บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 การวิเคราะห์สมบัติของดินขาว

ดินขาวที่นำมาใช้เป็นวัตถุดิบในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ Na-X ในงานวิจัยนี้เป็นดินขาวจากจังหวัดเพชรบูรณ์ ซึ่งเป็นดินขาวธรรมชาติ มีลักษณะเป็นผงละเอียด สีของดินมีสีขาว ดังรูปที่ 4.1

รูปที่ 4.1 ดินขาวธรรมชาติที่ใช้เป็นวัตถุดิบในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ Na-X

4.1.1 การวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุต่าง ๆ ในดินขาวธรรมชาติด้วยเทคนิคเอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (X-ray fluorescence: XRF)

การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของดินขาว สามารถวิเคราะห์ได้จากเทคนิค X-Ray Fluorescence Spectroscopy (XRF) เพื่อหาชนิดและปริมาณธาตุที่อยู่ในดินขาวธรรมชาติ โดยแสดงผลในรูปของสารประกอบออกไซด์ของธาตุ ดังแสดงในตารางที่ 4.1 พบว่าองค์ประกอบหลักของดินขาวธรรมชาติประกอบด้วยซิลิกา (SiO_2) และอะลูมินา (Al_2O_3) ซึ่งเป็นสารตั้งต้นที่สำคัญในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ โดยปริมาณซิลิกา และอะลูมินาที่มีอยู่ในดินขาวมีค่าเท่ากับร้อยละ 74.17 และ 11.96 โดยน้ำหนักตามลำดับ หรือมีอัตราส่วนโดยน้ำหนักของซิลิกาต่ออะลูมินาเท่ากับ 6.20

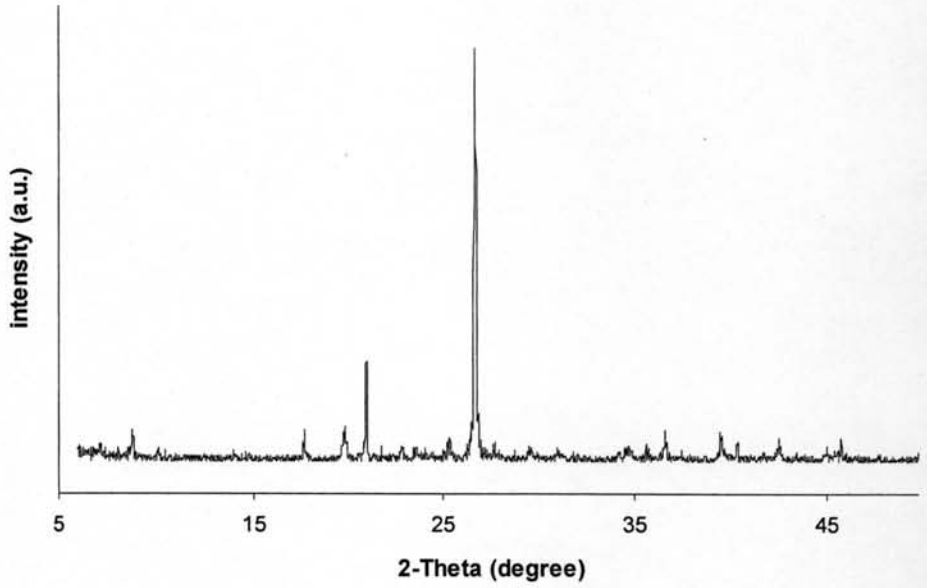
ตารางที่ 4.1 องค์ประกอบทางเคมีของดินขาวธรรมชาติ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)

Component	Content (% Weight)
SiO_2	74.17
Al_2O_3	11.96
K_2O	4.16
Fe_2O_3	1.19
TiO_2	0.1336
BaO	0.0437
ZrO_2	0.0339
Rb_2O	0.0301
Y_2O_3	0.0100
MnO	0.0075
ZnO	0.0059
CuO	0.0042
organic matter	8.25

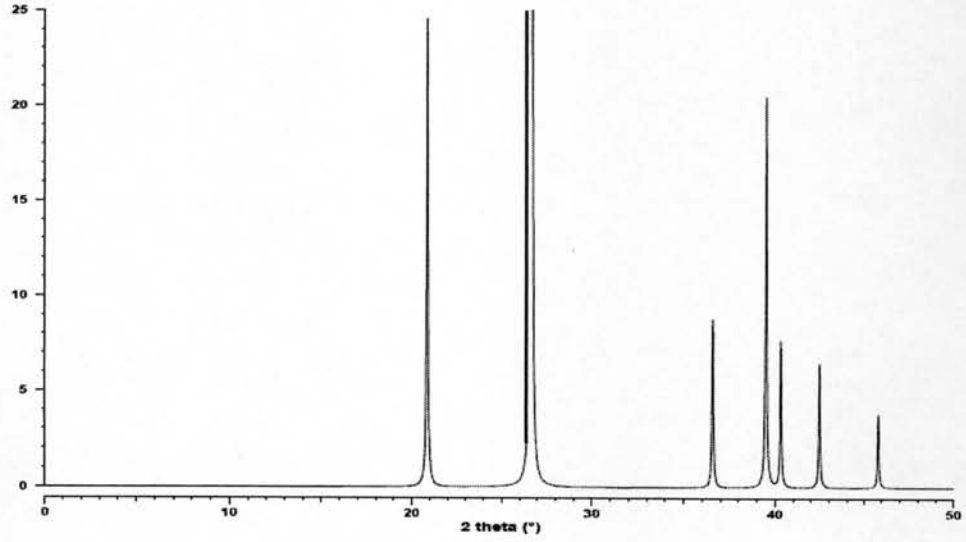
4.1.2 การวิเคราะห์สมบัติของดินขาวธรรมชาติด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray Diffraction: XRD)

การวิเคราะห์ด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD) แสดงรูปแบบเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของดินขาวธรรมชาติดังรูปที่ 4.2 ปรากฏเส้นพีคที่มีความคมซึ่งเป็นลักษณะของความเป็นผลึก (crystalline) ของสารตัวอย่าง ดังนั้นจากรูปแบบเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของดินขาวธรรมชาติจึงสามารถบอกได้ถึงความเป็นผลึกของดินขาว จากการเปรียบเทียบรูปแบบเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของดินขาวกับรูปแบบเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันพีคของแอลฟาควอตซ์ (alpha quartz) ดังรูป 4.3 พบว่ารูปแบบเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันปรากฏพีคตามแกน 2 theta ที่ตำแหน่งเดียวกัน ซึ่งแสดงว่าดินขาวมีแอลฟาควอตซ์ เป็นองค์ประกอบ ซึ่งควอตซ์คือรูปหนึ่งของซิลิกาไดออกไซด์ (SiO_2) ที่มีความเสถียรที่สุด ดังนั้นจึงสามารถสรุปได้ว่าซิลิกาในดินขาวอยู่ในรูปของแอลฟาควอตซ์ และจาก

รูปแบบเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของดินขาวที่ปรากฏพีคในตำแหน่ง 2 theta เท่ากับ 8.8, 17.6 และ 19.8 ซึ่งเป็นตำแหน่งของแร่ Kaolinite ซึ่งเป็นหนึ่งในกลุ่มแร่ตระกูลของอะลูมิโนซิลิเกตแร่ Kaolinite พบอยู่ในดินมากที่สุด จึงจัดได้ว่ามีความสำคัญมากกว่าแร่ดินชนิดอื่นๆ



รูปที่ 4.2 รูปแบบเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันพีคของดินขาวธรรมชาติ

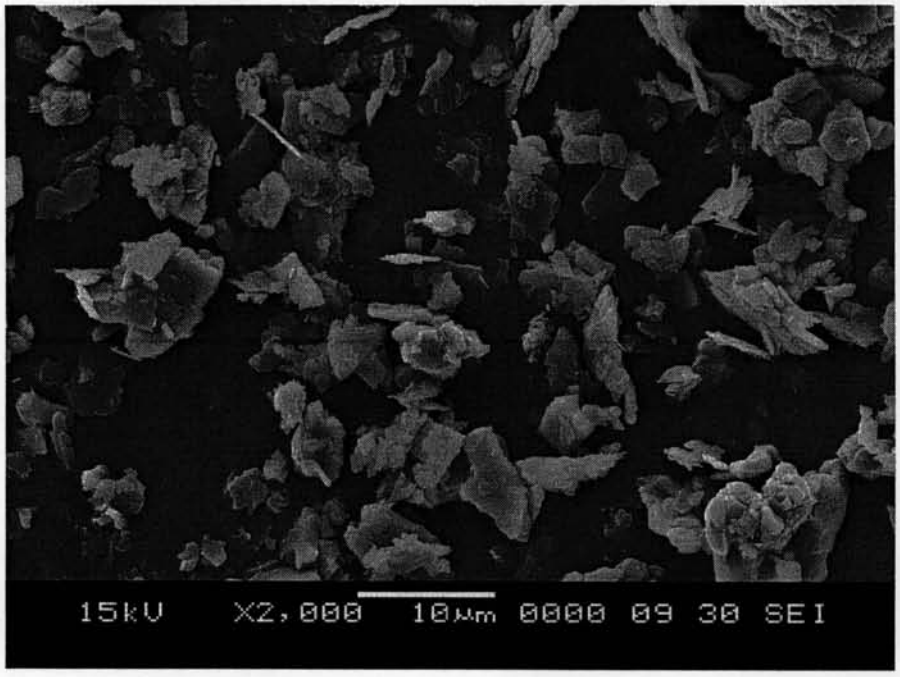


รูปที่ 4.3 รูปแบบเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันพีคของแอลฟาควอตซ์

(M.M.J. Treacy and Higgins, 2001)

