



รายงานการวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

การศึกษาเชิงเปรียบเทียบกระบวนการทางเคมีในการแปรสภาพเถ้าลอยเป็นวัสดุซีโอไลต์
และการสำรวจเบื้องต้นเรื่องความสามารถในการดูดซับไอออนของวัสดุที่สังเคราะห์ได้

COMPARATIVE STUDIES ON THE EFFECT OF CHEMICAL CONVERSION TECHNIQUES ON
TYPES AND ADSORPTION BEHAVIOUR OF ZEOLITIC MATERIALS
SYNTHESIZED FROM FLY ASH

โดย

ดร. อภินันท์ รุจิวัตร

มิถุนายน 2547

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ

การศึกษาเชิงเปรียบเทียบกระบวนการทางเคมีในการแปรสภาพเถ้าลอยเป็นวัสดุซีโอไลต์
และการสำรวจเบื้องต้นเรื่องความสามารถในการดูดซับไอออนของวัสดุที่สังเคราะห์ได้

COMPARATIVE STUDIES ON THE EFFECT OF CHEMICAL CONVERSION TECHNIQUES ON
TYPES AND ADSORPTION BEHAVIOUR OF ZEOLITIC MATERIALS
SYNTHESIZED FROM FLY ASH

ดร. อภินันท์ รุจิวัตร

ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

กิตติกรรมประกาศ

โครงการวิจัยนี้สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยความช่วยเหลือ และความอนุเคราะห์จากคณาจารย์ และบุคคลหลายฝ่าย ผู้วิจัยจึงใคร่ขอขอบพระคุณบุคคลดังรายนามต่อไปนี้

ขอขอบพระคุณ รศ. ดร. เกตุ กรุดพันธ์ และ รศ. ดร. จรัส ลิ้มตระกูล ผู้อยู่เบื้องหลังของความสำเร็จของโครงการนี้อย่างแท้จริง ท่านทั้งสองได้ให้การสนับสนุนทั้งในการเป็นผู้ผลักดันให้ได้สมัครขอรับการสนับสนุนทุนวิจัยตั้งแต่แรก และเป็นผู้ที่ให้คำแนะนำทั้งทางด้านการวิชาการและอื่นๆ รวมทั้งกำลังใจและการผลักดันเสมอมา

ขอขอบพระคุณคุณวราภรณ์ คุณาวนากิจ และคุณสุรเชษฐ์ จิงเกษมโชคชัย ตลอดจนเจ้าหน้าที่การไฟฟ้าฝ่ายผลิต (กฟผ.) ทุกท่านที่อนุเคราะห์ให้ความช่วยเหลือ ทั้งทางด้านวัสดุตั้งต้น และเครื่องมือมาเป็นอย่างดี

ขอขอบคุณนักศึกษาทุกคนทั้งระดับปริญญาตรี และระดับบัณฑิตศึกษาที่ร่วมชะตากรรมในหน่วยวิจัยวัสดุอินทรีย์รุ่นปีการศึกษา 2545 และ 2546 มาด้วยกัน ได้ผ่านการทำงานอย่างหนัก หนาสาหัสและปัจจุบันต่างจบและแยกย้ายกันไปสู่นาคตที่ดีกว่า

ขอขอบคุณเจ้าหน้าที่ในส่วนของภาควิชาเคมี และภาควิชาวัสดุศาสตร์ คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่ ที่ได้ให้ความเอ็นดูและอนุเคราะห์ด้านเครื่องมือเป็นอย่างดีมาตลอดเวลา

ท้ายที่สุดนี้ขอขอบพระคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.) ที่ได้สนับสนุนงบประมาณการทำวิจัยตลอดโครงการ

(อภิรักษ์ รุจิวัตร)

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ TRG4580095
ชื่อโครงการ การศึกษาเชิงเปรียบเทียบกระบวนการทางเคมีในการแปรสภาพเถ้าลอยและเพอร์ไลต์เป็นวัสดุซีโอไลต์และการสำรวจเบื้องต้นเรื่องความสามารถในการดูดซับไอออนของวัสดุที่สังเคราะห์ได้
ผู้นักวิจัย ดร. อภินภัส รุจิวัตร
E-mail Address apinpus@chiangmai.ac.th
ระยะเวลาโครงการ 2 ปี

โครงการวิจัยนี้เป็นการศึกษาเปรียบเทียบวิธีการแปรสภาพเถ้าลอยรวมทั้งเพอร์ไลต์ไปเป็นวัสดุประเภทซีโอไลต์ และชนิดของวัสดุที่สังเคราะห์ได้จากวิธีการทางเคมีที่ต่างกัน รวมทั้งคุณสมบัติการดูดซับไอออนของวัสดุที่สังเคราะห์ได้ ทั้งนี้ได้ทำการทดลองแปรสภาพเถ้าลอยและเพอร์ไลต์ โดยกระบวนการทางเคมีที่แตกต่างกันสองวิธีคือการทำปฏิกิริยากับสารละลายต่างแบบดั้งเดิม และกระบวนการหลอมรวมแบบประยุกต์ที่หลอมเถ้าลอยและเพอร์ไลต์กับด่างก่อนที่จะนำไปทำปฏิกิริยาภายใต้สภาวะความดันไอน้ำอิ่มตัว ที่อุณหภูมิค่าตัวแปรต่างๆที่ทำการศึกษาได้แก่ ชนิดของด่าง ปริมาณของด่างและปริมาณของน้ำในปฏิกิริยาในรูปของอัตราส่วนโดยมวลของเถ้าลอยหรือเพอร์ไลต์ต่อด่าง และอัตราส่วนโดยมวลของของแข็งผสมต่อปริมาตรของน้ำตามลำดับ อุณหภูมิที่ใช้ในการหลอมกับด่าง การเผากระตุ้นเถ้าลอยและเพอร์ไลต์ และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา จากการศึกษาพบว่าเฉพาะกระบวนการหลอมรวมแบบประยุกต์เท่านั้นที่ทำให้เกิดของแข็งผลิตภัณฑ์ที่เป็นซีโอไลต์ คือ Na-X ฟิลิปไซต์ และโซดาไลต์ โดยมีของแข็งผลิตภัณฑ์อีกชนิดหนึ่งที่เกิดขึ้นคือฮิปปาไซต์ที่จัดเป็นสารประกอบประเภทไฮโดรคาร์เนท การเกิดของของแข็งผลิตภัณฑ์ทุกชนิดมีลักษณะเป็นแบบเลือกเกิดชนิดใดชนิดหนึ่งได้ โดยที่ปัจจัยที่มีอิทธิพลสูงสุดต่อชนิดของผลิตภัณฑ์คือปริมาณน้ำในปฏิกิริยา รองลงมาได้แก่ชนิดของด่าง และการเผากระตุ้น ตามลำดับ ส่วนปริมาณของด่าง และเวลาในการทำปฏิกิริยามีผลต่อชนิดของของแข็งผลิตภัณฑ์น้อยมาก ตัวอย่างฟิลิปไซต์ถูกนำมาทดสอบความสามารถในการดูดซับไอออนของตะกั่ว และแคดเมียม และแสดงแนวโน้มของการดูดซับเพิ่มขึ้นตลอดเวลาในช่วงที่ทำการศึกษาคือ 30 ชั่วโมงและยังไม่เข้าสู่สมดุล จากการศึกษาวิจัยครั้งนี้ได้แสดงให้เห็นถึงความเป็นไปได้ในการแปรสภาพวัสดุทั้งสองชนิดให้เป็นวัสดุที่มีคุณค่าทางเศรษฐกิจได้ โดยใช้วิธีการที่ไม่ยุ่งยากและใช้ต้นทุนในการผลิตต่ำ ทั้งนี้ในส่วนของความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนนั้นยังต้องทำการศึกษาเพิ่มเติมต่อไปเพื่อให้ได้สภาวะที่ดีที่สุด และได้ข้อสรุปที่ชัดเจนต่อไป

