณะแร่เคโอลิไนต์ทั้งสองแหล่งหลังการบดจะมีลักษณะทั้งก้อนเกือบทั้งหมด เป็นรูปพรุน เมื่อสังเกตที่กำลังขยายที่ 10,000 เท่า จะสังเกตพบว่า มีลักษณะเป็นรูปพรุนชัดเจนมากขึ้น

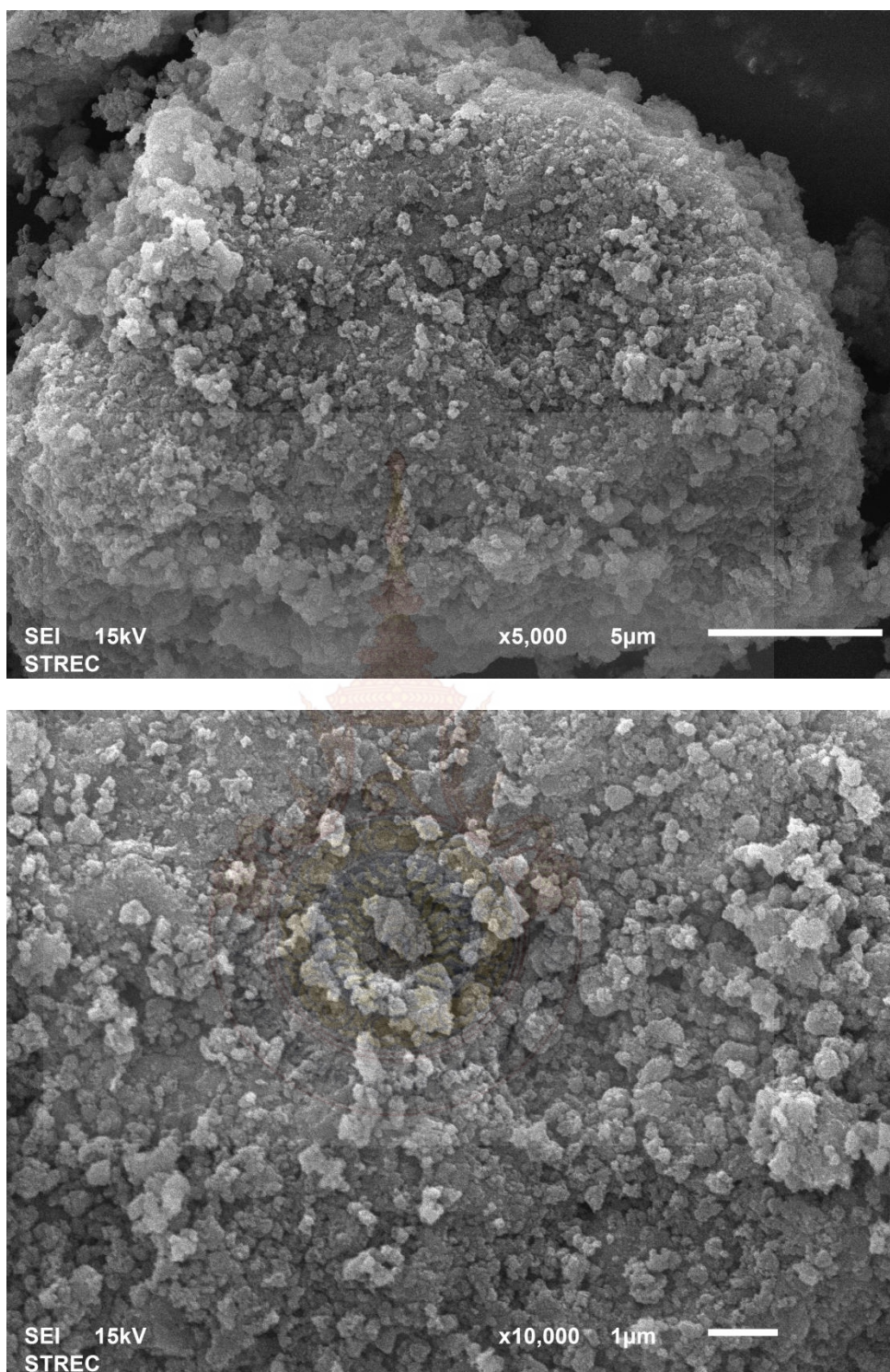
เมื่อนำแร่มาทำปฏิกิริยากับกรดออกซาลิก และโซเดียมไฮดรอกไซด์ แล้วนำมาศึกษาด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscopy จะพบว่า ลักษณะแร่ทั้งสองแหล่งเมื่อนำมาทำปฏิกิริยากับกรดออกซาลิกจะมีความพรุนมากขึ้น (ภาพ 4.27 และ 4.29)



