

การสังเคราะห์ซีโอไลต์จากแร่

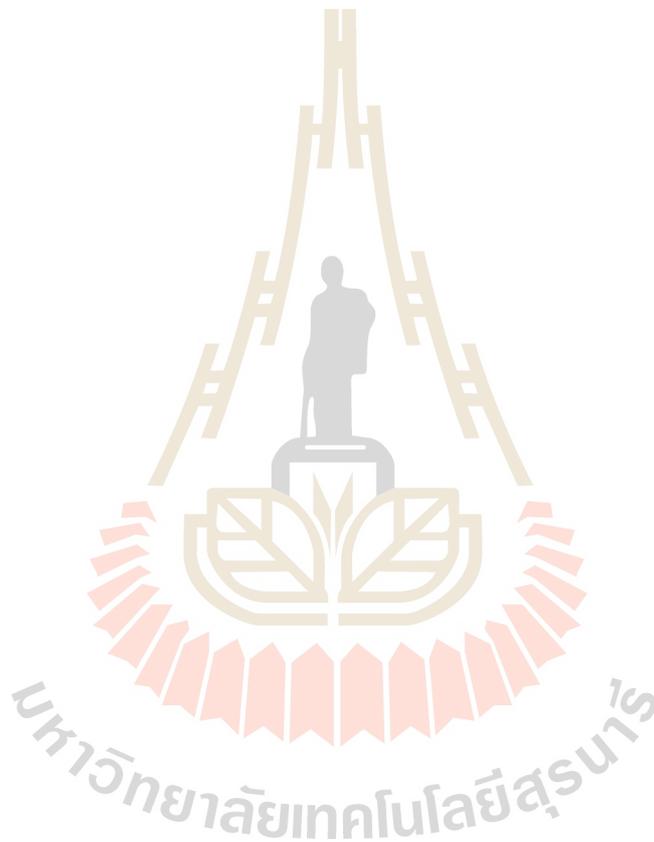
ดินขาว ไคอะตอไมต์ และเพอร์ไลต์



คำนำ

ผลงานครบรอบ 1 ปี (พ.ศ. 2545) ตามที่ข้าพเจ้าได้เสนอไว้เป็นรายงานการวิจัยการสังเคราะห์ซีโอไลท์จากแร่ ดินขาว ไคอะตอไมต์ และเฟอร์ไรต์ ผลงานวิจัยในฉบับนี้ได้จากการรวบรวมงานวิจัยของข้าพเจ้าและผลงานวิจัยบางส่วนจากงานวิทยานิพนธ์ของนักศึกษาที่อยู่ในความดูแลของข้าพเจ้า รายงานฉบับนี้เน้นเฉพาะการสังเคราะห์ซีโอไลท์เท่านั้น

กุลวดี รัมย์วัฒนานนท์
กุมภาพันธ์ 2546



สารบัญ

	หน้า
บทที่ 1	1
1.1 บทนำ	1
1.2 ซีโอดีไลท์	1
1.3 ซีโอดีไลท์เอ	6
1.4 ซีโอดีไลท์ X	8
1.5 ดินขาว	10
1.6 ไคอะตอไมต์	10
บทที่ 2	13
2.1 การสังเคราะห์ซีโอดีไลท์เอดจากดินขาว	13
2.1.1 การสังเคราะห์ซีโอดีไลท์เอ	13
การทดลอง	13
ผลการทดลอง	14
2.1.2 การสังเคราะห์ซีโอดีไลท์ X	39
การทดลอง	39
ผลการทดลอง	39
2.2 การสังเคราะห์ซีโอดีไลท์จากไคอะตอไมต์	51
การทดลอง	51
ผลการทดลอง	51
2.3 การสังเคราะห์ซีโอดีไลท์จากเพอร์ไลต์	55
การทดลอง	55
ผลการทดลอง	55
สรุปผลการทดลอง	61
บรรณานุกรม	62

บทที่ 1

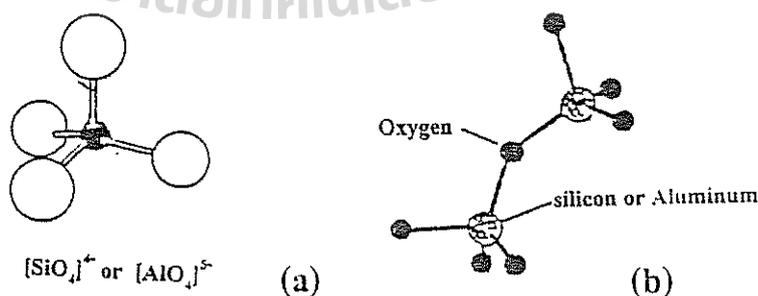
1.1 บทนำ

เป็นที่ทราบกันดีว่าซีโอไลต์เป็นสารที่นำมาใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมต่าง ๆ อย่างกว้างขวาง ดังนั้นการศึกษาการสังเคราะห์ซีโอไลต์จึงมีความสำคัญ ในการศึกษาครั้งนี้เน้นการสังเคราะห์ซีโอไลต์ จากแร่ที่มีราคาถูกที่มีอยู่ปริมาณมากในประเทศไทยเพื่อใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ ได้แก่ แร่ดินขาว แร่เพอร์ไลต์ และไดอะตอมไมต์ โดยการหาเงื่อนไขการสังเคราะห์ที่เหมาะสมเพื่อจะได้ ปริมาณผลึกซีโอไลต์แบบต่าง ๆ มากที่สุด

1.2 ซีโอไลต์

ซีโอไลต์เป็นสารประกอบอนินทรีย์ มีทั้งเกิดขึ้นเองโดยธรรมชาติและสังเคราะห์ขึ้น ซีโอไลต์ ถูกนำมา ใช้ในอุตสาหกรรมต่าง ๆ มากมาย เช่น อุตสาหกรรมปิโตรเคมี อุตสาหกรรมด้านการเกษตร อุตสาหกรรมแยกแก๊ส อุตสาหกรรมผงซักฟอก และอุตสาหกรรมทำแห้ง (1 – 4)

ซีโอไลต์ เป็นผลึกไฮดรอสอลูมิโนซิลิเกต (crystalline hydrous aluminosilicate) ของโลหะอัลคาไลน์ และโลหะอัลคาไลน์เอิร์ท ได้แก่ โซเดียม โพแทสเซียม แมกนีเซียม แคลเซียม แบเรียม และ สตรอนเทียม เป็นต้น ลักษณะโครงสร้างของซีโอไลต์ประกอบด้วย โมเลกุลที่มีรูปทรงเป็นเตตระฮีดรัล ของ $[\text{SiO}_4]^{4-}$ และ $[\text{AlO}_4]^{5-}$ (ดังรูป (1)) จำนวนมาก โดยแต่ละหน่วยของเตตระฮีดรัลเชื่อมต่อกันด้วย อะตอมของออกซิเจนเป็น primary unit (ดังรูป (1a) และ (1b) เมื่อ primary unit เชื่อมต่อกันเป็น framework ได้เป็น secondary building unit ในรูปแบบต่าง ๆ กัน (รูป 2a) และ framework แบบ polyhedral (รูป 2b) เมื่อเกิดการรวมกันของ polyhedral ในลักษณะต่าง ๆ จนได้เป็นโครงสร้างสามมิติที่มีรูปทรงที่แน่นอนในหลายรูปแบบแตกต่างกัน เช่น ซีโอไลต์ A ซีโอไลต์ X และ Y และได้ sodalite ดังรูป (2c) เป็นต้น



รูป (1) แสดงโครงสร้างเตตระฮีดรัลของ $[\text{SiO}_4]^{4-}$ และ $[\text{AlO}_4]^{5-}$ ดังรูป (a) และการเชื่อมต่อกันแต่ละหน่วยของเตตระฮีดรัล โดยเชื่อมต่อกันด้วยอะตอมออกซิเจนดังรูป (b)

สูตรทั่วไปของอะลูมิโนซิลิเกตซีโอไลท์ คือ $M_{x/m}[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]_n H_2O$

$M_{x/m}$: โลหะแอลคาไลต์ หรือ โลหะแอลคาไลต์เอิร์ทอออน เช่น Na^+ K^+ Ca^{2+} Mg^{2+}

$M_{x/m}$: เป็นส่วนที่เรียกว่า non-framework cation สามารถแลกเปลี่ยนแคทอออนอื่น ๆ ในสารละลาย

m : เวเลนซ์ของแคทอออน M

$(AlO_2)_x$ และ $(SiO_2)_y$: เป็นองค์ประกอบของโครงสร้างซีโอไลท์ (framework component)

y/x : จำนวนตัวเลขมีค่าตั้งแต่ 1 – 5

nH_2O : n คือ โมเลกุลของน้ำที่ถูกดูดซับอยู่ในซีโอไลท์

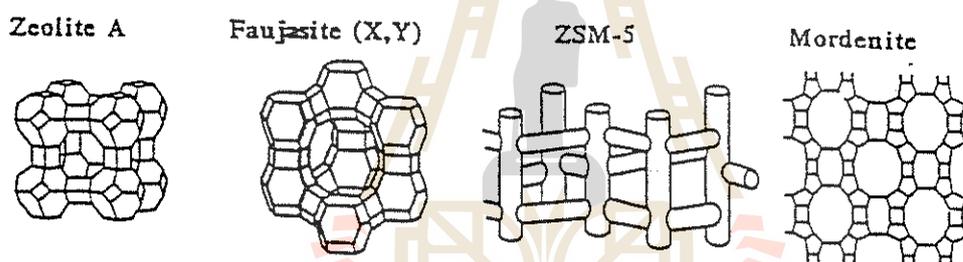
โครงสร้างซีโอไลท์ประกอบด้วย channels และ interconnected voids จำนวนมาก ซึ่งมีโมเลกุลของน้ำและแคทอออนอยู่ในช่องว่างนั้น แคทอออนที่อยู่ในซีโอไลท์สามารถแลกเปลี่ยนกับแคทอออนอื่นในสารละลายได้ นั่นคือมีสมบัติเป็น ion exchanger สมบัติดังกล่าวนำไปใช้ในกระบวนการทำน้ำกระด้าง (hard water) ให้กลายเป็นน้ำอ่อน (soft water) โดยการแลกเปลี่ยน Ca^{2+} ที่อยู่ในน้ำกระด้างกับ Na^+ ที่อยู่ในซีโอไลท์ และใช้ในการบำบัดน้ำเสีย โดยการแลกเปลี่ยนกับโลหะหนักอื่น ๆ เช่น ตะกั่ว ปรอท แคดเมียม ซีเวอร์ อีออน เป็นต้น (3, 5)

น้ำที่อยู่ในซีโอไลท์ เมื่อได้รับความร้อนจะระเหยออกไป โดยไม่ทำให้โครงสร้างของซีโอไลท์เปลี่ยนแปลง หลังจากกำจัดน้ำ (dehydrate) ซีโอไลท์สามารถดูดซับน้ำไว้ในช่องว่างได้เหมือนเดิม ด้วยเหตุนี้ซีโอไลท์จึงใช้เป็นสารดูดซับความชื้นด้วย เนื่องจากซีโอไลท์มีโครงสร้างเป็นผลึก ดังนั้นโครงสร้างจึงประกอบด้วยช่องว่างหรือรูพรุน (porous) ที่มีขนาดสม่ำเสมอและเป็นระเบียบจำนวนมาก จึงทำให้ซีโอไลท์มีสมบัติเป็นตะแกรงร่อนโมเลกุล (molecular sieve) ซึ่งแตกต่างจากสารดูดซับตัวอื่นที่มีขนาดรูพรุนไม่สม่ำเสมอ เช่น ถ่านกัมมันต์ ซิลิกาเจล อะลูมินา เป็นต้น จากสมบัติที่เป็น molecular sieve และสารดูดซับของซีโอไลท์ จึงถูกนำมาใช้ในการแยกและทำให้บริสุทธิ์ในอุตสาหกรรมทางเคมีและใน อุตสาหกรรมแยกแก๊ส ความสามารถในการดูดซับของซีโอไลท์ขึ้นอยู่กับ โครงสร้างของซีโอไลท์ และขนาดของโมเลกุลที่ถูกดูดซับ นอกจากนี้ ซีโอไลท์ถูกนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมด้านต่าง ๆ เช่น ใช้เป็น cracking catalyst และ dewaxing catalyst เป็นต้น ปัจจุบันได้มีการศึกษาการนำซีโอไลท์ไปใช้เป็นตัวดูดซับและถ่ายเทความร้อน (heat exchange adsorbent) อีกด้วย ดังนั้นในการนำซีโอไลท์ไปใช้งานในสารต่าง ๆ จึงต้องเลือกซีโอไลท์ให้เหมาะสมกับงานที่นำไปใช้

ไลต์จะสัมพันธ์กับสมบัติต่าง ๆ ดังนี้ ขนาดของช่องว่างหรือรูพรุน สมบัติทางกายภาพต่าง ๆ สมบัติการแลกเปลี่ยนแคตไอออน สมบัติการดูดซับ สมบัติการเป็นสารเร่งปฏิกิริยา (catalytic properties) และความเสถียรของโครงสร้าง (1, 2)

ซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นเองโดยธรรมชาติด้วยกระบวนการ hydrothermal ของสารละลายได้ผิวโลกที่มีองค์ประกอบของอะลูมินา และซิลิกาในสภาวะที่เป็นเบสอย่างแรง ภายใต้อุณหภูมิและความดันค่อนข้างสูงเป็นเวลานาน ก่อตัวเป็น โครงสร้างซีโอไลต์

ซีโอไลต์สังเคราะห์เตรียมขึ้นจากปฏิกิริยาเคมีด้วยกระบวนการที่เลียนแบบธรรมชาติ ควบคุมสภาวะต่าง ๆ เพื่อให้เกิดผลึกจำนวนมากขึ้นอย่างสม่ำเสมอ จะได้ซีโอไลต์ที่มีสมบัติเฉพาะในการใช้งาน เช่น zeolite A zeolite X และ Y zeolite ZSM-5 ดังรูป (4) เป็นต้น



รูป (4) แสดง framework และ topology ของซีโอไลต์ที่สำคัญในอุตสาหกรรม

ในกระบวนการสังเคราะห์ซีโอไลต์ มีปัจจัยมากมายที่ต้องพิจารณาดังต่อไปนี้ (3)

ปัจจัยที่มีผลต่อการสังเคราะห์ซีโอไลต์ ได้แก่

1) องค์ประกอบของสารตั้งต้นในปฏิกิริยา

- อัตราส่วนระหว่างซิลิกา และอะลูมินา และแหล่งของสารทั้งสอง
- ความเข้มข้นของด่าง และชนิดของแคตไอออน เป็น inorganic cation หรือ organic cation
- ความเข้มข้นของน้ำ

2) อุณหภูมิ

การสังเคราะห์ซีโอไลต์ ส่วนมากกระทำที่อุณหภูมิก่อนข้างสูง ถ้าที่อุณหภูมิสูงกว่า 350°C ในระบบ hydrothermal จะไม่ค่อยเกิดซีโอไลต์ มีเพียงบางชนิดเท่านั้นที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิสูงกว่า 350°C เช่น analcime สังเคราะห์ที่ 366°C clinoptilolite ที่ 370°C ferrierite ที่ 375°C และ mordenite ที่ 430°C การที่จะทำให้ซีโอไลต์เกิดผลึกได้ดี โดยทั่วไปจะกระทำที่อุณหภูมิต่ำคือประมาณ 100 °C เช่น ซีโอไลต์ A X และ Y เป็นต้น

3) เวลาในการเกิดผลึก

กรณีซีโอไลต์ A อาจใช้เวลาหลายชั่วโมงในการเกิดผลึก หรือในการเกิดผลึกซีโอไลต์เบตา อาจใช้เวลาหลายอาทิตย์ เวลาเป็นปัจจัยสำคัญมากในการเกิดผลึก โดยเฉพาะในระบบที่วัฏภาคหนึ่งไม่เสถียรเท่ากับอีกวัฏภาคหนึ่ง เช่น ภายใต้อุณหภูมิที่เกิดผลึกซีโอไลต์ X พบว่า เมื่อเกิดผลึกซีโอไลต์ X เรียบร้อยแล้ว ถ้าปล่อยให้ผลึกที่ได้ทิ้งไว้ในของเหลวต่อไป ผลึกที่ได้จะเปลี่ยนไปเป็น hydroxysodalite ซึ่งเป็นสารที่ไม่ต้องการเกิดขึ้น

4) ปัจจัยอื่น ๆ ที่มีผลต่อการสังเคราะห์ เช่น การคน การเรียงลำดับก่อนหลังในการผสมสารตั้งต้นในปฏิกิริยาสังเคราะห์ เป็นต้น

ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ การเลือกตัวแปรต่าง ๆ จะมีอิทธิพลต่อการเกิดซีโอไลต์ดังแสดงในตารางข้างล่าง

อิทธิพลจากการเลือกตัวแปรมีผลต่อการเกิดผลึกซีโอไลต์

อัตราส่วนขององค์ประกอบในสารผสมในปฏิกิริยา	อิทธิพลเบื้องต้น
$\text{SiO}_2 / \text{Al}_2\text{O}_3$	Framework composition
$\text{H}_2\text{O} / \text{SiO}_2$	Rate, crystallization mechanism
$\text{OH}^- / \text{SiO}_2$	Silicate molecular weight, OH^- concentration
Inorganic cation(s) / SiO_2	Structure, cation distribution
Organic additives / SiO_2	Structure, framework aluminum content

ตารางที่ 1 แสดงตัวอย่างชื่อซีโอไลต์ธรรมชาติที่ได้อ่านพบ

ชื่อซีโอไลต์	ปี ค.ศ. ที่ค้นพบ	สูตรทางเคมี
Analcime	1789	$\text{Na}_{16}[\text{AlO}_2]_{16}(\text{SiO}_2)_{32} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
Bikitaite	1957	$\text{Li}_2[\text{AlO}_2]_2(\text{SiO}_2)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Brewsterite	1822	$(\text{Sr}.\text{Ba}.\text{Ca})_2[\text{AlO}_2]_4(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Chabasite	1772	$\text{Ca}_2[\text{AlO}_2]_4(\text{SiO}_2)_8 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$
Clinoptilolite	1890	$\text{Na}_6[\text{AlO}_2]_6(\text{SiO}_2)_{30} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$

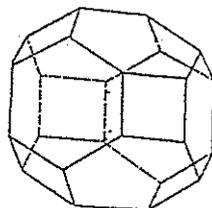
ตารางที่ 1 (ต่อ) แสดงตัวอย่างชื่อซีโอไลท์ธรรมชาติที่ได้ค้นพบ

ชื่อซีโอไลท์	ปี ค.ศ. ที่ค้นพบ	สูตรทางเคมี
Analcime	1789	$\text{Na}_{16}[\text{AlO}_2]_{16}(\text{SiO}_2)_{32} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
Bikitaite	1957	$\text{Li}_2[\text{AlO}_2]_2(\text{SiO}_2)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Brewsterite	1822	$(\text{Sr}.\text{Ba}.\text{Ca})_2[\text{AlO}_2]_4(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$
Chabasite	1772	$\text{Ca}_2[\text{AlO}_2]_4(\text{SiO}_2)_8 \cdot 13\text{H}_2\text{O}$
Clinoptilolite	1890	$\text{Na}_6[\text{AlO}_2]_6(\text{SiO}_2)_{30} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
Dachiardite	1905	$\text{Na}_5[\text{AlO}_2]_5(\text{SiO}_2)_{19} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Erionite	1890	$(\text{Ca}.\text{Mg}.\text{K}_2.\text{Na}_2)_{4.5}[\text{AlO}_2]_9(\text{SiO}_2)_{27} \cdot 27\text{H}_2\text{O}$
Faujasite	1842	$(\text{Na}_2.\text{K}_2.\text{Ca}.\text{Mg})_{295}[\text{AlO}_2]_{59}(\text{SiO}_2)_{133} \cdot 23\text{H}_2\text{O}$
Ferrierite	1981	$\text{Na}_{1.5}\text{Mg}_2[\text{AlO}_2]_{55}(\text{SiO}_2)_{30.5} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
Garronite	1962	-
Gismondine	1816	$\text{Ca}_4[\text{AlO}_2]_8(\text{SiO}_2)_{46} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
Gmelinite	1807	$\text{Na}_2[\text{AlO}_2]_8(\text{SiO}_2)_{16} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
Gonnardite	1896	$\text{Na}_4\text{Ca}_2[\text{AlO}_2]_8(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$
Harmotome	1775	$\text{Ba}_2[\text{AlO}_2]_4(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
Herschelite	1925	-
Heulandite	1801	-
Kehocite	1893	-
Laumontite	1785	$\text{Ca}_4[\text{AlO}_2]_8(\text{SiO}_2)_{46} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
Levynite	1825	$\text{Ca}_3[\text{AlO}_2]_6(\text{SiO}_2)_{12} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$
Mesolite	1813	$\text{Na}_{16}\text{Ca}_{16}[\text{AlO}_2]_{48}(\text{SiO}_2)_{72} \cdot 64\text{H}_2\text{O}$
Mordenite	1864	$\text{Na}_8[\text{AlO}_2]_8(\text{SiO}_2)_{40} \cdot 24\text{H}_2\text{O}$
Natrolite	1758	$\text{Na}_{16}[\text{AlO}_2]_{16}(\text{SiO}_2)_{24} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$
Offrelite	1890	$(\text{K}_2.\text{Ca})_{27}[\text{AlO}_2]_{5.4}(\text{SiO}_2)_{12.5} \cdot 14\text{H}_2\text{O}$

1.3 ซีโอไลท์ (zeolite-A)

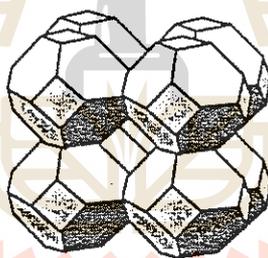
เมื่อพิจารณาโครงสร้างพื้นฐานโซดาไลท์ (sodalite) ซึ่งประกอบด้วยโครงสร้างของ SiO_4 และ AlO_4 รูปทรงสี่หน้า (tetrahedral) จำนวน 24 หน่วย ดังแสดงในรูปที่ (5) โดยที่อะตอม Si (หรือ Al) อยู่ที่จุดตัด ส่วนอะตอม O แทนด้วยเส้น ด้านตัดสี่เหลี่ยมจัตุรัสเป็นด้านตัดมุมของทรงแปดเหลี่ยม

(octahedron) เมื่อต่อ โซดาไลต์เข้าด้วยกันโดยใช้ด้านจัตุรัสจะได้ mineral sodalite ดังรูปที่ (6) ซึ่งเป็น โครงผลึกมีช่องเปิดภายในขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 0.66 nm



รูป (5) ทรงแปดหน้าที่ถูกค้ำค่อมสร้างขึ้นจากทรงสี่หน้า SiO_4 และ AlO_4 จำนวน 24 หน่วย

Sodalite (SOD)

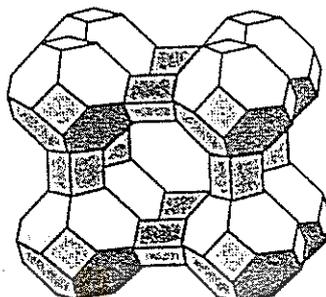


รูป (6) โครงสร้างโซดาไลต์

ขนาดโมเลกุลที่เข้าช่องขนาดนี้จะเป็น H_2 หรือ H_2O เท่านั้น ดังนั้น โครงผลึกของ mineral sodalite จึงไม่มีความสำคัญนักในการนำไปใช้ประโยชน์

ซีโอไลต์เอ มีโครงสร้างดังแสดงในรูป (7) นั่นคือการขยายโซดาไลต์ให้มีช่องเปิดกว้างขึ้น ด้วยการมี bridging oxygen ทางด้านจัตุรัสของวงออกซิเจน 4 อะตอม (4-membered oxygen ring) ทำให้เกิดช่องว่างภายในกว้างขึ้น โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1.14 nm เกิดโซดาไลต์ในลักษณะ “supercage”

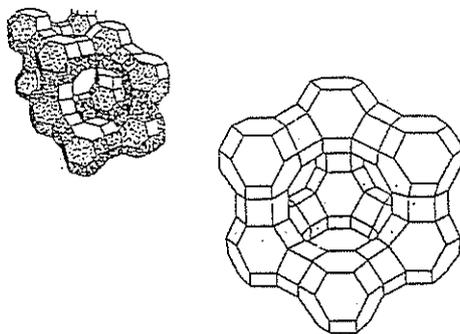
Zeolite A (LTA)



รูป (7) ซีโอไลท์เอ เกิดจากโครงสร้างโซดาไลต์เชื่อมกันด้วย bridging oxygen ions ระหว่างออกซิเจน 4 อะตอม

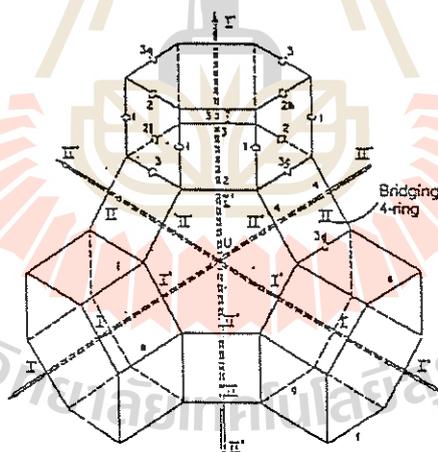
1.4 ซีโอไลท์เอกซ์ (zeolite-X)

เป็นซีโอไลท์ที่ใช้ประโยชน์ในการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยามากที่สุด ซึ่งอาจเรียกชื่อว่า “faujasites” มีโครงสร้างทำนองเดียวกับซีโอไลท์ A นั่นคือโซดาไลต์เป็นโครงสร้างพื้นฐาน ต่างกันที่แต่ละโครงสร้างโซดาไลต์จะต่อกับโครงสร้างถัดไป 4 หน่วย ดังรูป (8) ด้วย bridging oxygen ซึ่งมีวงออกซิเจน 6 อะตอม (6-membered oxygen ring) เรียกส่วนนี้ว่าเป็นทรงเหลี่ยมหกเหลี่ยมจากการศึกษาด้วย high resolution electron micrograph จะได้ช่องว่าง (pore) ที่เกิดขึ้นในโครงผลึกมีความสม่ำเสมอเป็นระเบียบแต่ละช่องว่างถูกล้อมรอบด้วยโซดาไลต์ 10 หน่วย ซึ่งใหญ่มากพอสำหรับสารโมเลกุลซึ่งมีเส้นผ่านศูนย์กลางประมาณ 1.2 nm (ถ้ารูปร่างโมเลกุลใกล้เคียงทรงกลม) แต่ช่องเปิดมีขนาด 0.74 nm ดังนั้นจึงมีข้อจำกัดสำหรับสารบางประเภท เช่น สารประกอบไฮโดรคาร์บอนโมเลกุลใหญ่แต่โครงสร้างสายโซ่ตรงเข้าไปในช่องเปิดได้ ขณะที่โครงสร้างเป็นกิ่งเข้าไปในช่องเปิดไม่ได้ (ถ้าขนาดใหญ่เกิน 0.74 nm ซึ่งจัดเป็นสมบัติการเลือกตัวเข้าทำปฏิกิริยา



รูป (8) แสดงโครงสร้าง faujasite

หน่วยเซลล์ของ faujasites มีสูตรทั่วไปดังนี้ $\text{Na}_j [(\text{AlO}_2)_j(\text{SiO}_2)_{192j}].z\text{H}_2\text{O}$ มีค่าประมาณ 260 ซีโอไลท์ X มีค่า j ระหว่าง 77 ถึง 96 จากการศึกษาด้าน X-ray diffraction พบว่ามีมิติ (dimension) ของหน่วยเซลล์จะลดลงเมื่ออัตราส่วน Si/Al เพิ่มขึ้น นอกจากนี้จากข้อมูลทาง X-ray ทำให้ทราบตำแหน่งที่เป็นไปได้ของแคตไอออนที่เพิ่มเข้าไปในโครงสร้างเพื่อดุลกับประจุไอออนที่เกิน ดังรูปที่ 9