4.1.3 การวิเคราะห์สมบัติของดินขาวธรรมชาติด้วยเครื่องสแกนนิงอิเล็กตรอนไมโครสโคป (scanning electron microscope : SEM)

เมื่อพิจารณาจากลักษณะโครงสร้างของดินขาว ด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) ที่กำลังขยาย 2,000 เท่า แสดงให้เห็นลักษณะผลึกของดินขาวเป็นแผ่นเหลี่ยม บาง ซ้อนกันเป็นชั้น ขนาดของผลึกของดินขาวประมาณ 1.2 ถึง 10 ไมครอน ดังรูป 4.4 และเมื่อพิจารณารูปทรงผลึกของดินขาวจากรูปที่ 4.4 พบว่ามีลักษณะเป็นผลึก มีเหลี่ยม มีมุม ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ที่ให้รูปแบบเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันปรากฏเส้นพีคที่มีความคมแสดงให้เห็นถึงความเป็นผลึก (crystalline) ของดินขาว



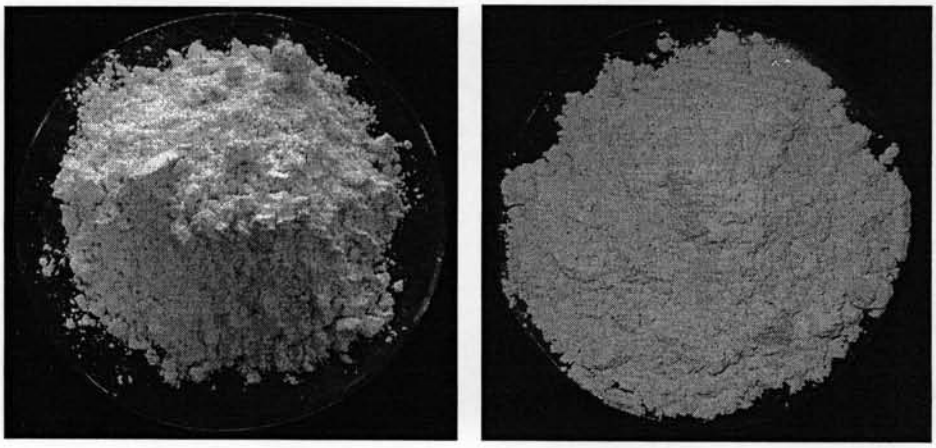
รูปที่ 4.4 ภาพถ่าย SEM ของดินขาวธรรมชาติ กำลังขยาย 2,000 เท่า

4.2 การปรับปรุงคุณภาพเบื้องต้นของดินขาว

เนื่องจากดินขาวที่ใช้เป็นวัตถุดิบในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ Na-X เป็นวัตถุดิบที่มาจากธรรมชาติ จึงต้องนำมาผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพก่อนทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์เพื่อกำจัดสิ่งเจือปนที่มีอยู่ในวัตถุดิบ และปรับปรุงคุณภาพเพื่อให้พร้อมในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ กระบวนการปรับปรุงคุณภาพของดินขาวประกอบด้วย การปรับปรุงคุณภาพทางกายภาพ (physical treatment) การปรับปรุงคุณภาพด้วยความร้อน (thermal treatment) และการปรับปรุงคุณภาพด้วยสารเคมี (chemical treatment) นอกจากนี้ยังมีการสลายควอตซ์ (breaking quartz) เพื่อให้ดินขาวพร้อมที่จะใช้เป็นวัตถุดิบในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ Na-X

4.2.1 การปรับปรุงคุณภาพทางกายภาพและทางความร้อนของดินขาว (physical and thermal treatment)

การปรับปรุงคุณภาพทางกายภาพของดินขาวทำได้โดยการบดและคัดขนาดด้วยตะแกรง (sieve) เพื่อให้ดินขาวมีขนาดอนุภาคเล็กลง ซิลิกาที่อยู่ในรูปของควอตซ์มีความเสถียรลดลง และสามารถทำปฏิกิริยากับสารละลายเบสได้ง่ายขึ้น การปรับปรุงคุณภาพด้วยความร้อนทำได้โดยเผาที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง การปรับปรุงคุณภาพด้วยความร้อนทำขึ้นเพื่อเพื่อกำจัดสิ่งเจือปนที่มีอยู่ในดินขาว และยังเป็นการเปลี่ยนโครงสร้างของดินขาว จาก Kaolin ไปเป็น Metakaolin ซึ่งมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยามากกว่า เมื่อดินขาวผ่านการปรับปรุงคุณภาพทางความร้อน ดินขาวจะมีสีเข้มขึ้นเมื่อเปรียบเทียบกับดินขาวที่ไม่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพดังรูปที่ 4.5



รูปที่ 4.5 ดินขาวธรรมชาติก่อนและหลังการปรับปรุงคุณภาพด้วยความร้อน

และเมื่อวิเคราะห์องค์ประกอบของดินขาวด้วยเทคนิค X-Ray Fluorescence Spectroscopy (XRF) ซึ่งแสดงดังตารางที่ 4.2 พบว่าปริมาณของซิลิกาในดินขาวมีค่าเพิ่มขึ้นจากร้อยละ 74.17 โดยน้ำหนัก เป็นร้อยละ 79.06 โดยน้ำหนัก หรือมีอัตราส่วนโดยน้ำหนักของซิลิกาต่ออะลูมินา (SiO_2/Al_2O_3) เพิ่มขึ้นจาก 6.20 เป็น 6.94 ทั้งนี้เนื่องจากเมื่อดินขาวผ่านการเผาที่อุณหภูมิสูง สารประกอบอินทรีย์ที่เจือปนอยู่ในดินขาวจะสลายตัว ทำให้อัตราส่วนของซิลิกาที่มีอยู่ในดินขาวมีค่าสูงขึ้น ปริมาณของซิลิกาในดินขาวที่แสดงในรูปแบบร้อยละโดยน้ำหนักจึงมีค่าเพิ่มขึ้นด้วย

ตารางที่ 4.2 องค์ประกอบทางเคมีของดินขาวก่อนและหลังการปรับปรุงคุณภาพด้วยความร้อน (ร้อยละโดยน้ำหนัก)

Component	Natural Kaolin (wt.%)	Calcined Kaolin (wt.%)
SiO_2	74.17	79.06
Al_2O_3	11.96	11.40
K_2O	4.16	3.98
Fe_2O_3	1.19	1.19
organic matter	8.25	4.10
Others	0.27	0.27

4.2.2 การปรับปรุงคุณภาพด้วยสารเคมี (chemical treatment)

การปรับปรุงคุณภาพด้วยสารเคมีทำได้โดยการรีฟลักซ์ ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง กับสารละลายกรดและเบสที่ความเข้มข้นต่างๆ กันดังนี้ กรดไฮโดรคลอริก กรดซัลฟิวริก และโซเดียมไฮดรอกไซด์ เพื่อกำจัดเหล็กออกไซด์ (Fe_2O_3) ออกจากดินขาวเนื่องจากเหล็กออกไซด์เป็นตัวขัดขวางอะลูมินัมในการเกิดเป็นโครงสร้างซีโอไลต์ จากการวิเคราะห์องค์ประกอบของดินขาวที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยสารเคมีด้วยเครื่อง X-Ray Fluorescence Spectroscopy (XRF) ดังแสดงในตารางที่ 4.3 พบว่ากรดไฮโดรคลอริกที่ความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร และ 4 โมลต่อลิตร สามารถลดปริมาณเหล็กออกไซด์ได้จากร้อยละ 1.19 โดยน้ำหนัก เป็นร้อยละ 0.41 และร้อยละ 0.44 โดยน้ำหนักตามลำดับ

ตารางที่ 4.3 องค์ประกอบทางเคมีของดินขาวที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยสารเคมี (ร้อยละโดยน้ำหนัก)

Component	(wt.%)					
	1M HCl	4M HCl	1M H_2SO_4	4M H_2SO_4	1M NaOH + 1M HCl	1M NaOH +1M H_2SO_4
SiO_2	82.67	82.64	81.21	80.98	82.11	81.36
Al_2O_3	11.31	11.32	11.35	11.32	11.33	11.34
K_2O	3.34	3.43	3.53	3.49	3.45	3.42
Fe_2O_3	0.41	0.44	1.44	1.67	0.42	1.41
Others	2.27	2.17	2.47	2.54	2.69	2.47

