



SUT 1-102-38-24-03

รายงานการวิจัย

การสังเคราะห์และศึกษาสมบัติทางกายภาพของซีโอไลต์เอ
เพื่อเป็นสารแลกเปลี่ยนไอออนเจาะจง
**Synthesis and Physical Properties Studies of
Zeolite A as a Selective Ion Exchanger**

ผู้วิจัย

หัวหน้าโครงการ

ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ดร. กุลวดี รัชชีวัฒนานนท์

สาขาวิชาเคมี

สำนักวิชาวิทยาศาสตร์

ได้รับทุนอุดหนุนการวิจัยจากมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

ปีงบประมาณ พ.ศ. 2538 – 2539

ผลงานวิจัยเป็นความรับผิดชอบของหัวหน้าโครงการวิจัยแต่เพียงผู้เดียว

มิถุนายน 2545

กิตติกรรมประกาศ

การศึกษาวิจัยเรื่อง การสังเคราะห์และศึกษาสมบัติทางกายภาพของซีโอไลต์ที่ใช้เป็นสารแลกเปลี่ยนไอออนเจาะจง จะสำเร็จลงได้ด้วยความอนุเคราะห์หลาย ๆ ฝ่าย ก่อนอื่นผู้วิจัยใคร่ขอขอบคุณมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีที่ให้การสนับสนุนทางด้านงบประมาณ สำหรับเป็นค่าใช้จ่ายในการวิจัยครั้งนี้ ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือ F1 และ F2 ที่ได้ให้การช่วยเหลือในด้านการวิเคราะห์สาร โดยเฉพาะคุณจรรยา วงศ์วัฒนา นายชัยวัฒน์ มั่นคงกลาง และพิมพ์ดีดกลางที่เอื้อเฟื้อในการพิมพ์งานวิจัยในครั้งนี้

กุลวดี รังษีวัฒนานนท์

มิถุนายน 2545

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการสังเคราะห์ซีโอไลต์โซเดียมเอจากอะลูมิโนซิลิเกตเจล และจากดินขาวซึ่งใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ โดยพิจารณาปัจจัยที่มีผลต่อการสังเคราะห์ เช่น ความเข้มข้นของค่าความเข้มข้นของโซเดียมซิลิเกต ความเข้มข้นของโซเดียมอะลูมิเนต อุณหภูมิของปฏิกิริยา และอุณหภูมิของการเกิดเมตาเทกนิกของการสังเคราะห์ซีโอไลต์โดยใช้อะลูมิโนซิลิเกตเจลเป็นสารตั้งต้น โดยการเตรียมองค์ประกอบโดยโมลของ $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}$ แตกต่างกัน และสังเคราะห์ที่ 100°C เท่านั้น ผลลัพธ์ที่เป็นของแข็งในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาถูกวิเคราะห์ด้วย X-ray diffraction จากกราฟของผลึกซีโอไลต์ที่ได้จากการสังเคราะห์พบว่าองค์ประกอบของสารตั้งต้นและอุณหภูมิมีอิทธิพลอย่างมากต่อการเกิดผลึก อัตราการเกิดผลึกเพิ่มขึ้นเมื่อค่าเพิ่มขึ้น เปอร์เซ็นต์ผลึกซีโอไลต์ลดลงอย่างมาก เมื่อความเข้มข้นของค่าสูงขึ้น และปริมาณโซดาไลต์และอสัณฐานเกิดขึ้นอย่างมาก พบว่าที่ 100°C องค์ประกอบที่เหมาะสมของสารตั้งต้นคือ $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ $2 : 1 : 5 : 300$ ให้ซีโอไลต์โซเดียมเอ 85% เมื่อเกิดปฏิกิริยานาน 3 ชั่วโมง

การสังเคราะห์ซีโอไลต์โซเดียมเอโดยใช้ดินขาวธรรมชาติเป็นสารตั้งต้นโดยทำการสังเคราะห์ที่ 70° 80° 90° และ 100°C ด้วยความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ 10-25% (โดยน้ำหนักต่อปริมาตร) และหาอุณหภูมิของการเกิดเมตาเทกนิกด้วย ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิของการเกิดเมตาเทกนิกที่ 700°C เหมาะสมที่สุดที่จะสังเคราะห์ซีโอไลต์โซเดียมเอ ที่ 100°C ค่าเข้มข้น 25% เกิดซีโอไลต์โซเดียมเอเพียงชั่วขณะแล้วเปลี่ยนเป็นโซดาไลต์และอสัณฐาน ภายใต้เงื่อนไขที่เหมาะสม คือที่ 80°C ค่าเข้มข้น 15% ผลลัพธ์ของแข็งที่ได้ประกอบด้วยซีโอไลต์โซเดียมเอ 90% เมื่อเกิดปฏิกิริยานาน 315 นาที นอกจากนี้งานวิจัยนี้ได้แสดงถึงอิทธิพลของแคทไอออน กรด และอุณหภูมิต่อความเสถียรของซีโอไลต์โซเดียมเอ และความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของผลลัพธ์ของแข็งด้วย

Abstract

This research studies on the synthesis of zeolite Na-A using aluminosilicate gel and Narathiwat kaolin as the starting materials. The factors affecting the synthesis such as concentrations of alkalinity sodium silicate, sodium aluminate, reaction temperature and metakaolinisation temperature have been considered. In case of using aluminosilicate gel as starting material, the reactants were prepared with various molar compositions of $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}$ and hydrothermally reacted only at 100°C . The solid products were taken during the synthesis and characterized by X-ray diffraction. From the crystallization curves of the syntheses, it found that the composition of the reactant and temperature greatly influence the phase crystallized. The rate of crystallinity increases with increasing alkalinity. The percentage of zeolite crystallinity significantly decreases with high alkaline concentration and a large amount of sodalite and amorphous are present. It was found that at 100°C the optimum composition of reactant for synthesis of zeolite Na-A was $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 2 : 1 : 5 : 300$ giving 85% of zeolite Na-A with reaction time 3 hour.

The synthesis of zeolite Na-A using Narathiwat kaolin as starting material was carried out at 70° , 80° , 90° and 100°C with different concentrations of sodium hydroxide solution, (10-25% (w/v)). In addition, metakaolinisation temperatures were investigated. The results showed that the metakaolinisation temperature at 700°C was the most suitable condition for synthesis of zeolite Na-A. At 100°C with [NaOH] 25% (w/v), zeolite Na-A is present for a short time then converts to sodalite and amorphous. Under optimum condition, at 80°C and [NaOH] 15% (w/v), The solid product contains 90% of zeolite Na-A with reaction time 315 min. Furthermore, the influence of cations, acidity and temperature on the stability of zeolite Na-A and also ion exchange capacity of solid products have been shown in this research.

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อ	ข
Abstract	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	จ
สารบัญรูป	ฉ-ฎ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	1
1.3 ซีโอไลท์	1
1.4 ซีโอไลท์เอ	6
1.5 ซีโอไลท์โซเดียมเอ	8
1.6 ดินขาว	9
1.7 ศึกษาผลกระทบของแคทไอออน กรด และอุณหภูมิต่อโครงสร้างซีโอไลท์เอ	10
บทที่ 2 การทดลองและผลการทดลอง	11
2.1 การสังเคราะห์ซีโอไลท์โซเดียมเอ	11
2.2 ผลกระทบของแคทไอออน กรด และอุณหภูมิต่อซีโอไลท์เอ	15
2.3 การสังเคราะห์ซีโอไลท์โซเดียมเอจากดินขาว	20
2.4 ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน Ca^{2+} และ Mg^{2+}	26
บทที่ 3 บทสรุปและ ข้อเสนอแนะ	28
บรรณานุกรม	29
ประวัตินักวิจัย	30
ภาคผนวก	31

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 1 ปริมาณน้ำในหนึ่งหน่วยเซลล์ของซีโอไลต์ A เมื่อมีแคทไอออนชนิดต่าง ๆ	7
ตารางที่ 2 องค์ประกอบโดยโมลของสารตั้งต้น (เมื่อคิดอยู่ในรูป SiO_2 , Al_2O_3 และ Na_2O) ที่ใช้เตรียมซีโอไลต์โซเดียมเอ	11
ตารางที่ 3 แสดงเลขคลื่น (cm^{-1}) ของแบนด์เนื่องจากการสั่นของซีโอไลต์ A เมื่อมีแคทไอออนชนิดต่าง ๆ อยู่ที่ non-framework วัตในช่วง fundamental vibration	18
ตารางที่ 4 องค์ประกอบของดินขาวนราธิวาส วิเคราะห์ โดยใช้ x-ray fluorescence	21

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ a	32
รูปที่ b	32
รูปที่ 1	33
รูปที่ 2	34
รูปที่ 3	35
รูปที่ 4	36
รูปที่ 5	37
รูปที่ 6	38
รูปที่ 7	39
รูปที่ 8	40
รูปที่ 9	41

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 10 XRD patterns ของสารสังเคราะห์ เมื่อองค์ประกอบโดยโมลของสารตั้งต้น $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 3.5:1:6:200$ ในช่วงเวลาต่าง ๆ กัน และ reflux ปฏิบัติที่ 100°C	42
รูปที่ 11 เปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์การเกิดผลึกของซีโอไลท์โซเดียมเอที่เวลาต่าง ๆ เมื่อองค์ประกอบโดยโมลของสารตั้งต้น $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ $2 : 1.5 : 100 ; 2 : 1 : 4 : 200 ; 2 : 1 : 5 : 300$	43
รูปที่ 12 เปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์การเกิดผลึกของซีโอไลท์โซเดียมเอที่เวลาต่าง ๆ เมื่อองค์ประกอบโดยโมลของสารตั้งต้น $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ $2 : 1 : 5 : 200 ; 2 : 1 : 6 : 200 ; 2 : 1 : 7 : 200$	43
รูปที่ 13 เปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์การเกิดผลึกของซีโอไลท์โซเดียมเอที่เวลาต่าง ๆ เมื่อองค์ประกอบโดยโมลของสารตั้งต้น $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ $2 : 1.5 : 6 : 200 ; 2 : 2 : 6 : 200 ; 2 : 1 : 6 : 200$	44
รูปที่ 14 เปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์การเกิดผลึกของซีโอไลท์โซเดียมเอที่เวลาต่าง ๆ เมื่อองค์ประกอบโดยโมลของสารตั้งต้น $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ $3.5 : 1 : 6 : 200 ; 3 : 1 : 6 : 200 ; 2.5 : 1 : 6 : 200 ; 2 : 1 : 6 : 200$	44
รูปที่ 15 XRD patterns ของสารสังเคราะห์ เมื่อองค์ประกอบโดยโมลของสารตั้งต้น $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 2 : 1 : 8 : 500$ และ $2 : 1.5 : 6 : 200$ และ reflux ที่ปฏิบัติที่ 100°C เป็นเวลานาน 30 นาที	45
รูปที่ 16 XRD patterns ของสารสังเคราะห์เมื่อองค์ประกอบโดยโมลของสารตั้งต้น $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 3 : 1 : 5 : 200$ และ reflux ปฏิบัติที่ 100°C	46
รูปที่ 17 XRD patterns ของสารสังเคราะห์เมื่อองค์ประกอบโดยโมลของสารตั้งต้น $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ เท่ากับ $2 : 2$ และอัตราส่วนโดยโมลของ $\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O}$ ต่าง ๆ กัน และ reflux ปฏิบัตินาน 1 ชั่วโมง ที่ 100°C	47
รูปที่ 18 XRD patterns ของสารสังเคราะห์เมื่อองค์ประกอบโดยโมลของสารตั้งต้น $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ เท่ากับ $2 : 1.5$ และอัตราส่วนโดยโมลของ $\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O}$ ต่าง ๆ กัน และ reflux ปฏิบัตินาน 1 ชั่วโมง ที่ 100°C	48
รูปที่ 19 XRD patterns ของสารสังเคราะห์เมื่อองค์ประกอบโดยโมลของสารตั้งต้น $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ เท่ากับ $2 : 1$ และอัตราส่วนโดยโมลของ $\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O}$ ต่าง ๆ กัน และ reflux ปฏิบัตินาน 1 ชั่วโมง ที่ 100°C	49

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 20	50
XRD patterns ของสารสังเคราะห์เมื่อองค์ประกอบโดย โมลของสารตั้งต้น SiO ₂ : Al ₂ O ₃ เท่ากับ 3 : 1 และอัตราส่วนโดยโมล ของ H ₂ O : Na ₂ O ต่าง ๆ กัน และ reflux ปฏิกริยานาน 1 ชั่วโมง ที่ 100°C	
รูปที่ 21	51
XRD patterns ของซีโอไลท์โซเดียมเมเมื่อมีแคทไอออนประจุ + 1 ชนิด ต่าง ๆ บรรจุอยู่	
รูปที่ 22	52
XRD patterns ของซีโอไลท์โซเดียมเมเมื่อมีแคทไอออน Mg ²⁺ Ca ²⁺ Ba ²⁺ บรรจุอยู่	
รูปที่ 23	53
XRD patterns ของซีโอไลท์โซเดียมเมเมื่อมีแคทไอออนของโลหะหนักบรรจุอยู่	
รูปที่ 24	54
เปอร์เซ็นต์ของผลึกซีโอไลท์เอขึ้นอยู่กับแคทไอออนที่บรรจุอยู่	
รูปที่ 25	55
อินฟราเรดสเปกตรัมของซีโอไลท์เอที่บรรจุแคทไอออน +1 ชนิดต่าง ๆ	
รูปที่ 26	56
อินฟราเรดสเปกตรัมของซีโอไลท์เอที่บรรจุแคทไอออน +2 ชนิดต่าง ๆ	
รูปที่ 27	57
อินฟราเรดสเปกตรัมของซีโอไลท์เอที่บรรจุไอออนของโลหะหนักชนิดต่าง ๆ	
รูปที่ 28	58
DTA ของซีโอไลท์เอเมื่อมีแคทไอออนประจุ +1 และ +2 ชนิดต่าง ๆ	
รูปที่ 29	59
DTA ของซีโอไลท์เอเมื่อมีไอออนของโลหะทรานซิชัน	
รูปที่ 30	60
XRD patterns ของซีโอไลท์โซเดียมเมเมื่อ calcined ที่ 600° 700° และ 800° C	
รูปที่ 31	61
XRD patterns ของซีโอไลท์โซเดียมเมที่ pH ต่าง ๆ	
รูปที่ 32	62
เปอร์เซ็นต์ของผลึกซีโอไลท์โซเดียมเมที่ pH ต่าง ๆ	
รูปที่ 33	63
pH ของสารละลาย สัมพันธ์กับปริมาตร HCl 1.0M ที่เติมลงในสารละลาย ที่มีซีโอไลท์โซเดียมเมและ อดัณฐาน ของโซเดียมอลูมิเนียม ซิลิเกต อยู่	
รูปที่ 34	63
ค่าการนำไฟฟ้าของสารละลาย เมื่อเติม HCl 1.0M ลงในสารละลายที่มี ซีโอไลท์โซเดียมเมและ อดัณฐาน ของโซเดียมอลูมิเนียมซิลิเกต อยู่	
รูปที่ 35	64
XRD patterns ของสารสังเคราะห์โดยสังเคราะห์จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined ที่ 600° 700° และ 800°C ความเข้มข้น NaOH 10% (w/v) และ reflux ปฏิกริยาที่ 100° นาน 3 ชั่วโมง	
รูปที่ 36	65
เปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์การเกิดผลึกซีโอไลท์เอโดยสังเคราะห์ จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined ที่ 600° 700° และ 800°C ที่ความเข้มข้น NaOH 10% (w/v) เมื่อ reflux ปฏิกริยาที่ 100° C ในช่วงเวลาต่าง ๆ	

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 37 XRD patterns ของซีโอไลท์โซเดียมเอ โดยสังเคราะห์จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined 700°C ความเข้มข้น NaOH 10% (w/v) เมื่อ reflux ปฏิกริยาที่ 70°C ในช่วงเวลาต่าง ๆ กัน	66
รูปที่ 38 XRD patterns ของซีโอไลท์โซเดียมเอ โดยสังเคราะห์จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined 700°C ความเข้มข้น NaOH 20% (w/v) เมื่อ reflux ปฏิกริยาที่ 70°C ในช่วงเวลาต่าง ๆ กัน	67
รูปที่ 39 XRD patterns ของซีโอไลท์โซเดียมเอ โดยสังเคราะห์จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined 700°C ความเข้มข้น NaOH 10% (w/v) เมื่อ reflux ปฏิกริยาที่ 80°C ในช่วงเวลาต่าง ๆ กัน	68
รูปที่ 40 XRD patterns ของซีโอไลท์โซเดียมเอ โดยสังเคราะห์จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined 700°C ความเข้มข้น NaOH 20% (w/v) เมื่อ reflux ปฏิกริยาที่ 80°C ในช่วงเวลาต่าง ๆ กัน	69
รูปที่ 41 XRD patterns ของซีโอไลท์โซเดียมเอ โดยสังเคราะห์จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined 700°C ความเข้มข้น NaOH 10% (w/v) เมื่อ reflux ปฏิกริยาที่ 90°C ในช่วงเวลาต่าง ๆ กัน	70
รูปที่ 42 XRD patterns ของซีโอไลท์โซเดียมเอ โดยสังเคราะห์จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined 700°C ความเข้มข้น NaOH 20% (w/v) เมื่อ reflux ปฏิกริยาที่ 90°C ในช่วงเวลาต่าง ๆ กัน	71
รูปที่ 43 XRD patterns ของซีโอไลท์โซเดียมเอ โดยสังเคราะห์จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined 700°C ความเข้มข้น NaOH 10% (w/v) เมื่อ reflux ปฏิกริยาที่ 100°C ในช่วง	72
รูปที่ 44 XRD patterns ของซีโอไลท์โซเดียมเอ โดยสังเคราะห์จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined 700°C ความเข้มข้น NaOH 20% (w/v) เมื่อ reflux ปฏิกริยาที่ 100°C ในช่วงเวลาต่าง ๆ กัน	73
รูปที่ 45 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	74

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 46 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	75
รูปที่ 47 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	76
รูปที่ 48 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	77
รูปที่ 49 XRD patterns ของสารสังเคราะห์ที่ได้จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined ที่ 700 °C และ ความเข้มข้นของต่าง NaOH 10%(w/v) reflux ปฏิกริยา ที่ 70° 80° 90° และ 100°C ตามลำดับ เป็นเวลานาน 3 ชั่วโมง และ 3 ชั่วโมง 30 นาที	78
รูปที่ 50 XRD patterns ของสารสังเคราะห์ที่ได้จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined ที่ 700 °C และ ความเข้มข้นของต่าง NaOH 20%(w/v) reflux ปฏิกริยา ที่ 70° 80° 90° และ 100°C ตามลำดับ เป็นเวลานาน 1 ชั่วโมง	79
รูปที่ 51 เปอร์เซนต์การเกิดผลึกซีโอไลต์โซเดียมเอสังเคราะห์จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined 700°C และ reflux ปฏิกริยาที่ 70°C ที่ความเข้มข้น NaOH 10% 15% 20% และ 25% (w/v) ในช่วงเวลาต่าง ๆ	80
รูปที่ 52 เปอร์เซนต์การเกิดผลึกซีโอไลต์โซเดียมเอสังเคราะห์จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined 700°C และ reflux ปฏิกริยาที่ 80°C ที่ความเข้มข้น NaOH 10% 15% 20% และ 25% (w/v) ในช่วงเวลาต่าง ๆ	80
รูปที่ 53 เปอร์เซนต์การเกิดผลึกซีโอไลต์โซเดียมเอสังเคราะห์จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined 700°C และ reflux ปฏิกริยาที่ 90°C ที่ความเข้มข้น NaOH 10% 15% 20% และ 25% (w/v) ในช่วงเวลาต่าง ๆ	81
รูปที่ 54 เปอร์เซนต์การเกิดผลึกซีโอไลต์โซเดียมเอสังเคราะห์จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined 700°C และ reflux ปฏิกริยาที่ 100°C ที่ความเข้มข้น NaOH 10% 15% 20% และ 25% (w/v) ในช่วงเวลาต่าง ๆ	81

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 55	82
เปอร์เซ็นต์การเกิดผลึกซีโอไลต์โซเดียมเอ โดยสังเคราะห์ จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined 700°C ที่ความเข้มข้น NaOH 10% (w/v) และ reflux ปฏิกริยาที่ 70° 80° 90° และ 100°C ในช่วงเวลาต่าง ๆ	
รูปที่ 56	82
เปอร์เซ็นต์การเกิดผลึกซีโอไลต์โซเดียมเอ โดยสังเคราะห์ จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined 700°C ที่ความเข้มข้น NaOH 15% (w/v) และ reflux ปฏิกริยาที่ 70° 80° 90° และ 100°C ในช่วงเวลาต่าง ๆ	
รูปที่ 57	83
เปอร์เซ็นต์การเกิดผลึกซีโอไลต์โซเดียมเอ โดยสังเคราะห์ จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined 700°C ที่ความเข้มข้น NaOH 20% (w/v) และ reflux ปฏิกริยาที่ 70° 80° 90° และ 100°C ในช่วงเวลาต่าง ๆ	
รูปที่ 58	83
เปอร์เซ็นต์การเกิดผลึกซีโอไลต์โซเดียมเอ โดยสังเคราะห์ จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined 700°C ที่ความเข้มข้น NaOH 25% (w/v) และ reflux ปฏิกริยาที่ 70° 80° 90° และ 100°C ในช่วงเวลาต่าง ๆ	
รูปที่ 59	84
SEM micrograph ของของแข็งที่ได้จากการสังเคราะห์ซีโอไลต์โซเดียมเอ จากดินขาวนราธิวาสเมื่อ calcined 700°C ความเข้มข้น NaOH 10% (w/v) และ reflux ปฏิกริยาที่ 70°C ในช่วงเวลาต่าง ๆ	
รูปที่ 60	85
SEM micrograph ของของแข็งที่ได้จากการสังเคราะห์ซีโอไลต์โซเดียมเอ จากดินขาวนราธิวาสเมื่อ calcined ที่ 700°C ความเข้มข้น NaOH 25% (w/v) และ reflux ปฏิกริยาที่ 100°C ในช่วงเวลาต่าง ๆ	
รูปที่ 61	86
ปริมาณของแคทไอออน Mg^{2+} ถูกดูดซับด้วยสารสัมพันธ์กับความเข้มข้น เริ่มต้นของ Mg^{2+}	
รูปที่ 62	86
ปริมาณของแคทไอออน Ca^{2+} ถูกดูดซับด้วยสารสัมพันธ์กับความเข้มข้น เริ่มต้นของ Ca^{2+}	

กิตติกรรมประกาศ

การศึกษาวิจัยเรื่อง การสังเคราะห์และศึกษาสมบัติทางกายภาพของซีโอไลต์ที่ใช้เป็นสารแลกเปลี่ยนอิออนเงาะจง จะสำเร็จลงได้ด้วยความช่วยเหลือหลาย ๆ ฝ่าย ก่อนอื่นผู้วิจัยใคร่ขอขอบคุณมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารีที่ให้การสนับสนุนทางด้านงบประมาณ สำหรับเป็นค่าใช้จ่ายในการวิจัยครั้งนี้ ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ศูนย์เครื่องมือ F1 และ F2 ที่ได้ให้การช่วยเหลือในด้านการวิเคราะห์สาร โดยเฉพาะคุณจรรยา วงศ์วิวัฒนา นายชัยวัฒน์ มั่นคงกลาง และพิมพ์ศักดิ์กลางที่เอื้อเฟื้อในการพิมพ์งานวิจัยในครั้งนี้

กุลวดี รังษิวัฒนานนท์

มิถุนายน 2545

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ศึกษาการสังเคราะห์ซีโอไลต์โซเดียมเอจากอะลูมิโนซิลิเกตเจล และจากดินขาวซึ่งใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ โดยพิจารณาปัจจัยที่มีผลต่อการสังเคราะห์ เช่น ความเข้มข้นของด่าง ความเข้มข้นของโซเดียมซิลิเกต ความเข้มข้นของโซเดียมอะลูมิเนต อุณหภูมิของปฏิกิริยา และอุณหภูมิของการเกิดเมตาเทกนินกรณของการสังเคราะห์ซีโอไลต์โดยใช้อะลูมิโนซิลิเกตเจลเป็นสารตั้งต้น โดยการเตรียมองค์ประกอบโดยโมลของ $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}$ แตกต่างกัน และสังเคราะห์ที่ 100°C เท่านั้น ผลลัพธ์ที่เป็นของแข็งในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาถูกวิเคราะห์ด้วย X-ray diffraction จากกราฟของผลึกซีโอไลต์ที่ได้จากการสังเคราะห์พบว่าองค์ประกอบของสารตั้งต้นและอุณหภูมิมีอิทธิพลอย่างมากต่อการเกิดผลึก อัตราการเกิดผลึกเพิ่มขึ้นเมื่อด่างเพิ่มขึ้น เปอร์เซนต์ผลึกซีโอไลต์ลดลงอย่างมาก เมื่อความเข้มข้นของด่างสูงขึ้น และปริมาณโซดาไลต์และอสัญฐานเกิดขึ้นอย่างมาก พบว่าที่ 100°C องค์ประกอบที่เหมาะสมของสารตั้งต้นคือ $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ $2 : 1 : 5 : 300$ ให้ซีโอไลต์โซเดียมเอ 85% เมื่อเกิดปฏิกิริยานาน 3 ชั่วโมง

การสังเคราะห์ซีโอไลต์โซเดียมเอโดยใช้ดินขาวนาธาวิลาสเป็นสารตั้งต้นโดยทำการสังเคราะห์ที่ 70° 80° 90° และ 100°C ด้วยความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ 10-25% (โดยน้ำหนักต่อปริมาตร) และหาอุณหภูมิของการเกิดเมตาเทกนินด้วย ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าอุณหภูมิของการเกิดเมตาเทกนินที่ 700°C เหมาะสมที่สุดที่จะสังเคราะห์ซีโอไลต์โซเดียมเอ ที่ 100°C ด่างเข้มข้น 25% เกิดซีโอไลต์โซเดียมเอเพียงชั่วขณะแล้วเปลี่ยนเป็นโซดาไลต์และอสัญฐาน ภายใต้เงื่อนไขที่เหมาะสม คือที่ 80°C ด่างเข้มข้น 15% ผลลัพธ์ของแข็งที่ได้ประกอบด้วยซีโอไลต์โซเดียมเอ 90% เมื่อเกิดปฏิกิริยานาน 315 นาที นอกจากนั้นงานวิจัยนี้ได้แสดงถึงอิทธิพลของแคทไอออน กรด และอุณหภูมิต่อความเสถียรของซีโอไลต์โซเดียมเอ และความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของผลิตภัณฑ์ของแข็งด้วย

Abstract

This research studies on the synthesis of zeolite Na-A using aluminosilicate gel and Narathiwat kaolin as the starting materials. The factors affecting the synthesis such as concentrations of alkalinity sodium silicate, sodium aluminate, reaction temperature and metakaolinisation temperature have been considered. In case of using aluminosilicate gel as starting material, the reactants were prepared with various molar compositions of $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}$ and hydrothermally reacted only at 100°C . The solid products were taken during the synthesis and characterized by X-ray diffraction. From the crystallization curves of the syntheses, it found that the composition of the reactant and temperature greatly influence the phase crystallized. The rate of crystallinity increases with increasing alkalinity. The percentage of zeolite crystallinity significantly decreases with high alkaline concentration and a large amount of sodalite and amorphous are present. It was found that at 100°C the optimum composition of reactant for synthesis of zeolite Na-A was $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 2 : 1 : 5 : 300$ giving 85% of zeolite Na-A with reaction time 3 hour.

The synthesis of zeolite Na-A using Narathiwat kaolin as starting material was carried out at 70° , 80° , 90° and 100°C with different concentrations of sodium hydroxide solution, (10-25% (w/v)). In addition, metakaolinisation temperatures were investigated. The results showed that the metakaolinisation temperature at 700°C was the most suitable condition for synthesis of zeolite Na-A. At 100°C with [NaOH] 25% (w/v), zeolite Na-A is present for a short time then converts to sodalite and amorphous. Under optimum condition, at 80°C and [NaOH] 15% (w/v), The solid product contains 90% of zeolite Na-A with reaction time 315 min. Furthermore, the influence of cations, acidity and temperature on the stability of zeolite Na-A and also ion exchange capacity of solid products have been shown in this research.

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	ก
บทคัดย่อ	ข
Abstract	ค
สารบัญ	ง
สารบัญตาราง	จ
สารบัญรูป	ฉ-ฎ
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาที่ทำวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	1
1.3 ซีโอไลท์	1
1.4 ซีโอไลท์เอ	6
1.5 ซีโอไลท์โซเดียมเอ	8
1.6 ดินขาว	9
1.7 ศึกษาผลกระทบของแคทไอออน กรด และอนุภูมิภาคต่อ โครงสร้างซีโอไลท์เอ	10
บทที่ 2 การทดลองและผลการทดลอง	11
2.1 การสังเคราะห์ซีโอไลท์โซเดียมเอ	11
2.2 ผลกระทบของแคทไอออน กรด และอนุภูมิภาคต่อซีโอไลท์เอ	15
2.3 การสังเคราะห์ซีโอไลท์โซเดียมเอจากดินขาว	20
2.4 ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน Ca^{2+} และ Mg^{2+}	26
บทที่ 3 บทสรุป และ ข้อเสนอแนะ	28
บรรณานุกรม	29
ประวัตินักวิจัย	30
ภาคผนวก	31

สารบัญตาราง

	หน้า
ตารางที่ 1 ปริมาณน้ำในหนึ่งหน่วยเซลล์ของซีโอไลต์ A เมื่อมีแคทไอออนชนิดต่าง ๆ	7
ตารางที่ 2 องค์ประกอบโดยโมลของสารตั้งต้น (เมื่อคิดอยู่ในรูป SiO_2 , Al_2O_3 และ Na_2O) ที่ใช้เตรียมซีโอไลต์โซเดียมเอ	11
ตารางที่ 3 แสดงเลขคลื่น (cm^{-1}) ของแบนด์เนื่องจากการสั่นของซีโอไลต์ A เมื่อมีแคทไอออนชนิดต่าง ๆ อยู่ที่ non-framework วดในช่วง fundamental vibration	18
ตารางที่ 4 องค์ประกอบของดินขาวนราธิวาส วิเคราะห์ โดยใช้ x-ray fluorescence	21

สารบัญรูป

	หน้า
รูปที่ a	32
รูปที่ b	32
รูปที่ 1	33
รูปที่ 2	34
รูปที่ 3	35
รูปที่ 4	36
รูปที่ 5	37
รูปที่ 6	38
รูปที่ 7	39
รูปที่ 8	40
รูปที่ 9	41

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 10 XRD patterns ของสารสังเคราะห์ เมื่อองค์ประกอบโดยโมลของสารตั้งต้น $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 3.5:1:6:200$ ในช่วงเวลาต่าง ๆ กัน และ reflux ปฏิริยาที่ 100°C	42
รูปที่ 11 เปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์การเกิดผลึกของซีโอไลท์โซเดียมเอที่เวลาต่าง ๆ เมื่อองค์ประกอบโดยโมลของสารตั้งต้น $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ $2 : 1.5 : 100 ; 2 : 1 : 4 : 200 ; 2 : 1 : 5 : 300$	43
รูปที่ 12 เปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์การเกิดผลึกของซีโอไลท์โซเดียมเอที่เวลาต่าง ๆ เมื่อองค์ประกอบโดยโมลของสารตั้งต้น $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ $2 : 1 : 5 : 200 ; 2 : 1 : 6 : 200 ; 2 : 1 : 7 : 200$	43
รูปที่ 13 เปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์การเกิดผลึกของซีโอไลท์โซเดียมเอที่เวลาต่าง ๆ เมื่อองค์ประกอบโดยโมลของสารตั้งต้น $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ $2 : 1.5 : 6 : 200 ; 2 : 2 : 6 : 200 ; 2 : 1 : 6 : 200$	44
รูปที่ 14 เปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์การเกิดผลึกของซีโอไลท์โซเดียมเอที่เวลาต่าง ๆ เมื่อองค์ประกอบโดยโมลของสารตั้งต้น $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ $3.5 : 1 : 6 : 200 ; 3 : 1 : 6 : 200 ; 2.5 : 1 : 6 : 200 ; 2 : 1 : 6 : 200$	44
รูปที่ 15 XRD patterns ของสารสังเคราะห์ เมื่อองค์ประกอบโดยโมลของสารตั้งต้น $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 2 : 1 : 8 : 500$ และ $2 : 1.5 : 6 : 200$ และ reflux ที่ปฏิริยาที่ 100°C เป็นเวลานาน 30 นาที	45
รูปที่ 16 XRD patterns ของสารสังเคราะห์เมื่อองค์ประกอบโดยโมลของสารตั้งต้น $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 3 : 1 : 5 : 200$ และ reflux ปฏิริยาที่ 100°C	46
รูปที่ 17 XRD patterns ของสารสังเคราะห์เมื่อองค์ประกอบโดยโมลของสารตั้งต้น $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ เท่ากับ $2 : 2$ และอัตราส่วนโดยโมลของ $\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O}$ ต่าง ๆ กัน และ reflux ปฏิริยานาน 1 ชั่วโมง ที่ 100°C	47
รูปที่ 18 XRD patterns ของสารสังเคราะห์เมื่อองค์ประกอบโดยโมลของสารตั้งต้น $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ เท่ากับ $2 : 1.5$ และอัตราส่วนโดยโมลของ $\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O}$ ต่าง ๆ กัน และ reflux ปฏิริยานาน 1 ชั่วโมง ที่ 100°C	48
รูปที่ 19 XRD patterns ของสารสังเคราะห์เมื่อองค์ประกอบโดยโมลของสารตั้งต้น $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ เท่ากับ $2 : 1$ และอัตราส่วนโดยโมลของ $\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O}$ ต่าง ๆ กัน และ reflux ปฏิริยานาน 1 ชั่วโมง ที่ 100°C	49

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 20 XRD patterns ของสารสังเคราะห์เมื่อองค์ประกอบโดยโมลของสารตั้งต้น $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ เท่ากับ 3 : 1 และอัตราส่วนโดยโมลของ $\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O}$ ต่าง ๆ กัน และ reflux ปฏิกริยานาน 1 ชั่วโมง ที่ 100°C	50
รูปที่ 21 XRD patterns ของซีโอไลต์โซเดียมเอเมื่อมีแคทไอออนประจุ + 1 ชนิดต่าง ๆ บรรจุอยู่	51
รูปที่ 22 XRD patterns ของซีโอไลต์โซเดียมเอเมื่อมีแคทไอออน Mg^{2+} Ca^{2+} Ba^{2+} บรรจุอยู่	52
รูปที่ 23 XRD patterns ของซีโอไลต์โซเดียมเอเมื่อมีแคทไอออนของโลหะหนักบรรจุอยู่	53
รูปที่ 24 เปรอ์เซ็นต์ของผลึกซีโอไลต์เอขึ้นอยู่กับแคทไอออนที่บรรจุอยู่	54
รูปที่ 25 อินฟราเรดสเปกตรัมของซีโอไลต์เอที่บรรจุแคทไอออน +1 ชนิดต่าง ๆ	55
รูปที่ 26 อินฟราเรดสเปกตรัมของซีโอไลต์เอที่บรรจุแคทไอออน +2 ชนิดต่าง ๆ	56
รูปที่ 27 อินฟราเรดสเปกตรัมของซีโอไลต์เอที่บรรจุไอออนของโลหะหนักชนิดต่าง ๆ	57
รูปที่ 28 DTA ของซีโอไลต์เอเมื่อมีแคทไอออนประจุ +1 และ +2 ชนิดต่าง ๆ	58
รูปที่ 29 DTA ของซีโอไลต์เอเมื่อมีไอออนของโลหะทรานซิชัน	59
รูปที่ 30 XRD patterns ของซีโอไลต์โซเดียมเอเมื่อ calcined ที่ 600° 700° และ 800°C	60
รูปที่ 31 XRD patterns ของซีโอไลต์โซเดียมเอ ที่ pH ต่าง ๆ	61
รูปที่ 32 เปรอ์เซ็นต์ของผลึกซีโอไลต์โซเดียมเอที่ pH ต่าง ๆ	62
รูปที่ 33 pH ของสารละลาย สัมพันธ์กับปริมาตร HCl 1.0M ที่เติมลงในสารละลายที่มีซีโอไลต์โซเดียมเอและ อนุพันธ์ของโซเดียมอลูมิเนียม ซิลิเกต อยู่	63
รูปที่ 34 ค่าการนำไฟฟ้าของสารละลาย เมื่อเติม HCl 1.0M ลงในสารละลายที่มีซีโอไลต์โซเดียมเอและ อนุพันธ์ของโซเดียมอลูมิเนียมซิลิเกต อยู่	63
รูปที่ 35 XRD patterns ของสารสังเคราะห์โดยสังเคราะห์จากดินขวานราชีวาส เมื่อ calcined ที่ 600° 700° และ 800°C ความเข้มข้น NaOH 10% (w/v) และ reflux ปฏิกริยาที่ 100° นาน 3 ชั่วโมง	64
รูปที่ 36 เปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์การเกิดผลึกซีโอไลต์เอโดยสังเคราะห์จากดินขวานราชีวาส เมื่อ calcined ที่ 600° 700° และ 800°C ที่ความเข้มข้น NaOH 10% (w/v) เมื่อ reflux ปฏิกริยาที่ 100°C ในช่วงเวลาต่าง ๆ	65

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 37 XRD patterns ของซีโอไลท์โซเดียมเอโดยสังเคราะห์จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined 700°C ความเข้มข้น NaOH 10% (w/v) เมื่อ reflux ปฏิกริยาที่ 70°C ในช่วงเวลาต่าง ๆ กัน	66
รูปที่ 38 XRD patterns ของซีโอไลท์โซเดียมเอโดยสังเคราะห์จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined 700°C ความเข้มข้น NaOH 20% (w/v) เมื่อ reflux ปฏิกริยาที่ 70°C ในช่วงเวลาต่าง ๆ กัน	67
รูปที่ 39 XRD patterns ของซีโอไลท์โซเดียมเอโดยสังเคราะห์จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined 700°C ความเข้มข้น NaOH 10% (w/v) เมื่อ reflux ปฏิกริยาที่ 80°C ในช่วงเวลาต่าง ๆ กัน	68
รูปที่ 40 XRD patterns ของซีโอไลท์โซเดียมเอโดยสังเคราะห์จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined 700°C ความเข้มข้น NaOH 20% (w/v) เมื่อ reflux ปฏิกริยาที่ 80°C ในช่วงเวลาต่าง ๆ กัน	69
รูปที่ 41 XRD patterns ของซีโอไลท์โซเดียมเอโดยสังเคราะห์จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined 700°C ความเข้มข้น NaOH 10% (w/v) เมื่อ reflux ปฏิกริยาที่ 90°C ในช่วงเวลาต่าง ๆ กัน	70
รูปที่ 42 XRD patterns ของซีโอไลท์โซเดียมเอโดยสังเคราะห์จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined 700°C ความเข้มข้น NaOH 20% (w/v) เมื่อ reflux ปฏิกริยาที่ 90°C ในช่วงเวลาต่าง ๆ กัน	71
รูปที่ 43 XRD patterns ของซีโอไลท์โซเดียมเอโดยสังเคราะห์จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined 700°C ความเข้มข้น NaOH 10% (w/v) เมื่อ reflux ปฏิกริยาที่ 100°C ในช่วง	72
รูปที่ 44 XRD patterns ของซีโอไลท์โซเดียมเอโดยสังเคราะห์จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined 700°C ความเข้มข้น NaOH 20% (w/v) เมื่อ reflux ปฏิกริยาที่ 100°C ในช่วงเวลาต่าง ๆ กัน	73
รูปที่ 45 XRD patterns ของสารสังเคราะห์ที่ได้จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined ที่ 700 °C และ reflux ปฏิกริยาที่ 70°C เมื่อค้างเข้มข้น NaOH 10% 15% 20% และ 25% (w/v) เป็นเวลานาน 3 ชั่วโมง 30 นาที	74

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า
รูปที่ 46 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	75
รูปที่ 47 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	76
รูปที่ 48 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	77
รูปที่ 49 XRD patterns ของสารสังเคราะห์ที่ได้จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined ที่ 700 °C และ ความเข้มข้นของค่า NaOH 10%(w/v) reflux ปฏิกริยา ที่ 70° 80° 90° และ 100°C ตามลำดับ เป็นเวลานาน 3 ชั่วโมง และ 3 ชั่วโมง 30 นาที	78
รูปที่ 50 XRD patterns ของสารสังเคราะห์ที่ได้จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined ที่ 700 °C และ ความเข้มข้นของค่า NaOH 20%(w/v) reflux ปฏิกริยา ที่ 70° 80° 90° และ 100°C ตามลำดับ เป็นเวลานาน 1 ชั่วโมง	79
รูปที่ 51 เปอร์เซนต์การเกิดผลึกซีโอไลท์โซเดียมเอสังเคราะห์จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined 700°C และ reflux ปฏิกริยาที่ 70°C ที่ความเข้มข้น NaOH 10% 15% 20% และ 25% (w/v) ในช่วงเวลาต่าง ๆ	80
รูปที่ 52 เปอร์เซนต์การเกิดผลึกซีโอไลท์โซเดียมเอสังเคราะห์จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined 700°C และ reflux ปฏิกริยาที่ 80°C ที่ความเข้มข้น NaOH 10% 15% 20% และ 25% (w/v) ในช่วงเวลาต่าง ๆ	80
รูปที่ 53 เปอร์เซนต์การเกิดผลึกซีโอไลท์โซเดียมเอสังเคราะห์จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined 700°C และ reflux ปฏิกริยาที่ 90°C ที่ความเข้มข้น NaOH 10% 15% 20% และ 25% (w/v) ในช่วงเวลาต่าง ๆ	81
รูปที่ 54 เปอร์เซนต์การเกิดผลึกซีโอไลท์โซเดียมเอสังเคราะห์จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined 700°C และ reflux ปฏิกริยาที่ 100°C ที่ความเข้มข้น NaOH 10% 15% 20% และ 25% (w/v) ในช่วงเวลาต่าง ๆ	81

สารบัญรูป (ต่อ)

	หน้า	
รูปที่ 55	เปอร์เซ็นต์การเกิดผลึกซีโอไลต์โซเดียมเอโดยสังเคราะห์ จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined 700°C ที่ความเข้มข้น NaOH 10% (w/v) และ reflux ปฏิกริยาที่ 70° 80° 90° และ 100°C ในช่วงเวลาต่าง ๆ	82
รูปที่ 56	เปอร์เซ็นต์การเกิดผลึกซีโอไลต์โซเดียมเอโดยสังเคราะห์ จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined 700°C ที่ความเข้มข้น NaOH 15% (w/v) และ reflux ปฏิกริยาที่ 70° 80° 90° และ 100°C ในช่วงเวลาต่าง ๆ	82
รูปที่ 57	เปอร์เซ็นต์การเกิดผลึกซีโอไลต์โซเดียมเอโดยสังเคราะห์ จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined 700°C ที่ความเข้มข้น NaOH 20% (w/v) และ reflux ปฏิกริยาที่ 70° 80° 90° และ 100°C ในช่วงเวลาต่าง ๆ	83
รูปที่ 58	เปอร์เซ็นต์การเกิดผลึกซีโอไลต์โซเดียมเอโดยสังเคราะห์ จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined 700°C ที่ความเข้มข้น NaOH 25% (w/v) และ reflux ปฏิกริยาที่ 70° 80° 90° และ 100°C ในช่วงเวลาต่าง ๆ	83
รูปที่ 59	SEM micrograph ของของแข็งที่ได้จากการสังเคราะห์ซีโอไลต์โซเดียมเอ จากดินขาวนราธิวาสเมื่อ calcined 700°C ความเข้มข้น NaOH 10% (w/v) และ reflux ปฏิกริยาที่ 70°C ในช่วงเวลาต่าง ๆ	84
รูปที่ 60	SEM micrograph ของของแข็งที่ได้จากการสังเคราะห์ซีโอไลต์โซเดียมเอ จากดินขาวนราธิวาสเมื่อ calcined ที่ 700°C ความเข้มข้น NaOH 25% (w/v) และ reflux ปฏิกริยาที่ 100°C ในช่วงเวลาต่าง ๆ	85
รูปที่ 61	ปริมาณของแคทไอออน Mg^{2+} ถูกดูดซับด้วยสารสัมพันธ์กับความเข้มข้น เริ่มต้นของ Mg^{2+}	86
รูปที่ 62	ปริมาณของแคทไอออน Ca^{2+} ถูกดูดซับด้วยสารสัมพันธ์กับความเข้มข้น เริ่มต้นของ Ca^{2+}	86

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

เป็นที่ทราบกันดีว่าซีโอไลต์เป็นสารที่นำมาใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมหลาย ๆ ด้านอย่างกว้างขวาง ดังนั้นการศึกษาการสังเคราะห์ซีโอไลต์จึงมีความสำคัญ นอกจากนั้นการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากดินขาวยังมีความสำคัญ เนื่องจากประเทศไทยมีแหล่งดินขาวหลายแหล่งและมีปริมาณมาก ดินขาวส่วนใหญ่นำมาผลิตเซรามิกเครื่องสุขภัณฑ์ การนำดินขาวมาใช้เป็นสารตั้งต้นเพื่อสังเคราะห์ซีโอไลต์เอซึ่งเป็นสารราคาแพงจึงเป็นแนวทางหนึ่งในการเพิ่มมูลค่าดินขาวและเป็นการใช้ประโยชน์ดินขาวได้อย่างสูงสุด ถ้าสามารถพัฒนาการผลิตซีโอไลต์ต่อไปเป็นการผลิตเชิงพาณิชย์จะช่วยลดการนำเข้าสารเคมีบางชนิดซึ่งซีโอไลต์สามารถทดแทนสารเคมีเหล่านั้นได้ ยิ่งกว่านั้นซีโอไลต์เอเป็นสารไม่มีพิษและไม่ทำลายสิ่งแวดล้อม

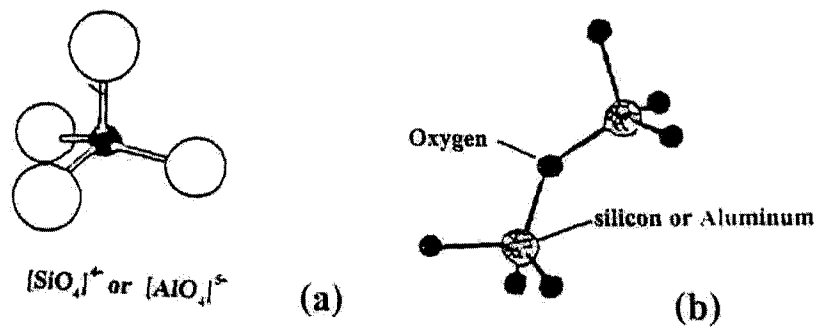
1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย

เพื่อทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์เอจากสารเคมีและจากดินขาวที่มีอยู่ในประเทศไทยและหาเงื่อนไขที่เหมาะสมของการสังเคราะห์ซีโอไลต์เอและศึกษาสมบัติทางกายภาพของซีโอไลต์เอ