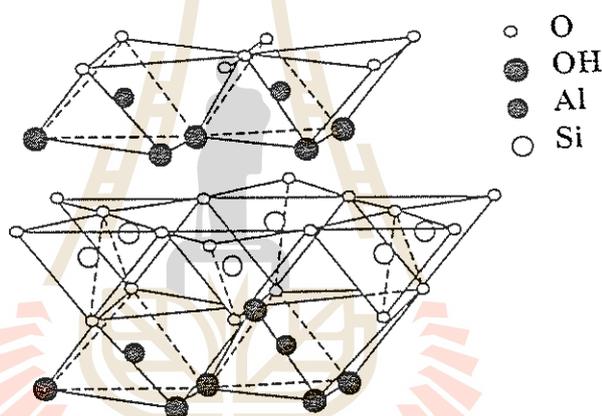


รูป (9) ตำแหน่งแคตไอออนในซีโอไลท์ X

ตำแหน่ง I ที่อยู่ที่กึ่งกลางหกเหลี่ยม (bridging oxygen ซึ่งเชื่อมโครงโซดาไลต์) ตำแหน่ง I' อยู่ใน supercage ด้านตรงข้ามหน้าตัดหกเหลี่ยม ตำแหน่ง II อยู่ในโครงโซดาไลต์กลางเหลี่ยม จัตุรัสตำแหน่ง I'' ถัดเข้าไปใน supercage ห่างจากหน้าตัดทรงเหลี่ยมหกเหลี่ยม

1.5 ดินขาว

ดินขาวเป็นชั้นของ aluminosilicate อยู่ในกลุ่มของ clay mineral พบมากตามส่วนต่างๆ ของโลกมีสูตรโครงสร้างทางเคมีคือ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ มีองค์ประกอบหลักทางเคมีดังนี้ SiO_2 46.54%, Al_2O_3 39.50%, H_2O 13.96% ลักษณะโครงสร้างของดินขาวจะเป็นชั้นแต่ละชั้นประกอบด้วย SiO_4 tetrahedra และ AlO_6 octahedra (6-7) ดังรูปที่ 10 ดินขาวมีคุณสมบัติในการดูดซับที่ดี เนื้อดินขาวค่อนข้างอ่อน มีสีขาว สีครีม หรือสีเหลืองขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของดินขาวแต่ละแหล่ง ดินขาวนิยมนำมาใช้ในอุตสาหกรรมเซรามิกเป็นส่วนมาก แต่ในปัจจุบันได้มีการนำเอาดินขาวมาใช้ให้เกิดประโยชน์มากขึ้น เช่น นำดินขาวมาเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ เพราะดินขาวหาได้ง่าย มีเป็นจำนวนมาก และมีโครงสร้างที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ (8-9)

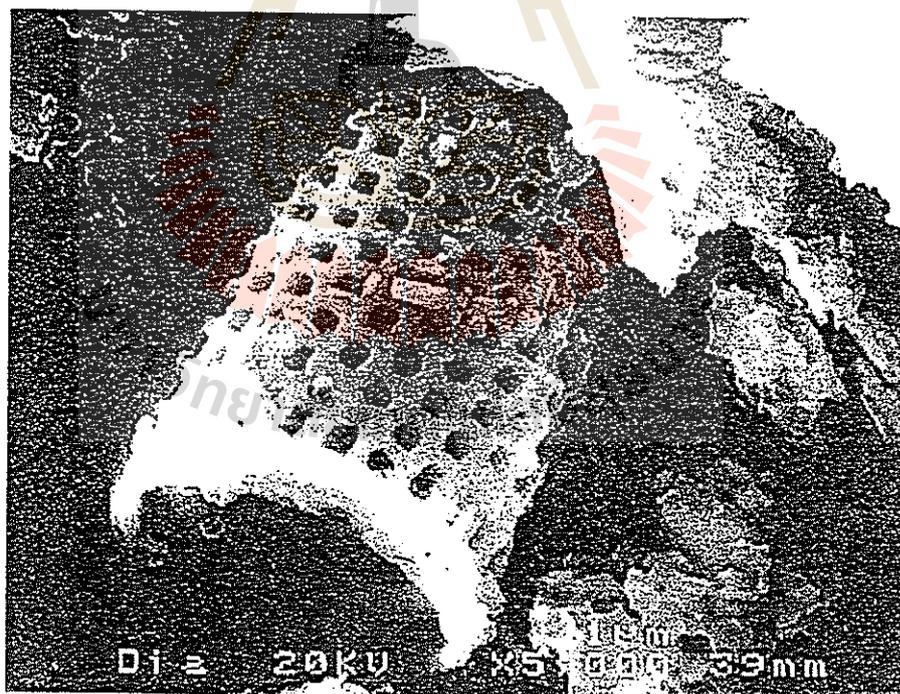
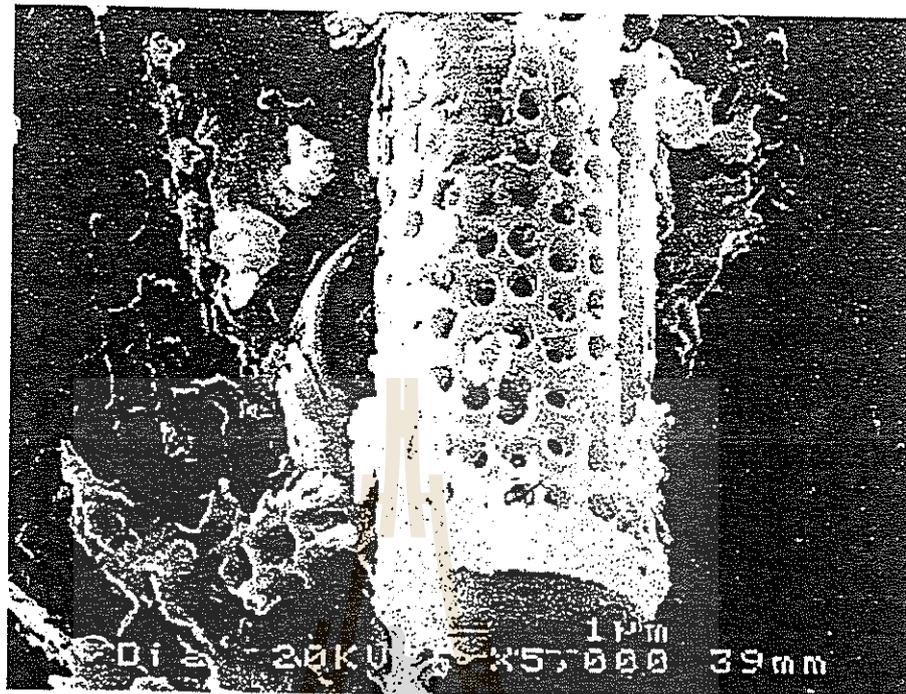


รูป (10) โครงสร้างของดินขาว

1.6 ไดอะตอมไมต์ (Diatomite)

ไดอะตอมไมต์หรือที่รู้จักกันในชื่อต่าง ๆ เช่น Diatomaceous earth, Kieselguhr, Tripolite, Fossil flour เป็นต้น เรียกชื่อภาษาไทยว่า ดินเบา ทั้งนี้เนื่องจากไดอะตอมไมต์มีน้ำหนักเบา ไดอะตอมไมต์เป็นหินตะกอนชนิดซิลิเซียส (Siliceous) ชนิดหนึ่งประกอบด้วยซากของไดอะตอม (ดังแสดงในรูป 11)

เป็นส่วนใหญ่ ซึ่งขณะที่ไคอะตอมยังมีชีวิตอยู่จะแขวนลอยอยู่ตามผิวน้ำและมีความสามารถพิเศษในการดึงเอาซิลิกาที่ละลายอยู่ในน้ำไปสร้างเป็นโครงร่างของตัวมันเอง ดังนั้นซากของไคอะตอมจึงประกอบด้วยซิลิกาที่เนียนละเอียดมาก



รูปที่ (11) แสดงซากไคอะตอมไม้แหล่งอำเภอมะเทะจังหวัดลำปาง จาก Scanning electron micrograph

ต้นกำเนิดของไคอะตอมไมต์คือ ไคอะตอมโดยไคอะตอมจะมีแหล่งกำเนิดได้ทั้งในน้ำทะเล น้ำกร่อยและน้ำจืดหรือทะเลสาบ แต่แหล่งที่มีขนาดใหญ่ ๆ ของโลกจะเป็นพวกที่ถือกำเนิดจากน้ำทะเล และเป็นบริเวณที่มีภูเขาไฟ (ซึ่งเป็นที่มาของสารละลายซิลิกา) โดยที่ไคอะตอมเมื่อยังมีชีวิตอยู่จะมีความสามารถในการแยกซิลิกาออกจากของเหลวแล้วนำมาสร้างเป็นเปลือกหุ้มตัว ซิลิกาส่วนใหญ่จะเป็นซิลิกาแบบอสัญฐาน (amorphous silica) เมื่อไคอะตอมตายจะตกสู่ท้องน้ำทับถมกันเหมือนตะกอนทั้งหลาย ส่วนที่เป็นอินทรีย์วัตถุจะสลายตัวไป บางส่วนจะยังเหลืออยู่บ้าง ภายใต้สภาวะที่เหมาะสมต่อการสะสมตัวซากเหล่านี้จะสะสมตัวจนมีความหนาแน่นมากและค่อย ๆ จับตัวกันแน่นเข้ากลายเป็นแหล่งไคอะตอมไมต์ เมื่อแหล่งสะสมตัวนี้ถูกยกตัวขึ้นพื้นระดับน้ำมีการชำระล้างกลายเป็นตะกอนเกิดการถมตัวสูงขึ้นใหม่กลายเป็นแหล่งแร่ที่น่าสนใจในปัจจุบัน การสะสมตัวได้น้ำจะมีความสำคัญทางเศรษฐกิจก็ต่อเมื่อแหล่งสะสมนั้นมีขนาดใหญ่เพียงพอจะเป็นแร่บริสุทธิ์

แหล่งสะสมใหญ่ ๆ มักเกี่ยวข้องกับหินภูเขาไฟชนิดหนึ่งหรือมากกว่า สรุปได้ว่าสารละลายซิลิกาจากแหล่งกำเนิดจะต้องให้ซิลิกาเป็นเวลานานเพื่อให้ได้ชั้นหินชนิดนี้ในบริเวณความลึกมาก

ในประเทศไทยพบไคอะตอมไมต์มากที่สุดที่จังหวัดลำปางในบริเวณอำเภอเกาะคา อำเภอแม่ทะและอำเภอเมือง ซึ่งมีสภาพแหล่งกำเนิดแบบทะเลสาบน้ำจืด จากการเจาะสำรวจของกรมทรัพยากรธรณี ครอบคลุมพื้นที่ 120 ตารางกิโลเมตร พบว่ามีปริมาณสำรองพิสูจน์ได้ทั้งสิ้นมากกว่า 243 ล้านตัน (10) แหล่งไคอะตอมไมต์ที่พบที่จังหวัดลำปางจัดกระจายอยู่ 5 แหล่งภายในแอ่งลำปางคือ

1. บ้านม่อนหินแก้ว ตำบลพริ้ว อำเภอเกาะคา จังหวัดลำปาง
2. บ้านม่อนศิรีวัน ตำบลพิชัย อำเภอเมือง จังหวัดลำปาง
3. บ้านห้วยน้ำเค็ม ตำบลบ้านแลง อำเภอเมือง จังหวัดลำปาง
4. บ้านกล้วยแพะ ตำบลกล้วยแพะ อำเภอเมือง จังหวัดลำปาง
5. บ้านหนองก้อย ตำบลนาครี อำเภอแม่ทะ จังหวัดลำปาง

แหล่งแร่เกิดแผ่อาณาเขตเป็นบริเวณกว้าง ไคอะตอมไมต์มีความหนาแน่นประมาณ 1-10 เมตร ดินบนผิวหน้าประกอบด้วย กรวด หินและลูกรัง หนาประมาณ 4 เมตร ตัวไคอะตอมที่พบเป็นชนิดที่อาศัยอยู่ในน้ำจืดยุค Pliocene-Recent

ไคอะตอมไมต์ประกอบไปด้วยซิลิกอนไดออกไซด์ (silicon dioxide) หรือ ซิลิกา (SiO_2) ซึ่งเป็นโอพัลไลน์ (Opaline: คล้าย opal, มุกดำ ; พลอยสีเหลืองเหลือง, แร่ SiO_2 ชนิดหนึ่ง) หรือ ไฮดรอสซิลิกา (Hydrous silica) กับสารอนินทรีย์อื่น ๆ เล็กน้อย เช่น อะลูมินา (Alumina) , เหล็ก, อัลคาไลน์เมทัล (Alkaline metal), อัลคาไลน์เอิร์ท (Alkaline earth) เป็นต้น

ไคอะตอมไมต์มีน้ำอยู่ในโครงสร้าง (combined water) ประมาณ 2-3% สิ่งเจือปนประกอบด้วย ซากสาหร่าย, หิน, ซิ่ได้จากภูเขาไฟ, แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3), แมกนีเซียมคาร์บอเนต (MgCO_3), อินทรีย์สารและพวกเกลือละลาย ชนิดและปริมาณของสิ่งเจือปนขึ้นอยู่กับสภาวะที่ตกตะกอนเกิดการสะสมตัว ไคอะตอมไมต์ที่เป็นการค้าของโลกจะประกอบด้วยซิลิกาประมาณ 86-94% ไคอะตอมไมต์

จากแหล่งลำปางชนิดที่ถือว่าเป็นเกรดดีนั้นมีซิลิกา (SiO_2) ประมาณ 72.2-73.3% อลูมินา (Al_2O_3) 9.5-13.5 % และเหล็ก (Fe_2O_3) 2.7-5.0%

บทที่ 2

2.1 การสังเคราะห์ซีโอไลต์โซเดียมจากดินขาว

ดินขาวที่ใช้ในสังเคราะห์ซีโอไลต์เป็นดินขาวนราธิวาส องค์ประกอบของดินขาวนำมาวิเคราะห์ด้วย x-ray fluorescence oxford / ED2000 ให้ผลดังตารางที่ 2

ตารางที่ 2 แสดงองค์ประกอบทางเคมีของดินขาวนราธิวาส

Chemical Analysis Wt (%)	ดินขาวนราธิวาส
Si O_2	46.72
Al_2O_3	35.75
Fe_2O_3	0.70
Ti O_2	0.64
MnO_2	0.01
CaO	0.03
MgO	0.05
K_2O	0.43
Lo I (%)	13.86

2.1.1 การสังเคราะห์ซีโอไลต์เอ

การทดลอง

ดินขาวที่นำมาสังเคราะห์ มีองค์ประกอบทางเคมีดังตารางที่ 2 ที่บดละเอียด ผ่านตะแกรงร่อนเบอร์ 120 mesh มา calcined ที่ อุณหภูมิ 600, 700, และ 800 °C เป็น เวลา 1 ชั่วโมง ดินขาวที่ผ่านการ calcined นี้ เรียกว่า metakaolinite ซึ่งจะใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ซีโอไลต์

นำ metakaolinite ที่อุณหภูมิต่างๆ มาทำปฏิกิริยากับสารละลาย NaOH ความเข้มข้น 10%, 15%, 20%, 25% (w/v) ตามลำดับ โดยใช้อัตราส่วน metakaolinite 1 กรัมต่อสารละลาย NaOH 5ml ซีโอไลต์จะถูกสังเคราะห์ในขวดก้นกลมที่ต่ออยู่กับ condenser ควบคุมอุณหภูมิด้วยเตาให้ความร้อนเรียกวิธีนี้ว่าการกลั่นไพลกลับ (reflux) สารผสมจะถูกคนให้เข้ากันอย่างสม่ำเสมอ อุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาจะทำที่ 70° 80° 90° และ 100 °C เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อการสังเคราะห์ ในระหว่างการเกิด

ปฏิกิริยาตัวอย่างจะถูกบีบอัดมาประมาณ 5 ml ทุกๆ 15 นาที สำหรับความเข้มข้น 10-15% NaOH และ ทุกๆ 5 นาทีสำหรับความเข้มข้น 20-25% NaOH จากนั้นกรองและล้างตัวอย่างด้วยน้ำกลั่น อบตัวอย่าง ให้แห้งในตู้อบที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 6 ชั่วโมง จากนั้นนำตัวอย่างไปศึกษาคุณลักษณะด้วยเทคนิค XRD

ผลการทดลอง

ดังที่กล่าวมาแล้วในบทนำ การสังเคราะห์ซีโอไลต์ขึ้นกับปัจจัยต่าง ๆ มาก ในงานวิจัยนี้ศึกษาการสังเคราะห์ซีโอไลต์เอกจากดินขาว จึงพิจารณาปัจจัยที่มีผลต่อการสังเคราะห์ซีโอไลต์เอ คือ 1. อุณหภูมิของการเปลี่ยนเกาหลินเป็นเมตาเกาหลิน (metakaolin) 2. อุณหภูมิการสังเคราะห์ซีโอไลต์เอ 3. ความเข้มข้นของด่างโซเดียมไฮดรอกไซด์ ส่วนปัจจัยเนื่องจากปริมาณของซิลิกา และอะลูมินานั้นไม่พิจารณา เพราะองค์ประกอบทางเคมี (SiO_2 และ Al_2O_3) ของดินขาวเหมาะในการสังเคราะห์ซีโอไลต์เออยู่แล้ว แต่ถ้าเป็นการสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดอื่นด้วยดินขาวจำเป็นต้องพิจารณาผลของซิลิกา และ อะลูมินาด้วย ดินขาวที่นำมาสังเคราะห์ซีโอไลต์ได้เป็นดินขาวนราธิวาส ได้จากบริษัท Clay and Mineral จำกัด มีองค์ประกอบทางเคมีดังตารางที่ (2) การนำดินขาวมาสังเคราะห์ซีโอไลต์โดยตรงกระทำได้ยาก เนื่องจากโครงสร้างของดินขาวนั้นอะตอมของอลูมิเนียมสร้างพันธะกับออกซิเจนมี โครงสร้าง เป็นออกตรงะฮีดรัล ถ้าให้ความร้อนกับดินขาวถึงอุณหภูมิหนึ่งพบว่าดินขาวเปลี่ยนเป็นเมตาเกาหลิน ในเมตาเกาหลินอลูมิเนียมสร้างพันธะกับออกซิเจนมีโครงสร้างเป็นเตตระฮีดรัล โครงสร้างนี้เหมาะที่จะสังเคราะห์ซีโอไลต์ด้วยเหตุนี้ ถ้าเปลี่ยนเกาหลินเป็นเมตาเกาหลินการสังเคราะห์ซีโอไลต์เกิดได้ง่าย ในงานวิจัยนี้ได้ทำการทดลองใช้ดินขาวจากจังหวัดอื่นเช่นกัน คือ จังหวัดลำปาง และระนอง พบว่าไม่สามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์เอกจากดินขาวลำปาง ส่วนดินขาวระนองสามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์เอได้เช่นเดียวกับของนราธิวาส แต่ของจังหวัดนราธิวาสสังเคราะห์ซีโอไลต์ได้ดีที่สุด ทั้งนี้เนื่องจากดินขาวลำปางประกอบด้วยควอตซ์เป็นส่วนใหญ่ (quartz) มีปริมาณแร่ kaolinite น้อยมาก จึงไม่สามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์เอได้

ผลที่ได้จากการสังเคราะห์เพื่อพิจารณาปัจจัยดังกล่าวแสดงในภาพที่ 1- 24 ดังจะกล่าวต่อไป

ภาพที่ 1 แสดง XRD patterns ที่ถูกเลือกมาบางส่วนของสารสังเคราะห์ จากดินขาวนราธิวาสที่ถูกเผาที่อุณหภูมิ 600°C 700°C และ 800°C ตามลำดับก่อนที่จะนำไปเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ซีโอไลต์เอ ภายใต้เงื่อนไขในการสังเคราะห์เดียวกันคือ ที่ความเข้มข้นด่าง 15% อุณหภูมิของการสังเคราะห์ 100°C เป็นเวลานาน 3 ชั่วโมง เห็นได้ว่า XRD patterns ทั้งสามเป็นสารสังเคราะห์ซีโอไลต์เอ (เทียบกับสารมาตรฐานซีโอไลต์เอดังภาพ a) เมื่อนำผลที่ได้จากการสังเคราะห์ ภายใต้เงื่อนไขที่เวลาต่าง ๆ ไปหา เปอร์เซ็นต์ผลึกซีโอไลต์ตาม พบว่า ดินขาวที่ calcined ที่ 700°C ใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ ซีโอไลต์เอ จะให้ปริมาณผลึกซีโอไลต์เอมากกว่าที่อุณหภูมิ 800°C เวลา 600°C ดังภาพที่ 2

จากภาพที่ 2 เมื่อเปรียบเทียบปริมาณผลึกซีโอไลท์เอที่สังเคราะห์จากดินขาวที่ถูก calcined ที่อุณหภูมิต่าง ๆ ที่ใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ พบว่าตลอดช่วงของการสังเคราะห์ ตั้งแต่ 0 – 5 ชั่วโมง เมื่อใช้ดินขาวที่ calcined ที่ 700°C จะให้ปริมาณผลึกซีโอไลท์เอมากกว่าดินขาว เมื่อ calcined ที่ 800°C และ 600°C ดังนั้นในการสังเคราะห์ครั้งต่อ ๆ ไป เมื่อพิจารณาปัจจัยอื่นที่มีผลต่อการสังเคราะห์ซีโอไลท์ ดินขาวที่ calcined ที่ 700°C จะถูกนำมาใช้เป็น สารตั้งต้นในการศึกษาการสังเคราะห์นี้

ภาพที่ 3 และ 4 แสดง XRD patterns ของสารสังเคราะห์ที่ได้จากเมตาเกตลินทำปฏิกิริยากับค่างเมื่อความเข้มข้นของค่าง 10% และ 20% (w/v) ตามลำดับที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 70°C ในช่วงเวลาต่าง ๆ พบว่า เมื่อค่างความเข้มข้นสูงขึ้น อัตราการเกิดซีโอไลท์เอเร็วขึ้น ที่ความเข้มข้นของค่าง 10% (w/v) ปฏิกิริยาดำเนินไป 5 ชั่วโมง ของแข็งที่ได้ยังไม่ปรากฏเป็นซีโอไลท์เอ เมื่อเวลา 6 ชั่วโมง เริ่มจะปรากฏฟิสิกส์เล็ก ๆ ของสารซีโอไลท์เอและปรากฏฟิสิกส์ซีโอไลท์เอชัดเจนมาก เมื่อเวลา 7 ชั่วโมง ถ้าปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินต่อไปเรื่อย ๆ ความเข้มของฟิสิกส์มากขึ้นเรื่อย ๆ พบว่ามีซีโอไลท์เอสูงสุดที่เวลา 11 ชั่วโมง 30 นาที ถ้าปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินต่อไป ซีโอไลท์เอลดลง (ดูภาพที่ 17) ส่วนความเข้มข้นของค่าง 20% (w/v) พบว่าเริ่มมีฟิสิกส์ของซีโอไลท์เอ เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป 2 ชั่วโมง 15 นาที และความเข้มของฟิสิกส์เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงเวลาห่างกันเพียง 15 นาที พบว่ามีปริมาณซีโอไลท์เอสูงสุด เมื่อเกิดปฏิกิริยาขึ้น 3 ชั่วโมง (ดูภาพที่ 17)

ภาพที่ 5 และ 6 แสดง XRD patterns ของสารสังเคราะห์ที่ได้จากเมตาเกตลิน ทำปฏิกิริยากับค่าง เมื่อความเข้มข้นค่าง 10% และ 20% (w/v) ตามลำดับ ที่อุณหภูมิการสังเคราะห์ 80°C เห็นได้ว่าเมื่อค่างเข้มข้น 10% (w/v) เริ่มมีฟิสิกส์ความเป็นซีโอไลท์เอปรากฏในช่วงปฏิกิริยาดำเนินไปได้ 3 ชั่วโมง 30 นาที ในขณะที่ปฏิกิริยาดำเนินภายใต้อุณหภูมิ 70°C ต้องใช้เวลานานถึง 7 ชั่วโมง จึงจะเห็นฟิสิกส์ซีโอไลท์เอได้อย่างชัดเจน เมื่อปฏิกิริยาดำเนินต่อไปความเข้มของฟิสิกส์ก็ยิ่งสูงขึ้น พบว่ามีซีโอไลท์เอมากที่สุดที่เวลา 6 ชั่วโมง 30 นาที (ดูภาพ 18) เมื่อปฏิกิริยาดำเนินนานกว่านี้ซีโอไลท์เอจะลดลง ที่ความเข้มข้นของค่าง 20% (w/v) เริ่มปรากฏฟิสิกส์ความเป็นซีโอไลท์เอได้อย่างชัดเจนที่เวลา 1 ชั่วโมง 30 นาที และความเข้มของฟิสิกส์สูงขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อเวลาของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นกว่าเดิมอีก 10 นาที พบว่าความเข้มของฟิสิกส์มีค่าสูงสุดที่เวลา 2 ชั่วโมง นั่นคือ มีผลึกซีโอไลท์เอมากที่สุด ณ เวลานี้ (ดูภาพที่ 18)

ภาพที่ 7 และ 8 แสดง XRD patterns ของสารสังเคราะห์ที่ได้จากเมตาเกตลินทำปฏิกิริยากับค่าง เมื่อค่างเข้มข้น 10% และ 20% (w/v) ตามลำดับ อุณหภูมิของการสังเคราะห์ที่ 90°C พบว่าเมื่อค่างเข้มข้น 10% (w/v) ปฏิกิริยาดำเนินไป 2 ชั่วโมง เริ่มปรากฏฟิสิกส์ของซีโอไลท์เอบ้าง และปรากฏชัดเจนเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป 2 ชั่วโมง 30 นาที ความเข้มของฟิสิกส์ยิ่งเพิ่มขึ้นเมื่อปฏิกิริยาดำเนินนานขึ้นจนถึง 4 ชั่วโมง 30 นาที มีซีโอไลท์เอมากที่สุด (ดูภาพที่ 19) จากนั้นปริมาณของซีโอไลท์เอเริ่มลดลงเมื่อปฏิกิริยาดำเนินต่อไปที่ความเข้มข้นของค่าง 20% (w/v) พบว่า ภายในเวลา 30 นาที เริ่มเห็นฟิสิกส์ของซีโอไลท์เอ และปรากฏชัดเจนเมื่อปฏิกิริยาดำเนิน

ไป 40 นาที และเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ จนความเข้มของพีคมีค่าสูงสุด ภายในเวลา 1 ชั่วโมง (มีซีโอไลต์เอมากที่สุด ดูภาพที่ 19)

ภาพที่ 9 และ 10 แสดง XRD patterns ของสารสังเคราะห์ที่เกิดจากปฏิกิริยาของเมตาเกาลินและด่าง เมื่อความเข้มข้นของด่าง 10% และ 20% (w/v) ตามลำดับ อุณหภูมิการสังเคราะห์ 100°C พบว่าเมื่อด่างเข้มข้น 10% (w/v) เริ่มเห็นพีคซีโอไลต์เอประมาณ 60 นาที และเห็นได้ชัดเจนที่ 70 นาที เมื่อปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินต่อไปเรื่อย ๆ ความเข้มของพีคก็ค่อย ๆ เพิ่มขึ้นพบว่าเกิดซีโอไลต์เอได้สูงสุด ภายในเวลา 160 นาที (ดูภาพ 24) ส่วนที่ด่างเข้มข้น 20% (w/v) พบว่าเริ่มปรากฏพีคของซีโอไลต์เอเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปได้เพียง 20 นาที พบว่าเกิดซีโอไลต์เอได้มากที่สุดภายในเวลา 30 นาที (ดูภาพ 20)

สรุปได้ว่า อัตราการเกิดซีโอไลต์เอขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของด่างและอุณหภูมิ ยิ่งด่างมีความเข้มข้นมาก อัตราการเกิดซีโอไลต์เอยิ่งเร็วขึ้น และอุณหภูมิยิ่งสูงขึ้นอัตราการเกิดซีโอไลต์เอยิ่งเร็วขึ้น

