

## บทที่ 4

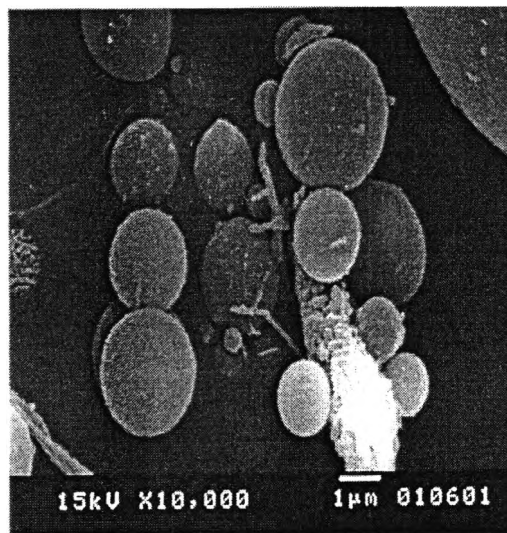
### ผลการวิจัยและการวิเคราะห์ข้อมูล

จากการดำเนินการทดลองในห้องปฏิบัติการ ตามขั้นตอนที่ได้กล่าวมาแล้วในบทที่ 3 ผู้วิจัยได้เสนอและวิเคราะห์ข้อมูลที่ได้ในรูปแบบตารางและกราฟเรียงตามลำดับดังนี้

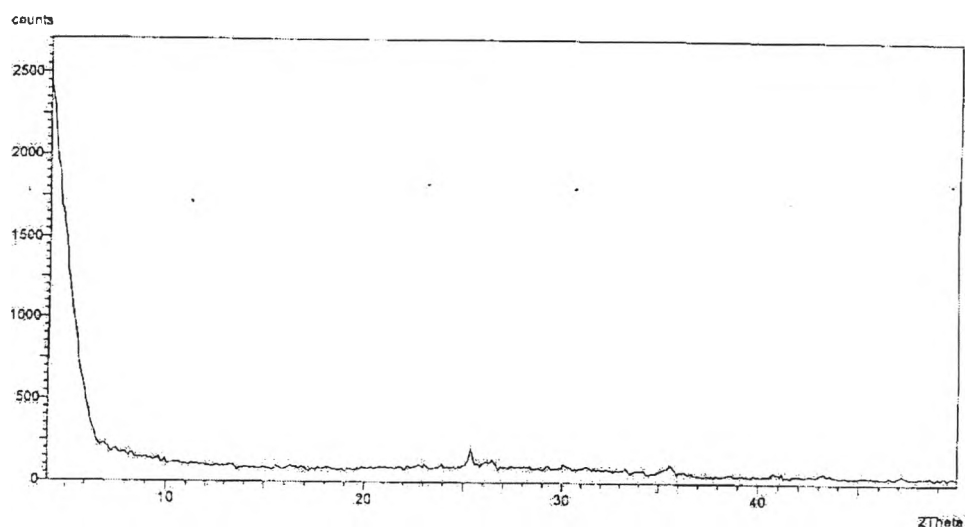
#### 4.1 สมบัติของวัสดุดิบ

##### 4.1.1 สมบัติทางกายภาพของถ้ำลอยลิกไนต์

จากการวิเคราะห์ถ้ำลอยลิกไนต์จากแม่เมาะโดยใช้ Scanning Electron Microscopy ที่มีกำลังขยาย 10,000 เท่า พบว่ามีรูปร่างลักษณะค่อนข้างกลมถึงกลม (sub-round to round)



รูปที่ 4.1 ภาพถ่ายถ้ำลอยลิกไนต์จากเครื่องสแกนนิ่งอิเล็กตรอนไมโครสโคป (SEM) กำลังขยาย 10,000 เท่า



รูปที่ 4.2 แสดง XRD pattern ของแก้วลอยลิกไนต์

จากรูปที่ 4.2 เมื่อนำแก้วลอยไปวิเคราะห์โดยเครื่อง X-Ray Diffraction พบว่า pattern ที่ได้ นั้นไม่สามารถระบุถึงปริมาณองค์ประกอบของแก้วลอยได้ เนื่องจากไม่มี peak ที่มีความสูงเด่นชัด ที่จะยืนยันถึงความเป็นผลึกของแร่ชนิดใดได้ แสดงให้เห็นว่าในแก้วลอยมีองค์ประกอบเป็น อสัณฐาน ไม่มีการจัดเรียงตัวเป็นผลึกที่ชัดเจน

#### 4.1.2 สมบัติทางเคมีของแก้วลอยลิกไนต์

ผลการวิเคราะห์สมบัติทางเคมีของแก้วลอยลิกไนต์ซึ่งเป็นแก้วลอยตัวอย่างเดียวกันกับของมนตรี ทองคำ นำมาโดยใช้ X-rays Fluorescence Spectroscopy (XRF) ได้ผลวิเคราะห์ตามตารางดังนี้

ตารางที่ 4.1 องค์ประกอบทางเคมีของแก้วลอยลิกไนต์ (มนตรี ทองคำ, 2542)

Contents (% by wt.)									
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	Na <sub>2</sub> O	MgO	K <sub>2</sub> O	TiO <sub>2</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
42.77	24.65	13.11	9.53	3.07	1.21	2.23	2.73	0.37	0.17

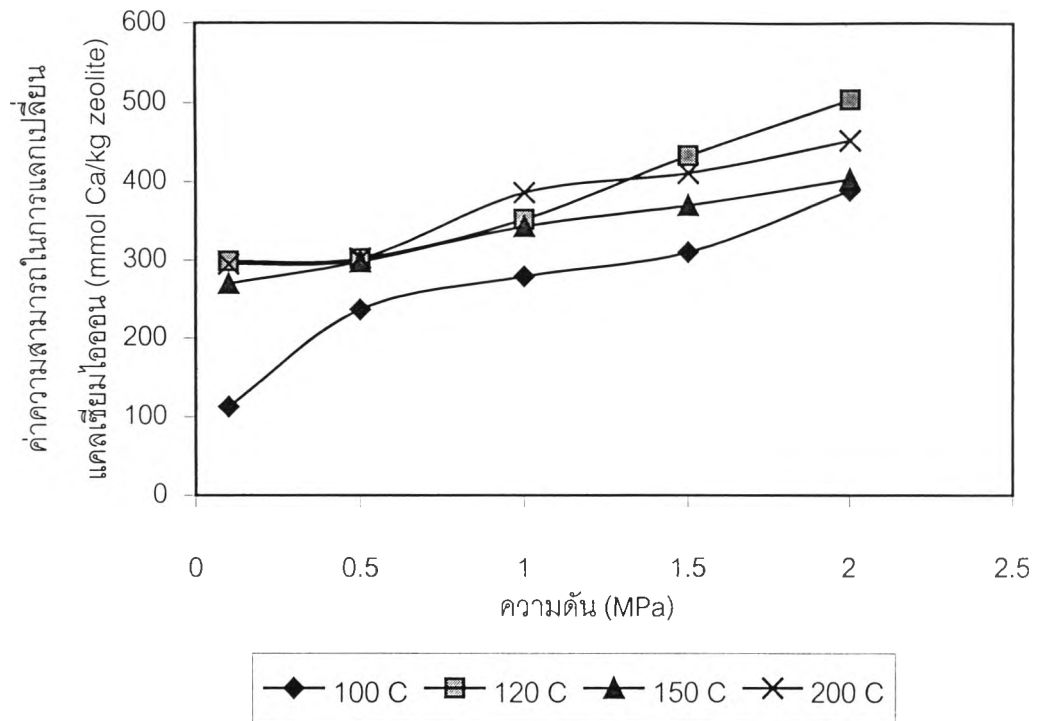
สารประกอบที่พบในแก้วลอยลิกไนต์ คือ SiO<sub>2</sub> และ Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ซึ่งเป็นสารประกอบหลักที่มีความสำคัญมากในการเกิดซีโอไลต์