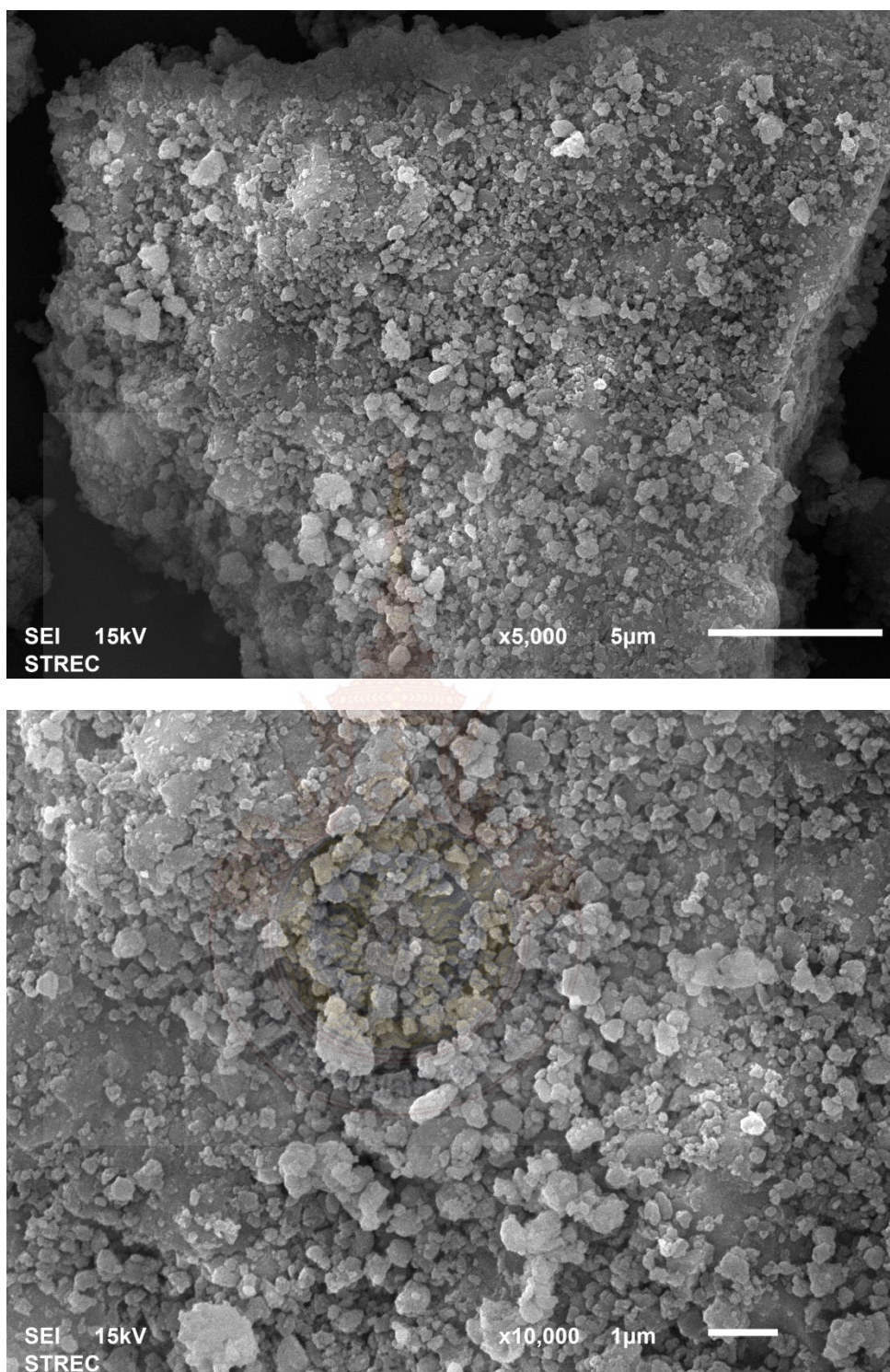


ภาพที่ 4.27 Scanning Electron Microscopy Images ของแร่จากระนองหลังบด และ นำมาทำปฏิกิริยากับ กรดออกซาลิก ที่กำลังขยาย 5,000 และ 10,000 เท่า (หน้า 43 และ 44 ตามลำดับ)

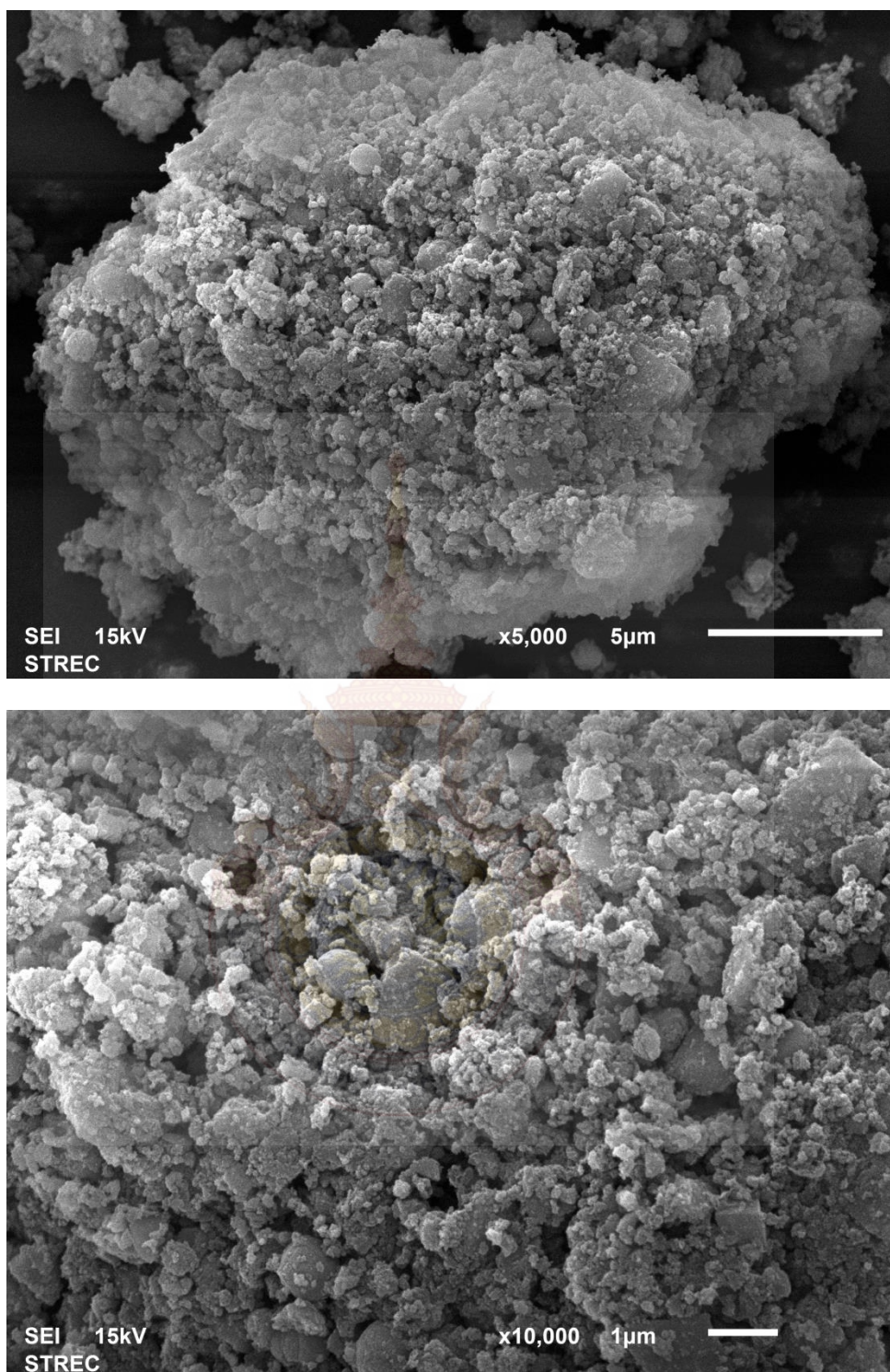
ลักษณะแร่ทั้งสองแหล่งเมื่อนำมาทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์จะพบว่า มีลักษณะแตกต่างไปจากเดิมมาก คือมีลักษณะเป็นผลึกที่มีรูปทรง และเกิดขึ้นอย่างสม่ำเสมอ ซึ่งคาดว่าน่าเป็นโครงสร้างของสารใหม่ คือ สารกลุ่มซีโอไลต์ (Zeolitic compounds) (ภาพ 4.28 และ 4.30)อย่างไรก็ตามต้องมีการศึกษาด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ขั้นสูงเทคนิคอื่นร่วมด้วย



ภาพที่ 4.28 Scanning Electron Microscopy Images ของแร่จากระนองหลังบด และ นำมาทำปฏิกิริยากับ โซเดียมไฮดรอกไซด์ บนและล่างคือที่กำลังขยาย 5,000 และ 10,000 เท่าตามลำดับ



ภาพที่ 4.29 Scanning Electron Microscopy Images ของแร่จากลำปางหลังบด และ นำมาทำปฏิกิริยากับ กรดออกซาลิก บนและล่างคือที่กำลังขยาย 5,000 และ 10,000 เท่าตามลำดับ



ภาพที่ 4.30 Scanning Electron Microscopy Images ของแร่จากลำปางหลังบด และ นำมาทำปฏิกิริยากับ โซเดียมไฮดรอกไซด์ บนและล่างคือที่กำลังขยาย 5,000 และ 10,000 เท่าตามลำดับ

4.8 ผลการศึกษาคุณลักษณะของแร่ด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ BET

ทำการศึกษาแร่เคลโอลิไนต์ตัวอย่างก่อนปรับปรุงคุณภาพ และหลังการปรับปรุงคุณภาพ เฉพาะตัวอย่างที่ให้ผลการทดสอบการลดปริมาณ กรดไขมันอิสระที่ดีที่สุด แสดงผลในตาราง 4.2

ตารางที่ 4.2 ตารางแสดงผลการวิเคราะห์ specific surface area total pore volume mesopore volume micropore volume และ average pore size diameter ของแร่เคลโอลิไนต์ทั้งสองแหล่ง ก่อนและหลังปรับปรุงคุณภาพด้วยกรดออกซาลิก โซเดียมไฮดรอกไซด์