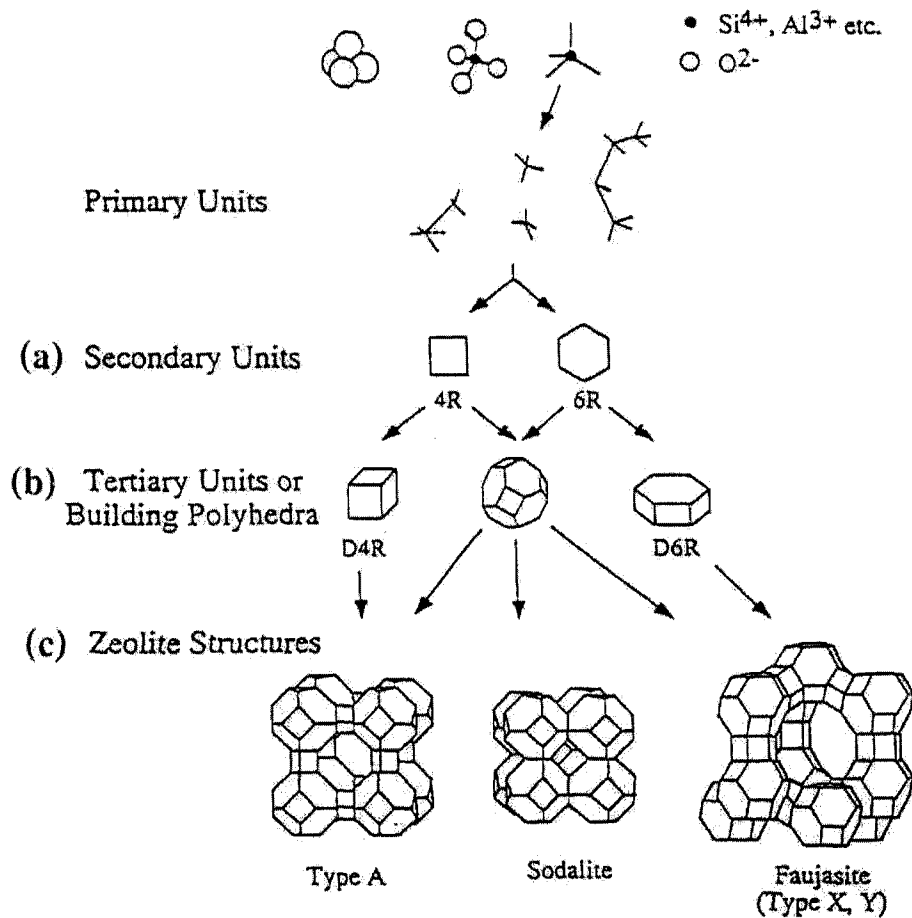
1.3 ซีโอไลต์

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

ซีโอไลต์ เป็นผลึกไฮดรอสอลูมิโนซิลิเกต (crystalline hydrous aluminosilicate) ของโลหะอัลคาไลน์และโลหะอัลคาไลน์เอิร์ท ได้แก่ โซเดียม โพแทสเซียม แมกนีเซียม แคลเซียม แบเรียม และสตรอนเทียม เป็นต้น ลักษณะโครงสร้างของซีโอไลต์ประกอบด้วย โมเลกุลที่มีรูปทรงเป็นเตตระฮีดรัลของ $[\text{SiO}_4]^{4-}$ และ $[\text{AlO}_4]^{5-}$ (ดังรูปที่ 1.1) จำนวนมาก โดยแต่ละหน่วยของเตตระฮีดรัลเชื่อมต่อกันด้วยอะตอมของออกซิเจนเป็น primary unit (ดังรูปที่ 1.1a และ 1.1b) เมื่อ primary unit เชื่อมต่อกันเป็น framework ได้เป็น secondary building unit ในรูปแบบต่าง ๆ กัน (รูปที่ 1.2a) และ framework แบบ polyhedral (รูปที่ 1.2b) เมื่อเกิดการรวมกันของ polyhedral ในลักษณะต่าง ๆ จนได้เป็นโครงสร้างสามมิติที่มีรูปทรงที่แน่นอนในหลายรูปแบบแตกต่างกัน เช่น ซีโอไลต์ A ซีโอไลต์ X และ Y และได้ sodalite ดังรูปที่ 1.2c เป็นต้น

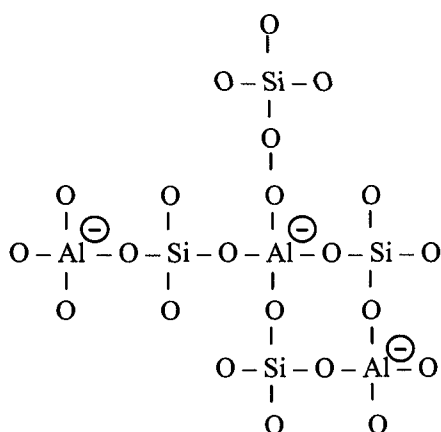


รูปที่ 1.1 โครงสร้างเตตระฮีดรัลของ $[\text{SiO}_4]^{4-}$ และ $[\text{AlO}_4]^{5-}$
 ดังรูป (a) และการเชื่อมต่อกันแต่ละหน่วยของเตตระฮีดรัล
 โดยเชื่อมต่อกันด้วยอะตอมออกซิเจนดังรูป (b)



รูปที่ 1.2 โครงข่ายเตตระฮีดรัลเชื่อมต่อกันในลักษณะต่าง ๆ

ดังที่กล่าวข้างต้นว่า โครงสร้างของซีโอไลต์เกิดจากการเชื่อมกันของหน่วย $[\text{SiO}_4]^{4-}$ และ $[\text{AlO}_4]^{5-}$ โดยที่อะตอมออกซิเจนทำหน้าที่เป็นสะพานเชื่อมระหว่างอะตอม Si และอะตอม Al ดังนั้นอะตอม Si และอะตอม Al จะแชร์กับอะตอมออกซิเจนอย่างละครึ่ง Si มีประจุ +4 แชร์กับ O^{2-} 4 อะตอม ทำให้ Si ไม่มีประจุ ส่วน Al มีประจุ +3 แชร์กับ O^{2-} 4 อะตอมจึงเกิดประจุ -1 ที่อะตอม Al ประจุลบที่ Al ใน framework ของซีโอไลต์ถูกคูลด้วยแคทไอออนของโลหะแอลคาไลต์ หรือแอลคาไลต์เอิร์ท เช่น Na^+ เป็นต้น รูปที่ 3 แสดง framework ของอะลูมิโนซิลิเกตใน 2 มิติ โดยที่ประจุลบที่ Al ยังไม่ถูกคูลประจุด้วยแคทไอออน



รูปที่ 1.3 โครงสร้างสองมิติของอะลูมิโนซิลิเกต

สูตรทั่วไปของอะลูมิโนซิลิเกตซีโอไลต์ คือ $M_{x/m}[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y]_n \text{H}_2\text{O}$

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

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

m : เวเลนซ์ของแคทไอออน M

$(\text{AlO}_2)_x$ และ $(\text{SiO}_2)_y$: เป็นองค์ประกอบของโครงสร้างซีโอไลต์ (framework component)

y/x : จำนวนตัวเลขมีค่าตั้งแต่ 1 – 5

$n\text{H}_2\text{O}$: n คือ จำนวน โมเลกุลของน้ำที่ถูกคูลชั้บอยู่ในซีโอไลต์

โครงสร้างซีโอไลต์ประกอบด้วย channels และ interconnected voids จำนวนมาก ซึ่งมีโมเลกุลของน้ำ และแคทไอออนอยู่ในช่องว่างนั้น แคทไอออนที่อยู่ในซีโอไลต์สามารถแลกเปลี่ยนกับแคทไอออนอื่นในสารละลายได้ นั่นคือมีสมบัติเป็น ion exchanger สมบัติดังกล่าวนำไปใช้ในกระบวนการทำน้ำกระด้าง

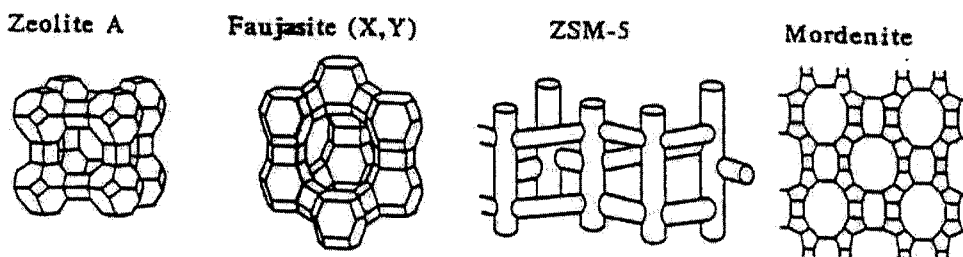
(hard water) ให้กลายเป็นน้ำอ่อน (soft water) โดยการแลกเปลี่ยน Ca^{2+} ที่อยู่ในน้ำกระด้างกับ Na^+ ที่อยู่ในซีโอไลต์ และใช้ในการบำบัดน้ำเสีย โดยการแลกเปลี่ยนกับโลหะหนักอื่น ๆ เช่น ตะกั่ว ปรอท แคดเมียม ซีเวอร์ อีออน เป็นต้น (3, 5)

น้ำที่อยู่ในซีโอไลต์ เมื่อได้รับความร้อนจะระเหยออกไป โดยไม่ทำให้โครงสร้างของซีโอไลต์เปลี่ยนแปลง หลังจากกำจัดน้ำ (dehydrate) ซีโอไลต์สามารถดูดซับน้ำไว้ในช่องว่างได้เหมือนเดิม ด้วยเหตุนี้ ซีโอไลต์จึงใช้เป็นสารดูดซับความชื้นได้ด้วย เนื่องจากซีโอไลต์มีโครงสร้างเป็นผลึก ดังนั้นโครงสร้างจึงประกอบด้วยช่องว่างหรือรูพรุน (porous) ที่มีขนาดสม่ำเสมอและเป็นระเบียบจำนวนมาก จึงทำให้ซีโอไลต์มีสมบัติเป็นตะแกรงร่อนโมเลกุล (molecular sieve) ซึ่งแตกต่างจากสารดูดซับตัวอื่นที่มีขนาดรูพรุนไม่สม่ำเสมอ เช่น ถ่านกัมมันต์ ซิลิกาเจล อะลูมินา เป็นต้น จากสมบัติที่เป็น molecular sieve และสารดูดซับ ซีโอไลต์จึงถูกนำมาใช้ในการแยกและทำให้บริสุทธิ์ในอุตสาหกรรมทางเคมีและใน อุตสาหกรรมแยกแก๊ส ความสามารถในการดูดซับของซีโอไลต์ขึ้นอยู่กับโครงสร้างของซีโอไลต์ และขนาดของโมเลกุลที่ถูกดูดซับ นอกจากนี้ ซีโอไลต์ถูกนำไปใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมด้านต่าง ๆ เช่น ใช้เป็น cracking catalyst และ dewaxing catalyst เป็นต้น ปัจจุบันได้มีการศึกษาการนำซีโอไลต์ไปใช้เป็นตัวดูดซับและถ่ายเทความร้อน (heat exchange adsorbent) อีกด้วย ดังนั้นในการนำซีโอไลต์ไปใช้งานในสารต่าง ๆ จึงต้องเลือกซีโอไลต์ให้เหมาะสมกับงานที่นำไปใช้

ซีโอไลต์มีทั้งที่พบในธรรมชาติ (natural zeolite) ซึ่งมีมากกว่า 35 ชนิด และที่สังเคราะห์ขึ้น (synthetic zeolite) มีเป็นร้อยชนิด ซีโอไลต์แต่ละชนิดมีโครงสร้างที่แตกต่างกัน โครงสร้างของซีโอไลต์จะสัมพันธ์กับสมบัติต่าง ๆ ดังนี้ ขนาดของช่องว่างหรือรูพรุน สมบัติทางกายภาพต่าง ๆ สมบัติการแลกเปลี่ยนแคตไอออน สมบัติการดูดซับ สมบัติการเป็นสารเร่งปฏิกิริยา (catalytic properties) และความเสถียรของโครงสร้าง (1, 2)

ซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นเองโดยธรรมชาติด้วยกระบวนการ hydrothermal ของสารละลายได้ผิวโลกที่มีองค์ประกอบของอะลูมินา และซิลิกาในสภาวะที่เป็นเบสอย่างแรง ภายใต้อุณหภูมิและความดันค่อนข้างสูงเป็นเวลานาน ก่อตัวเป็นโครงสร้างซีโอไลต์

ซีโอไลต์สังเคราะห์เตรียมขึ้นจากปฏิกิริยาเคมีด้วยกระบวนการที่เลียนแบบธรรมชาติ ควบคุมสภาวะต่าง ๆ เพื่อให้เกิดผลึกจำนวนมากขึ้นอย่างสม่ำเสมอ จะได้ซีโอไลต์ที่มีสมบัติเฉพาะในการใช้งาน เช่น zeolite A zeolite X และ Y zeolite ZSM-5 ดังรูปที่ 1.4 เป็นต้น



รูปที่ 1.4 framework และ topology ของซีโอไลต์ที่สำคัญในอุตสาหกรรม

ในกระบวนการสังเคราะห์ซีโอไลต์ มีปัจจัยมากมายที่ต้องพิจารณาดังต่อไปนี้ (3)

ปัจจัยที่มีผลต่อการสังเคราะห์ซีโอไลต์ ได้แก่

1) องค์ประกอบของสารตั้งต้นในปฏิกิริยา

- อัตราส่วนระหว่างซิลิกา และอะลูมินา และแหล่งของสารทั้งสอง
- ความเข้มข้นของค่า และชนิดของแคทไอออน เป็น inorganic cation หรือ organic cation
- ความเข้มข้นของน้ำ

2) อุณหภูมิ

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

3) เวลาในการเกิดผลึก

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

- 4) ปัจจัยอื่น ๆ ที่มีผลต่อการสังเคราะห์ เช่น การกวน การเรียงลำดับก่อนหลังในการผสมสารตั้งต้นในปฏิกิริยาสังเคราะห์ เป็นต้น

ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ การเลือกตัวแปรต่าง ๆ จะมีอิทธิพลต่อการเกิดซีโอไลต์ดังแสดงในตารางข้างล่าง

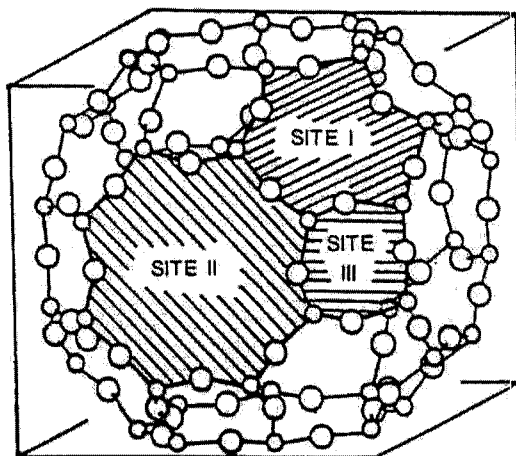
อิทธิพลจากการเลือกตัวแปรมีผลต่อการเกิดผลิตภัณฑ์ซีโอไลต์

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

1.4 ซีโอไลต์ A

ซีโอไลต์ A มีโครงสร้างของ framework เกิดจาก polyhedral 2 ชนิด ประกอบกันขึ้นเป็นโครงสร้างซีโอไลต์ A ดังรูปที่ 1.2c polyhedral ชนิดแรก คือ สี่เหลี่ยมลูกบาศก์ (cubic) เกิดจากการจัดตัวของเตตระฮีดรัล $[\text{SiO}_4]^{4-}$ และ $[\text{AlO}_4]^{5-}$ 8 โมเลกุล (รูปที่ 1.1a) และ polyhedral ชนิดที่สองคือ ออกตะฮีดรัล (octahedral) เกิดจากการจัดตัวของเตตระฮีดรัล 24 โมเลกุล ซึ่งเรียกว่า β - cage มีขนาดเล็กมีเส้นผ่าศูนย์กลาง 6.6\AA และ α - cage มีขนาดใหญ่ มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 11.4\AA และช่องเปิดมีขนาด 4.1\AA (6) เมื่อพิจารณาผลึกซีโอไลต์ใน true unit cell ซึ่งประกอบด้วย 192 เตตระฮีดรัล และมีค่าคงที่แลตติซ (lattice constant) 24.6\AA ถ้าพิจารณา pseudo unit cell (รูปที่ 1.2d) ประกอบด้วย 24 เตตระฮีดรัลและมีค่าคงที่แลตติซ 12.3\AA เมื่อแบ่งซีโอไลต์ตาม site ได้ดังรูปที่ 1.5 บริเวณวงหกเหลี่ยม เรียกว่า site I บริเวณวงแปดเหลี่ยม เรียกว่า site II และบริเวณวงสี่เหลี่ยมเรียกว่า site III แคทไอออนในซีโอไลต์อยู่บริเวณ site I และ site II เป็นส่วนมาก มุมระหว่างพันธะ Si – O – Al ที่ site I มีค่า 145.5° ที่ site II มีค่า 159.5° และที่ site III มีค่า 144.1° มุม O – T – O (T = Si หรือ Al) ของ SiO_4 มีค่า $108.0 - 110.9^\circ$ และของ AlO_4 มีค่า $107.0 - 112.0^\circ$ ค่าเฉลี่ยของมุม O – T – O มีค่า 109.45° ถ้าเป็นซีโอไลต์ NaA ที่ปราศจากน้ำ ค่าของมุม Si – O – Al ที่ site I, site II และ site III มีค่า 145.1° , 165.6° และ 145.5° ตามลำดับ (6)

โดยทั่วไปปริมาณน้ำในซีโอไลต์ที่มีมากหรือน้อย ขึ้นอยู่กับรัศมีของแคทไอออน เมื่อรัศมีของแคทไอออนลดลง ปริมาณน้ำในซีโอไลต์จะเพิ่มขึ้น เช่น Tl^+ ($r = 1.49 \text{ \AA}$) มีน้ำในซีโอไลต์ 22 โมเลกุล ขณะที่ Na^+ ($r = 0.98 \text{ \AA}$) มีน้ำในซีโอไลต์ 27 โมเลกุล ผลของแคทไอออนต่อปริมาณของน้ำในซีโอไลต์แสดงในตารางที่ 1



รูปที่ 1.5 โครงสร้าง unit cell ของ ซีโอไลต์ A

ตารางที่ 1 ปริมาณน้ำในหนึ่งหน่วยเซลล์ของซีโอไลต์ A เมื่อมีแคทไอออนชนิดต่าง ๆ

Cation – exchange forms of zeolite A (JACS 78:5963 (1956) : JACS78:5972 (1956)):

Cation content/unit cell	Hydrated density, g/cc	a, °A	No. H ₂ O's
Na ₁₂	1.99	12.32	27
K ₁₂	2.08	12.31	24
Na _{4.2} Li _{7.8}	1.91	12.04	24
Na _{8.2} Cs _{3.8}	2.26	12.30	-
Na _{2.4} Tl _{9.6}	3.36	12.33	20
Na ₄ Mg ₄	2.04	12.29	-
Ca ₆	2.05	12.26	30
NaSr _{5.5}	-	12.32	-
Ag ₁₂	2.76	12.38	24
Mn _{3.4} Na _{5.2} *	-	12.19	22.2
CO _{3.95} Na _{4.1} *	-	12.24	24.4
Ni _{1.9} Na _{8.2} *	-	12.25	22.8
Cu _{1.4} Na _{9.2} *	-	12.17	21.5
Cu _{3.1} Na _{5.8} *	-	12.24	23.0
Cu ₄ Na ₄ *	-	12.17	-
Zn _{4.75} Na _{2.5} *	-	12.17	20.5

1.5 ซีโอไลต์ Na-A

ซีโอไลต์ Na-A มีโครงสร้างเป็นแบบซีโอไลต์ A แต่มีแคทไอออนในโครงสร้างเป็น Na^+ ซีโอไลต์ Na-A มีสูตรโครงสร้างของ pseudo unit cell คือ $\text{Na}_{12} [\text{Al}_{12}\text{Si}_{12}\text{O}_{48}] 27\text{H}_2\text{O}$ pseudo unit cell มีขนาดเพียง 1/8 ของ true unit cell โซเดียมไอออนในซีโอไลต์ A อยู่ที่บริเวณต่าง ๆ ดังนี้ 8 โซเดียมไอออนอยู่ใกล้ศูนย์กลางของวงหกเหลี่ยม และ 4 โซเดียมไอออนอยู่ที่วงแปดเหลี่ยม ส่วนการเรียงตัวของน้ำ 27 โมเลกุลต่อ pseudo unit cell ในซีโอไลต์ เป็นดังนี้ น้ำ 20 โมเลกุล จัดตัวให้รูปทรงเป็น pentagonal dodecahedral ใน α -cage และ 4 โมเลกุลของน้ำอยู่ใน β -cage ส่วนน้ำที่เหลือ 3 โมเลกุลถูกดูดซับที่ side face ปริมาณน้ำมากที่สุดที่ถูกดูดซับด้วยซีโอไลต์แห้ง มีค่า 28wt% โดยที่ 21wt% เป็นน้ำใน α -cage 4wt% เป็นน้ำใน β -cage และ 3 wt% เป็นน้ำที่ side face (6) ปริมาณความร้อนเนื่องจากกระบวนการ desorption ของน้ำออกจากซีโอไลต์ Na-A มีค่าสูงกว่าปริมาณความร้อนเนื่องจากกระบวนการระเหยของน้ำ (50 kJ/mol H_2O) มีรายงานค่าความร้อน เนื่องจากกระบวนการดูดซับน้ำ (adsorption) มีค่า 126 kJ/mol- H_2O เมื่อซีโอไลต์ Na-A ดูดซับน้ำได้ 10% และมีค่า -74 kJ/mol - H_2O เมื่อมีการดูดของน้ำได้ 80% และพบว่าเมื่อขจัดน้ำออกจากซีโอไลต์เป็นเวลานาน 1 ชั่วโมง ที่ 100°C ในสูญญากาศ ค่าไฮเดรชันเอนทัลปี มีค่า -64 kJ/mol- H_2O ซีโอไลต์ Na-A (7) มีความเสถียรต่อความร้อนสูง สามารถนำซีโอไลต์ไปใช้ได้ถึง 700°C โดยที่โครงสร้างยังเหมือนเดิม โครงสร้างของซีโอไลต์ NaA ถูกทำลายเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 800°C

กรณีที่ซีโอไลต์ปราศจากน้ำ (anhydrous) โซเดียมไอออน 8 ไอออนที่อยู่ใกล้ศูนย์กลางของวงหกเหลี่ยม (เมื่อเป็นไฮเดรตซีโอไลต์) จะเคลื่อนออกจากศูนย์กลางวงหกเหลี่ยมไป 0.4Å ไปยัง α -cage และ Na^+ 3 ไอออน อยู่ที่ศูนย์กลางวงแปดเหลี่ยมจะเคลื่อนห่างจากศูนย์กลาง 1.2Å ส่วน Na^+ ที่เหลืออยู่ที่ด้านตรงข้ามกับวง สี่เหลี่ยม (7)

การประยุกต์ใช้ zeolite Na-A มีมากมาย

1. สารแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchanger)

- detergency เมื่อเติม ซีโอไลต์ Na-A ลงใน washing powder ใช้สำหรับทำความสะอาด และใช้เป็น builder ในอุตสาหกรรม detergents เพื่อลดการใช้ phosphate ในผงซักฟอก zeolite Na-A ทำหน้าที่ช่วยลดความกระด้างของน้ำโดยการแลกเปลี่ยน Ca^{2+} และ Mg^{2+} ในน้ำ
- treatment of radio active wastes ซีโอไลต์ Na-A สามารถจับ Cs^+ และ Sr^{2+} ออกจาก nuclear waste ด้วยกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออน ซึ่งทั้งสองไอออนเป็นสารกัมมันตรังสี
- waste-water treatment ดึง ammonium ion ออกจากน้ำเสีย และจับพวกโลหะหนัก เช่นปรอท ตะกั่ว ไอออน เป็นต้น

2. สารดูดซับ (adsorbent)

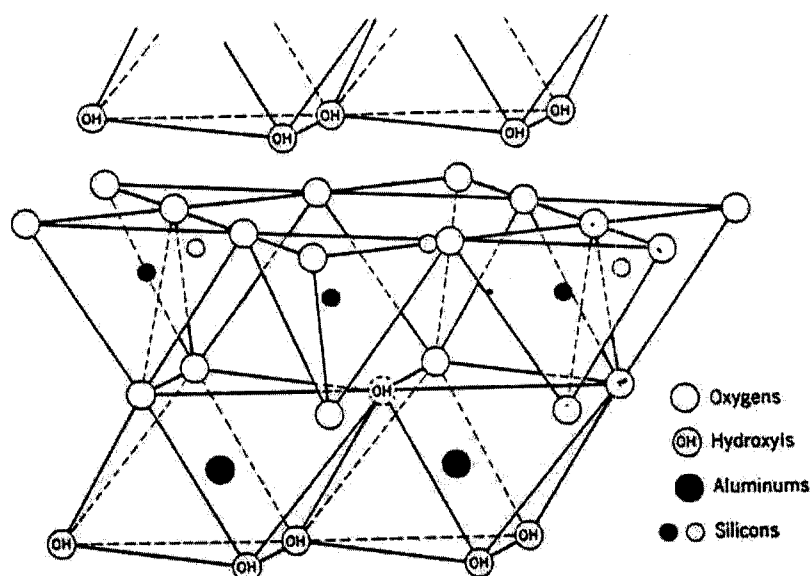
- desiccants ใช้ ซีโอไลท์ Na-A ในอุตสาหกรรมอบแห้ง เพราะ zeolite A ดูดซับน้ำได้ดีมาก นำกลับมาใช้งานใหม่ได้ง่ายมีอายุการใช้งานนาน
- gas separations ซีโอไลท์ Na-A สามารถแยกแก๊สออกซิเจนออกจากอากาศ

3. สารเร่งปฏิกิริยา (catalysts)

- ซีโอไลท์ สามารถใช้เป็นตัวเร่งได้ดี เพราะมีโครงสร้างที่แน่นอน และมีพื้นที่ผิวที่เป็น active area มาก ซึ่งกระบวนการอุตสาหกรรมมากมายใช้ซีโอไลท์เป็นตัวเร่ง ส่วน zeolite Na-A ถูกนำไปใช้ในกระบวนการ hydrocracking และ dewaxing เป็นต้น

1.6 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 (9-10) ดังรูปที่ 1.6 ดินขาวมีคุณสมบัติในการ ดูดซับที่ดี เมื่อดินขาวค่อนข้างอ่อน มีสีขาว สีครีม หรือสีเหลืองขึ้นอยู่กับองค์ประกอบของดินขาวแต่ละแหล่ง ดินขาวนิยมนำมาใช้ในอุตสาหกรรมเซรามิก เป็นส่วนมาก แต่ในปัจจุบันได้มีการนำเอาดินขาวมาใช้ให้เกิดประโยชน์มากขึ้น เช่น นำดินขาวมาเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ซีโอไลท์ เพราะดินขาวหาได้ง่าย มีเป็นจำนวนมาก และมีโครงสร้างที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ซีโอไลท์ (11-12)



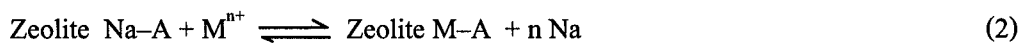
รูปที่ 1.6 โครงสร้างของดินขาว

1.7 ศึกษาผลกระทบของแคทไอออน กรด และอุณหภูมิต่อโครงสร้างของซีโอไลต์เอ

เป็นที่ทราบกันดีว่าซีโอไลต์ A ถูกนำไปใช้ในอุตสาหกรรมด้านต่าง ๆ เช่น ใช้เป็นเรซินในการแลกเปลี่ยนไอออน (ion exchange resin) ตะแกรงร่อนโมเลกุล (molecular sieves) ตัวดูดซับ (adsorbent) และใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมปิโตรเลียม (1-4) สมบัติของซีโอไลต์ขึ้นอยู่กับโครงสร้างของ framework เนื่องจากชนิดของแคทไอออนในซีโอไลต์มีอิทธิพลอย่างมากต่อสมบัติต่าง ๆ ของซีโอไลต์ ดังที่กล่าวไปแล้ว ดังนั้นการศึกษาซีโอไลต์เมื่อมีแคทไอออนชนิดต่าง ๆ จึงมีความสำคัญ เนื่องจากผลึกซีโอไลต์มี ขนาดเล็กมาก ประมาณ 1-2 μm จึงใช้เทคนิคของ X-ray power diffraction ในการศึกษาโครงสร้างและตรวจสอบซีโอไลต์ นอกจากนี้การใช้เทคนิค IR-Spectroscopy ในการศึกษาซีโอไลต์ ซึ่งจะให้ข้อมูลที่เป็นประโยชน์เกี่ยวกับโครงสร้างและการสั่นของพันธะ แต่สเปกตรัม การสั่นของซีโอไลต์ ก่อนข้างยุ่งยากเพราะสเปกตรัมที่ได้มีปัจจัยต่าง ๆ เข้ามาเกี่ยวข้อง เช่น ชนิดของแคทไอออน ปริมาณน้ำในซีโอไลต์ และอัตราส่วนของ Si/Al

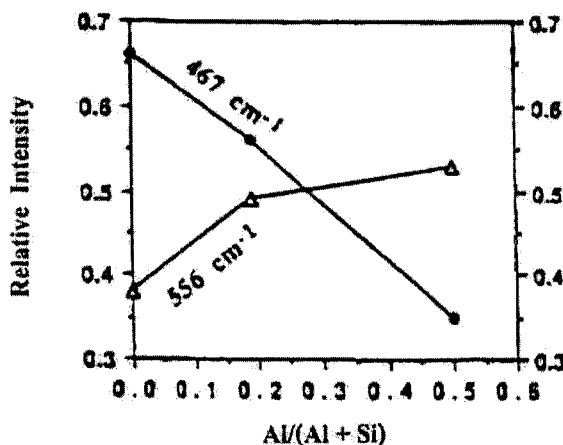
ดังที่กล่าวในบทนำแล้วว่า ซีโอไลต์ A เกิดจากการเชื่อมกันของ truncated octahedra (sodalite cage) โดยผ่าน double four membered ring ดังนั้นการสั่นของ double four membered ring เป็นความถี่ที่บ่งบอกถึงความเป็นซีโอไลต์เอ ความถี่ดังกล่าวอยู่บริเวณ 556 cm^{-1} (8) จากรายงาน (8) แสดงให้เห็นว่า ตำแหน่งการสั่นของ T-O (T : Al หรือ Si) แบบ asymmetric stretching ของซีโอไลต์โซเดียมเออยู่ที่แบนด์ 1006 cm^{-1} และ symmetric stretching อยู่ที่แบนด์ 668 cm^{-1}

นอกจากนี้ ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มสัมพัทธ์ (relative intensity) ที่ 556 cm^{-1} และที่ 467 cm^{-1} ซึ่งเป็นการสั่นของ double four membered ring (8) กับปริมาณของ Al ในหนึ่งหน่วยเซลล์เห็นได้ว่า ความเข้มสัมพัทธ์ที่ 556 cm^{-1} เพิ่มขึ้น เมื่อ Al เพิ่มขึ้น ส่วนที่ 467 cm^{-1} มีค่าลดลงเมื่อ Al เพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 1.7 งานวิจัยในส่วนนี้เป็นการศึกษาผลกระทบของแคทไอออนต่อโครงสร้างซีโอไลต์ A การเตรียมซีโอไลต์เอ ที่บรรจุแคทไอออนต่าง ๆ เตรียมจากซีโอไลต์ Na-A ผ่านกระบวนการแลกเปลี่ยนแคทไอออนตามสมการที่ 2



เมื่อ M^{n+} เป็น monovalent cation : $\text{H}^+ \text{ Li}^+ \text{ K}^+ \text{ NH}_4^+ \text{ Ag}^+$

M^{n+} เป็น divalent cation : $\text{Ca}^{2+} \text{ Mg}^{2+} \text{ Zn}^{2+} \text{ Pb}^{2+} \text{ Ni}^{2+} \text{ Co}^{2+}$ และ trivalent cation : Fe^{3+}



รูปที่ 1.7 ความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มสัมพัทธ์ที่เลขคลื่น 556 cm^{-1} และ 467 cm^{-1} กับปริมาณ Al ในซีโอไลต์ A

บทที่ 2

2.1 การสังเคราะห์ซีโอไลต์โซเดียมเอ

การทดลอง

เตรียมสารตั้งต้นให้ได้ตามอัตราส่วนต่าง ๆ ที่กำหนดดังตารางที่ 2 โดยการเตรียมโซเดียมอะลูมิเนต โดยการละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์กับน้ำ ได้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ แบ่งสารละลายนี้ออกเป็น 2 ส่วน นำส่วนที่หนึ่งผสมกับอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ที่บรรจุอยู่ในขวดก้นกลม ปิดฝา นำไปตั้งบน heating mantle ปรับอุณหภูมิประมาณ 70°C คนด้วยแท่งแม่เหล็กจนได้สารละลายใสของโซเดียมอะลูมิเนต (NaAlO_2) สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ส่วนที่สองนำไปผสมกับโซเดียมซิลิเกต ปิดฝาขวดนำไปตั้งบน heating mantle อุณหภูมิประมาณ 70°C คนด้วยแท่งแม่เหล็ก จนได้สารละลายใสของโซเดียมซิลิเกต (Na_2SiO_3) จากนั้นนำสารละลายใสโซเดียมซิลิเกตทั้งหมดเทลงในสารละลายโซเดียมอะลูมิเนต สวม condenser เข้ากับขวดก้นกลมแล้ว ทำการกลั่นไหลกลับ (reflux) ที่ $100^{\circ} \pm 2^{\circ}\text{C}$ พร้อมกวนสารละลายด้วยแท่งแม่เหล็ก ขณะกลั่นไหลกลับเกิดของแข็งสีขาวแขวนลอยอยู่ในสารละลาย ปิดเตาสารตัวอย่างเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปได้ 30 นาที 1 ชั่วโมง 2 ชั่วโมง 6 ชั่วโมง เป็นต้น นำสารตัวอย่างที่ได้มากรองเอาสารละลายออกของแข็งที่ได้ล้างด้วยน้ำกลั่น 3 ครั้ง อบให้แห้งที่อุณหภูมิ 120°C จากนั้นนำไปตรวจสอบคุณลักษณะด้วยเครื่อง X-ray powder diffractometer D5005/ Bruker และ FT-IR Spectrophotometer Spectrum Spectrum GX/ Perkin-Elmer ผลที่ได้แสดงในรูปที่ 1-10 และ 15-20 บางตัวอย่างหลังจากถูกปิดเตามาที่เวลาต่าง ๆ จะนำมาบ่ม (aging) ในตู้อบที่ 50°C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง 6 ชั่วโมง และ 24 ชั่วโมง จากนั้นกรองและล้างของแข็งนำไปอบแล้วตรวจวัดคุณลักษณะด้วยเครื่องมือดังกล่าว

ตารางที่ 2 องค์ประกอบโดยโมลของสารตั้งต้น (เมื่อคิดอยู่ในรูป SiO_2 , Al_2O_3 และ Na_2O) ที่ใช้เตรียมซีโอไลต์โซเดียมเอ

อัตราส่วนโดยโมลของ SiO_2 : Al_2O_3 : Na_2O : H_2O	
2 : 1 : 5 : 100	2 : 1 : 5 : 200
2 : 1 : 6 : 100	2 : 1 : 6 : 200
2 : 1 : 7 : 100	2 : 1 : 7 : 200
2 : 1 : 8 : 100	2 : 1.5 : 6 : 200
2 : 1.5 : 5 : 100	2 : 2 : 6 : 200
2 : 1.5 : 6 : 100	2.5 : 1 : 6 : 200
2 : 1.5 : 7 : 100	3 : 1 : 5 : 200
2 : 2 : 7 : 100	3 : 1 : 6 : 200
3 : 1 : 5 : 100	3.5 : 1 : 6 : 200
3 : 1 : 6 : 100	2 : 1 : 5 : 300
	2 : 1 : 8 : 500

ผลการทดลอง

ผลที่ได้จากการสังเคราะห์ซีโอไลต์โซเดียมเอ

การสังเคราะห์ซีโอไลต์ที่มีปัจจัยที่ส่งผลต่อการสังเคราะห์มากมายในงานวิจัยนี้ได้พิจารณาปัจจัยที่สำคัญ ดังนี้ ความเข้มข้นของด่าง โซเดียมซิลิเกต โซเดียมอะลูมิเนตและน้ำ ช่วงเวลาการเกิดปฏิกิริยาและช่วงเวลาการบ่มปฏิกิริยา ในการทดลองปริมาณของสารเริ่มต้นก่อนการสังเคราะห์ถูกคำนวณเป็นจำนวนโมลของสารในรูปของโซเดียมออกไซด์ (Na_2O) ซิลิกา (SiO_2) และอะลูมินา (Al_2O_3) ดังแสดงในตารางที่ 2 ผลที่ได้จากการสังเคราะห์ซีโอไลต์ ภายใต้เงื่อนไขที่พิจารณา เมื่อติดตามผลโดยใช้เทคนิค X-ray diffraction แสดงในรูปที่ 1 – 10 และรูปที่ 15 – 16 การวินิจฉัยลักษณะของสารที่สังเคราะห์ได้ว่าเป็นสารใดโดยการเปรียบเทียบ XRD patterns ของสารสังเคราะห์กับ XRD pattern ของซีโอไลต์โซเดียมเอมาตรฐาน (รูปที่ a) และโซดาไลต์ (รูปที่ b)

จากผลการทดลองโดยทั่ว ๆ ไป ภายใต้การสังเคราะห์ที่พิจารณา เห็นได้ว่าสารที่สังเคราะห์ได้ จะมีทั้งผลึกซีโอไลต์โซเดียมเอ ผลึกโซดาไลต์ และ อนุฐานของโซเดียมอะลูมิเนียมซิลิเกต ช่วงต้นของปฏิกิริยาจะเกิดอนุฐานเป็นส่วนใหญ่ (รูปที่ 1 – 10) เมื่อปฏิกิริยาดำเนินต่อไปจะเกิดทั้งผลึกซีโอไลต์โซเดียมเอและโซดาไลต์ ถ้าปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินต่อไปเป็นเวลานานผลึกซีโอไลต์โซเดียมเอลดลงและผลึกโซดาไลต์เพิ่มขึ้น (รูปที่ 1)

รูปที่ 3 แสดง XRD ของการสังเคราะห์ภายใต้เงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุด ปฏิกิริยาช่วงแรกเกิดอนุฐานเมื่อปฏิกิริยาดำเนินต่อไป อนุฐานเปลี่ยนเป็นผลึกซีโอไลต์โซเดียมเอเพียงอย่างเดียวมากขึ้น จนมีปริมาณสูงสุด (รูปที่ 11) ภายใต้เงื่อนไขที่ไม่เหมาะสม สารที่ได้จากการสังเคราะห์เป็นอนุฐาน และโซดาไลต์เท่านั้น (รูปที่ 10) หรือ มีปริมาณซีโอไลต์โซเดียมเอ ปนอยู่น้อยมาก (รูปที่ 9) การหาปริมาณผลึกซีโอไลต์โซเดียมเอ คำนวณได้จากสมการที่ 1

$$\% \text{ ผลึกซีโอไลต์โซเดียมเอ} = \frac{\text{พื้นที่ใต้พีคทั้งหมดที่เป็นซีโอไลต์โซเดียมเอของสารสังเคราะห์}}{\text{พื้นที่ใต้พีคทั้งหมดของสารมาตรฐานซีโอไลต์โซเดียมเอ}} \times 100 \quad (1)$$

ผลการคำนวณปริมาณผลึกซีโอไลต์โซเดียมเอภายใต้เงื่อนไขต่าง ๆ แสดงในรูปที่ 11 – 14

ในรูปที่ 11 แสดงปริมาณผลึกซีโอไลต์โซเดียมเอ ในช่วงเวลาการเกิดปฏิกิริยาต่าง ๆ เมื่อองค์ประกอบโดยโมลของสารตั้งต้น $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 2 : 1 : 5 : Y$ เมื่อ $Y = 100, 200$ และ 300 (องค์ประกอบอื่นคงที่ ปริมาณน้ำเปลี่ยนแปลง) เห็นได้ว่า อัตราการเกิดผลึกซีโอไลต์โซเดียมเอเร็วขึ้นเมื่อปริมาณน้ำในปฏิกิริยาน้อย และลดลงเมื่อปริมาณน้ำเพิ่มขึ้น ที่องค์ประกอบ $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 2 : 1 : 5 : 100$ เห็นได้ว่าผลึกซีโอไลต์เกิดขึ้นได้มากที่สุดภายในเวลา 20 นาที และลดลงไปเรื่อย ๆ เมื่อ

เวลานานขึ้น ส่วนที่องค์ประกอบ $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 2 : 1 : 5 : 200$ และ $2 : 1 : 5 : 300$ เห็นได้ว่าปฏิกิริยาดำเนินไป 40 นาที ยังไม่เกิดผลึกซีโอไลต์โซเดียมเอ ปฏิกิริยาในช่วงเวลาเดียวกันที่ 40 – 100 นาที การเกิดผลึกซีโอไลต์ที่องค์ประกอบของน้ำเท่ากับ 200 จะมีค่ามากกว่าที่น้ำเท่ากับ 300 และปริมาณผลึกซีโอไลต์มีค่าสูงสุด 74% ที่เวลา 120 นาที และปริมาณลดลงไปเรื่อย ๆ เมื่อปฏิกิริยาดำเนินนานขึ้น ขณะที่ที่องค์ประกอบของน้ำเท่ากับ 300 ปริมาณผลึกซีโอไลต์มีค่าสูงสุดประมาณ 84% ที่เวลา 180 นาที จากผลการทดลองนี้เห็นว่าถ้าองค์ประกอบโดยโมลของสารตั้งต้น $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O}$ เท่ากับ $2 : 1 : 5$ ถ้าต้องการให้เกิดผลึกซีโอไลต์โซเดียมเอเป็นปริมาณมาก ๆ ต้องใช้ปริมาณน้ำเป็นอัตราส่วนโดยโมลมากกว่า 300 และต้องปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินเป็นเวลานานกว่า 180 นาที ยิ่งปริมาณน้ำมาก เวลาที่ต้องใช้ให้ปฏิกิริยาดำเนินไปก็ยิ่งนานขึ้น

รูปที่ 12 แสดงปริมาณผลึกซีโอไลต์โซเดียมเอในปฏิกิริยาเมื่อองค์ประกอบ โดยโมลของสารตั้งต้น $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 2 : 1 : Y : 200$ เมื่อ $Y = 5, 6$ และ 7 (องค์ประกอบอื่นคงที่ ยกเว้น Na_2O) เห็นได้ว่าอัตราการเกิดผลึกซีโอไลต์เร็วขึ้นเมื่อปริมาณต่างมากขึ้น ช่วงต้นปฏิกิริยา 20 – 60 นาที ปริมาณผลึกซีโอไลต์เอนามากขึ้น เมื่อปฏิกิริยาดำเนินต่อไปปริมาณผลึกลดลงไปเรื่อย ๆ พบว่าที่ 240 นาที ปริมาณผลึกซีโอไลต์มีค่าใกล้เคียงกันในทุกอัตราส่วนของสารตั้งต้นคือปริมาณ 65% และปริมาณผลึกมีค่าสูงสุดประมาณ 75% ที่ $Y = 5$ เมื่อเกิดปฏิกิริยานาน 120 นาที

รูปที่ 13 แสดงปริมาณผลึกซีโอไลต์โซเดียมเอในปฏิกิริยาเมื่อองค์ประกอบ โดยโมลของสารตั้งต้น $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 2 : Y : 6 : 200$ เมื่อ $Y = 1, 1.5$ และ 2 (องค์ประกอบอื่นคงที่ ยกเว้น Al_2O_3) เห็นได้ว่าถ้าปล่อยให้ปฏิกิริยานาน 60 นาที ได้ปริมาณผลึกซีโอไลต์โซเดียมเอถึง 80% เมื่อ $Y = 1.5$ และได้ซีโอไลต์เอ 75% เมื่อ $Y = 2$ และมีซีโอไลต์เอประมาณ 68% เมื่อ $Y = 1$ เมื่อปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินต่อไปนานถึง 240 นาที ปริมาณผลึก (เมื่อ $Y = 1.5$ และ 2) ค่อนข้างคงที่ ส่วนที่ $Y = 1$ ผลึกลดลงไปจากเดิมเล็กน้อย เหลืออยู่ประมาณ 65% จากรูปที่ 13 กล่าวได้ว่า ที่ $\text{SiO}_2 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ $2 : 6 : 200$ ถ้าต้องการให้เกิดผลึกซีโอไลต์มากอัตราส่วนโดยโมลของ Al_2O_3 ควรมีค่า 1.5 และปฏิกิริยาควรดำเนินไปไม่น้อยกว่า 60 นาที

รูปที่ 14 แสดงปริมาณผลึกซีโอไลต์โซเดียมเอในปฏิกิริยาเมื่อองค์ประกอบโดยโมลของสารตั้งต้น $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = Y : 1 : 6 : 200$ เมื่อ $Y = 2, 2.5, 3$ และ 3.5 (องค์ประกอบอื่นคงที่ ยกเว้น SiO_2) เห็นได้ว่าอัตราการเกิดผลึกซีโอไลต์ ช้าลงเมื่อปริมาณ SiO_2 มากขึ้น เห็นได้ว่าที่ $Y = 2$ อัตราการเกิดผลึกเร็วที่สุด และมีค่าสูงสุด 68% ที่เวลา 60 นาที ถ้า $Y = 2.5, 3$ และ 3.5 เกิดผลึกได้สูงสุดประมาณ 70%, 46% และ 23% ตามลำดับ ที่เวลา 120 นาที ทั้งรูปที่ 13 และ 14 เห็นได้ว่าในปฏิกิริยาเมื่อเกิดผลึกมีปริมาณสูงสุดปริมาณที่ได้้นั้นค่อนข้างคงที่ถึงแม้ปฏิกิริยายังดำเนินต่อไป ซึ่งต่างจากรูปที่ 11 และ 12

รูปที่ 15 และ 16 แสดงอิทธิพลของการบ่มปฏิกิริยาต่อการสังเคราะห์ซีโอไลท์ เมื่อพิจารณาองค์ประกอบโดยโมลของสารตั้งต้น $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}$ แตกต่างกันเห็นได้ว่าในช่วงระยะเวลาหนึ่งของการสังเคราะห์เมื่อยังไม่เกิดผลิตภัณฑ์ ถ้าบ่มปฏิกิริยาต่อไป (ในการทดลองนี้บ่มที่ 50°C) เป็นเวลานาน 6 ชั่วโมง และ 30 ชั่วโมง ซีโอไลท์โซเดียมเอจะค่อย ๆ เกิดขึ้น

รูปที่ 17 – 20 แสดง XRD patterns ของสารที่สังเคราะห์ได้ เมื่อพิจารณาการสังเคราะห์สารเป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง และพิจารณาผลของการเปลี่ยนแปลง $\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O}$

รูปที่ 17 แสดงให้เห็นว่าที่ $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2 : 2$ เมื่อ $\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O} = 33.3$ สารที่สังเคราะห์ได้เป็นผลึกโซดาไลต์และอสัญฐานเป็นปริมาณมากและมีผลึกซีโอไลท์โซเดียมเอเพียงเล็กน้อย เมื่อปริมาณต่างเป็น $\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O} = 16.7$ ปริมาณผลึกซีโอไลท์โซเดียมเอเพิ่มขึ้น ผลึกโซดาไลต์และอสัญฐานลดน้อยลง และถ้าต่างมากขึ้นอีกเป็น $\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O} = 14.6$ เห็นได้ชัดว่าผลึกซีโอไลท์โซเดียมเอเพิ่มขึ้นอีก ส่วนโซดาไลต์และ ออสัญฐานลดน้อยลงไปอีก