#### 4.2 ผลของอุณหภูมิและความดันที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

การสังเคราะห์ซีโอไลต์โดยการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มัลของแก้วลอยถ่านหิน ที่อุณหภูมิ 100, 120, 150 และ 200 องศาเซลเซียส ความดัน 0.5, 1, 1.5 และ 2 เมกกะปาสคาล เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ โดยใช้ความเข้มข้น 2 โมลาร์ และเปรียบเทียบกับ การสังเคราะห์ที่ภาวะความดันบรรยากาศของ มนต์รี ทองคำ แล้วนำมาวิเคราะห์สมบัติเพื่อหาค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนแคลเซียมไอออน ดังแสดงรายละเอียดในตารางที่ 4.2, 4.3 นำข้อมูลที่ได้มาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความดันกับค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนแคลเซียมไอออน ดังแสดงในรูปที่ 4.3, 4.4 ตามลำดับ

ตารางที่ 4.2 ค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนแคลเซียมไอออนของแก้วลอยถ่านหินที่ผ่านการกระตุ้นด้วย KOH 2 M เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ในภาวะอุณหภูมิและความดันต่างๆ

ภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา				ค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนแคลเซียมไอออน (CEC) (mmol Ca/kg zeolite)
สารละลาย	ระยะเวลา (hr)	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (MPa)	
KOH 2 M	6	100	0.1	112.79
			0.5	236.75
			1.0	279.17
			1.5	310.26
			2.0	388.50
KOH 2 M	6	120	0.1	298.60
			0.5	301.74
			1.0	352.30
			1.5	433.04
			2.0	504.03
KOH 2 M	6	150	0.1	269.00
			0.5	297.57
			1.0	342.99
			1.5	370.14
			2.0	403.34
KOH 2 M	6	200	0.1	295.01
			0.5	302.46
			1.0	386.00
			1.5	410.96
			2.0	422.29



รูปที่ 4.3 ผลจากการแปรค่าอุณหภูมิและความดันต่อค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนแคลเซียมไฮดรอกไซด์

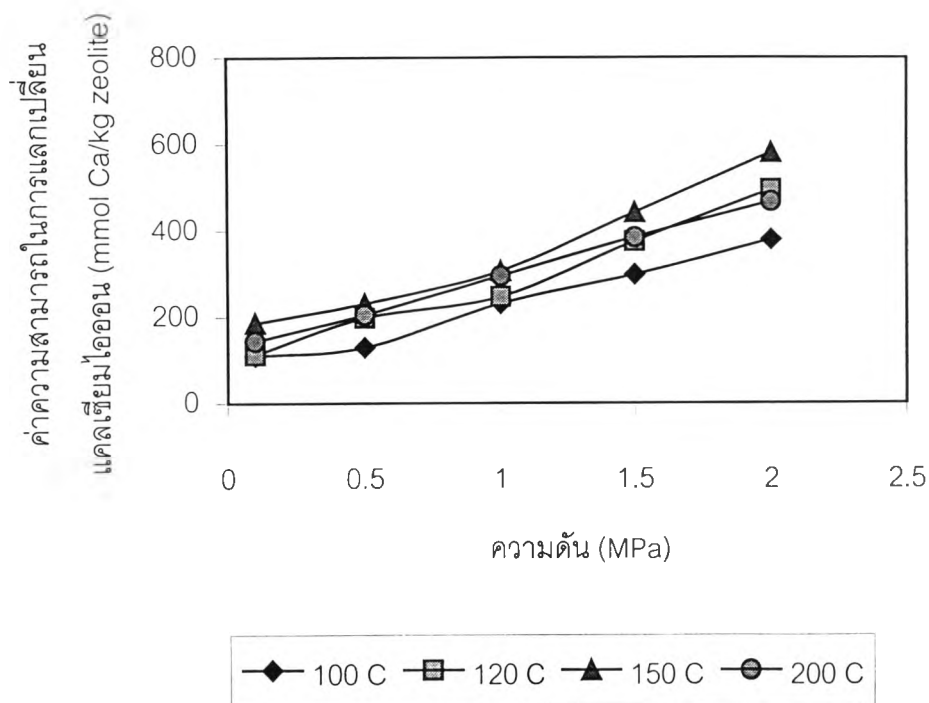
จากการแปรค่าอุณหภูมิและความดันต่อค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนแคลเซียมไฮดรอกไซด์โดยการกระตุ้นด้วย KOH 2 M เป็นเวลา 6 ชั่วโมง เราสามารถสรุปได้ว่าอุณหภูมิและความดันที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 2 M เวลา 6 ชั่วโมงคือที่อุณหภูมิ 120°C ความดัน 2 MPa เมื่อพิจารณาค่าความดันพบว่าความดันเพิ่มขึ้นมีผลทำให้ค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อเปรียบเทียบกับความดันบรรยากาศจะพบว่าค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนมีค่าน้อยกว่า ค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของการสังเคราะห์ที่ใช้ความดัน ดังนั้นที่ความดัน 2 MPa ซึ่งเป็นความดันที่สูงที่สุดนั้น มีค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนแคลเซียมไฮดรอกไซด์มากที่สุดซึ่งมากกว่าที่ความดัน 0.5 MPa ถึง 67% ทั้งนี้เนื่องมาจากความดันเป็นตัวแปรที่ช่วยเร่งให้การตกผลึกเกิดได้เร็ว ดังนั้นความดันเพิ่มขึ้นผลึกก็จะมีจำนวนมากขึ้น (ตะวัน สุชน้อย, 2540) ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนจึงมีค่าสูงขึ้นนั่นเอง ในการทดลองถึงแม้ว่าทุกการทดลองมีแนวโน้มของค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนสูงขึ้นอีก แต่ถ้าทำการสังเคราะห์ที่ความดันสูงมากย่อมทำให้สิ้นเปลืองค่าใช้จ่ายในการสังเคราะห์