Sample	Specific surface area (m ² /g)	Total Pore Volume cc/g	Mesopore Volume cc/g	Micropore Volume cc/g	Average Pore diameter (Å)	(nm)
NR	5.550	0.0239	0.0239	0.00	172.00	17.20
GR	43.98	0.1392	0.1159	0.0233	126.60	12.66
GRO	112.1	0.2226	0.2219	0.0007	79.42	7.942
GRNa	35.37	0.1207	0.1207	0.0000	136.50	13.65
NL	4.635	0.0238	0.0238	0.00	199.20	19.92
GL	14.86	0.0649	0.0649	0.00	174.70	17.47
GLO	40.72	0.1123	0.1123	0.00	110.3	11.03
GLNa	39.11	0.1048	0.1048	0.00	107.20	10.72

NR	หมายถึง แร่เคลโอลิไนต์จากแหล่งระนอง
GR	หมายถึง แร่เคลโอลิไนต์จากแหล่งระนองที่ผ่านการบด
GRO	หมายถึง แร่เคลโอลิไนต์จากแหล่งระนองที่ผ่านการบดทำปฏิกิริยากับกรดออกซาลิก
GRNa	หมายถึง แร่เคลโอลิไนต์จากแหล่งระนองที่ผ่านการบดทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์
NL	หมายถึง แร่เคลโอลิไนต์จากแหล่งลำปาง
GL	หมายถึงแร่เคลโอลิไนต์จากแหล่งลำปางที่ผ่านการบด
GLO	แร่เคลโอลิไนต์จากแหล่งลำปางที่ผ่านการบดทำปฏิกิริยากับกรดออกซาลิก
GLNa	แร่เคลโอลิไนต์จากแหล่งลำปางที่ผ่านการบดทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์

จากตารางที่ 4.2 พบว่าค่า specific surface area ของแร่เคโอลิไนต์ทั้งสองแหล่งมีค่าต่ำ ทั้งนี้โครงสร้างของแร่ชนิดนี้ มีโครงสร้างที่แข็งแรง แหล่งแร่จากระนองแม้ว่าจะมี specific surface area สูงกว่า แหล่งลำปาง แต่ไม่แตกต่างกันมากนัก รวมถึง total pore volume meso pore micropore และ average pore diameter ของแหล่งแร่ทั้งสองมีค่าแตกต่างกันไม่มาก

เมื่อนำแร่ทั้งสองแหล่งมาบด แร่ที่ผ่านการบดจะมี specific surface area สูงขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่ง แหล่งแร่จากระนอง เมื่อผ่านการบด จะมี specific surface area สูงขึ้นประมาณ 8 เท่า แต่แร่จากลำปางจะมี specific surface area สูงขึ้นประมาณ 3 เท่า

แร่ที่ผ่านการทำปฏิกิริยากับกรดออกซาลิก และโซเดียมไฮดรอกไซด์ จะพบว่า แร่ที่ผ่านการปรับปรุงด้วยกรดออกซาลิก และโซเดียมไฮดรอกไซด์ มีการเปลี่ยนแปลงแตกต่างกันมาก แร่จากระนองเมื่อนำมาปรับปรุงด้วยกรดออกซาลิก จะพบว่า มี specific surface area สูงขึ้นมาก แต่เมื่อนำมาปรับปรุงด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ ค่า specific surface area ลดลง ซึ่งคาดว่าน่าจะเป็นผลมาจากการเกิดเป็น สารประกอบ zeolitic compound

แร่เคโอลิไนต์ลำปางพบว่าเมื่อนำมาปรับปรุงด้วยกรดออกซาลิก จะพบว่า มี specific surface area สูงขึ้นเช่นกันแต่ไม่มากนัก แต่เมื่อนำมาปรับปรุงด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ ค่า specific surface area ลดลง ซึ่งคาดว่าน่าจะเป็นผลมาจากการเกิดเป็น สารประกอบ zeolitic compound เช่นกัน

4.9 ผลการวิเคราะห์คุณสมบัติของแร่ด้วยเทคนิค Electron Paramagnetic Resonance Spectroscopy (EPR)

ผลการศึกษาคุณสมบัติแร่เคโอลิไนต์ก่อนและหลังการปรับปรุงคุณภาพด้วยเทคนิค Electron Paramagnetic Resonance(EPR) Spectroscopy แสดงดังภาพดังต่อไปนี้

EPR spectra ของแร่เคโอลิไนต์ทั้งสองแหล่ง จะพบ peak ของ Fe และ Mn และ free radical center ที่ low field จะ พบสัญญาณ ของ Fe^{3+} ที่เข้าไปแทนที่ อะตอม ของ Al ใน โครงสร้าง aluminosilicate ซึ่งรูปร่างของ สัญญาณ ดังกล่าวนี้นี้ จะบ่งบอก orderของโครงสร้าง และ จาก EPR spectra จะพบว่า แร่จาก ระนองจะมีความเป็น order กว่า นอกจากนี้พบ phase ของ iron oxide ซึ่งเป็น impurity ในแร่ที่ตำแหน่ง ความเข้มของสนามแม่เหล็กที่ตำแหน่ง ~ 3400

นอกจากนี้ พบ เกิดจาก sextet signal ที่ ~ 3400 gauss ซึ่งมาจาก Mn และใน EPR spectra จะพบ free radical A-centre ซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของ EPR spectra ของแร่เคโอลิไนต์

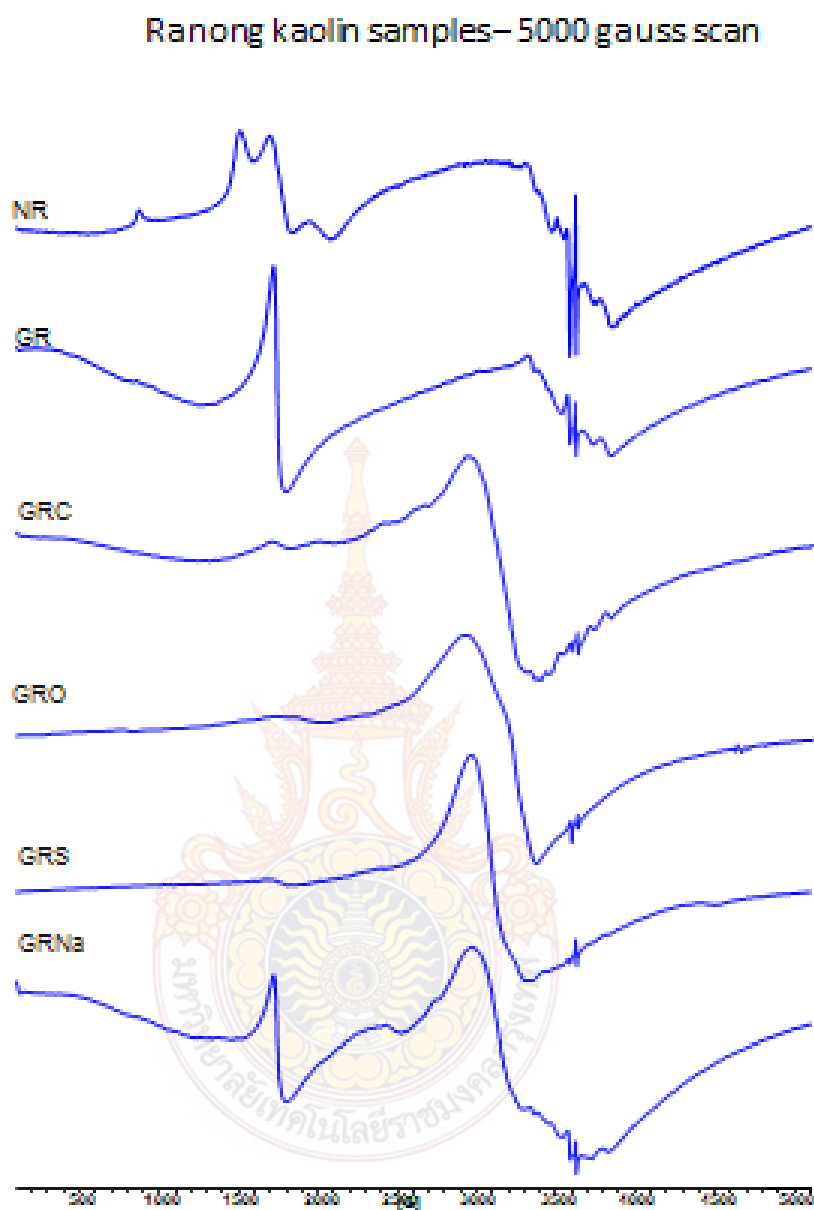
การบดแร่เคโอลิไนต์จะทำให้โครงสร้างของแร่เปลี่ยน โดยในแหล่งแร่ลำปางความเข้มของสัญญาณ จะต่ำกว่าแร่ที่ยังไม่บด แต่ สัญญาณที่ broad ที่เกิดจากเหล็กออกไซด์จะสูงขึ้น ซึ่งแสดงว่าเกิดการกระจายตัวออกมาจากโครงสร้าง aluminosilicate หลังการบด ส่วนแร่จากแหล่งระนองพบการเปลี่ยนแปลงไม่มาก ต่ออย่างไรก็ตามจากรูปร่างของ spectra ที่เปลี่ยนแปลงไปทำให้ยืนยันได้ว่าการเปลี่ยนแปลงโครงสร้างหลังบด