ภาพที่ 11 – 14 แสดง XRD patterns ของสารสังเคราะห์ที่ได้จากปฏิกิริยาระหว่างเมตาเกาลินและด่าง เมื่อใช้ความเข้มข้นของสารละลายต่าง ในปฏิกิริยาแตกต่างกันตั้งแต่ [NaOH] 10% 15% 20% และ 25% (w/v) ที่อุณหภูมิคงที่ 70°C (ภาพที่ 11) 80°C (ภาพที่ 12) 90°C (ภาพที่ 13) และ 100°C (ภาพที่ 14) โดยเลือกช่วงเวลาการเกิดปฏิกิริยาในแต่ละอุณหภูมิแตกต่างกันที่อุณหภูมิค่าเลือกช่วงเวลาการเกิดปฏิกิริยานานกว่าที่อุณหภูมิสูง ทั้งนี้เพื่อต้องการแสดงให้เห็นถึงการเกิดการเปลี่ยนแปลง เมื่อความเข้มข้นของสารละลายด่างต่ำยังไม่ปรากฏผลึกซีโอไลต์เอ เมื่อด่างเข้มข้นมากขึ้น ปรากฏผลึกซีโอไลต์เออย่างชัดเจน เมื่อด่างเข้มข้นมากขึ้นอีกพบว่าความเข้มของพีคของซีโอไลต์เอลดลง และมีโซคาไลต์และอสัญฐานปรากฏมากขึ้น

ภาพที่ 15 และ 16 แสดง XRD patterns ของสารสังเคราะห์ที่ได้จากปฏิกิริยาระหว่างเมตาเกาลินและด่างเข้มข้น 10% (w/v) (ภาพที่ 15) และ 20% (w/v) (ภาพที่ 16) เมื่อสังเคราะห์สารที่อุณหภูมิต่างกัน คือ 70°C 80°C 90°C และ 100°C โดยเลือกช่วงระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยาต่างกันเพื่อแสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงเมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ เห็นได้ว่าที่อุณหภูมิ 70°C ในช่วงเวลาดังกล่าวไม่เกิดผลึกซีโอไลต์เอมีเฉพาะอสัญฐาน แต่ถ้าเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้น ในช่วงเวลาดังกล่าวมีพีคของซีโอไลต์เอปรากฏ ถ้าอุณหภูมิยังสูงขึ้นอีกถึง 100°C ความเข้มข้นของพีคของซีโอไลต์เอลดลงและเริ่มมีโซคาไลต์และอสัญฐานปรากฏ (ภาพที่ 16) XRD ที่นำมาแสดงเป็นเพียงบางส่วนของกราฟทดลองทั้งหมด

ภาพที่ 17 – 20 แสดงผลความเข้มข้นของสารละลายด่างและช่วงเวลาของปฏิกิริยามีต่อการสังเคราะห์ซีโอไลต์เอ เมื่อพิจารณาอุณหภูมิคงที่ที่ 70°C (ภาพที่ 17) 80°C (ภาพที่ 18) 90°C (ภาพที่ 19) และ 100°C (ภาพที่ 20) เห็นได้ชัดเจนว่ายิ่งด่างมีความเข้มข้นมากอัตราการเกิดซีโอไลต์เอ ยิ่งเร็วขึ้นมาก พบว่าปริมาณ

ผลึกซีโอไลท์เอสูงสุดควรทำการทดลองที่ความเข้มข้นของด่าง 10 – 15% (w/v) แต่เวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์จะนาน ถ้าด่างมีความเข้มข้นสูง ปริมาณผลึกซีโอไลท์เอมีน้อย

ภาพที่ 17 แสดงให้เห็นว่าเมื่อปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่ 70°C ผลึกซีโอไลท์เอมากที่สุด 85% เมื่อ [NaOH] 10% (w/v) และระยะเวลาของปฏิกิริยานาน 12 ชั่วโมง ถ้าปล่อยให้เวลานานกว่านี้ปริมาณผลึกจะลดลง ส่วนความเข้มข้นของด่าง 15% 20% และ 25% (w/v) พบว่าได้ซีโอไลท์เอสูงสุดประมาณ 80% ณ เวลา 7 ชั่วโมง 30 นาที ([NaOH] 15%) 3 ชั่วโมง 30 นาที ([NaOH] 20%) และ 2 ชั่วโมง 30 นาที ([NaOH] 25%)

ภาพที่ 18 แสดงให้เห็นว่าเมื่อสังเคราะห์ซีโอไลท์เอที่ 80°C สารละลายด่างเข้มข้น 10% และ 20% (w/v) ให้ปริมาณผลึกซีโอไลท์เอสูงสุดถึง 88% ณ เวลา 6 ชั่วโมง 30 นาที ([NaOH] 10%) และ 2 ชั่วโมง 30 นาที ([NaOH] 20%) ส่วน [NaOH] 15% และ 25% (w/v) ให้ซีโอไลท์เอสูงสุดประมาณ 86% ณ เวลา 3 ชั่วโมง 30 นาที และ 74% ณ เวลา 1 ชั่วโมง ตามลำดับ

ภาพที่ 19 พบว่าเมื่อสังเคราะห์ซีโอไลท์เอที่ 90°C ให้ผลึกซีโอไลท์เอมีปริมาณสูงสุด 80% เมื่อ [NaOH] 10% (w/v) ที่เวลา 4 ชั่วโมง 30 นาที และ [NaOH] 15% (w/v) ที่เวลา 1 ชั่วโมง 40 นาที ส่วนที่ [NaOH] 20% และ 25% (w/v) ได้ซีโอไลท์เอสูงสุดเพียง 70% ณ เวลา 45 นาที และ 58% ณ เวลา 43 นาทีตามลำดับ

ภาพที่ 20 เห็นได้ว่าเมื่อทำการสังเคราะห์ซีโอไลท์ที่ 100°C พบว่าปริมาณผลึกซีโอไลท์ที่สังเคราะห์มีค่าสูงสุด 74% เมื่อ [NaOH] 10% (w/v) ณ เวลา 2 ชั่วโมง 40 นาที และเวลา 55 นาที เมื่อ [NaOH] 15% (w/v) ส่วน [NaOH] 20% (w/v) ปริมาณซีโอไลท์มีค่าสูงสุดเพียง 60% ณ เวลา 30 นาที และ [NaOH] 25% (w/v) ได้ซีโอไลท์สูงสุดเพียง 45% ณ เวลา 25 นาที

จากผลการทดลองนี้กล่าวได้ว่า ระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยาและความเข้มข้นของสารละลายด่างส่งผลต่อการสังเคราะห์ ซีโอไลท์ในแต่ละความเข้มข้นของด่างเห็นได้ว่า ผลึกซีโอไลท์เอมีปริมาณสูงสุดแตกต่างกัน ซึ่งความแตกต่างนี้เห็นได้ชัดเจนเมื่อสังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูง (90°C และ 100°C) กรณีอุณหภูมิต่ำ (70°C) ปริมาณผลึก ณ จุดสูงสุดในแต่ละความเข้มข้นไม่ต่างกันมาก

ภาพที่ 21-24 แสดงผลของอุณหภูมิและระยะเวลาของปฏิกิริยาส่งผลต่อการสังเคราะห์ เมื่อความเข้มข้นของด่างคงที่ 10% (ภาพที่ 21) 15% (ภาพที่ 22) 20% (ภาพที่ 23) และ 25% (ภาพที่ 24)

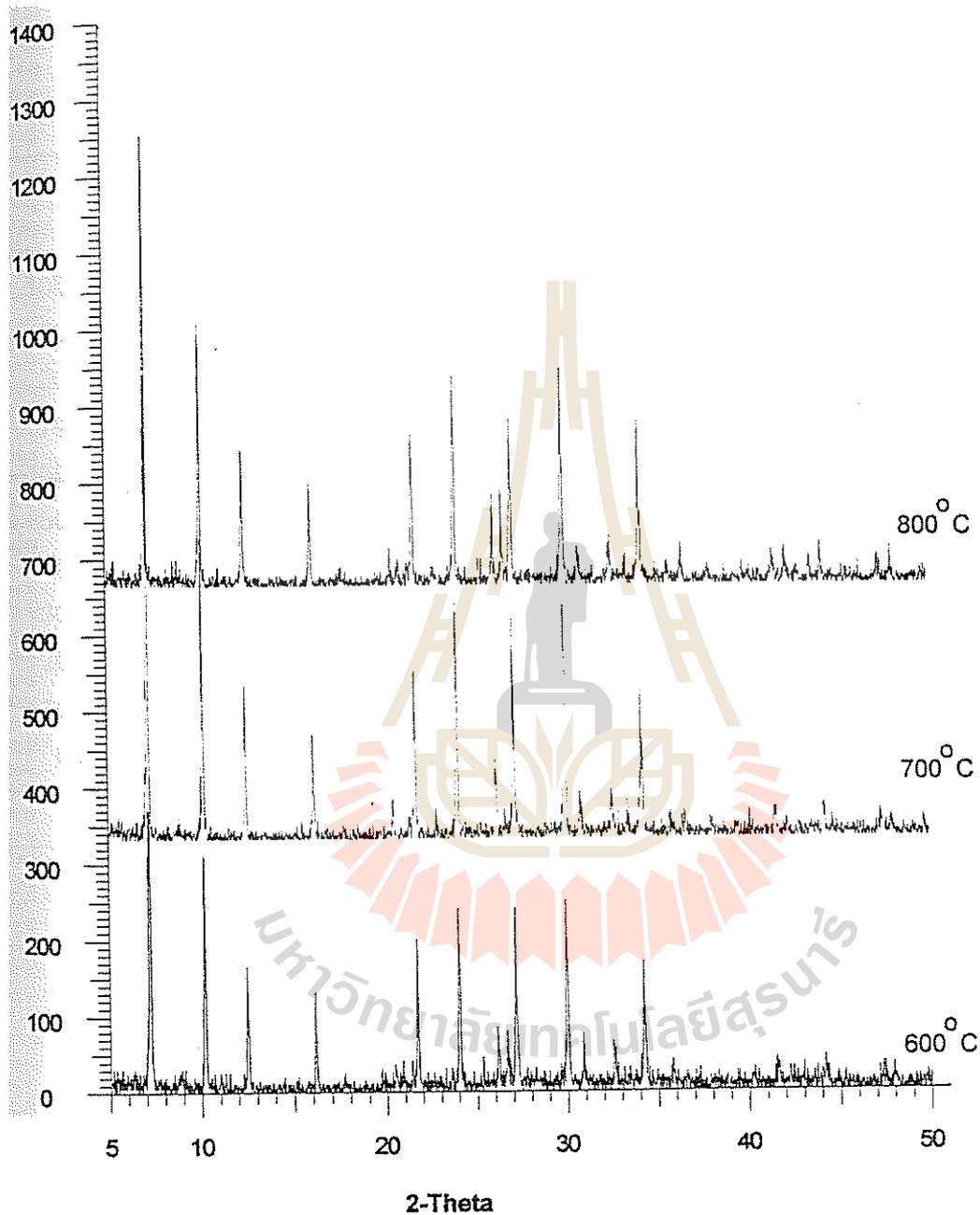
ภาพที่ 21 แสดงให้เห็นว่าถ้าต้องการสังเคราะห์ซีโอไลต์ เมื่อสารละลายต่างเข้มข้น 10% (w/v) ควรทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 80° จึงจะได้ผลิตภัณฑ์สูงสุดคือประมาณ 88% ใช้เวลาในการสังเคราะห์นานถึง 60 ชั่วโมง 30 นาที ถ้าทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 90°C ให้ผลึกซีโอไลต์สูงสุด 80% และอุณหภูมิ 100°C ให้ผลึกสูงสุดประมาณ 75% ที่ 70°C จะได้ผลึกสูงสุดประมาณ 85% แต่เวลาที่ใช้เวลานานถึง 12 ชั่วโมง

ภาพที่ 22 เห็นได้ว่า ถ้าสังเคราะห์ซีโอไลต์ที่ 80°C ความเข้มข้นของต่าง 15% (w/v) ผลึกมีปริมาณถึง 86% ต้องสังเคราะห์นาน 4 ชั่วโมง 20 นาที ส่วนที่อุณหภูมิ 70°C และ 90°C ให้ผลึกประมาณ 80% และที่ 100°C ให้ซีโอไลต์สูงสุด 74% เท่านั้น

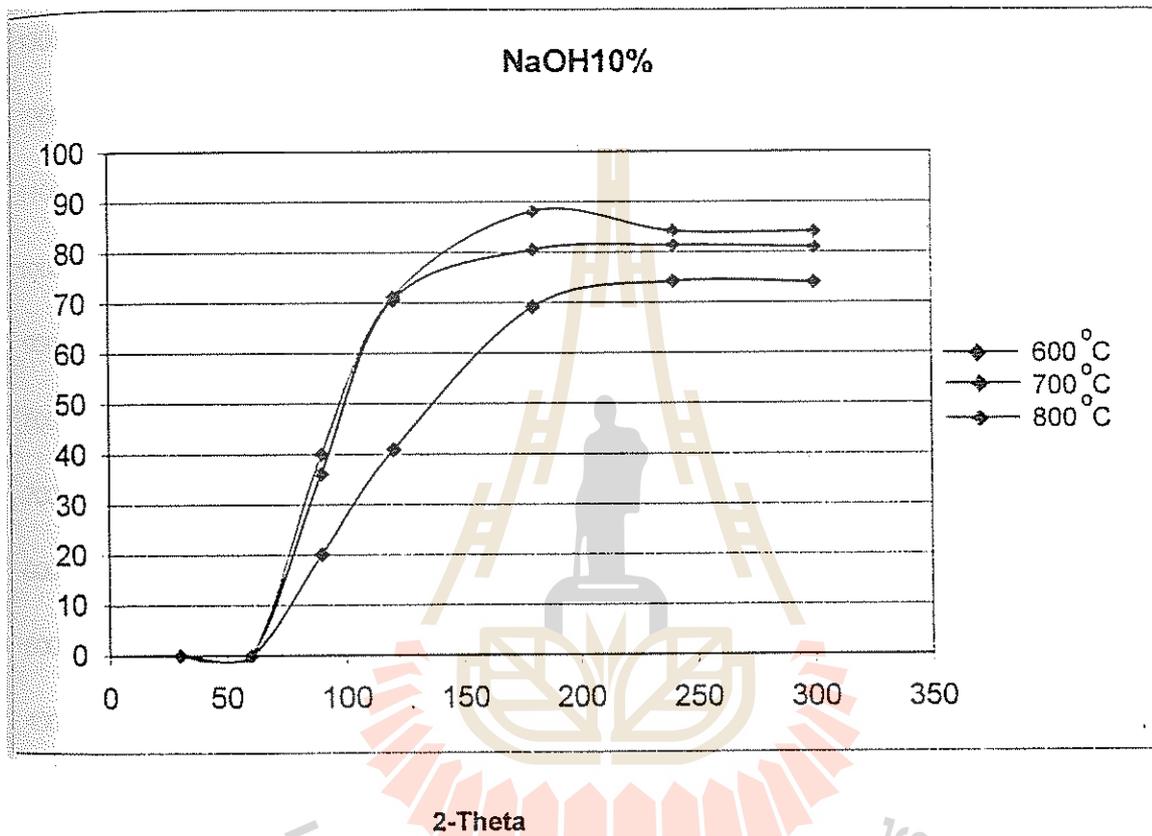
ภาพที่ 23 พบว่าเมื่อต่างมีความเข้มข้น 20% (w/v) ทำการสังเคราะห์ที่ 80°C จะได้ผลึกซีโอไลต์ที่มีปริมาณสูงสุดถึง 88% ณ เวลา 2 ชั่วโมง 20 นาที ส่วนที่อุณหภูมิ 70°C ให้ผลึก 80% และที่ 90°C ให้ผลึกซีโอไลต์ปริมาณ 70% และที่ 100°C ให้ซีโอไลต์ประมาณ 60%

ภาพที่ 24 พบว่าเมื่อต่างมีความเข้มข้น 25% (w/v) การสังเคราะห์ที่จะเกิดผลึกซีโอไลต์เป็นปริมาณมากที่สุด ควรทำการทดลองที่ 70°C พบว่ามีประมาณ 80% ณ เวลา 2 ชั่วโมง 30 นาที ส่วนที่อุณหภูมิ 80°C 90°C และ 100°C ให้ปริมาณผลึก 75% 58% และ 47% ตามลำดับ

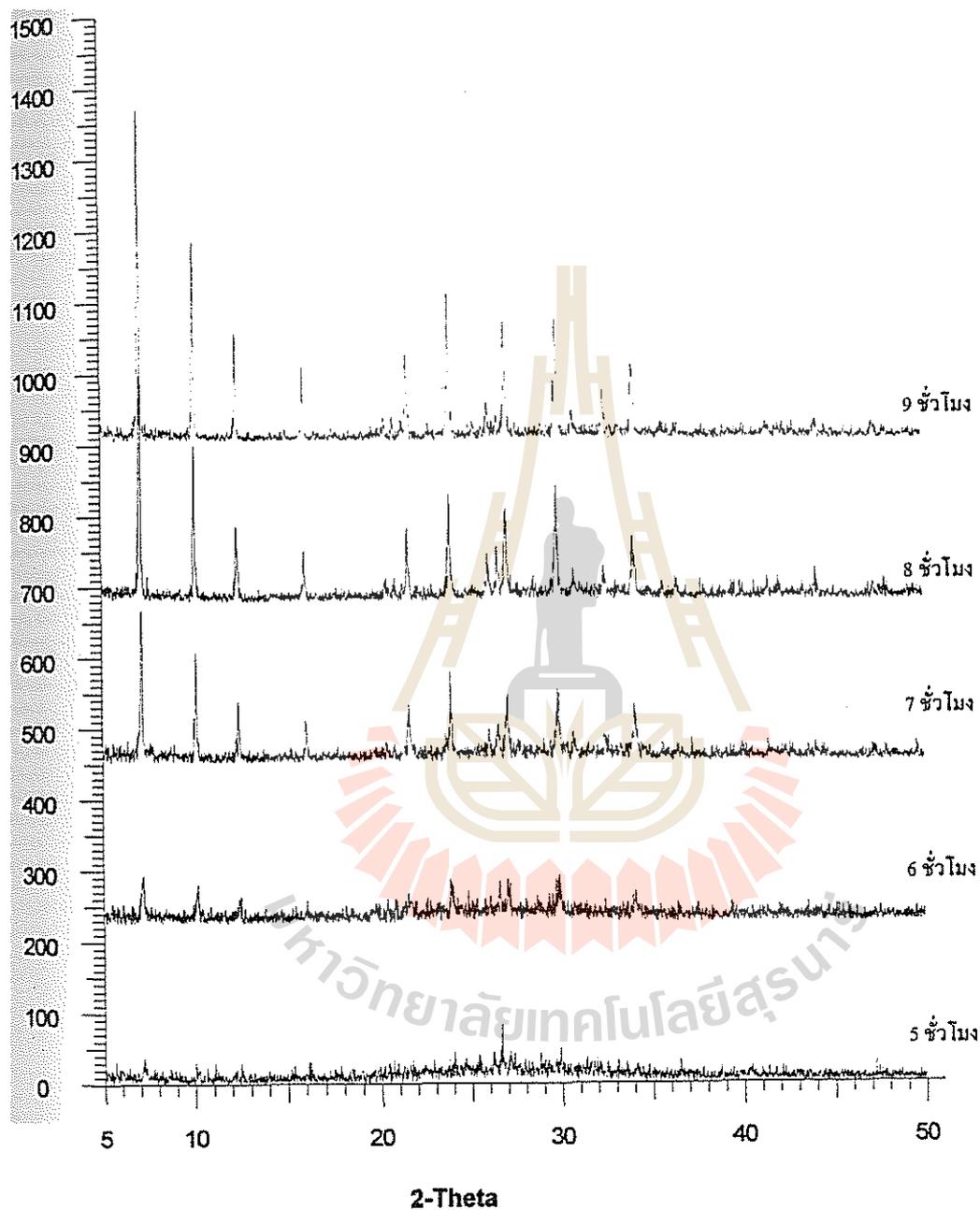
จากผลที่ได้นี้กล่าวได้ว่า การที่จะสังเคราะห์ซีโอไลต์เองจากดินขาวนราธิวาสเพื่อที่จะให้ได้ปริมาณผลึกสูงสุด เงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดควรทำการทดลองที่ 80°C และความเข้มข้นของสารละลายต่าง 15% (w/v) เห็นได้ว่าเมื่อต่างมีความเข้มข้นมาก (25%) ยิ่งสังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูงปริมาณของซีโอไลต์สูงสุดที่สังเคราะห์ได้มีปริมาณน้อย ดังนั้นถ้าในการสังเคราะห์ใช้ต่างมีความเข้มข้นสูง ควรจะทำการทดลองที่อุณหภูมิต่ำ (70°C) จึงจะได้ซีโอไลต์เอนามากกว่าที่อุณหภูมิสูง ถ้าทำการสังเคราะห์ที่ความเข้มข้นต่างต่ำและอุณหภูมิต่ำจะต้องใช้เวลานานพอสมควรจึงจะได้ซีโอไลต์ปริมาณมาก



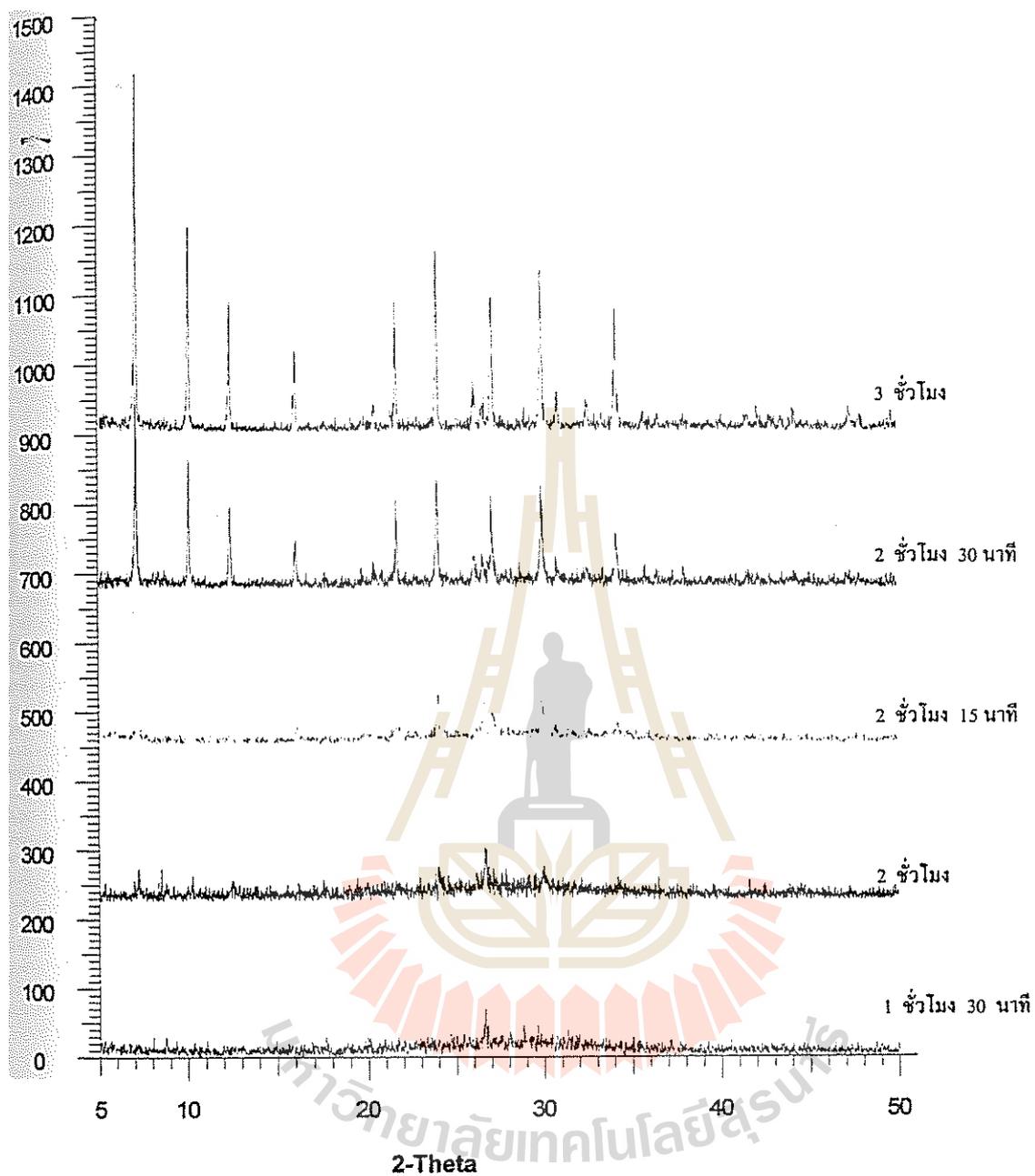
ภาพที่ 1 XRD patterns ของสารสังเคราะห์โดยสังเคราะห์จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined ที่ 600°C 700°C และ 800°C ความเข้มข้น NaOH 10% (w/v) และ reflux ปฏิบัติที่ 100°C นาน 3 ชั่วโมง



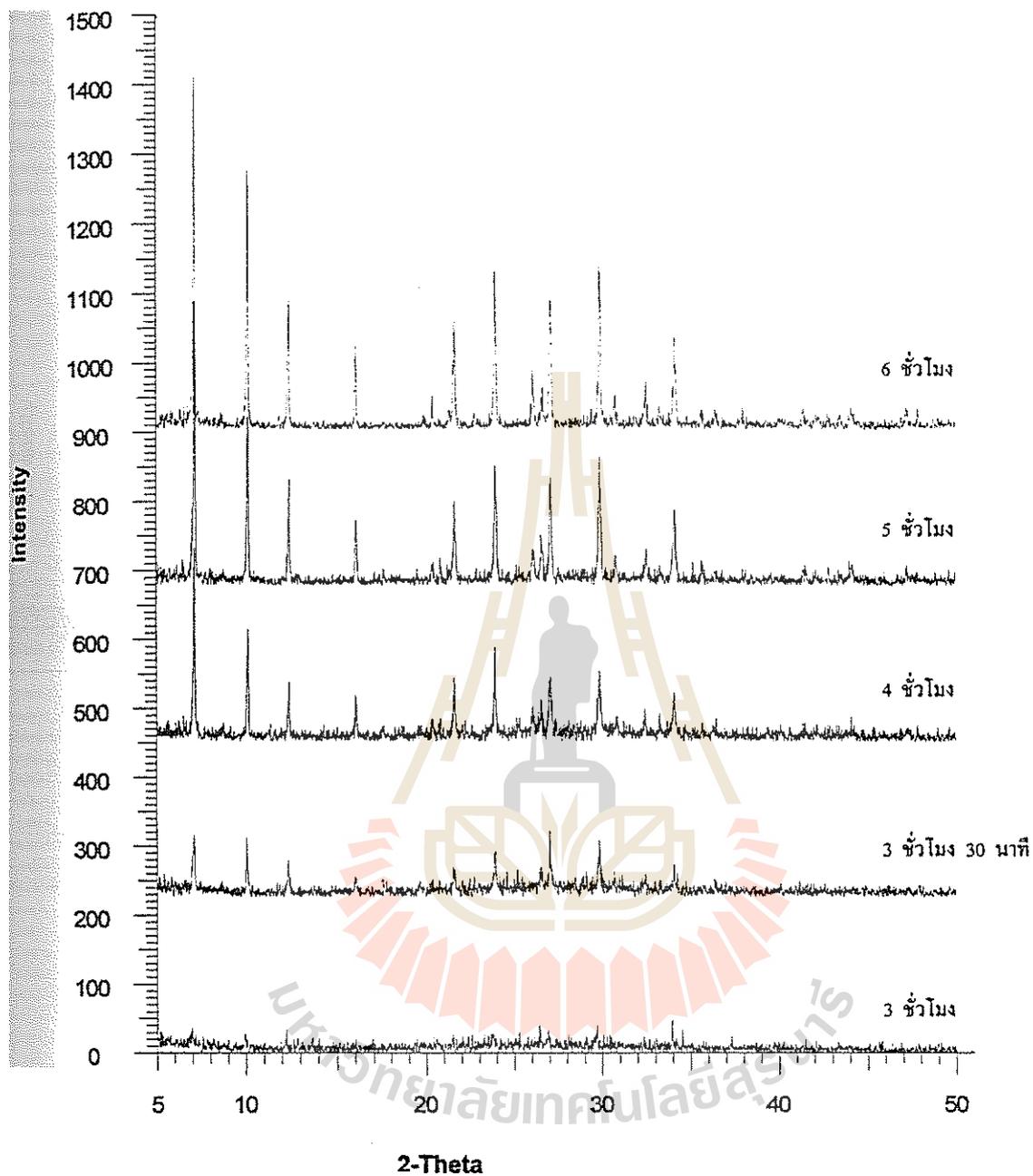
ภาพที่ 2 เปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์การเกิดผลิตภัณฑ์โอลิโกไคโทสโดยสังเคราะห์จากคินขานวราธิวาส เมื่อ calcined ที่ 600°C 700°C และ 800°C ที่ความเข้มข้น NaOH 10% (w/v) เมื่อ reflux ปฏิกริยาที่ 100°C ในช่วงเวลาต่าง ๆ