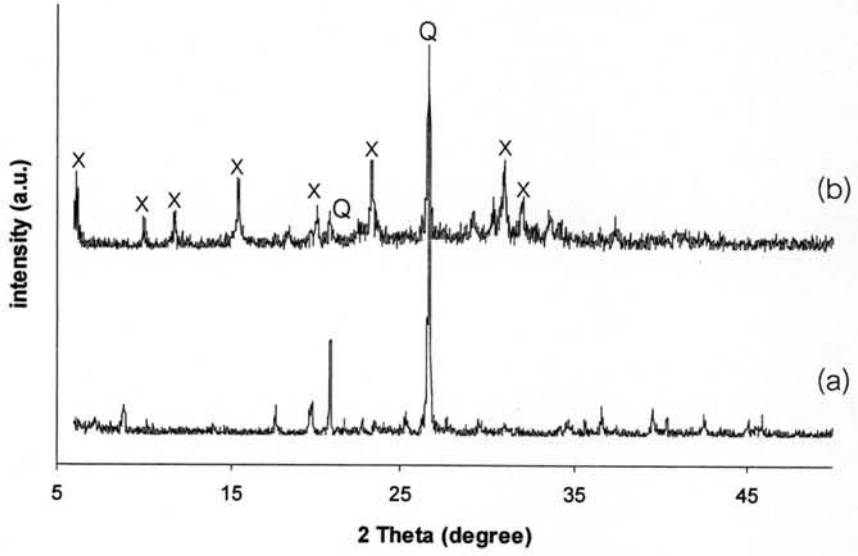
การรีฟลักซ์ด้วยกรดซัลฟิวริกเข้มข้น 1 และ 4 โมลต่อลิตร ไม่สามารถลดปริมาณเหล็กออกไซด์ได้ ซึ่งจะเห็นว่าปริมาณเหล็กออกไซด์มีค่าเพิ่มขึ้นเนื่องจากการลดลงของโลหะออกไซด์ เช่น TiO_2, BaO, ZrO_2 และ Rb_2O เป็นต้น ทำให้อัตราส่วนขององค์ประกอบอื่นๆ ในดินขาวมีค่าเพิ่มสูงขึ้น อัตราส่วนของเหล็กออกไซด์จึงมีค่าเพิ่มสูงขึ้นด้วย และการรีฟลักซ์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์แล้วตามด้วยสารละลายกรด ไม่ส่งผลต่อปริมาณเหล็กออกไซด์ ดังนั้นสามารถสรุปได้ว่าการลดปริมาณเหล็กออกไซด์ไม่ขึ้นกับความเข้มข้นของสารเคมี แต่จะขึ้นกับชนิดของสารเคมีเท่านั้น โดยการรีฟลักซ์ด้วยกรดไฮโดรคลอริกที่ความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร ทำให้ปริมาณเหล็กออกไซด์ลดลงมากที่สุด

4.2.3 การสลายควอตซ์ (breaking quartz)

จากการวิเคราะห์สมบัติของดินขาวด้วยเทคนิค XRD พบว่าซิลิกาในดินขาวจะอยู่ในรูปของแอลฟาควอตซ์ (alpha quartz) ซึ่งเป็นรูปที่เสถียรที่สุด ความเสถียรของควอตซ์จะลดลงเมื่ออุณหภูมิสูงกว่า 575 องศาเซลเซียสและความดันสูงกว่า 1,000 บาร์ แต่ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ Na-X ทำขึ้นที่อุณหภูมิและความดันไม่สูงเพียงพอที่จะลดความเสถียรของควอตซ์ได้ ดังนั้นก่อนนำดินขาวมาใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ Na-X ในงานวิจัยนี้จึงจำเป็นต้องสลายควอตซ์ เพื่อให้ซิลิกาสามารถทำปฏิกิริยากับเบสและเกิดเป็นซีโอไลต์ได้ การสลายควอตซ์ทำได้โดยการบด (mill) และคัดขนาดด้วยตะแกรง (sieve) เพื่อให้ดินขาวมีอนุภาคเล็กลง จากนั้นก็ทำการ

หลอมเหลว (fusion) กับโซเดียมไฮดรอกไซด์ ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส ซึ่งผลของการสลายควอตซ์ที่มีต่อการสังเคราะห์ซีโอไลต์ Na-X แสดงดังรูปที่ 4.5 และรูปที่ 4.6

การศึกษาผลของขนาดอนุภาคดินขาวที่มีต่อการสังเคราะห์ซีโอไลต์ Na-Xทำได้โดยบดและคัดขนาดดินขาวด้วยตะแกรงขนาด 200 mesh และ 325 mesh โดยดินขาวที่ผ่านการคัดขนาดด้วยตะแกรงจะมีขนาดอนุภาคเล็กกว่า 0.075 มิลลิเมตร และ 0.044 มิลลิเมตร ตามลำดับ จากการวิเคราะห์ซีโอไลต์ Na-X ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD) ซึ่งแสดงรูปแบบเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน และเปรียบเทียบรูปแบบเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของซีโอไลต์ Na-X, Hydrated ดังรูป 4.8 กับรูปแบบเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของซีโอไลต์ Na-X ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวที่ผ่านการคัดขนาดด้วยตะแกรงขนาด 200 mesh ดังรูปที่ 4.6(a) พบว่าไม่สามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ Na-X เนื่องจากไม่ปรากฏพีคตามแกน 2 theta ที่ตำแหน่งเดียวกัน และจากการเปรียบเทียบรูปแบบเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของซีโอไลต์ Na-X, Hydrated กับรูปแบบเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของซีโอไลต์ Na-X ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวที่ผ่านการคัดขนาดด้วยตะแกรงขนาด 325 mesh ดังรูปที่ 4.6 (b) พบว่าปรากฏพีคตามแกน 2 theta ที่ตำแหน่งเดียวกัน ซึ่งแสดงว่าดินขาวที่ผ่านการคัดขนาดด้วยตะแกรงขนาด 325 mesh สามารถใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ Na-X

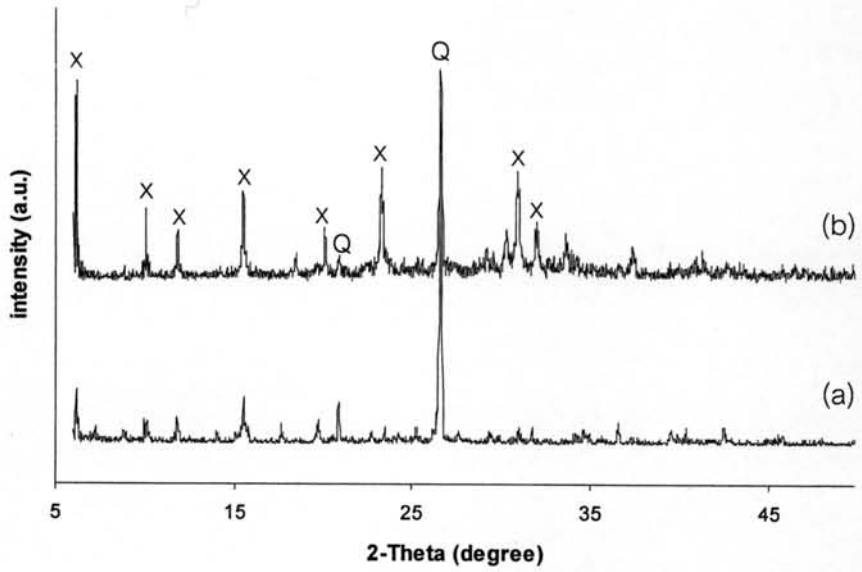


รูปที่ 4.6 รูปแบบเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของซีโอไลต์ Na-X ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวที่ผ่านการคัดขนาดด้วยตะแกรงขนาดต่างกัน

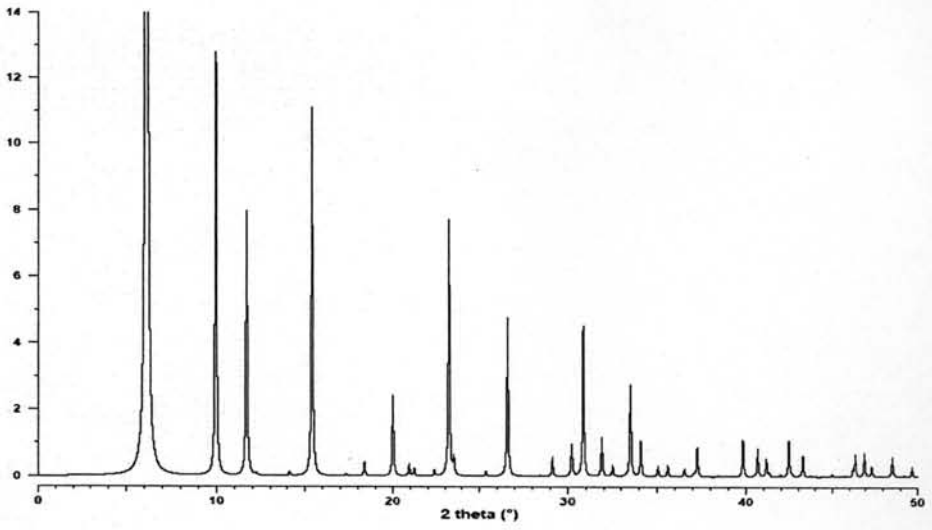
(a) ดินขาวที่ผ่านการคัดขนาดด้วยตะแกรงขนาด 200 mesh

(b) ดินขาวที่ผ่านการคัดขนาดด้วยตะแกรงขนาด 325 mesh

จากการศึกษาผลของการสลายควอตซ์ที่มีต่อการสังเคราะห์ซีโอไลต์ Na-X โดยนำดินขาวที่ใช้ในการสังเคราะห์ผ่านการบด และคัดขนาดด้วยตะแกรงขนาด 325 เมช มาทำการหลอมเหลวกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่อุณหภูมิ 550 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จากการวิเคราะห์ซีโอไลต์ Na-X ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD) และเปรียบเทียบรูปแบบเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันกับซีโอไลต์ Na-X (รูปที่ 4.8) พบว่ารูปแบบเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันปรากฏพีคตามแกน 2 theta ที่ตำแหน่งเดียวกัน แสดงว่าทั้งดินขาวที่ผ่านและไม่ผ่านการหลอมเหลวกับโซเดียมไฮดรอกไซด์สามารถใช้เป็นวัตถุดิบในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ได้ และเมื่อความสูงของพีคที่ตำแหน่ง 2-theta ของซีโอไลต์ Na-X พบว่าในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ Na-X จากดินขาวที่ผ่านการสลายควอตซ์ด้วยการหลอมเหลวกับโซเดียมไฮดรอกไซด์มีร้อยละผลได้ ซึ่งคิดจากอัตราส่วน intensity ของพีค XRD มากกว่าการสังเคราะห์จากดินขาวที่ไม่ผ่านการสลายควอตซ์ โดยร้อยละผลได้ของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์จากดินขาวที่ไม่ผ่านการหลอมเหลวกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ เท่ากับ 29.5 ดังรูปที่ 4.7 (a) และซีโอไลต์ที่สังเคราะห์จากดินขาวที่ไม่ผ่านการหลอมเหลวกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ มีร้อยละผลได้เท่ากับ 71.1 ดังรูปที่ 4.7 (b)