รูปที่ 18 เห็นได้ว่า เมื่อ $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2 : 15$ และ $\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O} = 40$ ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นผลึกโซดาไลต์ และอสัญฐานเท่านั้น เมื่อปริมาณต่าง ($\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O} = 33.3 - 16.7$) พบว่าปริมาณผลึกซีโอไลท์โซเดียมเอเพิ่มขึ้น ส่วนปริมาณผลึกโซดาไลต์และอสัญฐานลดลง ถ้าเพิ่มปริมาณต่างมากขึ้นอีก ($\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O} = 14.3$) พบว่าปริมาณผลึกซีโอไลท์โซเดียมเอลดลงไปกลายเป็นผลึกโซดาไลต์

รูปที่ 19 เห็นได้ว่าเมื่อ $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2 : 1$ และ $\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O}$ มีค่า 100 สารที่สังเคราะห์ได้เป็นอสัญฐานเท่านั้น เมื่อเพิ่มปริมาณต่างมากขึ้นจนพบว่าที่ $\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O} = 62.5-33.3$ ผลิตภัณฑ์ที่ได้เป็นซีโอไลท์โซเดียมเอปริมาณมาก ถ้าเพิ่มปริมาณต่างไปเรื่อย ๆ ซีโอไลท์โซเดียมเอเปลี่ยนไปเป็นโซดาไลต์และอสัญฐาน เห็นได้ว่า $\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O} = 16.7$ ผลิตภัณฑ์ที่ได้ คือ โซดาไลต์และอสัญฐานเท่านั้น

รูปที่ 20 แสดงให้เห็นว่าที่ $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3 : 1$ และ $\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O}$ มีค่า 40 และ 33.3 สารที่สังเคราะห์ได้เป็นอสัญฐานของโซเดียมอะลูมิเนียมซิลิเกตเท่านั้น เมื่อเพิ่มปริมาณต่างมากขึ้น พบว่าที่ $\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O} = 20$ จะได้ผลึกซีโอไลท์โซเดียมเอ และอสัญฐาน เมื่อเพิ่มต่างมากขึ้นกว่าเดิมพบว่าที่ $\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O} = 16.7$ ปริมาณซีโอไลท์โซเดียมเอลดลงกลายเป็นโซดาไลต์มากขึ้น

จากข้อมูลดังกล่าว สรุปได้ว่า การสังเคราะห์ซีโอไลท์โซเดียมเอ ถ้าเพิ่มปริมาณ Al_2O_3 ในปฏิกิริยาควรจะต้องเพิ่มต่างในปฏิกิริยาด้วย จึงจะส่งผลให้สารที่สังเคราะห์ได้มีปริมาณซีโอไลท์โซเดียมเอมากขึ้น

เห็นได้ว่า ถ้า $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2 : 1$ ปริมาณต่างที่ใช้ควรเป็น $\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O} = 62.3-33.3$

ถ้า $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2 : 1.5$ ปริมาณต่างที่ใช้ควรเป็น $\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O} = 33.3-16.7$

ถ้า $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 2 : 2$ ปริมาณต่างที่ใช้ควรเป็น $\text{H}_2\text{O} : \text{Na}_2\text{O} = 14.6$

กรณีที่มีการเพิ่มปริมาณ SiO_2 ปฏิกริยาจาก $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : 2 : 1$ เป็น $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 3 : 1$ เห็นได้ว่าไม่
ว่าจะเปลี่ยนแปลงความเข้มข้นต่างอย่างไรผลิตภัณฑ์ที่ได้จะมีโซดาไลต์และอัญฐานเกิดขึ้นด้วยเสมอ
จากผลการทดลองสรุปได้ว่า $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3$ ที่เหมาะสมควรมีค่า 2 : 1

2.2 ผลกระทบของแคทไอออน กรด และอุณหภูมิต่อซีโอไลต์เอ

การทดลอง

สารเคมี : LiCl KCl NH_4Cl CaCl_2 MgCl_2 AgNO_3 CuSO_4 ZnCl_2 PbSO_4 HgCl_2 $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$
 $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ FeCl_3

การเตรียม zeolite M-A (M เป็น cation ชนิดต่าง ๆ) โดยการซั่ง zeolite Na-A ที่สังเคราะห์หนัก 1 กรัม
แช่ในสารละลายเกลือชนิดต่าง ๆ ซึ่งมีความเข้มข้น 0.1 M ปริมาตร 100 ml นาน 1 วัน จากนั้นกรอง
ซีโอไลต์ แล้วนำซีโอไลต์แช่สารละลายเกลืออีกเป็นครั้งที่สอง และครั้งที่สาม รวม 3 ครั้ง เพื่อให้แน่
ใจว่าได้ zeolite M-A หลังจากการแช่ซีโอไลต์ในสารละลายเกลือแต่ละชนิด ต้องวัด pH ของสาร
ละลาย pH ของสารละลายต้องมีค่าไม่ต่ำกว่า 6 ถ้า pH ของสารละลายเมื่อแช่ซีโอไลต์ต่ำกว่า 6 ต้อง
เตรียมสารละลายเกลือให้มีความเข้มข้นน้อยกว่าเดิม หลังจากแช่ซีโอไลต์ด้วยสารละลายเกลือ 3 ครั้ง
จากนั้น กรองและอบแห้งที่ 120°C ซีโอไลต์ที่ได้นำไปบันทึก X-ray diffraction patterns ด้วย x-ray
powder diffractometer D5005/ Bruker ดังรูปที่ 21 – 23 และบันทึกอินฟราเรดสเปกตรัมด้วย Perkin-
Elmer Spectrum GX FTIR ในช่วงความยาวคลื่น $1500 - 300 \text{ cm}^{-1}$ แสดงในรูปที่ 25 – 27 ซีโอไลต์-M-
A ถูกนำไปบันทึก DTA ด้วย Perkin-Elmer thermal analyzer ภายใต้บรรยากาศออกซิเจนด้วยอัตราเพิ่ม
อุณหภูมิ $10^\circ\text{C} / \text{นาท}$ ผลที่ได้แสดงในรูปที่ 28 – 29

จากรูปที่ 21 – 23 นำไปคำนวณหาปริมาณผลึกซีโอไลต์ M-A สัมพันธ์กับขนาดประจุของแคทไอออน ให้
ผลดังรูปที่ 24

ผลของอุณหภูมิต่อความเสถียรของโครงสร้างซีโอไลต์โซเดียมเอ

นำซีโอไลต์โซเดียมเอไปอบที่ 600°C 700°C และ 800°C เป็นเวลานาน 4 ชั่วโมง จากนั้นปล่อยให้เย็นใน
desiccator นำไปบันทึก XRD patterns ผลที่ได้แสดงในรูปที่ 30

ผลของกรดต่อความเสถียรของโครงสร้างซีโอไลต์โซเดียมเอ

แช่ซีโอไลต์ในสารละลายที่มี pH ต่าง ๆ คนสารผสมและวัด pH ด้วย pH meter Delta 320/Mettler
อีกครั้งถ้า pH ของสารละลายหลังจากใส่ซีโอไลต์ยังไม่ได้ตามต้องการสารละลายถูกปรับ pH อีกครั้ง
ด้วย HCl 0.1 M จนกว่าจะได้ pH ตามต้องการจากนั้นกรอง ซีโอไลต์และนำไปอบที่ 120°C นาน 6
ชั่วโมง ปล่อยให้เย็นใน desiccator นำไปบันทึก XRD patterns ผลที่ได้แสดงในรูปที่ 31 จาก XRD
pattern นำไปหาเปอร์เซ็นต์ของผลึกซีโอไลต์โซเดียมเอ ให้ผลแสดงในรูปที่ 32

การไทเทรตซีโอไลต์โซเดียมแอมด้วยสารละลายกรด HCl 1.0 M

นำบีกเกอร์ 3 ใบ บีกเกอร์ใบแรกใส่น้ำกลั่น 100 ml ใบที่สองใส่ซีโอไลต์โซเดียมแอมหนัก 1.0 กรัมเติมน้ำกลั่น 100 ml ใบที่สามใส่อสัญฐานของโซเดียมอะลูมิเนียมซิลิเกตเติมน้ำกลั่น 100 ml คนสารละลายแต่ละบีกเกอร์ด้วยแท่งคนแม่เหล็ก จากนั้นทำการวัด pH ด้วย pH meter Delta 320/Mettler และวัดการนำไฟฟ้าของสารละลายด้วยเครื่อง conductivity meter 4020/Janway เติม HCl 1.0 M แต่ละบีกเกอร์ ทีละ 0.5 ml คนสารละลายแล้ววัด pH และการนำไฟฟ้าผลที่ได้จากการทดลองแสดงดังรูปที่ 33 และ 34 ตามลำดับ

ผลของการศึกษาแคทไอออนต่อความเสถียรของโครงสร้าง

รูปที่ 21 – 23 แสดง XRD patterns ของซีโอไลต์เอ เมื่อมีแคทไอออนประจุ +1 +2 และ +3 อยู่ที่ nonframework ของซีโอไลต์ รูปที่ 21 แสดงผลของแคทไอออนประจุ +1 เห็นได้ว่า อินเทนซิตีของ XRD patterns ลดลงทุกพีคเมื่อมีแคทไอออนขนาดใหญ่บรรจุอยู่ อินเทนซิตีของ $\text{Cs}^+ < \text{K}^+ < \text{Na}^+$ นอกจากนี้ เมื่อแคทไอออนมีขนาดใหญ่มาก ๆ เช่น Cs^+ บางพีคใน XRD pattern ของซีโอไลต์เอที่มีอินเทนซิตีค่อนข้างสูงหายไป เช่นที่ $\theta = 12.46$ และ $\theta = 21.67$ เป็นต้น แสดงว่าโครงสร้างของ ซีโอไลต์เอถูกทำลายไปมากกลายเป็นอสัญฐาน กรณีของ Li^+ และ Na^+ อินเทนซิตีของพีคใกล้เคียงกัน แต่ตำแหน่งพีคของซีโอไลต์เอที่เทียบแอมเคลื่อนไปจากตำแหน่งพีคของซีโอไลต์โซเดียมแอมไปประมาณ 0.5θ

รูปที่ 22 และ 23 แสดงผลของโลหะแอลคาไลอีนและ ผลของโลหะทรานซิชันอีนตามลำดับ เห็นได้ว่า ผลของ Ba^{2+} ทำลายโครงสร้างซีโอไลต์เอจนหมด ส่วนกรณีของโลหะทรานซิชันอีน พบว่าอีนส่วนใหญ่ทำลายโครงสร้างผลึกซีโอไลต์เอ และโครงสร้างของซีโอไลต์เอถูกทำลายจนหมดเมื่ออีนเป็น Cu^{2+} และ Pb^{2+} ในกรณีของ Zn^{2+} พบว่าอินเทนซิตีของทุกพีคลดลง และตำแหน่งของพีคเคลื่อนไปจากกรณีของ Na^+ ประมาณ 0.5θ เช่นเดียวกับ Li^+ เมื่อคำนวณปริมาณผลึกซีโอไลต์เอที่มีอยู่สัมพันธ์กับขนาดประจุให้ผลดังรูปที่ 24 เห็นได้ว่ากรณีอีนของโลหะแอลคาไลต์เอไรท์ ปริมาณผลึกซีโอไลต์ของ Li^+ และ Na^+ พอ ๆ กันคิดเป็น 100% ของผลึกซีโอไลต์เอและปริมาณผลึกจะลดลงไปเรื่อย ๆ เมื่อขนาดของอีนใหญ่ขึ้น ผลของ K^+ มีผลึกซีโอไลต์เอเหลืออยู่ 62% ส่วน Cs^+ มีผลึกเหลืออยู่ 28% สำหรับอีนของโลหะแอลคาไลต์พบว่า Ba^{2+} ทำลายโครงสร้างซีโอไลต์เอจนหมดสิ้น ส่วน Mg^{2+} และ Ca^{2+} ส่งผลให้ปริมาณผลึกเหลืออยู่ประมาณ 75% เมื่อพิจารณาขนาดอีน $\text{Ba}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Mg}^{2+}$ และ ขนาด Ba^{2+} (รัศมี 135 pm) ใกล้เคียง K^+ (รัศมี 133 pm) ขนาด Ca^{2+} (รัศมี 99 pm) ใกล้เคียงกับ Na^+ (รัศมี 95 pm) ขนาดของ Mg^{2+} (รัศมี 65 pm) ใกล้เคียง Li^+ (รัศมี 60 pm) พบว่าปริมาณผลึกซีโอไลต์ของประจุ +2 มีน้อยกว่าเมื่อเทียบกับประจุ +1 ทั้ง ๆ ที่ขนาดอีนพอ ๆ กัน สรุปได้ว่าขนาดอีนและขนาดประจุจะส่งผลต่อความเสถียรของโครงสร้างผลึกซีโอไลต์ กรณีอีนของโลหะทรานซิชันส่งผลกระทบมากต่อความเสถียรของโครงสร้างผลึกซีโอไลต์ ทั้ง ๆ ที่ขนาดอีนที่พิจารณา (Zn^{2+} Cu^{2+} Ni^{2+} Co^{2+}) เล็กกว่า Na^+ ยกเว้น Ag^+ (รัศมี 126 pm) ผลของ

Zn^{2+} ให้ผลึกซีโอไลต์เอประมาณ 62% ส่วน Ni^{2+} Co^{2+} และ Ag^+ ให้ปริมาณผลึกซีโอไลต์เอประมาณ 22% ส่วน Fe^{3+} ให้ปริมาณผลึกอยู่ที่ 50% (ในการทดลองใช้ $[Fe^{3+}] = 0.005 M$ และ $[Ag^+] = 0.05 M$ ส่วนความเข้มข้นของอออนอื่นเท่ากับ $0.1 M$ เนื่องจาก $[Fe^{3+}] = 0.05 M$ มีค่า $pH < 5$) จากการคาดหวัง Fe^{3+} น่าจะทำลายโครงสร้างผลึกทั้งหมด เพราะขนาดประจุมาก แต่ที่ยังคงเหลืออยู่ถึง 50% อาจเนื่องจากการแลกเปลี่ยนอออนในซีโอไลต์เอเพียงบางส่วน ยังคงเหลือ Na^+ บ้างส่วนอยู่ในซีโอไลต์เอเพราะความเข้มข้น Fe^{3+} ที่ใช้น้อยกว่าของอออนอื่น ๆ ถึง 20 เท่า

จากผลการทดลองนี้สรุปได้ว่า ขนาดของอออนและ polarization ส่งผลต่อความเสถียรของโครงสร้างผลึกซีโอไลต์

รูปที่ 25 – 27 แสดงอินฟราเรดสเปกตรัมของผลึกซีโอไลต์เอที่มีอออนของโลหะแอลคาไลเอิร์ท แอลคาไลต์ และโลหะทรานซิชัน อยู่ที่ nonframework ดังที่กล่าวมาแล้ว การสั่นที่บ่งถึงความเป็นซีโอไลต์เอ พิจารณาที่ตำแหน่ง $556 cm^{-1}$ เป็นการสั่นของ double four membered ring ส่วนการสั่นที่บริเวณ $1006 cm^{-1}$ และ $668 cm^{-1}$ เป็น asymmetric stretching และ symmetric stretching ของ T – O (T : Al หรือ S) ตามลำดับ (13) และบริเวณ $400 - 300 cm^{-1}$ เป็นการสั่นของ pore opening ตำแหน่งการสั่นของ T – O ของซีโอไลต์เอ เมื่อมีแคทอออนบรรจุอยู่ แสดงในตารางที่ 3

จาก DTA (รูปที่ 28-29) แสดงให้เห็นว่าถ้าให้ความร้อนกับซีโอไลต์เอจนถึงอุณหภูมิประมาณ $200^{\circ}C$ น้ำที่อยู่ในช่องว่างซีโอไลต์ถูกกำจัดจนหมดและอุณหภูมิที่ทำให้น้ำหลุดออกจากซีโอไลต์เอขึ้นอยู่กับชนิดของแคทอออนในซีโอไลต์เอเมื่อซีโอไลต์เอมี Na^+ ใช้อุณหภูมิถึง $190^{\circ}C$ น้ำจึงระเหยออกหมด ส่วนกรณี Li^+ ใช้อุณหภูมิถึง $180^{\circ}C$ กรณี Mg^{2+} เห็นได้ชัดเจนว่าน้ำในซีโอไลต์อย่างน้อยมี 2 แบบที่มีพลังงานแตกต่างกัน น้ำชนิดแรกสามารถกำจัดได้ด้วยอุณหภูมิเพียง $100^{\circ}C$ และอีกแบบต้องใช้อุณหภูมิสูงถึง $180^{\circ}C$ ส่วนกรณีของ Co^{2+} ก็ให้ผลคล้าย Mg^{2+}

เมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้นเรื่อย ๆ ซีโอไลต์ค่อย ๆ เกิดการเปลี่ยนแปลงในโครงสร้างจนถึงอุณหภูมิประมาณ $900^{\circ}C$ โครงสร้างซีโอไลต์โซเดียมจะถูกทำลายจนหมด

ตารางที่ 3 แสดงเลขคลื่น (cm^{-1}) ของแบนด์เนื่องจากการสั่นของซีโอไลต์ A เมื่อมีแคทไอออนชนิดต่าง ๆ อยู่ที่ non-framework วัตในช่วง fundamental vibration

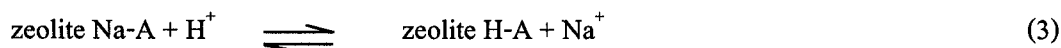
ตัวอย่าง	T-O Asymmetric stretching	T-O Symmetric stretching	T-O bending	Double Four ring	Pore Opening
ซีโอไลต์ Na-A	1003	668	465	554	378
โซดาไลต์	986	662, 699	460, 432	-	-
ซีโอไลต์ Na-A เมื่อแลกเปลี่ยน Li^+	967	680	480	562	-
ซีโอไลต์ Na-A เมื่อแลกเปลี่ยน K^+	1000	663	462	554	379
ซีโอไลต์ Na-A เมื่อแลกเปลี่ยน Cs^+	1003	-	464	552	375
ซีโอไลต์ Na-A เมื่อแลกเปลี่ยน NH_4^+	1003	669	463	555	382
ซีโอไลต์ Na-A เมื่อแลกเปลี่ยน Mg^+	1007	668	457	546	375
ซีโอไลต์ Na-A เมื่อแลกเปลี่ยน Ca^{2+}	1008	668	467	551	375, 383
ซีโอไลต์ Na-A เมื่อแลกเปลี่ยน Ag^+	990	-	458	548	381
ซีโอไลต์ Na-A เมื่อแลกเปลี่ยน Ni^{2+}	1000	-	457	550	-
ซีโอไลต์ Na-A เมื่อแลกเปลี่ยน Co^{2+}	1003	-	455	545	374
ซีโอไลต์ Na-A เมื่อแลกเปลี่ยน Zn^{2+}	1147, 1023, 902	670	-	570, 544	375
ซีโอไลต์ Na-A เมื่อแลกเปลี่ยน Fe^{3+}	1003	-	455	558	374
ซีโอไลต์ Na-A เมื่อแลกเปลี่ยน Ba^{2+}	969	707	-	-	-
ซีโอไลต์ Na-A เมื่อแลกเปลี่ยน Cu^{2+}	1033	-	-	-	-
ซีโอไลต์ Na-A เมื่อแลกเปลี่ยน Pb^{2+}	997	-	452	524	374

รูปที่ 30 แสดง XRD patterns ของซีโอไลต์โซเดียมเอที่อุณหภูมิ 500°C 600°C 700°C และ 800°C ผลึกซีโอไลต์โซเดียมเอยังเสถียรอยู่เมื่ออุณหภูมิสูงขึ้นจนถึง 700°C ถ้าเพิ่มอุณหภูมิจนถึง 800°C ปรากฏว่ามีการสลายของโครงสร้าง เมื่อหาปริมาณของผลึกที่เหลืออยู่ที่ 800°C พบว่ามีเหลืออยู่ประมาณ 50%

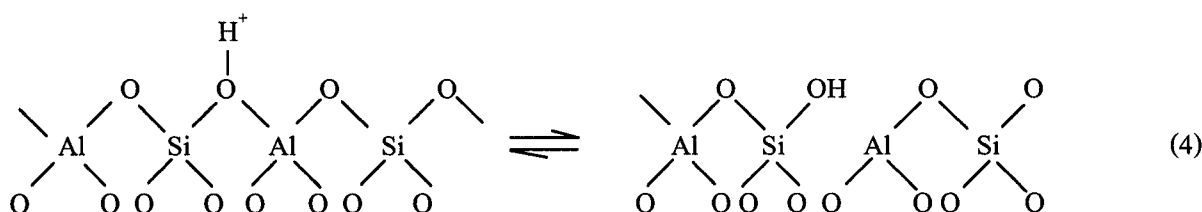
รูปที่ 31 แสดง XRD patterns ของซีโอไลต์โซเดียมเอที่ pH ต่าง ๆ เห็นได้ว่าอินเทนซิตีของ XRD ลดลงเมื่อ pH ลดลง พบว่าที่ pH ต่ำกว่า 5 ผลึกซีโอไลต์โซเดียมเอทั้งหมดกลายเป็นอสัณฐาน และโครงสร้างซีโอไลต์โซเดียมเอมีความเสถียรที่ pH สูง ๆ

เมื่อคำนวณปริมาณผลึกซีโอไลต์สัมพันธ์กับ pH ให้ผลดังรูปที่ 32 พบว่าปริมาณผลึกจะลดลงไปเรื่อย ๆ เมื่อ pH ลดลง

รูปที่ 33 แสดงค่า pH ของสารละลายสัมพันธ์กับปริมาตร HCl 1.0M ที่เติมลงในสารละลาย เห็นได้ว่าเมื่อเพิ่ม H⁺ ในช่วงแรก (HCl 0.5 ml) pH ของน้ำกลั่นลดลงอย่างรวดเร็ว ขณะที่สารละลายที่มีซีโอไลต์และอสัณฐานอยู่ pH ลดลงน้อยกว่า อาจเนื่องมาจาก H⁺ ที่เติมลงในสารละลายบางส่วน เกิดการแลกเปลี่ยนกับ Na⁺ ที่อยู่ในซีโอไลต์ ตามสมการที่ 3



หรือ H⁺ ที่เติมลงในสารละลายเกาะกับออกซิเจนที่พื้นผิวของซีโอไลต์ ทำให้เกิด silanol (O₃Si-OH) ดังสมการที่ 4



ดังนั้นปริมาณ H⁺ บางส่วนในสารละลาย จึงลดลงเนื่องจากเกิดกระบวนการดังกล่าว ด้วยสาเหตุนี้ pH จึงลดลงช้ากว่าในน้ำกลั่น

กรณีของอสัณฐาน H⁺ ที่เติมลงไปอาจจะเกาะกับพื้นผิวของอสัณฐานเกิด silanol ที่พื้นผิวเพิ่มขึ้น การเกิดปฏิกิริยาตามสมการที่ 4 ทำให้โครงสร้างของซีโอไลต์ค่อย ๆ ถูกทำลาย ถ้าเป็นเช่นนี้ผลที่ได้จะสอดคล้องกับรูปที่ 32 ซึ่งแสดงปริมาณผลึกซีโอไลต์ที่เหลืออยู่ที่ pH ต่าง ๆ

การลดลงของ pH เรื่อย ๆ เมื่อมีการเติม HCl 1.0 M ลงไปเรื่อย ๆ จนกระทั่งเติม HCl 1.0M 1.5 ml pH ของสารละลายอยู่ที่ 5.5 กรณีของซีโอไลท์) ซึ่งมีค่าก่อนข้างคงที่ถึงแม้จะเพิ่ม HCl 1.0M ลงไปอีกก็ตาม จนมีปริมาตรถึง 3.50 ml pH = 5.3 ถ้าเติม HCl 1.0M อีก pH จะค่อย ๆ ลดลง ขณะที่ pH ของสารละลายที่มีสถานะอยู่จะค่อย ๆ ลดลงไปเรื่อย ๆ จนกระทั่งสารละลายมี pH 4 เมื่อเติม HCl ลงไปอีก การลดลงของ pH เหมือนกับของน้ำกลั่น แต่มีค่า pH สูงกว่าน้ำกลั่นประมาณ 2 หน่วย ส่วนของซีโอไลท์ก็ให้ผลเช่นเดียวกัน

ช่วงที่ pH ก่อนข้างคงที่ที่ 5.5 - 5.3 ถึงแม้มีการเติม H^+ ลงไปในสารละลายทั้งนี้ อาจเกิดจาก H^+ ที่เติมลงไปทำปฏิกิริยากับซีโอไลท์ตามสมการ (4) เป็นปริมาณมากจึงทำให้ ซีโอไลท์เปลี่ยนเป็น อัญฐาน ปริมาณมาก ดังนั้น pH ของสารละลายจึงค่อนข้างคงที่ซึ่งสอดคล้องกับรูปที่ 32 ซึ่งแสดงปริมาณผลึก ซีโอไลท์เอดลดลงเมื่อ pH ลดลง คาดว่าที่ pH ประมาณ 5 ไม่มีความเป็นสารซีโอไลท์เหลืออยู่เลย ซีโอไลท์ถูกทำลายกลายเป็นอัญฐานจนหมด หลังจากนั้นถ้าเพิ่มปริมาณ H^+ ลงในสารละลาย H^+ จะเข้าทำปฏิกิริยากับอัญฐานย่อยโมเลกุลใหญ่ให้เล็กลงจนในที่สุดอัญฐานละลายหมดกลายเป็นสารละลายใสพบว่าใช้ HCl 1.0M ปริมาตร 22 ml.

รูปที่ 34 แสดงผลการนำไฟฟ้าของสารละลาย เมื่อมีการเติม HCl 1.0M เห็นได้ว่าเมื่อเติม HCl ในน้ำกลั่นการนำไฟฟ้าสูงกว่าในน้ำที่มีซีโอไลท์ หรืออัญฐานอยู่ ทั้งนี้เพราะว่า มีการแลกเปลี่ยนระหว่าง H^+ และ Na^+ ในซีโอไลท์ตามสมการ (3) ซึ่งการเคลื่อนที่ของ Na^+ ในสารละลายช้ากว่า H^+ มาก การนำไฟฟ้าจึงลดลง นอกจากนั้น H^+ เข้าทำปฏิกิริยากับซีโอไลท์หรืออัญฐานตามสมการ (4) ส่งผลให้การนำไฟฟ้าในสารละลายลดลง เมื่อเติม HCl 1.0 M ลงไปเรื่อย ๆ การนำไฟฟ้าค่อย ๆ เพิ่มขึ้น จนถึงปริมาตร HCl ประมาณ 22 ml ณ จุดนี้ได้สารละลายใส เมื่อเติม H^+ ลงไปอีก การนำไฟฟ้าของสารละลาย แตกต่างจากเดิมเห็นได้ชัดว่าความชันของกราฟต่างจากเดิม

2.3 การสังเคราะห์ซีโอไลท์โซเดียมออกจากดินขาว

การทดลอง

การสังเคราะห์แบ่งเป็น 2 ขั้นตอน คือ

1. ดินขาวที่นำมาสังเคราะห์ มีองค์ประกอบทางเคมีดังตารางที่ 4 ที่บดละเอียด ผ่านตะแกรงร่อนเบอร์ 120 mesh นำมา calcined ที่ อุณหภูมิ 600 °, 700 °, และ 800 °C เป็น เวลา 1 ชั่วโมง ดินขาวที่ผ่านการ calcined นี้เรียกว่า metakaolinite ซึ่งจะใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ซีโอไลท์
2. นำ metakaolinite ที่อุณหภูมิต่างๆ มาทำปฏิกิริยากับสารละลาย NaOH ความเข้มข้น 10%, 15%, 20%, 25% (w/v) ตามลำดับ โดยใช้อัตราส่วน metakaolinite 1 กรัมต่อสารละลาย NaOH 5ml ซีโอไลท์จะถูกสังเคราะห์ในขวดก้นกลมที่ต่ออยู่กับ condenser ควบคุมอุณหภูมิด้วยเตาให้ความร้อนเรียกวิธีนี้ว่าการกลั่นไหลกลับ (reflux) สารผสมจะถูกคนให้เข้ากันอย่างสม่ำเสมอ

อุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาจะทำที่ 70° 80° 90° และ 100 °C เพื่อศึกษาผลของอุณหภูมิที่มีต่อการสังเคราะห์ ในระหว่างการเกิดปฏิกิริยาตัวอย่างจะถูกบีบอัดมาประมาณ 5 ml ทุกๆ 15 นาที สำหรับความเข้มข้น 10-15% NaOH และ ทุกๆ 5 นาทีสำหรับความเข้มข้น 20-25% NaOH จากนั้นกรองและล้างตัวอย่างด้วยน้ำกลั่น อบตัวอย่างให้แห้งในตู้อบ ที่อุณหภูมิ 120 °C เป็นเวลา 5 ชั่วโมง จากนั้นนำตัวอย่างไปศึกษาคุณลักษณะด้วยเทคนิคต่างๆ

ตารางที่ 4 องค์ประกอบของดินขาวนราธิวาส วิเคราะห์โดยใช้ x-ray fluorescence Oxford/ED 2000

Chemical Analysis wt (%)	ดินขาวนราธิวาส
SiO ₂	46.72
Al ₂ O ₃	35.75
Fe ₂ O ₃	0.70
TiO ₂	0.64
MnO ₂	0.01
CaO	0.03
MgO	0.05
K ₂ O	0.43
LOI%	13.86

ผลการทดลอง

ดังที่กล่าวมาแล้วในบทที่ 1 การสังเคราะห์ซีโอไลท์ขึ้นกับปัจจัยต่าง ๆ มาก ในงานวิจัยนี้ศึกษาการสังเคราะห์ซีโอไลท์เองจากดินขาว ดังนั้นจึงพิจารณาปัจจัยที่มีผลต่อการสังเคราะห์ซีโอไลท์เอ คือ 1. อุณหภูมิของการเปลี่ยนกาลินเป็นเมตากาลิน (metakaolin) 2. อุณหภูมิการสังเคราะห์ซีโอไลท์เอ 3. ความเข้มข้นของด่างโซเดียมไฮดรอกไซด์ ส่วนปัจจัยเนื่องจากปริมาณของซิลิกา และอะลูมินานั้นไม่พิจารณา เพราะองค์ประกอบทางเคมี (SiO₂ และ Al₂O₃) ของดินขาวเหมาะในการสังเคราะห์ซีโอไลท์เออยู่แล้ว (14) แต่ถ้าเป็นการสังเคราะห์ซีโอไลท์ชนิดอื่นด้วยดินขาวจำเป็นต้องพิจารณาผลของซิลิกา และ อะลูมินาด้วย ดินขาวที่นำมาสังเคราะห์ซีโอไลท์ได้เป็นดินขาวนราธิวาส ได้จากบริษัท (Clay and Mineral จำกัด มีองค์ประกอบทางเคมีดังตารางที่ 3 การนำดินขาวมาสังเคราะห์ซีโอไลท์โดยตรงกระทำได้ยาก เนื่องจากโครงสร้างของดินขาว นั้นอะตอมของอลูมิเนียมสร้างพันธะกับออกซิเจนมี โครงสร้าง เป็นออกตราระฮีดรัล ถ้าให้ความร้อนกับดินขาวถึงอุณหภูมิหนึ่งพบว่าดินขาวเปลี่ยนเป็นเมตากาลิน ในเมตากาลินอลูมิเนียมสร้างพันธะกับออกซิเจนมีโครงสร้างเป็นเตตระฮีดรัล โครงสร้างนี้เหมาะที่จะสังเคราะห์ซีโอไลท์ด้วยเหตุนี้ ถ้าเปลี่ยนกาลินเป็นเมตากาลินการสังเคราะห์ซีโอไลท์เกิดได้ง่าย ในการวิจัยนี้ได้ทำการทดลองใช้ดินขาวจาก

จังหวัดอื่นเช่นกัน คือ จังหวัดลำปาง และระนอง พบว่าไม่สามารถสังเคราะห์ซีโอไลท์เอจากดินขาวลำปาง ส่วนดินขาวระนองสามารถสังเคราะห์ซีโอไลท์เอได้เช่นเดียวกับของนครราชสีมา แต่ของจังหวัดนครราชสีมาสังเคราะห์ซีโอไลท์เอได้ดีที่สุด ทั้งนี้อาจเนื่องจากดินขาวลำปางประกอบด้วยควอตซ์เป็นส่วนใหญ่ (quartz) มีปริมาณแร่ kaolinite น้อยมาก จึงไม่สามารถสังเคราะห์ซีโอไลท์เอได้

ผลที่ได้จากการสังเคราะห์เพื่อพิจารณาปัจจัยดังกล่าวแสดงในรูปที่ 35-58 ดังจะกล่าวต่อไป

รูปที่ 35 แสดง XRD patterns ที่ถูกเลือกมาบางส่วนของสารสังเคราะห์ จากดินขาวนครราชสีมาที่ถูกเผาที่อุณหภูมิ 600° 700° และ 800°C ตามลำดับก่อนที่จะนำไปเป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ซีโอไลท์เอ ภายใต้เงื่อนไขในการสังเคราะห์เดียวกันคือ ที่ความเข้มข้นต่าง 15% อุณหภูมิของการสังเคราะห์ 100°C เป็นเวลานาน 3 ชั่วโมง เห็นได้ว่า XRD patterns ทั้งสามเป็นสารสังเคราะห์ซีโอไลท์เอ (เทียบกับสารมาตรฐานซีโอไลท์เอดังรูปที่ a) เมื่อนำผลที่ได้จากการสังเคราะห์ ภายใต้เงื่อนไขที่เวลาต่าง ๆ ไปหา เปอร์เซ็นต์ผลึกซีโอไลท์ตามสมการที่ 1 พบว่า ดินขาวที่ calcined ที่ 700°C ใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ซีโอไลท์เอ จะให้ปริมาณผลึกซีโอไลท์เอมากกว่าที่อุณหภูมิ 800°C เวลา 600°C ดังรูปที่ 36

จากรูปที่ 36 เมื่อเปรียบเทียบปริมาณผลึกซีโอไลท์เอที่สังเคราะห์จากดินขาวที่ถูก calcined ที่อุณหภูมิ ต่าง 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

รูปที่ 37 และ 38 แสดง XRD patterns ของสารสังเคราะห์ที่ได้จากเมตาเกอลินทำปฏิกิริยากับต่างเมื่อความเข้มข้นของต่าง 10% และ 20% (w/v) ตามลำดับที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 70°C ในช่วงเวลาต่าง ๆ พบว่า เมื่อต่างความเข้มข้นสูงขึ้น อัตราการเกิดซีโอไลท์เอเร็วขึ้น ที่ความเข้มข้นของต่าง 10% (w/v) ปฏิกิริยาดำเนินไป 5 ชั่วโมง ของแข็งที่ได้ยังไม่ปรากฏเป็นซีโอไลท์เอ เมื่อเวลา 6 ชั่วโมง เริ่มจะปรากฏฟีดเล็ก ๆ ของสารซีโอไลท์เอและปรากฏฟีดซีโอไลท์เอชัดเจนมาก เมื่อเวลา 7 ชั่วโมง ถ้าปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินต่อไปเรื่อย ๆ ความเข้มของฟีดมากขึ้นเรื่อย ๆ พบว่ามีซีโอไลท์เอสูงสุดที่เวลา 11 ชั่วโมง 30 นาที ถ้าปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินต่อไป ซีโอไลท์เอลดลง (ดูรูปที่ 51) ส่วนความเข้มข้นของต่าง 20% (w/v) พบว่าเริ่มมีฟีดของซีโอไลท์เอ เมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป 2 ชั่วโมง 15 นาที และความเข้มของฟีดเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วในช่วงเวลาห่างกันเพียง 15 นาที พบว่ามีปริมาณซีโอไลท์เอสูงสุด เมื่อเกิดปฏิกิริยาขึ้น 3 ชั่วโมง (ดูรูปที่ 51)

รูปที่ 39 และ 40 แสดง XRD patterns ของสารสังเคราะห์ที่ได้จากเมตาเกอลิน ทำปฏิกิริยากับต่าง เมื่อความเข้มข้นต่าง 10% และ 20% (w/v) ตามลำดับ ที่อุณหภูมิการสังเคราะห์ 80°C เห็นได้ว่าเมื่อต่างเข้มข้น 10% (w/v) เริ่มมีฟีดความเป็นซีโอไลท์เอปรากฏในช่วงปฏิกิริยาดำเนินไปได้ 3 ชั่วโมง 30 นาที ในขณะที่

ปฏิกิริยาดำเนินภายใต้อุณหภูมิ 70°C ต้องใช้เวลานานถึง 7 ชั่วโมง จึงจะเห็นฟิสิกซ์ไอไลท์เอได้อย่างชัดเจน เมื่อปฏิกิริยาดำเนินต่อไปความเข้มข้นของฟิสิกซ์ยิ่งสูงขึ้น พบว่ามีฟิสิกซ์ไอไลท์เอมากที่สุดที่เวลา 6 ชั่วโมง 30 นาที (ดูรูปที่ 52) เมื่อปฏิกิริยาดำเนินนานกว่านี้ฟิสิกซ์ไอไลท์เอจะลดลง ที่ความเข้มข้นของค่า 20% (w/v) เริ่มปรากฏฟิสิกซ์ความเป็นฟิสิกซ์ไอไลท์เอได้อย่างชัดเจนที่เวลา 1 ชั่วโมง 30 นาที และความเข้มข้นของฟิสิกซ์สูงขึ้นอย่างรวดเร็วเมื่อเวลาของปฏิกิริยาเพิ่มขึ้นกว่าเดิมอีก 10 นาที พบว่าความเข้มข้นของฟิสิกซ์มีค่าสูงสุดที่เวลา 2 ชั่วโมง นั่นคือ มีฟิสิกซ์ไอไลท์เอมากที่สุด ณ เวลานี้ (ดูรูปที่ 52)

รูปที่ 41 และ 42 แสดง XRD patterns ของสารสังเคราะห์ที่ได้จากเมตาเกลินทำปฏิกิริยากับค่า เมื่อค่าเข้มข้น 10% และ 20% (w/v) ตามลำดับ อุณหภูมิของการสังเคราะห์ที่ 90°C พบว่าเมื่อค่าเข้มข้น 10% (w/v) ปฏิกิริยาดำเนินไป 2 ชั่วโมง เริ่มปรากฏฟิสิกซ์ของฟิสิกซ์ไอไลท์เอบ้าง และปรากฏชัดเจนเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป 2 ชั่วโมง 30 นาที ความเข้มข้นของฟิสิกซ์ยิ่งเพิ่มขึ้นเมื่อปฏิกิริยาดำเนินนานขึ้นจนถึง 4 ชั่วโมง 30 นาที มีฟิสิกซ์ไอไลท์เอมากที่สุด (ดูรูปที่ 53) จากนั้นปริมาณของฟิสิกซ์ไอไลท์เอเริ่มลดลงเมื่อปฏิกิริยาดำเนินต่อไปที่ความเข้มข้นของค่า 20% (w/v) พบว่า ภายในเวลา 30 นาที เริ่มเห็นฟิสิกซ์ของฟิสิกซ์ไอไลท์เอ และปรากฏชัดเจนเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไป 40 นาที และเพิ่มขึ้นเรื่อย ๆ จนความเข้มข้นของฟิสิกซ์มีค่าสูงสุด ภายในเวลา 1 ชั่วโมง (มีฟิสิกซ์ไอไลท์เอมากที่สุด ดูรูปที่ 53)

รูปที่ 43 และ 44 แสดง XRD patterns ของสารสังเคราะห์ที่เกิดจากปฏิกิริยาของเมตาเกลินและค่า เมื่อความเข้มข้นของค่า 10% และ 20% (w/v) ตามลำดับ อุณหภูมิการสังเคราะห์ 100°C พบว่าเมื่อค่าเข้มข้น 10% (w/v) เริ่มเห็นฟิสิกซ์ไอไลท์เอประมาณ 60 นาที และเห็นได้ชัดเจนที่ 70 นาที เมื่อปล่อยให้ปฏิกิริยาดำเนินต่อไปเรื่อย ๆ ความเข้มข้นของฟิสิกซ์ค่อย ๆ เพิ่มขึ้นพบว่าเกิดฟิสิกซ์ไอไลท์เอได้สูงสุด ภายในเวลา 160 นาที (ดูรูปที่ 54) ส่วนที่ค่าเข้มข้น 20% (w/v) พบว่าเริ่มปรากฏฟิสิกซ์ของฟิสิกซ์ไอไลท์เอเมื่อปฏิกิริยาดำเนินไปได้เพียง 20 นาที พบว่าเกิดฟิสิกซ์ไอไลท์เอได้มากที่สุดภายในเวลา 30 นาที (ดูรูปที่ 54)

สรุปได้ว่า อัตราการเกิดฟิสิกซ์ไอไลท์เอขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของค่าและอุณหภูมิ ยิ่งค่ามีความเข้มข้นมาก อัตราการเกิดฟิสิกซ์ไอไลท์เอยิ่งเร็วขึ้น และอุณหภูมียิ่งสูงขึ้นอัตราการเกิดฟิสิกซ์ไอไลท์เอยิ่งเร็วขึ้น

รูปที่ 45 – 48 แสดง XRD patterns ของสารสังเคราะห์ที่ได้จากปฏิกิริยาระหว่างเมตาเกลินและค่า เมื่อใช้ความเข้มข้นของสารละลายค่า ในปฏิกิริยาแตกต่างกันตั้งแต่ [NaOH] 10% 15% 20% และ 25% (w/v) ที่อุณหภูมิคงที่ 70°C (รูปที่ 45) 80°C (รูปที่ 46) 90°C (รูปที่ 47) และ 100°C (รูปที่ 48) โดยเลือกช่วงเวลาการเกิดปฏิกิริยาในแต่ละอุณหภูมิแตกต่างกันที่อุณหภูมิค่าเลือกช่วงเวลาการเกิดปฏิกิริยานานกว่าที่อุณหภูมิสูง ทั้งนี้เพื่อต้องการแสดงให้เห็นถึงการเกิดการเปลี่ยนแปลง เมื่อความเข้มข้นของสารละลายค่าต่างไม่

ปรากฏผลึกซีโอไลต์เอ เมื่อด่างเข้มข้นมากขึ้น ปรากฏพิกซีโอไลต์เออย่างชัดเจน เมื่อด่างเข้มข้นมากขึ้นอีก พบว่าความเข้มของพิกของซีโอไลต์เอลดลง และมีโซดาไลต์และอสัญฐานปรากฏมากขึ้น

รูปที่ 49 และ 50 แสดง XRD patterns ของสารสังเคราะห์ที่ได้จากปฏิกิริยาระหว่างเมตาเกาลินและด่างเข้มข้น 10% (w/v) (รูปที่ 49) และ 20% (w/v) (รูปที่ 50) เมื่อสังเคราะห์สารที่อุณหภูมิต่างกัน คือ 70°C 80°C 90°C และ 100°C โดยเลือกช่วงระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยาต่างกันเพื่อแสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงเมื่อเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิ เห็นได้ว่าที่อุณหภูมิ 70°C ในช่วงเวลาดังกล่าวไม่เกิดผลึกซีโอไลต์เอมีเฉพาะอสัญฐาน แต่ถ้าเพิ่มอุณหภูมิสูงขึ้น ในช่วงเวลาดังกล่าวมีพิกของซีโอไลต์เอปรากฏ ถ้าอุณหภูมิยังสูงขึ้นอีกถึง 100°C ความเข้มข้นของพิกของซีโอไลต์เอลดลงและเริ่มมีโซดาไลต์และอสัญฐานปรากฏ (รูปที่ 50) XRD ที่นำมาแสดงเป็นเพียงบางส่วนของกราฟทดลองทั้งหมด

รูปที่ 51 – 54 แสดงผลความเข้มข้นของสารละลายด่างและช่วงเวลาของปฏิกิริยามีต่อการสังเคราะห์ซีโอไลต์เอ เมื่อพิจารณาอุณหภูมิกงที่ 70°C (รูปที่ 51) 80°C (รูปที่ 52) 90°C (รูปที่ 53) และ 100°C (รูปที่ 54) เห็นได้ชัดเจนว่ายิ่งด่างมีความเข้มข้นมากอัตราการเกิดซีโอไลต์เอ ยิ่งเร็วขึ้นมาก พบว่าปริมาณผลึกซีโอไลต์เอสูงสุดควรทำการทดลองที่ความเข้มข้นของด่าง 10 – 15% (w/v) แต่เวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์จะนาน ถ้าด่างมีความเข้มข้นสูง ปริมาณผลึกซีโอไลต์เอมีน้อย

รูปที่ 51 แสดงให้เห็นว่าเมื่อปฏิกิริยาเกิดขึ้นที่ 70°C ผลึกซีโอไลต์เอมากที่สุด 85% เมื่อ [NaOH] 10% (w/v) และระยะเวลาของปฏิกิริยานาน 12 ชั่วโมง ถ้าปล่อยให้เวลานานกว่านี้ปริมาณผลึกจะลดลง ส่วนความเข้มข้นของด่าง 15% 20% และ 25% (w/v) พบว่าได้ซีโอไลต์เอสูงสุดประมาณ 80% ณ เวลา 7 ชั่วโมง 30 นาที ([NaOH] 15%) 3 ชั่วโมง 30 นาที ([NaOH] 20%) และ 2 ชั่วโมง 30 นาที ([NaOH] 25%)

รูปที่ 52 แสดงให้เห็นว่าเมื่อสังเคราะห์ซีโอไลต์เอที่ 80°C สารละลายด่างเข้มข้น 10% และ 20% (w/v) ให้ปริมาณผลึกซีโอไลต์เอสูงสุดถึง 88% ณ เวลา 6 ชั่วโมง 30 นาที ([NaOH] 10%) และ 2 ชั่วโมง 30 นาที ([NaOH] 20%) ส่วน [NaOH] 15% และ 25% (w/v) ให้ซีโอไลต์เอสูงสุดประมาณ 86% ณ เวลา 3 ชั่วโมง 30 นาที และ 74% ณ เวลา 1 ชั่วโมง ตามลำดับ

รูปที่ 53 พบว่าเมื่อสังเคราะห์ซีโอไลต์เอที่ 90°C ให้ผลึกซีโอไลต์เอมีปริมาณสูงสุด 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) ได้ซีโอไลต์เอสูงสุดเพียง 70% ณ เวลา 45 นาที และ 58% ณ เวลา 43 นาทีตามลำดับ

รูปที่ 54 เห็นได้ว่าเมื่อทำการสังเคราะห์ซีโอไลท์ที่ 100°C พบว่าปริมาณผลึกซีโอไลท์ที่สังเคราะห์มีค่าสูงสุด 74% เมื่อ $[\text{NaOH}]$ 10% (w/v) ณ เวลา 2 ชั่วโมง 40 นาที และเวลา 55 นาที เมื่อ $[\text{NaOH}]$ 15% (w/v) ส่วน $[\text{NaOH}]$ 20% (w/v) ปริมาณซีโอไลท์มีค่าสูงสุดเพียง 60% ณ เวลา 30 นาที และ $[\text{NaOH}]$ 25% (w/v) ได้ซีโอไลท์สูงสุดเพียง 45% ณ เวลา 25 นาที

จากผลการทดลองนี้กล่าวได้ว่า ระยะเวลาการเกิดปฏิกิริยาและความเข้มข้นของสารละลายต่างส่งผลต่อการสังเคราะห์ ซีโอไลท์ในแต่ละความเข้มข้นของค่าเห็นได้ว่า ผลึกซีโอไลท์เอมีปริมาณสูงสุดแตกต่างกัน ซึ่งความแตกต่างนี้เห็นได้ชัดเจนเมื่อสังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูง (90°C และ 100°C) กรณีอุณหภูมิที่ (70°C) ปริมาณผลึก ณ จุดสูงสุดในแต่ละความเข้มข้นไม่ต่างกันมาก