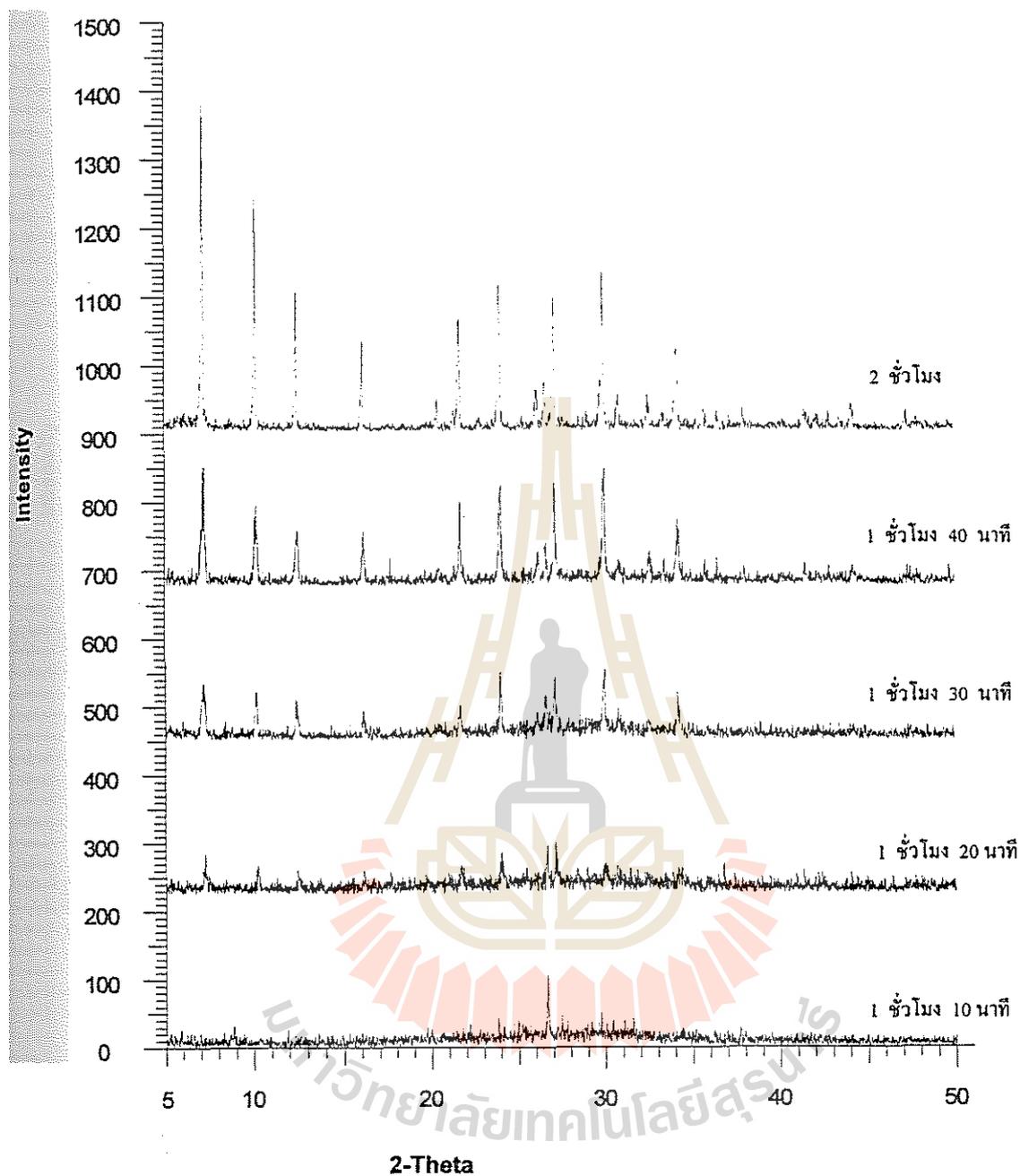
ภาพที่ 3 XRD patterns ของซีโอไลท์โซเดียมเอโดยสังเคราะห์จากดินขาวนาข้าวราสเมื่อ calcined ที่ 700°C ความเข้มข้น NaOH 10% (w/v) เมื่อ reflux ปฏิกริยาที่ 70°C ในช่วงเวลาต่าง ๆ กัน



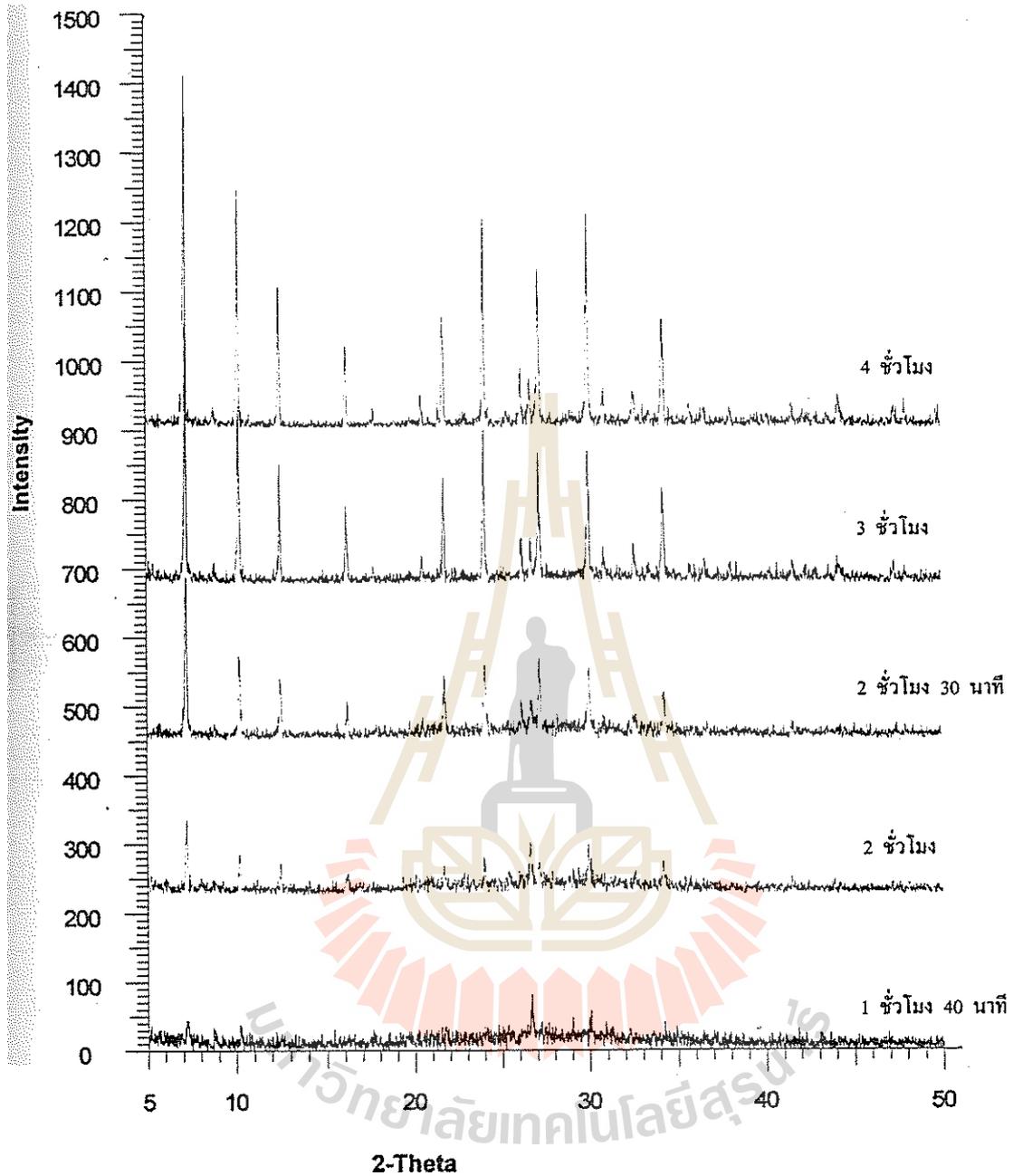
ภาพที่ 4 แสดง XRD patterns ของซีโอไลท์โซเดียมเอโดยสังเคราะห์จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined ที่ 700°C ความเข้มข้น NaOH 20% (w/v) เมื่อ reflux ปฏิกริยาที่ 70°C ในช่วงเวลาต่าง ๆ กัน



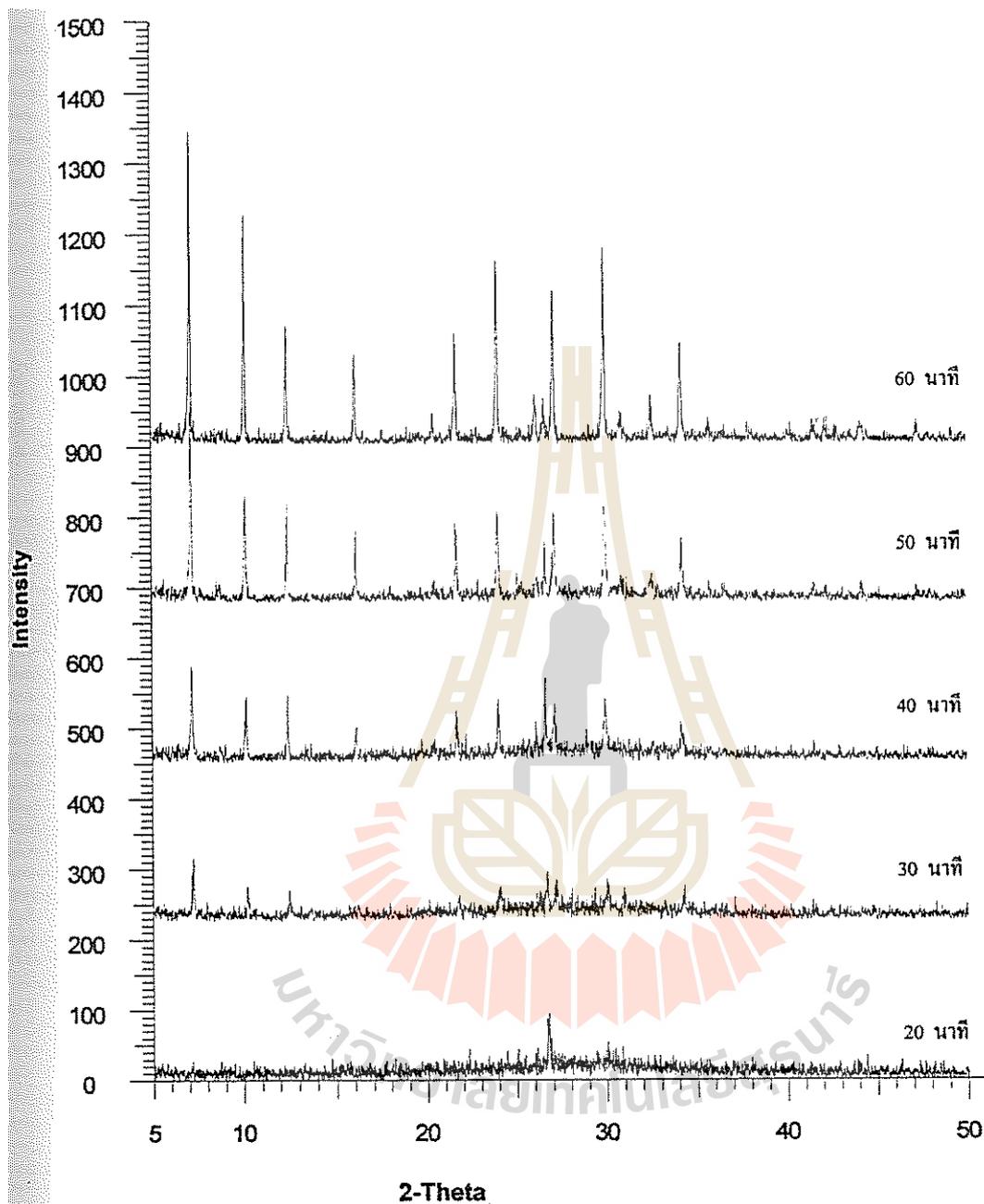
ภาพที่ 5 แสดง XRD patterns ของซีโอไลท์โซเดียมโอ โดยสังเคราะห์จากดินขาวนาธาวิลาส เมื่อ calcined ที่ 700°C ความเข้มข้น NaOH 10% (w/v) เมื่อ reflux ปฏิกริยาที่ 80°C ในช่วงเวลาต่าง ๆ กัน



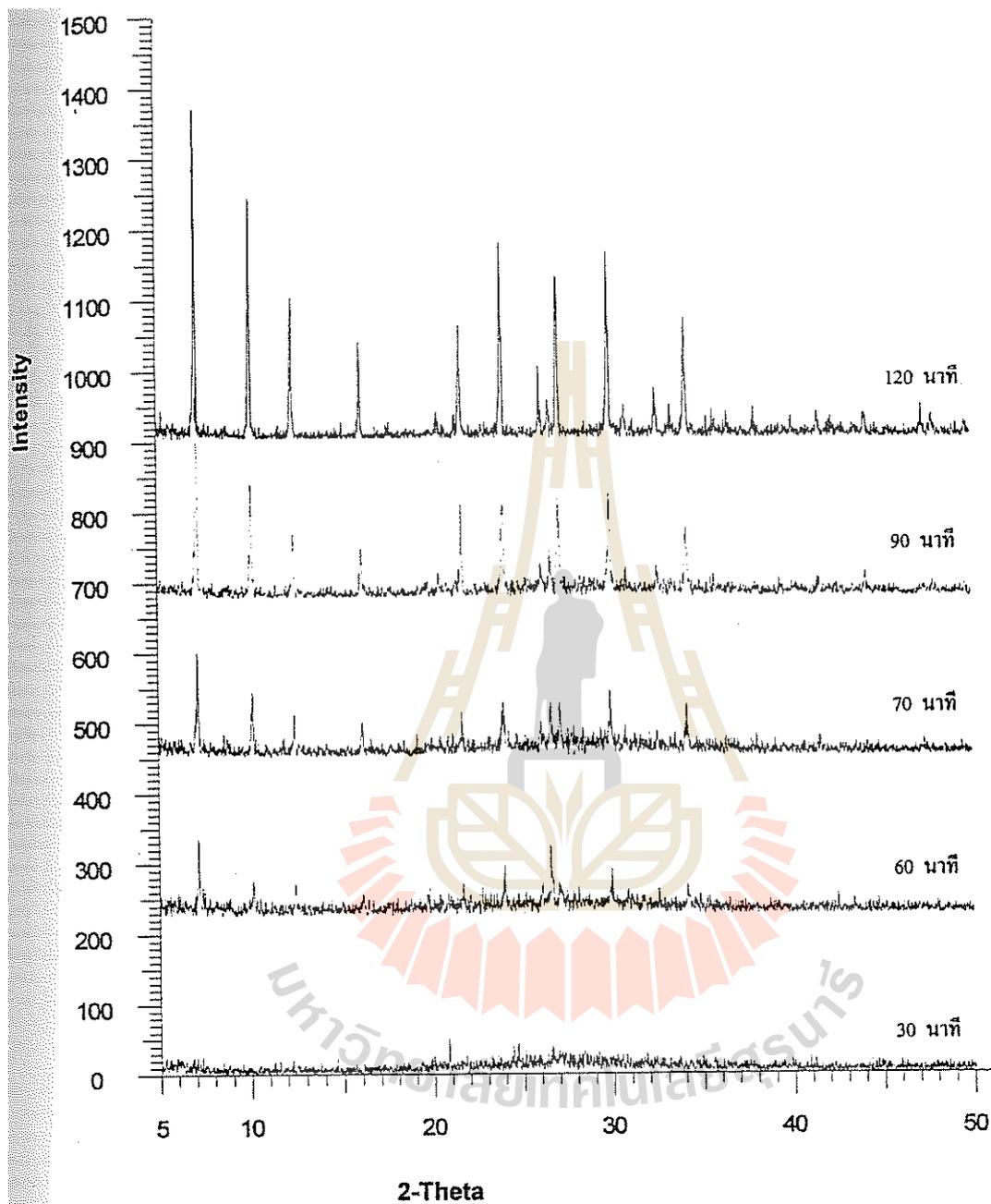
ภาพที่ 6 แสดง XRD patterns ของซีโอไลท์โซเดียมเอโดยสังเคราะห์จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined ที่ 700°C ความเข้มข้น NaOH 20% (w/v) เมื่อ reflux ปฏิกริยาที่ 80°C ในช่วงเวลาต่าง ๆ กัน



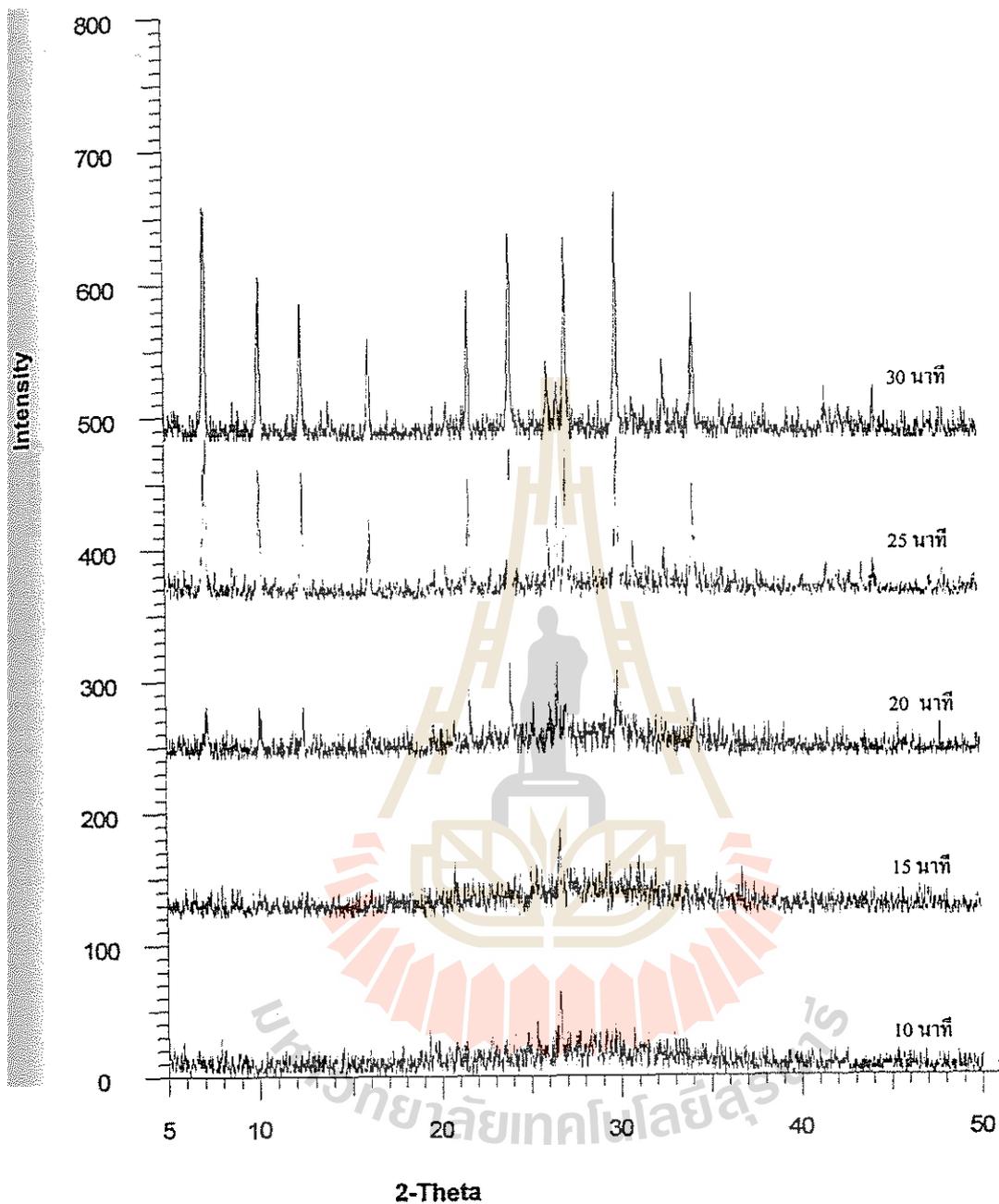
ภาพที่ 7 แสดง XRD patterns ของซีโอไลต์โซเดียมเอ โดยสังเคราะห์จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined ที่ 700°C ความเข้มข้น NaOH 10% (w/v) เมื่อ reflux ปฏิกริยาที่ 90°C ในช่วงเวลาต่าง ๆ กัน



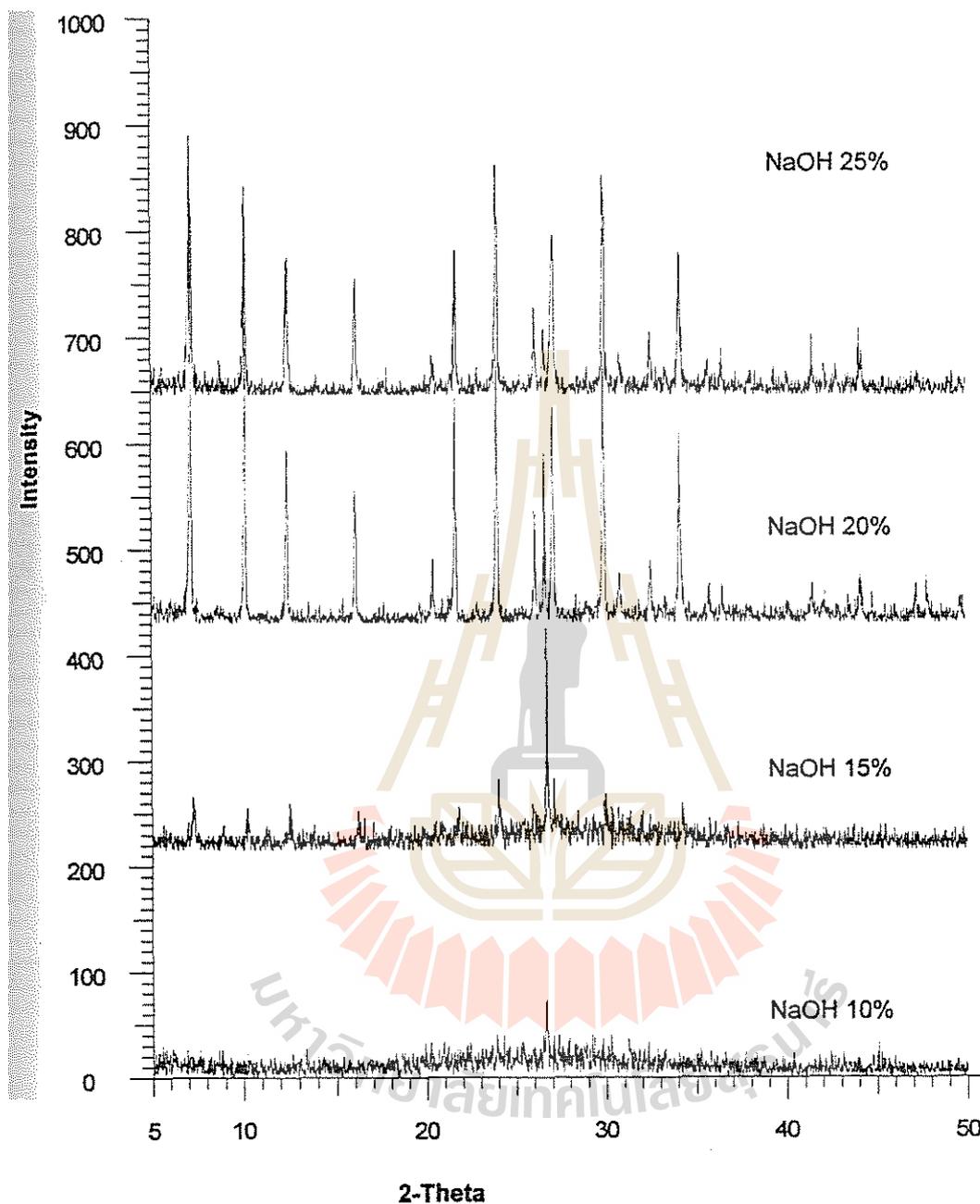
ภาพที่ 8 แสดง XRD patterns ของซีโอไลท์โซเดียมเอ โดยสังเคราะห์จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined ที่ 700°C ความเข้มข้น NaOH 20% (w/v) เมื่อ reflux ปฏิกริยาที่ 90°C ในช่วงเวลาต่าง ๆ กัน



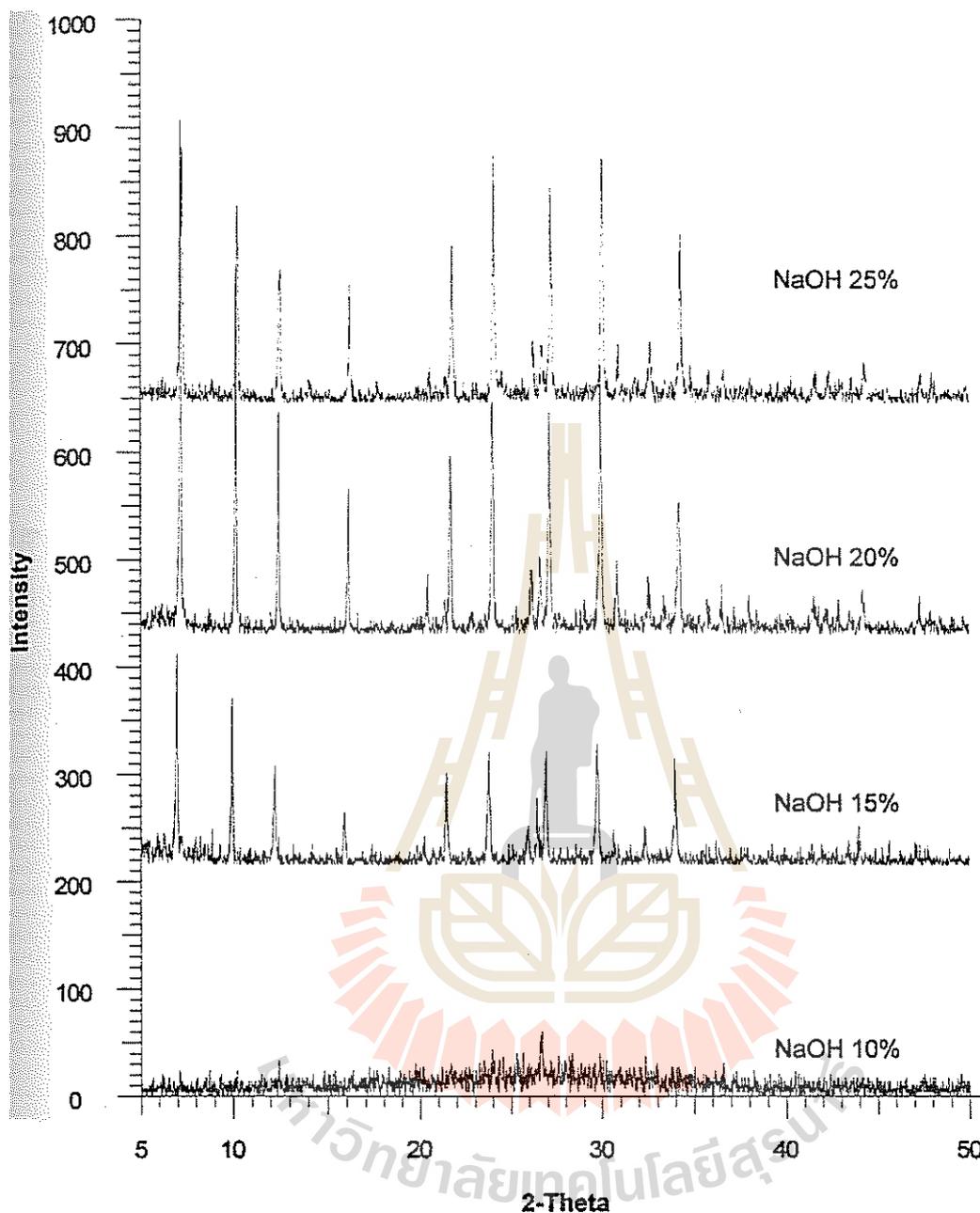
ภาพที่ 9 แสดง XRD patterns ของซีโอไลท์โซเดียมเอ โดยสังเคราะห์จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined ที่ 700°C ความเข้มข้น NaOH 10% (w/v) เมื่อ reflux ปฏิบัติที่ 100°C ในช่วงเวลาต่าง ๆ กัน