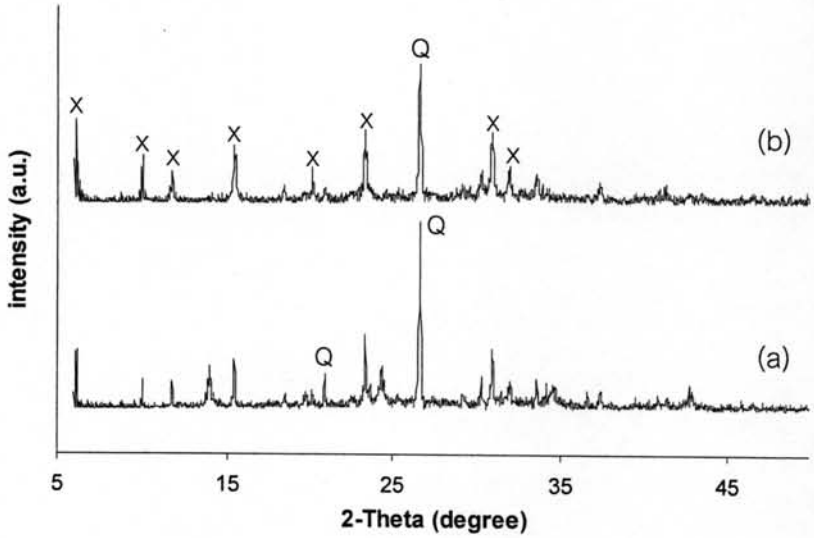


รูปที่ 4.7 รูปแบบเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของซีโอไลต์ Na-X ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวที่ผ่านและไม่ผ่านการหลอมเหลวกับโซเดียมไฮดรอกไซด์
(a) ดินขาวที่ผ่านการหลอมเหลวกับโซเดียมไฮดรอกไซด์
(b) ดินขาวที่ไม่ผ่านการหลอมเหลวกับโซเดียมไฮดรอกไซด์



รูปที่ 4.8 รูปแบบเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของซีโอไลต์ Na-X, Hydrated
(M.M.J. Treacy and Higgins, 2001)

เพื่อศึกษาผลของเหล็กที่เจือปนอยู่ในดินขาวจึงทำการเปรียบเทียบการสังเคราะห์ซีโอไลต์ Na-X จากดินขาวที่ไม่มีการกำจัดเหล็ก และดินขาวที่ผ่านการกำจัดเหล็กด้วยการรีฟลักซ์กับกรดไฮโดรคลอริกที่ความเข้มข้น 1 โมลต่อลิตร รูปแบบเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของซีโอไลต์ Na-X ที่สังเคราะห์ได้แสดงดังรูปที่ 4.9



รูปที่ 4.9 รูปแบบ XRD ของซีโอไลต์ Na-X ที่สังเคราะห์ได้
จากดินขาวที่ไม่มีการกำจัดเหล็ก และดินขาวที่ผ่านการกำจัดเหล็ก
(a) ดินขาวที่ไม่มีการกำจัดเหล็ก (b) ดินขาวที่ที่ผ่านการกำจัดเหล็ก

การสังเคราะห์ทำที่อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลเท่ากับ 90 องศาเซลซียส เวลาในการเกิดผลึกเท่ากับ 24 ชั่วโมง อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินา เท่ากับ 2 และอัตราส่วนโดยโมลของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่ออะลูมินาเท่ากับ 8 พบว่าการสังเคราะห์ซีโอไลต์ Na-X จากดินขาวที่ผ่านการกำจัดเหล็กด้วยกรดไฮโดรคลอริก 1 โมลต่อลิตร มีร้อยละผลได้มากกว่าในกรณีการสังเคราะห์จากดินขาวที่ไม่มีการกำจัดเหล็กทำให้สามารถสรุปได้ว่าเหล็กที่อยู่ในดินขาวมีความสำคัญต่อปริมาณซีโอไลต์ Na-X ที่สังเคราะห์ได้ทั้งนี้เนื่องจากเหล็กเป็นตัวขัดขวางอะลูมินัมในการเกิดเป็นโครงสร้างซีโอไลต์ ดังนั้นจึงมีความจำเป็นอย่างมากในการกำจัดเหล็กออกจากดินขาวก่อนทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์ Na-X ร้อยละผลได้ของซีโอไลต์ Na-X ที่สังเคราะห์ได้คิดจากอัตราส่วน intensity ของพีค XRD โดยซีโอไลต์ Na-X ที่สังเคราะห์จากดินขาวที่ไม่มีการกำจัดเหล็กออกไซด์ ดังรูป 4.9 (a) มีร้อยละผลได้เท่ากับ 51.1 และซีโอไลต์ Na-X ที่สังเคราะห์จากดินขาวที่ผ่านการกำจัดเหล็กออกไซด์ ดังรูป 4.9 (b) มีร้อยละผลได้เท่ากับ 71.1

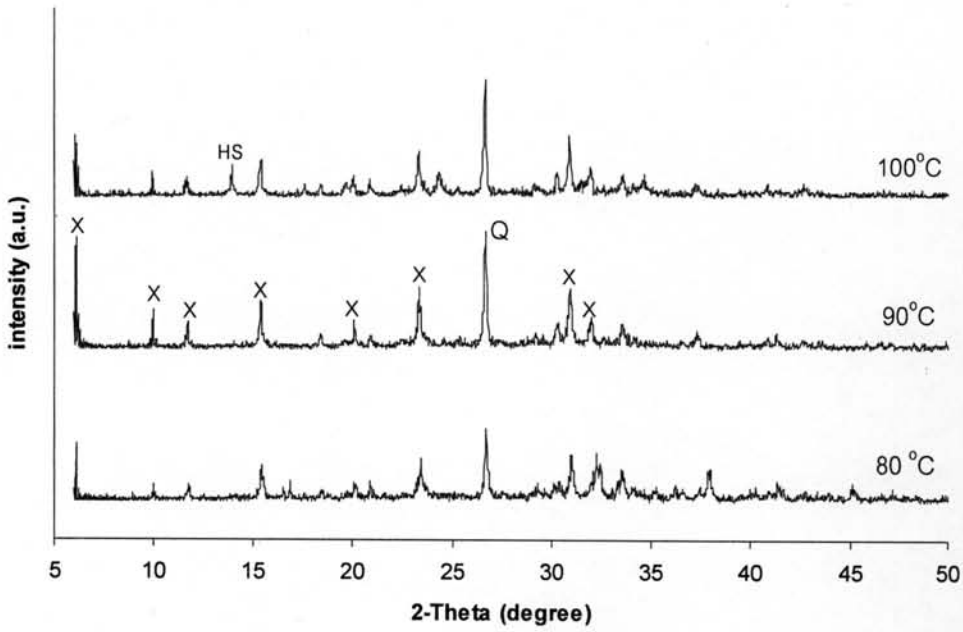
4.3 การสังเคราะห์ซีโอไลต์ Na-X

เมื่อดินขาวธรรมชาติที่ใช้เป็นวัตถุดิบในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ Na-X ผ่านกระบวนการปรับปรุงคุณภาพเบื้องต้นแล้ว จะเข้าสู่กระบวนการสังเคราะห์ซึ่งวิธีการสังเคราะห์ซีโอไลต์จะถูกทำขึ้นด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มัล ดินขาวที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพเบื้องต้นจะทำปฏิกิริยากับสารละลายเบส ปรับอัตราส่วนซิลิกาและโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่ออะลูมินา นำสารละลายใส่เครื่องปฏิกรณ์ทิ้งไว้ที่อุณหภูมิห้องเป็นเวลา 24 ชั่วโมง (aging) จากนั้นให้อุณหภูมิกับเครื่องปฏิกรณ์ ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาผลของอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัล เวลาในการเกิดผลึก อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินา และอัตราส่วนโดยโมลของโซเดียมไฮดรอกไซด์ ที่มีต่อการสังเคราะห์ซีโอไลต์ Na-X

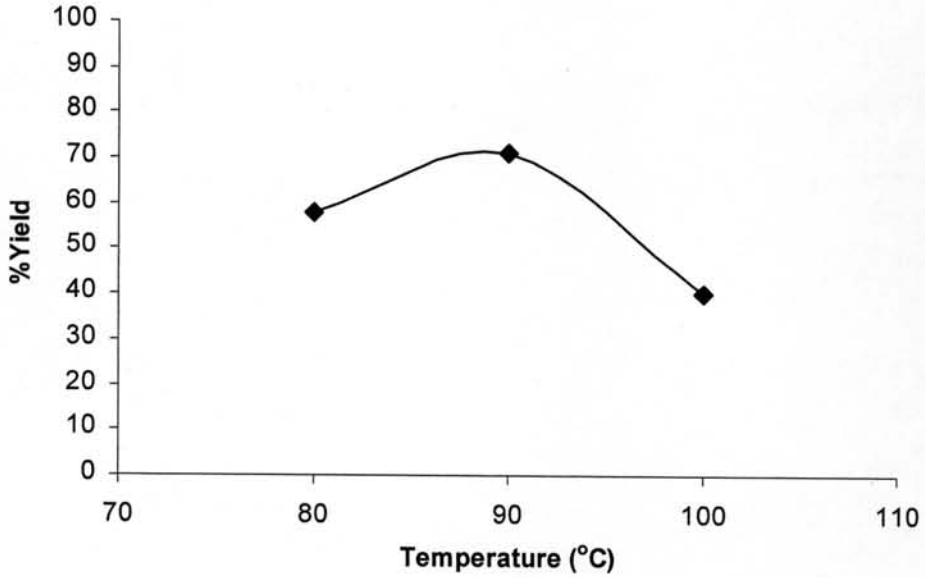
4.3.1 ผลของอุณหภูมิที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ Na-X