รูปที่ 55 – 58 แสดงผลของอุณหภูมิและระยะเวลาของปฏิกิริยาส่งผลต่อการสังเคราะห์ เมื่อความเข้มข้นของค่าคงที่ 10% (รูปที่ 55) 15% (รูปที่ 56) 20% (รูปที่ 57) และ 25% (w/v) (รูปที่ 58)

รูปที่ 55 แสดงให้เห็นว่าถ้าต้องการสังเคราะห์ซีโอไลท์ เมื่อสารละลายค่าเข้มข้น 10% (w/v) ควรทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 80° จึงจะได้ผลิตภัณฑ์สูงสุดคือประมาณ 88% ใช้เวลาในการสังเคราะห์นานถึง 60 ชั่วโมง 30 นาที ถ้าทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 90°C ให้ผลึกซีโอไลท์สูงสุด 80% และอุณหภูมิ 100°C ให้ผลึกสูงสุดประมาณ 75% ที่ 70°C จะได้ผลึกสูงสุดประมาณ 85% แต่เวลาที่ใช้เวลานานถึง 12 ชั่วโมง

รูปที่ 56 เห็นได้ว่า ถ้าสังเคราะห์ซีโอไลท์เอที่ 80°C ความเข้มข้นของค่า 15% (w/v) ผลึกมีปริมาณถึง 86% ต้องสังเคราะห์สารนาน 4 ชั่วโมง 20 นาที ส่วนที่อุณหภูมิ 70°C และ 90°C ให้ผลึกประมาณ 80% และที่ 100°C ให้ซีโอไลท์เอสูงสุด 74% เท่านั้น

รูปที่ 56 เห็นได้ว่า ถ้าสังเคราะห์ซีโอไลท์เอที่ 80°C ความเข้มข้นของค่า 15% (w/v) ผลึกมีปริมาณถึง 86% ต้องสังเคราะห์นาน 4 ชั่วโมง 20 นาที ส่วนที่อุณหภูมิ 70°C และ 90°C ให้ผลึกประมาณ 80% และที่ 100°C ให้ซีโอไลท์เอสูงสุด 74% เท่านั้น

รูปที่ 57 พบว่าเมื่อค่ามีความเข้มข้น 20% (w/v) ทำการสังเคราะห์ที่ 80°C จะได้ผลึกซีโอไลท์เอมีปริมาณสูงสุดถึง 88% ณ เวลา 2 ชั่วโมง 20 นาที ส่วนที่อุณหภูมิ 70°C ให้ผลึก 80% และที่ 90°C ให้ผลึกซีโอไลท์ปริมาณ 70% และที่ 100°C ให้ซีโอไลท์ประมาณ 60%

รูปที่ 58 พบว่าเมื่อค่ามีความเข้มข้น 25% (w/v) การสังเคราะห์ที่จะเกิดผลึกซีโอไลท์เป็นปริมาณมากที่สุด 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

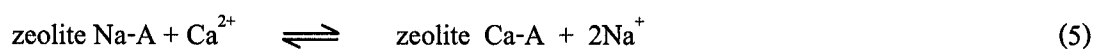
จากผลที่ได้นี้กล่าวได้ว่า การที่จะสังเคราะห์ซีโอไลต์เอกจากดินขาวนราธิวาสเพื่อที่จะให้ได้ปริมาณผลึกสูงสุด เงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดควรทำการทดลองที่ 80°C และความเข้มข้นของสารละลายต่าง 15% (w/v) เห็นได้ว่าเมื่อค่ามีความเข้มข้นมาก (25%) ยิ่งสังเคราะห์ที่อุณหภูมิสูงปริมาณของซีโอไลต์เอดสูงสุดที่สังเคราะห์ได้มีปริมาณน้อย ดังนั้นถ้าในการสังเคราะห์ใช้ค่ามีความเข้มข้นสูง ควรจะทำการทดลองที่อุณหภูมิต่ำ (70°C) จึงจะได้ซีโอไลต์เอดมากกว่าที่อุณหภูมิสูง ถ้าทำการสังเคราะห์ที่ความเข้มข้นค่าต่ำและอุณหภูมิต่ำจะต้องใช้เวลานานพอสมควรจึงจะได้ซีโอไลต์ปริมาณมาก

รูปที่ 59 เป็นรูป SEM ของของแข็งที่สังเคราะห์จากเมตาเทกาลิน ทำปฏิกิริยากับค่าเข้มข้น 10% (w/v) และ reflux ปฏิกิริยาที่ 70°C ในช่วงเวลาต่าง ๆ เพื่อแสดงการเกิดซีโอไลต์เอด ภายใต้เงื่อนไขที่เลือกนี้เห็นได้ว่าซีโอไลต์เอดเกิดได้มากเมื่อปฏิกิริยานานถึง 12 ชั่วโมง

รูปที่ 60 เป็นรูป SEM ของของแข็งที่สังเคราะห์จากเมตาเทกาลิน ทำปฏิกิริยากับค่าเข้มข้น 25% (w/v) และปฏิกิริยาเกิดที่ 100°C ในช่วงเวลาต่าง ๆ เพื่อแสดงการเกิดซีโอไลต์เอด เห็นได้ว่าในช่วง 15 นาที เกิดซีโอไลต์เอดและออสัญฐานเมื่อเวลานานขึ้นมีแต่ออสัญฐาน

2.4 ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน Ca^{2+} และ Mg^{2+}

เป็นที่ทราบกันดีว่าซีโอไลต์โซเดียมเอดถูกนำมาใช้ประโยชน์ในหลาย ๆ ด้าน (1-4) โดยเฉพาะในการเปลี่ยนน้ำกระด้างเป็นน้ำอ่อนด้วยกระบวนการแลกเปลี่ยนไอออนดังสมการที่ 5 และ 6



การศึกษานี้เพื่อดูความสามารถของซีโอไลต์ในการแลกเปลี่ยนไอออนกับ Ca^{2+} และ Mg^{2+} และเปรียบเทียบความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์จากสารเคมีจากดินขาว ออสัญฐาน โซเดียมออลูมิโนซิลิเกต และเรซิน

ในการทดลอง เตรียมสารเคมี CaCl_2 และ MgCl_2 มีความเข้มข้นต่าง ๆ ซึ่งสารดังกล่าวหนัก 1 g ถ่ายลงในขวดรูปชมพู่ บีเปิดสารละลาย 100 ml ถ่ายลงในขวดรูปชมพู่ปิดฝาให้แน่น นำไปแช่ในอ่างควบคุมอุณหภูมิที่ 30°C ทิ้งไว้จนเข้าสู่สมดุล ความเข้มข้นของ Ca^{2+} และ Mg^{2+} ที่ถูกดูดซับด้วยสารต่าง ๆ วิเคราะห์ด้วย atomic absorption spectroscopy Analyst 100/Perkin Elmer ปริมาณ Ca^{2+} และ Mg^{2+} ที่ถูกดูดซับด้วยสารทั้ง 4 ตัวอย่างสัมพันธ์กับความเข้มข้นเริ่มต้นของสารละลาย Ca^{2+} และ Mg^{2+} แสดงในรูปที่ 61 และ 62

จากผลการทดลอง ตามรูปที่ 61 เห็นได้ว่า เรซินสามารถดูดซับ Mg^{2+} ได้ดีกว่าซีโอไลท์ประมาณ 100 ppm ส่วนซีโอไลท์โซเดียมมาจากดินขาวและสารเคมี แตกต่างกันเพียง 20-30 ppm ส่วนอัญฐาน โซเดียมอลูมิโนซิลิเกตดูดซับ Mg^{2+} ได้น้อยที่สุด

รูปที่ 62 แสดงให้เห็นว่าความสามารถในการดูดซับ Ca^{2+} ของเรซินซีโอไลท์ใกล้เคียงกันมากมีความแตกต่างกันเพียง 20-30 ppm ส่วนอัญฐานดูดซับได้น้อยกว่าสารทั้งสามประมาณ 100-150 ppm

ผลที่ได้แสดงให้เห็นว่าความสามารถในการเปลี่ยนน้ำกระด้างเป็นน้ำอ่อนของซีโอไลท์โซเดียมเอมีประสิทธิภาพพอ ๆ กับเรซินซึ่งเป็นสารที่ใช้กันอยู่ทั่ว ๆ ไปในการกรองน้ำ เนื่องจากซีโอไลท์เป็นผงสีขาวละเอียดมาก การนำซีโอไลท์มาใช้แทนเรซินจำเป็นต้องผลิตซีโอไลท์เป็นเม็ด ปัจจุบันมีการนำซีโอไลท์โซเดียมเอในอุตสาหกรรมทำความสะอาดเติมลงในผงซักฟอกแทนฟอสเฟตเพื่อลดความกระด้างของน้ำ การใส่ผงซีโอไลท์โซเดียมเอแทนฟอสเฟตเป็นการลดปริมาณฟอสเฟตลงสู่แหล่งน้ำซึ่งเป็นการลดปัญหาสิ่งแวดล้อม นอกจากนี้ซีโอไลท์โซเดียมเอไม่ก่อให้เกิดปัญหาสิ่งแวดล้อมเพราะองค์ประกอบทางเคมีของซีโอไลท์เหมือนกับแร่ดิน (mineral clay) เพียงแต่โครงสร้างต่างกัน

บทที่ 3 บทสรุป

สรุปผลการวิจัยและข้อเสนอแนะ

การสังเคราะห์ซีโอไลต์โซเดียมจากอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ พบว่า อัตราส่วนโดยโมลของ $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 2 : 1 : 5 : 300$ ให้มีเปอร์เซ็นต์ผลึกซีโอไลต์ที่สูงที่สุด ถ้าปริมาณต่างมากเกินไปผลิตภัณฑ์ที่ได้จะกลายเป็นโซดาไลต์และออสทรานเป็นส่วนใหญ่ ถ้าเจลมีปริมาณของ Al_2O_3 มาก ควรเพิ่มปริมาณต่าง ทำให้ปริมาณซีโอไลต์เพิ่มขึ้น

กรณีการสังเคราะห์ซีโอไลต์เองจากดินขาวพบว่า เงื่อนไขที่เหมาะสมที่สุดนั้นคือ ดินขาวถูกเปลี่ยนให้เป็นเมตาเกลลินที่ 700°C ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ 15% w/v อุณหภูมิของปฏิกิริยา 80°C และเกิดปฏิกิริยานาน 315 นาที จะได้ผลิตภัณฑ์สูงถึง 90% นอกจากนี้ พบว่าอัตราการเกิดซีโอไลต์ขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของด่างและอุณหภูมิของปฏิกิริยา ยิ่งด่างมีความเข้มข้นมากขึ้นอัตราการเกิดซีโอไลต์ยิ่งเร็วขึ้น และอุณหภูมิยิ่งสูงขึ้นอัตราก็ยิ่งเร็วขึ้น แต่ปริมาณของผลึกซีโอไลต์ลดลงอย่างมากเมื่อสังเคราะห์ด้วยด่างที่มีความเข้มข้นสูง (NaOH 25% w/v) และอุณหภูมิของปฏิกิริยาสูง (100°C) ถ้าทำการสังเคราะห์ที่ความเข้มข้นของด่างต่ำและอุณหภูมิต่ำ จะต้องใช้เวลานานพอสมควรจึงจะได้ผลึกซีโอไลต์ เปรียบปริมาณมาก

ความเสถียรของโครงสร้างซีโอไลต์โซเดียมขึ้นอยู่กับอุณหภูมิ pH และชนิดของ แคทไอออนที่ซีโอไลต์ พบว่า ที่อุณหภูมิประมาณ 900°C โครงสร้างซีโอไลต์ถูกทำลายจนหมด และที่ pH ต่ำกว่า 5 โครงสร้างซีโอไลต์ก็ถูกทำลายจนหมดเช่นกัน นอกจากนี้ พบว่า ขนาดของไอออน และ polarization ยังส่งผลต่อความเสถียรของโครงสร้างซีโอไลต์ เมื่อแคทไอออนมีขนาดใหญ่หรือมีประจุสูง ปริมาณผลึกซีโอไลต์จะลดลง

ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน Na^+ ในซีโอไลต์กับ Ca^{2+} และ Mg^{2+} ในน้ำกระด้าง พบว่า ซีโอไลต์มีประสิทธิภาพสูงพอ ๆ กับเรซินที่เป็นสารใช้กันโดยทั่วไป การที่จะนำซีโอไลต์มาใช้ประโยชน์แทนเรซิน ต้องมีกระบวนการเปลี่ยนจากผงละเอียดของซีโอไลต์เป็นเม็ดที่มีขนาดเหมาะสมสามารถนำไปใช้จริง ดังนั้น ควรมีการวิจัยโดยเฉพาะเกี่ยวกับการทำซีโอไลต์ให้เป็นเม็ดโดยคงสภาพคุณสมบัติของซีโอไลต์ดั้งเดิม

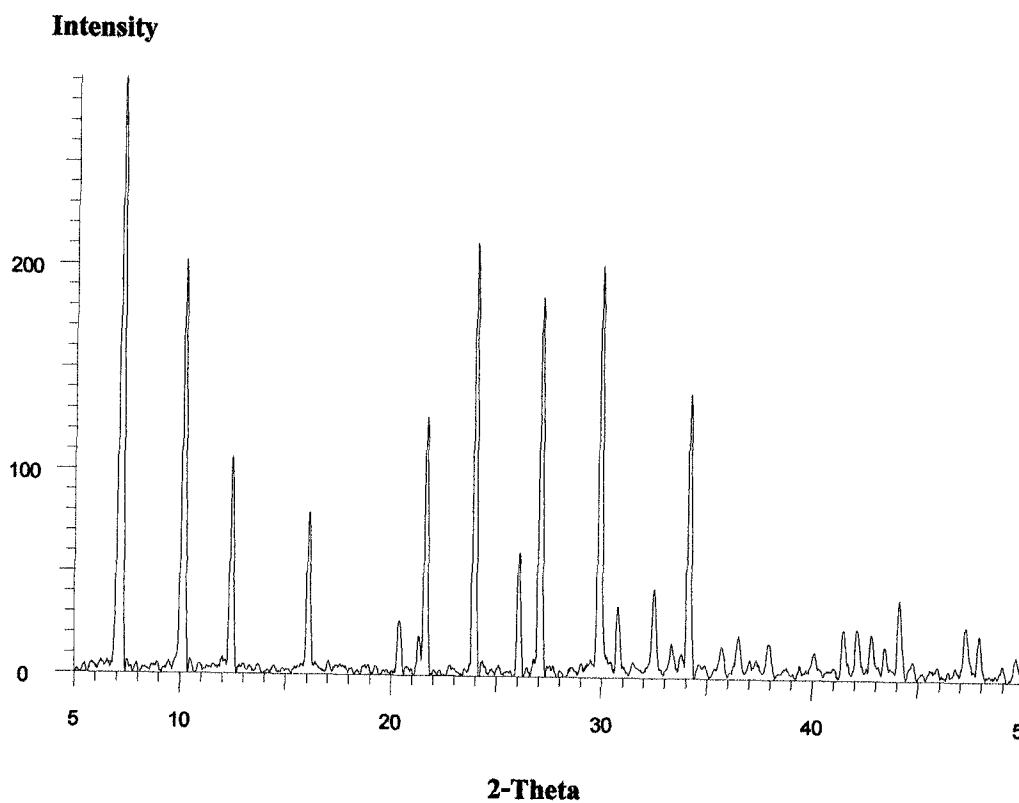
บรรณานุกรม

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, New York, 1974.
4. S.R. Shannon, H. Metiu, The Water molecule in $\text{Na}_6[\text{AlSiO}_4]_6$ sodalite, J. phys. Chem. B, 2001, A-J.
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, Vol. 53 (1998) 449-466
8. Yining Huang, Zhimei Jiang, Microporous Materials, 12 (1997) 341-345
9. R. E. Grim, Clay mineralogy, Structure of clay minerals, Mcgraw-Hill, New york, 1968, 57-66.
10. B. Velde, Introduction to clay minerals, clay mineral structures, 1992.
11. R. M Barrer, Zeolites and clay minerals as sorbents and molecular sieves, Academic Press, London, 1978.
12. R. Ruiz, C. Blanco, C. Pesquera, F. Gonzalez, I. Benito, J. L. Lopez, Appl. Clay Sci., 1997, 12, 73.

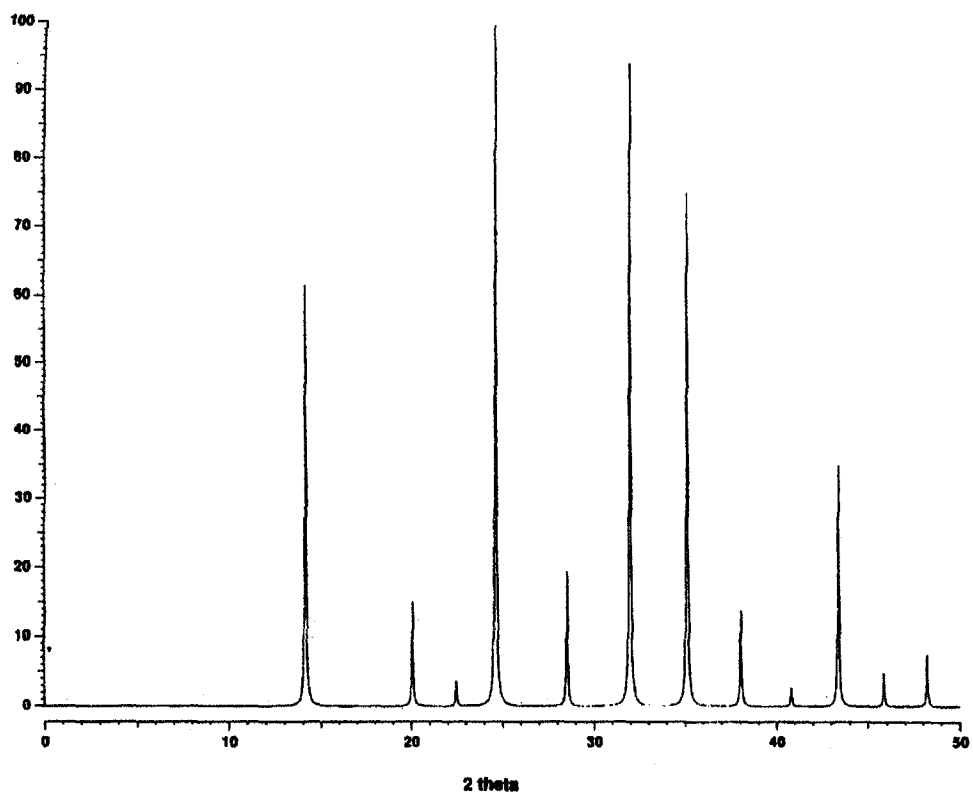
ประวัตินักวิจัย

ชื่อ – นามสกุล	กุลวดี รั้งมีวัฒนานนท์
วัน เดือน ปี	20 มิถุนายน 2499
ตำแหน่ง	ผู้ช่วยศาสตราจารย์
ที่ทำงาน	111 ถ.มหาวิทยาลัย ต.สุรนารี อ.เมือง จ.นครราชสีมา 30000 โทรศัพท์ (044)224301,224187 โทรสาร.(044)224139 สาขาวิชาเคมี สำนักวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี
E-mail	kunwadee@ccs.sut.ac.th
การศึกษา	พ.ศ. 2518 – 2522 ปริญญาตรีเกียรตินิยม (B.Sc. in Chemistry) มหาวิทยาลัยขอนแก่น พ.ศ. 2522 – 2525 ปริญญาโท (M.Sc. in Physical Chemistry) มหาวิทยาลัยมหิดล พ.ศ. 2528 – 2533 ปริญญาเอก (Dr. rer. Nat., in Physical Chemistry) Marburg University, ประเทศเยอรมันนี
ประสบการณ์	พ.ศ. 2533 – 2536 ดำรงตำแหน่งอาจารย์ ภาควิชาเคมี มหาวิทยาลัยขอนแก่น พ.ศ. 2535 – 2542 อาจารย์พิเศษภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยอุบลราชธานี พ.ศ. 2536 – ปัจจุบัน ดำรงตำแหน่งอาจารย์ ภาควิชาเคมี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีสุรนารี

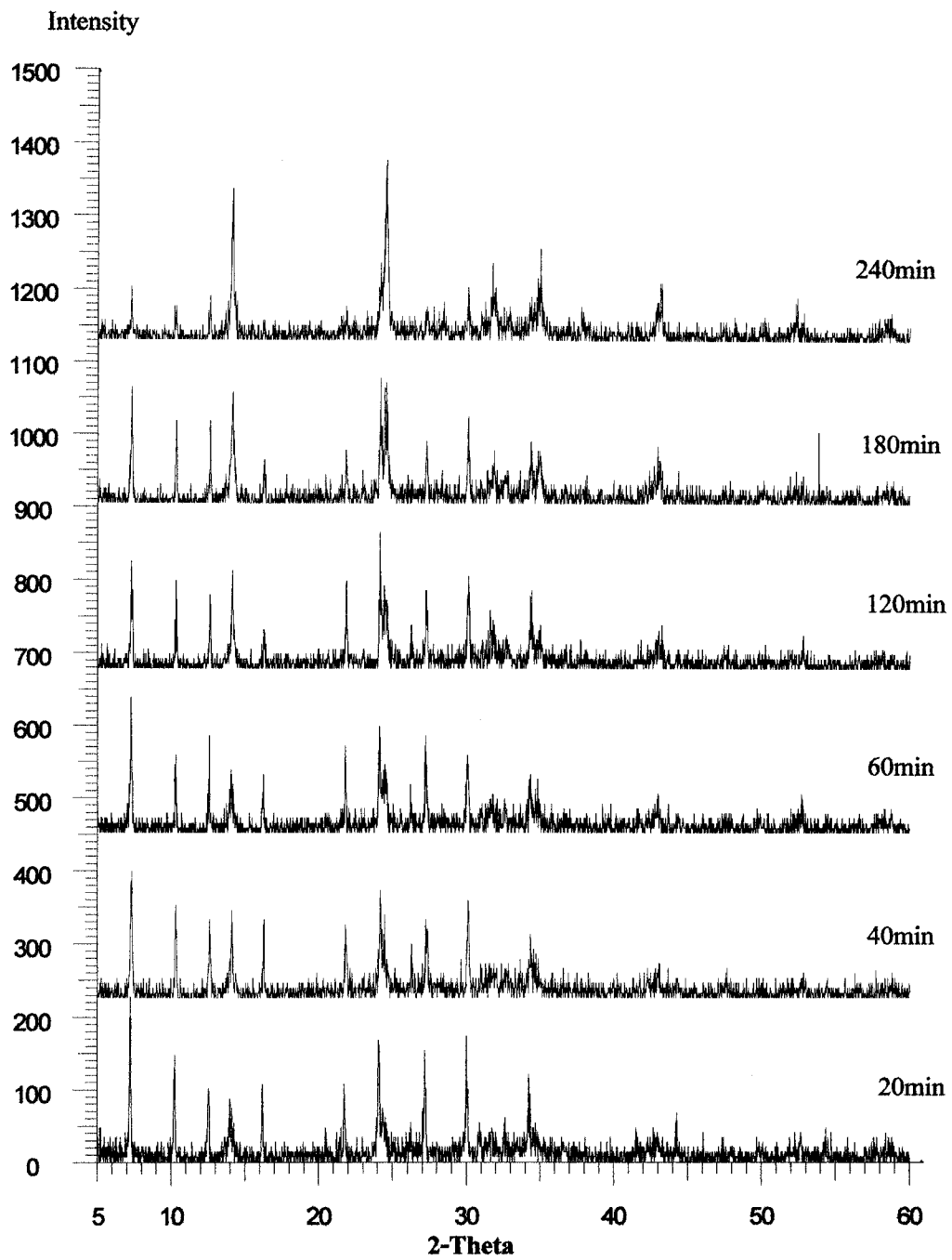
ภาคผนวก



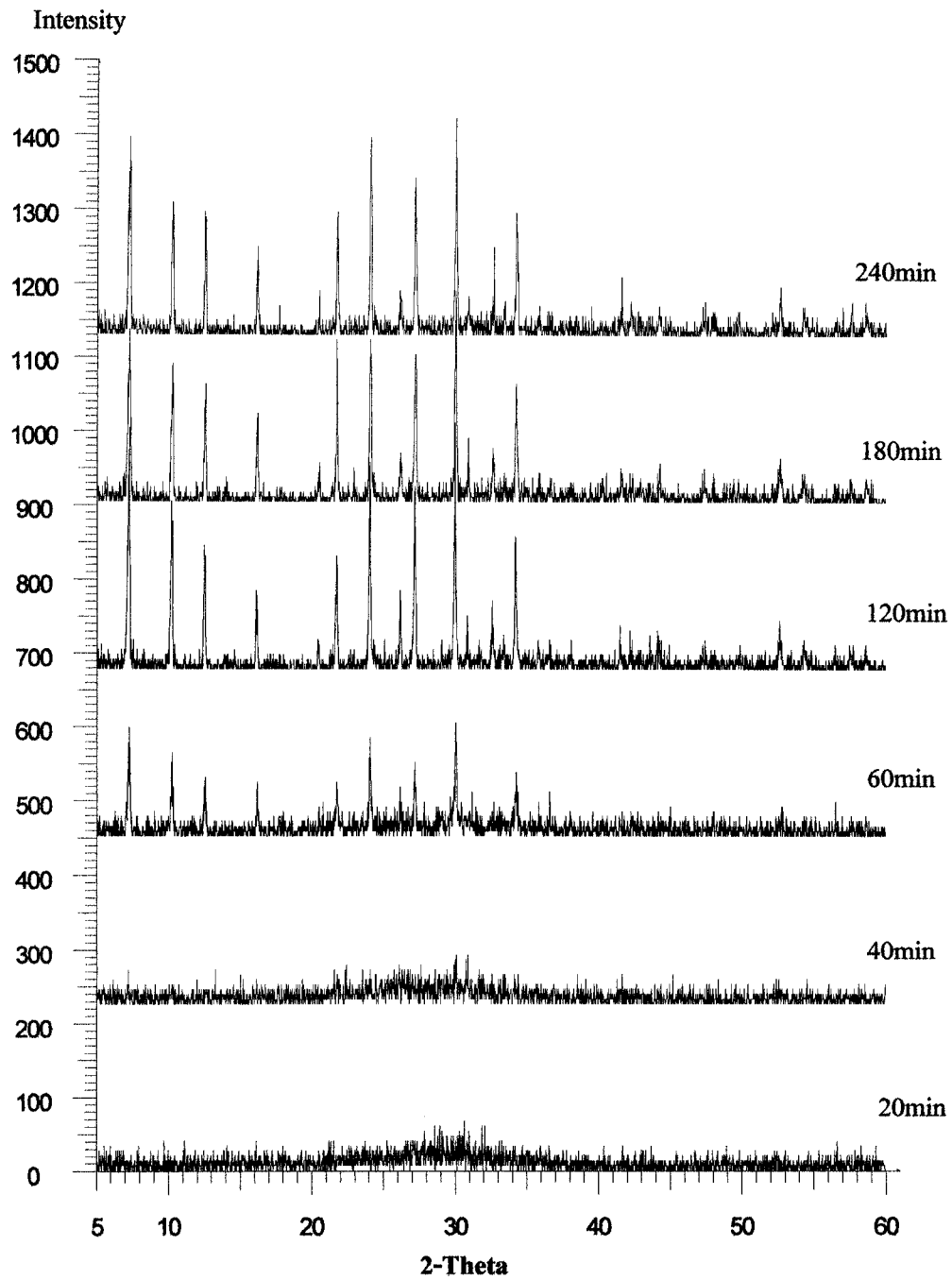
รูปที่ a XRD pattern ของซีโอไลท์โซเดียมเอามาตรฐาน



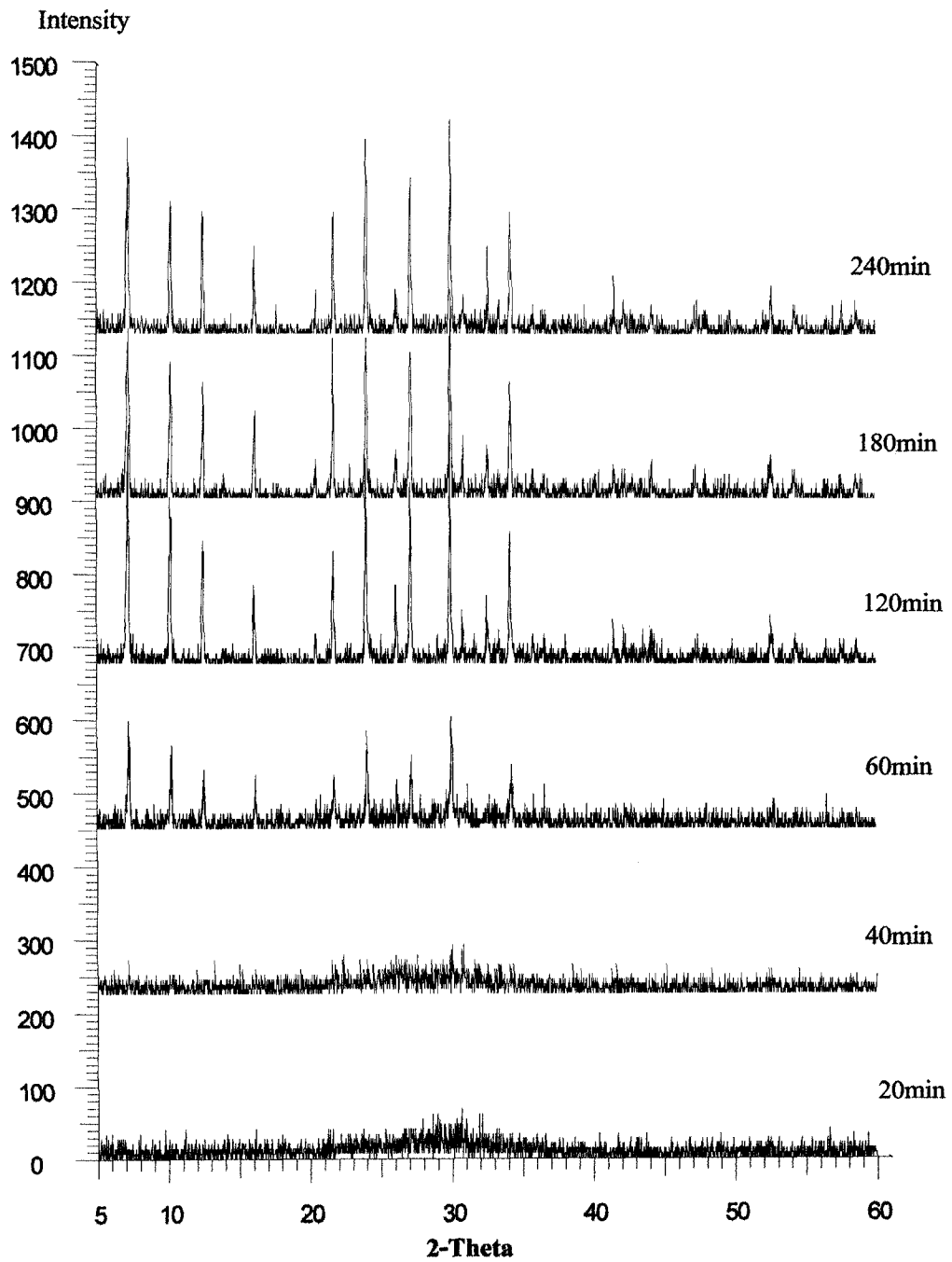
รูปที่ b simulated XRD pattern ของโซดาไลต์



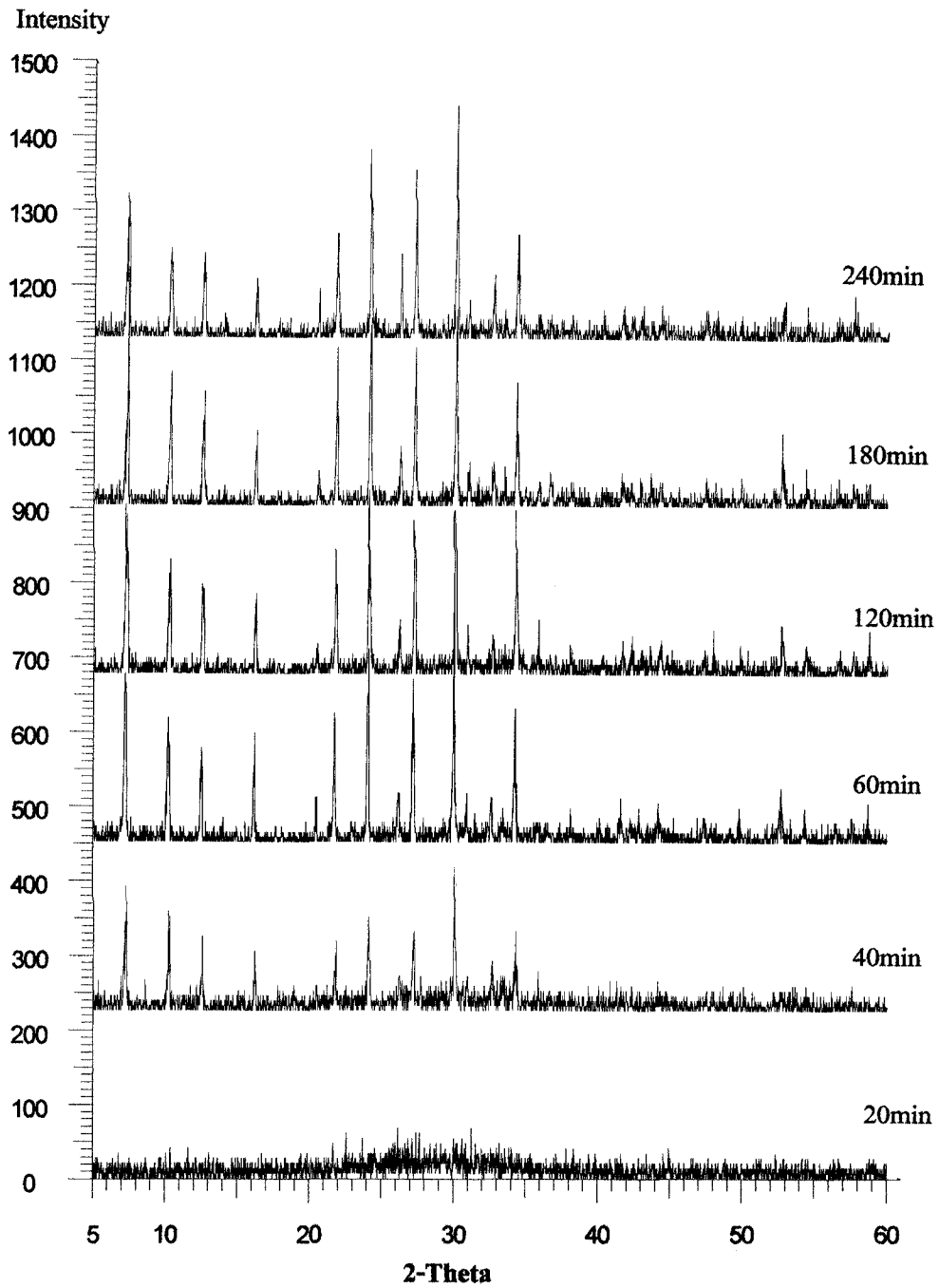
รูปที่ 1 XRD patterns ของสารสังเคราะห์เมื่อองค์ประกอบโดยโมลของสารตั้งต้น $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 2:1:5:100$ ในช่วงเวลาต่าง ๆ กัน และ reflux ปฏิกริยาที่ 100°C



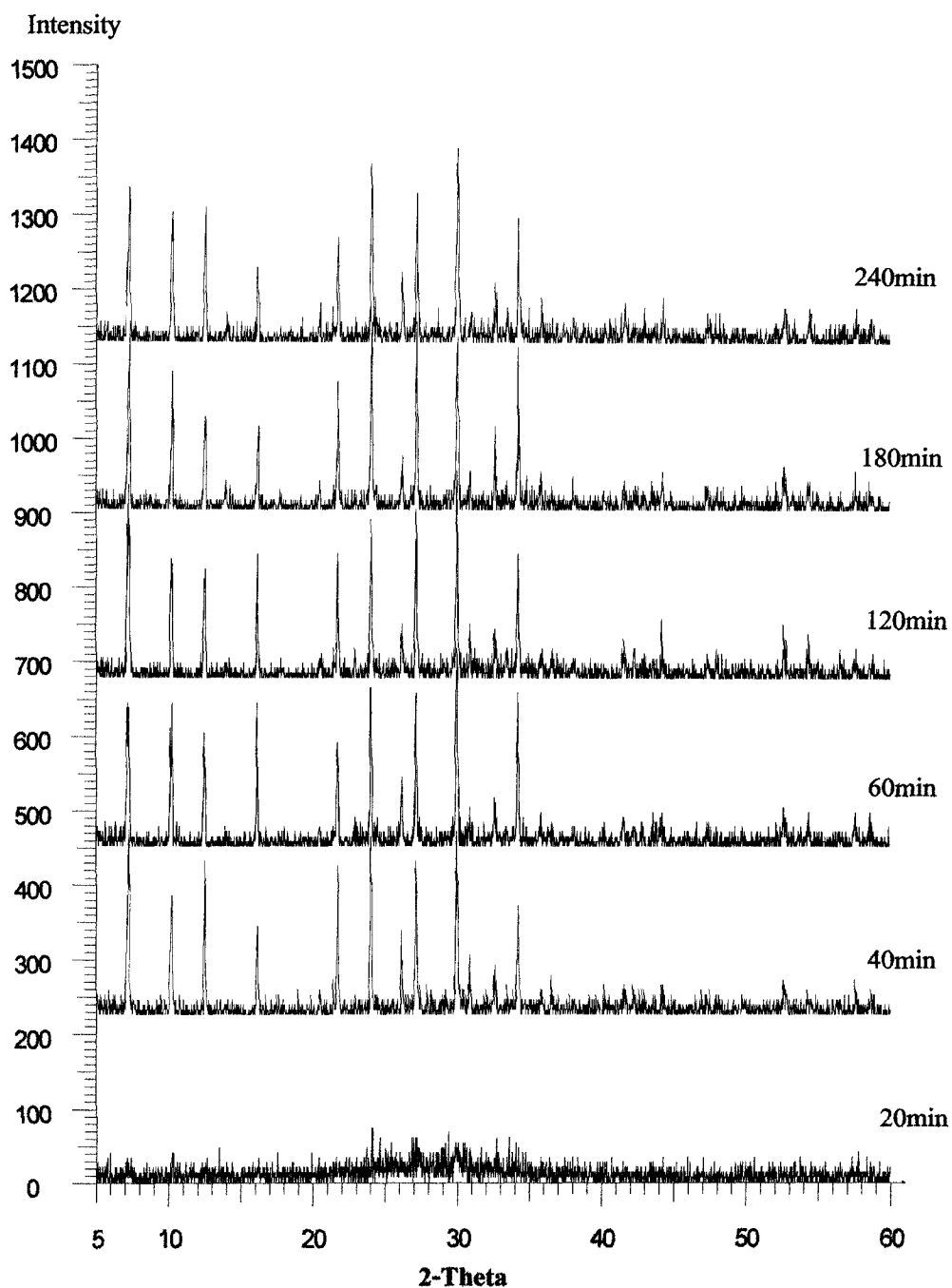
รูปที่ 2 XRD patterns ของสารสังเคราะห์เมื่อองค์ประกอบโดยโมลของสารตั้งต้น $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 2:1:5:200$ ในช่วงเวลาต่าง ๆ กัน และ reflux ปฏิกริยาที่ 100°C



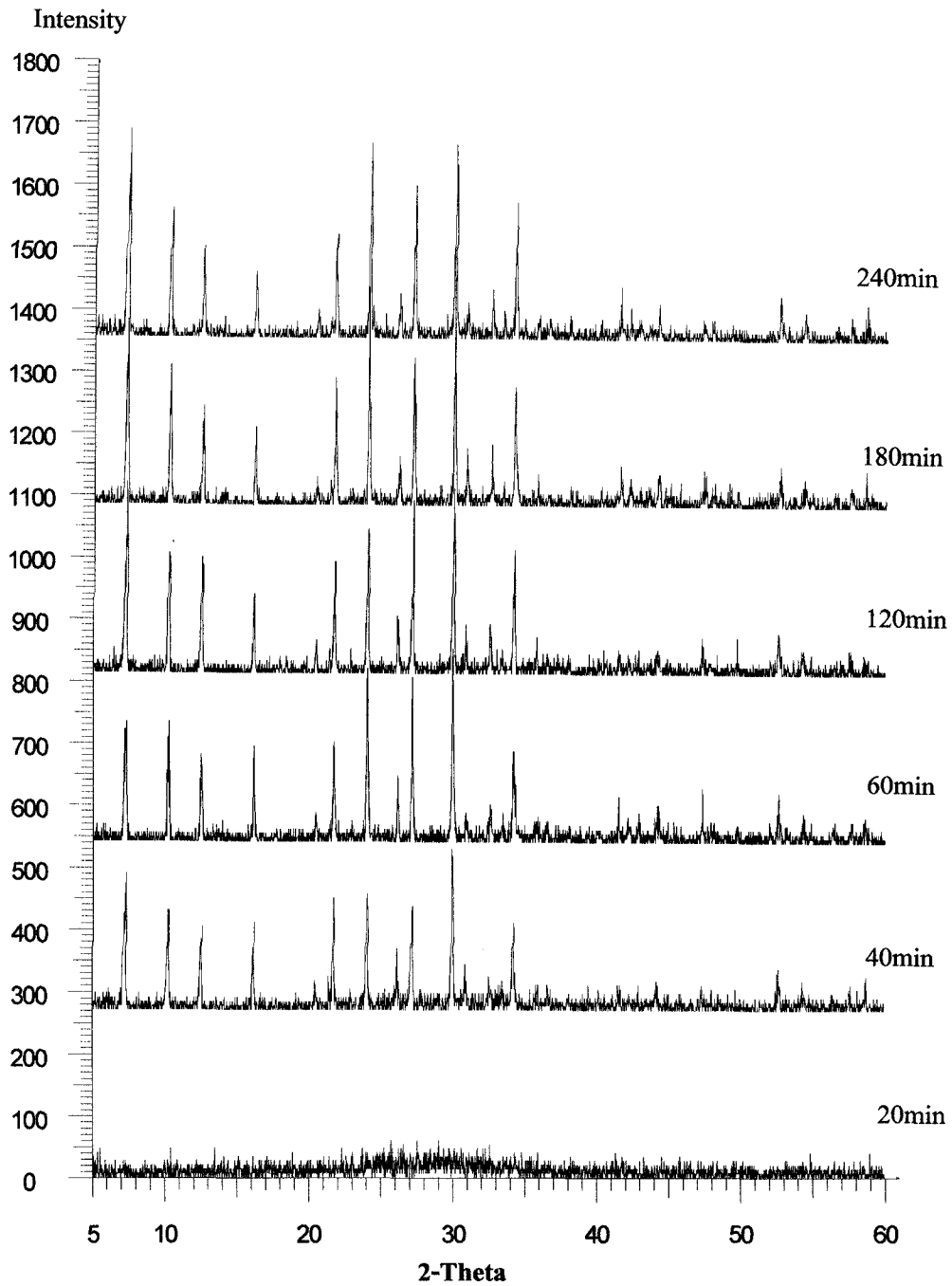
รูปที่ 3 XRD patterns ของสารสังเคราะห์ที่เมือองค์ประกอบโดยโมลของสารตั้งต้น $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 2:1:5:300$ ในช่วงเวลาต่าง ๆ กัน และ reflux ปฏิกริยาที่ 100°C



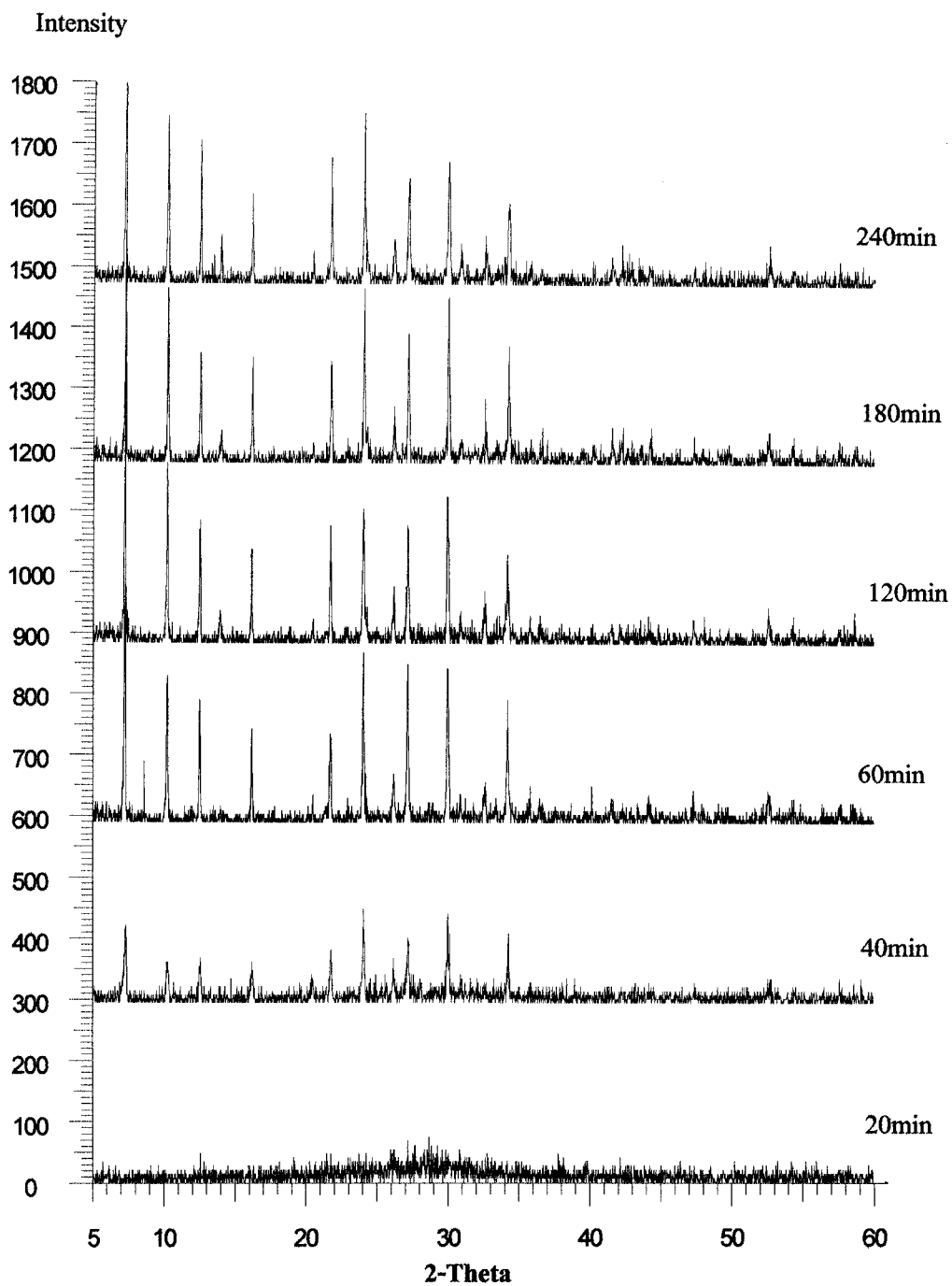
รูปที่ 4 XRD patterns ของสารสังเคราะห์เมื่อองค์ประกอบโดยโมลของสารตั้งต้น $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 2:1:6:200$ ในช่วงเวลาต่าง ๆ กัน และ reflux ปฏิกริยาที่ 100°C