คำหลัก เถ้าลอย เพอร์ไลต์ ซีโอไลต์ การสังเคราะห์ การดูดซับไอออน

Abstract

Project Code	TRG4580095
Project Title	Comparative studies on the effect of chemical conversion on types and adsorption behaviour of zeolitic materials synthesized from fly ash and perlite
Investigator	Dr. Apinpus Rujiwatra
E-mail Address	apinpus@chiangmai.ac.th
Project Period	2 years

Two zeolitization techniques, namely conventional alkali treatment and modified fusion, were investigated on fly ash and perlite with the following examined variables; type and amount of alkali reagents, reaction water content, fusion temperature, prior activation by calcining at high temperature, and reaction time. It is evident that only the modified fusion technique could provide zeolitic materials which were Na-X, phillipsite and sodalite. The other product yielded from this technique was hibschite, the hydrogarnet material. It is apparently that each of these solid products could be selectively prepared. Types of the solid products were governed by the water content of the reaction, type of alkali reagent and the prior activation respectively. The amount of alkali reagent and reaction time showed only slight effect on type of the solid products. The cation adsorption behavior of the typical synthesized phillipsites were studied toward lead(II) and cadmium(II). The amount of adsorbed lead(II) and cadmium(II) ions gradually increased throughout the studied period of 30 hours with no sign of approaching equilibrium. According to the study, it is feasible in conversion of both fly ash and perlite into commercially valuable material of zeolites via simple and inexpensive but effective technique. The adsorption behavior is however inconclusive and further investigation is required.

Keywords fly ash, perlite, zeolite, synthesis, ion adsorption

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	
บทคัดย่อภาษาไทย	
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	
บทที่ 1 บทนำ ทฤษฎี และหลักการที่เกี่ยวข้อง	
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา	1
1.2 ถ้อยลยลิกไนต์	
1.2.1 การเกิดถ้อยลย	2
1.2.2 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของถ้อยลย	3
1.2.3 การประยุกต์ใช้ถ้อยลยในประเทศไทย	5
1.3 หินเพอร์ไลต์และเพอร์ไลต์	
1.3.1 การเกิดของหินเพอร์ไลต์และเพอร์ไลต์	6
1.3.2 สมบัติทางกายภาพและเคมีของหินเพอร์ไลต์	7
1.3.3 การประยุกต์ใช้หินเพอร์ไลต์	8
1.4 ซีโอไลต์	
1.4.1 นิยามและการเกิดซีโอไลต์	10
1.4.2 โครงสร้างของซีโอไลต์	11
1.4.3 การสังเคราะห์ซีโอไลต์จากสารเคมี	13
1.4.4 การสังเคราะห์ซีโอไลต์จากถ้อยลย	15
1.4.5 การสังเคราะห์ซีโอไลต์จากหินเพอร์ไลต์	18
1.4.6 การประยุกต์ใช้ซีโอไลต์	18
1.5 เอกสารอ้างอิง	20
บทที่ 2 การดำเนินงานวิจัย	
2.1. การเตรียมตัวอย่างถ้อยลย	24
2.2 การเตรียมตัวอย่างเพอร์ไลต์	25
2.3 การทดลองแปรสภาพถ้อยลยโดยการทำปฏิกิริยากับ สารละลายด่างแบบดั้งเดิม	26
2.4 การทดลองแปรสภาพถ้อยลยโดยวิธีหลอมรวมแบบ ประยุกต์	27
2.5 การทดลองแปรสภาพเพอร์ไลต์โดยการทำปฏิกิริยากับ	28

สารละลายต่างแบบดั้งเดิม	
2.6. การทดลองแปรสภาพเพอร์ไลต์โดยกระบวนการหลอมรวมแบบประยุกต์	28
2.7 การเก็บของแข็งตัวอย่างเพื่อการวิเคราะห์	28
2.8 การหาอัตลักษณ์และการตรวจสอบลักษณะพื้นฐานของของแข็งผลิตภัณฑ์	29
2.9 การทดสอบความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนบวกกับไอออนบวกของโลหะหนัก	29
2.10 เอกสารอ้างอิง	30
บทที่ 3 ผลงานวิจัยและบทอภิปรายผลงานวิจัย	
3.1 สมบัติทางกายภาพและเคมีของถ้ำลอยแม่เมาะ และเพอร์ไลต์จังหวัดลพบุรี	31
3.1.1 การศึกษาลักษณะพื้นฐานโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด	31
3.1.2 การศึกษาชนิดของผลึกองค์ประกอบและธาตุองค์ประกอบ	33
3.2. การแปรสภาพถ้ำลอยโดยการทำปฏิกิริยากับสารละลายต่างแบบดั้งเดิม	36
3.3 การทดลองแปรสภาพถ้ำลอยโดยวิธีหลอมรวมแบบประยุกต์	40
3.3.1 ปฏิกิริยาระหว่างถ้ำลอยที่ไม่ผ่านการเตรียมตัวอย่างกับโซเดียมไฮดรอกไซด์และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์	40
3.3.2 ปฏิกิริยาระหว่างถ้ำลอยที่ผ่านการกำจัดเหล็กกับแคลเซียมไฮดรอกไซด์และด่างผสมแคลเซียมไฮดรอกไซด์/โซเดียมไฮดรอกไซด์	49
3.3.3 ปฏิกิริยาระหว่างถ้ำลอยที่ผ่านการกำจัดเหล็กและการเผากระตุ้นกับแคลเซียมไฮดรอกไซด์และด่างผสมแคลเซียมไฮดรอกไซด์/โซเดียมไฮดรอกไซด์	56
3.4 การทดลองแปรสภาพเพอร์ไลต์โดยการทำปฏิกิริยากับสารละลายต่างแบบดั้งเดิม	61
3.5 การทดลองแปรสภาพเพอร์ไลต์โดยกระบวนการหลอมรวมแบบประยุกต์	66

3.6 ซีโอไลต์ชนิดต่างๆที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างเถ้าลอยหรือเพอร์ไลต์กับด่างภายใต้สภาวะการทดลองที่ทำการศึกษา	67
3.6 การทดสอบเบื้องต้นเรื่องความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนบวกของของแข็งผลึกภัณฑ์ฟิลิปไซต์กับไอออนของตะกั่วและแคลเซียม	70
3.6.1 ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนบวกของของแข็งผลึกภัณฑ์ฟิลิปไซต์กับไอออนของตะกั่ว	71
3.6.2 ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนบวกของของแข็งผลึกภัณฑ์ฟิลิปไซต์กับไอออนของแคลเซียม	76
3.7 เอกสารอ้างอิง	80
บทที่ 4 สรุปผลงานวิจัยและข้อเสนอแนะ	81
บทที่ 5 ผลที่ได้รับจากโครงการวิจัย	
5.1 ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ	82
5.2 การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์	82
5.3 ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการในประเทศ	82
5.4 การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ	82
ภาคผนวก ก ผลงานของโครงการ : A. Rujiwatra, A Selective Preparation of Phillipsite and Sodalite from Perlite, <i>Materials Letters</i> , 58 (14), 2004, 2012-2015.	84
ภาคผนวก ข ผลงานของโครงการ : A. Rujiwatra, C. Narawisut, A Selective Zeolitization of Perlite Via Modified Fusion Technique, <i>Chiang Mai Journal of Science</i> , 31 (1), 2004, 27-33.	88
ภาคผนวก ค ผลงานของโครงการ : A. Rujiwatra, M. Phueatpho, K. Grudpan, Selective Synthesis of Zeolitic Phillipsite and Hibschite Hydrogarnet from Lignite Ash Employing Calcium Hydroxide Under Mild Conditions, Submitted to <i>Inorganica Chimica Acta</i> .	96