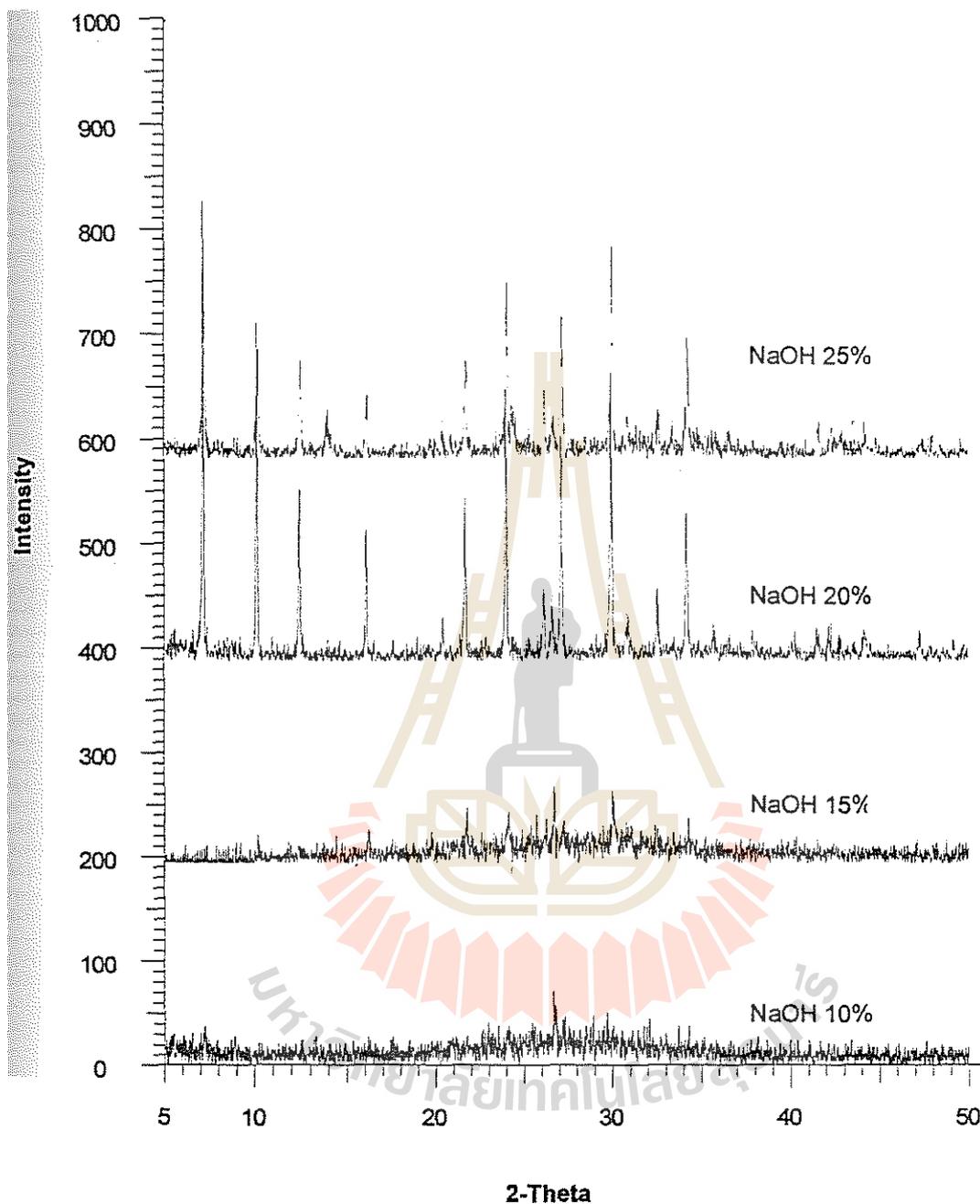
ภาพที่ 10 แสดง XRD patterns ของซีโอไลต์โซเดียมเอ โดยสังเคราะห์จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined ที่ 700°C ความเข้มข้น NaOH 20% (w/v) เมื่อ reflux ปฏิริยาที่ 100°C ในช่วงเวลาต่างๆ กัน



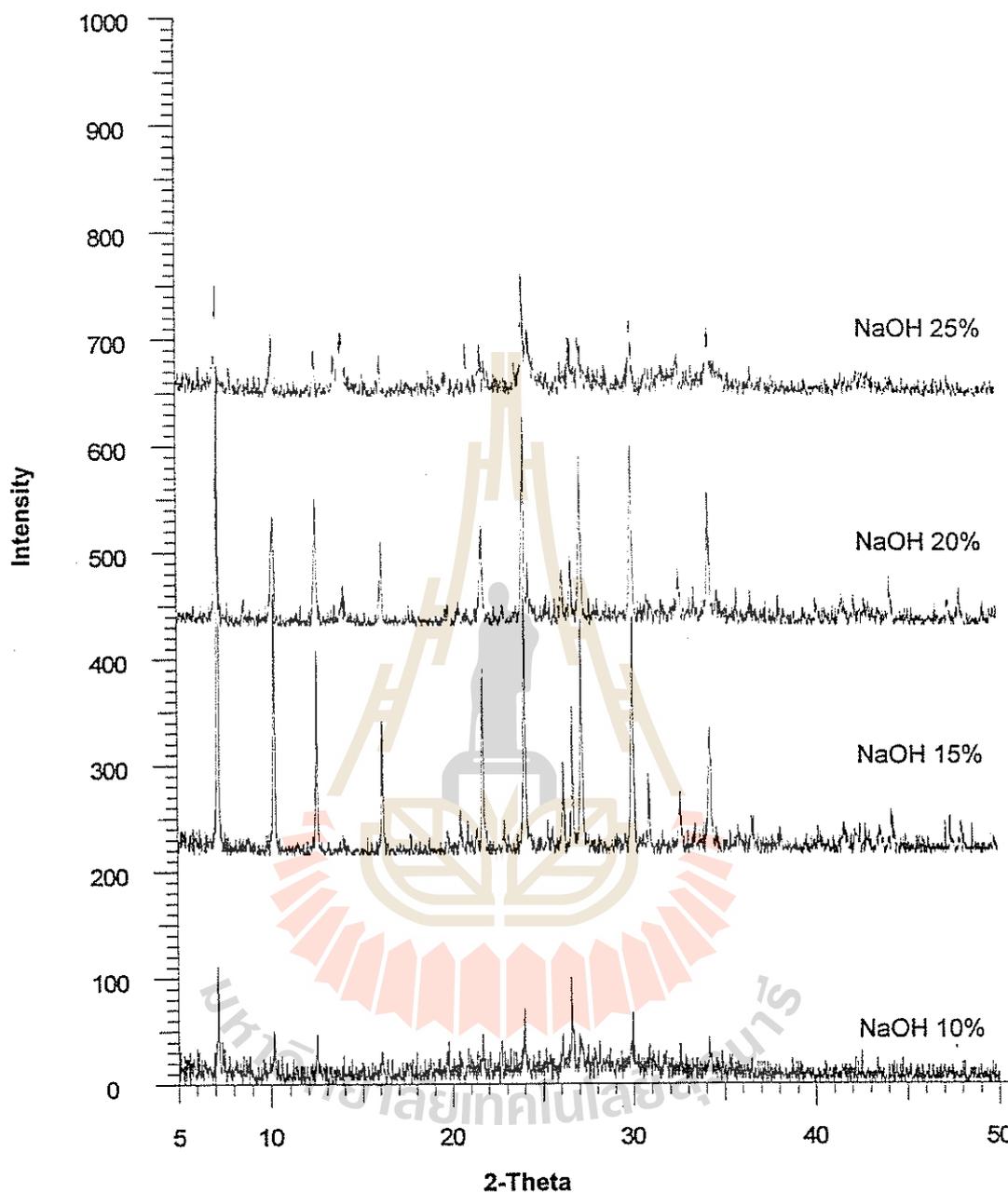
ภาพที่ 11 แสดง XRD patterns ของสารสังเคราะห์ที่ได้จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined ที่ 700°C และ reflux ปฏิกริยาที่ 70°C เมื่อต่างเข้มข้น NaOH 10% 15% 20% และ 25% (w/v) เป็นเวลานาน 3 ชั่วโมง 30 นาที



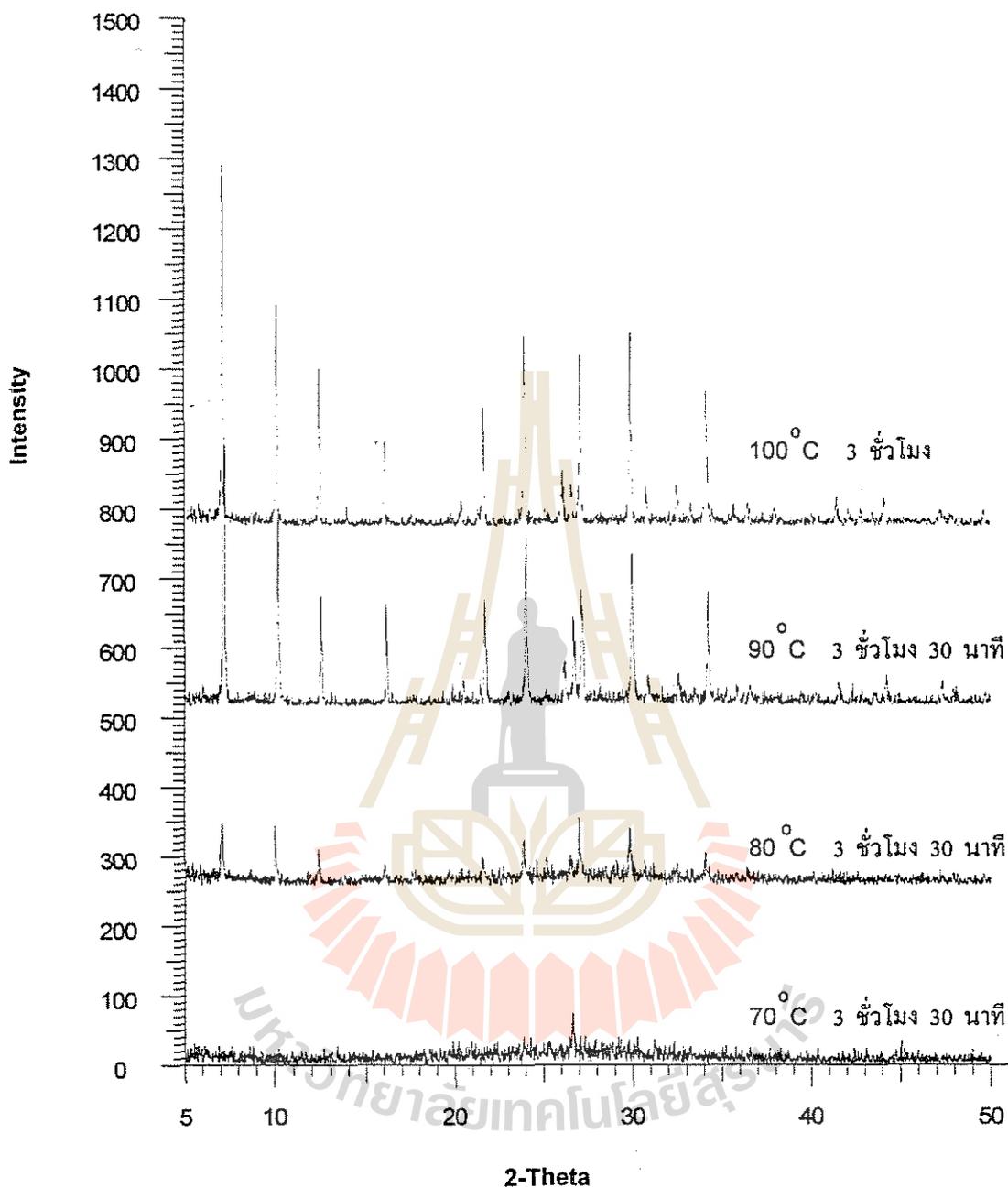
ภาพที่ 12 แสดง XRD patterns ของสารสังเคราะห์ที่ได้จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined ที่ 700°C และ reflux ปฏิกริยาที่ 80°C เมื่อต่างเข้มข้น NaOH 10% 15% 20% และ 25% (w/v) เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง



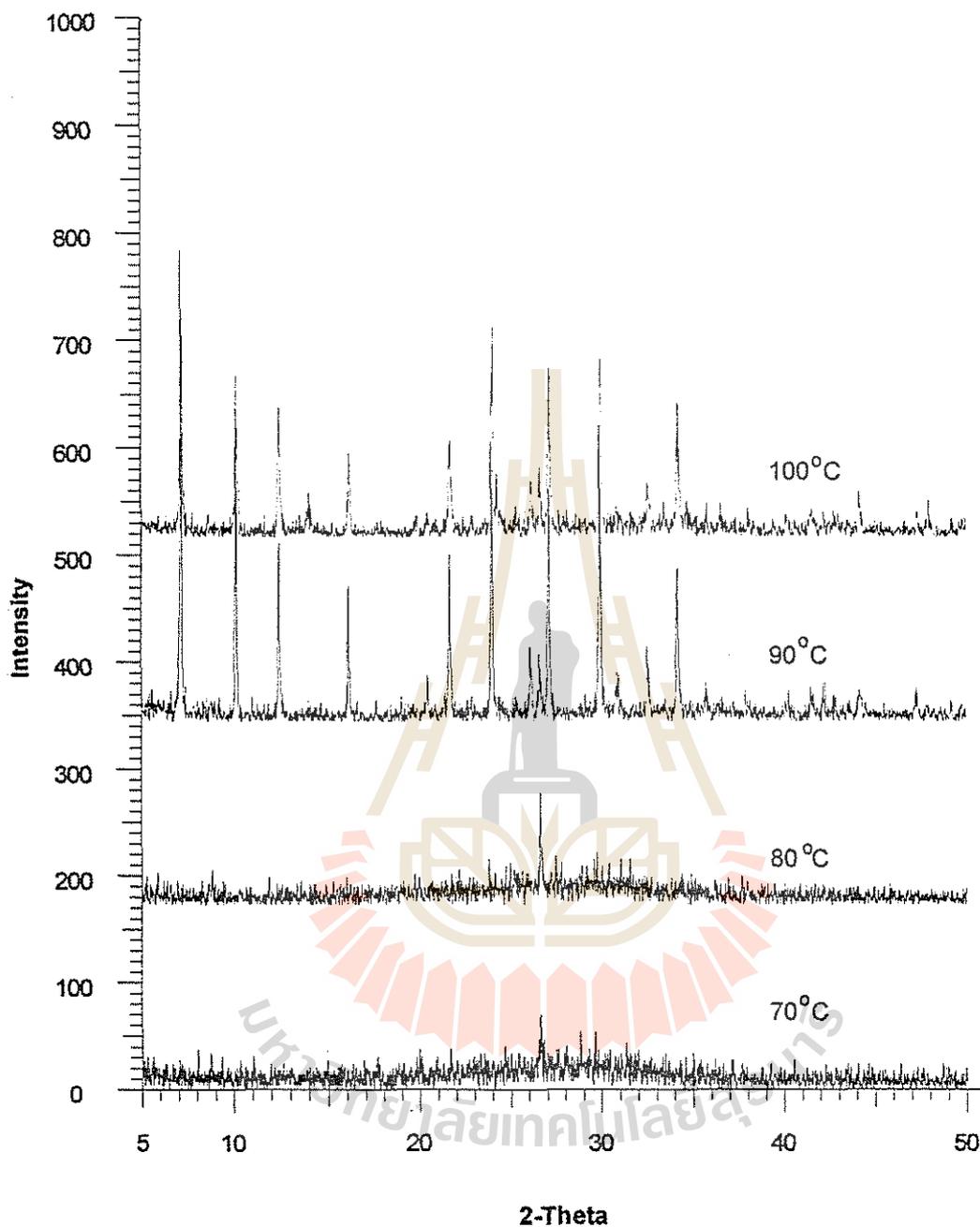
ภาพที่ 13 แสดง XRD patterns ของสารสังเคราะห์ที่ได้จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined ที่ 700°C และ reflux ปฏิกริยาที่ 90°C เมื่อต่างเข้มข้น NaOH 10% 15% 20% และ 25% (w/v) เป็นเวลานาน 1 ชั่วโมง



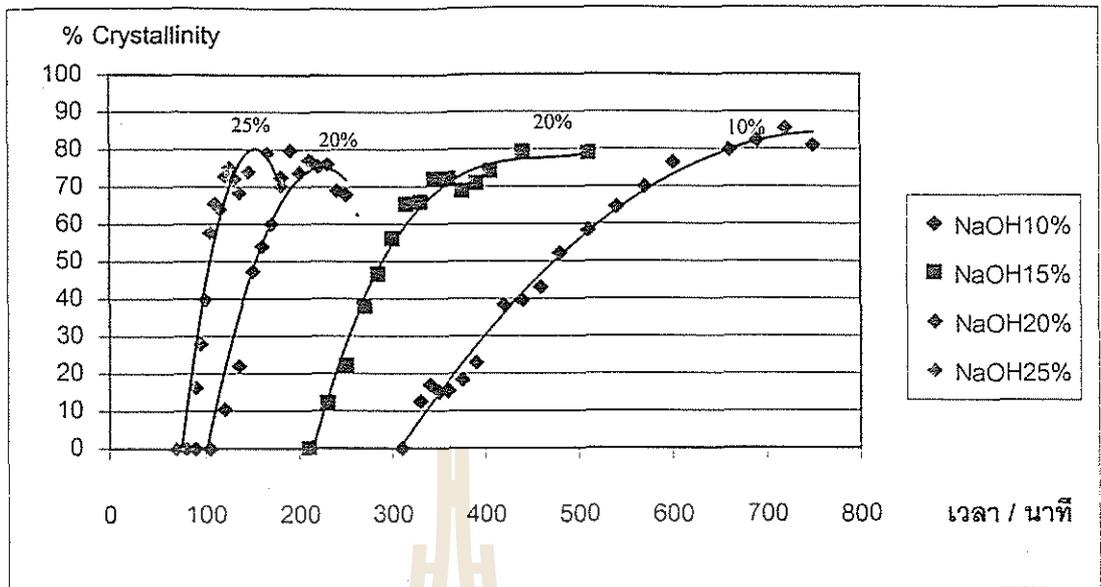
ภาพที่ 14 แสดง XRD patterns ของสารสังเคราะห์ที่ได้จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined ที่ 700°C และ reflux ปฏิกริยาที่ 100°C เมื่อต่างเข้มข้น NaOH 10% 15% 20% และ 25% (w/v) เป็นเวลานาน 1 ชั่วโมง



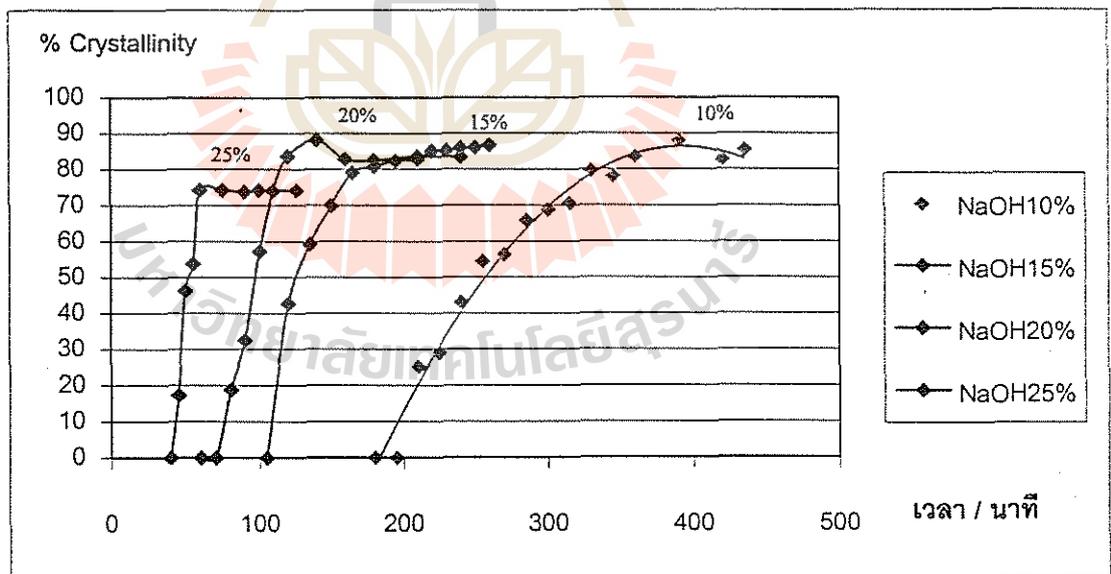
ภาพที่ 15 แสดง XRD patterns ของสารสังเคราะห์ที่ได้จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined ที่ 700°C และความเข้มข้นของด่าง NaOH 10% (w/v) reflux ปฏิบัติที่ 70°C 80°C 90°C และ 100°C ตามลำดับ เป็นเวลานาน 3 ชั่วโมง 30 นาที



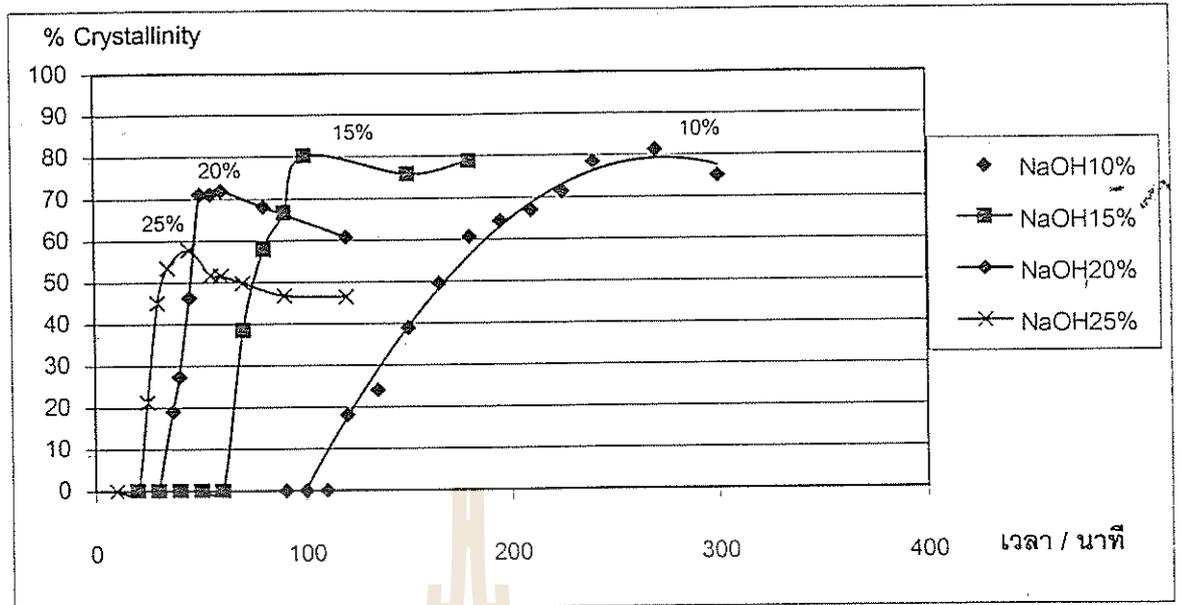
ภาพที่ 16 แสดง XRD patterns ของสารสังเคราะห์ที่ได้จากดินขวานราชิวาส เมื่อ calcined ที่ 70°C และ ความเข้มข้นของด่าง NaOH 20% (w/v) reflux ปฏิริยาที่ 70°C 80°C 90°C และ 100°C ตาม ลำดับ เป็นเวลานาน 1 ชั่วโมง



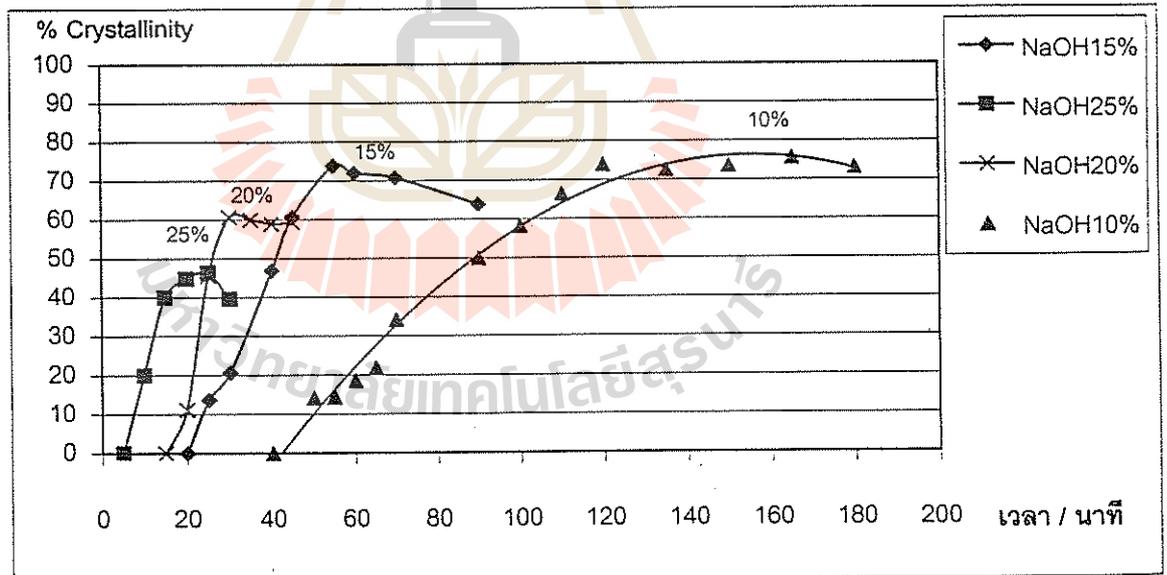
ภาพที่ 17 แสดงเปอร์เซ็นต์การเกิดผลึกซีโอไลท์โซเดียมเอสังเคราะห์จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined ที่ 700°C และ reflux ปฏิกริยาที่ 70°C ที่ความเข้มข้น NaOH 10% 15% 20% และ 25% (w/v) ในช่วงเวลาต่าง ๆ



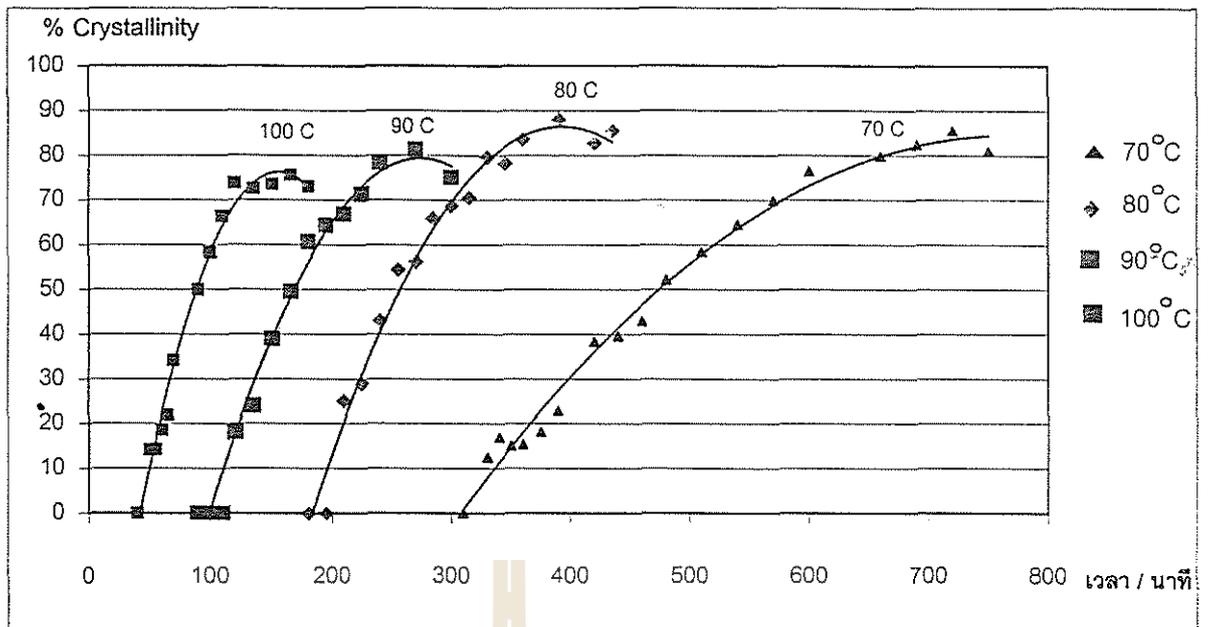
ภาพที่ 18 แสดงเปอร์เซ็นต์การเกิดผลึกซีโอไลท์โซเดียมเอสังเคราะห์จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined ที่ 700°C และ reflux ปฏิกริยาที่ 80°C ที่ความเข้มข้น NaOH 10% 15% 20% และ 25% (w/v) ในช่วงเวลาต่าง ๆ