เมื่อพิจารณาค่าของอุณหภูมิพบว่า เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนแคลเซียมไฮดรอกไซด์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นด้วย แต่ที่ 120°C เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุด เพราะถ้าอุณหภูมิสูงกว่า 120°C จะทำให้ภาวะในการเกิดซีโอไลต์เปลี่ยนไปทำให้เกิดเป็นสารประกอบชนิดอื่นๆ ที่ไม่ใช่ซีโอไลต์ สังเกตจากผลวิเคราะห์เอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD)

(ภาคผนวก ข รูปที่ 1, 2 และ 3) พบว่าที่  $120^{\circ}\text{C}$  พบผลึกซีโอไลต์เกิดขึ้น 1 ชนิด คือ chabazite ซึ่งเป็นสาเหตุที่ทำให้มีค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนแคลเซียมไอออนมากที่สุด แต่ที่อุณหภูมิ  $150^{\circ}\text{C}$  และ  $200^{\circ}\text{C}$  เป็นอุณหภูมิที่ทำให้การจัดเรียงตัวของสารเปลี่ยนไปสังเกตเห็นว่า quartz, mullite, sillimanite และ chabazite เปลี่ยนเป็นสารประกอบแร่ชนิดอื่น เช่น kaliophilite, acmite และ pyrophyllite เป็นต้น ในทำนองเดียวกันถ้าอุณหภูมิต่ำกว่า  $120^{\circ}\text{C}$  เป็นภาวะที่ยังไม่เหมาะสมสำหรับการเกิดผลึกซีโอไลต์ เพราะอุณหภูมิที่ต่ำนั้นทำให้ภาวะในการเกิดนิวเคลียสของอลูมิเนียมซิลิเกตที่ต่อไปจะเติบโตเป็นผลึกซีโอไลต์เกิดขึ้นได้น้อย ดังนั้นจึงมีค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนแคลเซียมไอออนที่ได้มีค่าต่ำ

ตารางที่ 4.3 ค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนแคลเซียมไอออนของแก้วลอยถ่านหินที่ผ่านการกระตุ้นด้วย NaOH 2 M เป็นเวลา 6 ชั่วโมง ในภาวะอุณหภูมิและความดันต่างๆ

ภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา				ค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนแคลเซียมไอออน (CEC) (mmol Ca/kg zeolite)
สารละลาย	ระยะเวลา (hr)	อุณหภูมิ ( $^{\circ}\text{C}$ )	ความดัน (MPa)	
NaOH 2 M	6	100	0.1	109.89
			0.5	129.69
			1.0	231.60
			1.5	298.86
			2.0	379.49
NaOH 2 M	6	120	0.1	112.48
			0.5	198.07
			1.0	247.43
			1.5	375.19
			2.0	495.75
NaOH 2 M	6	150	0.1	185.97
			0.5	231.54
			1.0	307.21
			1.5	442.43
			2.0	581.34
NaOH 2 M	6	200	0.1	143.92
			0.5	206.01
			1.0	295.77
			1.5	385.15
			2.0	467.59



รูปที่ 4.4 ผลจากการแปรค่าอุณหภูมิและความดันต่อค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนแคลเซียมไอออนโดยการกระตุ้นด้วย NaOH 2 M เป็นเวลา 6 ชั่วโมง

จากค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนแคลเซียมไอออน เราสามารถสรุปได้ว่าอุณหภูมิและความดันที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 2 M เวลา 6 ชั่วโมงคือที่อุณหภูมิ 150°C ความดัน 2 MPa เมื่อพิจารณาค่าความดันพบว่าความดันเพิ่มขึ้นมีผลทำให้ค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนมีค่าเพิ่มขึ้น มากกว่าที่ความดัน 0.5 MPa ถึง 151% ซึ่งน่าจะเป็นเหตุผลเดียวกันกับในกรณีของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์

เมื่อพิจารณาค่าของอุณหภูมิพบว่า เมื่ออุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น ค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนแคลเซียมไอออนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นด้วย แต่ที่ 150°C เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุด เพราะถ้าอุณหภูมิสูงกว่า 150°C จะทำให้ภาวะในการเกิดซีโอไลต์เปลี่ยนไปทำให้เกิดเป็นสารประกอบชนิดอื่นๆ ที่ไม่ใช่ซีโอไลต์ สังเกตจากผลวิเคราะห์เอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD) (ภาคผนวก ข รูปที่ 6 และ 8) พบว่าที่ 150°C พบผลึกซีโอไลต์เกิดขึ้น 1 ชนิด คือ zeolite P ซึ่งเป็นสาเหตุทำให้มีค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนแคลเซียมไอออนสูง แต่ที่อุณหภูมิ 200°C เป็นอุณหภูมิที่ทำให้การจัดเรียงตัวของสารเปลี่ยนไปสังเกตเห็นว่า quartz, albite, antigorite และ zeolite P เปลี่ยนเป็นสารประกอบแร่ชนิดอื่น เช่น anorthite เป็นต้น รวมทั้งสารที่ไม่รู้จัก (unknowns) อื่นๆอีก ในทำนองเดียวกันถ้าอุณหภูมิต่ำกว่า 150°C เป็นภาวะที่ยังไม่เหมาะสม

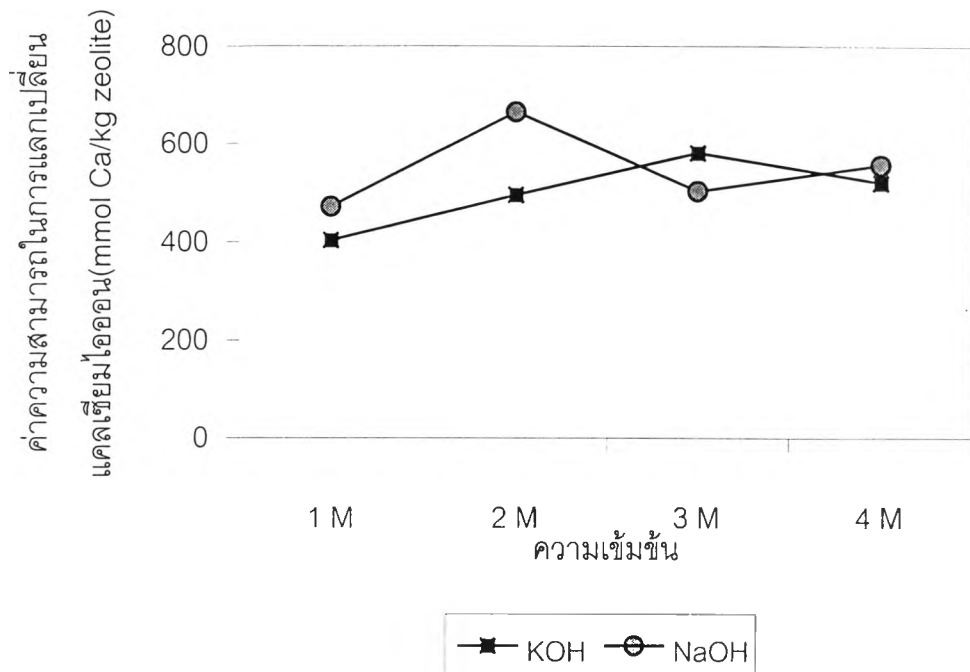
สำหรับการเกิดผลึกซีโอไลต์ เพราะอุณหภูมิที่ต่ำนั้นทำให้ภาวะในการเกิดนิวเคลียสของอลูมิโนซิลิเกตที่ต่อไปจะเติบโตเป็นผลึกซีโอไลต์เกิดขึ้นได้น้อย จากผลวิเคราะห์เอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD) (ภาคผนวก ข รูปที่ 7) จะพบเพียง quartz และสารที่ไม่รู้จัก (unknowns) ดังนั้นจึงมีค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนแคลเซียมไอออนที่ได้มีค่าต่ำ