บทที่ 1

บทนำ ทฤษฎี และหลักการที่เกี่ยวข้อง

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหา

เนื่องจากการเจริญเติบโตอย่างรวดเร็วของจำนวนประชากร และการขยายตัวของทั้งภาคเศรษฐกิจและอุตสาหกรรม ทำให้ความต้องการใช้พลังงานไฟฟ้าภายในประเทศเพิ่มสูงขึ้นอย่างทวีคูณ และส่งผลให้เกิดความจำเป็นในการเพิ่มปริมาณการผลิตกระแสไฟฟ้าเพื่อตอบสนองความต้องการที่สูงขึ้นดังกล่าว ทั้งนี้เราสามารถผลิตไฟฟ้าได้จากเชื้อเพลิงและพลังงานอื่นหลายรูปแบบ เช่น น้ำมัน, ก๊าซธรรมชาติ, พลังงานแสงอาทิตย์, พลังงานน้ำ และโดยเฉพาะอย่างยิ่งถ่านหินลิกไนต์ซึ่งเป็นแหล่งเชื้อเพลิงหลักที่หาได้ภายในประเทศ ถ่านหินลิกไนต์จัดอยู่ในตระกูลถ่านหิน (coal) ซึ่งมีกำเนิดมาจากซากพืชที่ทับถม และเกิดการแปลงสภาพทั้งทางเคมีและฟิสิกส์จนกลายสภาพมาเป็นถ่านพีต (peat) และถ่านหินในที่สุด ดังนั้นส่วนประกอบหลักทางเคมีของถ่านหินจึงเป็นสารประกอบอินทรีย์คือ คาร์บอน ไนโตรเจน ซัลเฟอร์ ออกซิเจน และไฮโดรเจน โดยที่ประมาณ 10-20% ที่เหลือจะเป็นสารประกอบอนินทรีย์[1]



ภาพ 1.1 โรงไฟฟ้าแม่เมาะหน่วยการผลิตที่ 4 - 11 [2]

การสำรวจแหล่งถ่านหินลิกไนต์ในประเทศไทยได้เริ่มต้นขึ้นภายในปี พ.ศ. 2460 จนกระทั่งในปี พ.ศ. 2496 ได้ค้นพบแหล่งถ่านหินคุณภาพดีที่บริเวณอำเภอแม่เมาะ จังหวัดลำปาง ซึ่งได้เริ่มเปิดทำการโรงไฟฟ้าอย่างเป็นทางการขึ้นในปี พ.ศ. 2503 ปัจจุบันโรงไฟฟ้าแม่เมาะมีหน่วยการผลิตไฟฟ้า 13 หน่วย (ภาพที่ 1.1) รวมกำลังการผลิต 2,625,000 กิโลวัตต์ [2,3] และมีแผนที่จะดำเนินการอีก 12 หน่วย การเผาลิกไนต์จะทำให้เกิดเถ้าลิกไนต์ประมาณร้อยละ 25 โดยน้ำหนักของถ่านหินที่ใช้ โดยจะปรากฏในสองรูปด้วยกัน คือ เถ้าลอย (fly ash หรือ dry ash) และ เถ้าหนัก (bottom ash หรือ wet ash) ในอัตราส่วนร้อยละ 80 และ 20 ตามลำดับ โดยเฉพาะเถ้าลอยที่ตกเก็บไว้ได้นั้นมีประมาณ 10,700 ตันต่อวัน ในปัจจุบันได้มีการนำเถ้าลอยไปใช้ประโยชน์ (recycle) ในหลายรูปแบบ ซึ่งส่วนมากจะเป็นทางด้านอุตสาหกรรมซีเมนต์และคอนกรีต[4] โดยการนำไปใช้ในส่วนนี้มีประมาณ 3,500 ตันต่อวัน [5] นอกจากนี้ยังมีโครงการวิจัยของการไฟฟ้าฝ่ายผลิตเอง เป็นการศึกษาเพื่อการประยุกต์ใช้ในการเกษตร เช่น การนำไปปรับสภาพดินร่วมกับกากจากบ่อบำบัดน้ำเสียและปฏิกิริยาวิทยาศาสตร์ [6,7] ซึ่งปริมาณการใช้ยังมีไม่มากนัก ทั้งนี้จะเห็นได้ว่ามากกว่าครึ่งหนึ่งของปริมาณเถ้าลอยยังเหลืออยู่และยังมิได้ถูกนำไปใช้ประโยชน์ เถ้าลอยในส่วนนี้ได้ถูกนำไปจัดเก็บอย่างเป็นระบบเพื่อป้องกันปัญหาสิ่งแวดล้อมโดยหน่วยงานของโรงไฟฟ้า ปริมาณเถ้าลอยที่เหลืออยู่ในแต่ละปีหากไม่ได้นำไปใช้ก็จะเกิดการสะสม และอาจเป็นปัญหาต่อไปในอนาคตได้ดังที่ปรากฏไปแล้วในบางประเทศ[8] การค้นหาวิธีการนำเถ้าลอยไปใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆ อาทิเช่น การนำมาแปลงสภาพเป็นวัสดุซีโอไลต์ จึงเป็นประโยชน์ทั้งในด้านการเพิ่มคุณค่าของเถ้าลอยจากวัตถุพลอยได้ไปสู่วัสดุที่มีคุณค่าทางเศรษฐกิจ และเป็นการลดการใช้พื้นที่และงบประมาณในการจัดเก็บ ซึ่งจัดว่าเป็นประโยชน์ต่อสิ่งแวดล้อมและหน่วยงานอีกด้วย

นอกเหนือจากเถ้าลอยซึ่งเป็นวัสดุเหลือใช้ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการผลิตไฟฟ้าแล้ว ยังมีกลุ่มแร่อีกหลายชนิดที่ค้นพบในประเทศในปริมาณที่มากพอที่จะทำเหมืองแร่ได้[9] เช่น ดินขาว ดินมาร์ล เฟลด์สปาร์ และเพอร์ไลต์ แต่อย่างไรก็ตามพบว่า การนำแร่เหล่านี้มาใช้ประโยชน์นั้นยังค่อนข้างจำกัดทั้งในด้านปริมาณและคุณค่าทางเศรษฐกิจ แนวความคิดในการเพิ่มคุณค่าทางเศรษฐกิจให้แก่แร่ต่างๆ เหล่านี้ เช่น การนำมาแปลงสภาพเป็นวัสดุซีโอไลต์ จึงเป็นอีกแนวความคิดหนึ่งที่สมควรได้รับการพิจารณาและศึกษาอย่างเป็นระบบ

1.2 ถ้อยลอยลิกไนต์ (Lignite Ash)