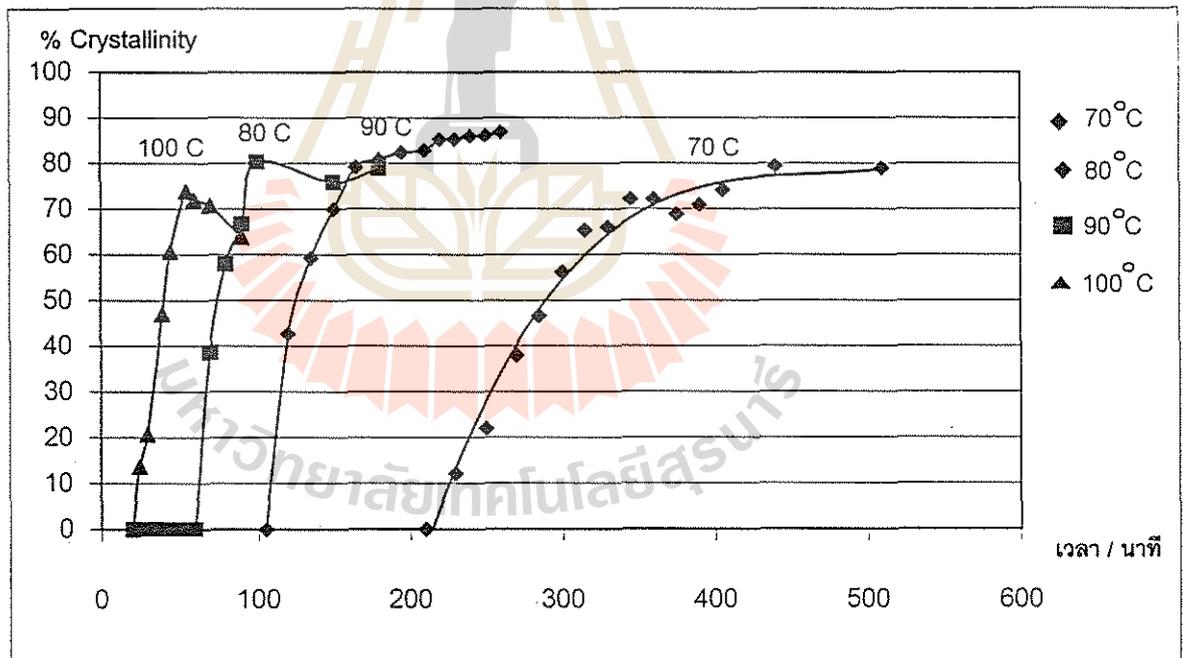
ภาพที่ 19 แสดงเปอร์เซ็นต์การเกิดผลึกซีโอไลท์โซเดียมเอสังเคราะห์จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined ที่ 700°C และ reflux ปฏิกริยาที่ 90°C ที่ความเข้มข้น NaOH 10% 15% 20% และ 25% (w/v) ในช่วงเวลาต่าง ๆ



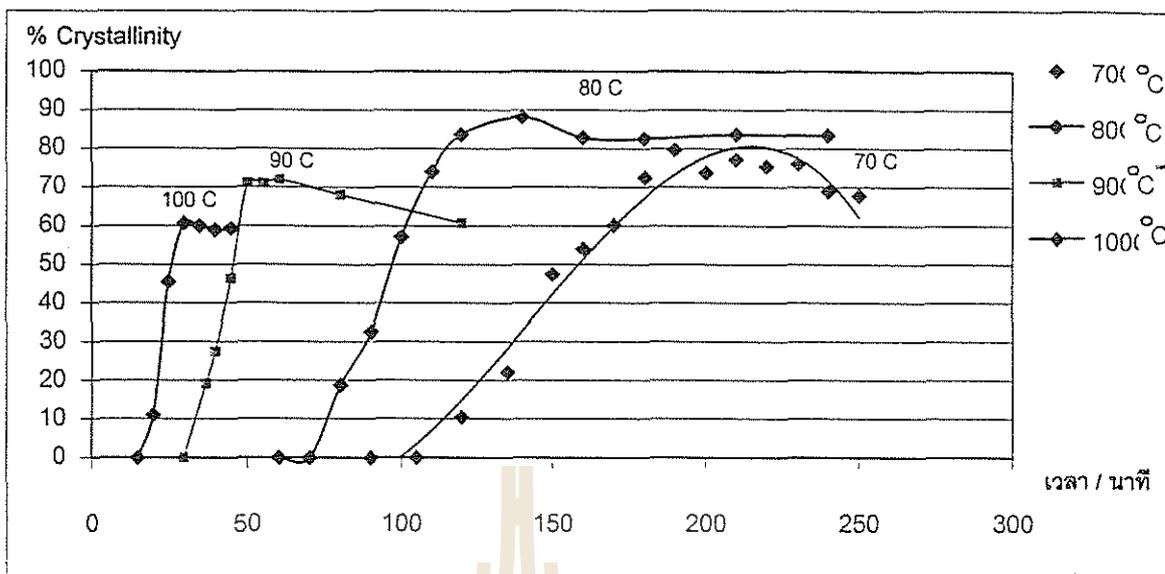
ภาพที่ 20 แสดงเปอร์เซ็นต์การเกิดผลึกซีโอไลท์โซเดียมเอสังเคราะห์จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined ที่ 700°C และ reflux ปฏิกริยาที่ 100°C ที่ความเข้มข้น NaOH 10% 15% 20% และ 25% (w/v) ในช่วงเวลาต่าง ๆ



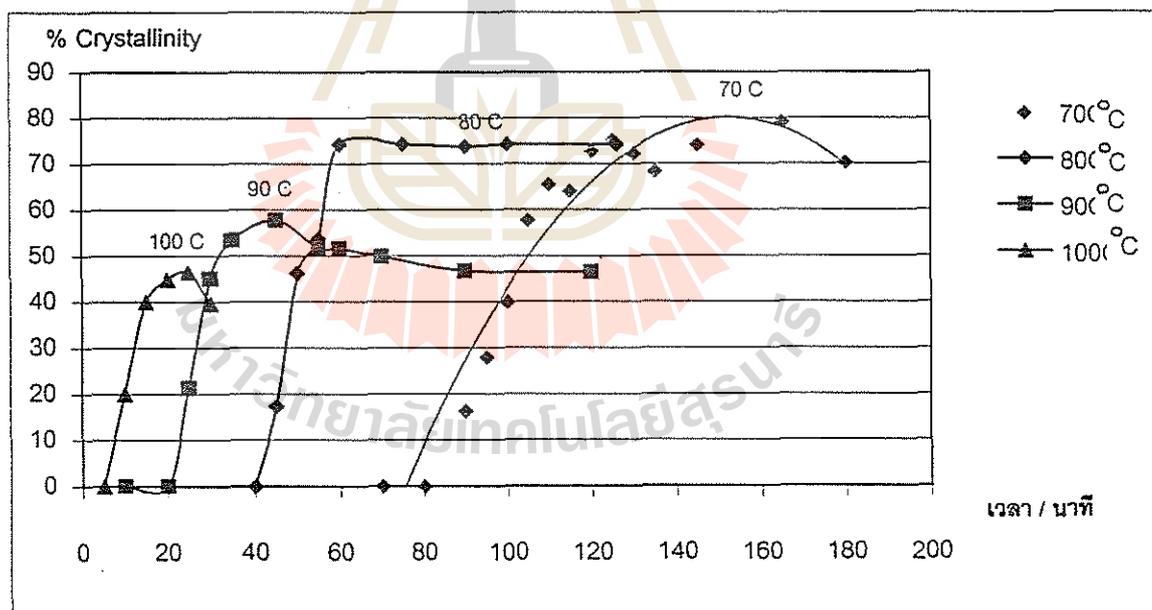
ภาพที่ 21 แสดงเปอร์เซ็นต์การเกิดผลิตภัณฑ์โพลี(3-ไฮดรอกซีบิวเตอริก) จากดินขาวนาธิวาส เมื่อ calcined ที่ 700°C ที่ความเข้มข้น NaOH 10% (w/v) และ reflux ปฏิกริยาที่ 70°C 80°C 90°C และ 100°C ในช่วงเวลาต่าง ๆ



ภาพที่ 22 แสดงเปอร์เซ็นต์การเกิดผลิตภัณฑ์โพลี(3-ไฮดรอกซีบิวเตอริก) จากดินขาวนาธิวาส เมื่อ calcined ที่ 700°C ที่ความเข้มข้น NaOH 15% (w/v) และ reflux ปฏิกริยาที่ 70°C 80°C 90°C และ 100°C ในช่วงเวลาต่าง ๆ



ภาพที่ 23 แสดงเปอร์เซ็นต์การเกิดผลึกซีโอไลท์โซเดียมเฮกซะเฟร่าห์จากดินขาวนาธาวิาส เมื่อ calcined ที่ 70°C ที่ความเข้มข้น NaOH 20% (w/v) และ reflux ปฏิกริยาที่ 70°C 80°C 90°C และ 100°C ในช่วงเวลาต่าง ๆ



ภาพที่ 24 แสดงเปอร์เซ็นต์การเกิดผลึกซีโอไลท์โซเดียมเฮกซะเฟร่าห์จากดินขาวนาธาวิาส เมื่อ calcined ที่ 70°C ที่ความเข้มข้น NaOH 25% (w/v) และ reflux ปฏิกริยาที่ 70°C 80°C 90°C และ 100°C ในช่วงเวลาต่าง ๆ

2.1.2 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ X

ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ X จากดินขาวนั้นได้มีการพิจารณาปัจจัยการสังเคราะห์ดังนี้ อุณหภูมิในการ calcined ดินขาว การบ่ม (ageing) ความเข้มข้นของด่างและของ Na_2SiO_3 และอุณหภูมิของปฏิกิริยา

การทดลอง

นำดินขาวที่มีมอดุลีประกอบดังตารางที่ 2 ร่อนผ่านตะแกรงเบอร์ 120 mesh แล้ว calcined ที่อุณหภูมิ 700°C 800°C และ 900°C นำ metakaolin ที่อุณหภูมิต่าง ๆ 1 กรัม ผสมกับด่าง โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 5% 7.5% และ 10% (w/v) ปริมาตร 10 ml และ Na_2SiO_3 หนัก 1.0 – 3.0 กรัม ใส่ในขวด polypropylene ขนาด 150 ml ปิดฝาแล้วนำไปบ่มที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลานาน 1 วัน 3 วัน และ 5 วัน หลังจากนั้นนำไปเข้าเตาอบที่อุณหภูมิ 80°C 90°C และ 100°C เก็บตัวอย่างที่เวลาต่าง ๆ กรองแล้วล้างของแข็งด้วยน้ำกลั่นนำไปอบที่ 120°C เป็นเวลานาน 6 ชั่วโมง จากนั้นนำของแข็งที่ได้ไปวิเคราะห์ด้วย XRD

ผลการทดลอง

ผลการวิเคราะห์ผลิตภัณฑ์ที่ได้ด้วย XRD บางส่วนแสดงในภาพที่ 25-30 ส่วนภาพที่ 31-35 แสดงเปอร์เซ็นต์การเกิดผลึกซีโอไลต์ X เป็นฟังก์ชันกับเวลาและภาพที่ 36 แสดงผลที่ได้จากการวิเคราะห์ตัวอย่างด้วย SEM

ภาพที่ 25 – 29 XRD pattern ของของแข็งที่ได้จากการสังเคราะห์ภายใต้เงื่อนไขความเข้มข้น NaOH 7.5% w/v อุณหภูมิของปฏิกิริยา 90°C metakaolin ที่ 900°C บ่มที่อุณหภูมิห้อง 3 วัน และ ปริมาณ Na_2SiO_3 0.5 g (ภาพที่ 25) Na_2SiO_3 1.0 g (ภาพที่ 26) Na_2SiO_3 1.5 g (ภาพที่ 27) Na_2SiO_3 2.0 g (ภาพที่ 28) และ Na_2SiO_3 3.0 g (ภาพที่ 29) ณ เวลาต่าง ๆ

ภาพที่ 30 แสดง XRD pattern ของของแข็ง ภายใต้เงื่อนไขเช่นเดียวกับภาพที่ 28 แต่ใช้เวลาในการบ่ม 1 วัน และอุณหภูมิของปฏิกิริยา 100°C

ภาพที่ 31 แสดงเปอร์เซ็นต์การเกิดผลึกซีโอไลต์ X เป็นฟังก์ชันกับเวลาเมื่อพิจารณาผลของ calcination เห็นได้ว่าในช่วงเวลาเดียวกันดินขาวที่ calcined ที่ 900°C เกิดผลึกได้ดีกว่าที่อุณหภูมิต่าง ๆ ดังนั้นในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ X ดินขาวควร calcined ที่ 900°C ก่อนจะนำไปสังเคราะห์ซึ่งจะเหมาะกว่าที่จะ calcined ที่ 700°C และ 800°C

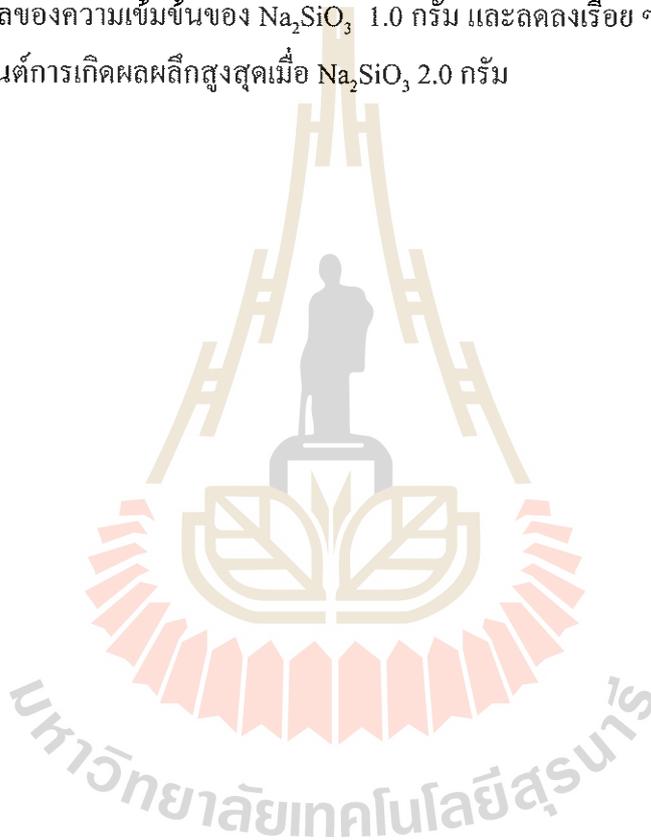
ภาพที่ 32 แสดงผลของการบ่มปฏิกิริยาที่อุณหภูมิห้อง ก่อนนำไปสังเคราะห์ซีโอไลต์ X เห็นได้ว่าในช่วงเวลาเดียวกัน เมื่อบ่มเป็นเวลานาน 5 วัน ผลึกซีโอไลต์ X เกิดได้ดีกว่าการบ่ม 3 วัน และ 1 วัน แต่ทั้ง 3 เงื่อนไขให้เปอร์เซ็นต์การเกิดผลึกสูงสุดประมาณ 92% แต่เวลาในการเกิดผลึกสูงสุดแตกต่างกันพบว่าบ่มไว้

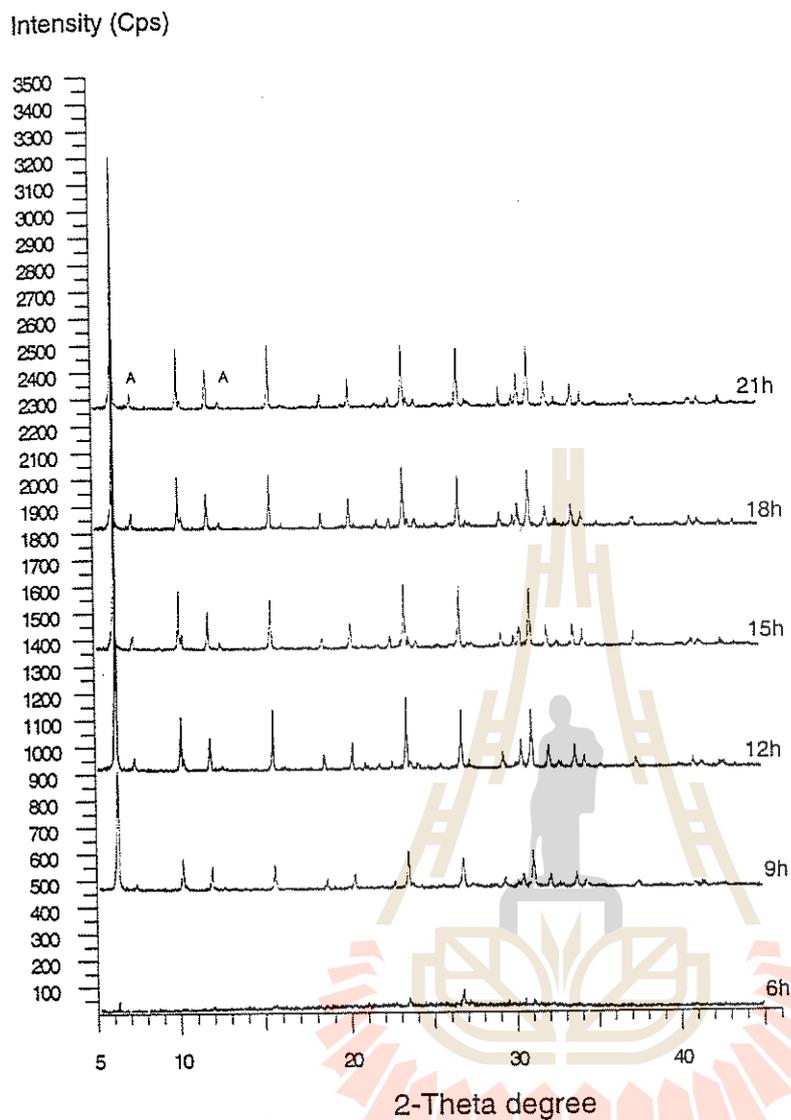
5 วันและ 3 วัน แตกต่างกันประมาณ 2-3 ชั่วโมง กรณีบ่มไว้ 1 วัน เปอร์เซ็นต์ผลึกสูงสุดแตกต่างจากบ่มไว้ 5 วันและ 3 วัน ถึง 20 ชั่วโมง

ภาพที่ 33 แสดงผลของความเข้มข้นของด่าง NaOH ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ X เห็นได้ว่า ซีโอไลต์ X เกิดขึ้นได้รวดเร็ว เมื่อความเข้มข้นต่างมาก แต่ปริมาณผลึกซีโอไลต์ X สูงสุด พบว่าใช้ด่างเข้มข้น 7.5% w/v

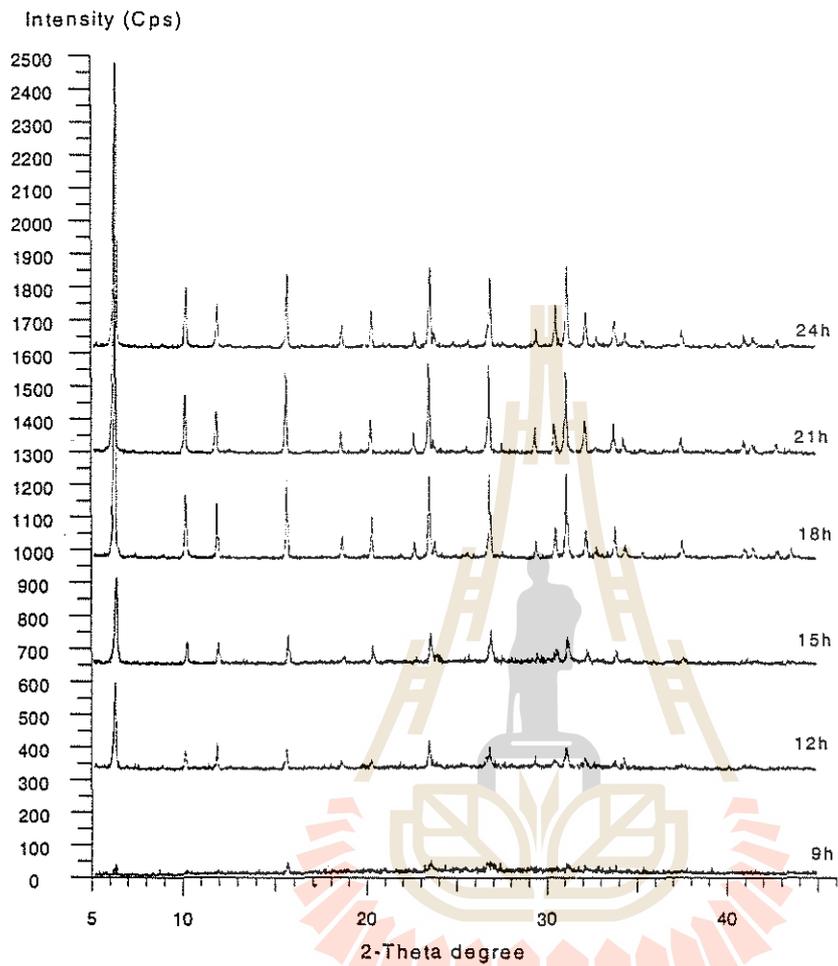
ภาพที่ 34 แสดงผลของอุณหภูมิต่อการสังเคราะห์ซีโอไลต์ X พบว่าการเกิดผลึกเร็วขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น และเปอร์เซ็นต์การเกิดผลึกสูงสุด เมื่อสังเคราะห์ที่ 90°C ในช่วงเวลาการเกิดผลึกประมาณ 23 ชั่วโมง

ภาพที่ 35 แสดงผลของความเข้มข้นของ Na_2SiO_3 1.0 กรัม และลดลงเรื่อย ๆ เมื่อเพิ่มความเข้มข้น Na_2SiO_3 และพบว่าเปอร์เซ็นต์การเกิดผลึกสูงสุดเมื่อ Na_2SiO_3 2.0 กรัม

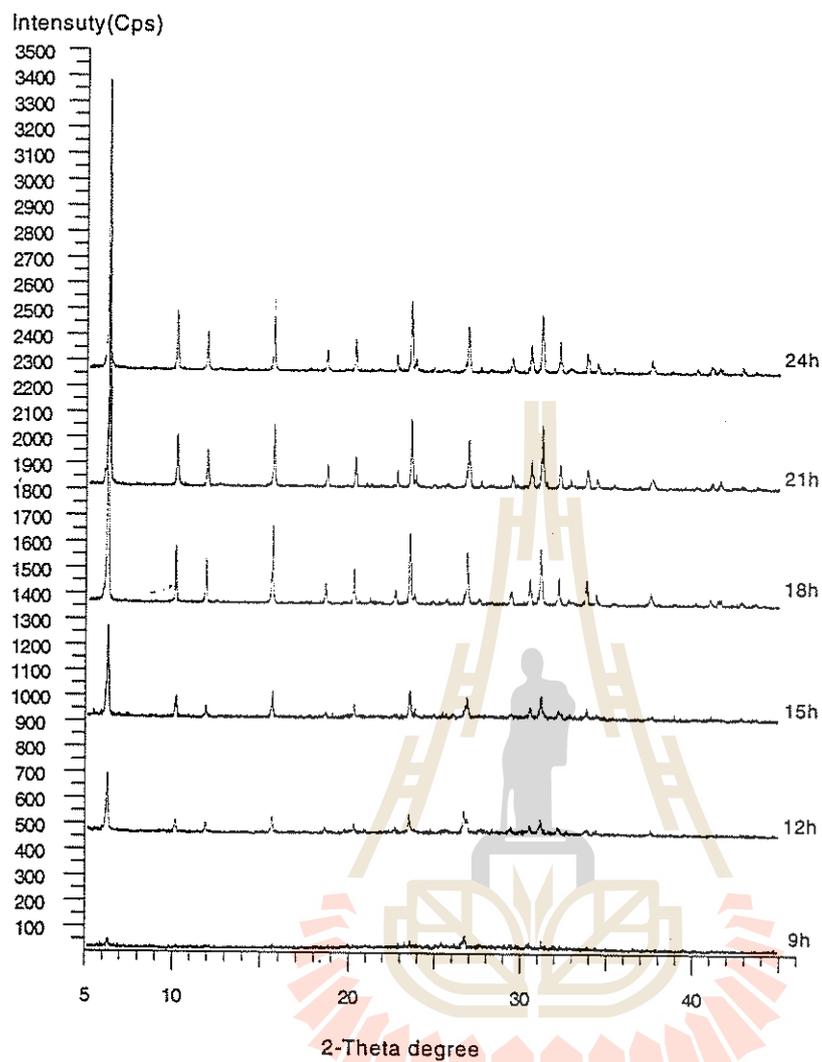




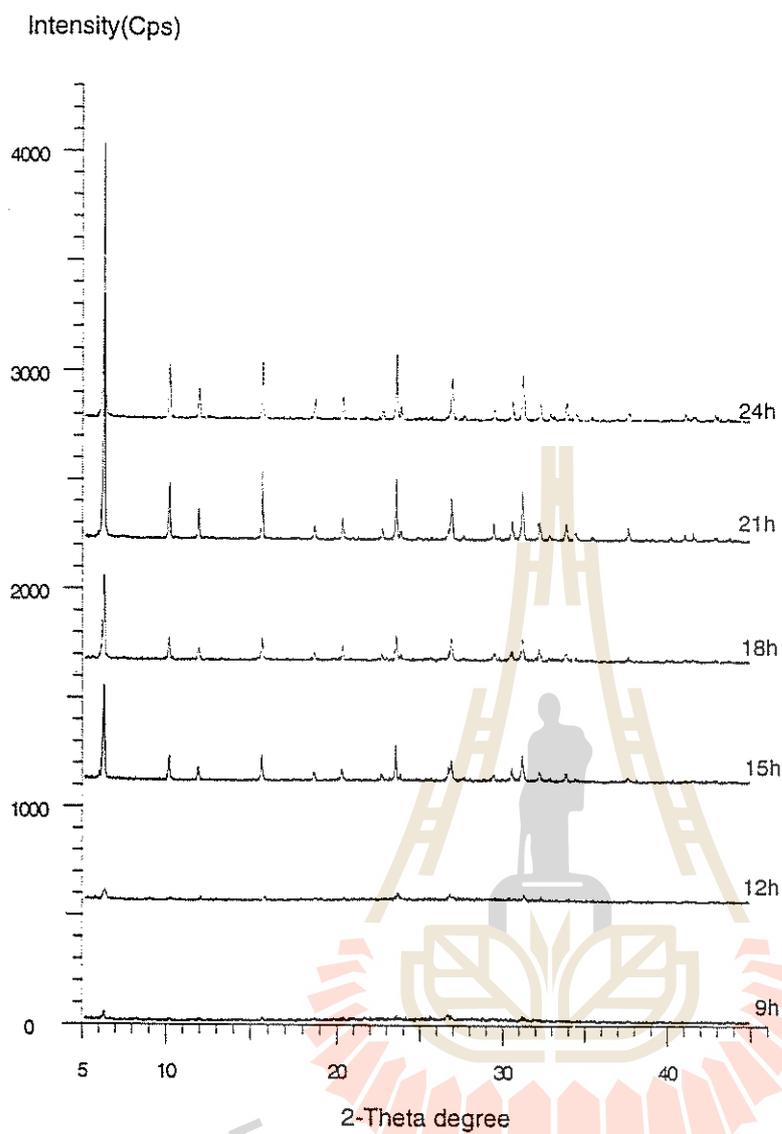
ภาพที่ 25 XRD patterns ของของแข็งที่ได้จากการสังเคราะห์ที่เวลาต่าง ๆ ภายใต้เงื่อนไขเมตาเสถียรที่ 90°C ความเข้มข้นของด่าง 7.5% w/v Na_2SiO_3 0.5 กรัม บ่มนาน 3 วันและสังเคราะห์ 90°C