ผลจากการศึกษาจาก EPR spectra พบว่า การทำปฏิกิริยากับกรด หรือเบส จะพบว่า จะสามารถชะ เหล็กออกไซด์ออกมาได้ นั่นคือ โครงสร้างของ aluminosilicate ถูกทำลายไปมาก แต่การ treat ด้วย โซเดียมไฮดรอกไซด์จะมีผลต่อโครงสร้าง aluminosilicate น้อยมาก แต่แร่เคโอลิไนต์ทั้งสองแหล่ง ยังพบ มีการเปลี่ยนเฟสของ เหล็กออกไซด์ จากการเปลี่ยนรูปร่างของ spectra

เคโอลิไนต์ทั้งสองแหล่ง เมื่อผ่านการ treated ด้วย ซิตริก และโซเดียมไฮดรอกไซด์จะพบว่า Mn จะยังคงหลงเหลืออยู่ในโครงสร้าง แตกต่างจากการ treated ด้วย ออกซาลิก หรือ ซัลฟิวริก ที่ Mn จะถูก ชะออกจนหมด

ความเข้มของสัญญาณ free radical signal ของแร่เคโอลิไนต์ทั้งสองแหล่ง หลังจากการ treated ด้วยกรด หรือเบส พบว่า สัญญาณจะต่ำลง อย่างไรก็ตาม จาก spectra ของ อนุพันธ์อันดับ 2 ของแร่แหล่งระนองจะพบว่า ความเข้มของสัญญาณ ของตัวอย่างที่ผ่านการปรับปรุงด้วยกรดต่างชนิดกันจะแตกต่างกันอย่างมาก แต่การ treated ด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์พบว่า ความเข้มของสัญญาณจะไม่แตกต่างจากแร่หลังการบด

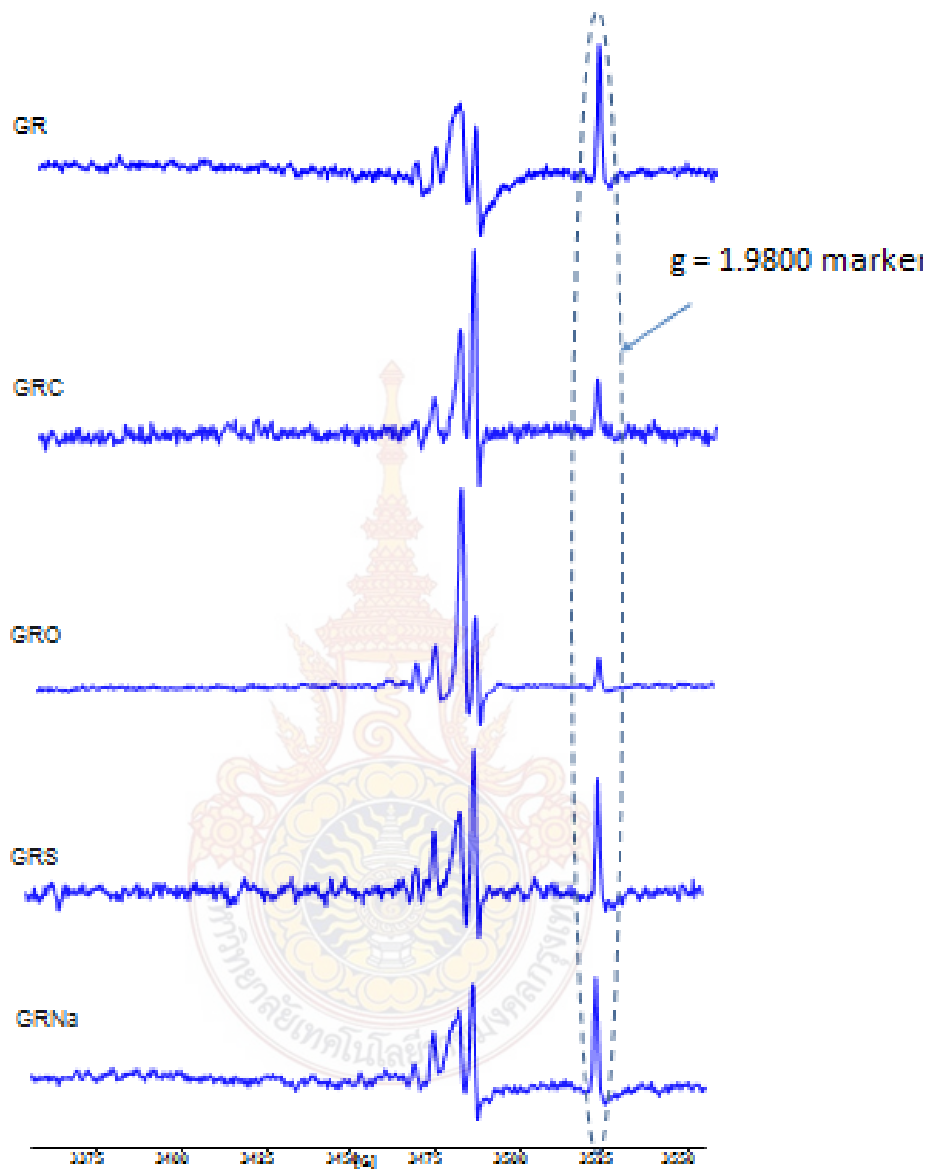
สรุปได้ว่า EPR spectra ของแหล่ง ระนอง และลำปางจะมีลักษณะต่างกัน และตัวอย่างที่ได้หลังจากการปรับปรุงคุณภาพของแร่ทั้งสองมีความแตกต่างกันเช่นกัน และการปรับปรุงคุณภาพด้วยวิธีทางเคมีและทางกายภาพ จะส่งผลให้โครงสร้างของ aluminosilicate เปลี่ยนแปลงไป