1.2.1 การเกิดเถ้าลอย

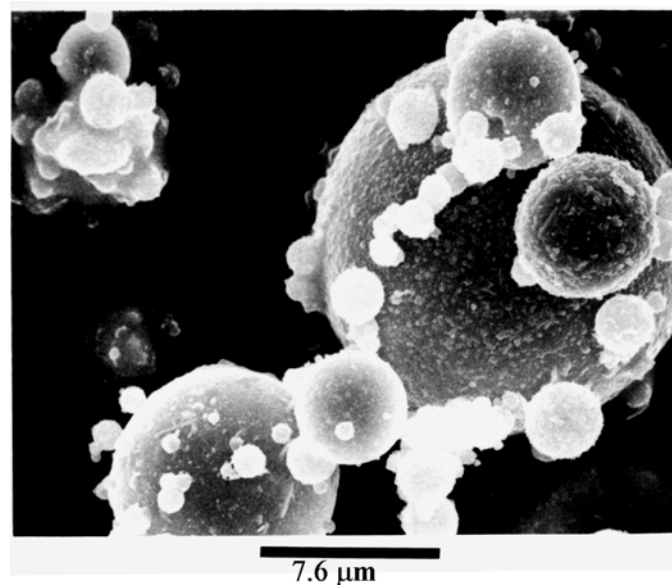
เถ้าลอยเป็นวัสดุที่เข้าข่ายเป็นสิ่งปฏิกูลตามประกาศกระทรวงอุตสาหกรรม ฉบับที่ 6 ปี พ.ศ. 2540 ภาคผนวกที่ 1 บัญชีลักษณะและคุณสมบัติของสิ่งปฏิกูลหรือวัสดุที่ไม่ใช้แล้ว

หมวดที่ 1 ข้อที่ 5 โดยเถ้าลอยเกิดขึ้นจากการเผาไหม้ที่อุณหภูมิสูงของถ่านหินลิกไนต์เพื่อการผลิตกระแสไฟฟ้าของโรงไฟฟ้า โดยมีหลักการคือการแปรสภาพพลังงานสะสมของถ่านหินลิกไนต์ให้เป็นพลังงานไฟฟ้าโดยอาศัยน้ำเป็นตัวกลาง การเผาถ่านหินลิกไนต์จะทำให้เกิดเถ้า ซึ่งแบ่งเป็น 2 ส่วนคือ

- เถ้าหนัก (bottom ash หรือ wet ash) ซึ่งจะตกลงสู่ก้นเตา และถูกลำเลียงออกจากเตาโดยระบบสายพานแม่เหล็ก (scraper conveyor)

- เถ้าเบา (fly ash หรือ dry ash) ที่จะปนไปกับก๊าซร้อนออกสู่ปล่องควัน ปริมาณเถ้าเบาที่เกิดขึ้นมีปริมาณร้อยละ 80 - 85 ของเถ้าที่เกิดขึ้นทั้งหมด จึงต้องมีการติดตั้งเครื่องดักจับฝุ่นไฟฟ้าสถิต (electrostatic precipitator) ในกรณีของโรงไฟฟ้าแม่เมาะ เพื่อแยกฝุ่นเถ้าลอยออกจากก๊าซร้อน ก่อนจะปล่อยก๊าซออกทางปล่องควัน ส่วนฝุ่นเถ้าลอยจะถูกรวบรวมเก็บไว้ในไซโลส่วนหนึ่ง ในขณะที่อีกส่วนหนึ่งจะถูกกองเก็บไว้รวมกันบริเวณลานกอง[3]

แหล่งผลิตเถ้าลอยในประเทศไทยมีอยู่ด้วยกัน 4 แหล่งได้แก่ แม่เมาะ ระยอง สมุทรสาคร และกาญจนบุรี โดยแหล่งผลิตใหญ่ที่สุดคือจากโรงไฟฟ้า ที่อำเภอแม่เมาะ จังหวัดลำปาง



ภาพ 1.2 อนุภาคทรงกลมของเถ้าลอยจากโรงไฟฟ้าถ่านหินลิกไนต์ อำเภอแม่เมาะ จังหวัดลำปาง

1.2.2 สมบัติทางกายภาพและทางเคมีของเถ้าลอย

ลักษณะทางกายภาพของเถ้าลอยจะมีลักษณะเป็นฝุ่นผงสีเทา เทาดำ หรือน้ำตาล แม้ว่าแต่แหล่งที่มา น้ำหนักเบา มีค่าความถ่วงจำเพาะต่ำ เมื่ออยู่ในสภาพแห้งจะไม่มีสมบัติการ

เชื่อมเกาะระหว่างอนุภาค ทำให้เกิดการฟุ้งกระจายได้ดี ขนาดอนุภาคและรูปร่างของเถ้าลอยอาจแตกต่างกันไปขึ้นอยู่กับแหล่งของถ่านหิน ความสม่ำเสมอของถ่านหิน ความละเอียดของผงถ่านหินก่อนเผา ระดับอุณหภูมิและปริมาณออกซิเจนในขณะเผา รวมทั้งวิธีการดักจับเถ้าลอย ซึ่งมีหลายวิธี เช่น วิธีการแยกโดยเชิงกล (mechanical separator) โดยการใช้ถุงเก็บ (bag filter) หรือโดยเครื่องดักจับไฟฟ้าสถิต (electrostatic precipitator)[4] รูปร่างของเถ้าลอยยังสามารถแปรเปลี่ยนไปตามขนาดของเถ้าลอย ซึ่งมีการแจกแจงขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางในช่วงกว้างตั้งแต่ขนาดเล็กกว่า 1 ไมโครเมตรจนถึงขนาดใหญ่กว่า 1 มิลลิเมตร โดยอนุภาคของเถ้าลอยส่วนใหญ่จะไม่เป็นผลึก มีรูปร่างตั้งแต่ทรงกลมดังแสดงในภาพที่ 1.2 ซึ่งอาจตันหรือกลวงจนถึงรูปร่างยาวแบน การมีรูพรุนของเถ้าลอยยังแตกต่างกันด้วยขึ้นกับอุณหภูมิที่ใช้ในการเผา

นอกจากลักษณะทางกายภาพที่อาจแตกต่างกันไปได้อย่างมากแล้ว สมบัติทางเคมีของเถ้าลอยจากแต่ละแหล่งยังอาจแตกต่างกันได้ด้วย ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับแหล่งที่มา ปริมาณแร่ธาตุของถ่านหินที่ใช้เป็นเชื้อเพลิง อุณหภูมิในการเผา ประสิทธิภาพการเผาไหม้ ลักษณะของโรงงานที่ใช้ถ่านหินเป็นเชื้อเพลิง และระบบการดักจับเถ้าลอยที่แตกต่างกัน นั่นหมายถึงว่าเถ้าลอยจากโรงไฟฟ้าเดียวกันก็อาจมีสมบัติทางเคมีที่แตกต่างกันได้ หากไม่มีการควบคุมคุณภาพของถ่านหินเชื้อเพลิง และกระบวนการเผาไหม้ให้คงที่ ตารางที่ 1.1 แสดงปริมาณธาตุองค์ประกอบของเถ้าลอยจากโรงไฟฟ้า อำเภอแม่เมาะ จังหวัดลำปาง ระหว่างปี พ.ศ. 2533 - 2544 โดยแสดงเปรียบเทียบกับปริมาณเฉลี่ยของธาตุองค์ประกอบของเถ้าลอยที่ผลิตในต่างประเทศ