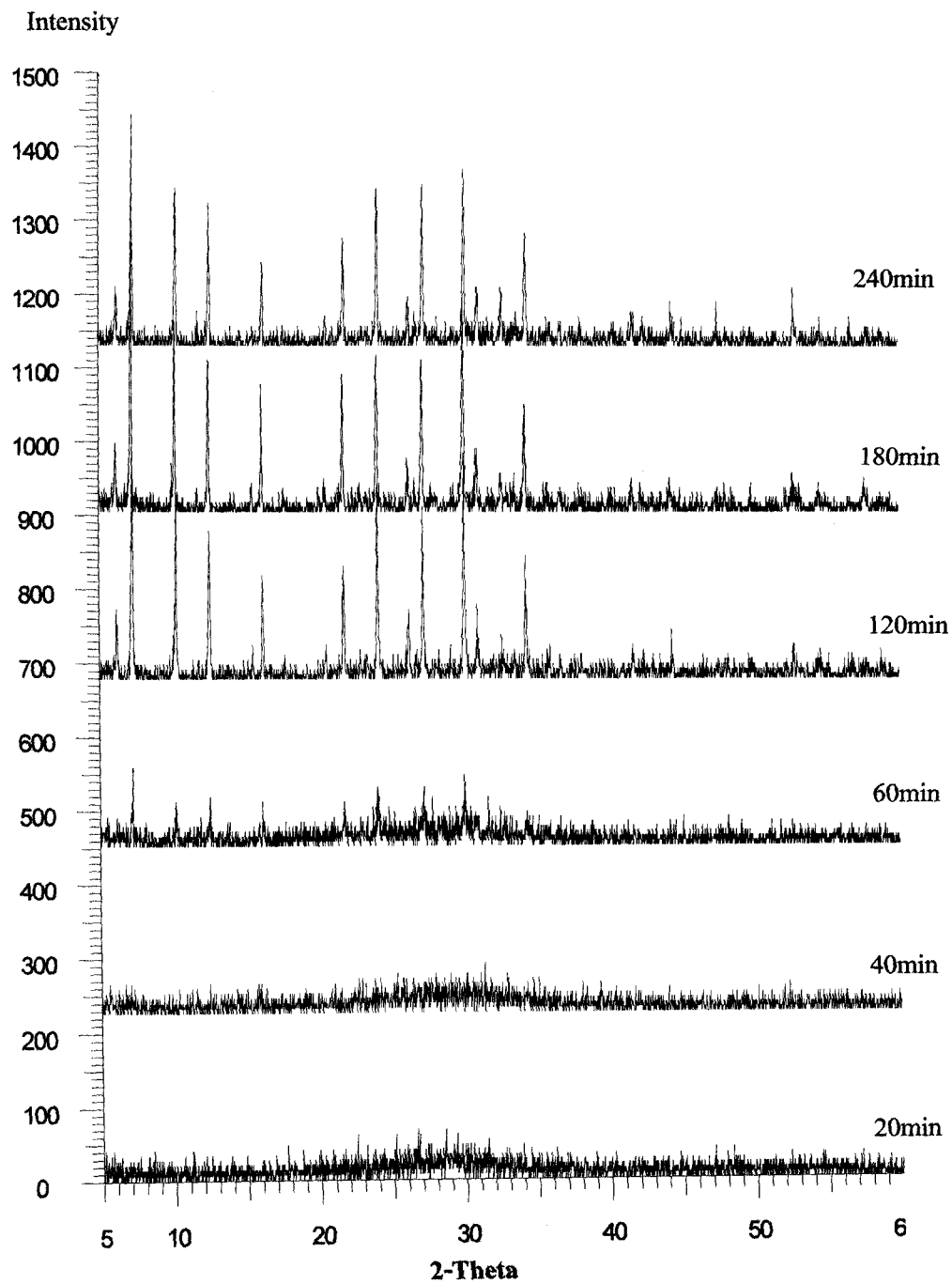
รูปที่ 5 XRD patterns ของสารสังเคราะห์เมมเบรนประกอบโดยโมลของสารตั้งต้น $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 2:1:7:200$ ในช่วงเวลาต่าง ๆ กัน และ reflux ปฏิกริยาที่ 100°C



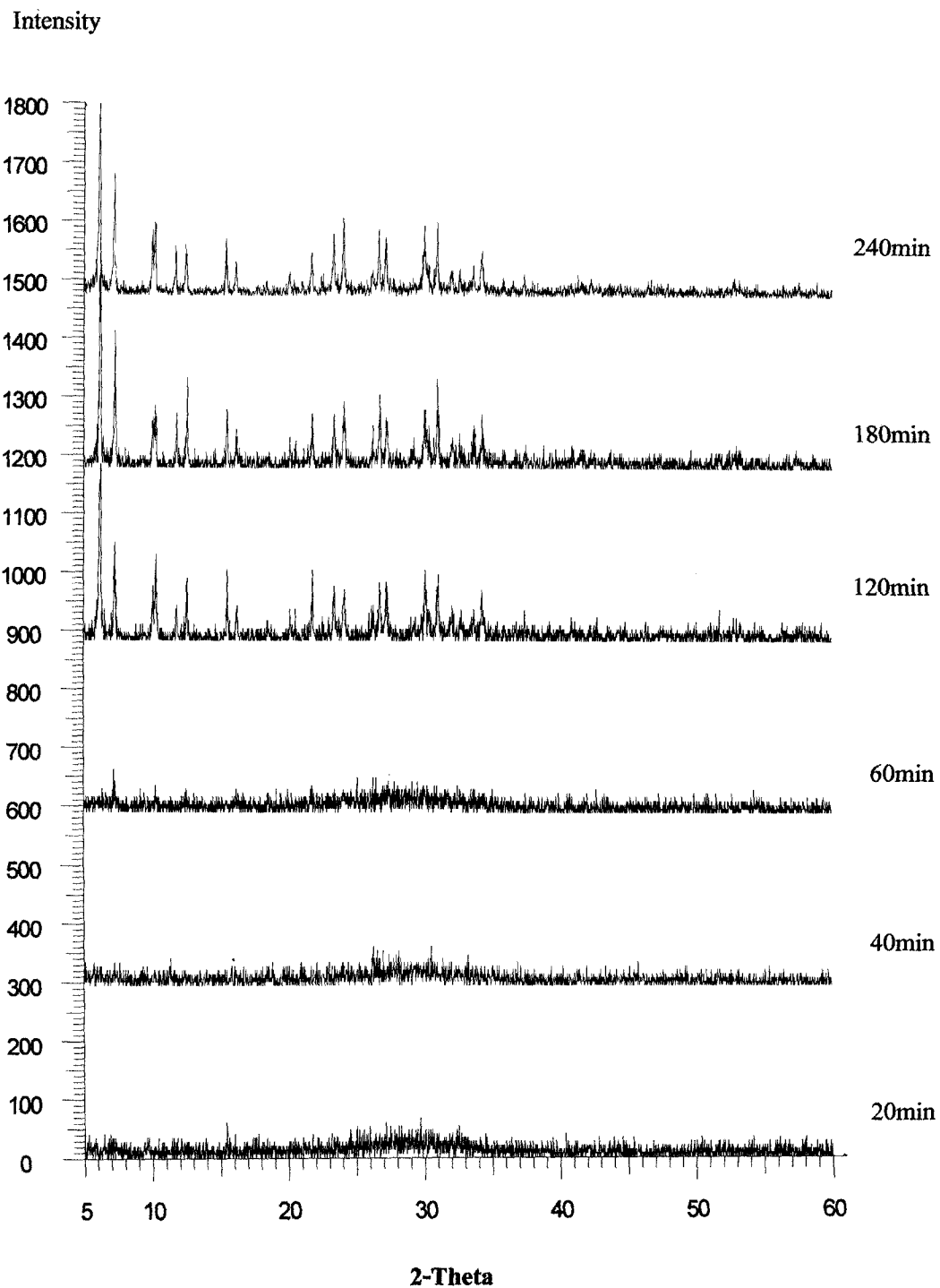
รูปที่ 6 XRD patterns ของสารสังเคราะห์เมือองค์ประกอบโดย โมลของสารตั้งต้น $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 2:1.5:6:200$ ในช่วงเวลาต่าง ๆ กัน และ reflux ปฏิกริยาที่ 100°C



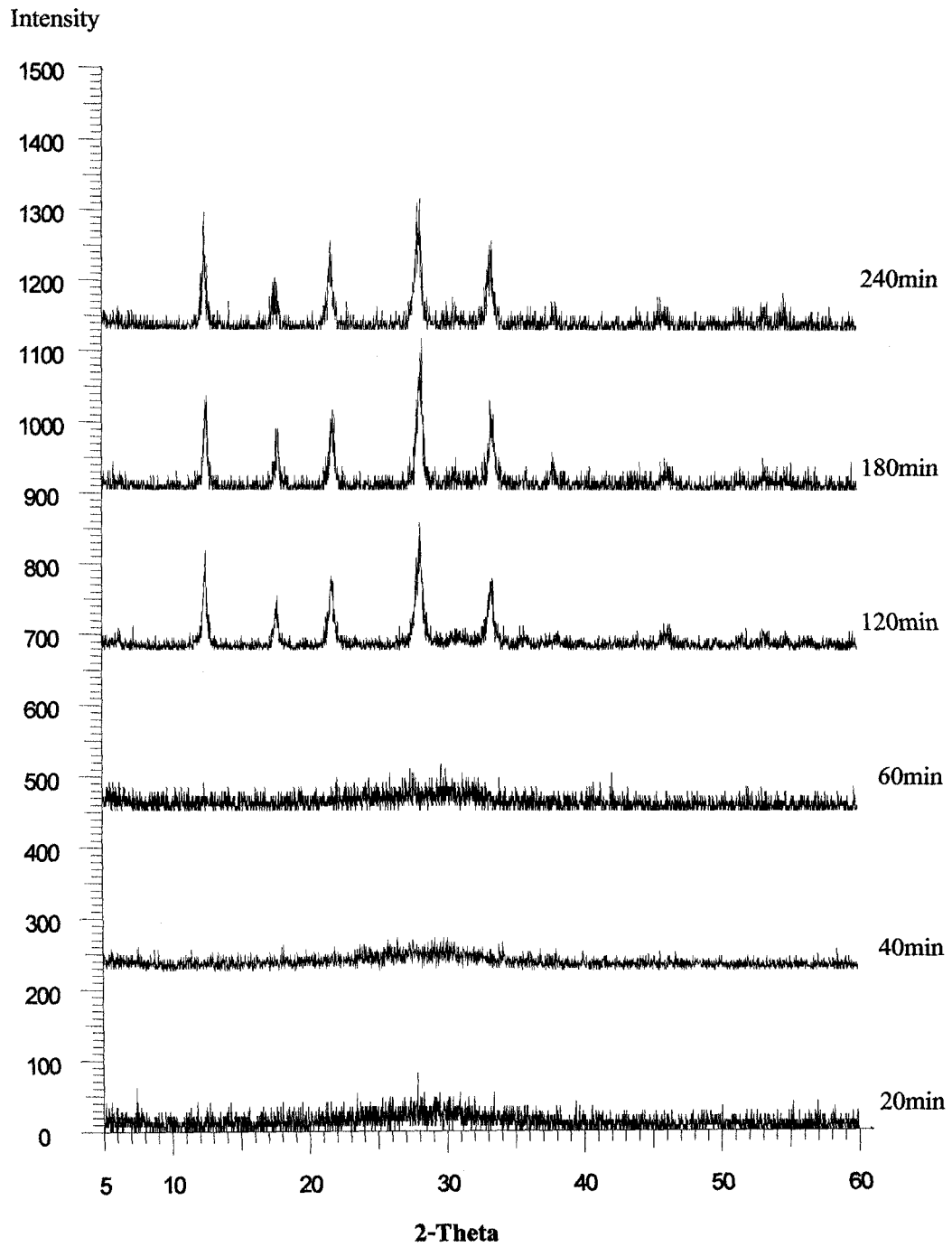
รูปที่ 7 XRD patterns ของสารสังเคราะห์เมื่อองค์ประกอบโดยโมลของสารตั้งต้น $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 2:2:6:200$ ในช่วงเวลาต่าง ๆ กัน และ reflux ปฏิกริยาที่ 100°C



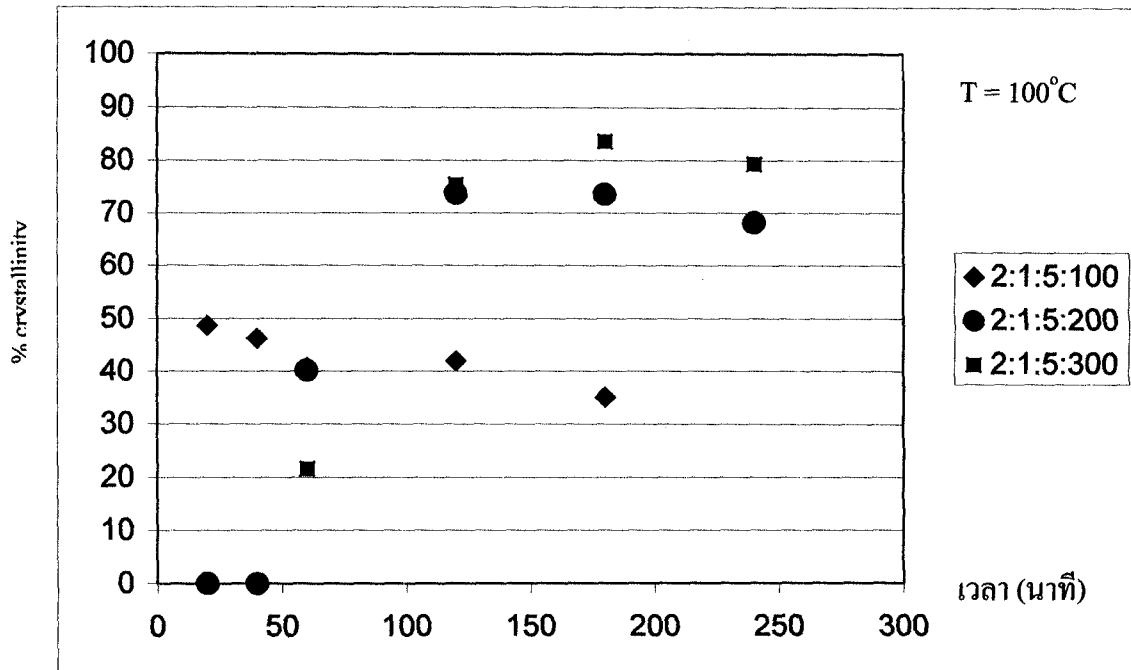
รูปที่ 8 XRD patterns ของสารสังเคราะห์เมื่อองค์ประกอบโดย โมลของสารตั้งต้น $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 2.5:1:6:200$ ในช่วงเวลาต่าง ๆ กัน และ reflux ปฏิกริยาที่ 100°C



รูปที่ 9 XRD patterns ของสารสังเคราะห์ เมื่อองค์ประกอบโดยโมล ของสารตั้งต้น $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 3:1:6:200$ เมื่อ reflux ปฏิกริยา ที่ 100°C ในช่วงเวลาต่าง ๆ กัน

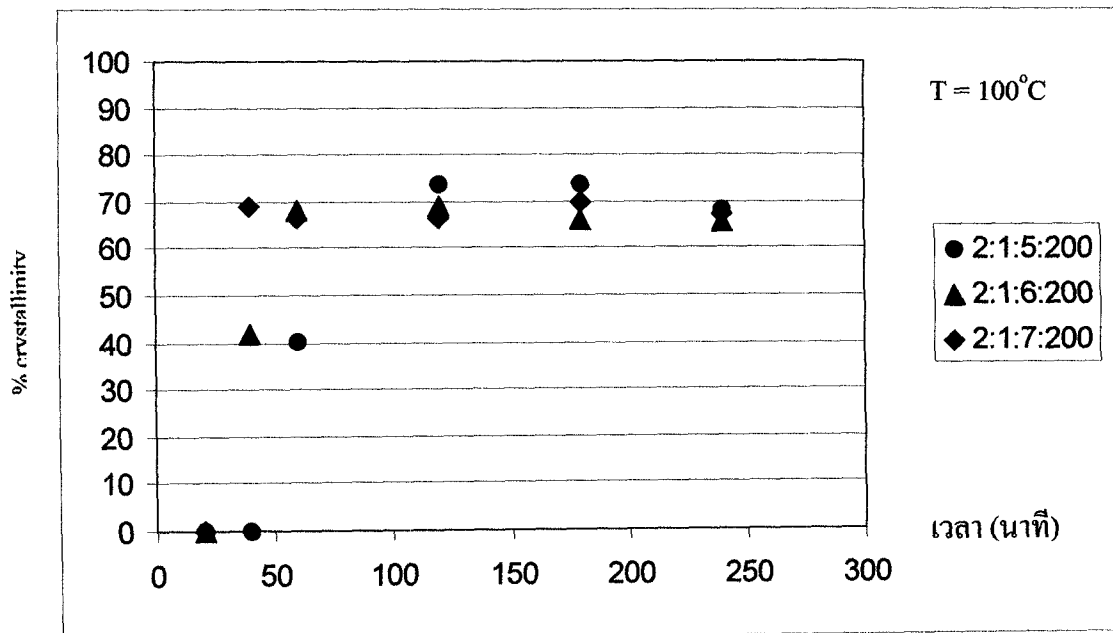


รูปที่ 10 XRD patterns ของสารสังเคราะห์ เมื่อองค์ประกอบโดย โมล ของสารตั้งต้น $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 3.5 : 1 : 6 : 200$ เมื่อ reflux ปฏิริยา ที่ 100°C ในช่วงเวลาต่าง ๆ กัน



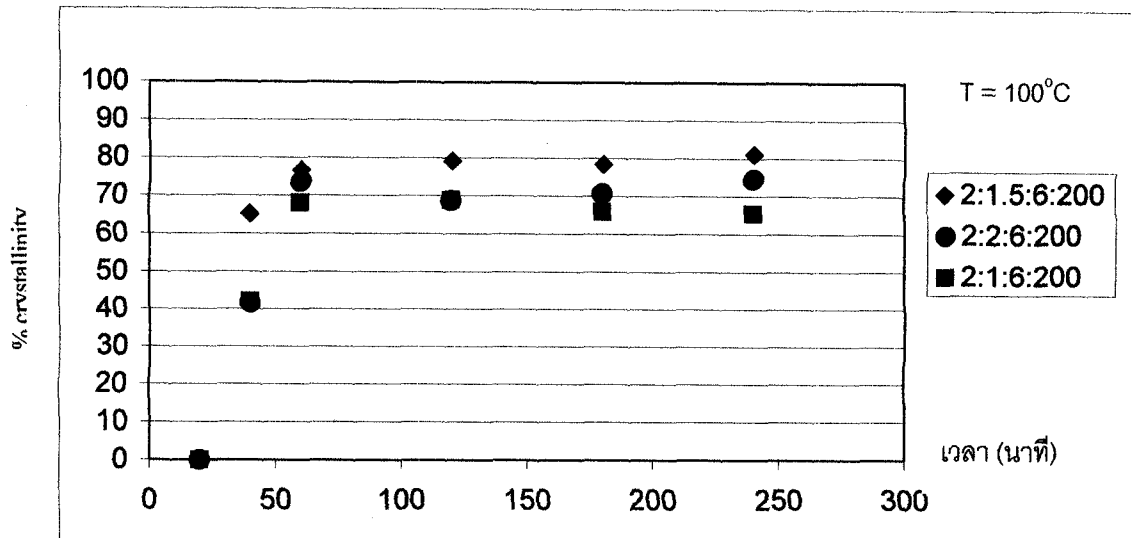
รูปที่ 11 เปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์การเกิดผลึกของซีโอไลท์โซเดียมเอที่เวลาต่าง ๆ เมื่อองค์ประกอบโดยโมลของสารตั้งต้น $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ

● 2:1:5:100 ◆ 2:1:5:200 ■ 2:1:5:300



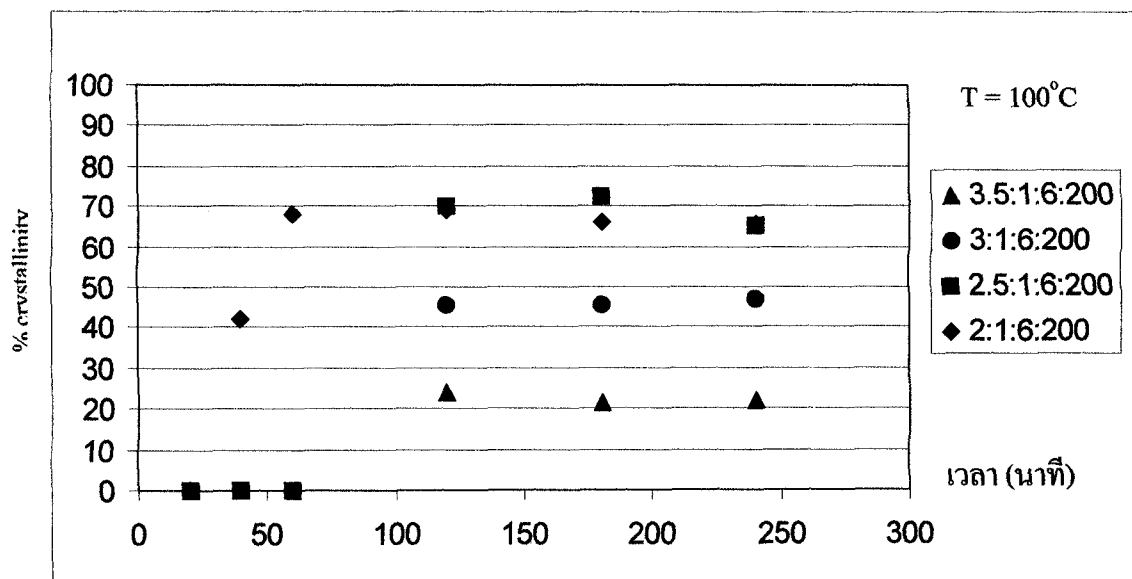
รูปที่ 12 เปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์การเกิดผลึกของซีโอไลท์โซเดียมเอที่เวลาต่าง ๆ เมื่อองค์ประกอบโดยโมลของสารตั้งต้น $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ

● 2:1:5:200 ▲ 2:1:6:200 ◆ 2:1:7:200



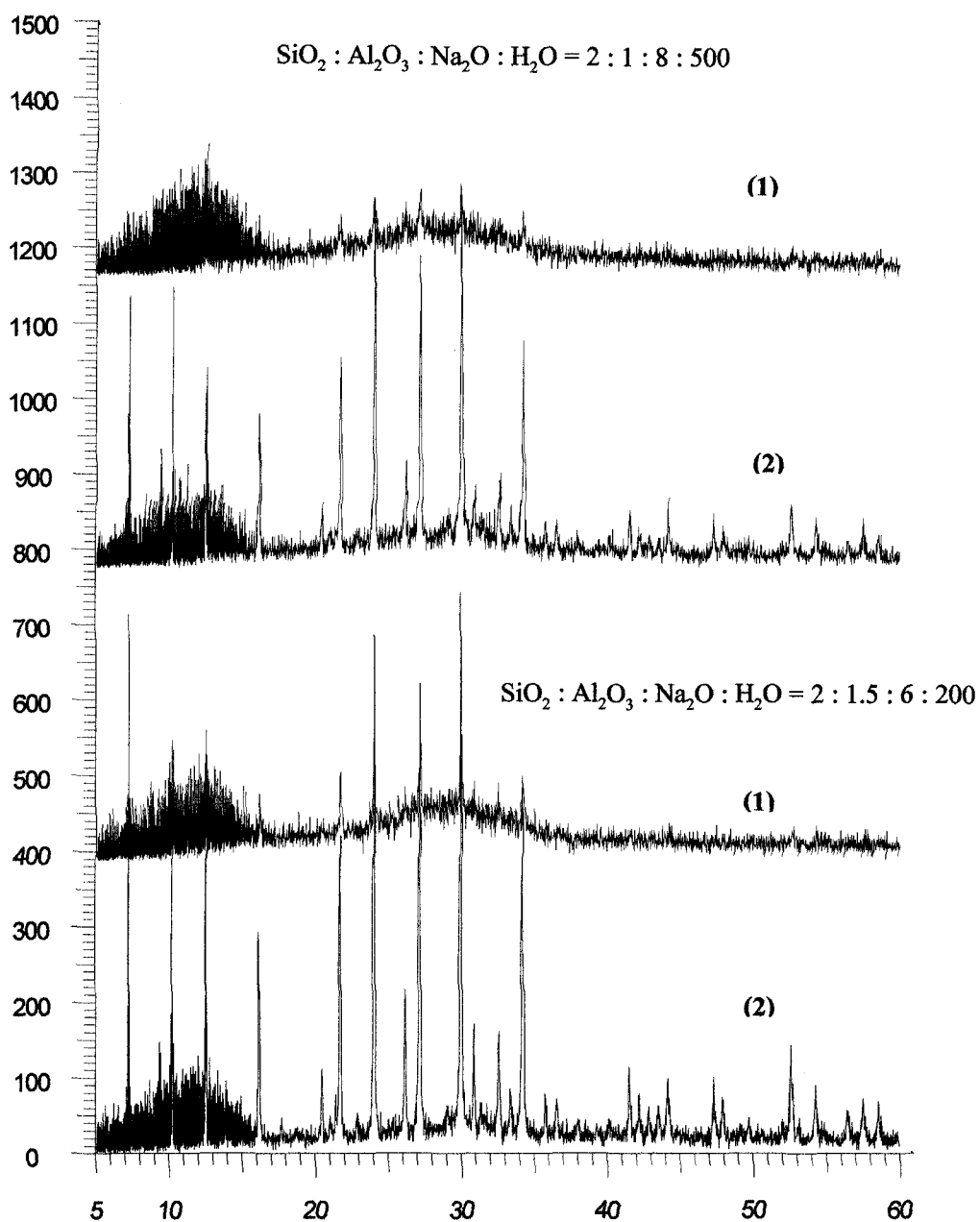
รูปที่ 13 เปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์การเกิดผลึกของซีโอไลต์โซเดียมเอที่เวลาต่าง ๆ เมื่อองค์ประกอบโดยโมลของสารตั้งต้น $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ

◆ 2:1:5:6:200 ● 2:2:6:200 ■ 2:1:6:200

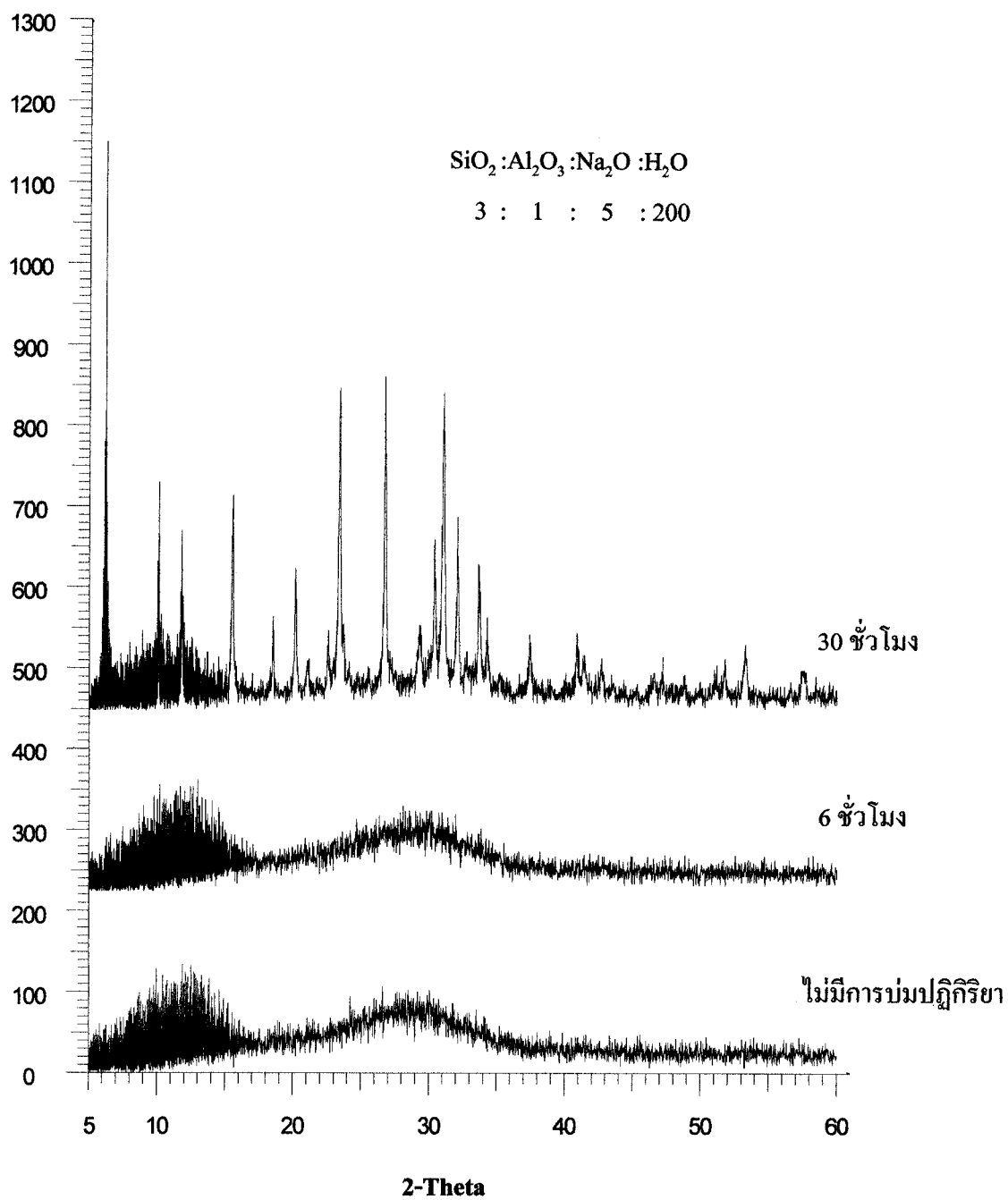


รูปที่ 14 เปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์การเกิดผลึกของซีโอไลต์โซเดียมเอที่เวลาต่าง ๆ เมื่อองค์ประกอบโดยโมลของสารตั้งต้น $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O}$ เท่ากับ

▲ 3:5:1:6:200 ● 3:1:6:200 ■ 2:5:1:6:200 ◆ 2:1:6:200

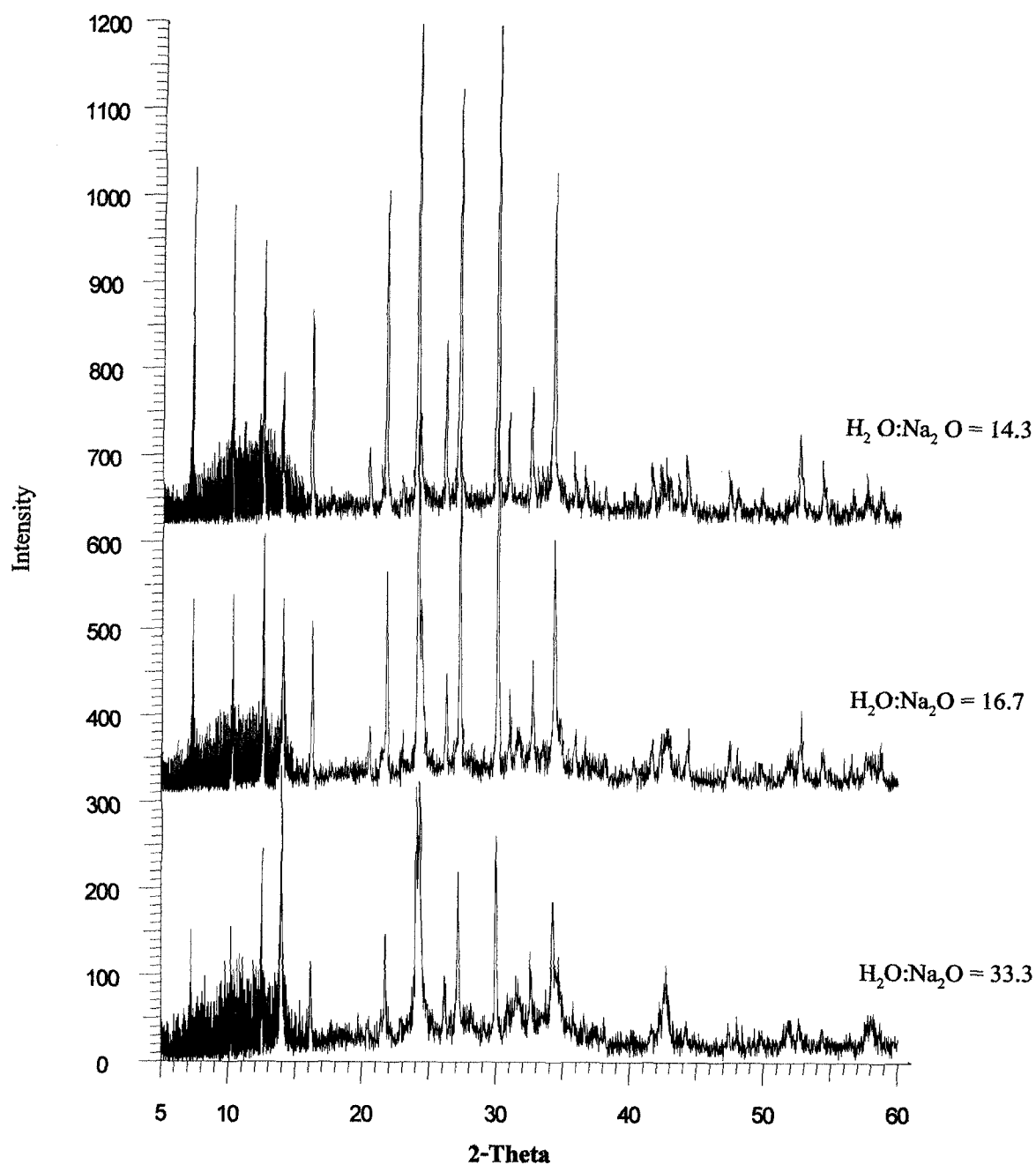


รูปที่ 15 XRD patterns ของสารสังเคราะห์ เมื่อน้องค์ประกอบโดยโมล
 ของสารตั้งต้น $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 2 : 1 : 8 : 500$ และ $2 : 1.5 : 6 : 200$
 และ reflux ปฏิกริยาที่ 100°C เป็นเวลานาน 30 นาที
 (1) ไม่มีการบ่มปฏิกริยา
 (2) มีการบ่มปฏิกริยานาน 6 ชั่วโมง ที่ 50°C

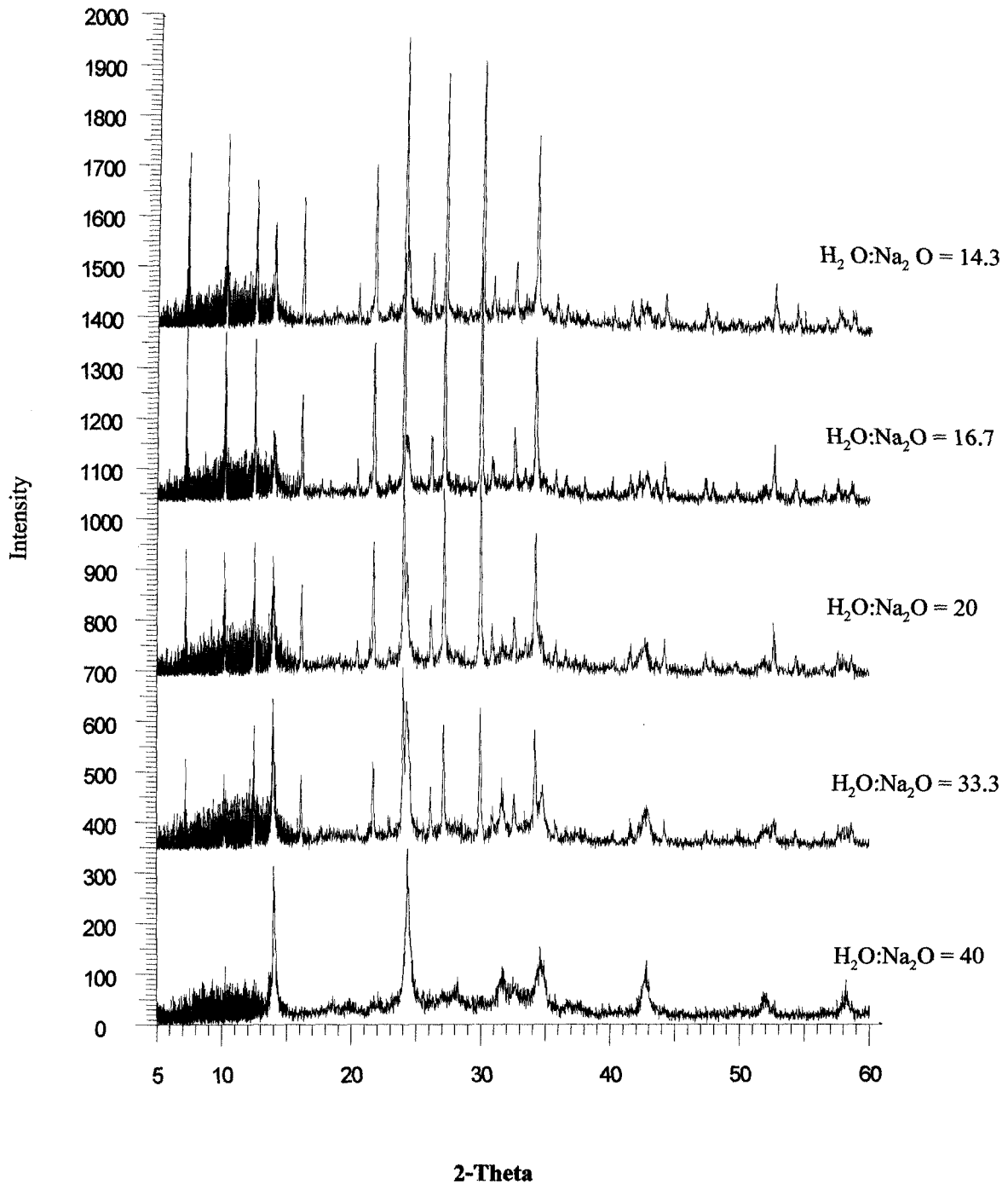


รูปที่ 16 XRD patterns ของสารสังเคราะห์ เมื่อองค์ประกอบโดยโมล ของสารตั้งต้น $\text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Na}_2\text{O} : \text{H}_2\text{O} = 3:1:5:200$ เมื่อ reflux ปฏิกริยา ที่ 100°C นาน 1 ชั่วโมง

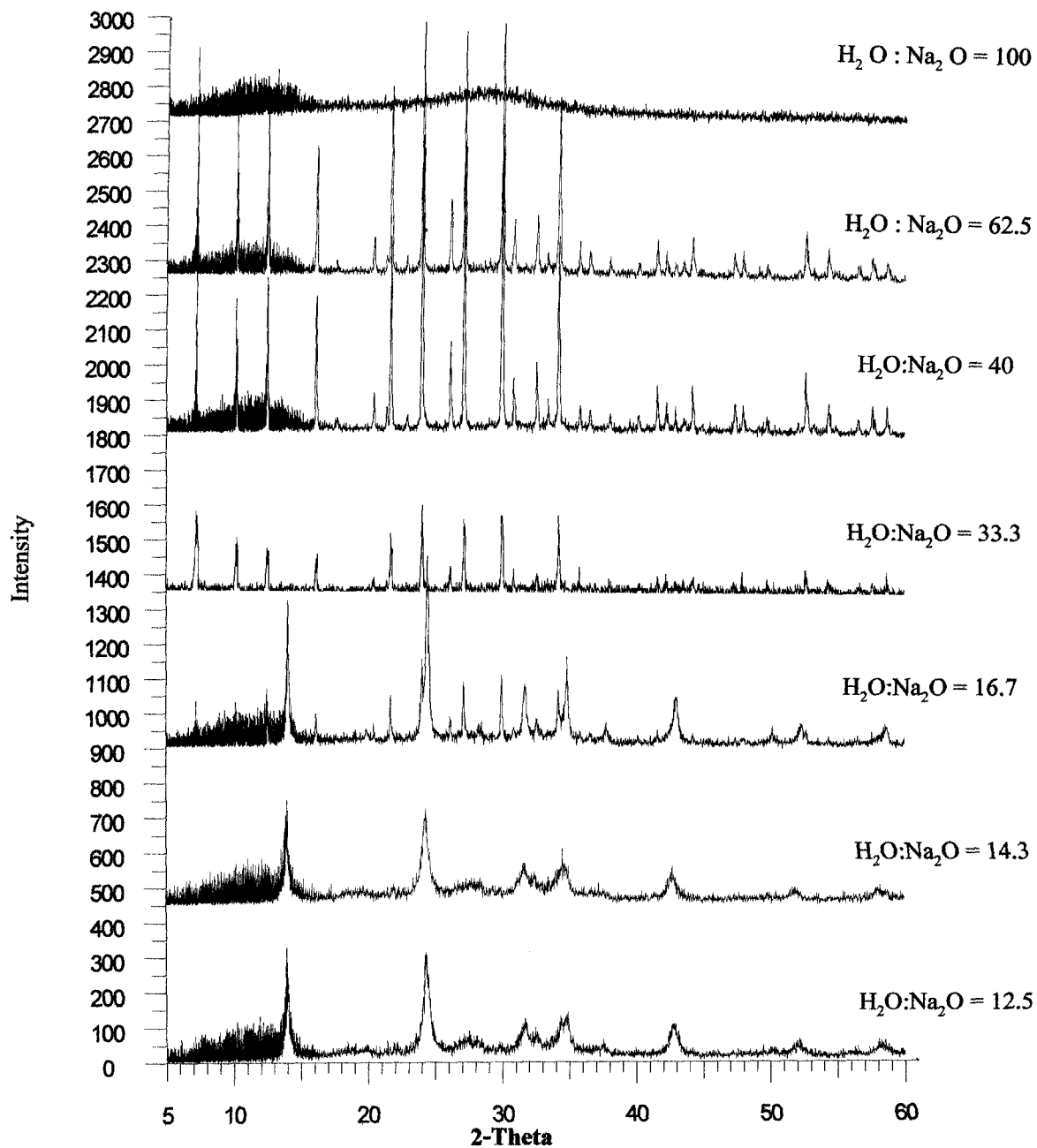
- (1) ไม่มีการบ่มปฏิกิริยา
- (2) มีการบ่มปฏิกิริยานาน 6 ชั่วโมง ที่ 50°C
- (3) มีการบ่มปฏิกิริยานาน 30 ชั่วโมง ที่ 50°C



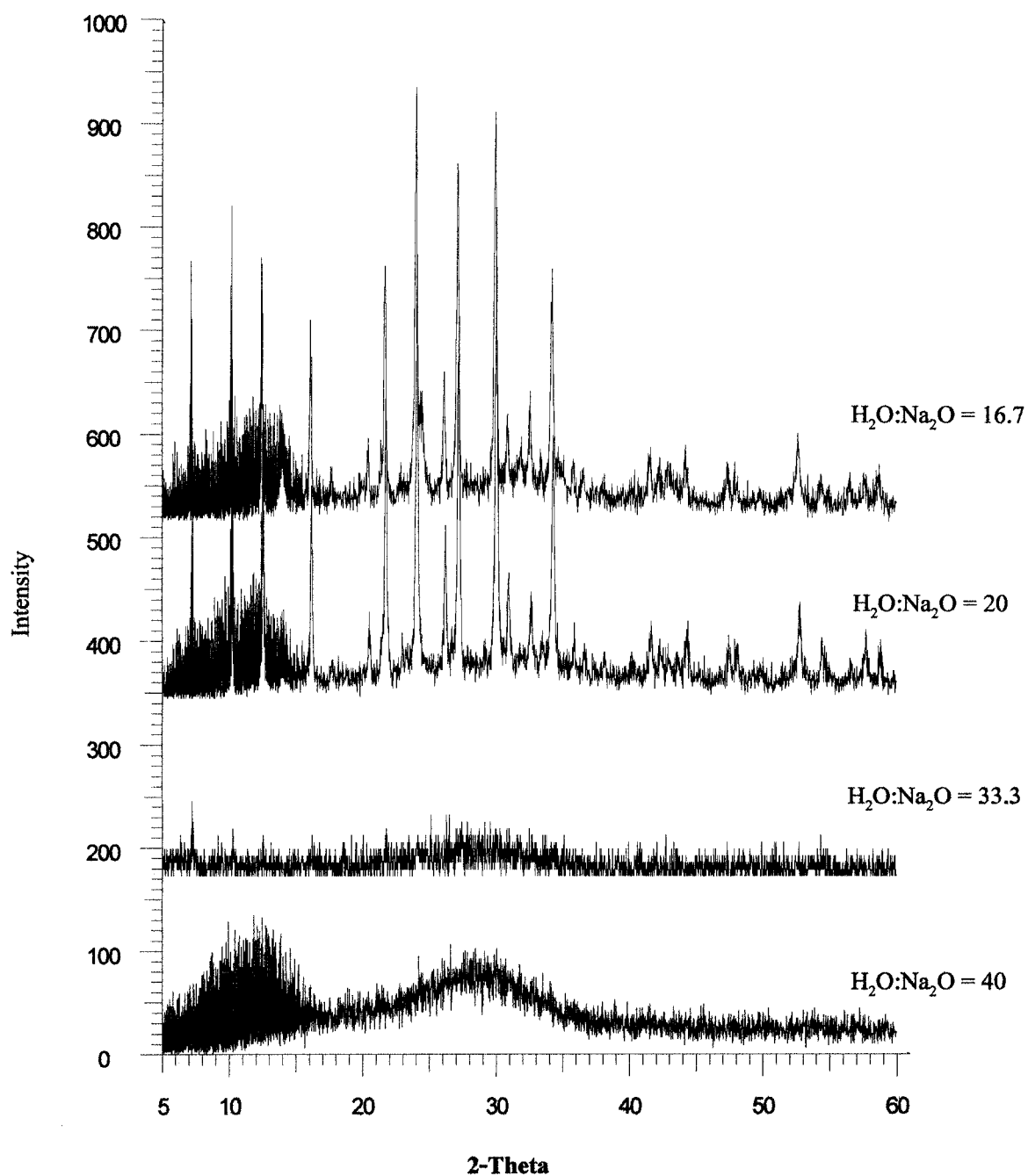
รูปที่ 17 XRD patterns ของสารสังเคราะห์เมือองค์ประกอบโดยโมลของสารตั้งต้น SiO₂:Al₂O₃ เท่ากับ 2:2 และอัตราส่วนโดยโมลของ H₂O:Na₂O ต่าง ๆ กัน และ reflux ปฏิกริยานาน 1 ชั่วโมงที่ 100°C