#### 4.3 ผลของความเข้มข้นของสารละลายเบสที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

ความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเป็นตัวแปรหนึ่งที่ทำการศึกษาหาภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ โดยแปรความเข้มข้นตั้งแต่ 1, 2, 3 และ 4 โมลาร์ ของสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ที่อุณหภูมิ 120°C ความดัน 2 เมกกะปาสคาล เป็นเวลา 6 ชั่วโมง และของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ที่อุณหภูมิ 150°C ความดัน 2 เมกกะปาสคาล เป็นเวลา 6 ชั่วโมง แล้วนำมาวิเคราะห์สมบัติเพื่อหาค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนแคลเซียมไอออน ดังแสดงรายละเอียดในตารางที่ 4.4 จากนั้นนำข้อมูลที่ได้มาเขียนกราฟความสัมพันธ์ระหว่างความเข้มข้นของสารละลายเบสกับค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนแคลเซียมไอออน ดังแสดงในรูปที่ 4.5 ตามลำดับ

ตารางที่ 4.4 ค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนแคลเซียมไอออนของแก้วลอยที่ผ่านการกระตุ้นด้วยสารละลายเบสที่ความเข้มข้นต่างๆ

ภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา				ค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนแคลเซียมไอออน (CEC) (mmol Ca/kg zeolite)
สารละลาย	ระยะเวลา (hr)	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (MPa)	
KOH 1 M	6	120	2	403.73
KOH 2 M	6	120	2	496.21
KOH 3 M	6	120	2	581.34
KOH 4 M	6	120	2	520.66
NaOH 1 M	6	150	2	472.37
NaOH 2 M	6	150	2	664.80
NaOH 3 M	6	150	2	504.03
NaOH 4 M	6	150	2	556.86



รูปที่ 4.5 ผลจากการแปรค่าความเข้มข้นของสารละลายที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่อค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนแคลเซียมไอออน โดยการกระตุ้นด้วย KOH และ NaOH

สารละลายเบสที่ใช้ในการทดลองคือสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ เมื่อความเข้มข้นของสารละลายเพิ่มขึ้น ค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนแคลเซียมไอออนมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น สำหรับการกระตุ้นด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์พบว่า ที่ความเข้มข้น 3 โมลาร์ มีค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนแคลเซียมไอออนสูงที่สุด จึงเหมาะสมที่จะนำมาสังเคราะห์ซีโอไลต์มากที่สุด เพราะสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์จะไปละลายสารประกอบควอตซ์และมุลไลต์ในแก้วลอยถ่านหินจนได้สารประกอบอลูมินา ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) และซิลิกาออกไซด์ ( $\text{SiO}_2$ ) ออกมา นอกจากนี้ โพแทสเซียมไอออน ( $\text{K}^+$ ) ยังทำให้โครงสร้างที่ประกอบไปด้วยโมเลกุลของซิลิกาออกซิเจนเตตระฮีดรอน ( $\text{SiO}_4$ ) และ อลูมิเนียมออกซิเจนเตตระฮีดรอน ( $\text{AlO}_4$ ) อยู่ในสภาพเสถียรยิ่งขึ้น ถ้าสารละลายมีความเข้มข้นมากกว่า 3 โมลาร์ ขึ้นไปไม่เหมาะสมที่จะนำมาสังเคราะห์ซีโอไลต์ เพราะทำให้สารประกอบ quartz และ mullite ในแก้วลอยถ่านหินจะถูกละลายออกมามากจนทำให้เกิดโครงสร้างของผลึกที่หนาแน่นมาก (dense material) ซึ่งจะกลายเป็นสารประกอบชนิดอื่นที่ไม่ใช่ซีโอไลต์ เพราะว่าซีโอไลต์มีโครงสร้างที่อยู่กันอย่างหลวมๆ (loose material) (อิริชา ฉายสุวรรณ, 2541)



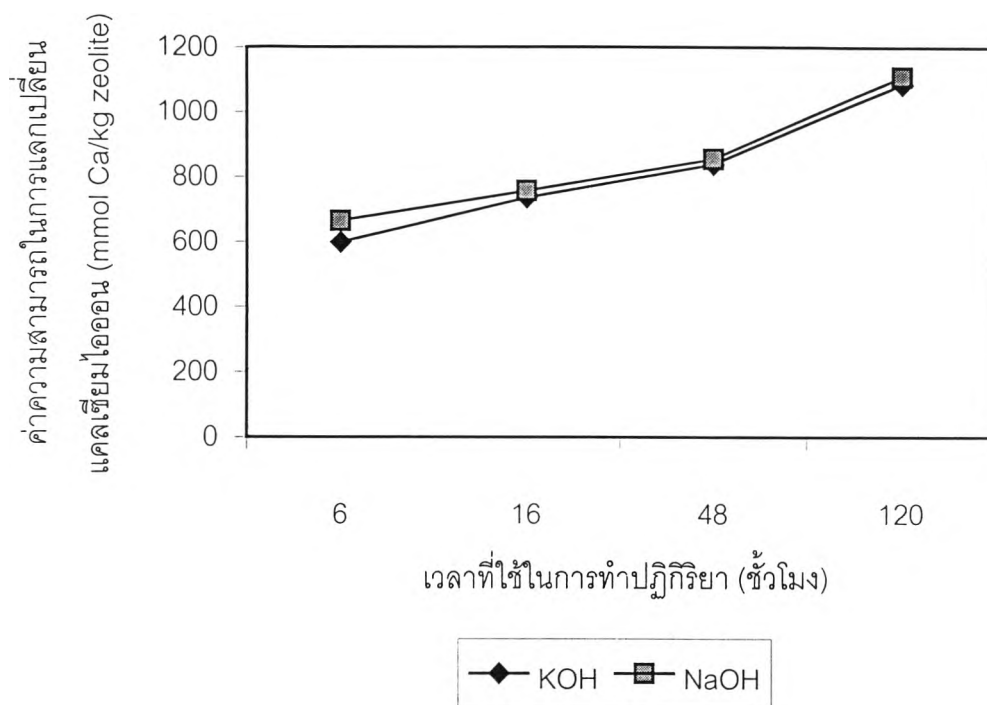
สำหรับการกระตุ้นด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์พบว่า ที่ความเข้มข้น 2 โมลาร์ มีค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนแคลเซียมไอออนสูงสุด จึงเหมาะสมที่จะนำมาสังเคราะห์ซีโอไลต์มากที่สุด ซึ่งเป็นเหตุผลเดียวกันกับในกรณีของโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ และที่ความเข้มข้นต่ำกว่า 2 โมลาร์ พบว่าค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนแคลเซียมไอออนมีค่าต่ำกว่า เพราะว่าสารละลายมีความเข้มข้นไม่สูงพอที่จะละลายควอตและมุลไลต์ให้ได้สารประกอบอลูมินา ( $Al_2O_3$ ) และซิลิกาออกไซด์ ( $SiO_2$ ) ออกมาทำปฏิกิริยาได้ จึงยังไม่ก่อให้เกิดเป็นโครงสร้างผลึกของซีโอไลต์ (Breck D.W.)