ตาราง 1.1 องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าลอยแม่เมาะช่วงระหว่างปี พ.ศ. 2533 - 2544 เปรียบเทียบกับเถ้าลอยจากต่างประเทศ [10-13] เมื่อ LOI คือค่า Loss On Ignition

	องค์ประกอบทางเคมี (ร้อยละโดยน้ำหนัก)								
	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	SO ₃	LOI
แม่เมาะ	37.8-52.8	18.0-28.1	8.5-15.0	9.4-17.4	1.2-3.3	0.6-1.7	1.3-3.3	1.5-3.9	0.1-0.9
Teruel (Spain)	47.21	25.57	16.58	5.63	1.17	0.24	1.64	0.92	-
Escatron (Spain)	19.6	5.1	2.7	44.5	0.7	0.5	0.6	23.2	-
Yeongwoel (Korea)	44.4	29.5	3.7	0.9	0.7	0.2	3.6	-	15.1
Don He (China)	48.7	40.7	3.6	2.6	0.5	0.1	0.6	0.1	-

จากตารางจะเห็นได้ว่าธาตุองค์ประกอบหลักของเถ้าลอยโดยทั่วไปคือซิลิกอนและอลูมิเนียม ซึ่งมีปริมาณแตกต่างกันไปตามปัจจัยต่างๆดังที่ได้กล่าวไปข้างต้น นอกจากนี้แล้วยังน่าสังเกตว่าเถ้าลอยจากโรงไฟฟ้าที่อำเภอแม่เมาะนั้น มีปริมาณเหล็กและแคลเซียมค่อนข้างสูง ในขณะที่ค่า LOI ค่อนข้างต่ำ แสดงถึงการมีคาร์บอนและน้ำในเถ้าเล็กน้อย ถึงแม้ว่าปริมาณของซิลิกาและอลูมินาในเถ้าลอยแม่เมาะจะมีค่าที่แจ่มแจ้งในช่วงค่อนข้างกว้าง แต่อย่างไรก็ตามค่าในช่วงตั้งแต่ปี พ.ศ. 2541 จนถึงปัจจุบันมีค่าที่ค่อนข้างคงที่มากขึ้นทั้งนี้เนื่องจากการเพิ่มการควบคุมและการปรับมาตรฐานสมบัติของถ่านหินก่อนที่จะนำไปเผาในโรงไฟฟ้า

ในขณะที่มีการเผาถ่านหิน และมีการเย็นตัวของเถ้าลอยหลังจากการเผา การเกิดโครงสร้างที่เป็นผลึก (crystalline structure) ในเถ้าลอยจะแตกต่างกันออกไป สำหรับเถ้าลอยลิกไนต์จากโรงไฟฟ้าแม่เมาะนั้นจะมีความเป็นอสัณฐาน (amorphous) อยู่มากกว่าร้อยละ 90 ของโครงสร้างอันเป็นส่วนที่เกิดปฏิกิริยาได้ดี โครงสร้างส่วนที่เป็นผลึกในเถ้าลอยนั้นอาจเป็นควอตซ์ (quartz) แอนไฮไดรต์ (anhydrite) แคลไซต์ (calcite) ฮีมาไทต์ (hematite) และมัลไลต์ (mullite) ซึ่งเกี่ยวข้องปฏิกิริยา[10]

1.2.3 การประยุกต์ใช้เถ้าลอยในประเทศไทย

จากสมบัติทางกายภาพและเคมีของเถ้าลอยที่มีสมบัติเป็นสารปอซโซลาน (pozzolan) สังกะหรณ์ประเภทหนึ่ง ที่เมื่อสัมผัสกับน้ำภายใต้สภาวะอุณหภูมิปกติจะสามารถทำปฏิกิริยากับแคลเซียมไฮดรอกไซด์เกิดเป็นสารใหม่ที่มีคุณสมบัติในการเชื่อมประสาน (cementitious) ได้ ทำให้มีการวิจัยเพื่อการประยุกต์ใช้เถ้าลอยในอุตสาหกรรมก่อสร้างอย่างกว้างขวางและจริงจัง จนกระทั่งปัจจุบันได้มีการพัฒนาในเชิงพาณิชย์แล้ว เช่นกรณีของการผสมเถ้าลอยกับคอนกรีต (fly ash concrete) ที่สามารถลดปริมาณการผสมปูนซีเมนต์ได้ถึงร้อยละ 20 โดยที่ไม่ทำให้สมบัติของคอนกรีตผิดปกติ หรือการนำไปใช้ในงานคอนกรีตที่ถ้าไม่ผสมเถ้าลอยแล้วจะไม่สามารถผลิตคอนกรีตได้เลย[4,10] เช่น งานสร้างเขื่อนแม่สรวย จังหวัดเชียงราย ที่มีการเทคอนกรีตเป็นชั้นๆโดยใช้วิธีการบดอัดเหมือนการบดอัดดินธรรมดา ซึ่งช่วยลดต้นทุนทั้งวัสดุและแรงงาน เวลา การซ่อมบำรุง หรือการใช้กับงานคอนกรีตผสมเสร็จ เช่น ทำผนังสูงกันไฟของโรงไฟฟ้าราชบุรี การเทฐานรากสถานีรถไฟ BTS เป็นต้น

ทั้งนี้แนวทางการประยุกต์ใช้เถ้าลอยในประเทศไทยในปัจจุบันนั้นจะจำกัดอยู่เฉพาะในส่วนของการก่อสร้างโดยเฉพาะอย่างยิ่งงานคอนกรีต ส่วนการประยุกต์ใช้ในด้านอื่นนั้นมีอยู่บ้าง แต่ทั้งหมดยังคงอยู่ในระดับของงานวิจัยเท่านั้น รวมทั้งการเพิ่มคุณค่าของเถ้าลอยโดยการแปรสภาพเป็นวัสดุซีโอไลต์ด้วย

1.3 หินเพอร์ไลต์และเพอร์ไลต์ (Perlite)

1.3.1 การเกิดของหินเพอร์ไลต์และเพอร์ไลต์ [14]

เพอร์ไลต์ (perlite) เป็นสารที่ได้จากการขยายตัวของหินเพอร์ไลต์ (perlite หรือ pearlstone) ซึ่งเป็นหินภูเขาไฟเนื้อแก้วที่มีลักษณะรอยแตกเป็นวงๆ ซ้อนกันคล้ายกลีบหัวหอม เกิดจากการเย็นตัวของแมกมา (magma) ภายใต้อุณหภูมิสูง เมื่อหินเพอร์ไลต์ถูกเผาที่อุณหภูมิที่เหมาะสมในเวลาที่เหมาะสมจะขยายตัวออกไปได้ตั้งแต่ 4-20 เท่าของปริมาตรเดิมดังแสดงเปรียบเทียบในภาพที่ 1.3 ซึ่งทำให้เปลี่ยนสภาพเป็นสารที่มีน้ำหนักเบา มีความพรุนสูง และมีลักษณะคล้ายหินพัมมิส แหล่งปริมาณสำรองแหล่งใหญ่ของโลกอยู่ในประเทศสหรัฐอเมริกา รัสเซีย กรีซ และอิตาลี โดยมีการผลิตหินเพอร์ไลต์มาใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งอุตสาหกรรมก่อสร้าง ตารางที่ 1.2 แสดงให้เห็นถึงแนวโน้มการผลิตหินเพอร์ไลต์ในประเทศต่างๆในโลกในช่วงปี ค.ศ. 1996-2000 โดยมีประเทศอเมริกา (ไม่มีข้อมูลแสดงในตาราง) และกรีซเป็นผู้ผลิตอันดับหนึ่งของโลก รองลงมาคือประเทศญี่ปุ่น ซึ่งผลผลิตรวมของโลกในปี ค.ศ. 2000 มากถึง 2,203,591 เมตริกตัน