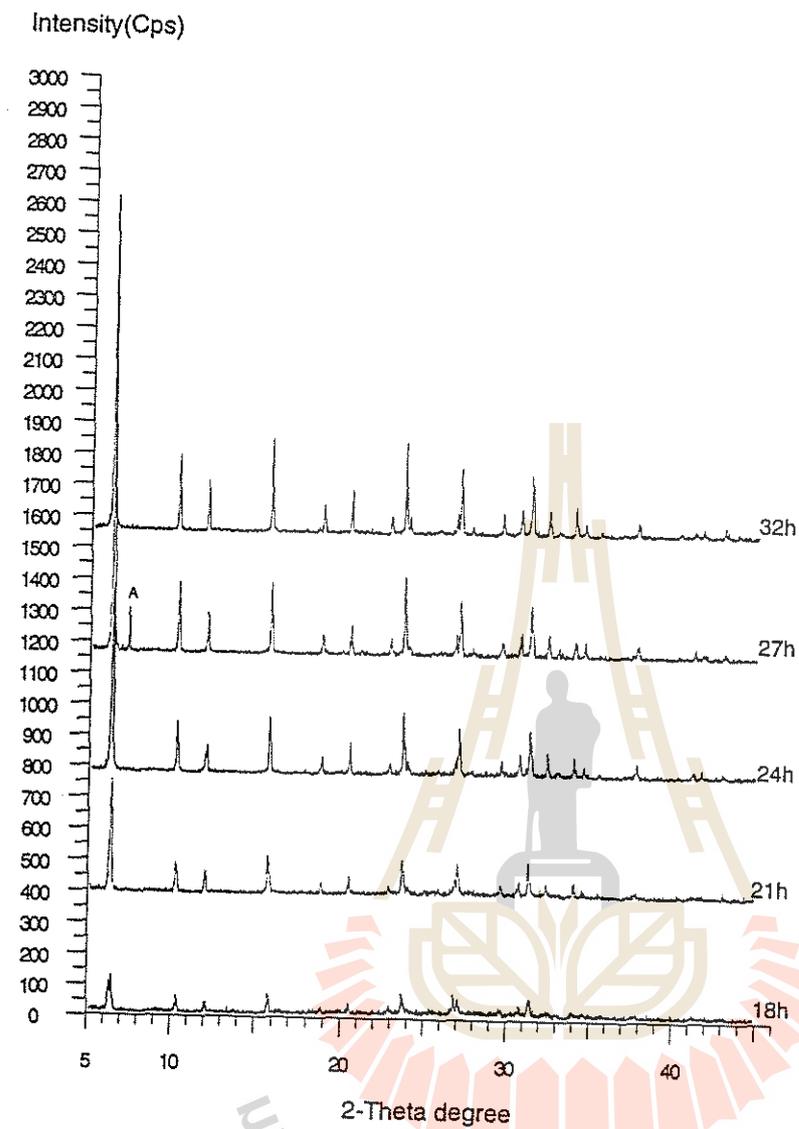
ภาพที่ 26 XRD patterns ของของแข็งที่ได้จากการสังเคราะห์ที่เวลาต่าง ๆ ภายใต้เงื่อนไขเมตาเกลินที่ 900°C ความเข้มข้นของด่าง 7.5% w/v Na_2SiO_3 1.0 กรัม บ่มนาน 3 วัน และสังเคราะห์ที่ 90°C



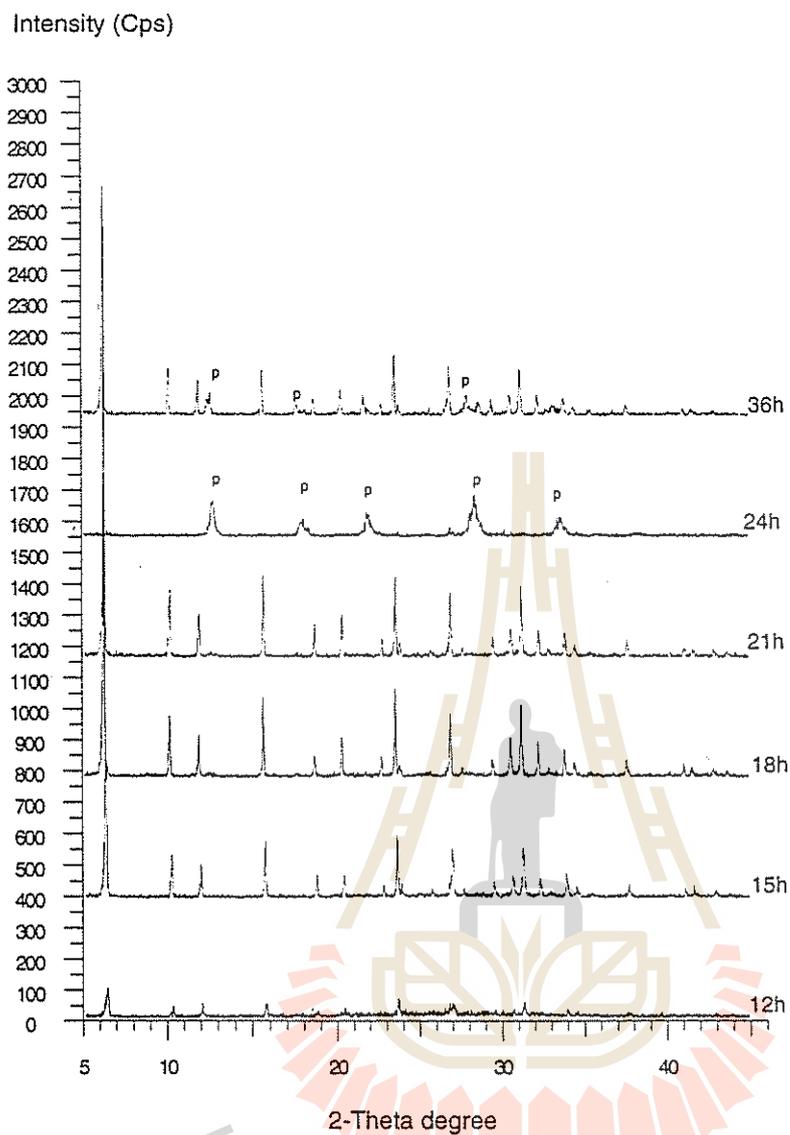
ภาพที่ 27 XRD patterns ของของแข็งที่ได้จากการสังเคราะห์ที่เวลาต่าง ๆ ภายใต้เงื่อนไขเมตาเทคินที่ 900°C ความเข้มข้นของค่า $7.5\% \text{ Na}_2\text{SiO}_3$ 1.5 กรัม บ่มนาน 3 วัน และสังเคราะห์ที่ 90°C



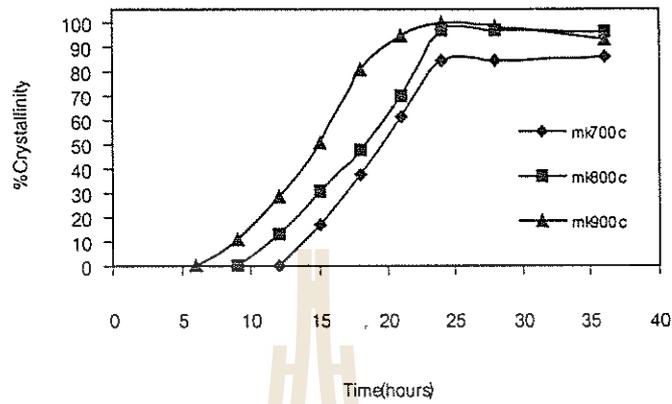
ภาพที่ 28 XRD patterns ของของแข็งที่ได้จากการสังเคราะห์ที่เวลาต่าง ๆ ภายใต้เงื่อนไขเมตาเกลินที่ 90°C ความเข้มข้นของด่าง 7.5% Na_2SiO_3 , 2.0 กรัม บ่มนาน 3 วัน และสังเคราะห์ที่ 90°C



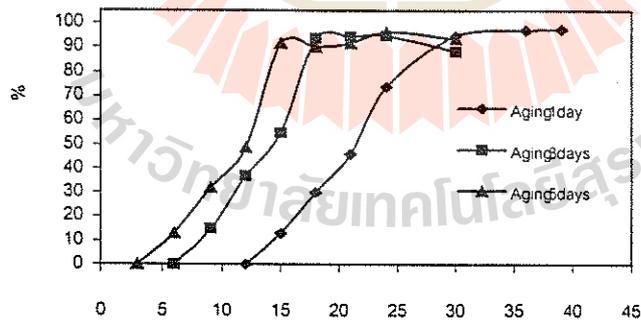
ภาพที่ 29 XRD patterns ของของแข็งที่ได้จากการสังเคราะห์ที่เวลาต่าง ๆ ภายใต้เงื่อนไขเมตาเกาลินที่ 900°C ความเข้มข้นของค่า $7.5\% \text{ w/v Na}_2\text{SiO}_3$, 3.0 กรัม บ่มนาน 3 วัน และสังเคราะห์ที่ 90°C



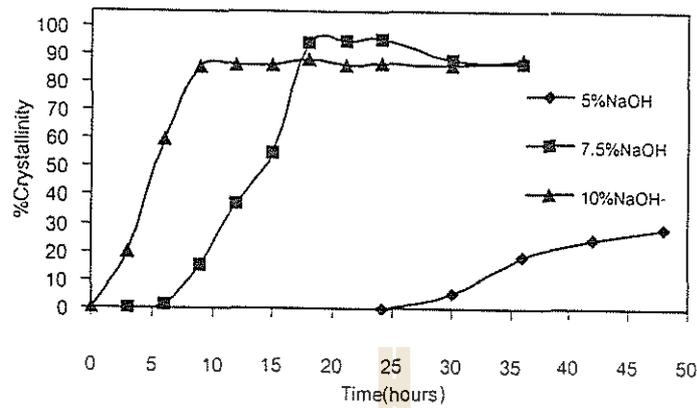
ภาพที่ 30 XRD patterns ของของแข็งที่ได้จากการสังเคราะห์ที่เวลาต่าง ๆ ภายใต้เงื่อนไขเมตาเกลินที่ 900°C ความเข้มข้นของด่าง 7.5% w/v Na_2SiO_3 2.0 กรัม บ่มนาน 3 วัน และสังเคราะห์ที่ 90°C



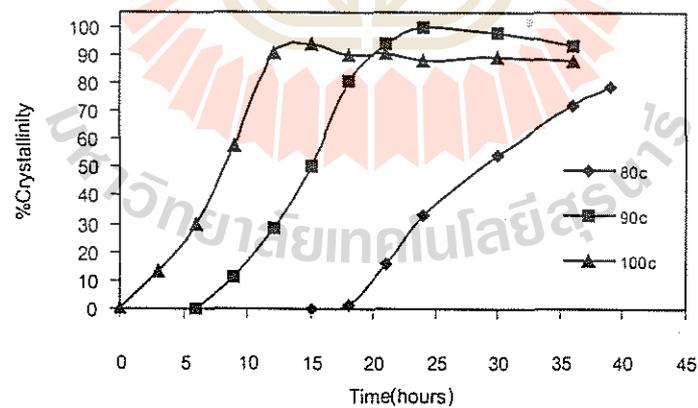
ภาพที่ 31 เปอร์เซนต์การเกิดซีโอไลต์ X เป็นฟังก์ชันกับเวลา เมื่อพิจารณาการ calcined ดินขาวที่ 700° 800°C และ 900°C ภายใต้เงื่อนไขต่างเข้มข้น 7.5% Na_2SiO_3 , 2.0 กรัม บ่มนาน 3 วัน และ อุณหภูมิของการสังเคราะห์ที่ 90°C



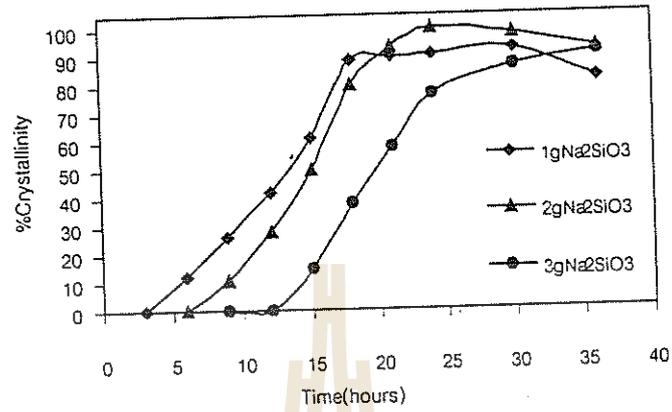
ภาพที่ 32 เปอร์เซนต์การเกิดซีโอไลต์ X เป็นฟังก์ชันกับเวลา เมื่อบ่มปฏิกิริยาเป็นเวลานาน แตกต่างกัน ภายใต้เงื่อนไขเมตาเกลินที่ 900°C ต่างเข้มข้น 7.5% w/v Na_2SiO_3 , 1.5 g สังเคราะห์ที่ อุณหภูมิ 90°C



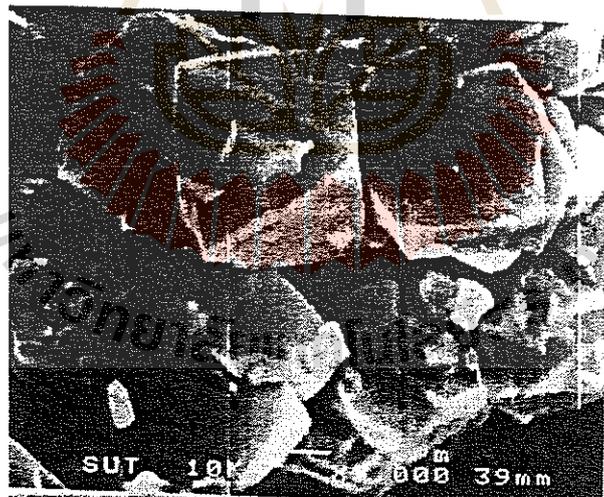
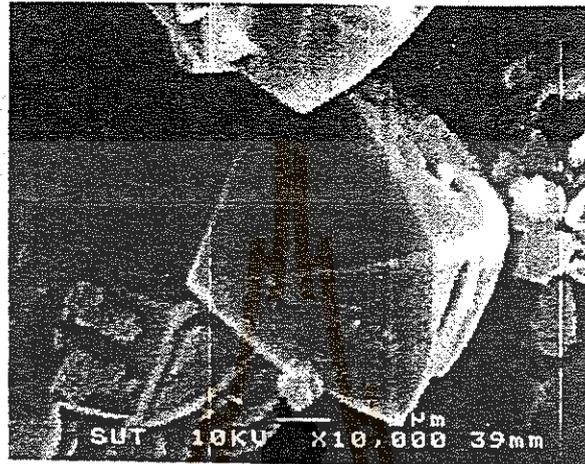
ภาพที่ 33 เปรอ์เซ็นต์การเกิดผลึกซีโอไลต์ X เป็นฟังก์ชันกับเวลา เมื่อพิจารณาความเข้มข้นของด่างที่ 5% 7.5% และ 10% w/v ภายใต้เงื่อนไขเมตาเกลลินที่ 900°C บ่มปฏิกิริยานาน 3 วัน และอุณหภูมิของการสังเคราะห์ที่ 90°C



ภาพที่ 34 เปรอ์เซ็นต์การเกิดผลึกซีโอไลต์ X เป็นฟังก์ชันกับเวลา เมื่อพิจารณาผลของอุณหภูมิของการสังเคราะห์ที่ 80° 90° และ 100°C ภายใต้เงื่อนไขต่างเข้มข้น 7.5% w/v Na_2SiO_3 2.0 กรัม บ่ม 3 วัน และดินขาว calcined ที่ 900°C



ภาพที่ 35 เปรี่เซนต์การเกิดผลึกซีโอไลต์ X เป็นฟังก์ชันกับเวลา เมื่อพิจารณาการเติม Na_2SiO_3 ที่ 1 – 3 กรัม ภายใต้เงื่อนไขเมตาเทลินที่ 900°C ต่างเข้มข้น 7.5% w/v ป่มปฏิกริยา 3 วัน และอุณหภูมิของการสังเคราะห์ที่ 90°C



ภาพที่ 36 SEM ของของแข็งที่ได้จากการสังเคราะห์ซีโอไลต์ X จากเมตาเกอลินที่ 900°C ความเข้มข้นต่าง 7.5% w/v Na_2SiO_3 , 2.0 กรัม ป้อนนาน 3 วัน และสังเคราะห์ที่ 90°C

2.2 การสังเคราะห์ซีโอไลต์จากไคอะตอไมต์

ไคอะตอไมต์ที่นำมาสังเคราะห์ซีโอไลต์ได้จากแหล่งบ้านกิ้ว อำเภอมะนัง จังหวัดลำปาง ไคอะตอไมต์นำวิเคราะห์ด้วย XRF พบว่ามีองค์ประกอบทางเคมีดังตารางที่ 2

ตารางที่ 3 แสดงองค์ประกอบทางเคมีของไคอะตอไมต์ลำปาง

องค์ประกอบ (% wt/wt)							
SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MnO	Mg O	K ₂ O	TiO ₂
68.11	7.64	17.68	1.30	0.04	0.32	3.09	1.00

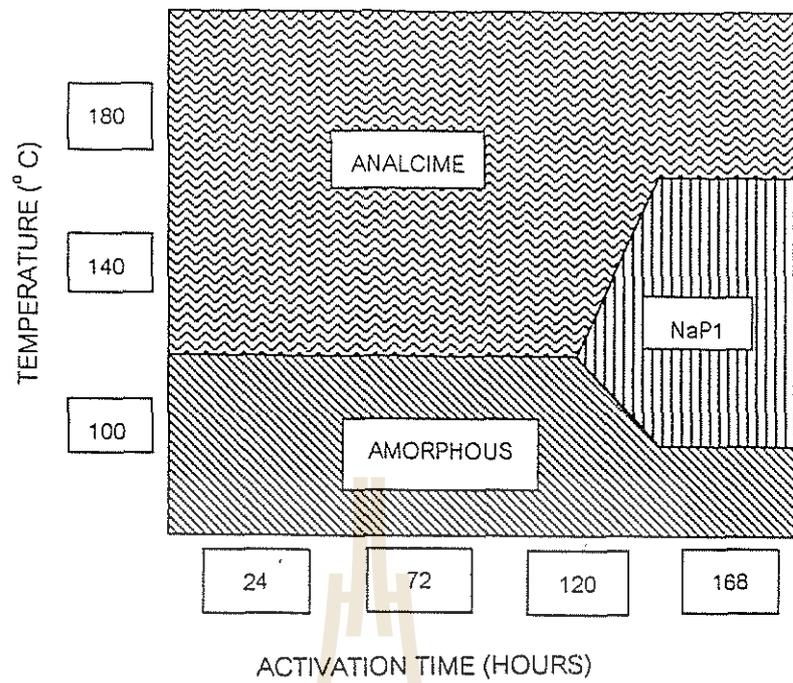
การทดลอง

นำไคอะตอไมต์ที่มีองค์ประกอบทางเคมีตามตารางที่ 3 มาบดละเอียด และผ่านตะแกรงร่อนเบอร์ 230 mesh นำไคอะตอไมต์ทำปฏิกิริยากับด่าง โซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 10% - 30% นำหนักต่อปริมาตร อัตราส่วนระหว่างไคอะตอไมต์ต่อสารละลาย NaOH 1:10 และ 1:30 นำสารผสมใส่ใน digestion bomb แล้วนำไปใส่ในเตาอบโดยศึกษาตัวแปรคือ อุณหภูมิ เวลาที่ใช้ หลังจากได้ทดลองตามเงื่อนไขที่ต้องการหยุดปฏิกิริยาโดยนำ bomb แช่น้ำเย็น แล้วนำสารผสมกรองล้างด้วยน้ำกลั่นหลายครั้ง นำของแข็งไปอบที่ 110°C นาน 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วย XRD

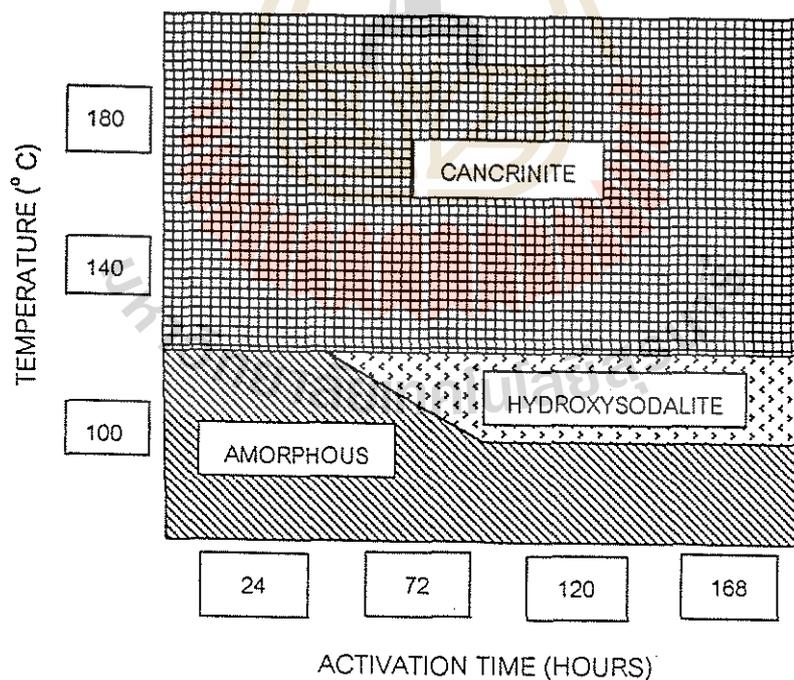
ผลการทดลอง

จากการวิเคราะห์ XRD ของของแข็งที่ได้จากการสังเคราะห์ภายใต้เงื่อนไขที่พิจารณาและในช่วงเวลาต่าง ๆ ในการสังเคราะห์ ผลการวิเคราะห์ แสดงในภาพที่ 37-42 ในภาพดังกล่าวแสดงบริเวณการเกิดซีโอไลต์แบบต่าง ๆ ซึ่งขึ้นอยู่กับปัจจัย อุณหภูมิ ความเข้มข้นของด่าง อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว และเวลาในการสังเคราะห์ สำหรับภาพที่ 37-39 เมื่อพิจารณาอัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว 1:10 โดยที่ความเข้มข้นของด่างแตกต่างกัน เห็นได้ว่าเมื่อด่างเข้มข้น 10% (ภาพที่ 37) เกิดซีโอไลต์ analcime และ NaP₁ โดยที่ analcime เกิดที่อุณหภูมิสูงกว่า NaP₁ ในช่วงต้นปฏิกิริยา และอุณหภูมิไม่สูง (น้อยกว่า 120°C) จะไม่เกิดซีโอไลต์เลย ของแข็งที่ได้เป็น amorphous เมื่อด่างเพิ่มขึ้น เป็น 20% และ 30% (ภาพที่ 38 และ 39) จะได้ซีโอไลต์ cancrinite และ hydroxysodalite การเกิด cancrinite ได้ดีที่อุณหภูมิสูง ส่วน hydroxysodalite เกิดได้ดีเมื่อด่างมีความเข้มข้นสูง

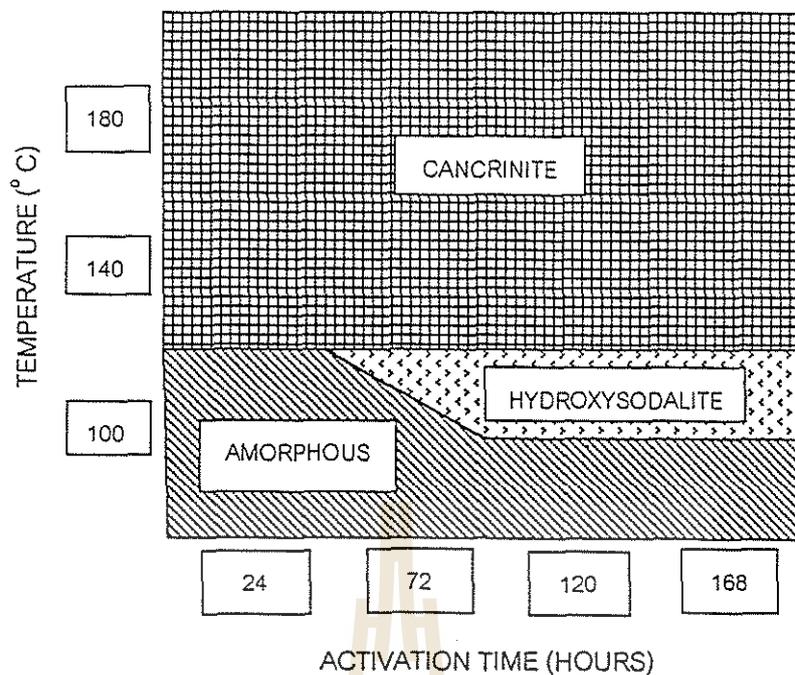
ภาพที่ 40-42 แสดงให้เห็นว่า เมื่ออัตราส่วนของแข็งต่อของเหลวมีค่า 1:30 ถึงแม้ว่าความเข้มข้นของด่างจะแตกต่างกัน ซีโอไลต์ที่ได้มีเพียง cancrinite และ hydroxysodalite เท่านั้น แต่บริเวณการเกิดซีโอไลต์ทั้งสองแตกต่างกัน ซึ่งขึ้นกับความเข้มข้นของด่าง



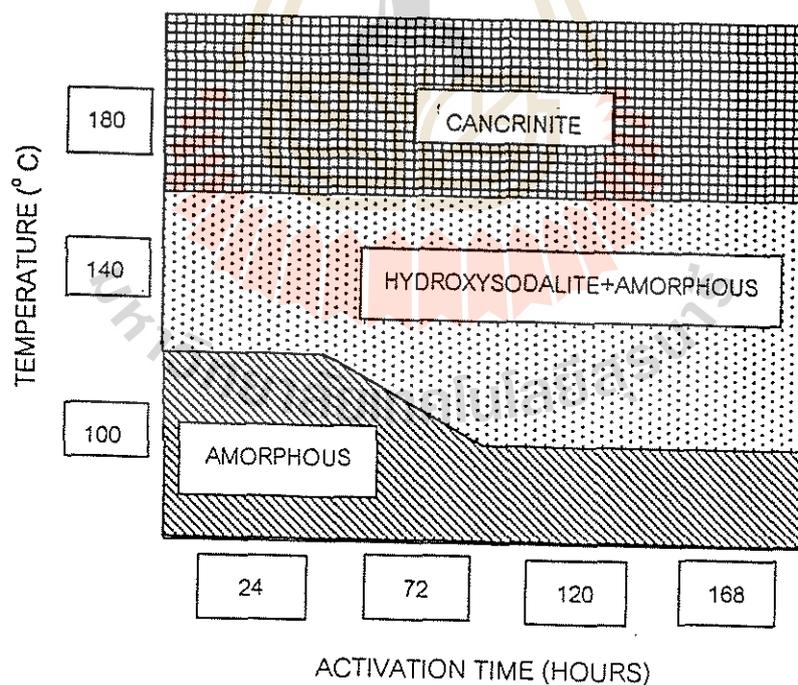
ภาพที่ 37 บริเวณการเกิดซีโอไลต์ analcime และ NaP₁ เมื่อต่างเข้มข้น 10% w/v อัตราส่วนระหว่างของแข็งต่อของเหลว 1:10