#### 4.4 ผลของเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

เมื่อได้ภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ (ภาวะสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 2 โมลาร์ อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส ความดัน 2 เมกกะปาสคาล และสารละลายโพแทสเซียม - ไฮดรอกไซด์ 3 โมลาร์ อุณหภูมิ 120 องศาเซลเซียส ความดัน 2 เมกกะปาสคาล) จากขั้นตอนที่ 4.2 และ 4.4 นำภาวะที่ได้มาศึกษาถึงผลของระยะเวลาตั้งแต่ 6, 16, 48 และ 120 ชั่วโมง แล้วนำมาวิเคราะห์สมบัติเพื่อหาค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนแคลเซียมไอออน ดังแสดงรายละเอียดในตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 ค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนแคลเซียมไอออนของแก้วลอยถ่านหินที่ผ่านการกระตุ้นในระยะเวลาต่างๆ

ภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา				ค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนแคลเซียมไอออน (CEC) (mmol Ca/kg zeolite)
สารละลาย	ระยะเวลา (hr)	อุณหภูมิ (°C)	ความดัน (MPa)	
KOH 3 M	6	120	2	598.34
KOH 3 M	16	120	2	736.81
KOH 3 M	48	120	2	838.26
KOH 3 M	120	120	2	1085.40
NaOH 2 M	6	150	2	664.80
NaOH 2 M	16	150	2	757.48
NaOH 2 M	48	150	2	854.47
NaOH 2 M	120	150	2	1109.37



รูปที่ 4.6 ผลจากการแปรระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาต่อค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนแคลเซียมไอออน

จากการทดลองพบว่า เมื่อระยะเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น การเกิดผลึกซีโอไลต์จะสูงตามไปด้วย เพราะโอกาสในการเปลี่ยนโครงสร้างของแก้วลอยถ่านหินที่เป็นของแข็งขั้นพื้นฐานไปเป็นโครงสร้างที่เป็นผลึกย่อมเกิดขึ้นได้มาก จากการสังเคราะห์ซีโอไลต์ที่อุณหภูมิ  $120^{\circ}\text{C}$  ความดัน 2 MPa ระยะเวลา 48 และ 120 ชั่วโมง ที่กระตุ้นด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ 3 M ซึ่งจากการวิเคราะห์เอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (ภาคผนวก ข รูปที่ 4 และ 5 ตามลำดับ) พบว่าที่ 48 ชั่วโมงเกิดซีโอไลต์ขึ้นหนึ่งชนิดคือ chabazite และที่ 120 ชั่วโมงเกิดซีโอไลต์ขึ้นสองชนิดคือ chabazite และ garronite

จากการสังเคราะห์ซีโอไลต์ที่อุณหภูมิ  $150^{\circ}\text{C}$  ความดัน 2 MPa ระยะเวลา 48 และ 120 ชั่วโมง ที่กระตุ้นด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 2 M ซึ่งจากการวิเคราะห์เอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (ภาคผนวก ข รูปที่ 9 และ 10 ตามลำดับ) พบว่าที่ 48 ชั่วโมงเกิดซีโอไลต์ขึ้นสองชนิดคือ zeolite P และที่ 120 ชั่วโมงเกิดซีโอไลต์ขึ้นสามชนิดคือ zeolite P, halloysite และ cancrinite

เราสามารถติดตามดูการเปลี่ยนแปลงของโครงสร้างผลึกนี้ได้จากผลการวิเคราะห์จากเครื่องสแกนิงอิเล็กตรอนไมโครสโคป ดังรูป 4.7 - 4.13 จะเห็นการเปลี่ยนแปลงเกิดขึ้น ผลที่ได้สอดคล้องกับวิจัยของ Amrhein C. and Other (1996)

#### 4.5 ผลของชนิดของสารละลายที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

จากการทดลองพบว่าการกระตุ้นด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ให้ผลิตภัณฑ์ที่เกิดเป็นซีโอไลต์ที่ให้ค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนแคลเซียมไอออนได้สูงกว่าซีโอไลต์ที่เกิดจากการกระตุ้นด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ดังแสดงในรูปที่ 4.5 ที่เป็นเช่นนี้เพราะว่าซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นจากการกระตุ้นด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์คือ zeolite P นั้นมีค่าสัดส่วน Si/Al = 1.1 – 2.5 ซึ่งมีสูตรโครงสร้างดังนี้  $\text{Na}_6[(\text{AlO}_2)_6(\text{SiO}_2)_{10}] \cdot 15\text{H}_2\text{O}$  ส่วน chabazite ที่เกิดจากการกระตุ้นด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์มีค่าสัดส่วน Si/Al = 2.3 – 2.5 ซึ่งมีสูตรโครงสร้างคือ  $(\text{Ca},\text{K}_2)_2[(\text{AlO}_2)_4(\text{SiO}_2)_8] \cdot 13\text{H}_2\text{O}$  เห็นได้ว่า zeolite P มีค่าสัดส่วน Si/Al ต่ำกว่าและมีจำนวนไอออนบวกที่จะแลกเปลี่ยนมากกว่าคือมี  $\text{Na}^+$  อยู่ 6 ตัว ส่วน chabazite มีค่าสัดส่วน Si/Al สูงกว่าซึ่งจากสูตรโครงสร้างพบว่ามี  $\text{K}^+$  อยู่ 4 ตัว ที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออน ดังนั้นจึงทำให้ค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนแคลเซียมไอออนของ zeolite P จึงมีค่าสูงกว่า chabazite