ภาพ 1.3 การขยายตัวของหินเพอร์ไลต์น้ำหนักเท่ากันเมื่อถูกเผาที่อุณหภูมิต่างๆกัน[15]

ตาราง 1.2 สถิติการผลิตหินเพอร์ไลต์ในช่วงปี ค.ศ. 1996 - 2000 ในหน่วยพันเมตริกตัน[14]

ประเทศ	1996	1997	1998	1999	2000
Argentina	21.547	27.578	21.495	20	19.8
Armenia	6	6	10	40	40
Australia	3.5	3.4	3.2	3	2.8
Greece	598.64	695.917	658.332	777.898	817.825
Hungary	104.3	151.8	148.5	141	151
Iran	1	3.5	3.8	2.1	5.4
Japan	200	288	250	260	560
Mexico	37.417	35	36	38	39
New Zealand	1.88	1.9	2	1.9	1.8
Philippines	20	25.941	6.356	10.235	11
Russia	90	80	70	65	63

สำหรับแหล่งเพอร์ไลต์ในประเทศไทยนั้น พบมากบริเวณกลุ่มหินภูเขาไฟตอนกลางของประเทศ ซึ่งจัดอยู่ในหน่วยหินภูเขาไฟลำนารายณ์ ที่คลุมพื้นที่ประมาณ 1,200 ตารางกิโลเมตร อยู่ในเขตจังหวัดลพบุรี และจังหวัดเพชรบูรณ์ และประกอบด้วยหินภูเขาไฟชนิดต่างๆ ตั้งแต่บะซอลต์ แอนดีไซต์ ไปจนถึงไรโอไลต์ โดยที่เพอร์ไลต์จะเกิดร่วมกับไรโอไลต์ และหินเถ้าถ่านภูเขาไฟ (ash-flow tuffs) ในลักษณะแบบลาวา และเกิดแบบพ่นัง โพล์ให้เห็นเป็นชั้นหนาตามบริเวณของภูเขาไฟลำนารายณ์โดยเฉพาะขอบด้านตะวันตก เพอร์ไลต์ที่พบมีสีดำ น้ำตาล เขียวเข้มถึงอ่อน มีลักษณะเนื้อเป็นแก้ว และมีผลึกของเฟลด์สปาร์ประมาณร้อยละ 2-10 และผลึกของไบโอไทต์ประมาณร้อยละ 1-2 ชั้นของเพอร์ไลต์ที่โพล์มีความหนาในช่วง 1-20 เมตร วางตัวค่อนข้างราบ และส่วนมากจะวางตัวอยู่บนหินเถ้าถ่านภูเขาไฟ และถูกปิดทับด้วยไรโอไลต์

ในปัจจุบันมีการผลิตเพอร์ไลต์ในประเทศไทยจากประทานบัตรของ หจก.คลองยางเพียงแหล่งเดียวที่ตำบลมหาโพธิ อำเภอสระโบสถ์ จังหวัดลพบุรี โดยมีอัตราการผลิตประมาณ 2,400 ตันต่อปี

1.3.2 สมบัติทางกายภาพและเคมีของหินเพอร์ไลต์[15,16]

หินเพอร์ไลต์ส่วนใหญ่เนื้อหินมีลักษณะเป็นแก้ว มักจะมีรอยแตกเป็นวงๆ ซ้อนกันคล้ายกลีบหัวหอม รอยแตกนี้อาจจะมองเห็นด้วยตาหรืออาจจะต้องอาศัยดูด้วยแว่นขยายหรือใช้กล้องจุลทรรศน์ โดยทั่วไปจะมีสีเทาอ่อนแต่อาจจะพบสีดำ สีน้ำตาล หรือสีเขียวได้ และในเนื้อหินมักจะมีผลึกแร่ควอตซ์ เฟลด์สปาร์ ไบโอไทต์ ฮอร์นเบลนด์ และมีชิ้นส่วนของเศษหินชนิดอื่นฝังตัวอยู่ สมบัติทางกายภาพโดยทั่วไปของหินเพอร์ไลต์แสดงในตารางที่ 1.3 ซึ่งจะเห็นได้ว่าหินเพอร์ไลต์นั้นมีลักษณะที่ค่อนข้างแข็ง และหลอมตัวที่อุณหภูมิค่อนข้างสูง ความหนาแน่นของหินเพอร์ไลต์ในประเทศไทยมีค่าอยู่ระหว่าง 65 - 75 ปอนด์ต่อตารางฟุต แต่เมื่อนำมาให้ความร้อนจนเกิดการขยายตัวเป็นผงเพอร์ไลต์แล้ว จะมีการเปลี่ยนแปลงเป็นสีขาวหรือขาวเทา และมีความหนาแน่นเพียง 2 - 4 ปอนด์ต่อตารางฟุตเท่านั้น

ตาราง 1.3 สมบัติทางกายภาพโดยทั่วไปของหินเพอร์ไลต์[15]

ความแข็งตามมาตรฐานของโมห์ (Mohs' scale)	5.5-7.0
ความถ่วงจำเพาะ	2.3-2.8
จุดหลอมตัว (องศาเซลเซียส)	760-1300
ค่าดัชนีหักเหแสง	1.490-1.610

ธาตุองค์ประกอบหลักของหินเพอร์ไลต์รวมถึงผงเพอร์ไลต์คือซิลิกอน และ อลูมิเนียมดังแสดงในรูปของสารประกอบออกไซด์ในตารางที่ 1.4 ซึ่งแสดงปริมาณธาตุ องค์ประกอบของหินเพอร์ไลต์ที่พบในประเทศไทยเปรียบเทียบกับค่าเฉลี่ยของหินเพอร์ไลต์ ในโลก จากตารางจะเห็นได้ว่าปริมาณของซิลิกาในหินเพอร์ไลต์นั้นมีมากกว่าร้อยละ 70 ในขณะที่ปริมาณของน้ำองค์ประกอบน้อยมาก หินเพอร์ไลต์ค่อนข้างเฉื่อยต่อปฏิกิริยาทาง เคมี แต่อย่างไรก็ตามเนื้อแก้วของหินเพอร์ไลต์จะเปลี่ยนสภาพเป็นผลึก (devitrification) เมื่อ ระยะเวลาหรืออายุของหินเพอร์ไลต์มากขึ้น ในการนำไปใช้งานในอุตสาหกรรมการก่อสร้าง หินเพอร์ไลต์ที่จัดว่ามีคุณภาพดีต้องเป็นหินเพอร์ไลต์ที่มีเนื้อแก้ว และมีความเป็นผลึกน้อย ซึ่งได้แก่หินภูเขาไฟยุคใหม่ประมาณยุคเทอร์เชียรีขึ้นมาหรือเป็นหินภูเขาไฟที่มีอายุน้อยกว่า 65 ล้านปี

ตาราง 1.4 ธาตุองค์ประกอบของหินเพอร์ไลต์แสดงในรูปของสารประกอบออกไซด์[15]