ซีโอไลต์ X เป็นซีโอไลต์ที่ไวต่ออุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลที่ใช้ในการสังเคราะห์ เมื่อมีการเปลี่ยนแปลงอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลเพียงเล็กน้อยสามารถทำให้ปริมาณของซีโอไลต์ X ที่เกิดขึ้นเปลี่ยนแปลงได้ และเนื่องจากวัตถุดิบในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ Na-X เป็นวัตถุดิบที่มาจากธรรมชาติ ดังนั้นจึงต้องทำการทดลองเพื่อหาอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากวัตถุดิบธรรมชาตินั้นก่อน และจากการศึกษาผลของอุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลที่มีต่อปริมาณซีโอไลต์ Na-X ที่เกิดขึ้น ทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิตั้งแต่ 80 ถึง 100 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นช่วงอุณหภูมิของการเกิดซีโอไลต์ Na-X เวลาในการเกิดผลึกเท่ากับ 24 ชั่วโมง อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินาเท่ากับ 2 และอัตราส่วนโดยโมลของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่ออะลูมินาเท่ากับ 8 วิเคราะห์ซีโอไลต์ Na-X ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค XRD ซึ่งแสดงรูปแบบเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันดังรูปที่ 4.10 พบว่ารูปแบบเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันที่อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลเท่ากับ 90 องศาเซลเซียส มีความสูงของพีคที่ตำแหน่ง 2-theta ของซีโอไลต์ Na-X มากที่สุด ซึ่งแสดงปริมาณซีโอไลต์ Na-X ที่เกิดขึ้นมากที่สุด

ร้อยละผลได้ของซีโอไลต์ Na-X ที่เกิดขึ้นแสดงดังรูปที่ 4.11 ที่อุณหภูมิไฮโดร-เทอร์มัลเท่ากับ 90 องศาเซลเซียส ร้อยละผลได้มีค่าเท่ากับ 71.1 และที่อุณหภูมิโฮโดรเทอร์มัลเท่ากับ 80 และ 100 องศาเซลเซียสมีร้อยละผลได้ของซีโอไลต์ Na-X เท่ากับ 58.2 และ 40.2 ตามลำดับ จึงสามารถสรุปได้ว่าที่อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลเท่ากับ 90 องศาเซลเซียส เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ เนื่องจากมีร้อยละผลได้ของซีโอไลต์ Na-X มากที่สุด ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้เลือกใช้อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลที่ 90 องศาเซลเซียส ในการศึกษาตัวแปรอื่นๆต่อไป



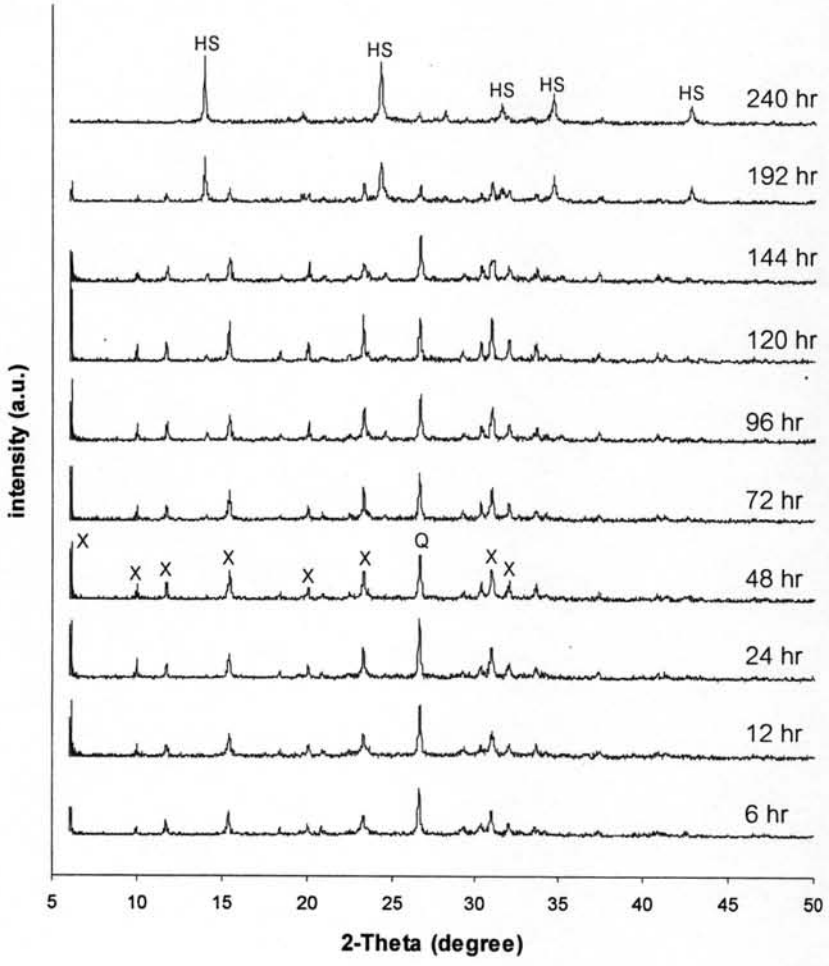
รูปที่ 4.10 รูปแบบเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของซีโอไลต์ Na-X ที่สังเคราะห์ได้ที่อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลต่างๆ



รูปที่ 4.11 กราฟร้อยละผลได้ของซีโอไลต์ Na-X ที่ได้จากการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลต่างๆ

4.3.2 ผลของเวลาที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ Na-X

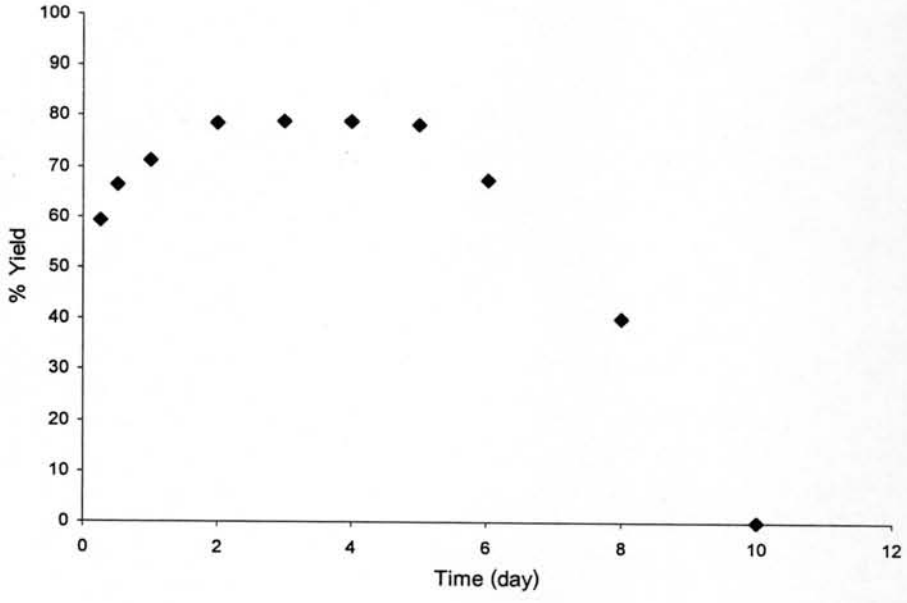
ในการศึกษาผลของเวลาต่อปริมาณของซีโอไลต์ Na-X ที่เกิดขึ้น โดยทำการสังเคราะห์ซีโอไลต์ที่อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลเท่ากับ 90 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นอุณหภูมิที่ให้ร้อยละผลได้มากที่สุด อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินาเท่ากับ 2.0 อัตราส่วนโดยโมลของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่ออะลูมินาเท่ากับ 8 และทำการศึกษาผลของเวลาในการเกิดผลึกตั้งแต่ 6 ถึง 240 ชั่วโมง หรือ 10 วัน รูปแบบเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของซีโอไลต์ Na-X ที่สังเคราะห์ได้แสดงดังรูปที่ 4.12 พบว่าค่า intensity ที่ตำแหน่ง 2-Theta ซีโอไลต์ Na-X ที่สังเคราะห์ได้มีความสูงของพีค XRD เพิ่มขึ้นเมื่อเวลาเพิ่มขึ้นตั้งแต่ 6 จนถึง 48 ชั่วโมงแสดงว่าปริมาณซีโอไลต์ Na-X ที่สังเคราะห์ได้มีค่าเพิ่มขึ้นด้วย ที่เวลาตั้งแต่ 48 จนถึง 120 ชั่วโมงหรือ 5 วัน ซีโอไลต์ Na-X ที่สังเคราะห์ได้จะมีปริมาณคงที่ ซึ่งสังเกตได้จากความสูงของพีค XRD ที่คงที่



รูปที่ 4.12 รูปแบบเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของซีโอไลต์ Na-X ที่สังเคราะห์ได้ ณ เวลาต่างๆ ที่อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลเท่ากับ 90 องศาเซลเซียส