ดังนั้นในการที่จะสังเคราะห์ซีโอไลต์โดยใช้สารละลายต่างชนิดกันก็จะทำให้ได้ซีโอไลต์ต่างชนิดกันด้วย ทั้งนี้ต้องขึ้นกับความต้องการที่จะนำไปใช้งานว่าต้องการที่ใช้งานประเภทใด ถ้าเป็นงานประเภทแลกเปลี่ยนไอออนจำเป็นต้องใช้ซีโอไลต์ที่มีค่า Si/Al ต่ำเพราะตำแหน่งประจุลบที่เกิดขึ้นจะอยู่บริเวณรอบ  $(\text{AlO}_2)^-$  หรือ  $(\text{AlO}_4)^5-$  ซึ่งเป็นที่อยู่ของแคทไอออน ดังนั้นจำนวนแคทไอออนที่พบในซีโอไลต์จะขึ้นกับจำนวนของหน่วย  $(\text{AlO}_4)^5-$  และเลขออกซิเดชันของแคทไอออน ดังนั้นยิ่งปริมาณ Al มาก แคทไอออนยิ่งมากค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนก็มากด้วย (Breck D.W., 1974)

เห็นได้ว่าซีโอไลต์สังเคราะห์ขึ้นมาได้นี้ให้สมบัติในการแลกเปลี่ยนไอออนได้ดีกว่าถ้ำลอยถ่านหินที่ยังไม่ผ่านการกระตุ้น ซึ่งมีค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนแคลเซียมไอออนเท่ากับ 65.94 mmol Ca/kg Zeolite จึงนับได้ว่างานวิจัยนี้เป็นการนำเอาถ้ำลอยถ่านหิน (วัสดุเหลือทิ้ง) มาปรับปรุงโดยการทำปฏิกิริยากับสารละลายเบสตามวิธีไฮโดรเทอร์มอลโดยใช้อุณหภูมิและความดันสูง จนเกิดเป็นซีโอไลต์ขึ้นซึ่งสามารถนำไปใช้งานที่เกิดประโยชน์สูงสุด

ตารางที่ 4.6 เปรียบเทียบผลงานวิจัยการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากเถ้าลอยถ่านหิน

งานวิจัยนี้	มนตรี ทองคำ (2542)	Amrhein C. and Other (1996)
<u>วัตถุดิบ :</u> เถ้าลอยถ่านหินจากโรงงานไฟฟ้าแม่เมาะ ประเทศไทย <u>วิธีการสังเคราะห์ :</u> Hydrothermal Treatment <u>ภาวะในการทดลอง :</u> NaOH & KOH, Temp 100, 120, 150 และ 200°C Pressure 0.5 - 2.0 MPa Time 6 – 120 hr <u>ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ :</u> Chabazite, zeolite P, Cancrinite, Garronite, Halloysite <u>ค่า CEC ที่กระตุ้นด้วย NaOH</u> 2 M 150°C 2MPa 48 hr เท่ากับ 854.74 mmolCa/kg zeolite	<u>วัตถุดิบ :</u> เถ้าลอยถ่านหินจากโรงงานไฟฟ้าแม่เมาะ ประเทศไทย <u>วิธีการสังเคราะห์ :</u> Hydrothermal Treatment <u>ภาวะในการทดลอง :</u> NaOH & KOH, Temp 70, 100 และ 200°C Pressure 0.1 MPa Time 24 – 120 hr <u>ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ :</u> Chabazite, zeolite P, Nepheline, Gismondine <u>ค่า CEC ที่กระตุ้นด้วย NaOH</u> 2 M 100°C 72 hr เท่ากับ 619.44 mmolCa/kg zeolite	<u>วัตถุดิบ :</u> เถ้าลอยถ่านหินจากโรงงานไฟฟ้าในแถบอเมริกาตะวันตก <u>วิธีการสังเคราะห์ :</u> Hydrothermal Treatment <u>ภาวะในการทดลอง :</u> NaOH & KOH, Temp 40, 60, 100 และ 250°C Pressure 0.1 MPa Time 24 – 240 hr <u>ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ :</u> Chabazite, zeolite P, zeolite X, Na-Pl <u>ค่า CEC ที่กระตุ้นด้วย NaOH</u> 3 M 100°C 72 hr เท่ากับ 640 mmolCa/kg zeolite

จากตารางที่ 4.6 เป็นการเปรียบเทียบการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากงานวิจัยที่ผ่านมา งานวิจัยนี้ เมื่อสังเกตค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน (CEC) จะพบว่าในงานวิจัยนี้จะมีค่าสูงกว่างานวิจัยอื่นๆ ทั้งนี้เนื่องมาจาก งานวิจัยนี้ทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิและความดันสูง ซึ่งอุณหภูมิและความดันสูงนั้นทำให้เกิดผลึก และการเติบโตของผลึกสูง การใช้อุณหภูมิและความดันสูงเข้ามาช่วยในการสังเคราะห์นั้นทำให้ค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนเพิ่มขึ้น ลดระยะเวลาในการสังเคราะห์ ดังนั้นในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ของงานวิจัยนี้ให้ประสิทธิภาพที่ดีกว่างานวิจัยอื่นที่ไม่ได้สังเคราะห์ที่ภาวะอุณหภูมิและความดันสูง

ตารางที่ 4.7 เปรียบเทียบซีโอไลต์ที่ได้จากงานวิจัยกับซีโอไลต์ทางเกรดการค้า (Breck D.W., 1974; Tsitsishvili G.V. and Others, 1992)

งานวิจัย	เกรดการค้า
ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ด้วย KOH : 1085.40 mmolCa/kgZeolite	Chabazite : 1745 mmolCa/kgZeolite
ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ด้วย NaOH : 1109.37 mmolCa/kgZeolite	Zeolite P : 1875 mmolCa/kgZeolite

จากตารางที่ 4.7 พบว่าทำการเปรียบเทียบซีโอไลต์เพียง 2 ชนิดเท่านั้นเนื่องจาก ทั้ง chabazite และ zeolite P ได้มีการนำมาใช้ในอุตสาหกรรม ถึงแม้ว่าจะนิยมนำมาใช้ประโยชน์เพียงเล็กน้อยก็ตาม แต่สำหรับซีโอไลต์ชนิดอื่นๆ คือ cancrinite, halloysite และ garronite นั้นเป็นชนิดที่ไม่นำมาใช้ประโยชน์ในอุตสาหกรรมเลยจึงไม่สามารถหาเกรดการค้ามาเปรียบเทียบได้

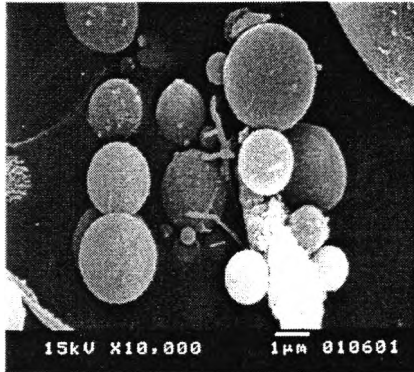
#### 4.6 ผลการวิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วยเครื่อง BET