	ค่าเฉลี่ยของโลก (ร้อยละ)	ประเทศไทย (ร้อยละ)
SiO ₂	71.0-75.0	71.02
Al ₂ O ₃	12.5-18.0	16.09
Fe ₂ O ₃	0.5-1.5	0.71
FeO	0.0-0.1	0.73
MgO	0.1-0.5	0.41
CaO	0.5-2.0	0.58
Na ₂ O	2.9-4.0	0.90
K ₂ O	4.0-5.0	5.59
H ₂ O	3.0-5.0	3.57

1.3.3 การประยุกต์ใช้หินเพอร์ไลต์

เพอร์ไลต์ส่วนใหญ่ถูกนำไปใช้ในอุตสาหกรรมการก่อสร้าง โดยมีการนำเพอร์ไลต์ มาใช้ในด้านอุตสาหกรรมก่อสร้างประมาณร้อยละ 70 ของปริมาณที่ผลิตได้ทั้งโลก เนื่องจาก คุณสมบัติที่น้ำหนักเบา ความหนาแน่นต่ำ มีความพรุนสูง ทนไฟ และมีความแข็งแรง โดยมีการผสมเพอร์ไลต์กับซีเมนต์เพื่อให้ได้ซีเมนต์ที่เกาะติดผนังได้ดี แข็งเร็ว และไม่เกิดรอยร้าว และผสมกับคอนกรีตเพื่อทำคอนกรีตมวลเบา และเป็นวัสดุที่สามารถกรองเสียงได้เป็นอย่างดี

นอกจากอุตสาหกรรมการก่อสร้างแล้ว ยังได้มีการนำเพอร์ไลต์ไปใช้ในงานด้าน อื่นๆบ้างเล็กน้อย ดังนี้

- เป็นเครื่องกรอง เนื่องจากเพอร์ไลต์มีปริมาณของสารประกอบออกไซด์ของซิลิกอนสูงคือมีมากกว่าร้อยละ 70 ทำให้มีคุณสมบัติเป็นตัวดูดซับที่ดี และยังเป็นสารที่เฉื่อยต่อปฏิกิริยาทางเคมีในสภาพแวดล้อมต่างๆ จากคุณสมบัติดังกล่าวสามารถนำเพอร์ไลต์ไปใช้เป็นตัวกรองและตัวดูดซับได้ในสภาวะต่างๆ เช่น การใช้เพอร์ไลต์เป็นเครื่องกรองในการกรองน้ำในโรงงานอุตสาหกรรมต่างๆ ใช้กรองน้ำผลไม้ในโรงงานผลิตน้ำผลไม้ ในโรงงานอุตสาหกรรมน้ำตาลทรายได้มีการใช้เพอร์ไลต์มากรองน้ำตาลให้สะอาด นอกจากนั้นยังมีการนำไปใช้ในโรงงานอุตสาหกรรมด้านเคมี และโรงงานผลิตยาฆ่าโรค

- ด้านการเกษตร คือใช้ในการรักษาและปรับสภาพของดินโดยการผสมเพอร์ไลต์ลงไปดิน เพราะเพอร์ไลต์มีคุณสมบัติเป็นตัวดูดซับที่ดี และมีความพรุนในตัวสูง ทำให้สภาพดินเป็นดินร่วน และเพอร์ไลต์ยังสามารถช่วยรักษาสมดุลระหว่างปริมาณของน้ำและอากาศในดินได้ด้วย จากผลการทดลองของบริษัทผลิตเพอร์ไลต์ของประเทศญี่ปุ่น พบว่าเมื่อผสมเพอร์ไลต์ลงไปในดิน จะทำให้ดินมีคุณสมบัติดังนี้คือ

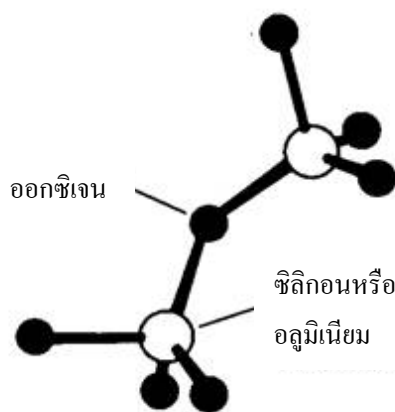
- ◆ ความพรุนของเพอร์ไลต์มีมากกว่าดินเหนียวทั่วไปกว่า 5 เท่า ทำให้มีปริมาณของก๊าซออกซิเจนในดินเหนียวพอต่อความต้องการของพืช
- ◆ สามารถกักเก็บความชื้นไว้ได้ดีกว่าดินทรายถึง 4 เท่า ซึ่งจะช่วยป้องกันไม่ให้ดินแห้งจนเกินไป
- ◆ ทำให้รักษาความสมดุลระหว่างปริมาณน้ำและอากาศในดิน และทำให้ดินรักษาสภาพไม่ชื้นหรือแห้งจนเกินไป
- ◆ ทำให้ดินมีความนุ่ม ไม่จับตัวกันแข็ง
- ◆ คุณสมบัติความเป็นฉนวน จะช่วยรักษาอุณหภูมิของดินไม่ให้เปลี่ยนแปลงมาก
- ◆ ช่วยรากพืชในการดูดซึมอาหาร
- ◆ เนื่องจากมีสภาพเป็นกลาง มีความคงทนต่อปฏิกิริยาทางเคมี สามารถผสมเพอร์ไลต์กับปุ๋ยเคมีทุกชนิดได้
- ◆ เพอร์ไลต์จัดเป็นพวกสารอนินทรีย์ เมื่อผสมลงในดินจะมีความคงทนและไม่ผุสลายจากจุลินทรีย์

นอกจากนี้เพอร์ไลต์ช่วยดูดซับสะสมปุ๋ยเคมีต่างๆที่เกษตรกรเติมลงไปดินไว้ไม่ให้ซึมหายออกไปจากดินเร็วเกินไป และยังเป็นตัวช่วยลดความเข้มข้นของยากำจัดวัชพืชและยาฆ่าแมลงที่เติมลงไปดิน และยังสามารถนำไปปรับปรุงบริเวณที่สภาพดินเสื่อมได้ด้วย

1.4 ซีโอไลต์ (Zeolite)

1.4.1 นิยามและการเกิดซีโอไลต์[17-19]