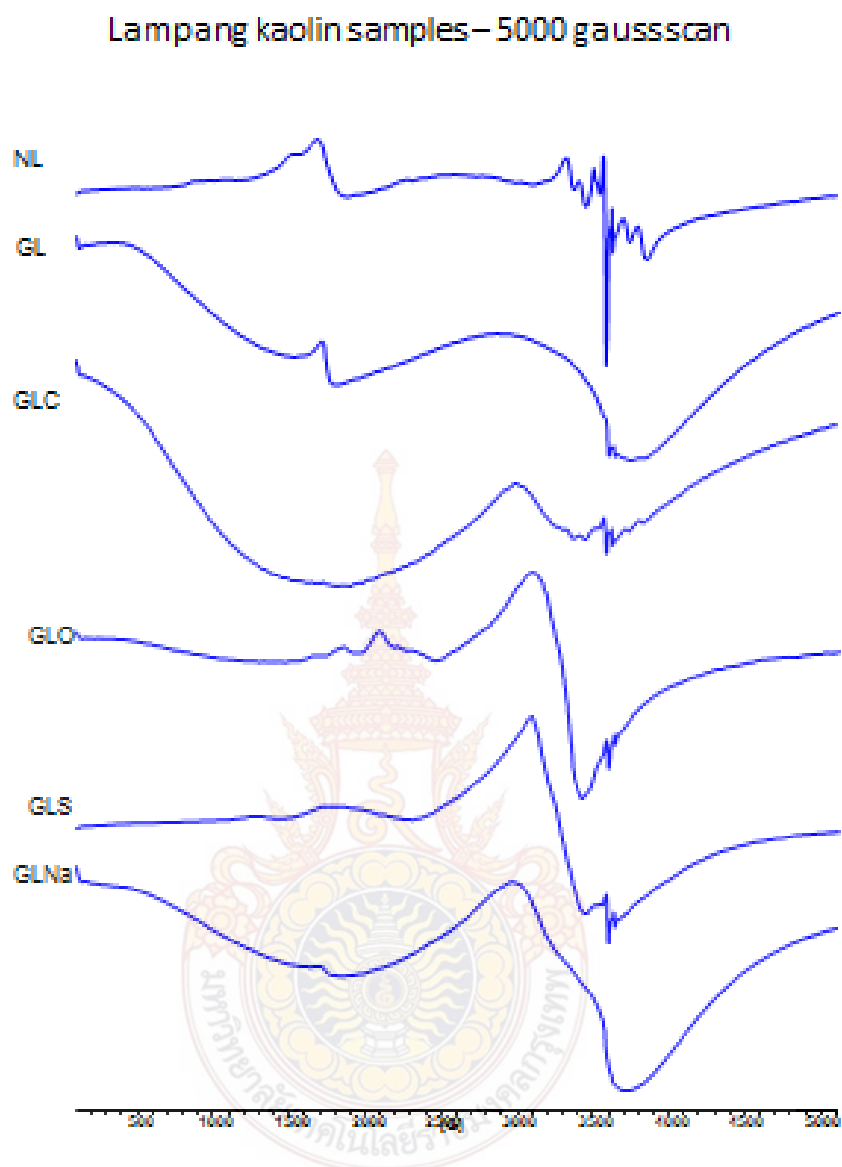
ภาพที่ 4.31 EPR spectra ของแร่เคโอลิไนต์แหล่งระนอง

- NR แร่เคโอลิไนต์จากแหล่งระนอง
- GR แร่เคโอลิไนต์จากแหล่งระนองที่ผ่านการบด
- GRC แร่เคโอลิไนต์จากแหล่งระนองที่ผ่านการบดและทำปฏิกิริยากับกรดซิตริก
- GRO แร่เคโอลิไนต์จากแหล่งระนองที่ผ่านการบดทำและปฏิกิริยากับกรดออกซาลิก
- GRS แร่เคโอลิไนต์จากแหล่งระนองที่ผ่านการบดและทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟริก และ
- GRNa แร่เคโอลิไนต์จากแหล่งระนองที่ผ่านการบดและทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์

Ranong kaolin samples– free new radical centres– 2nd derivatives



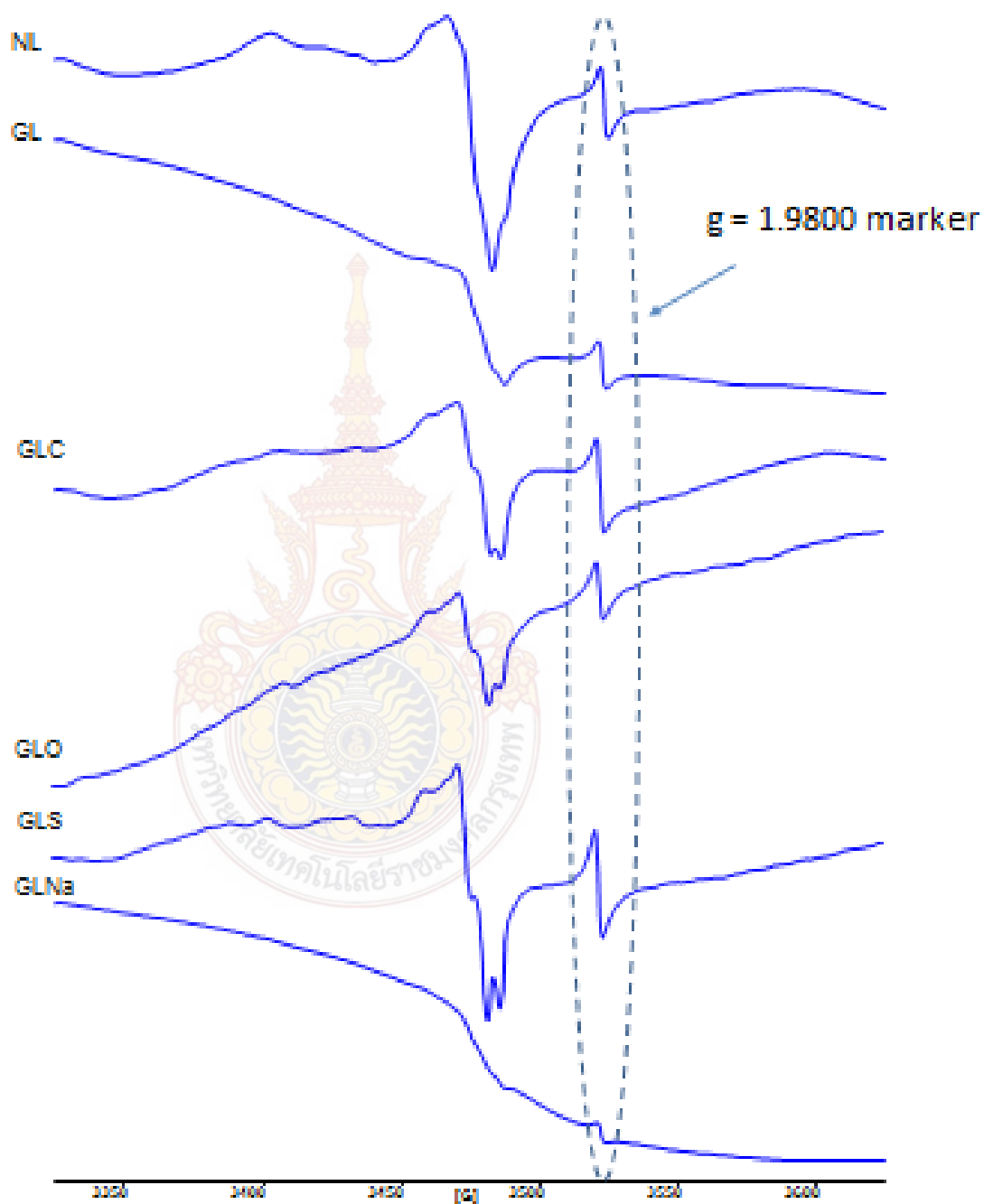
ภาพที่ 4.32 EPR spectra อนุพันธ์ลำดับที่ 2 ของแร่เคโอลิไนต์แหล่งระนอง แสดงสัญญาณ free radical center