ตารางที่ 4.8 ค่าของพื้นที่ผิวที่วัดได้โดยเครื่อง BET

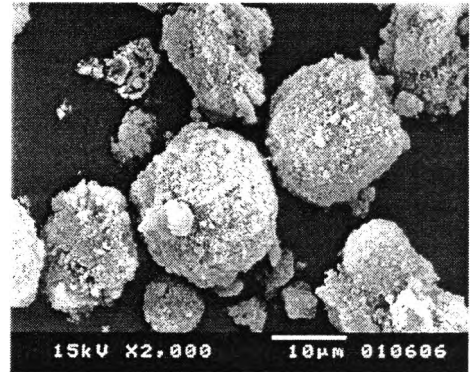
สารตัวอย่าง	พื้นที่ผิว (BET Surface Area, m <sup>2</sup> /g)
แก้วลอย	0.99
แก้วลอยกระตุ้นด้วย KOH 3 M 120°C 2MPa 6hr	13.19
แก้วลอยกระตุ้นด้วย KOH 3 M 120°C 2MPa 48hr	16.71
แก้วลอยกระตุ้นด้วย KOH 3 M 120°C 2MPa 120hr	28.65
แก้วลอยกระตุ้นด้วย NaOH 2 M 150°C 2MPa 6hr	17.99
แก้วลอยกระตุ้นด้วย NaOH 2 M 150°C 2MPa 48hr	23.64
แก้วลอยกระตุ้นด้วย NaOH 2 M 150°C 2MPa 120hr	51.59

จากตารางที่ 4.8 พบว่าเมื่อระยะเวลามากขึ้นพื้นที่ผิวจะมีค่าเพิ่มขึ้นทั้งของการกระตุ้นด้วยสารละลายไฮเดียมไฮดรอกไซด์และสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ทั้งนี้เนื่องมาจากผลึกที่ได้จากการกระตุ้นส่วนใหญ่เป็นผลึกของซีโอไลต์ซึ่งเป็นสารที่มีโพรง จึงทำให้มีพื้นที่ผิวมาก

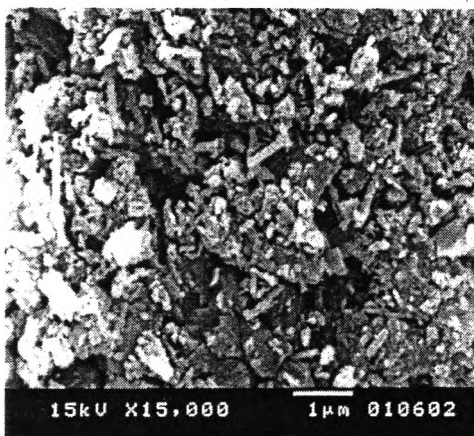
4.7 รูปลักษณะพื้นผิวของเถ้าลอยถ่านหินและซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้จากการกระตุ้นที่  
ภาวะต่างๆโดยใช้ Scanning Electron Microscopy (SEM)



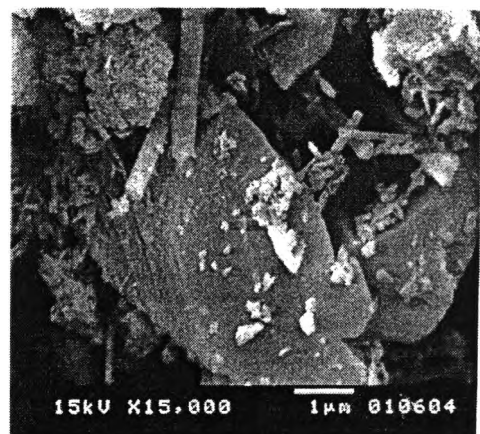
รูปที่ 4.7 พื้นผิวของเถ้าลอยถ่านหิน  
กำลังขยาย 10,000 เท่า



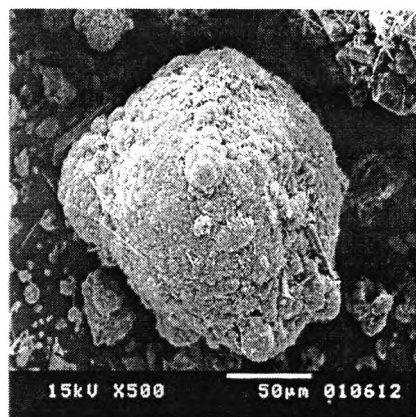
รูปที่ 4.8 พื้นผิวของเถ้าลอยที่ผ่านการ  
กระตุ้นด้วย KOH 3 M 120°C 2 MPa  
6 hr กำลังขยาย 2,000 เท่า



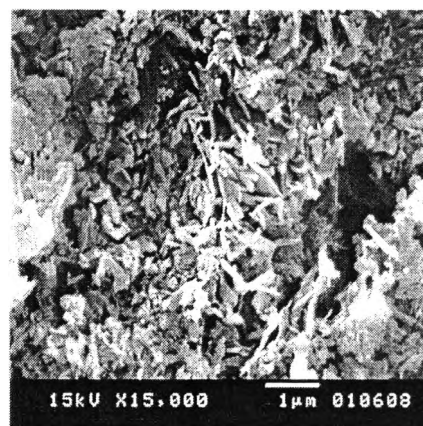
รูปที่ 4.9 พื้นผิวเถ้าลอยที่ผ่านการกระตุ้น  
ด้วย KOH 3 M 120°C 2 MPa 48 hr  
กำลังขยาย 15,000 เท่า



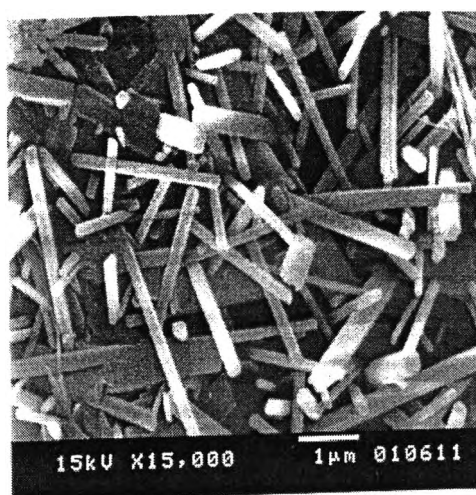
รูปที่ 4.10 พื้นผิวเถ้าลอยที่ผ่านการกระตุ้น  
ด้วย KOH 3 M 120°C 2 MPa 120 hr  
กำลังขยาย 15,000 เท่า



รูปที่ 4.11 พื้นผิวของแก้วลอยที่ผ่านการ  
กระตุ้นด้วย NaOH 2 M 150°C 2 MPa  
6 hr กำลังขยาย 500 เท่า



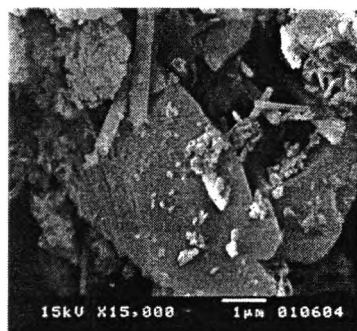
รูปที่ 4.12 พื้นผิวของแก้วลอยที่ผ่านการ  
กระตุ้นด้วย NaOH 2 M 150°C 2 MPa  
48 hr กำลังขยาย 15,000 เท่า