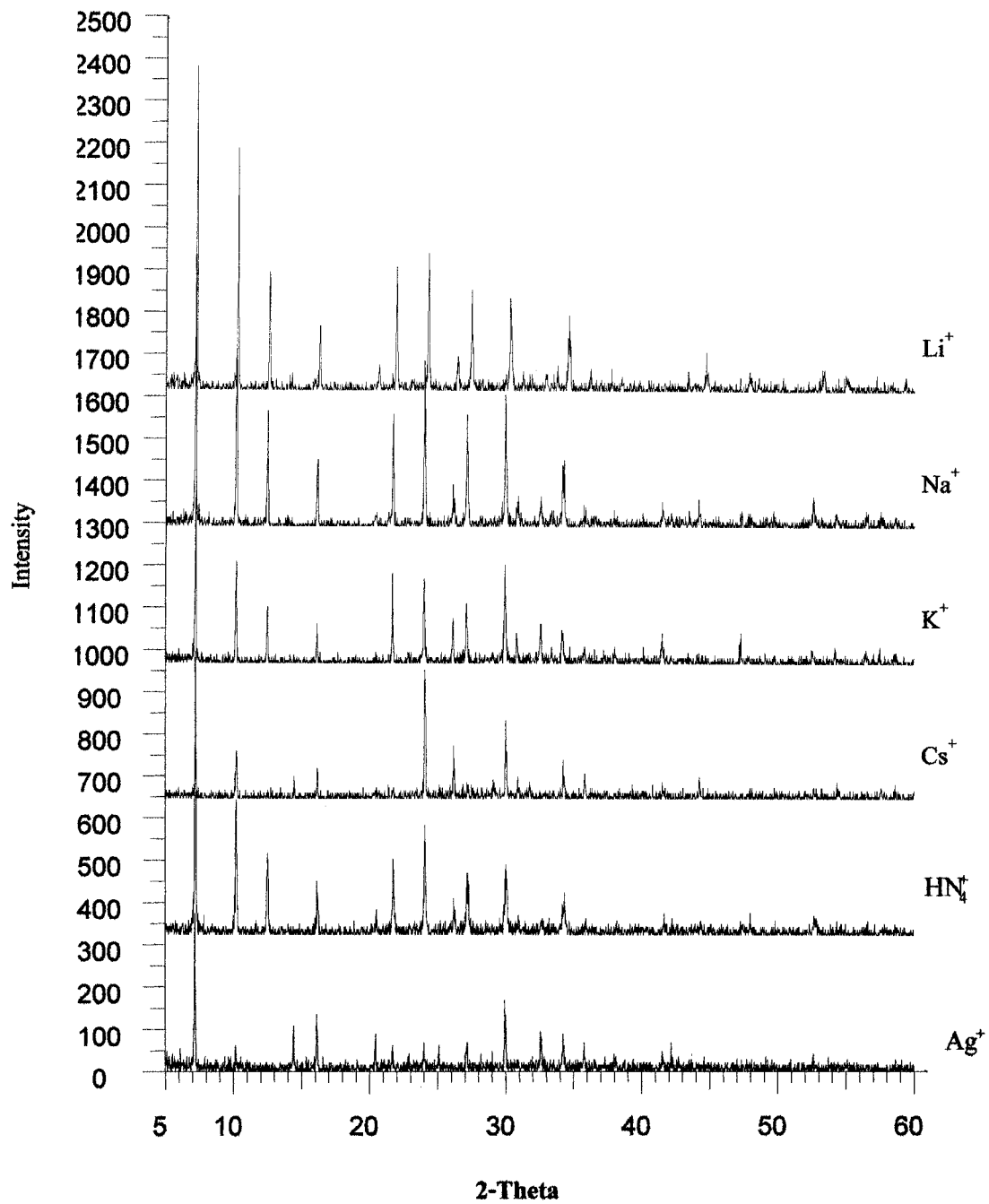
รูปที่ 18 XRD patterns ของสารสังเคราะห์เมือองค์ประกอบโดย โมลของสารตั้งต้น $SiO_2 : Al_2 O_3$ เท่ากับ 2:1.5 และอัตราส่วนโดยโมลของ $H_2 O:Na_2O$ ต่าง ๆ กัน และ reflux ปฏิกริยานาน 1 ชั่วโมงที่ $100^\circ C$



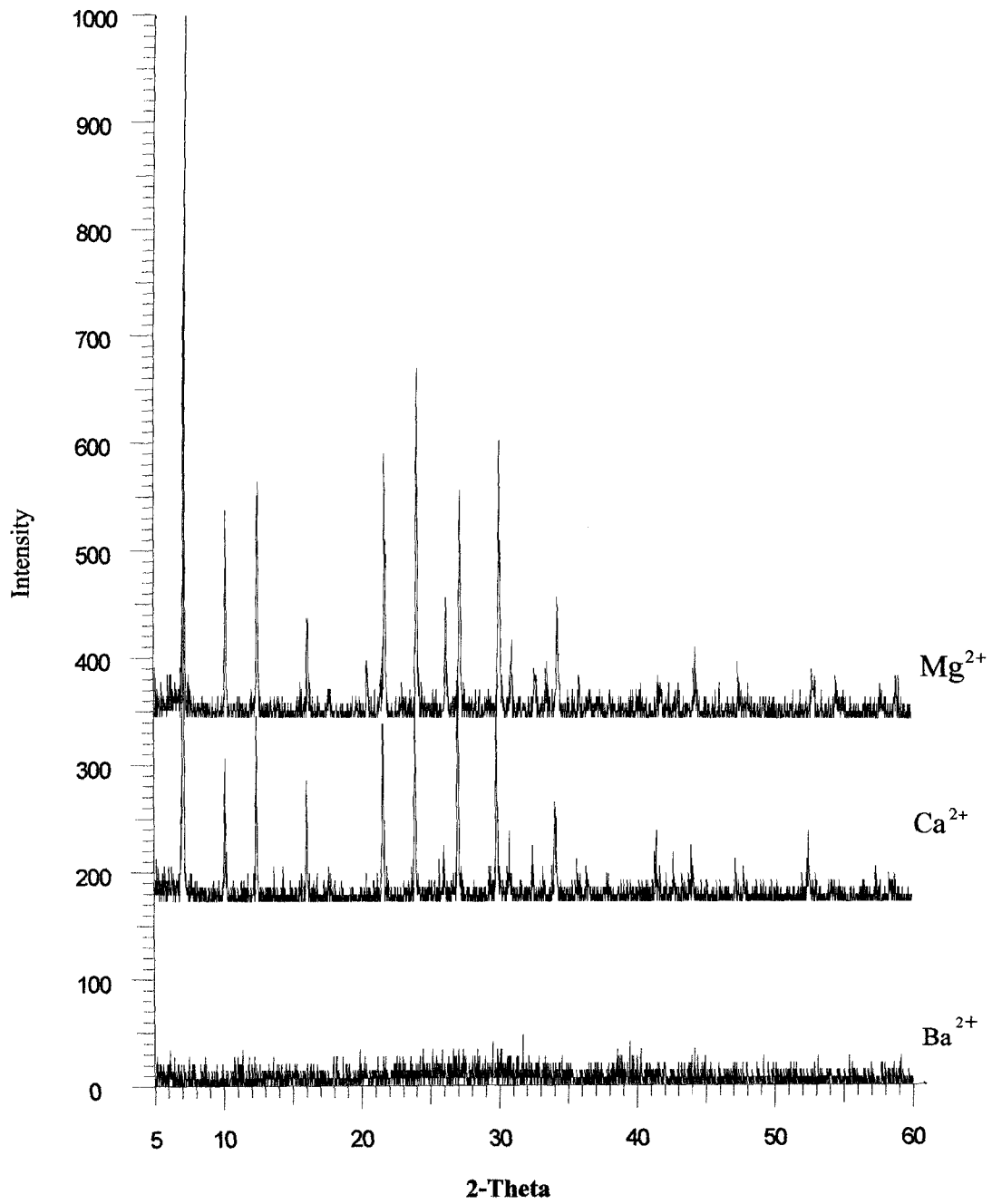
รูปที่ 19 XRD patterns ของสารสังเคราะห์เมือองค์ประกอบโดย โมลของสารตั้งต้น $\text{SiO}_2:\text{Al}_2\text{O}_3$ เท่ากับ 2:1 และอัตราส่วนโดย โมลของ $\text{H}_2\text{O}:\text{Na}_2\text{O}$ ต่าง ๆ กัน และ reflux ปฏิกริยานาน 1 ชั่วโมงที่ 100°C



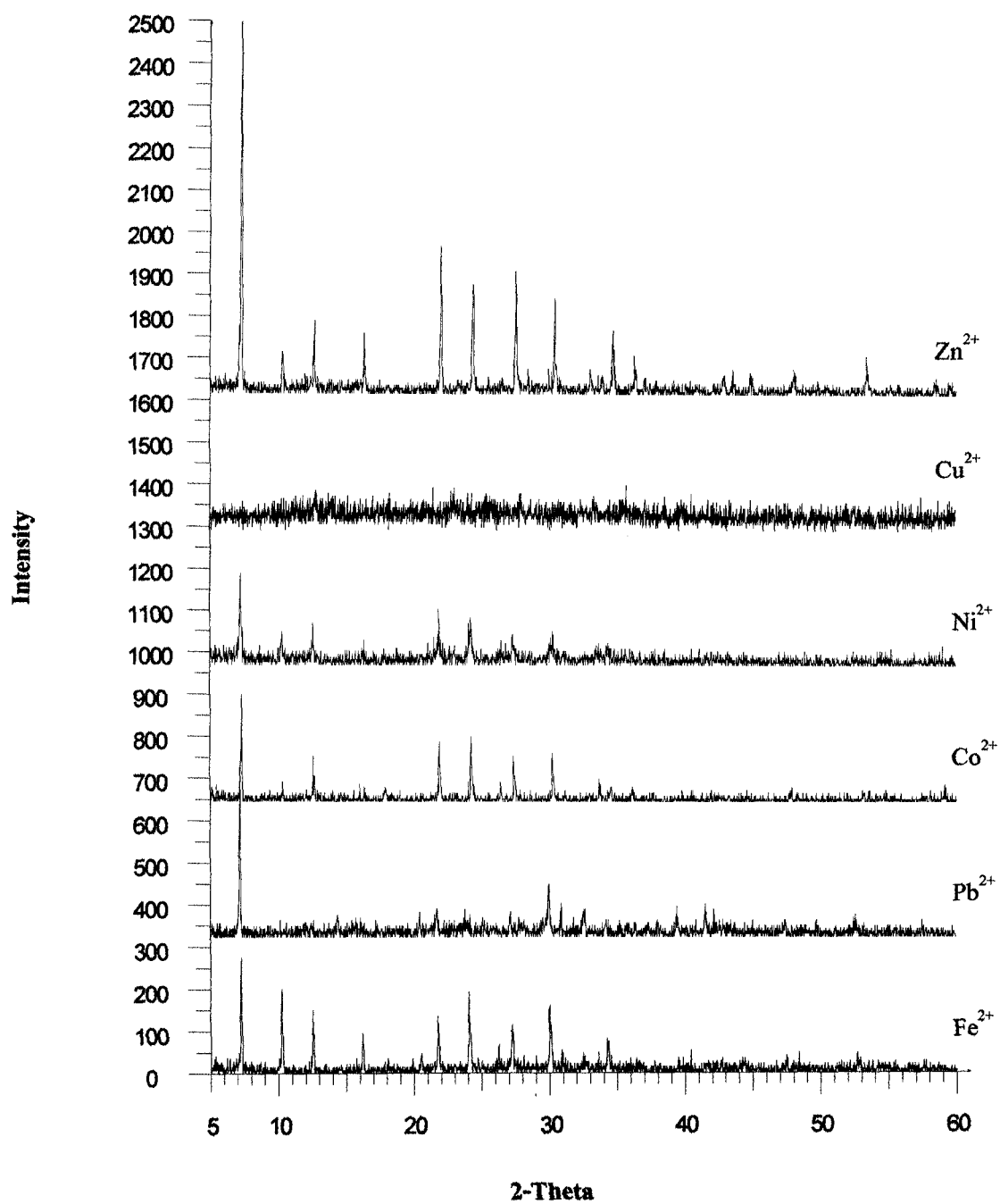
รูปที่ 20 XRD patterns ของสารสังเคราะห์ที่เม็องค์ประกอบโดยโมลของสารตั้งต้น SiO₂:Al₂O₃ เท่ากับ 3:1 และอัตราส่วนโดยโมลของ H₂O:Na₂O ต่าง ๆ กัน และ reflux ปฏิกริยานาน 1 ชั่วโมงที่ 100°C



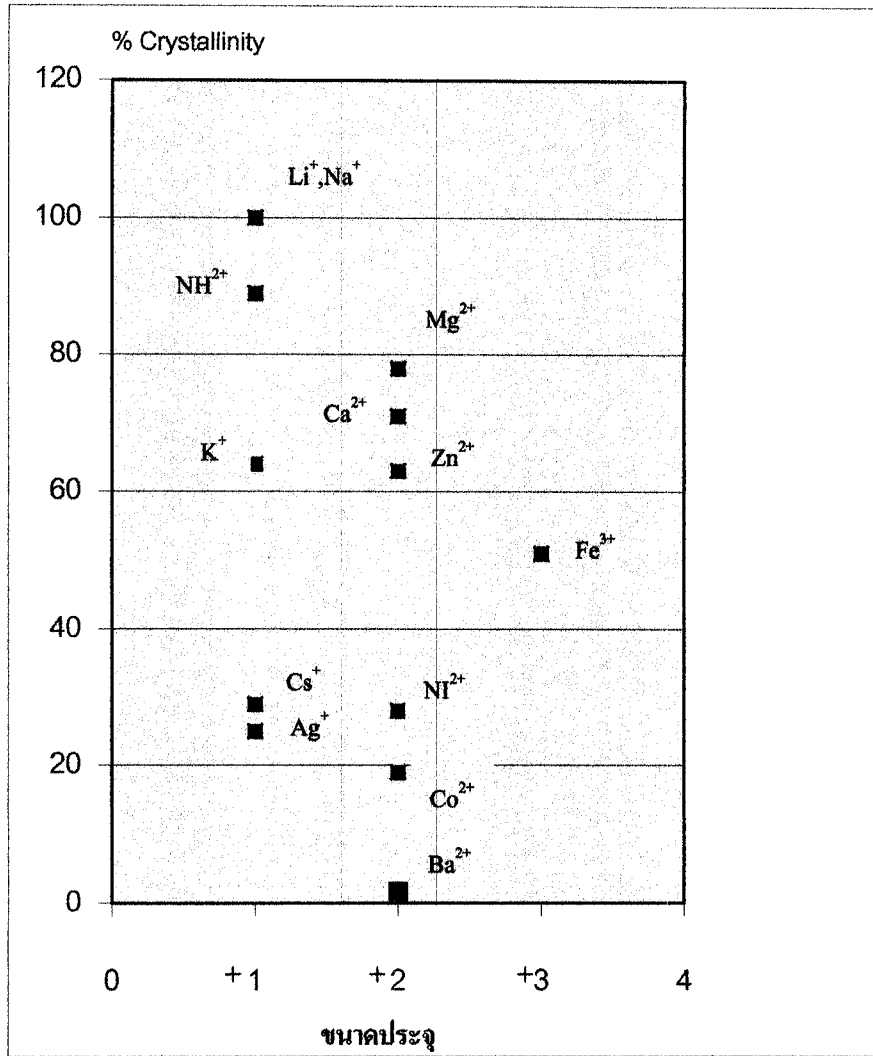
รูปที่ 21 XRD patterns ของซีโอไลท์โซเดียมแอมเมื่อมีแคทไอออนประจุ +1 ชนิดต่าง ๆ บรรจุอยู่



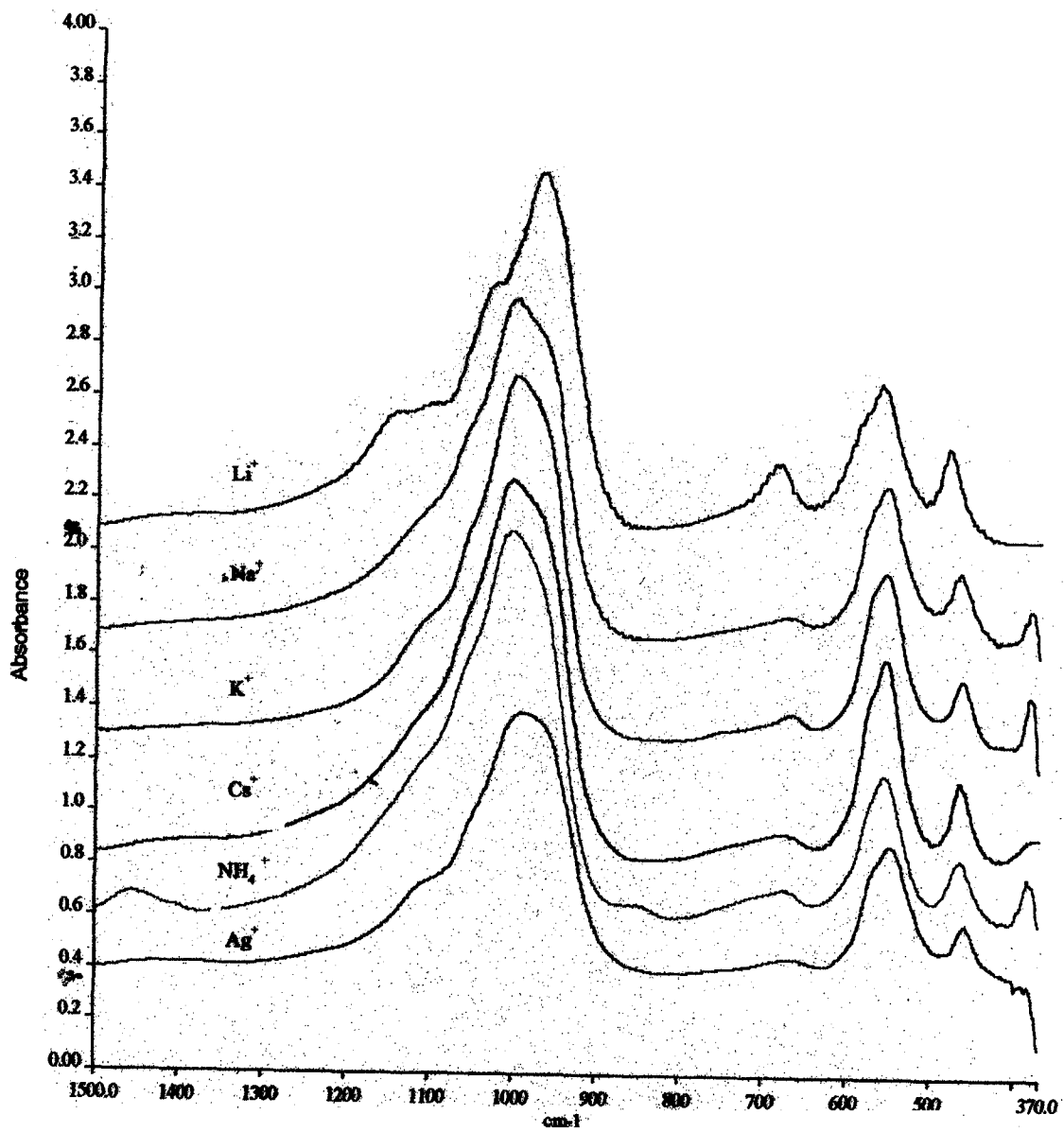
รูปที่ 22 XRD patterns ของซีโอไซด์ที่โซเดียมเอเมื่อมีแคทไอออน Mg^{2+} Ca^{2+} Ba^{2+} บรรจุอยู่



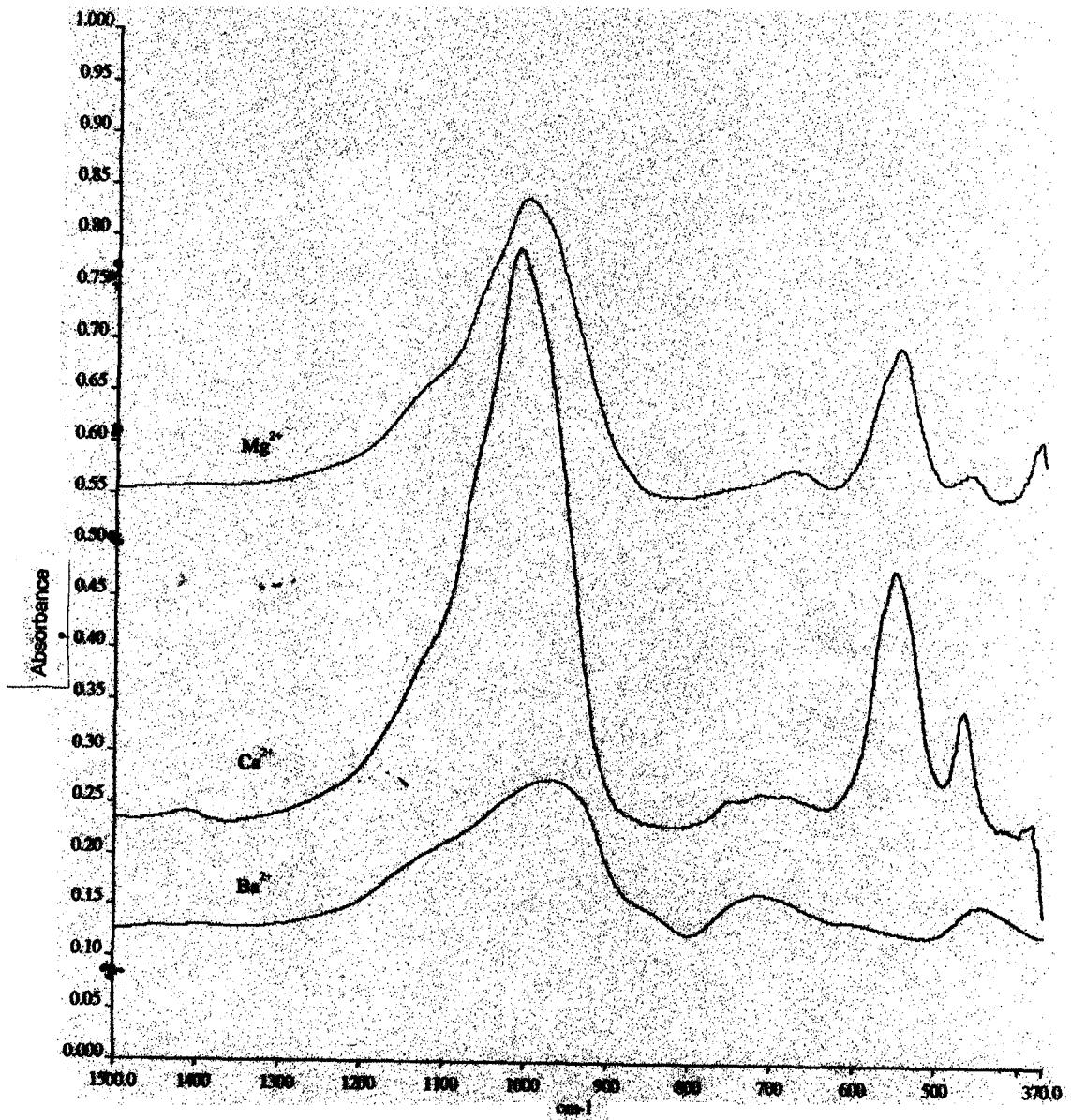
รูปที่ 23 XRD patterns ของซีโอไลต์โซเคียมเอเมื่อมีแคทไอออนของโลหะหนักบรรจุอยู่



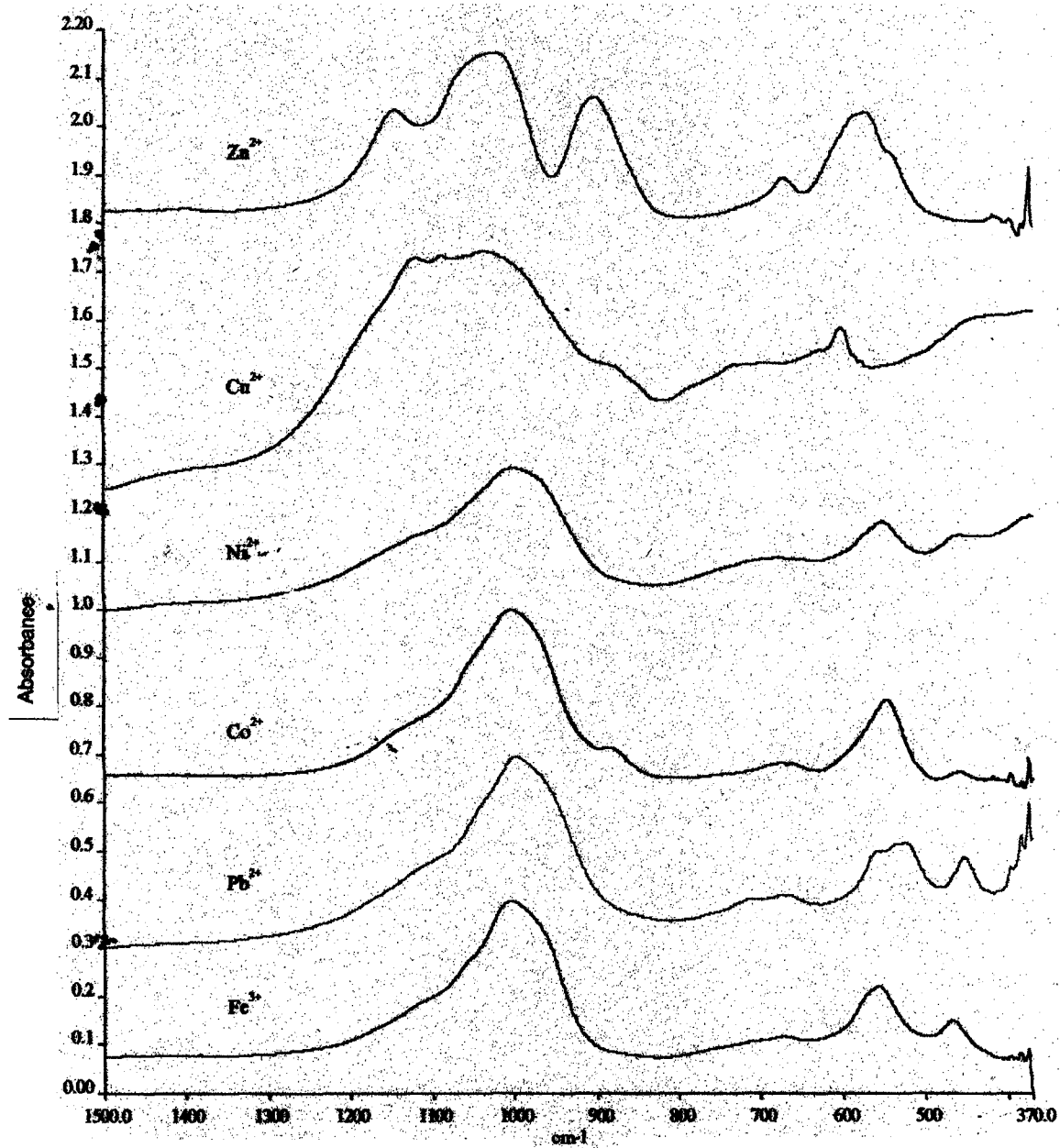
รูปที่ 24 เปอร์เซ็นต์ของผลึกซีโอไลต์เอซีขึ้นอยู่กับแคทไอออนที่บรรจุ



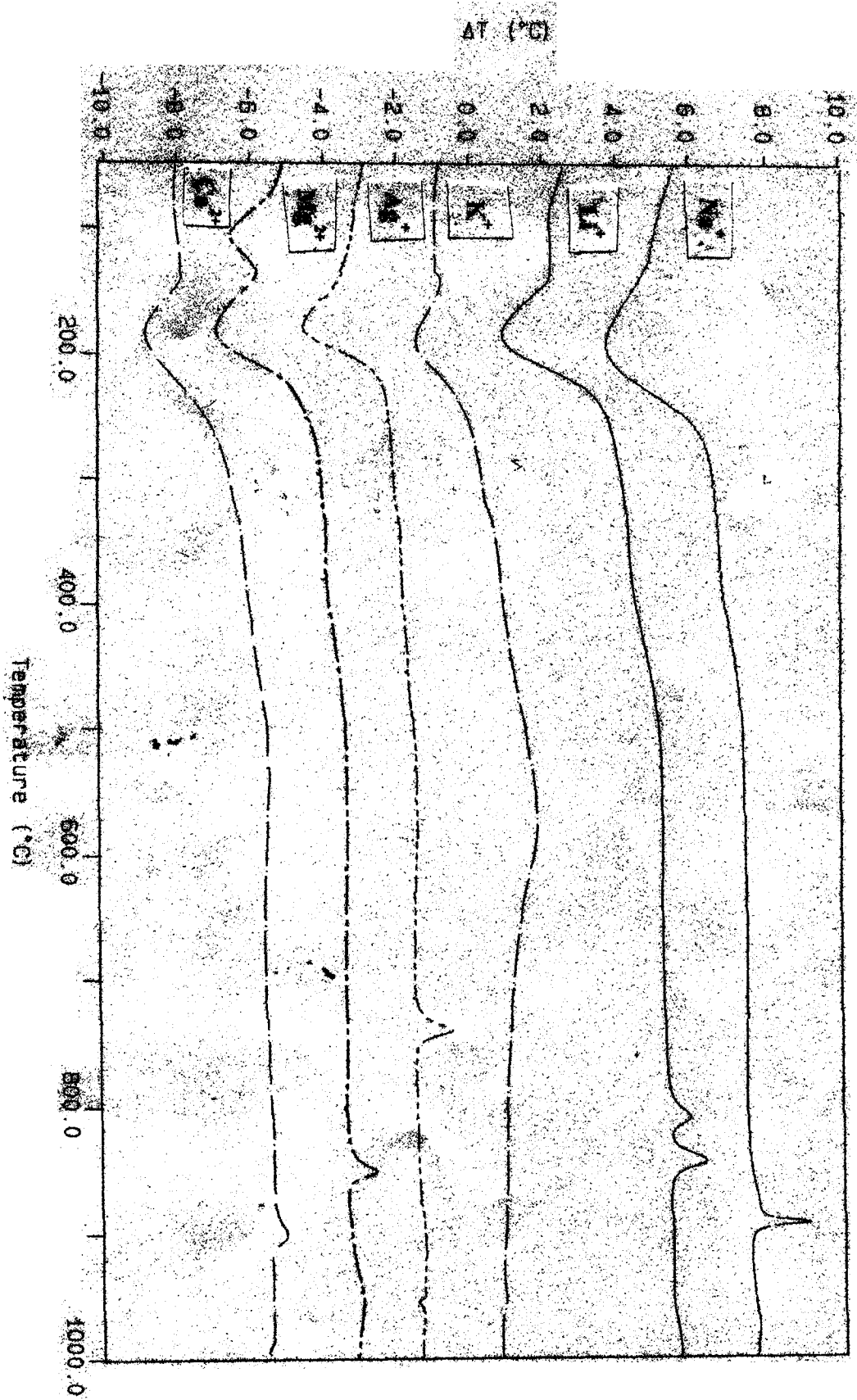
รูปที่ 25 IR สเปกตรัมของซีโอไลต์เอทีมีแคทไอออน + 1 ชนิดต่าง ๆ บรรจุ



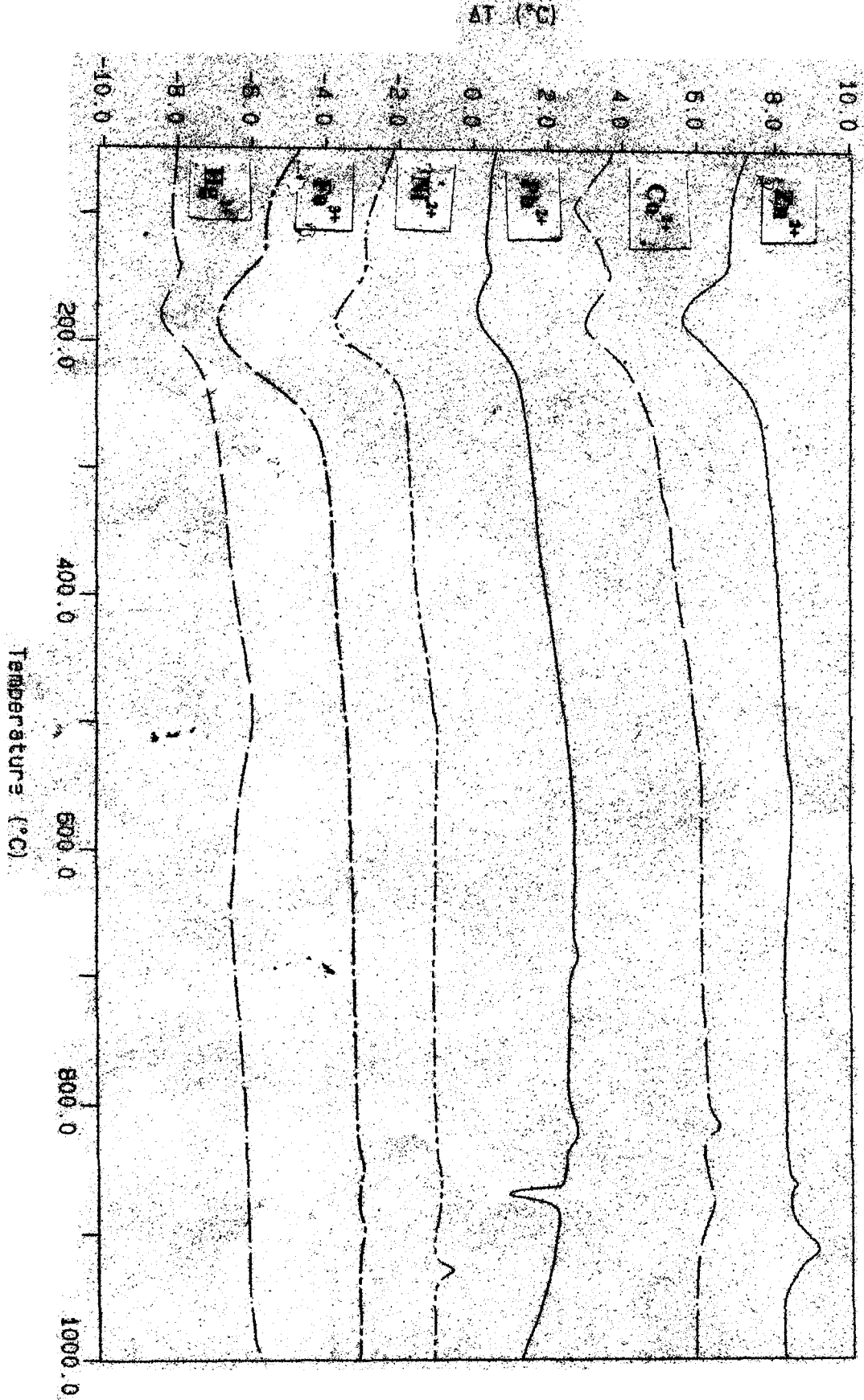
รูปที่ 26 IR สเปกตรัมของซีโอไลต์เอที่มีแคทไอออน Mg^{2+} Ca^{2+} และ Ba^{2+}



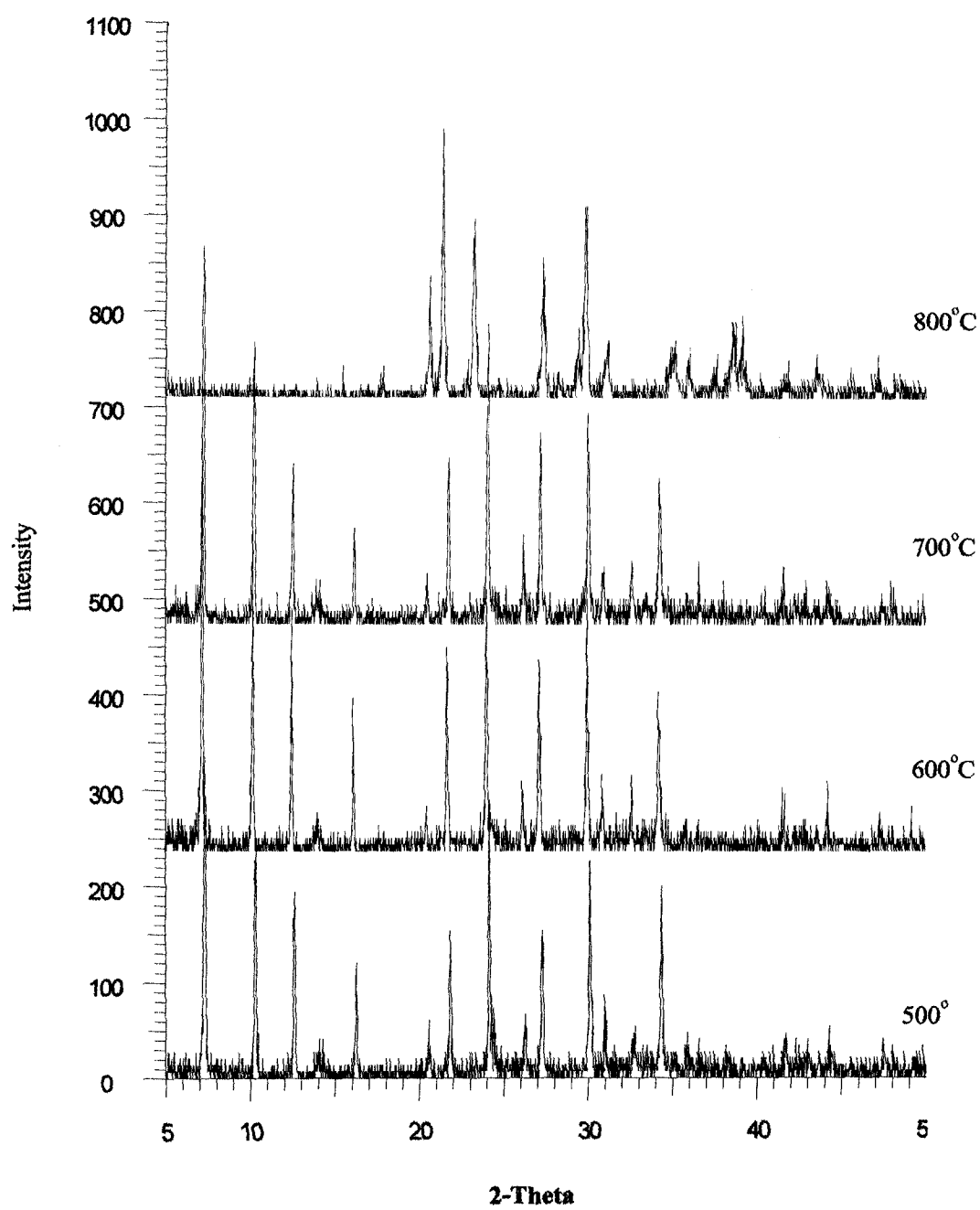
รูปที่ 27 IR สเปกตรัมของซีไอไลท์ที่บรรจุแคทไอออน ของโลหะทรานซิชัน



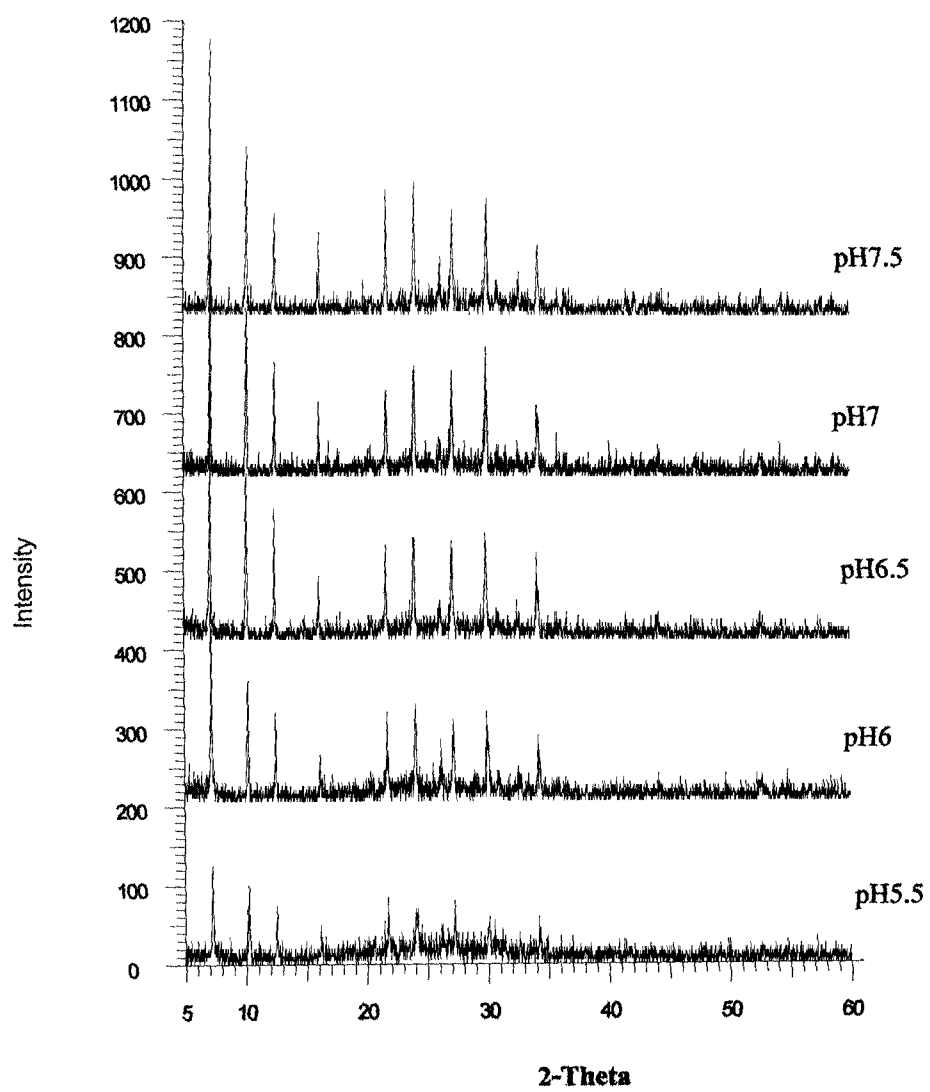
รูปที่ 28 DTA curve ของซีโพลิเอทเธนที่มีอัตรา +1 และ +2 ชนิดต่างๆ



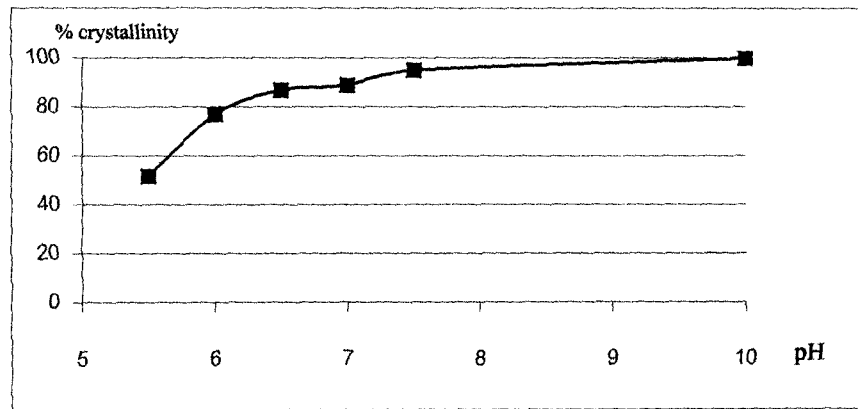
รูปที่ 29 DTA curve ของซีไอโลหะเมื่อมีอุณหภูมิของโลหะทรานซิชัน



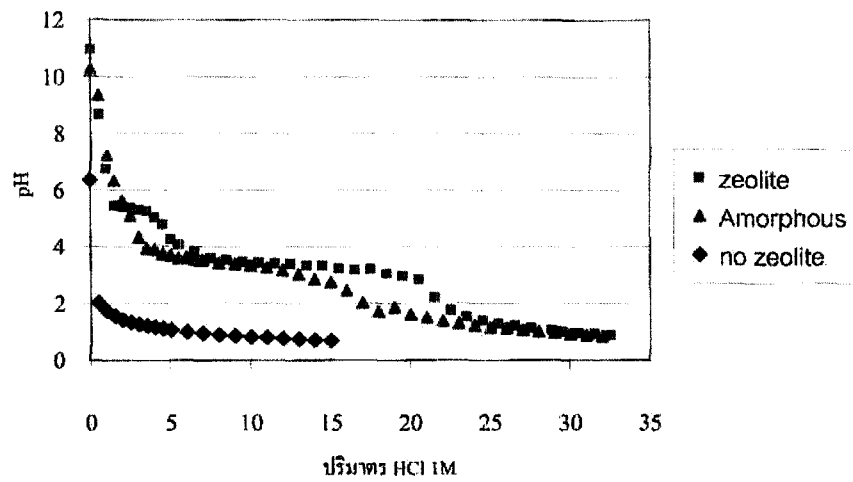
รูปที่ 30 XRD ของซีโอไลท์โซเดียมเอเมื่อ calcination ที่อุณหภูมิต่าง ๆ



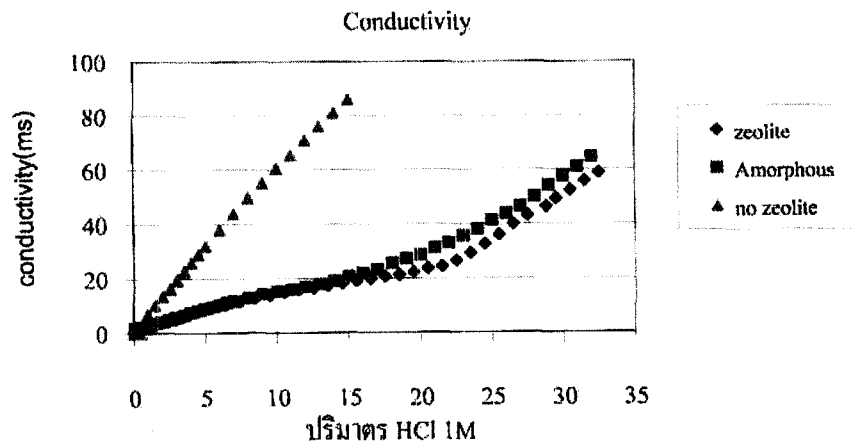
รูปที่ 31 XRD ของซีโอไลท์โซเดียมเอเมื่อ calcination ที่ pH ต่าง ๆ



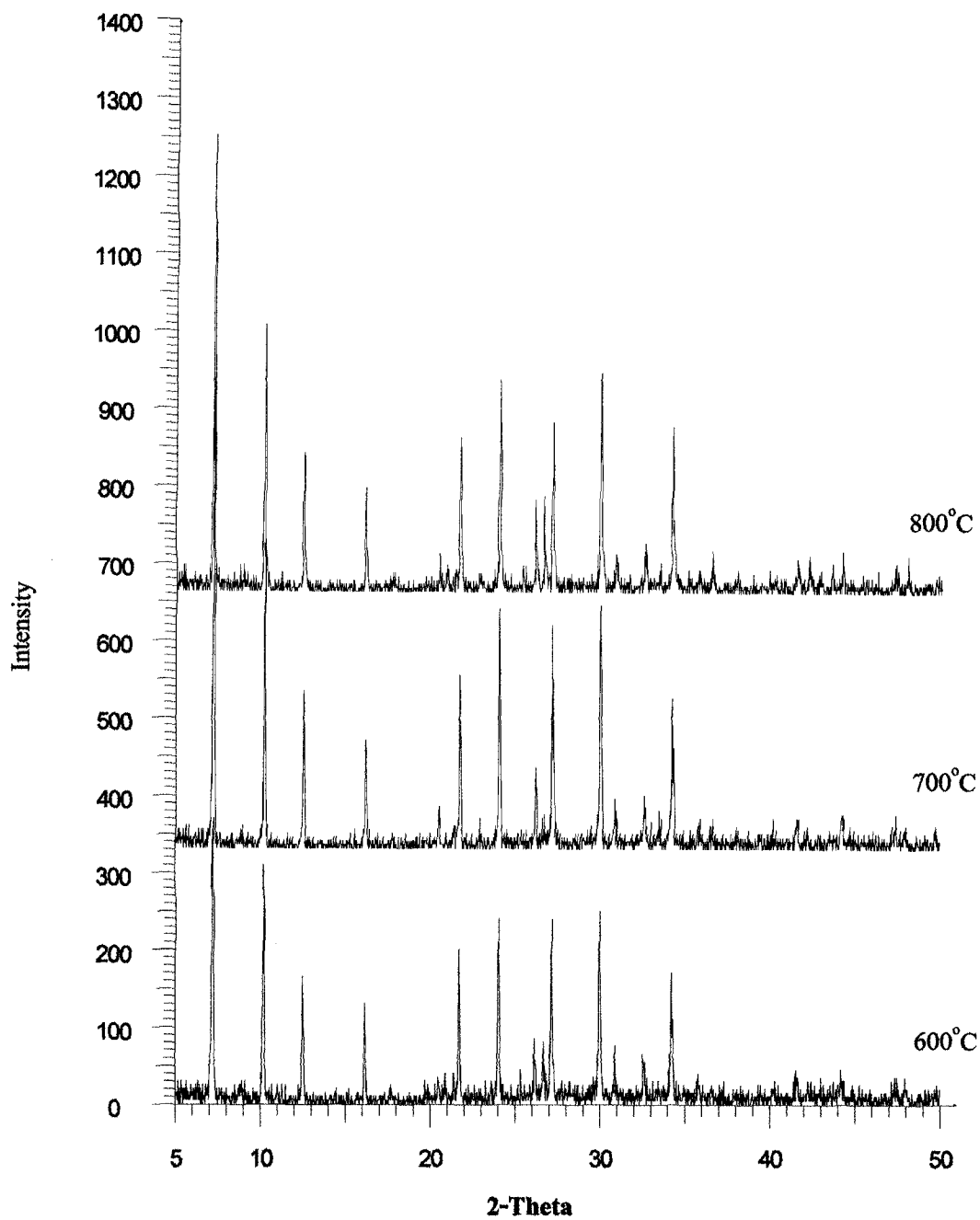
รูปที่ 32 เปอร์เซ็นต์ของผลึกซีโอไลท์โซลิมอนเอที่ pH ต่าง ๆ