ภาพที่ 4.33 EPR spectra ของแร่โคลีไนต์แหล่งลำปาง

- NL แร่โคลีไนต์จากแหล่งลำปาง
- GL แร่โคลีไนต์จากแหล่งลำปางที่ผ่านการบด
- GLC แร่โคลีไนต์จากแหล่งลำปางที่ผ่านการบดและทำปฏิกิริยากับกรดซิดริก
- GLO แร่โคลีไนต์จากแหล่งลำปางที่ผ่านการบดและทำปฏิกิริยากับกรดออกซาลิก
- GLS แร่โคลีไนต์จากแหล่งลำปางที่ผ่านการบดและทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟริก และ
- GLNa แร่โคลีไนต์จากแหล่งลำปางที่ผ่านการบดทำและปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์

Lampang kaolin samples – free radical region



ภาพที่ 4.33 EPR spectra ของแร่โคลินต์แหล่งลำปางแสดงสัญญาณ free radical center

4.10 ผลการศึกษาการดูดซับกรดไขมันอิสระของแร่เคโอลิไนต์ที่ปรับปรุงคุณภาพ

แร่เคโอลิไนต์ทั้งแหล่งระนองและแหล่งลำปางที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพ ด้วยวิธีทางกายภาพและวิธีทางเคมีแล้ว จะนำมาศึกษาประสิทธิภาพการลดปริมาณกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชที่ใช้ทอดแล้ว ในอัตราส่วนร้อยละ 15 ผลการศึกษาแสดงในตาราง 4.3 และ 4.4

ตารางที่ 4.3 ผลการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชที่ใช้ทอดแล้วด้วยแร่เคโอลิไนต์ระนองที่ปรับปรุงคุณภาพ

ตัวอย่าง	ร้อยละการลดลงของกรดไขมันอิสระ
กรดซิตริก	
0.5 M	70.05
1.0 M	71.02
1.5 M	70.48
กรดออกซาลิก	
0.5 M	73.09
1.0 M	75.65
1.5 M	73.89
กรดซัลฟิวริก	
0.5 M	50.64
1.0 M	52.38
1.5 M	51.89
โซเดียมไฮดรอกไซด์	
0.5 M	70.48
1.0 M	71.65
1.5 M	70.60

ตารางที่ 4.4 ผลการลดกรดไขมันอิสระในน้ำมันพืชที่ใช้ทอดแล้วด้วยแร่เคโอลิไนต์ลำปางที่ปรับปรุงคุณภาพ

ตัวอย่าง	ร้อยละการลดลงของกรดไขมันอิสระ
กรดซิตริก	
0.5 M	70.20
1.0 M	70.95
1.5 M	70.85
กรดออกซาลิก	
0.5 M	71.33
1.0 M	72.03
1.5 M	70.90
กรดซัลฟิวริก	
0.5 M	50.42
1.0 M	52.28
1.5 M	51.80
โซเดียมไฮดรอกไซด์	
0.5 M	70.44
1.0 M	71.15
1.5 M	70.52

จากตาราง 4.3 และ 4.4 ประสิทธิภาพการกำจัดกรดไขมันอิสระของแร่เคโอลิไนต์ที่ปรับปรุงคุณภาพด้วยกรดซิตริก กรดออกซาลิก กรดซัลฟิวริก และโซเดียมไฮดรอกไซด์ ที่ความเข้มข้นต่างๆคือ ที่ 0.5 M 1.0 M และ 1.50 M จะพบว่าแร่เคโอลิไนต์จากแหล่งระนองที่ปรับปรุงคุณภาพด้วยกรดออกซาลิกมีประสิทธิภาพดีที่สุด สามารถลดค่ากรดไขมันอิสระได้ร้อยละ 72.65 ที่ความเข้มข้น 1.0 M ในอัตราส่วนร้อยละ 15 ส่วนแร่เคโอลิไนต์จากแหล่งลำปางที่ปรับปรุงคุณภาพด้วยกรดออกซาลิกมีประสิทธิภาพรองลงมา สามารถลดค่ากรดไขมันอิสระได้ร้อยละ 75.65 ที่ความเข้มข้น 1.0 M ในอัตราส่วนร้อยละ 15

เมื่อศึกษาคุณลักษณะของแร่เคโอลิไนต์ที่ปรับปรุงคุณภาพแล้วจะพบว่าแร่เคโอลิไนต์จากแหล่งระนองที่ปรับปรุงคุณภาพด้วยกรดออกซาลิกจะมี specific surface area (BET analysis) สูงสุด ซึ่งเป็นมีคุณลักษณะที่เหมาะสมที่จะใช้เป็นตัวดูดซับ นอกจากนี้เมื่อศึกษาคุณลักษณะของแร่เคโอลิไนต์ที่ปรับปรุงคุณภาพด้วยกรดออกซาลิกด้วยเทคนิค SEM จะพบว่ามีลักษณะเป็นรูพรุน ซึ่งรูพรุนเกิดจากการบด และการชะด้วยกรดออกซาลิก และขนาดของรูพรุนเฉลี่ยอยู่ที่ 7.94 nm ซึ่งคาดว่าจะจะเป็นขนาดที่เหมาะสมต่อการดูดซับกรดไขมันอิสระ

จากการศึกษาด้วยเทคนิค XRD และ EPR จะทำให้ทราบว่า ผลจากการบดและการทำปฏิกิริยากับกรด จะทำให้โครงสร้างของแร่เคโอลิไนต์เปลี่ยนแปลง และทำให้มีคุณสมบัติเป็นตัวดูดซับที่ดี นอกจากนี้ผลจากการศึกษาด้วยเทคนิค EPR จะทำให้ทราบว่า โครงสร้างของแร่ถูกชะด้วยกรดออกซาลิกถูกทำลายมากที่สุด ส่วนกรดซิตริกและโซเดียมไฮดรอกไซด์ไม่เกิดเปลี่ยนแปลงมากนัก

4.11 ผลการวิเคราะห์ค่าเปอร์ออกไซด์ (Peroxide value) ของน้ำมันที่ใช้แล้วหลังกำจัด กรดไขมันอิสระ และสารปนเปื้อนต่างๆในน้ำมัน

ทำการวิเคราะห์ค่าเปอร์ออกไซด์ของน้ำมันที่ผ่านการกำจัดกรดไขมันอิสระและสารปนเปื้อนต่างๆในน้ำมันด้วยแร่เคโอลิไนต์แหล่งระนองที่ปรับปรุงคุณภาพด้วยกรดออกซาลิก 1.0 M ด้วยวิธีไทเตรต ผลการวิเคราะห์แสดงในตาราง 4.5

ตารางที่ 4.5 Peroxide value (PV) น้ำมันพืชตัวอย่าง

ตัวอย่างน้ำมัน	Peroxide value(meq/kg)
น้ำมันปาล์มก่อนทอด	10.0
น้ำมันปาล์มหลังทอด	30.0
น้ำมันปาล์มหลังทอดหลังจาก ผ่านการกำจัดสารปนเปื้อน	22.0

จากตาราง 4.4 ค่า PV ของน้ำมันก่อนทอดมีค่าที่ 10.00 meq/kg และเมื่อน้ำมันผ่านการทอดแล้วจะมีค่า PV สูงขึ้นมาก เป็น 30.0 meq/kg เมื่อนำน้ำมันมากำจัดกรดไขมันอิสระ และสารปนเปื้อนด้วยแร่เคโอลิไนต์แหล่งระนองที่ปรับปรุงคุณภาพด้วยกรดออกซาลิก 1.0 M พบว่า ค่าเปอร์ออกไซด์ของน้ำมันลดลงเป็น 22.0 meq/kg คิดเป็น ร้อยละ 26.67