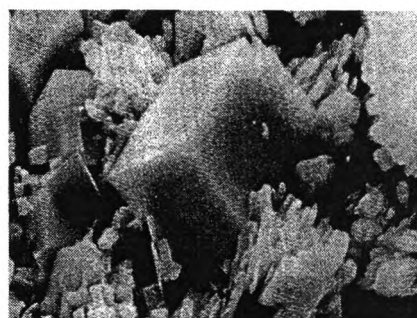
รูปที่ 4.13 พื้นผิวของแก้วลอยที่ผ่านการกระตุ้น  
ด้วย NaOH 2 M 150°C 2 MPa 120 hr  
กำลังขยาย 15,000 เท่า

#### 4.8 เปรียบเทียบผลึกซีโอไลต์ที่ได้จากงานวิจัยนี้กับเกรดการค้า

เมื่อนำรูปของผลึกซีโอไลต์ทางเกรดการค้ามาเปรียบเทียบกับกับซีโอไลต์ที่ได้จากการสังเคราะห์ในงานวิจัยนี้แสดงดังรูปที่ 4.14 และ 4.15 ดังนี้



ก

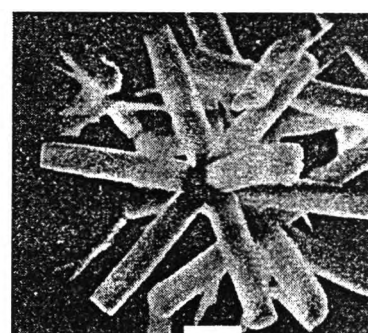


ข

รูปที่ 4.14 เปรียบเทียบผลึกของซีโอไลต์ (ก) ซีโอไลต์งานวิจัยนี้ (ข) chabazite เกรดการค้า



ก



ข

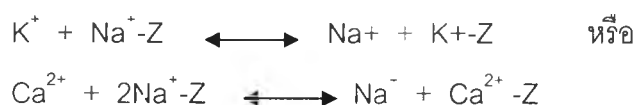
รูปที่ 4.15 เปรียบเทียบผลึกของซีโอไลต์ (ก) ซีโอไลต์งานวิจัยนี้ (ข) zeolite P เกรดการค้า

จากการสังเกตพบว่าผลึกที่ได้ของการสังเคราะห์ด้วยสารละลายทั้ง 2 ชนิด มีรูปร่างใกล้เคียงกับเกรดการค้า ในรูปที่ 4.14 แสดงผลึกของซีโอไลต์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งนำมาเปรียบเทียบกับ chabazite เพราะว่าการสังเคราะห์ที่ได้พบ chabazite ส่วนในรูปที่ 4.15 แสดงผลึกของซีโอไลต์ที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งนำมาเปรียบเทียบกับ zeolite P เพราะว่าการสังเคราะห์ที่ได้พบ zeolite P



#### 4.9 การนำซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ไปใช้งาน

การใช้งานของซีโอไลต์ส่วนใหญ่จะใช้งานในลักษณะที่เป็นการแลกเปลี่ยนไอออนบวก (cationic ion exchange) โดยมีหลักการสำคัญคือ nonframework cation จะสามารถถูกแทนที่ได้ด้วยไอออนบวกชนิดอื่นๆได้ดังสมการ



โดยการแลกเปลี่ยนไอออนจะเกิดขึ้นภายในโครงสร้างของซีโอไลต์ โดยให้ประจุที่เข้าและออกจากโครงสร้างเท่ากัน ซึ่งโดยปกติการแลกเปลี่ยนไอออนจะขึ้นอยู่กับ

- ธรรมชาติของไอออนบวก
- อุณหภูมิที่ใช้
- ความเข้มข้นของไอออนบวกในสารละลาย
- ชนิดของไอออนลบที่รวมตัวกับไอออนบวกในสารละลาย
- ตัวทำละลาย (การแลกเปลี่ยนส่วนมากเกิดขึ้นได้ดีในสารละลาย)
- ลักษณะโครงสร้างของซีโอไลต์

จากผลงานวิจัยนี้สามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิดต่างๆกันได้จากถ้ำลอยถ่านหิน จากโรงงานไฟฟ้าแม่เมาะ จังหวัด ลำปาง ประเทศไทยได้ตามตารางที่ 4.7

ตารางที่ 4.9 ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้จากถ้ำลอยถ่านหินจากโรงไฟฟ้าแม่เมาะ จังหวัดลำปาง ประเทศไทย

ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้	สูตรทั่วไปของซีโอไลต์ (Breck D.W.,1974)
Cancrinite	$Na_{14}[(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{13}] \cdot 6H_2O$
Chabazite	$(Ca,K_2)_2[(AlO_2)_4(SiO_2)_8] \cdot 13H_2O$
Garronite	$Na.Ca_{2.5}[(AlO_2)_6(SiO_2)_{10}] \cdot 14H_2O$
Zeolite P	$Na_6[(AlO_2)_6(SiO_2)_{10}] \cdot 15H_2O$

จากตารางที่ 4.9 พบว่าสูตรทั่วไปของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้นั้นมีเพียงแค่ 4 ชนิด ทั้งนี้เนื่อง halloysite เป็นซีโอไลต์ที่มีโครงสร้างผลึกที่ไม่เสถียร (metastable) โครงสร้างผลึกที่เกิดขึ้นเป็นเพียงผลึกเริ่มต้นที่จะเปลี่ยนไปเป็นซีโอไลต์อีกชนิดหนึ่งที่มีความเสถียรมากกว่า

การนำซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้จากถ้ำลอยถ่านหินไปใช้งานส่วนใหญ่จะนำไปใช้ในการกำจัดโลหะหนักในน้ำเสียโดยอาศัยสมบัติของการแลกเปลี่ยนไอออนของซีโอไลต์มากำจัดโลหะหนักออกจากน้ำเสียและลดปริมาณก๊าซเสีย ดังเช่น

งานวิจัยของ Patane G and Other. (1996) นำ zeolite A และ zeolite P ที่ได้มาจากการสังเคราะห์จากถ้ำลอยถ่านหินมากำจัดทองแดงและสังกะสีออกจากน้ำเสีย

งานวิจัยของ Singer A. and Berggaut V. (1996) นำ zeolite P ที่ได้จากการสังเคราะห์จากถ้ำลอยถ่านหินมากำจัดตะกั่วและสังกะสีออกจากน้ำเสีย

งานวิจัยของ LopezSalinas E. and Other. (1997) นำซีโอไลต์ที่ได้มาจากการสังเคราะห์จากถ้ำลอยถ่านหินมาลดปริมาณไนโตรเจนออกไซด์ก่อนปล่อยออกสู่บรรยากาศ เป็นต้น