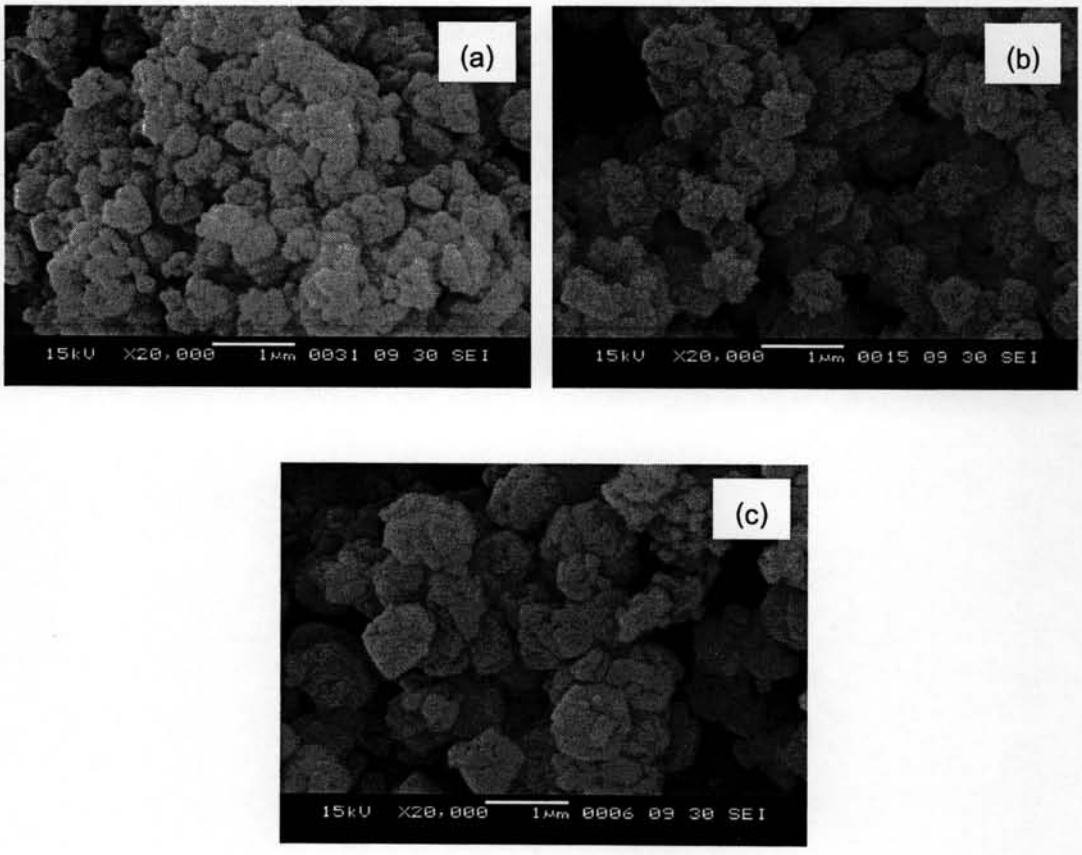
แต่เมื่อเวลาเพิ่มขึ้นมากกว่า 120 ชั่วโมง ซีโอไลต์ Na-X ที่สังเคราะห์ได้จะมีปริมาณลดลง เนื่องจากเริ่มมีการเปลี่ยนรูปของซีโอไลต์ Na-X ไปเป็นไฮดรอกซิลโซดาไลต์ (hydroxyl soldalite) และที่เวลา 240 ชั่วโมง หรือ 10 วัน ซีโอไลต์ Na-X จะเปลี่ยนรูปเป็นไฮดรอกซิลโซดาไลต์โดยสมบูรณ์ ซึ่งเป็นซีโอไลต์ที่มีความเป็นผลึกและความเสถียรมากกว่า ซึ่งดูได้จากตำแหน่งของพีคของรูปแบบเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของไฮดรอกซิลโซดาไลต์ ที่แกน 2-Theta ปรากฏที่ตำแหน่ง 2-Theta มากกว่ารูปแบบเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของซีโอไลต์ Na-X

ร้อยละผลได้ของซีโอไลต์ Na-X ที่ได้จากการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลเท่ากับ 90 องศาเซลเซียส ที่เวลา 6 ถึง 240 ชั่วโมง แสดงดังรูปที่ 4.13 ซึ่งจากรูปจะเห็นว่าค่าร้อยละผลได้ของซีโอไลต์ Na-X มีค่าเพิ่มขึ้นในช่วง 48 ชั่วโมงแรก จากนั้นจะมีค่าคงที่ และร้อยละผลได้ของซีโอไลต์จะมีค่าลดลงหลังจาก 120 ชั่วโมง เนื่องจากการเปลี่ยนรูปของซีโอไลต์ Na-X ไปอยู่ในรูปไฮดรอกซิลโซดาไลต์ และจะเกิดเป็นไฮดรอกซิลโซดาไลต์โดยสมบูรณ์ที่เวลา 240 ชั่วโมง จึงสามารถสรุปได้ว่าเวลาที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ Na-X คือ 48 ชั่วโมง โดยมีร้อยละผลได้ของซีโอไลต์ Na-X เท่ากับ 78.5



รูปที่ 4.13 กราฟร้อยละผลได้ของซีโอไลต์ Na-X ที่ได้จากการสังเคราะห์ ณ เวลาต่างๆ ที่อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลเท่ากับ 90 องศาเซลเซียส

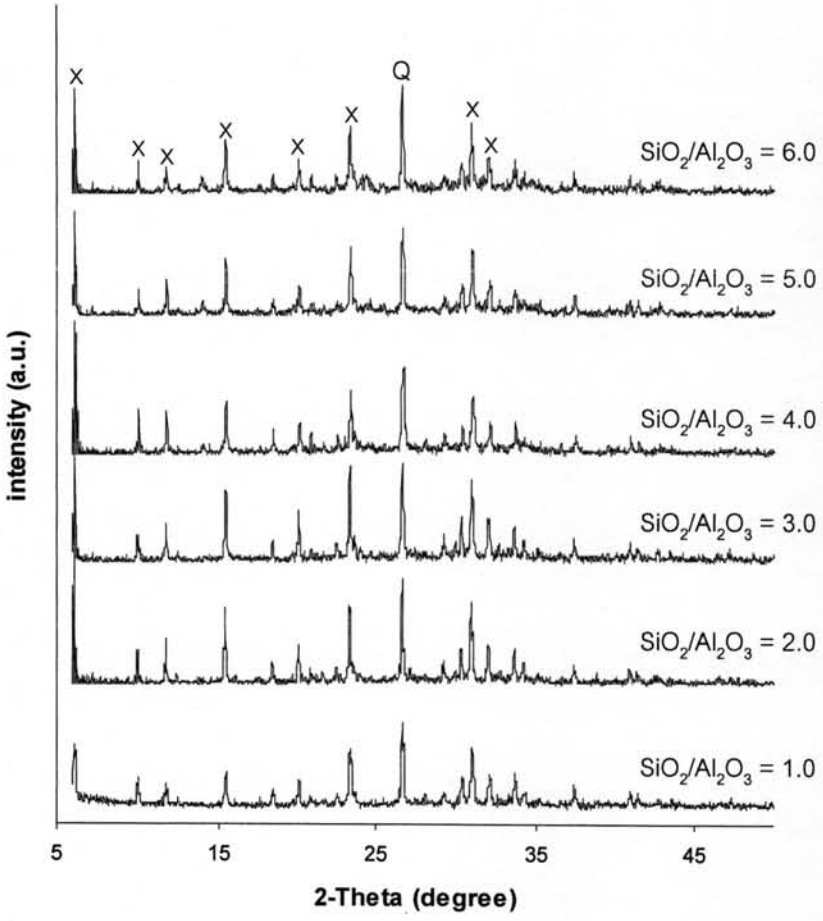
เมื่อพิจารณาจากลักษณะผลึกของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ที่เวลาต่างๆ ด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า ลักษณะผลึกของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ในตอนแรกจะมีลักษณะเป็นเจล ดังรูปที่ 4.14(a) ขนาดผลึกจะมีขนาดใหญ่ขึ้นเมื่อเวลาเพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 4.14 (b) และเกิดเป็นผลึกสมบูรณ์ที่เวลาในการสังเคราะห์เท่ากับ 48 ชั่วโมง ดังรูปที่ 4.14 (c) โดยผลึกของซีโอไลต์ Na-X ที่สังเคราะห์ขึ้นในรูปที่ 4.14 (a) และ (b) มีขนาดประมาณ 0.2 ถึง 0.5 ไมครอน แตกต่างกันตรงที่รูป 4.14 (b) ผลึกซีโอไลต์จะปรากฏเหลี่ยม และมุม ซึ่งแสดงความเป็นผลึกที่เพิ่มของซีโอไลต์ Na-X ที่สังเคราะห์ได้กับเวลา และรูปที่ 4.14 (c) มีขนาดของผลึกของซีโอไลต์ประมาณ 1 ไมครอน และมีเหลี่ยมมีมุมที่ชัดเจน



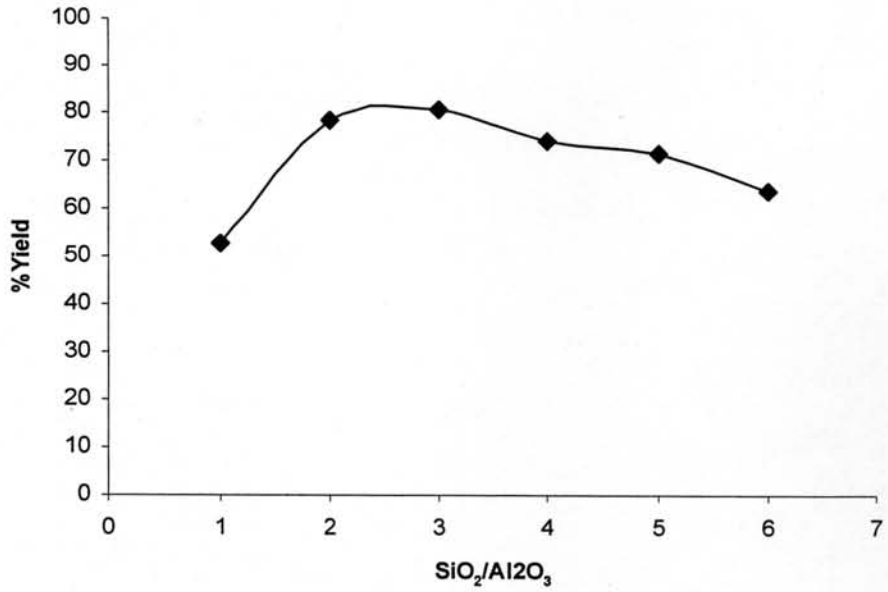
รูปที่ 4.14 ภาพถ่าย SEM ของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ที่เวลาต่างๆ ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า (a) ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ที่เวลา 6 ชั่วโมง, (b) 12 ชั่วโมง และ (c) 48 ชั่วโมง