4.12 ผลการวิเคราะห์ค่าความหนืดจลน์ของน้ำมันที่ใช้แล้วหลังการกำจัด กรดไขมันอิสระ และ สารปนเปื้อนต่างๆในน้ำมัน

ทำการวัดค่าความหนืดจลน์ โดยใช้ viscosimeter ชนิด Cannon-Fenske Routine size 200 (ค่าคงที่ 0.1) น้ำมันก่อนใช้ น้ำมันหลังการทอด และน้ำมันหลังจากกำจัดสารปนเปื้อนด้วยแร่ เคโอไลน์ด่างแหล่งระนองที่ปรับปรุงคุณภาพด้วยกรดออกซาลิก 1.0 M ผลการวิเคราะห์แสดงดังตาราง 4.6

ตารางที่ 4.6 ค่าความหนืดจลน์ของน้ำมันพืชตัวอย่าง

ตัวอย่างน้ำมัน	ค่าความหนืดที่ 40 องศาเซนเซียส (เซนติสโตก)
น้ำมันปาล์มก่อนทอด	45.5
น้ำมันปาล์มหลังทอด	73.1
น้ำมันปาล์มหลังทอดหลังจาก ผ่านการกำจัดสารปนเปื้อน	48.4

จากตาราง 4.6 ค่าความหนืดของน้ำมันที่ผ่านการทอดแล้ว 20 ชั่วโมง จะมีค่าความหนืดสูงขึ้นมาก เนื่องจากเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันของน้ำมันที่อุณหภูมิสูง ได้สารพวก non-volatile ที่อยู่ในรูปพอลิเมอร์ เมื่อนำน้ำมันที่ผ่านการทอดแล้วมา treated ด้วยแร่เคโอไลน์ด่างแหล่งระนองที่ปรับปรุงคุณภาพด้วยกรดออกซาลิก 1.0 M จะพบว่าสามารถลดค่าความหนืดได้ ซึ่งแสดงว่าสารปนเปื้อน กลุ่มพอลิเมอร์ได้ถูกกำจัดออกไปบางส่วน

บทที่ 5

สรุปผลการวิจัย

5.1 สรุปผล

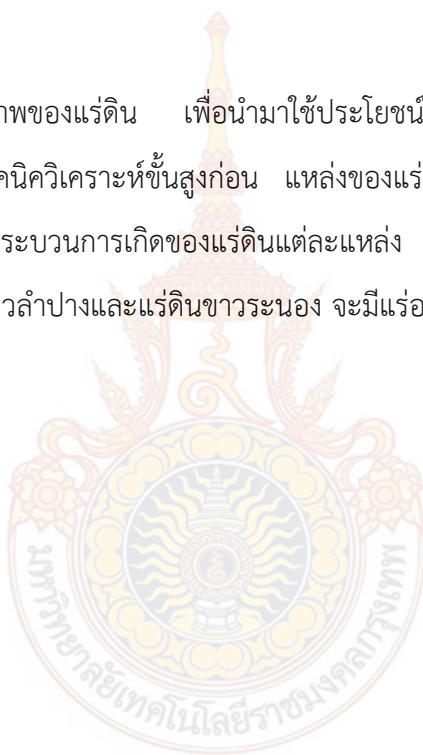
งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาการพัฒนาแร่เคโอลิไนต์ไทย เพื่อใช้กำจัดสารปนเปื้อนในน้ำมันปาล์มที่ผ่านการทอดแล้ว 20 ชั่วโมงให้มีคุณภาพดีขึ้นซึ่ง ได้แก่กรดไขมันอิสระ สารประกอบเพอรอกไซด์ รวมทั้งโพลิเมอร์ที่ยังคงตกค้างอยู่ในน้ำมันหลังทอดอันเกิดจากปฏิกิริยา พอลิเมอร์ไรเซชัน แร่เคโอลิไนต์ที่ศึกษาในครั้งนี้เป็นแหล่งแร่ระนองและแหล่งแร่ลำปาง ซึ่งทั้งสองแหล่งมีวัตถุดิบกำเนิดของแร่ และวิธีการกำเนิดที่แตกต่างกัน จากการศึกษาด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ขั้นสูงเช่น XRD จะทำให้ทราบองค์ประกอบหลักของแร่เคโอลิไนต์แต่ละแหล่ง ซึ่งจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ทำให้ทราบว่าแหล่งแร่ระนอง มีแร่องค์ประกอบหลัก สองชนิดคือเคโอลิไนต์และฮอยลอยไซด์ แต่แหล่งแร่ลำปางจะมีแร่องค์ประกอบหลักเพียงชนิดเดียวคือแร่เคโอลิไนต์ จากการศึกษาด้วยเทคนิค SEM จะทำให้เห็นรูปร่างลักษณะของแร่ทั้งสองแหล่ง ซึ่งผลการศึกษาจะสอดคล้องกัน กับเทคนิค XRD จากการศึกษาด้วยเทคนิค BET ทำให้ทราบว่า แร่ทั้งสองแหล่งมี specific surface area ไม่สูงจึง ไม่เหมาะสำหรับการนำมาใช้เป็นตัวดูดซับ และจากการศึกษาด้วย เทคนิค EPR จะทำให้ทราบว่า แร่ทั้งสองแหล่งมี เหล็กออกไซด์เป็นแร่มลทิน และแร่จากแหล่งระนองจะมีความเป็นระเบียบของโครงสร้างมากกว่าแหล่งลำปาง

เมื่อนำแร่เคโอลิไนต์ทั้งสองแหล่งมาปรับปรุงคุณภาพโดยการบด จะพบว่า แร่ที่ได้หลังการบดมีความละเอียดและมีสีเข้มขึ้น และเมื่อศึกษาด้วยเทคนิคการวิเคราะห์ขั้นสูงทั้งหลายจะพบว่า โครงสร้างของแร่เปลี่ยนแปลงไป แต่องค์ประกอบทางเคมีของแร่ไม่เปลี่ยน เมื่อนำมาทำปฏิกิริยากับกรดซิตริก ออกซาลิก ซัลฟิวริก และโซเดียมไฮดรอกไซด์ จะพบว่าจะได้แร่เคโอลิไนต์ที่มีคุณสมบัติเป็นตัวดูดซับที่ดี ที่สามารถลดปริมาณกรดไขมันอิสระ ลดค่าเพอรอกไซด์ และลดค่าความหนืดได้ โดยที่เมื่อนำแร่เคโอลิไนต์จากแหล่งระนองมาทำปฏิกิริยากับกรดออกซาลิกที่ความเข้มข้น 1.0 M จะทำให้ได้วัสดุดูดซับที่สามารถลดค่ากรดไขมันอิสระได้ร้อยละ 75.65 และสามารถลดค่าเพอรอกไซด์ได้ร้อยละ 26.67 นอกจากนี้ น้ำมันหลังการปรับปรุงคุณภาพแล้วจะมีค่าความหนืดเหลือ 48.4 เซนติสโตก หรือลดลง ร้อยละ 33.79