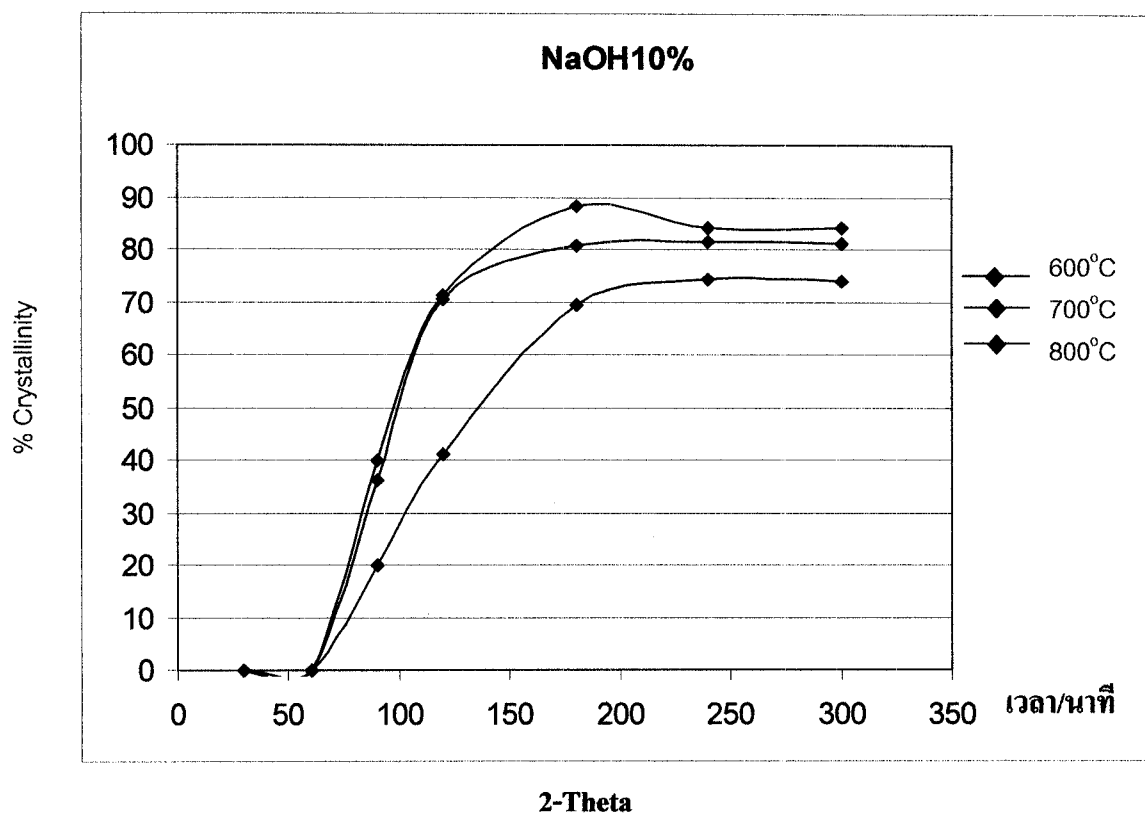
รูปที่ 33 pH ของสารละลาย สัมพันธ์กับปริมาตร HCl 1.0M ที่เติมลงในสารละลาย ที่มีซีโอไลต์โซเดียมเอและอสัณฐานของโซเดียมอลูมิเนียมซิลิเกต



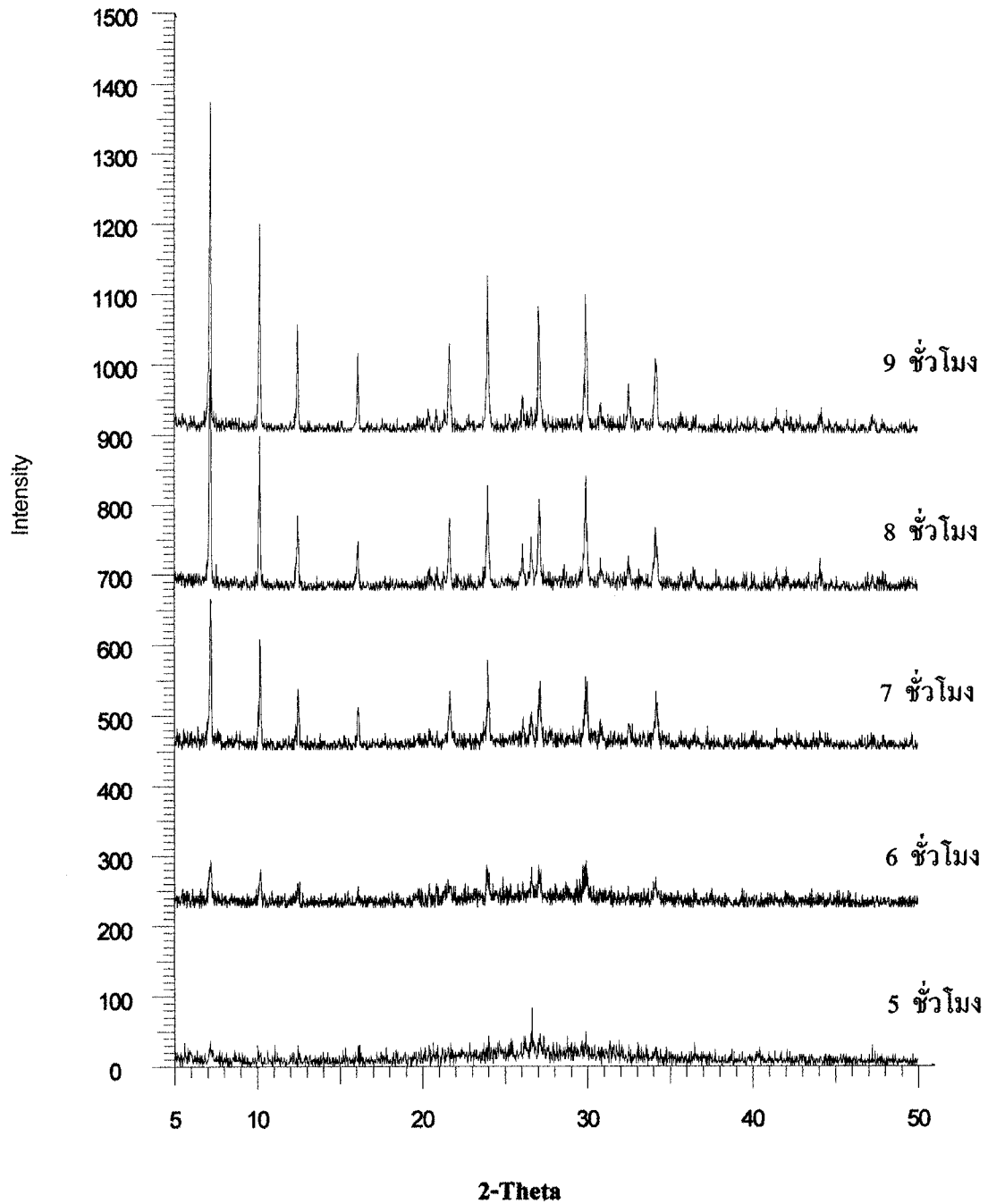
รูปที่ 34 การนำไฟฟ้าของสารละลาย เมื่อเติม HCl 1.0M ลงในสารละลายที่มีซีโอไลต์ โซเดียมเอและอสัณฐานของโซเดียมอลูมิเนียมซิลิเกต



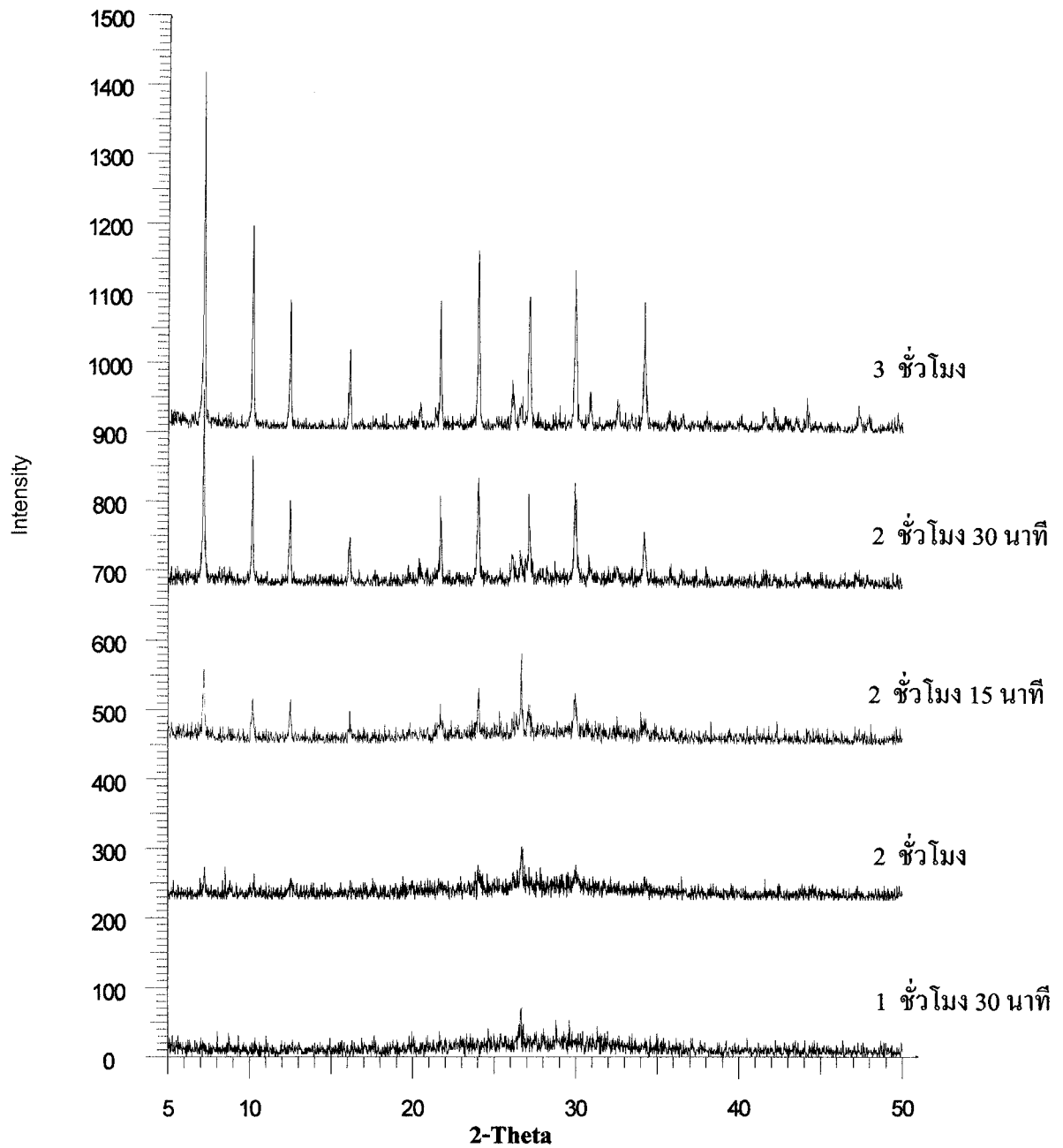
รูปที่ 35 XRD patterns ของสารสังเคราะห์โดยสังเคราะห์จากดินขาวนราธิวาส
เมื่อ calcined ที่ 600°C 700°C และ 800°C ความเข้มข้น NaOH 10%(w/v)
และ reflux ปฏิกริยาที่ 100°C นาน 3 ชั่วโมง



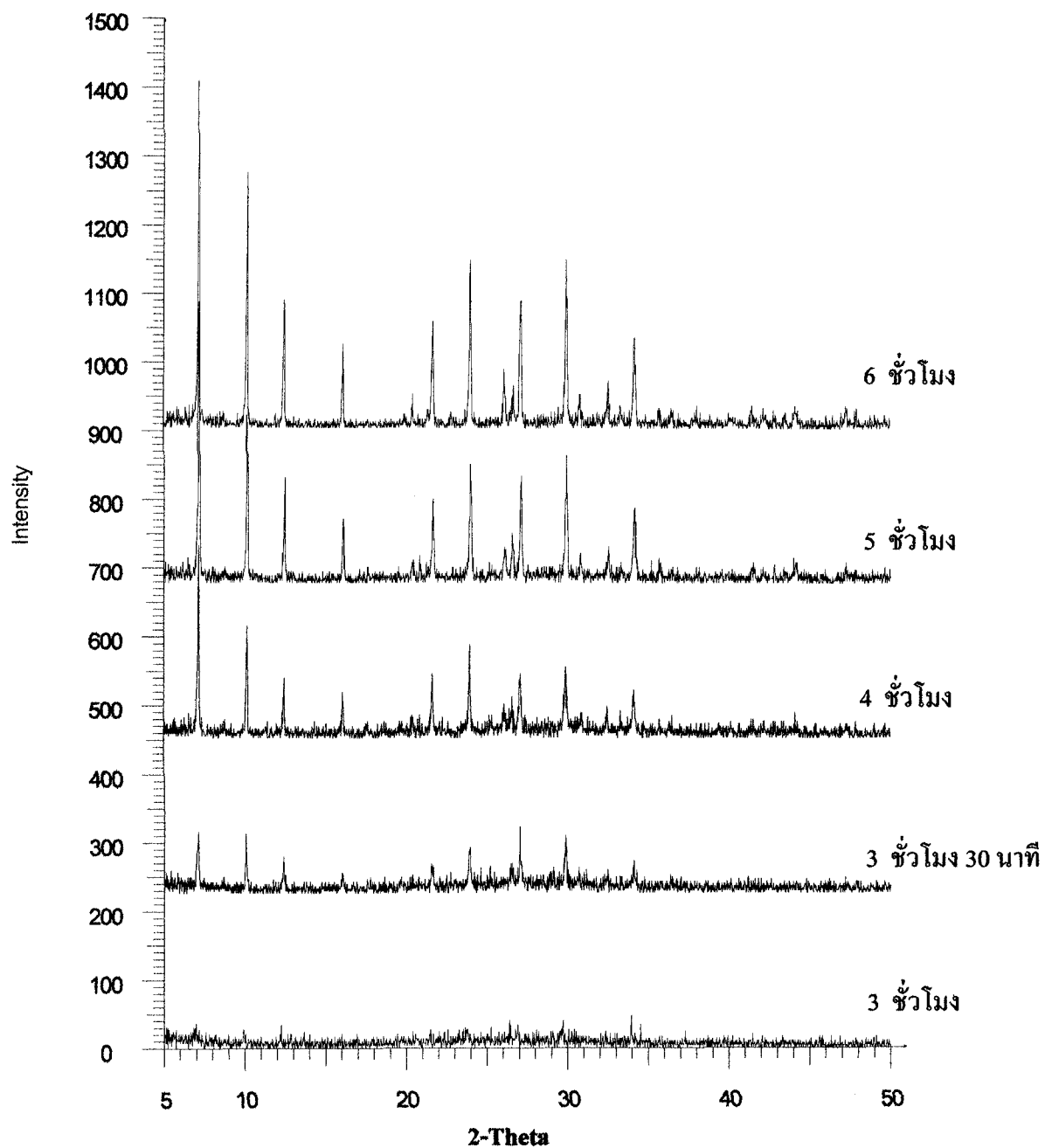
รูปที่ 36 เปรียบเทียบเปอร์เซ็นต์การเกิดผลึกซีโอไลต์เอ โดยสังเคราะห์จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined ที่ 600°C 700°C และ 800°C ที่ความเข้มข้น NaOH 10% (w/v) เมื่อ reflux ปฏิกริยาที่ 100°C ในช่วงเวลาต่าง ๆ



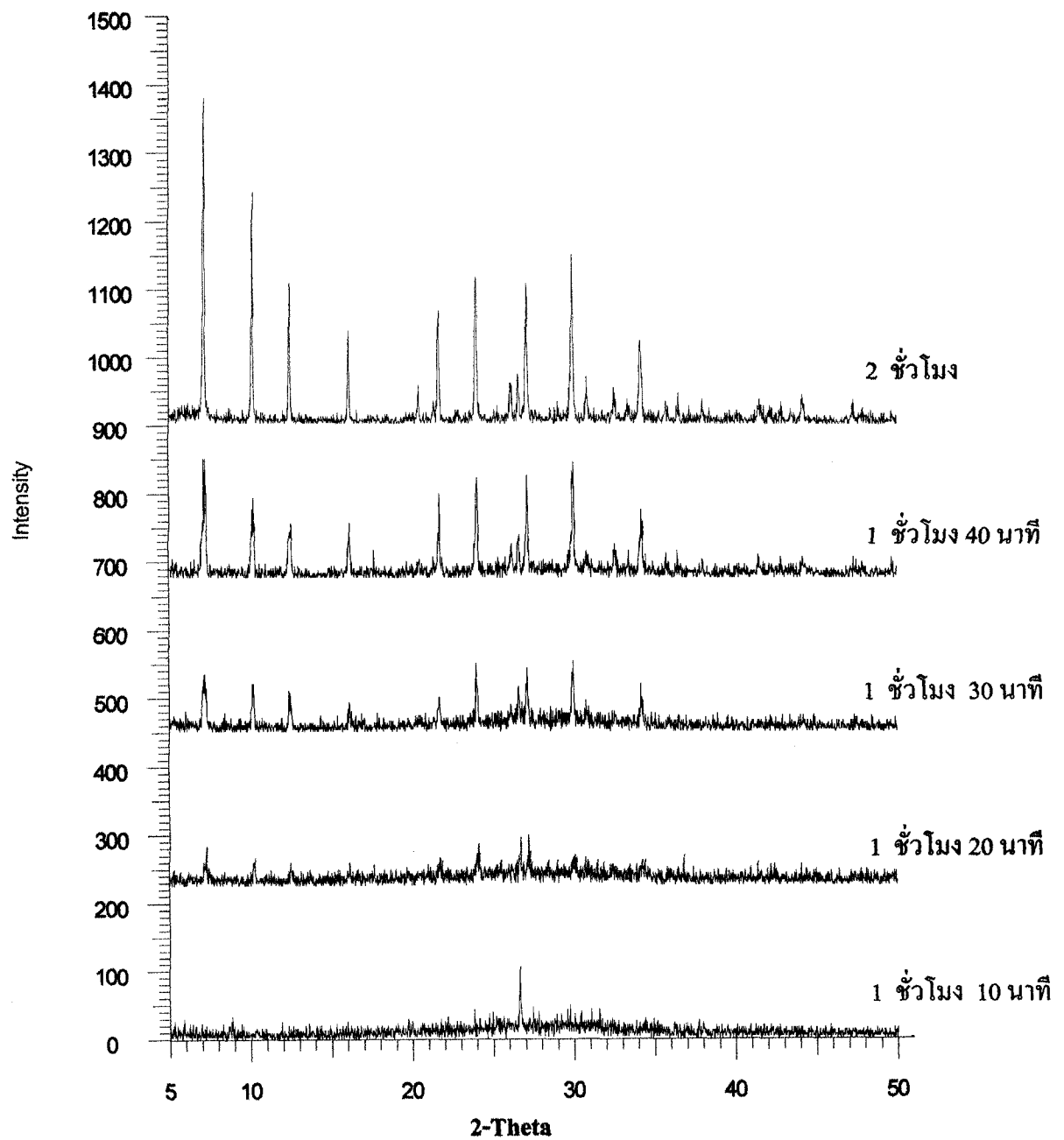
รูปที่ 37 XRD patterns ของซีโอไลท์โซเดียมเอ โดยสังเคราะห์จากดินขาวนราข้าวส เมื่อ calcined ที่ 700°C ความเข้มข้น NaOH 10% (w/v) เมื่อ reflux ปฏิกริยาที่ 70°C ในช่วงเวลาต่าง ๆ กัน



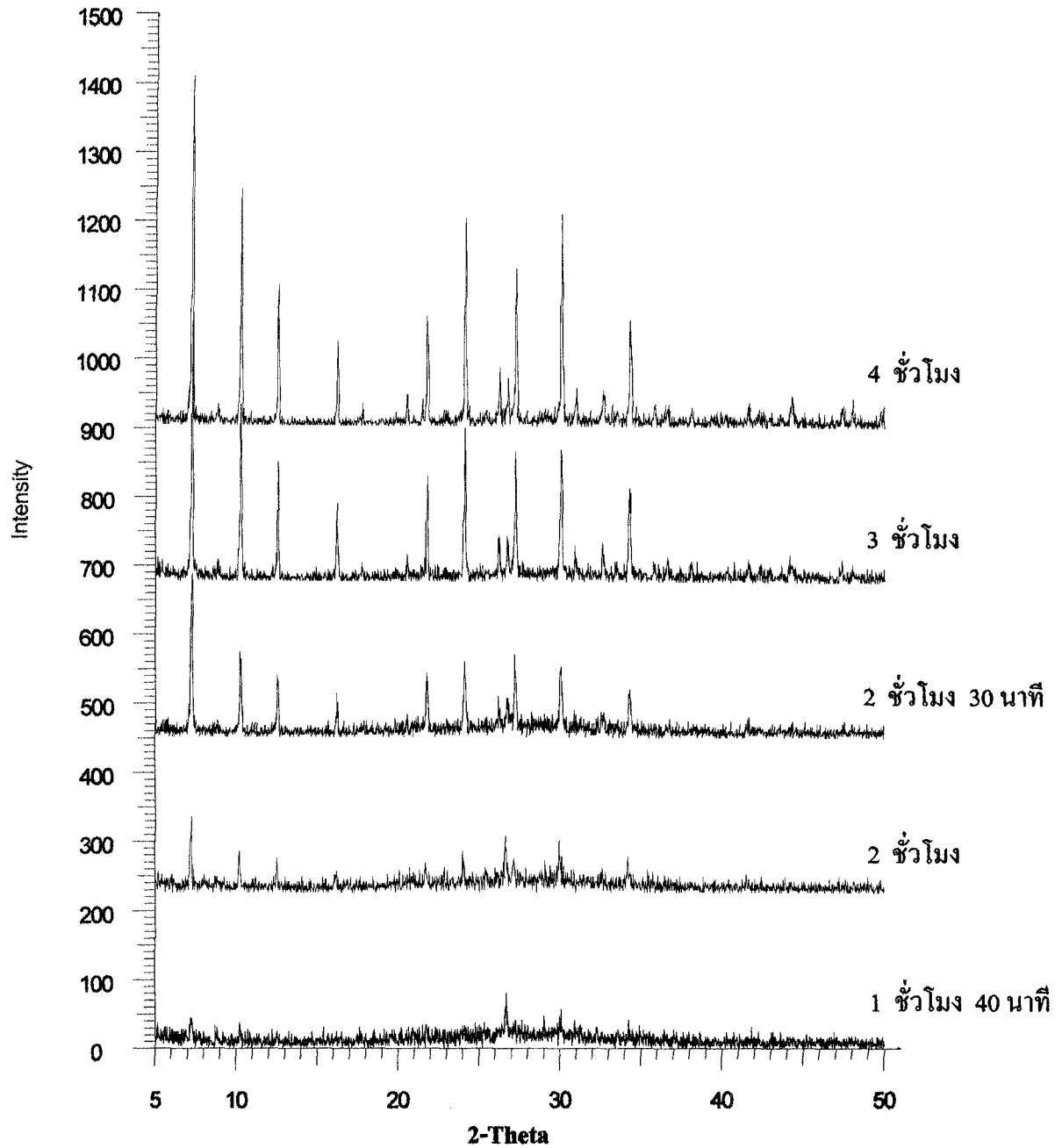
รูปที่ 38 XRD patterns ของซีโอไลท์โซเดียมเอ โดยสังเคราะห์จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined ที่ 700°C ความเข้มข้น NaOH 20% (w/v) เมื่อ reflux ปฏิกริยาที่ 70°C ในช่วงเวลาต่าง ๆ กัน



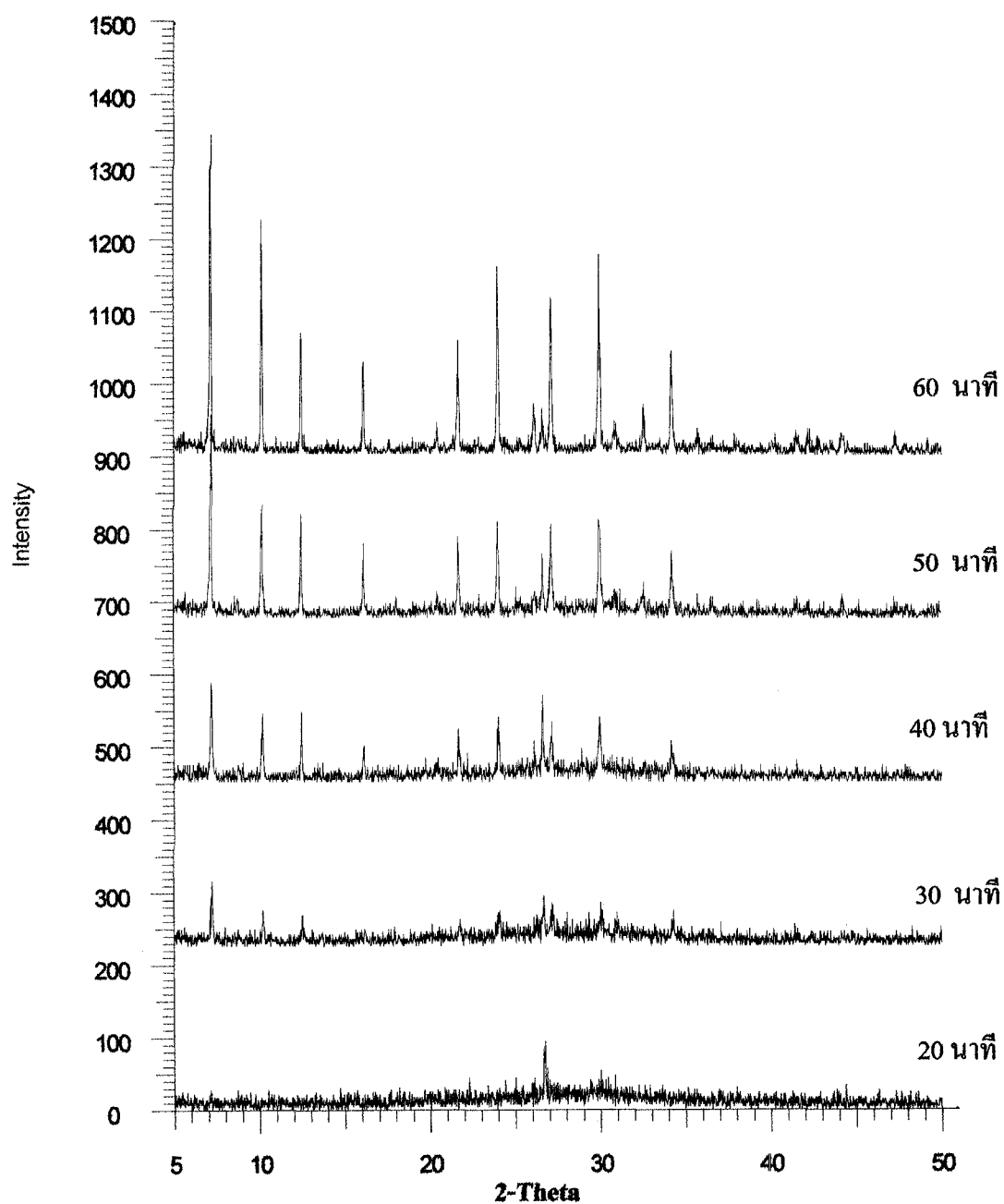
รูปที่ 39 XRD patterns ของซีโอไลท์โซเดียมเอ โดยสังเคราะห์จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined ที่ 700°C ความเข้มข้น NaOH 10% (w/v) เมื่อ reflux ปฏิกริยาที่ 80°C ในช่วงเวลาต่าง ๆ กัน



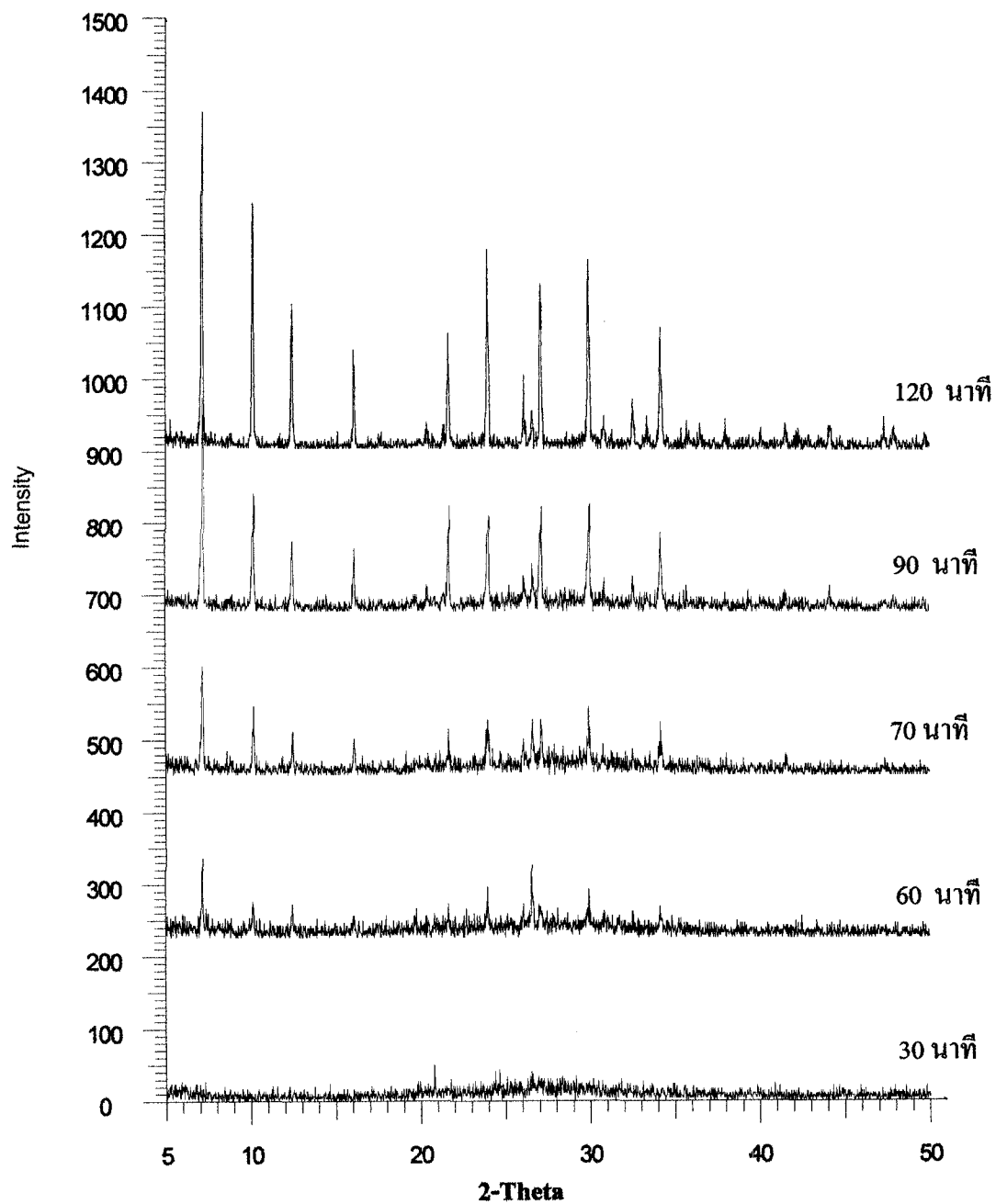
รูปที่ 40 XRD patterns ของซีโอไลท์โซเดียมเอ โดยสังเคราะห์จากดินขาวนาฬิกา
เมื่อ calcined ที่ 700°C ความเข้มข้น NaOH 20% (w/v) เมื่อ reflux ปฏิกริยาที่ 80°C
ในช่วงเวลาต่าง ๆ กัน



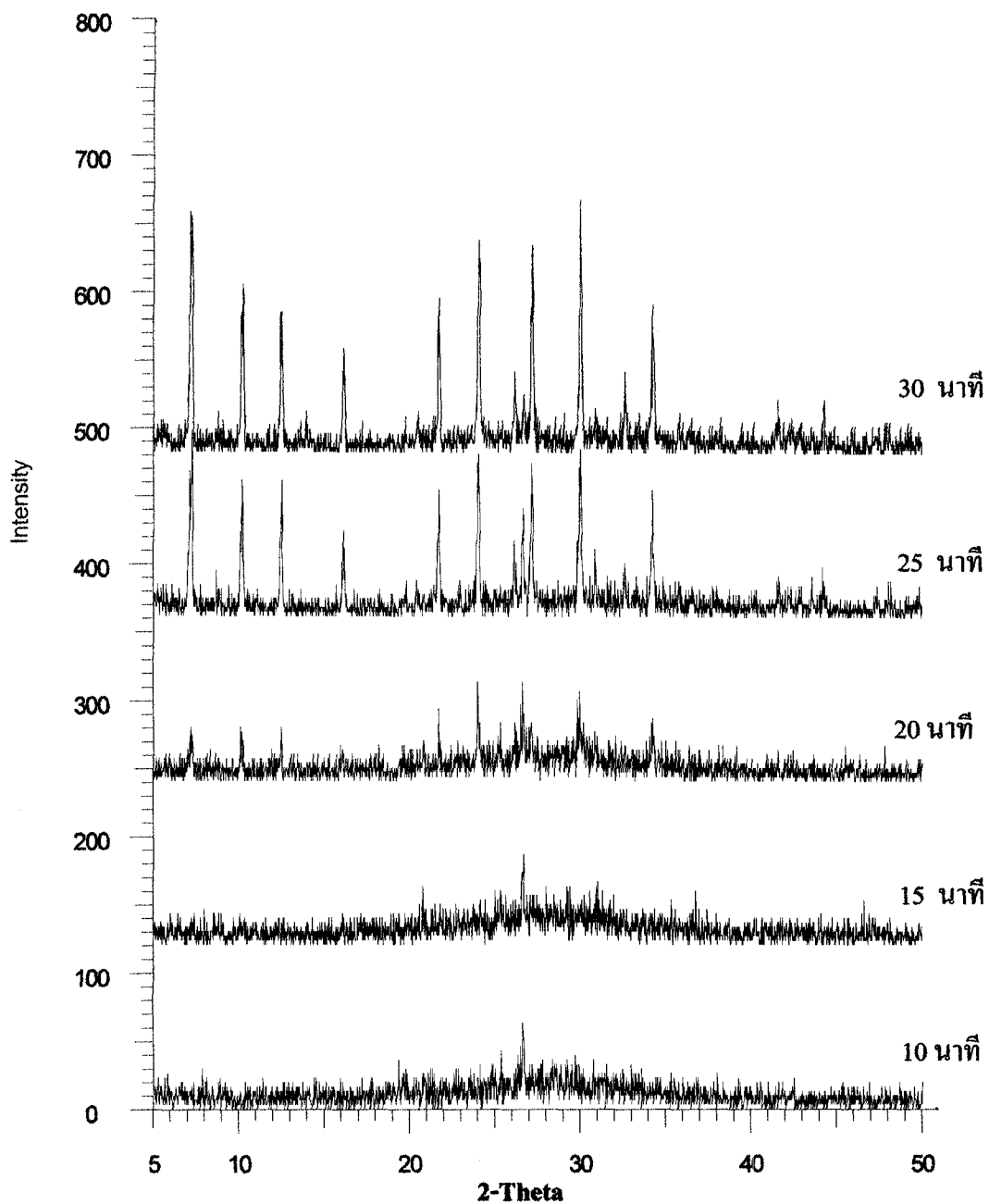
รูปที่ 41 XRD patterns ของซีโอไลท์โซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยสังเคราะห์จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined ที่ 700°C ความเข้มข้น NaOH 10% (w/v) เมื่อ reflux ปฏิกริยาที่ 90°C ในช่วงเวลาต่าง ๆ กัน



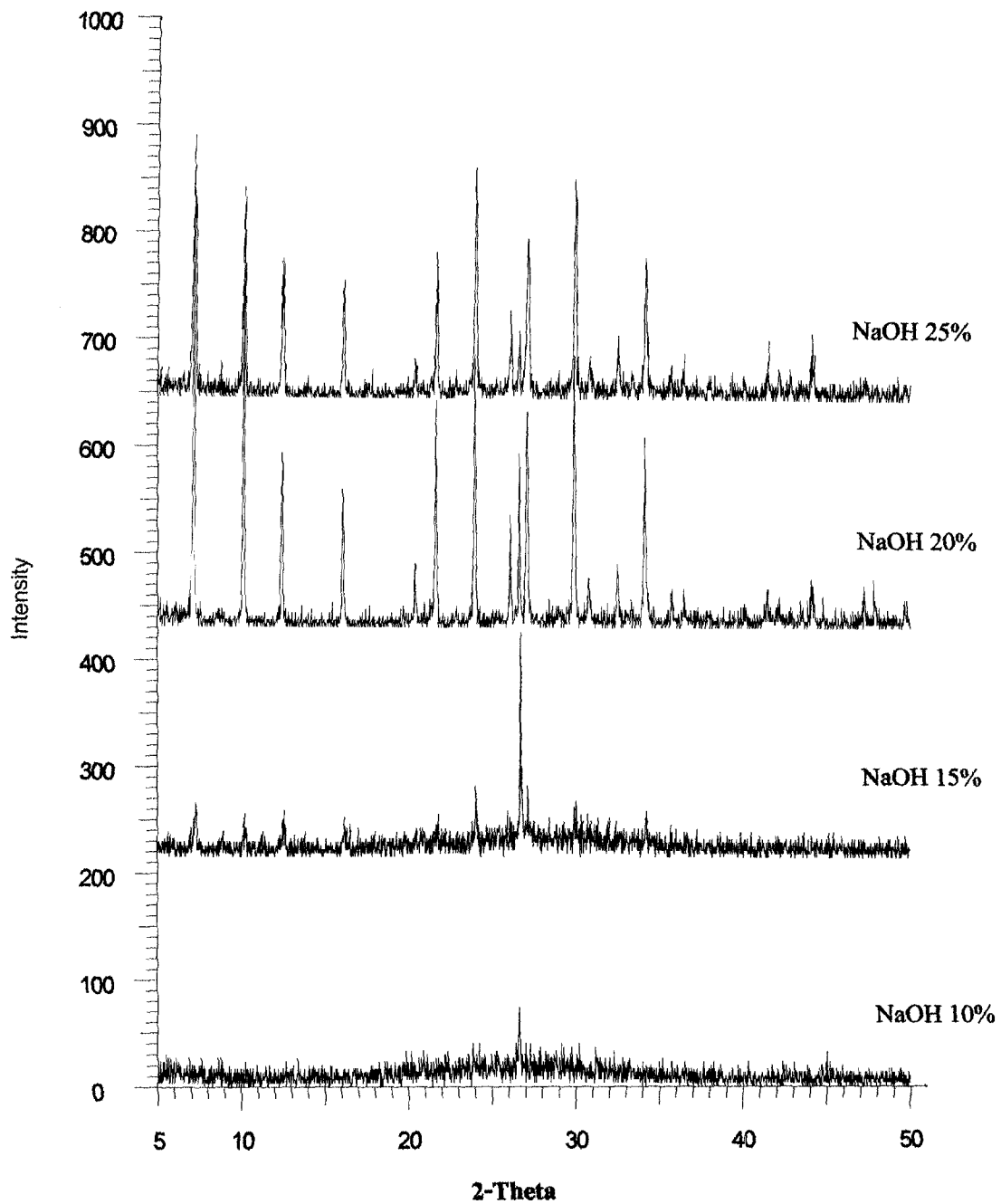
รูปที่ 42 XRD patterns ของซีโอไลท์โซเดียมเมอ โดยสังเคราะห์จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined ที่ 700°C ความเข้มข้น NaOH 20% (w/v) เมื่อ reflux ปฏิกริยาที่ 90°C ในช่วงเวลาต่าง ๆ กัน



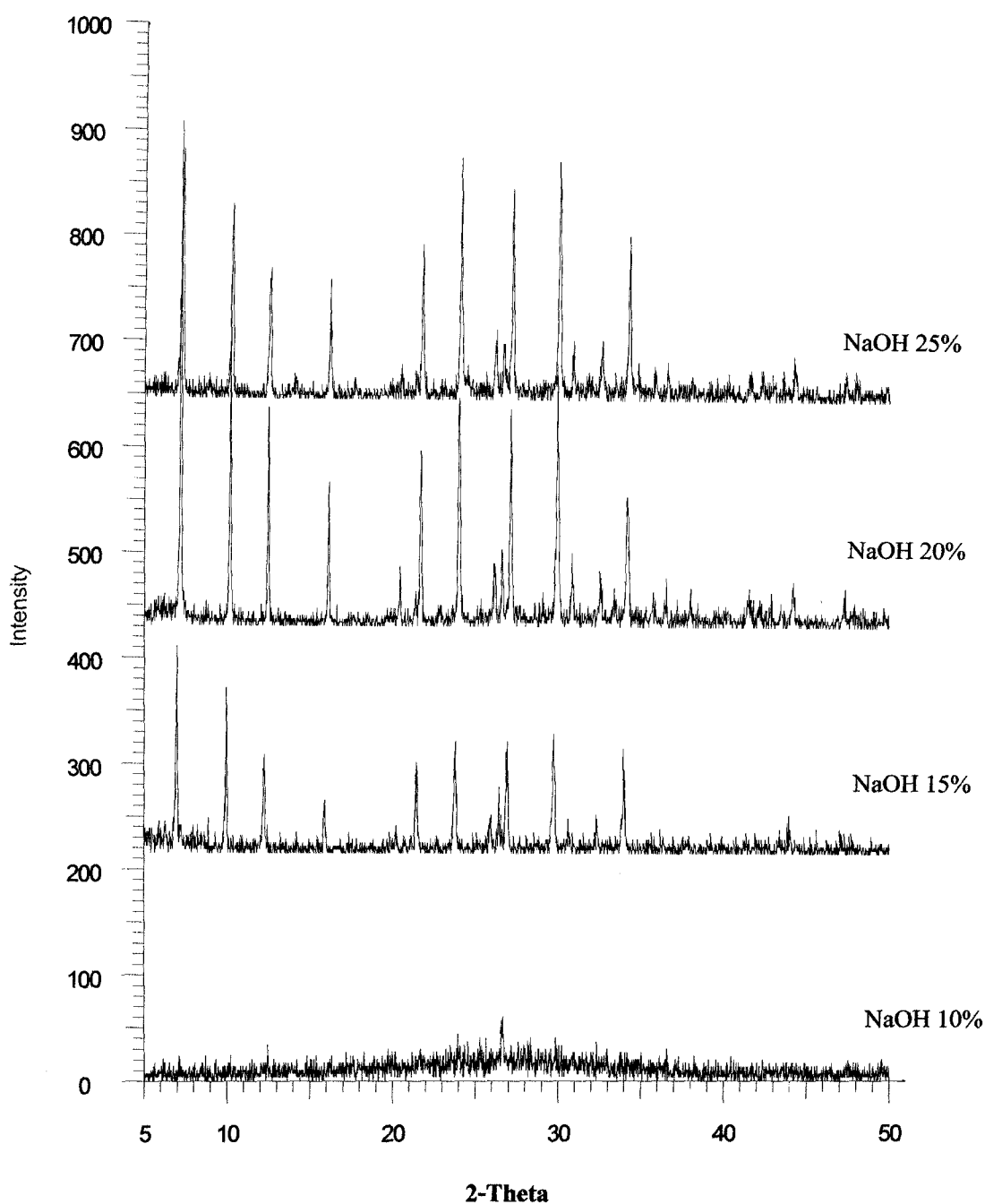
รูปที่ 43 XRD patterns ของซีโอไลท์โซเดียมเม โดยสังเคราะห์จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined ที่ 700°C ความเข้มข้น NaOH 10% (w/v) เมื่อ reflux ปฏิกริยาที่ 100°C ในช่วงเวลาต่าง ๆ กัน



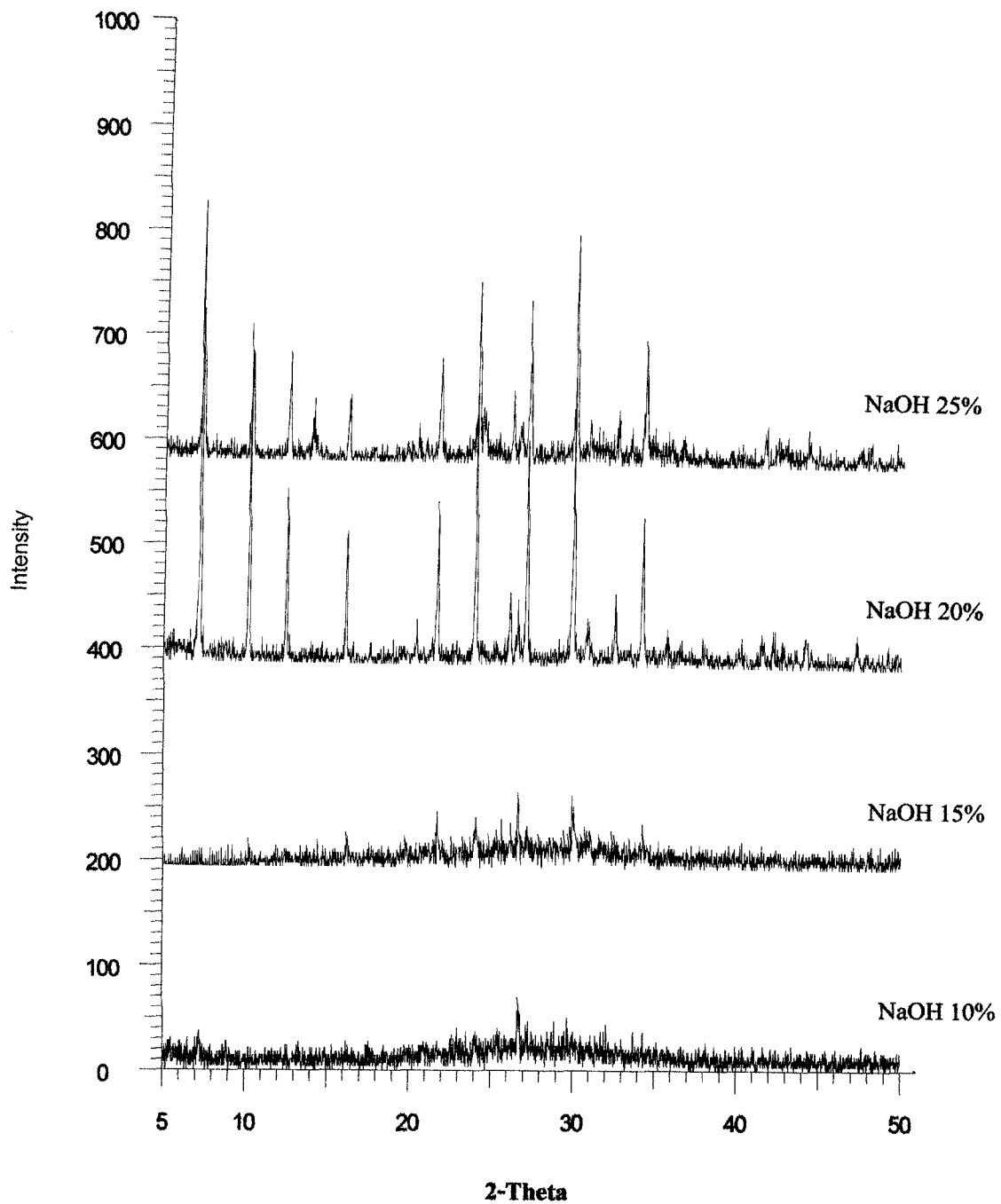
รูปที่ 44 XRD patterns ของซีโอไลท์โซเดียมเอ โดยสังเคราะห์จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined ที่ 700°C ความเข้มข้น NaOH 20% (w/v) เมื่อ reflux ปฏิกริยาที่ 100°C ในช่วงเวลาต่าง ๆ กัน