4.3.3 ผลของอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ Na-X

จากการศึกษาผลของอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาที่มีต่อปริมาณซีโอไลต์ Na-X ที่เกิดขึ้น ทำการสังเคราะห์ที่อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินาเท่ากับ 1.0 ถึง 6.0 อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัล 90 องศาเซลเซียส เวลาในการเกิดผลึกเท่ากับ 48 ชั่วโมง และอัตราส่วนโดยโมลของโซเดียมไฮดรอกไซด์ ต่ออะลูมินาเท่ากับ 8 เมื่อวิเคราะห์ซีโอไลต์ Na-X ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค XRD (รูปที่ 4.15) พบว่ารูปแบบเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันที่อัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาเท่ากับ 3.0 มีความสูงของพีค หรือ intensity ที่ตำแหน่ง 2-theta ของซีโอไลต์ Na-X มากที่สุด โดยร้อยละผลได้ของซีโอไลต์ Na-X ที่เกิดขึ้นแสดงดังรูปที่ 4.16 ที่อัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาเท่ากับ 3.0 ร้อยละผลได้มีค่าเท่ากับ 80.6 ซึ่งเป็นค่าร้อยละผลได้ที่มากที่สุด ดังนั้นอัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาที่ดีที่สุดในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ Na-X คือ 3.0



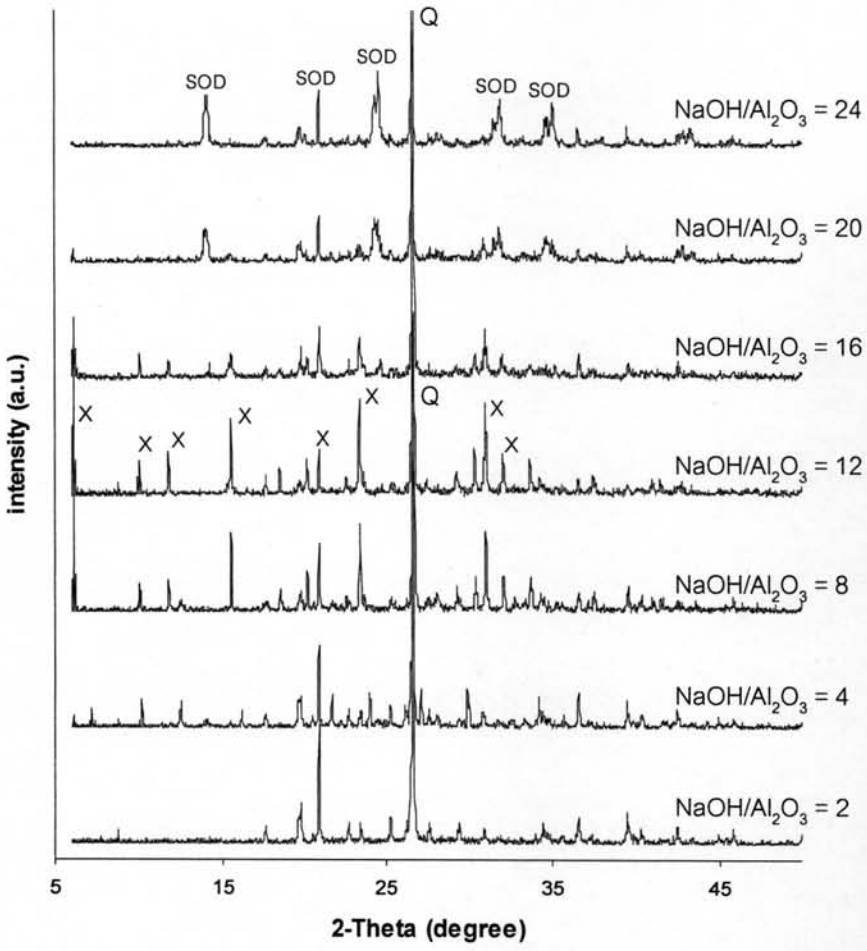
รูปที่ 4.15 รูปแบบเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของซีโอไลต์ Na-X ที่สังเคราะห์ได้ที่อัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาต่างๆ กัน



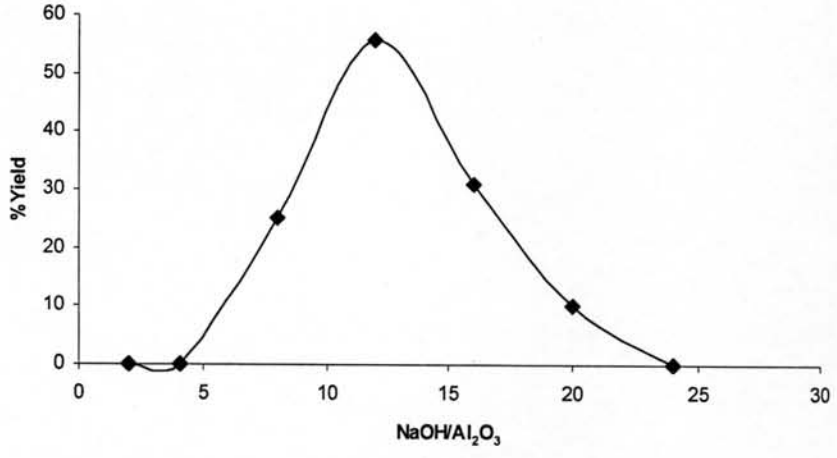
รูปที่ 4.16 ร้อยละผลได้ของซีโอไลต์ Na-X ที่ได้จากการสังเคราะห์ที่อัตราส่วนซิลิกาต่ออะลูมินาต่างๆ กัน

4.3.4 ผลของอัตราส่วนโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่ออะลูมินาที่ใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ Na-X

จากการศึกษาผลของอัตราส่วนโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่ออะลูมินามีต่อปริมาณ ซีโอไลต์ Na-X ที่เกิดขึ้น โดยทำการสังเคราะห์ที่อัตราส่วนโดยโมลของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่ออะลูมินาตั้งแต่ 2 ถึง 24 อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เวลาในการเกิดผลึกเท่ากับ 48 ชั่วโมง และอัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินาเท่ากับ 2.0 ซีโอไลต์ Na-X ที่สังเคราะห์ได้มีรูปแบบเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชัน แสดงดังรูปที่ 4.17 พบว่าที่อัตราส่วนโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่ออะลูมินาเท่ากับ 12 มีความสูงของพีคหรือ intensity ที่ตำแหน่ง 2-theta ของซีโอไลต์ Na-X มากที่สุด ซึ่งแสดงถึงปริมาณซีโอไลต์ Na-X ที่เกิดขึ้นมากที่สุด ร้อยละผลได้ของซีโอไลต์ Na-X ที่เกิดขึ้นแสดงดังรูปที่ 4.18 ที่อัตราส่วนโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่ออะลูมินาเท่ากับ 12 ร้อยละผลได้มีค่าเท่ากับ 55.7 ซึ่งเป็นอัตราส่วนที่เกิดปริมาณซีโอไลต์ Na-X ที่เกิดขึ้นมากที่สุด ดังนั้นอัตราส่วนโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่ออะลูมินาที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ Na-X จากดินขาวธรรมชาติคือ 12



<u>รูปที่ 4.17</u> รูปแบบเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของซีโอไลต์ Na-X ที่สังเคราะห์ได้ที่อัตราส่วนโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่ออะลูมินาต่างๆ กัน



<u>รูปที่ 4.18</u> ร้อยละผลได้ของซีโอไลต์ Na-X ที่ได้จากการสังเคราะห์ที่อัตราส่วนโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่ออะลูมินาต่างๆ กัน

4.4 ภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ซีโอไลต์

หลังจากศึกษาตัวแปรต่างๆ ที่มีผลในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ Na-X โดยใช้ดินขาวเป็นวัตถุดิบในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ในครั้งนี้ ซึ่งได้แก่ อุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัล เวลาในการเกิดผลึก อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินา และอัตราส่วนโดยโมลของโซเดียมไฮดรอกไซด์ วิเคราะห์ผลของตัวแปรที่มีผลในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ ทำให้สามารถหาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ Na-X ได้ โดยภาวะที่ใช้ในการสังเคราะห์ และร้อยละผลได้ของซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นแสดงดังตารางที่ 4.4 ซึ่งร้อยละผลได้ของซีโอไลต์ Na-X ที่เกิดขึ้น มีค่ามากที่สุดเมื่ออุณหภูมิไฮโดรเทอร์มัลเท่ากับ 90 องศาเซลเซียส เวลาในการเกิดผลึกเท่ากับ 48 ชั่วโมง อัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินาเท่ากับ 3.0 และอัตราส่วนโดยโมลของโซเดียมไฮดรอกไซด์ต่ออะลูมินาเท่ากับ 12