การพัฒนาแร่เคโอลิไนต์เพื่อกำจัดสารปนเปื้อนในน้ำมันปาล์มที่ผ่านการทอดเป็นเวลา 20 ชั่วโมง ครั้งนี้เป็นอีกทางเลือกหนึ่งของการปรับปรุงคุณภาพน้ำมันใช้แล้วที่มีค่ากรดไขมันอิสระ มีค่าเพอร์ออกไซด์ และมีสารปนเปื้อนที่อยู่ในเกณฑ์ที่สูง ให้สามารถมีคุณภาพที่ดีขึ้น ที่สามารถนำน้ำมันที่ปรับปรุงคุณภาพ ไปใช้ประโยชน์ในด้านอื่นได้ต่อไป โดยที่วัตถุดิบคือแร่เคโอลิไนต์เป็นแหล่งแร่ที่มีปริมาณสำรองในประเทศ สูง สามารถนำมาพัฒนาเป็นวัตถุดิบได้โดยไม่ต้องนำเข้าจากต่างประเทศ และนอกจากนั้นยังเป็นการลด การเสียเปรียบดุลการค้าของประเทศได้อีกวิธีหนึ่ง

5.2 ข้อเสนอแนะ

การปรับปรุงคุณภาพของแร่ดิน เพื่อนำมาใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ ควรจะต้องนำมาศึกษา คุณสมบัติทางเคมีด้วยเทคนิควิเคราะห์ขั้นสูงก่อน แหล่งของแร่แต่ละแห่ง มีคุณสมบัติทางเคมีความ แตกต่างกันได้ เนื่องจากกระบวนการเกิดของแร่ดินแต่ละแหล่ง แตกต่างกันจะส่งผลให้สมบัติของแร่ดิน แตกต่างกันได้ เช่นแร่ดินขาวลำปางและแร่ดินขาวระนอง จะมีแร่องค์ประกอบแตกต่างกัน



บรรณานุกรม

เกศินี เหมวิเชียร. 2537. รายงานการใช้ดินเบนทอไนต์ฟอกสีน้ำมันพืช. ภาควิชาเคมี, คณะวิทยาศาสตร์, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, กรุงเทพฯ 20 น.

มาฆบดี รวยทรัพย์. 2543. การปรับปรุงเบนทอไนต์ด้วยกรด เพื่อการฟอกสีน้ำมันถั่วเหลือง. วิทยานิพนธ์ปริญญาโท, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์.

ลัดดา มีสุข จรัสศรี สำราญ พรสวาท วัฒนกุล และประมวณพงษ์ สินธุเสน. 2543. การทดสอบเบื้องต้นของการใช้เบนทอไนต์และเพอร์ไลต์กำจัดสีและความขุ่นในน้ำผลไม้, น.569. ในบทความวิชาการประชุมวิชาการวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทยครั้งที่ 26. สมาคมวิทยาศาสตร์แห่งประเทศไทยในพระบรมราชูปถัมภ์, คณะวิทยาศาสตร์, จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย. กรุงเทพฯ.

สุเมธา ปุณกบุตร. 2538. รายงานการใช้ดินเบนทอไนต์ฟอกสีน้ำมันถั่วเหลือง. ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์, มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, กรุงเทพฯ 20 น.

Banga, S., and Varshney, P.K., 2010 Effect of impurities on performance of biodiesel: A review, Journal of Scientific & Industrial Research. Vol. 69. pp. 575-579

Boki, K., Wada, T., Ohno, S. 1991 Effects of filtration through activated carbons on peroxide, thiobarbituric acid and carbonyl values of autoxidized soybean oil, Journal of the American Oil Chemists Society, Vol. 68, (8), pp. 561-565.

Bordin, K., Kuunitake, M.T., Acracava, K.K., and Trindade, C.S.F., 2013 Changes in food caused by deep fat frying-A review, Archivos Latinoamericanos de Nutricion. Vol. 63, pp.5-13

Evuen, U.F., Apiamu. A., and Ugbeni, O.C., 2013 **Toxicological Potentials of Repeated Frying on Antioxidant Status of Vegetable Oils**, International Journal of Engineering Research & Technology. Vol. 2, pp.1-6

Guangrui, L., and Guanyi, C., 2012 **Study on the Decolorization Waste Cooking Oil**, Advanced Material Research. Vol.347-353, pp. 3781-3787.

Gonzalez-Pradaz, E., Villafranca-Sanchez, M. and Gallego-Campo, A. 1993. **Influence of the physical-chemistry properties of an acid-activated bentonite in the bleaching of olive oil**, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, Vol. 57, pp. 213-216.

Kheok, S.C. and Lim, E.E., 1982 **Mechanism of palm oil bleaching by montmorillonite clay activated at various acid concentrations**, Journal of American Oil Chemists' Society, Vol.59, pp. 129-131.

Khoo, L.E., Morsingh, F., and Liew, K.Y. 1979 **The Adsorption of β -Carotene by bleaching earths**, Journal of American Oil Chemists' Society, Vol.56, pp. 672-675.

Jovanović, N., Janačković, J., 1991 **Pore structure and adsorption properties of an acid-activated bentonite**, Applied Clay Science, Vol. 6, (1), pp. 59-68.

Mako E., Senkar Z., Kristof J., and Vagvdlgyi V., 2006 **Surface Modification of Mechanochemically Activated Kaolinites by Selective Leaching**, Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 294, pp. 362-370.

Meenakshi S., Sundaram C.S., and Sukumar R., 2008 **Enhanced Fluoride Sorption by Mechanochemically Activated Kaolinites**, Journal of Hazardous Materials, Vol. 153, pp.164-172.

Meesuk,L., Worasith,N., 2006 **The use of bentonite to remove dark colour in repeatedly used palm oil**, Journal of Environmental Science and Health Part A.Vol.41(6), pp.1189-1200.

Morgan, D.A. Shaw, D.B. Sidebottom, M.J. Soon, T.C. Taylor, R.S. 1985 **The function of bleaching earths in the processing of palm, palm kernel and coconut oils**, Journal of American Oil Chemists' Society, Vol.62, pp. 292-298.

O'Day, P., Parks, G. A., and Brown, G. E., Jr., 1994 **Molecular structure and binding sites of cobalt(II) surface complexes on kaolinite from X-ray absorption spectroscopy**, Clays and Clay Minerals, Vol. 42, pp. 337-355.

Srasra,E., Bergaya,F., Van Damme, H., Ariguib, N.K.,1989 **Surface properties of an activated bentonite -Decolorisation of rape-seed oils**, Applied Clay Science Volume 4, Issues 5–6, December 1989, Pages 411-421.

Suraj, G., Iyer,C.S.P., Lalithambika, M. 1998 **Adsorption of cadmium and copper by modified kaolinites**, Applied Clay Science , Vol. 13(4), pp. 293-306.

Temuujin J., Okada K., MacKenzie K.J.D. and Jadambaa Ts., 2001 **Characterization of Porous Silica Prepared from Mechanically Amorphized Kaolinite by Selective Leaching**, Power Technology, Vol. 121, pp. 259-262.

Tianfeng, C., Huipeng, L., Hua, Z., and Kejian, L. 2013 **Purification of Crude Glycerol**

from Waste Cooking oil Based Biodiesel Production by Orthogonal Test Method, China Petroleum Processing and petrochemical Technology. Vol. 15, pp. 48-53.

Vankar, P.S. and Sahu R.S., **2011 Regeneration of used soybean frying oils with Rampad Adsorbent**, Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry. Vol.10, pp. 2065-2074.

Waldmann, C., Eggers,R., 1991 **De-oiling contaminated bleaching clay by high-pressure extraction**, Journal of the American Oil Chemists Society Vol. 68, (12) pp. 922–930

Wannahaei, R. and Nordin, M.F.M., 2012 **The Recovery of Used Palm Cooking Oil Using Bagasse as Adsorbent**, American Journal of Engineering and Applied Science. Vol. 5, pp. 59-62.

Worasith,N., Goodman, B.G., Jeyashoke,N., and Thiravetyan,P., 2011 **Decolorization of Rice Bran Oil using Modified Kaolin**, Journal of American Oil Chemists' Society,Vol.88,pp. 2005-2014.