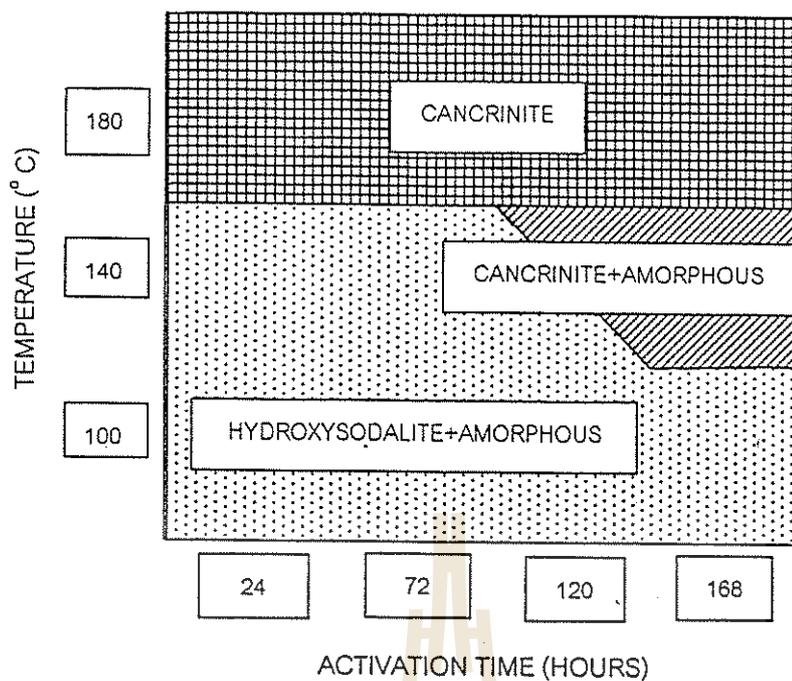
ภาพที่ 38 บริเวณการเกิดซีโอไลต์ cancrinite และ hydroxysodalite เมื่อต่างเข้มข้น 20% w/v อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว 1: 10



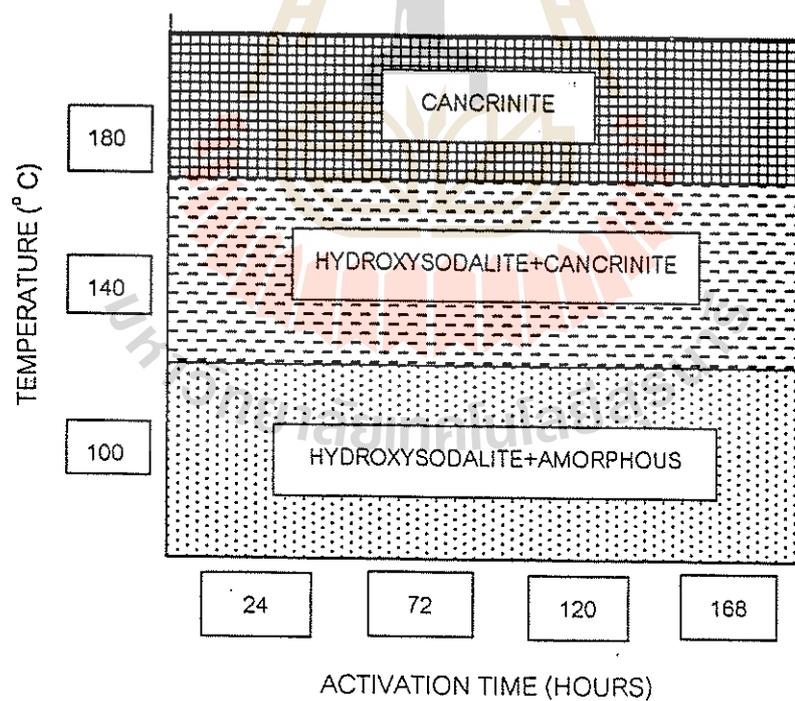
ภาพที่ 39 บริเวณการเกิดซีโอไลต์ cancrinite และ hydroxy sodalite เมื่อค้างเข้มข้น 30% w/v อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 1 : 10



ภาพที่ 40 บริเวณการเกิดซีโอไลต์ cancrinite และ hydroxy sodalite เมื่อค้าง 10% w/v อัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลว 1 : 30



ภาพที่ 41 บริเวณการเกิดซีโอไลท์ cancrinite และ hydroxy sodalite เมื่อด่าง 20% w/v อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว 1 : 30



ภาพที่ 42 บริเวณการเกิดซีโอไลท์ cancrinite และ hydroxy sodalite เมื่อด่างเข้มข้น 30% w/v อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว 1 : 30

2.3 การสังเคราะห์ซีโอไลต์จากเพอร์ไลต์

การทดลอง

บดเพอร์ไลต์ให้ละเอียดผ่านตะแกรงเบอร์ 230 mesh ก่อนที่จะมาทำปฏิกิริยาโซเดียมไฮดรอกไซด์ ในการศึกษาครั้งนี้ พิจารณาความเข้มข้นของด่าง 1-3 M และอัตราส่วนของเพอร์ไลต์ต่อสารละลายด่าง 1:5 1:10 และ 1:20 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร อุณหภูมิของการสังเคราะห์ที่ 100°C 120°C และ 140°C นำส่วนผสมใส่ลงในปฏิกรณ์เคมีที่ทนความร้อนและความดันสูง จากนั้นเก็บตัวอย่างที่เวลาต่าง ๆ กรองสารตัวอย่างของแข็งที่ได้ล้างด้วยน้ำกลั่นหลาย ๆ ครั้ง นำไปอบที่ 120 °C นาน 6 ชั่วโมง จากนั้นนำไปวิเคราะห์ด้วย XRD

ผลการทดลอง

ผลที่ได้จากการวิเคราะห์ XRD ภายใต้เงื่อนไขการสังเคราะห์ต่าง ๆ แสดงในตารางที่ 4 และภาพที่ 43-49 เห็นได้ว่าการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากแร่เพอร์ไลต์ ภายใต้เงื่อนไขที่ศึกษาเกิดซีโอไลต์ 3 ชนิด คือ gismondine cancrinite และ analcime โดยที่ analcime เกิดได้ดีและเกิดภายใต้เงื่อนไขที่กว้างกว่าของ gismondine และ cancrinite ภายใต้เงื่อนไขความเข้มข้นของด่าง 3 M และอัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว 1:5 ณ อุณหภูมิ 140 °C เป็นเวลานาน 14 ชั่วโมง พบว่าเกิดผลึก analcime สูงสุดดังภาพที่ 43 ซึ่งแสดง XRD pattern ของ analcime

ภาพที่ 44-46 แสดง XRD pattern ของของแข็งที่ได้จากการสังเคราะห์ ภายใต้เงื่อนไขเดียวกับภาพที่ 43 แต่เวลาในการเกิดปฏิกิริยาต่างกัน เห็นได้ว่าในช่วงต้นปฏิกิริยาผลิตภัณฑ์ที่ได้ส่วนใหญ่เป็น amorphous ของ aluminosilicate เมื่อเวลาในการสังเคราะห์นานขึ้น ปริมาณ amorphous ลดลงปริมาณของ analcime เพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ พบว่ามีปริมาณสูงสุดเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป 14 ชั่วโมง

ภาพที่ 47 ซึ่งแสดงเปอร์เซ็นต์การเกิดผลึก analcime เป็นฟังก์ชันของเวลาภายใต้เงื่อนไขด่างเข้มข้น 3 M อุณหภูมิของปฏิกิริยา 140°C อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว 1:5 พบว่าให้ปริมาณผลึกสูงถึง 87% ณ เวลา 14 ชั่วโมง ภายใต้เงื่อนไขเดียวกันนี้ แต่เปลี่ยนอัตราส่วนของของแข็งต่อของเหลวเป็น 1:10 พบว่าปริมาณผลึกลดลง ดังแสดงในภาพที่ 48 และภายใต้เงื่อนไข เช่นเดียวกับภาพที่ 48 แต่ทำการทดลองที่อุณหภูมิ 120°C พบว่าเปอร์เซ็นต์การเกิดผลึกยังลดลงดังแสดงในภาพที่ 49

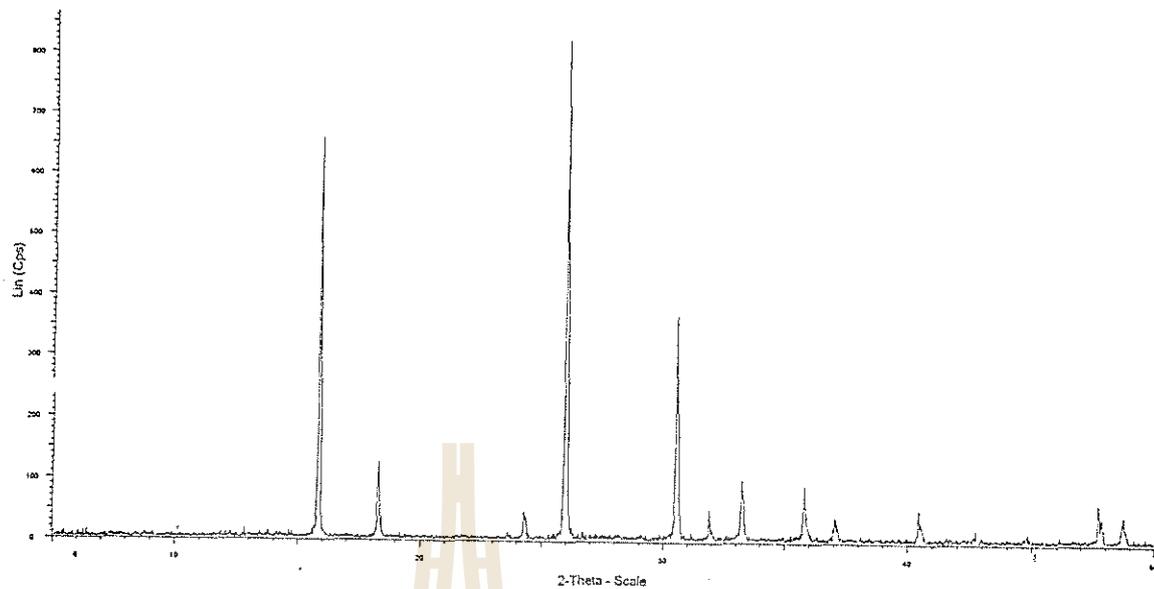
ตารางที่ 4 ผลของการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากแร่เพอร์ไลต์ภายใต้เงื่อนไขต่าง ๆ

[NaOH] / M	อุณหภูมิ / °C	อัตราส่วนของแข็ง / ของเหลว	เวลา / ชม.	ซีโอไลต์
1	100*	1:5	24	Gis
			48	Gis
			72	Gis
			96	Gis
			120	Gis
		1:20	24	Gis
			48	Gis
			72	Gis
			96	Gis
			120	Gis
	100	1:5	168	Analcime
			168	Analcime
			120	Analcime
			24	Analcime
			48	Analcime
		1:20	48	Analcime
			72	Analcime
			96	Analcime
			140	Analcime
			140	Analcime
140	1:5	24	Analcime	
		48	Analcime	
		72	Analcime	
		96	Analcime	
		120	Analcime	
	1:20	120	Analcime	
		24	Analcime	
		48	Analcime	
		72	Analcime	
		96	Analcime	
3	100*	1:5	24	Gis
			48	Gis
			72	Gis
			96	Gis
			120	Gis
			144	Gis
			144	Gis
	1:20	24	Gis	
		48	Gis	
		72	Gis	
		96	Gis	
		120	Gis	
		120	Gis	
		144	Gis	

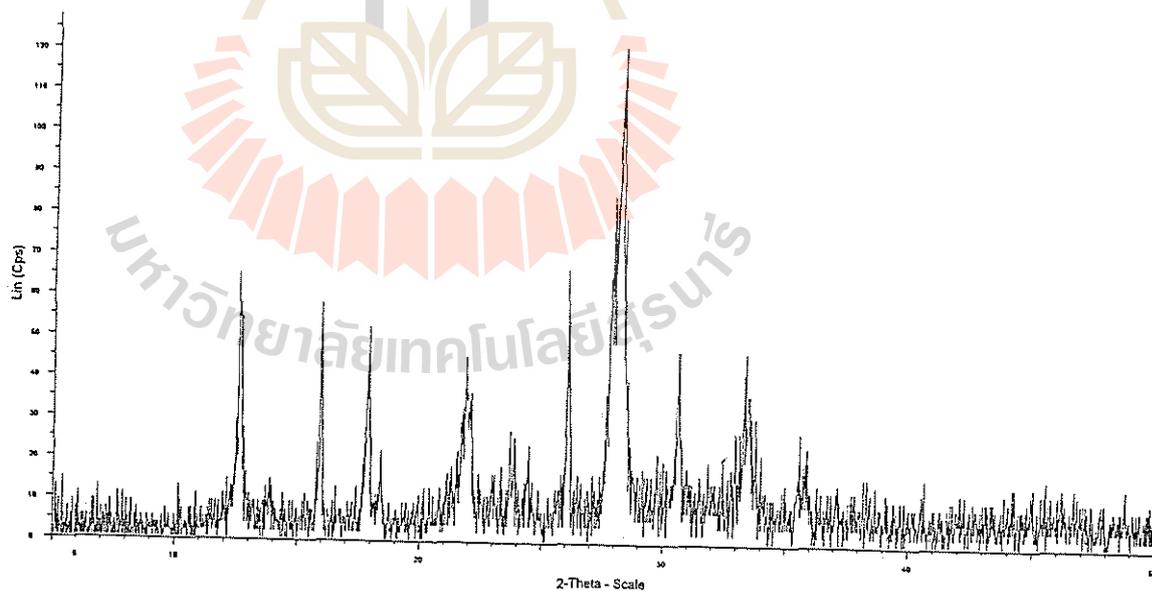
[NaOH] / M	อุณหภูมิ / °C	อัตราส่วนของแข็ง / ของเหลว	เวลา / ชม.	ซีโอไลท์
	100	1:5	168	Analcime
		1:20	168	Analcime
	120	1:5	24	Analcime
			48	Analcime
			72	Analcime
			96	Analcime
	140	1:5	24	Analcime
			48	Analcime
			72	Analcime
			96	Analcime
			120	Analcime
			144	Analcime
168			Analcime	
1:20			96	Cancrinite
120	Cancrinite			
144	Cancrinite			
168	Cancrinite			

* = atmosphere pressure

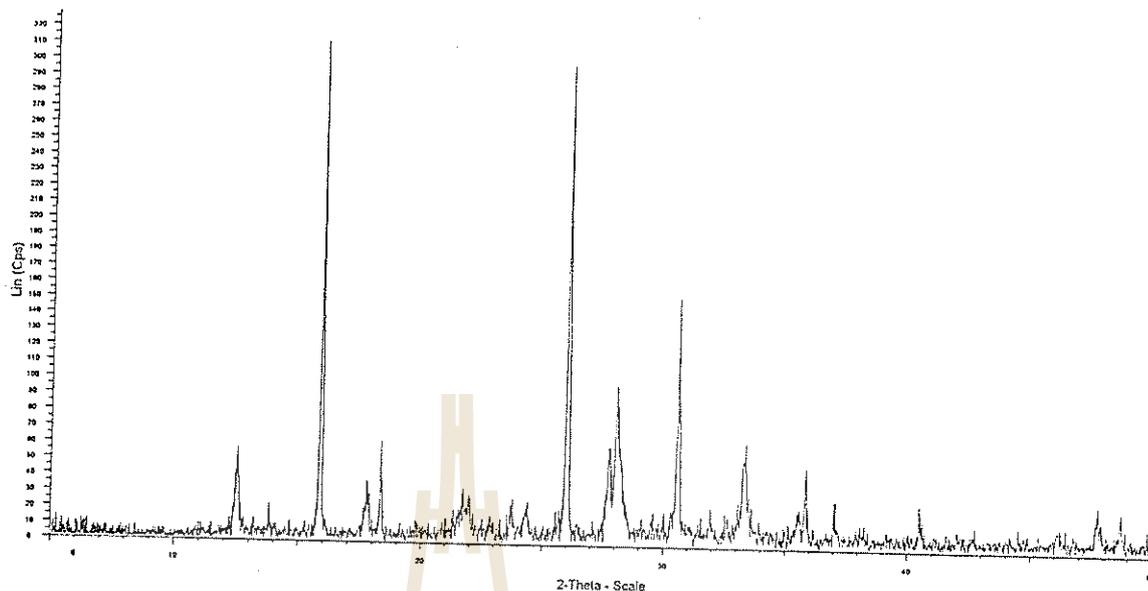
มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี



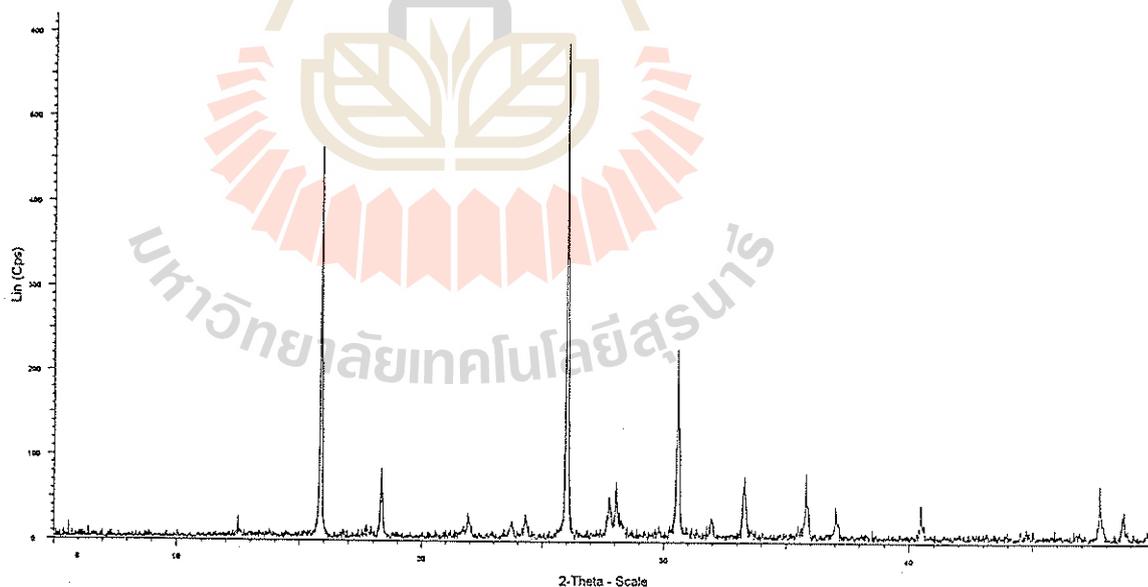
ภาพที่ 43 XRD pattern ของ analcime ภายใต้เงื่อนไขการสังเคราะห์ดังนี้ ค่าเข้มข้น 3 M อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว 1:5 ที่อุณหภูมิ 140°C สังเคราะห์เป็นเวลานาน 14 ชั่วโมง



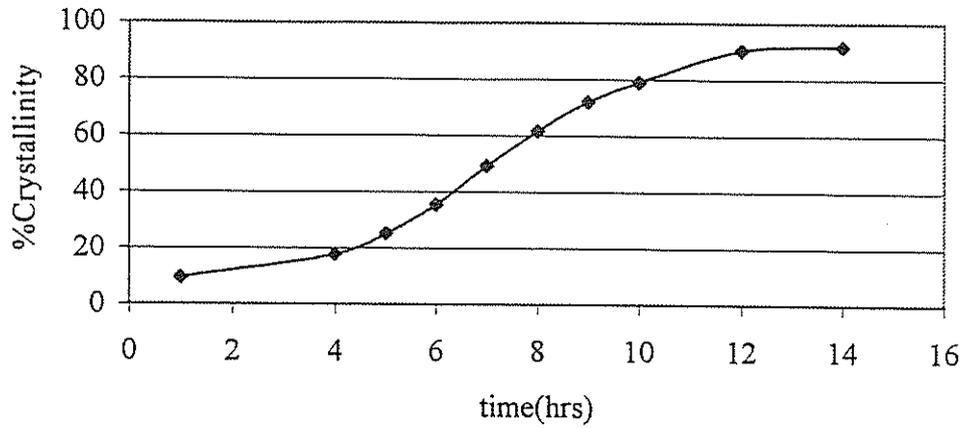
ภาพที่ 44 XRD pattern ของของแข็งที่ได้จากการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากเพอร์ไลต์ภายใต้เงื่อนไขค่าเข้มข้น 3M อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว 1:5 อุณหภูมิ 140°C สังเคราะห์เป็นเวลานาน 5 ชั่วโมง



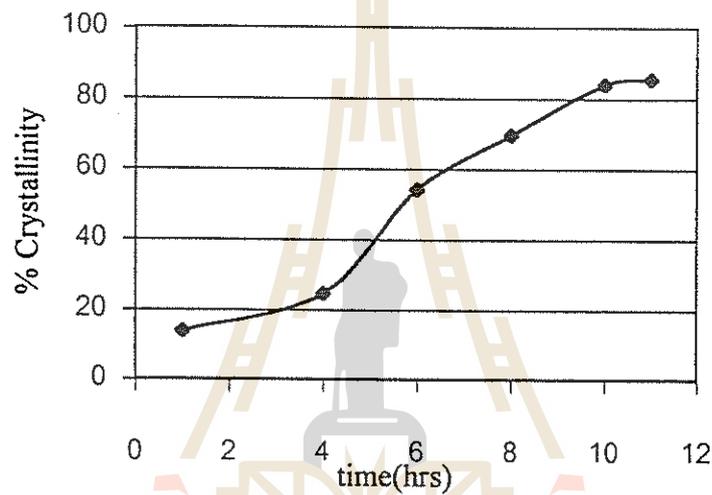
ภาพที่ 45 XRD pattern ของของแข็งที่ได้จากการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากเพอร์ไลต์ ภายใต้เงื่อนไขต่างเข้มข้น 3 M อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว 1:5 อุณหภูมิ 140°C สังเคราะห์เป็นเวลานาน 7 ชั่วโมง



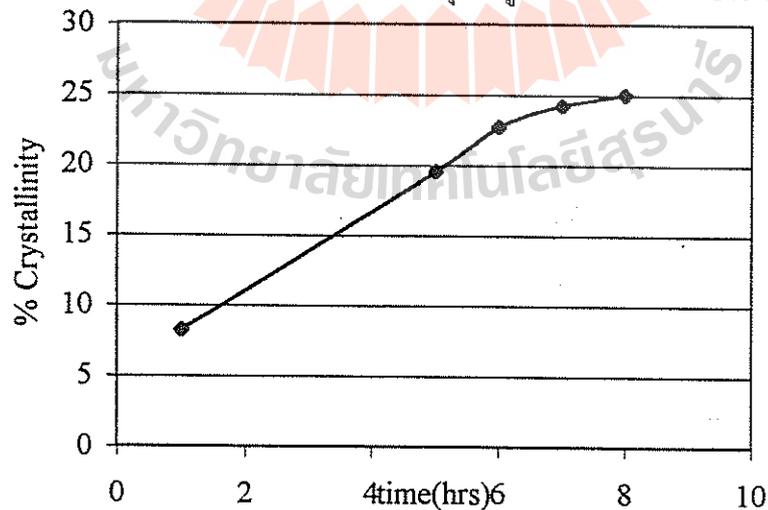
ภาพที่ 46 XRD pattern ของของแข็งที่ได้จากการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากเพอร์ไลต์ ภายใต้เงื่อนไขต่างเข้มข้น 3 M อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว 1:5 อุณหภูมิ 140°C สังเคราะห์เป็นเวลานาน 10 ชั่วโมง



ภาพที่ 47 เปอร์เซ็นต์การเกิดผลึก analcime เป็นฟังก์ชันกับเวลาภายใต้เงื่อนไข ต่างเข้มข้น 3 M อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว 1:5 อุณหภูมิการสังเคราะห์ 140°C



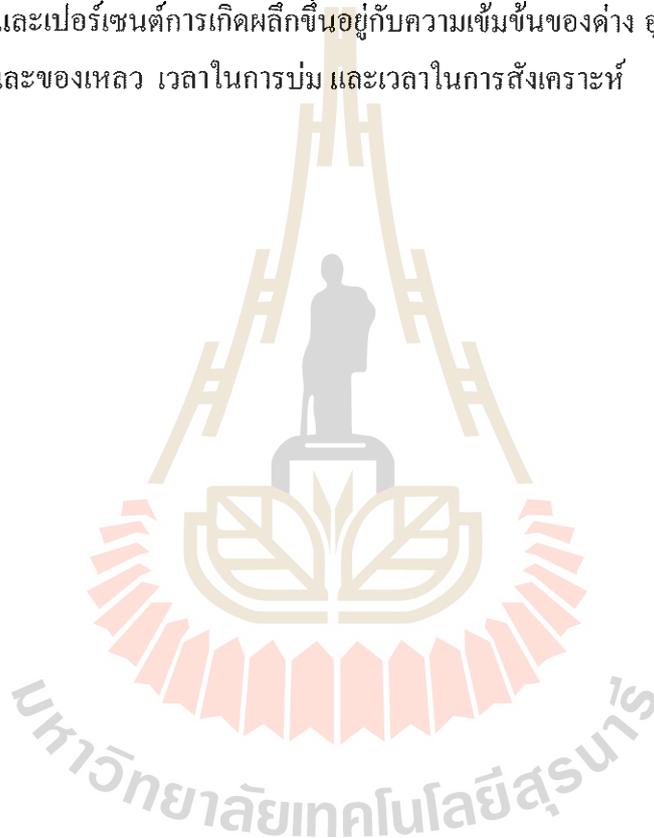
ภาพที่ 48 เปอร์เซ็นต์การเกิดผลึก analcime เป็นฟังก์ชันกับเวลาภายใต้เงื่อนไข ต่างเข้มข้น 3 M อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว 1:10 อุณหภูมิการสังเคราะห์ 140°C



ภาพที่ 49 เปอร์เซ็นต์การเกิดผลึก analcime เป็นฟังก์ชันกับเวลาภายใต้เงื่อนไข ต่างเข้มข้น 3 M อัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว 1:10 อุณหภูมิการสังเคราะห์ 120°C

3. สรุปผลการทดลอง

การสังเคราะห์ซีโอไลต์จากแร่ดินขาว ไคอะตอไมต์ และเพอร์ไลต์ ด้วยด่างโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 5-30% โดยน้ำหนักต่อปริมาตร และอุณหภูมิในช่วง 80-180°C พบว่าซีโอไลต์เอ และซีโอไลต์ X สามารถสังเคราะห์ได้จากดินขาว ซีโอไลต์เอสามารถสังเคราะห์ได้ภายใต้ความดันบรรยากาศแต่ซีโอไลต์ X ต้องทำการสังเคราะห์ที่มีความดันสูงกว่าความดันบรรยากาศ และต้องมีการเติม Si ลงในปฏิกิริยาดังนี้จึงจะเกิดซีโอไลต์ X กรณีการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากไคอะตอไมต์และเพอร์ไลต์ พบว่าเกิดซีโอไลต์ได้หลายชนิดจากภายใต้เงื่อนไขการสังเคราะห์พบว่าได้ซีโอไลต์ analcime cancrinite gismondine NaP₁ และ hydroxysodalite และเปอร์เซ็นต์การเกิดผลึกขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของด่าง อุณหภูมิของปฏิกิริยา อัตราส่วนระหว่างของแข็งและของเหลว เวลาในการบ่ม และเวลาในการสังเคราะห์



บรรณานุกรม

1. R. Bruce King, Encyclopedia of Inorganic Chemistry, Zeolite, 1994, 8, 4363-4390.
2. H. Van bekkum, E. Mflanigen, J. Cjansen, Introduction to zeolite science and practice, zeolite and molecular sieves, 1991, 58, 13-33.
3. D.W. Breck, Zeolite molecular sieves: structure, chemistry and uses, Wiley&Sons, New York, 1974.
4. N.Y. Chen, Thoms F. Degnan, C. Morris Smith, Molecular transport and rection in zeolites: Design and application of shape selective catalyts, VHC Publishers, New York, 1994.
5. T. Ikeda, F. Izumi, T. Kodaira, T. Kamiyama, Structural study of sodium-type zeolite LTA by combination of rietveld and maximum-entropy methods, Chem. Mater., 1998, 10, 3996-4004.
6. R. Szostak, Handbook of Molecular Sieve, Van Nostrand Reinhold New York 1992.
7. J.C. M. Muller, G.Hakvoort and J.C. Jansen, J. of Themal Analysis, 1998, 53, 449-466.
8. Yining Huang, Zhimei Jiang, Microporous Materials, 1997, 12, 341-345.
9. R. E. Grim, Clay mineralogy, Structure of clay minerals, Mcgraw-Hill, New york, 1968, 57-66.
10. ปิญญา จารุศิริ และคณะ (2539) แร่และหินอุตสาหกรรมของไทยในอุตสาหกรรมซีเมนต์ เซรามิกส์ และแก้ว, เอกสารประกอบการสัมมนาเรื่องแร่อุตสาหกรรมวันที่ 19 – 23 กุมภาพันธ์ 2539