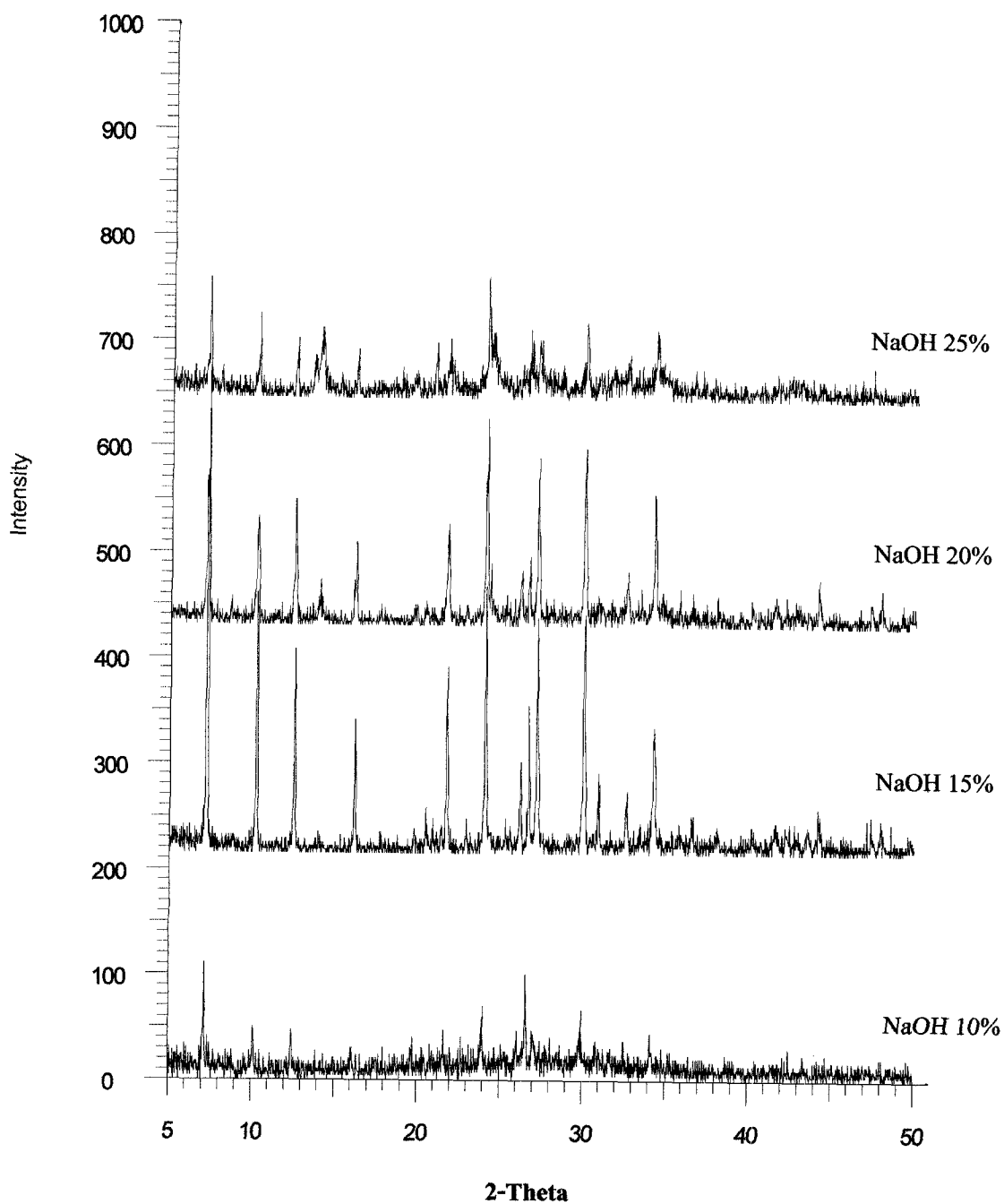
รูปที่ 45 XRD patterns ของสารสังเคราะห์ที่ได้จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined ที่ 700°C และ reflux ปฏิกริยาที่ 70°C เมื่อต่างเข้มข้น NaOH 10% 15% 20% และ 25% (w/v) เป็นเวลานาน 3 ชั่วโมง 30 นาที



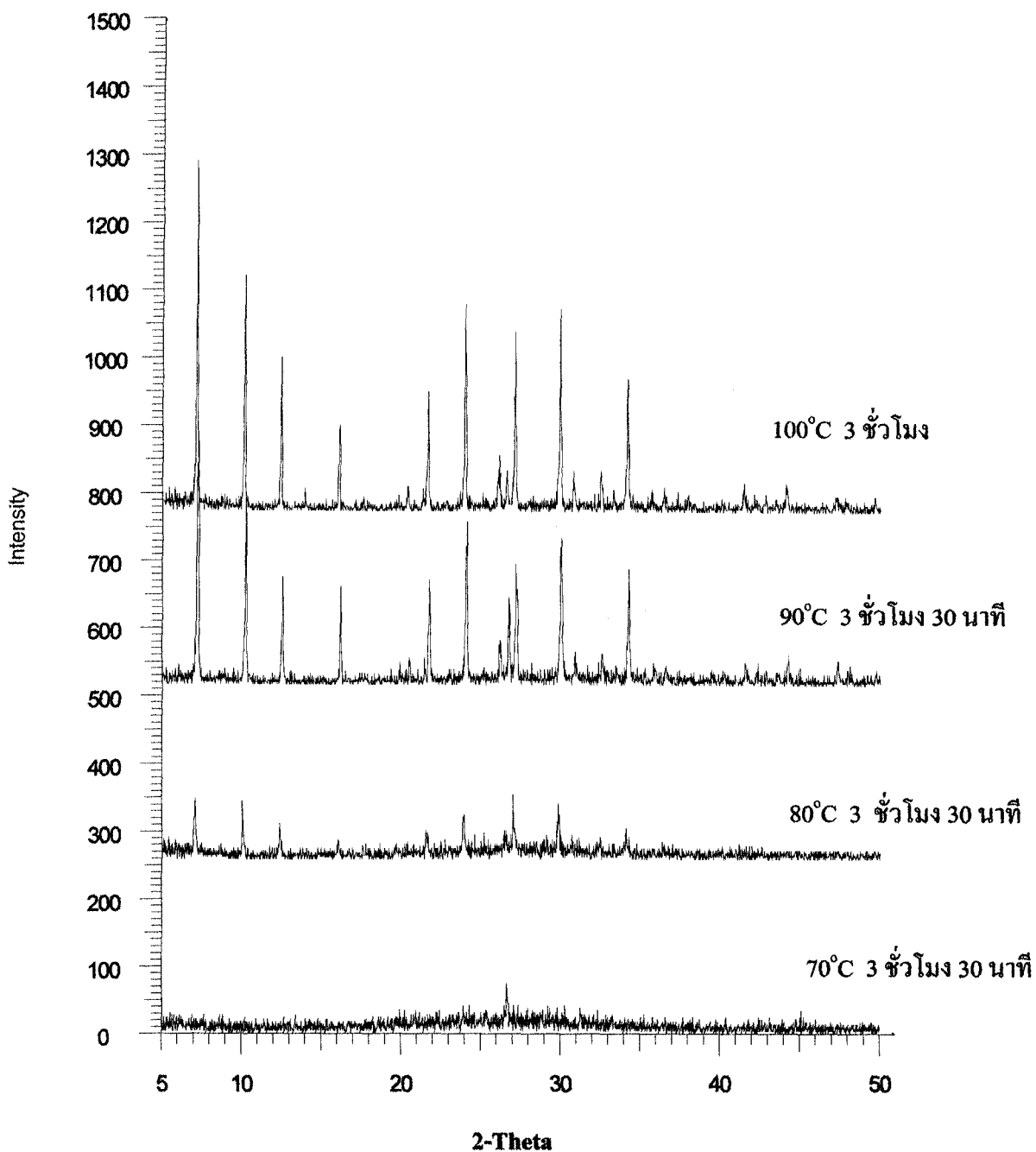
รูปที่ 46 XRD patterns ของสารสังเคราะห์ที่ได้จากคินขวานราธิวาส เมื่อ calcined ที่ 700°C และ reflux ปฏิกริยาที่ 80°C เมื่อค้างเข้มข้น NaOH 10% 15% 20% และ 25% (w/v) เป็นเวลานาน 2 ชั่วโมง



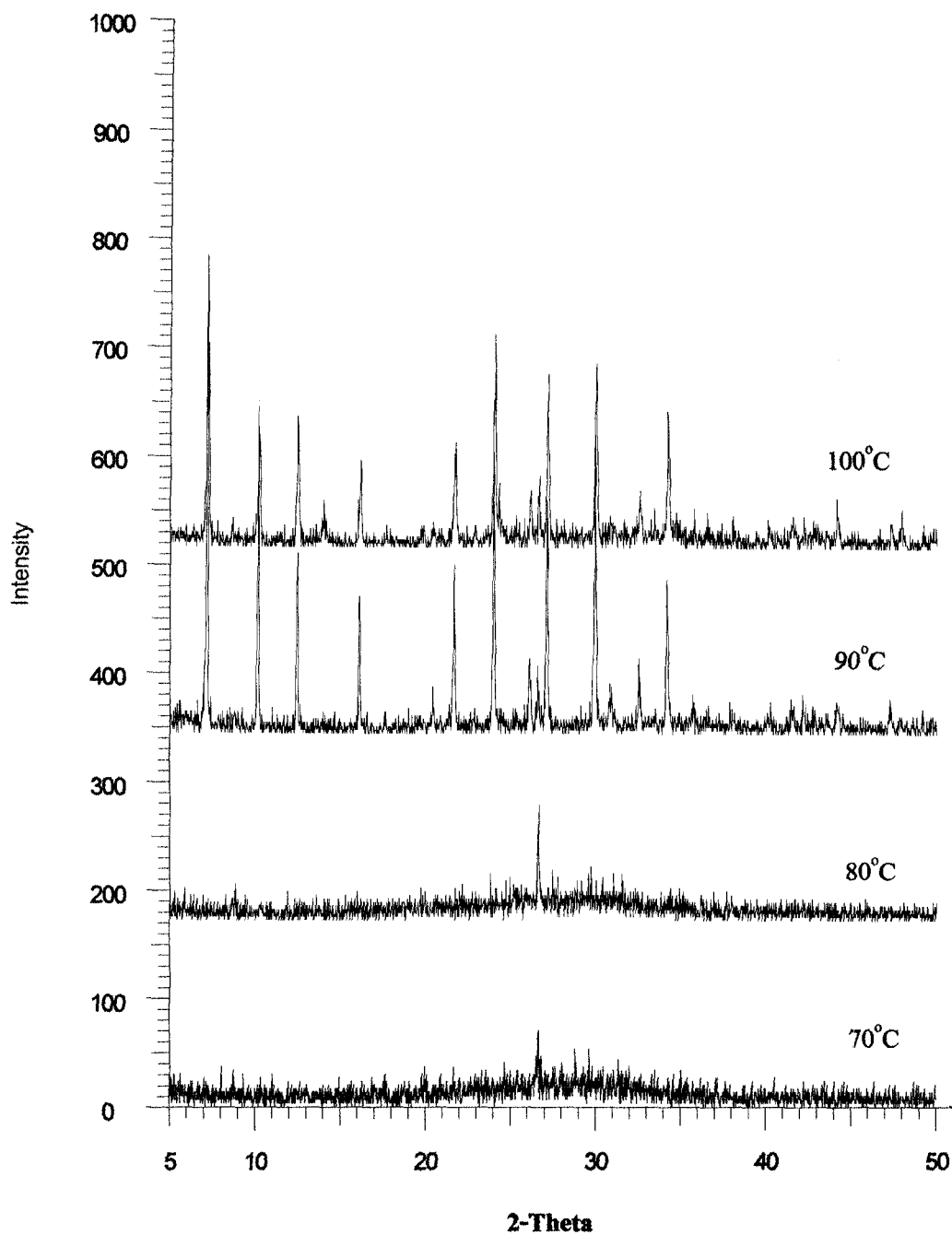
รูปที่ 47 XRD patterns ของสารสังเคราะห์ที่ได้จากคินขวานราธิวาส เมื่อ calcined ที่ 700°C และ reflux ปฏิกริยาที่ 90°C เมื่อต่างเข้มข้น NaOH 10% 15% 20% และ 25% (w/v) เป็นเวลานาน 1 ชั่วโมง



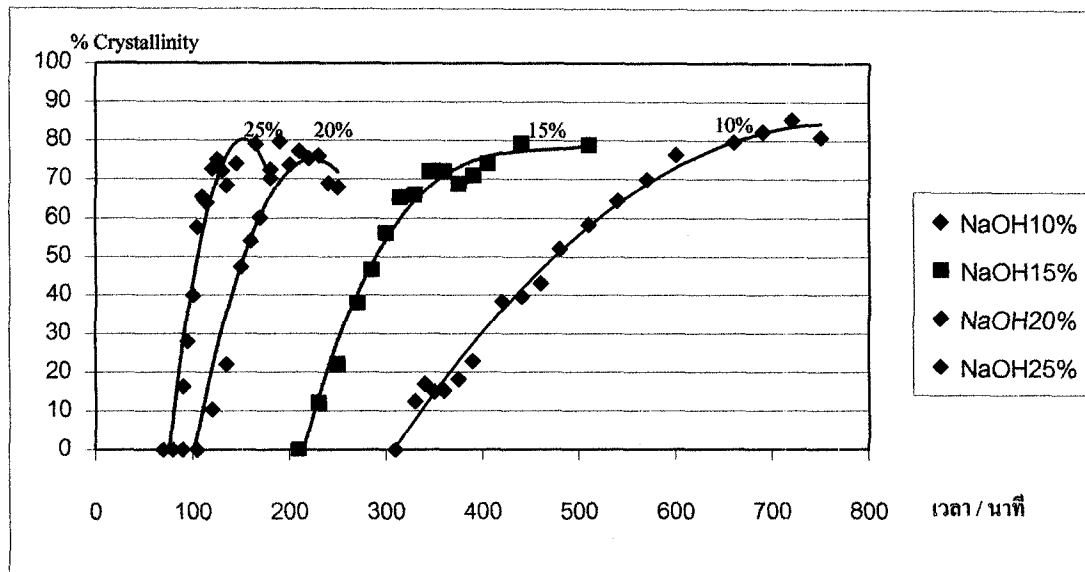
รูปที่ 48 XRD patterns ของสารสังเคราะห์ที่ได้จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined ที่ 700°C และ reflux ปฏิกริยาที่ 100°C เมื่อค้างเข้มข้น NaOH 10% 15% 20% และ 25% (w/v) เป็นเวลานาน 1 ชั่วโมง



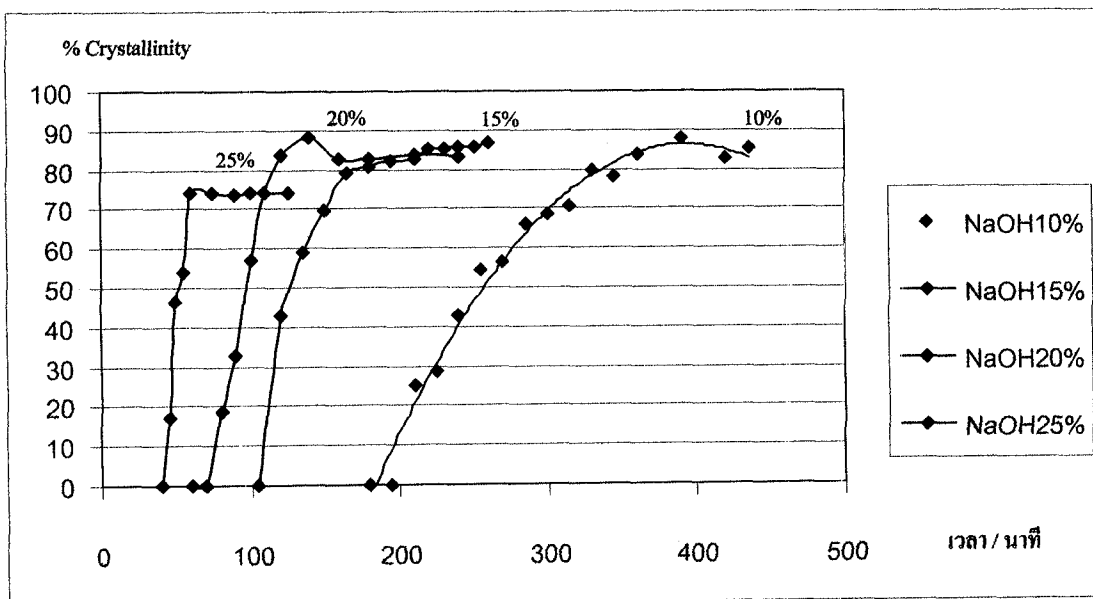
รูปที่ 49 XRD patterns ของสารสังเคราะห์ที่ได้จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined ที่ 70°C และความเข้มข้นของต่าง NaOH 10% (w/v) reflux ปฏิกริยาที่ 70° 80° 90° และ 100°C ตามลำดับ เป็นเวลานาน 3 ชั่วโมง และ 3 ชั่วโมง 30 นาที



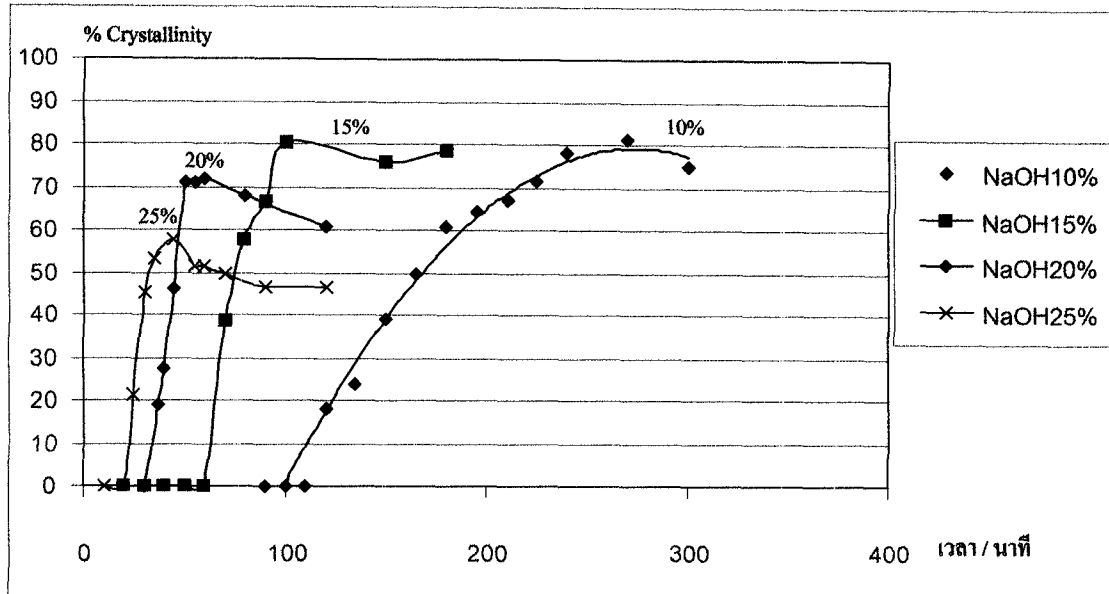
รูปที่ 50 XRD patterns ของสารสังเคราะห์ที่ได้จากคินขวานรชาวาส เมื่อ calcined ที่ 700°C และความเข้มข้นของด่าง NaOH 20% (w/v) reflux ปฏิกริยาที่ 70° 80° 90° และ 100°C ตามลำดับ เป็นเวลานาน 1 ชั่วโมง



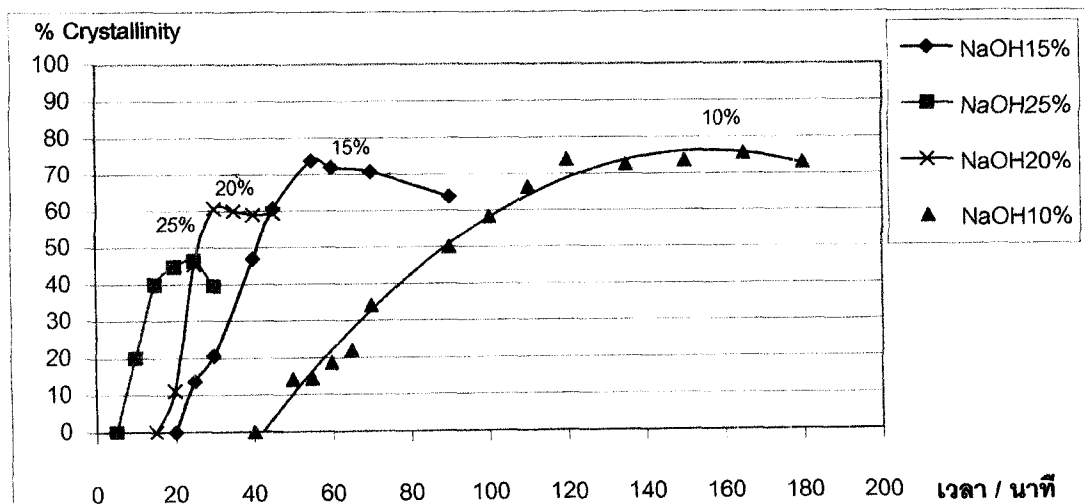
รูปที่ 51 เปอร์เซ็นต์การเกิดผลึกซีโอไลท์โซเดียมเอสังเคราะห์จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined ที่ 700°C และ reflux ปฏิกริยาที่ 70°C ที่ความเข้มข้น NaOH 10% 15% 20% และ 25% (w/v) ในช่วงเวลาต่าง ๆ



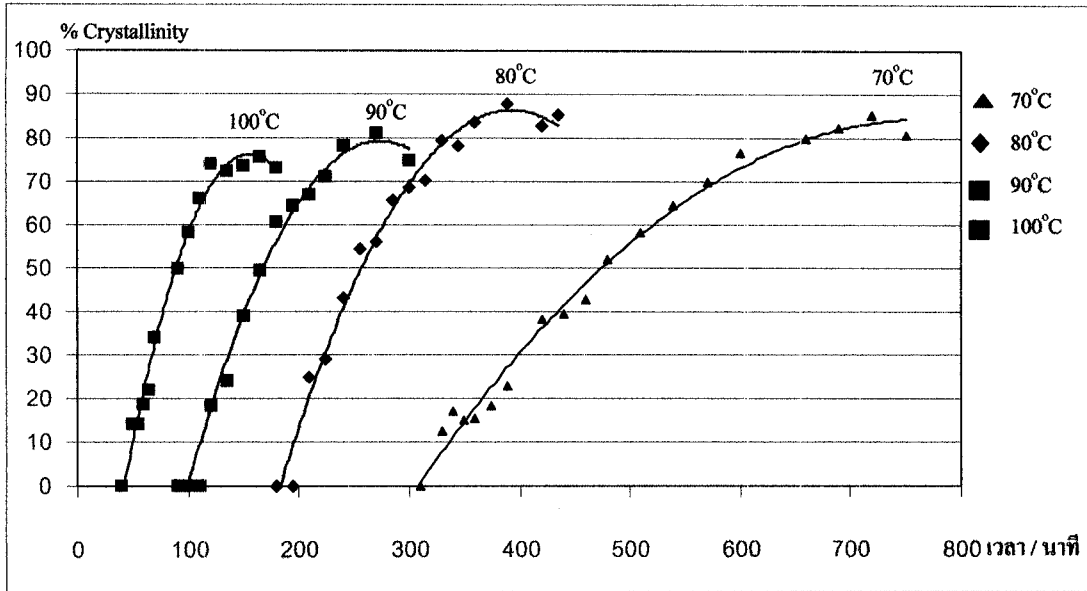
รูปที่ 52 เปอร์เซ็นต์การเกิดผลึกซีโอไลท์โซเดียมเอสังเคราะห์จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined ที่ 700°C และ reflux ปฏิกริยาที่ 80°C ที่ความเข้มข้น NaOH 10% 15% 20% และ 25% (w/v) ในช่วงเวลาต่าง ๆ



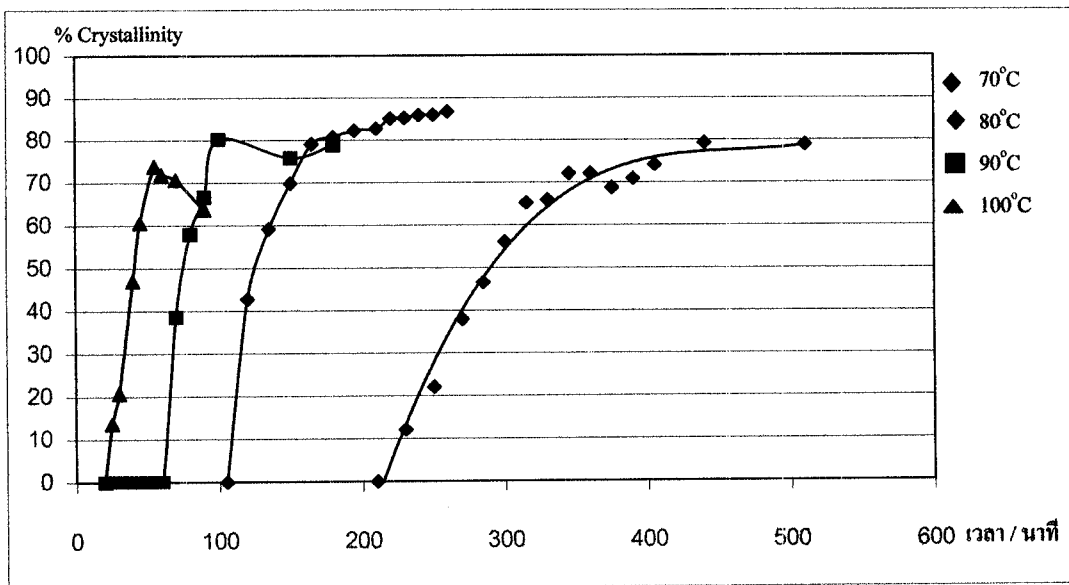
รูปที่ 53 เปรอ์เซ็นต์การเกิดผลึกซีโพลีโพรพิลีนเอสเตอร์จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined ที่ 700°C และ reflux ปฏิกริยาที่ 90°C ที่ความเข้มข้น NaOH 10% 15% 20% และ 25% (w/v) ในช่วงเวลาต่าง ๆ



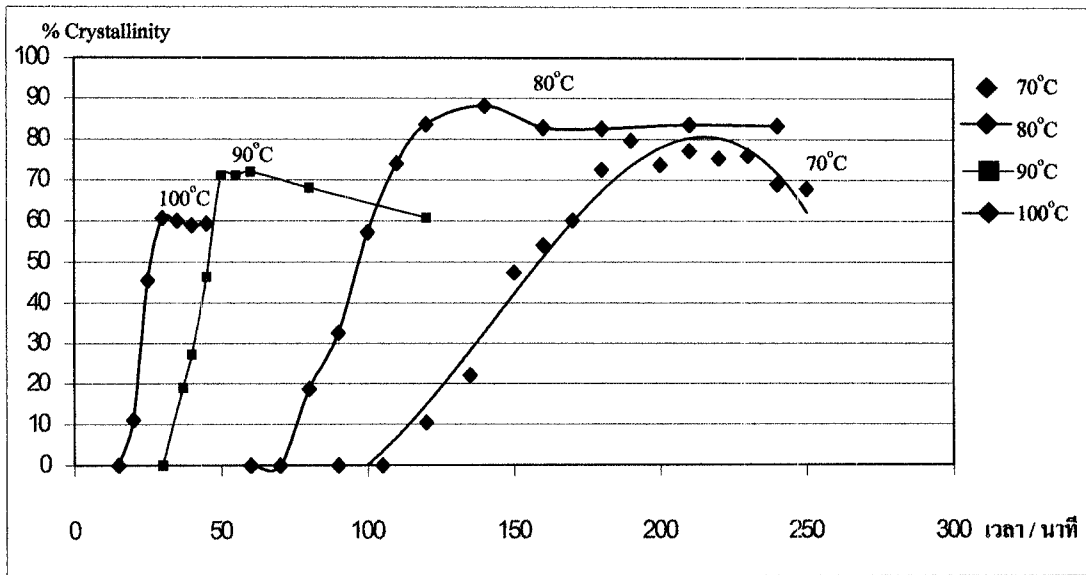
ภาพที่ 51 แสดงเปอร์เซ็นต์การเกิดผลึกซีโพลีโพรพิลีนเอสเตอร์จากดินขาวนราธิวาส เมื่อ calcined ที่ 700°C และ reflux ปฏิกริยาที่ 70°C ที่ความเข้มข้น NaOH 10% 15% 20% และ 25% (w/v) ในช่วงเวลาต่าง ๆ



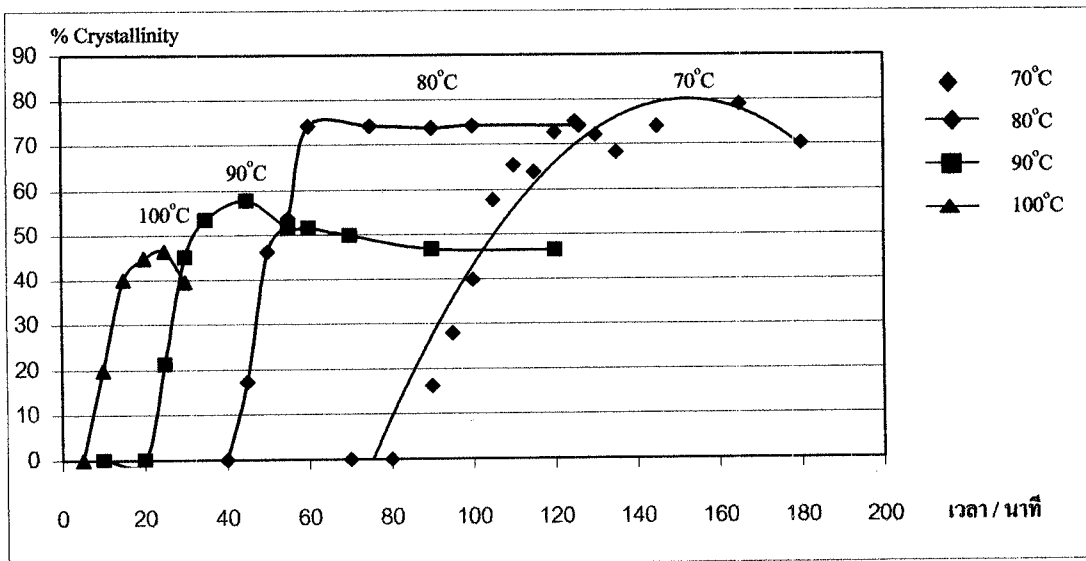
รูปที่ 55 เปรี่เซนต์การเกิดผลึกซีโไอไลท์โซเดียมเอตังเคราะห์จากคินขาวนราธิวาส
เมื่อ calcined ที่ 700°C ที่ความเข้มข้น NaOH 10% (w/v) และ reflux ปฏิกริยา
ที่ 70°C 80°C 90°C และ 100°C ในช่วงเวลาต่าง ๆ



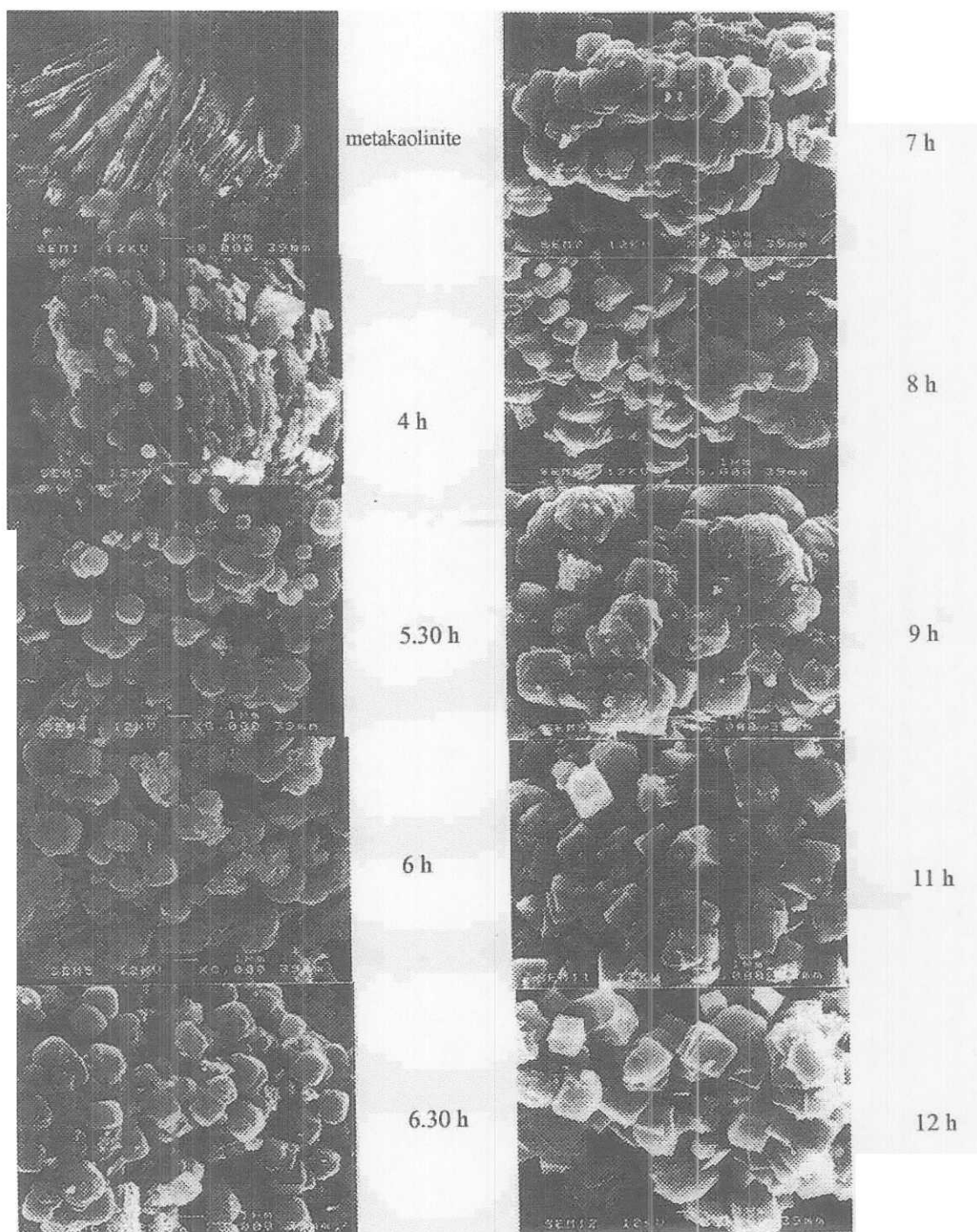
รูปที่ 56 เปรี่เซนต์การเกิดผลึกซีโไอไลท์โซเดียมเอตังเคราะห์จากคินขาวนราธิวาส
เมื่อ calcined ที่ 700°C ที่ความเข้มข้น NaOH 15% (w/v) และ reflux ปฏิกริยา
ที่ 70°C 80°C 90°C และ 100°C ในช่วงเวลาต่าง ๆ



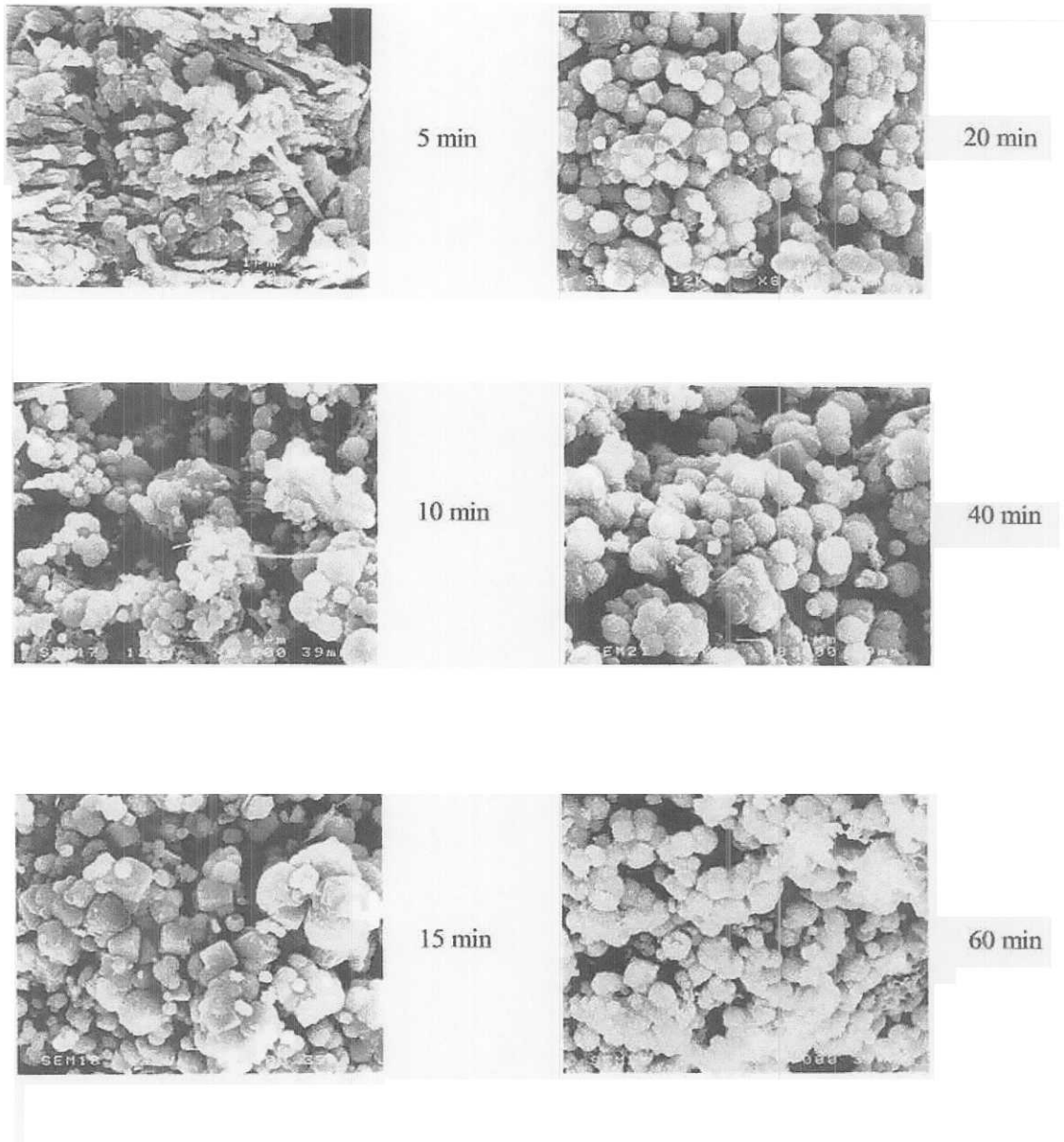
รูปที่ 57 เปอร์เซ็นต์การเกิดผลึกซีโอไลท์โซเดียมแอสเคราะห้จากคินขวานราธิวาส เมื่อ calcined ที่ 700°C ที่ความเข้มข้น NaOH 20% (w/v) และ reflux ปฏิกริยา ที่ 70° 80° 90° และ 100°C ในช่วงเวลาต่างๆ



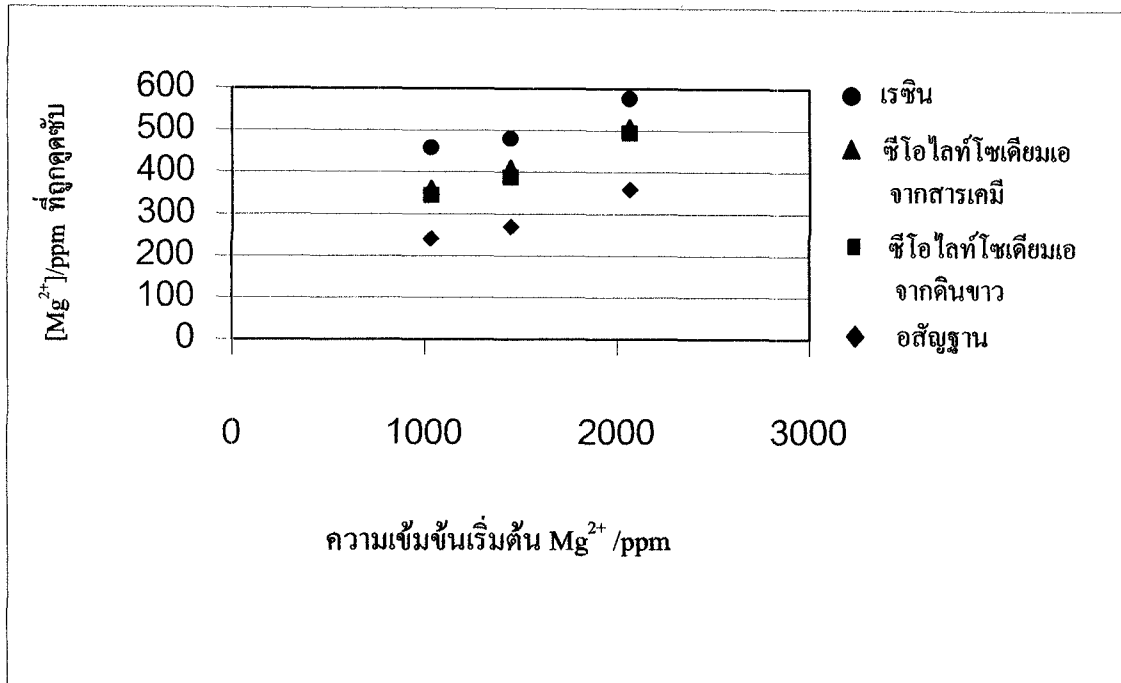
รูปที่ 58 เปอร์เซ็นต์การเกิดผลึกซีโอไลท์โซเดียมแอสเคราะห้จากคินขวานราธิวาส เมื่อ calcined ที่ 700°C ที่ความเข้มข้น NaOH 25% (w/v) และ reflux ปฏิกริยา ที่ 70° 80° 90° และ 100°C ในช่วงเวลาต่างๆ



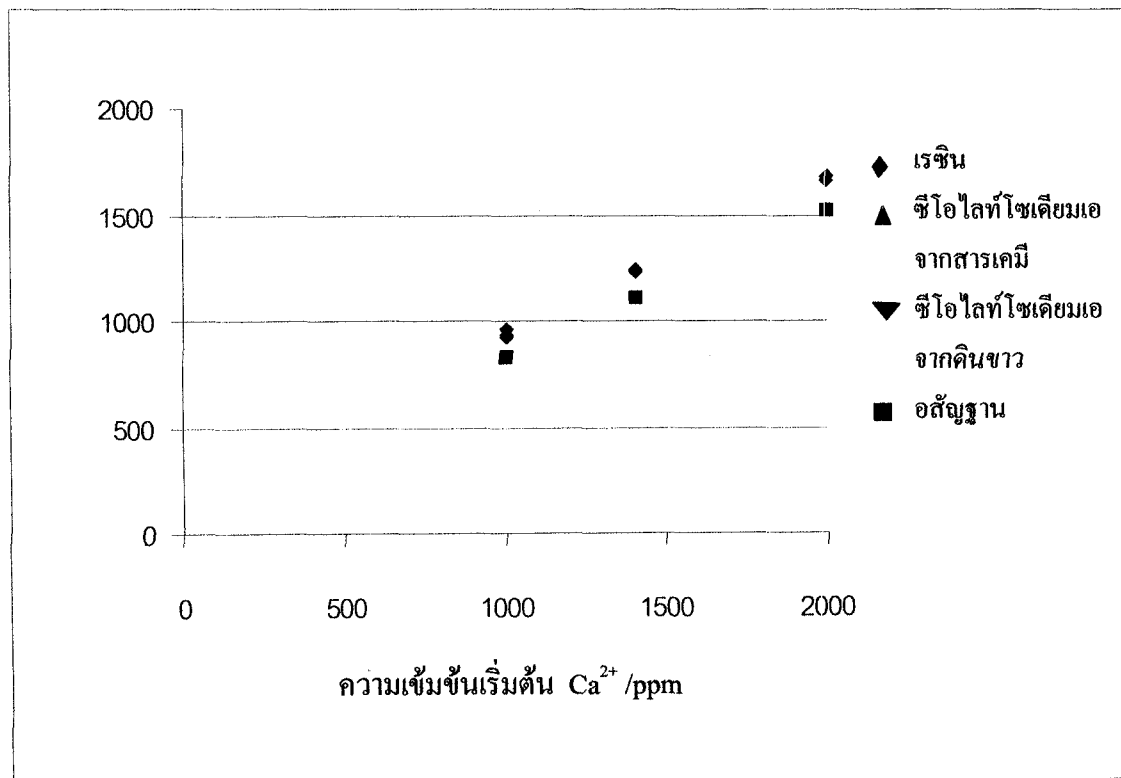
รูปที่ 59 SEM micrograph ของ ของแข็งที่ได้จากการสังเคราะห์ซีโอไลต์โซเดียมเอ จากดินขาวราชิวาสเมื่อ calcined 700°C ความเข้มข้น NaOH 10% (w/v) และ reflux ปฏิกริยาที่ 70°C ในช่วงเวลาต่าง ๆ กัน



รูปที่ 60 SEM micrograph ของ ของแข็งที่ได้จากการสังเคราะห์ซีโอไลต์โซเดียมเอคินขวานราธิวาสเมื่อ calcined 700°C ความเข้มข้น NaOH 25% (w/v) และ reflux ปฏิกิริยาที่ 100°C ในช่วงเวลาต่าง ๆ กัน



รูปที่ 61 ปริมาณของแคทไอออน Mg^{2+} ถูกดูดซับด้วยสาร สัมพันธ์กับความเข้มข้นของ Mg^{2+}



รูปที่ 62 แสดงปริมาณของแคทไอออน Ca^{2+} ถูกดูดซับด้วยสารสัมพันธ์กับความเข้มข้น ของ Ca^{2+}