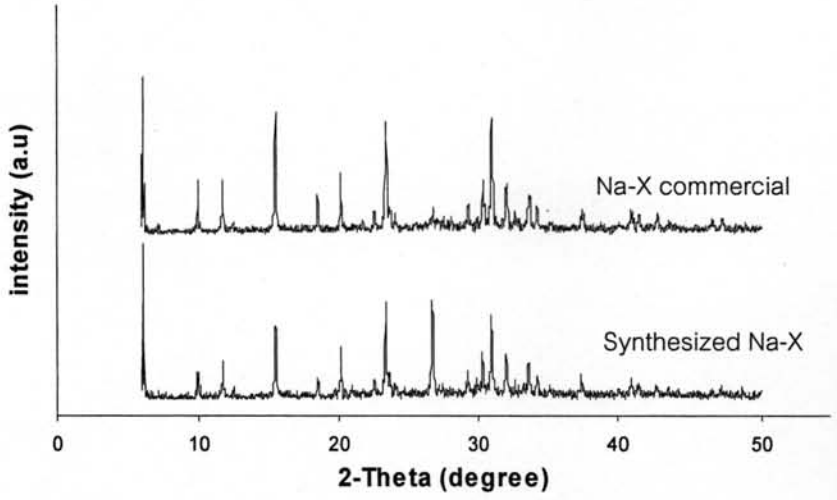
ตารางที่ 4.4 ร้อยละผลได้ของซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นที่ภาวะในการสังเคราะห์ต่างๆ

parameter	hydrothermal temperature (°C)	crystallization time (hr)	SiO_2/Al_2O_3	$NaOH/Al_2O_3$	% Yield of Na-X
temperature	80	24	2.0	8.0	58.2
	90				71.1
	100				44.8
crystallization time	90	6	2.0	8.0	59.5
		12			66.5
		24			71.1
		48			78.5
		72			78.8
		96			78.7
		120			78.3
		144			67.4
		192			39.9
		240			0.0

ตารางที่ 4.4 ร้อยละผลได้ของซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นที่ภาวะในการสังเคราะห์ต่างๆ (ต่อ)

parameter	hydrothermal temperature (°C)	crystallization time (hr)	SiO_2/Al_2O_3	$NaOH/Al_2O_3$	% Yield of Na-X
SiO_2/Al_2O_3	90	48	1.0	8.0	52.7
			2.0		78.2
			3.0		80.6
			4.0		73.4
			5.0		71.5
			6.0		63.5
$NaOH/Al_2O_3$	90	48	2.0	2.0	0.0
				4.0	0.0
				8.0	25.2
				12.0	55.7
				16.0	31.0
				20.0	41.8
				24.0	40.7

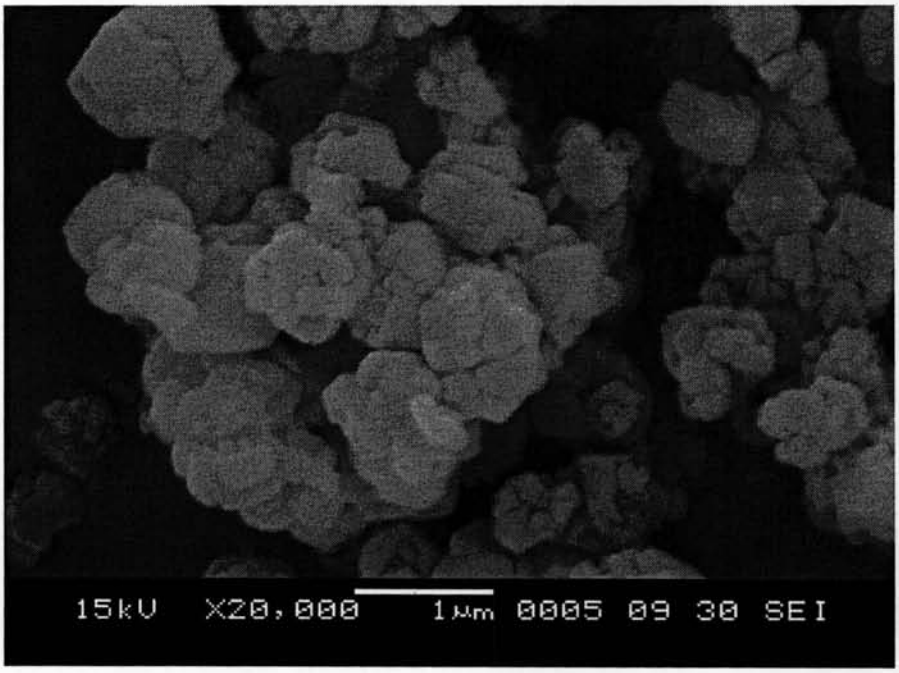
ผลจากการวิเคราะห์ซีโอไลต์ Na-X ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD) แสดงรูปแบบเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของซีโอไลต์ Na-X ที่สังเคราะห์ขึ้นเปรียบเทียบกับรูปแบบเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของซีโอไลต์ Na-X ที่ใช้ในอุตสาหกรรมดังรูปที่ 4.19 พบว่ารูปแบบเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันปรากฏพีคตามแกน 2 theta ที่ตำแหน่งเดียวกัน ยกเว้นที่ตำแหน่ง 2 theta เท่ากับ 26.6 ซึ่งเป็นตำแหน่งของแอลฟาควอตซ์ ซึ่งเป็นรูปหนึ่งของซิลิกาที่มีอยู่ในดินขาวที่ใช้เป็นสารตั้งต้น โดยร้อยละผลได้ของซีโอไลต์ Na-X ที่สังเคราะห์ขึ้นมีค่าเท่ากับ 88.4



รูปที่ 4.19 รูปแบบเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของซีโอไลต์ Na-X ที่สังเคราะห์ได้เปรียบเทียบกับซีโอไลต์ Na-X ที่ใช้ในอุตสาหกรรม

จากการตรวจสอบพื้นที่ผิวจำเพาะของซีโอไลต์ Na-X ที่สังเคราะห์ได้เปรียบเทียบกับซีโอไลต์ Na-X ที่ใช้ในอุตสาหกรรมด้วยเทคนิค Brunauer Emmett-Teller adsorption (BET) พบว่าซีโอไลต์ Na-X ที่สังเคราะห์ได้มีพื้นที่ผิวเท่ากับ 395.30 ตารางเมตรต่อกรัม และซีโอไลต์ Na-X ที่ใช้ในอุตสาหกรรมมีพื้นที่ผิวเท่ากับ 474.37 ตารางเมตรต่อกรัม ซึ่งพื้นที่ผิวของซีโอไลต์ Na-X ที่สังเคราะห์ได้คิดเป็นร้อยละ 83.33 ของพื้นที่ผิวของซีโอไลต์ Na-X ที่ใช้ในอุตสาหกรรม เนื่องจากในผลิตภัณฑ์มีปริมาณซีโอไลต์ Na-X ที่สังเคราะห์ได้เท่ากับร้อยละ 88.4 จึงส่งผลให้พื้นที่ผิวจำเพาะของซีโอไลต์ Na-X ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค Brunauer Emmett-Teller adsorption มีค่าน้อยกว่าพื้นที่ผิวของซีโอไลต์ Na-X ที่ใช้ในอุตสาหกรรม

จากการพิจารณาลักษณะผลึกของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM) ที่กำลังขยาย 20,000 เท่า ดังรูป 4.20 ลักษณะผลึกของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ปรากฏเหลี่ยม และมุม ซึ่งแสดงของความเป็นผลึกของซีโอไลต์ Na-X ที่สังเคราะห์ได้ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ที่แสดงรูปแบบเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันที่มีความคมของพีคซึ่งแสดงถึงความเป็นผลึกขนาดของผลึกของซีโอไลต์ประมาณ 1 ไมครอน



รูปที่ 4.20 ภาพถ่าย SEM ของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ที่ภาวะดีที่สุดที่กำลังขยาย 20,000 เท่า

จากการทดสอบการดูดซับคลอไรด์ในเฮกเซนที่เป็นตัวทำละลายใช้แล้วจากกระบวนการผลิตพอลิเมอร์โดยใช้ซีโอไลต์ Na-X ที่สังเคราะห์ได้เป็นตัวดูดซับ ความเข้มข้นเริ่มต้นของคลอไรด์ในเฮกเซนเท่ากับ 1,121 ppm ทดสอบการดูดซับคลอไรด์ด้วยซีโอไลต์ Na-X ที่สังเคราะห์ได้ อัตราส่วนของตัวดูดซับซีโอไลต์ Na-X 1 กรัม ต่อตัวทำละลายเฮกเซน 20 มิลลิลิตร เวลาที่ในการดูดซับเท่ากับ 48 ชั่วโมง พบว่าสามารถลดปริมาณคลอไรด์ในเฮกเซนได้ โดยความเข้มข้นของคลอไรด์ในเฮกเซนหลังผ่านการดูดซับเท่ากับ 782 ppm ซึ่งคิดเป็นร้อยละการกำจัดเท่ากับ 30.24 และความสามารถในการดูดซับเท่ากับ 293.3 มิลลิกรัมต่อกรัมของตัวดูดซับ และเมื่อเปรียบเทียบกับการดูดซับคลอไรด์ด้วยซีโอไลต์ Na-X ที่ใช้ในอุตสาหกรรมซึ่งมีความสามารถในการดูดซับเท่ากับ 228 มิลลิกรัมต่อกรัมของตัวดูดซับ ซึ่งซีโอไลต์ Na-X ที่สังเคราะห์ได้จากงานวิจัยนี้มีความสามารถในการดูดซับมากกว่าซีโอไลต์ Na-X ที่ใช้ในอุตสาหกรรม