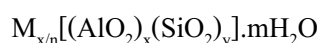
ซีโอไลต์เป็นที่รู้จักกันครั้งแรกในฐานะที่เป็นกลุ่มแร่ซึ่งถูกค้นพบโดยนักธรณีวิทยาชาวสวีเดนชื่อ Baron Axel Cronstedt ในปี ค.ศ. 1756 เขาได้นิยามซีโอไลต์ว่าเป็นกลุ่มแร่ที่มีโครงสร้างที่มีความเป็นผลึกสูง มีโครงสร้างพื้นฐานเป็นโครงข่ายอลูมิโนซิลิเกตที่มีประจุลบ (anionic aluminosilicate framework) ที่แข็งแรง มีรูพรุน (cavities หรือ pore) และระบบช่องว่างที่ต่อเนื่องกัน (channel) ที่มีขนาดเฉพาะเจาะจงมากๆ โดยภายในรูพรุนและระบบช่องว่างที่ต่อเนื่องกันนั้นจะเป็นที่อยู่ของไอออนบวกของโลหะ เช่น Na^+ และ K^+ ที่เกาะอยู่อย่างหลวมๆกับโครงข่ายอลูมิโนซิลิเกตที่มีประจุลบ โดยไอออนบวกเหล่านี้สามารถเกิดการแลกเปลี่ยนกับไอออนบวกที่อยู่นอกโครงสร้างของซีโอไลต์ได้ (exchangeable cations) นอกจากนี้แล้วในที่ว่างภายในโครงสร้างของซีโอไลต์ยังเป็นที่อยู่ของโมเลกุลของน้ำ และโมเลกุลอินทรีย์อื่นๆ โดยที่โมเลกุลเหล่านี้ต่างมีความสามารถในการแลกเปลี่ยนกับโมเลกุลนอกโครงสร้างได้ (exchangeable guest molecules) เช่นกัน นอกจากนี้แล้วซีโอไลต์ยังมีสมบัติในการที่จะสูญเสียน้ำในที่ว่างของโครงสร้าง โดยที่โครงข่ายอลูมิโนซิลิเกตไม่เกิดการเสียหาย ซึ่งจากสมบัติที่มันเกิดการสูญเสียน้ำได้นี้เอง Cronstedt พบว่าเมื่อเขาทำการเผาหลุมแร่นี้ มันเกิดการเคี้ยวคล้ายลักษณะการเคี้ยวของน้ำซึ่งนี่เองเป็นเหตุผลที่ทำให้เขาตั้งชื่อกลุ่มแร่นี้ว่า “zeolite” โดยที่คำว่า “zeolite” นี้มีที่มาจากคำภาษากรีกสองคำคือ “zeo” ที่แปลว่า “เดือด” และ “lithos” ที่แปลว่า “หิน” ซึ่งทำให้ “zeolite” มีความหมายว่า “หินเดือด” นั่นเอง



ภาพ 1.4 การต่อกันของหน่วยย่อยปฐมภูมิสองหน่วยผ่านอะตอมของออกซิเจน[17]

ในปัจจุบัน “ซีโอไลต์” ถูกนิยามให้หมายถึงสารประกอบอลูมิโนซิลิเกตที่มีโครงสร้างเป็นโครงข่ายสามมิติ (3-dimensional framework) ที่เกิดจากหน่วยย่อยปฐมภูมิ (primary building unit, PBU) ที่เป็นหน่วยทรงสี่หน้า (tetrahedral unit) ของซิลิกา $[\text{SiO}_4]^{4-}$

และอะลูมินา $[AlO_4]^{5-}$ ที่เชื่อมต่อกันอย่างเป็นระเบียบด้วยอะตอมของออกซิเจนที่มุมทั้ง 4 ของแต่ละหน่วยทรงสี่หน้า โดยที่แต่ละอะตอมของออกซิเจนจะเชื่อมต่อระหว่าง PBU สองหน่วยใดๆที่อยู่ติดกัน ดังแสดงในภาพที่ 1.4 จนเกิดเป็นโครงข่ายเปิด (open framework) ที่มีช่องว่างขนาดเฉพาะอยู่เป็นปริมาณมาก ซึ่งภายในช่องว่างจะถูกบรรจุด้วยโมเลกุลของน้ำและไอออนบวกของโลหะที่ทำหน้าที่ดุลประจุของโครงข่าย สูตรทั่วไปของซีโอไลต์สามารถแสดงได้ดังนี้



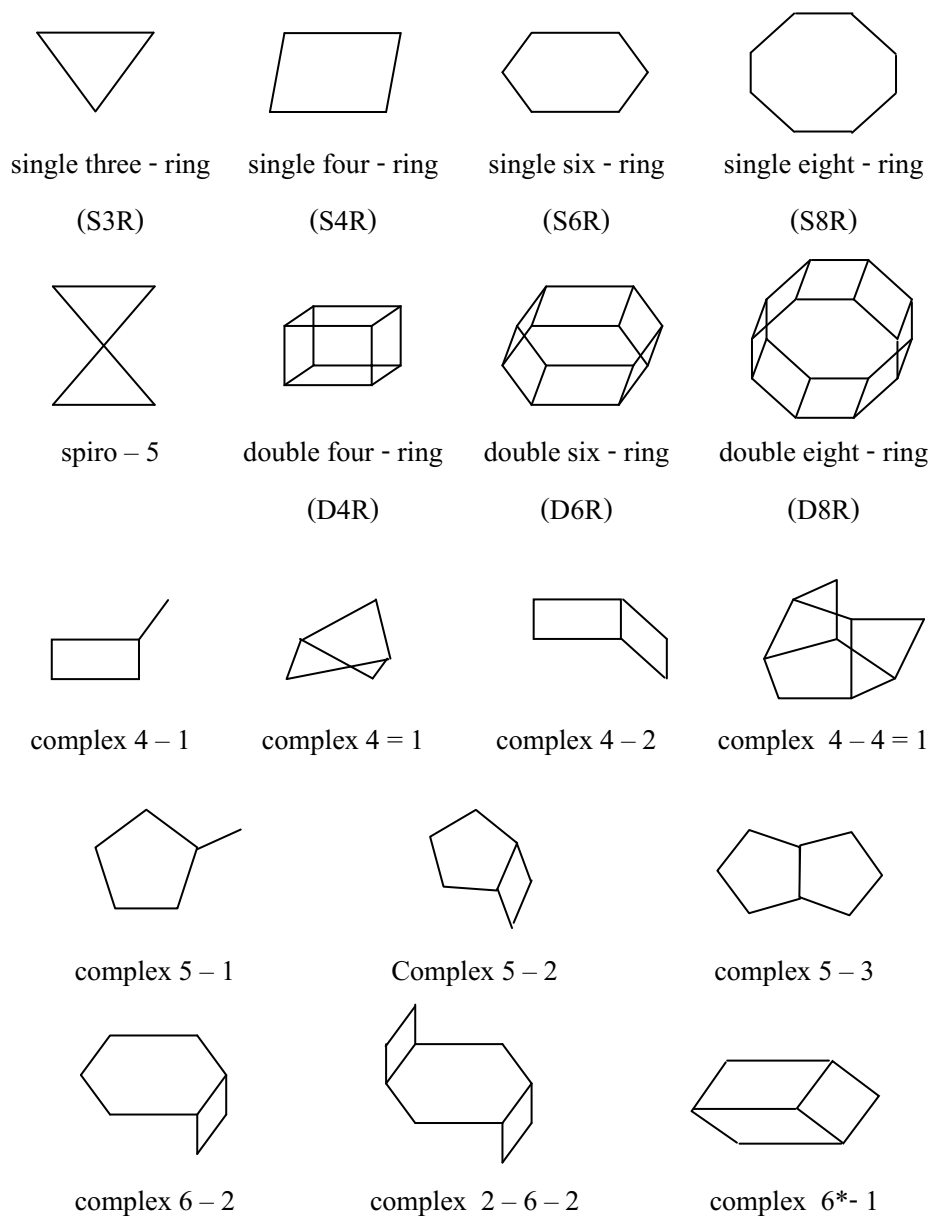
เมื่อ	M	คือ ไอออนบวกที่มีวาเลนซ์เท่ากับ n และอยู่ในที่ว่างของ
		โครงสร้างที่ทำหน้าที่ดุลประจุลบของโครงข่ายอลูมิโนซิลิเกต
	m	คือจำนวนโมเลกุลของน้ำในโครงผลึก (water of crystallization)
	x และ y	คือจำนวนของหน่วยอะลูมินาและซิลิกาในโครงข่ายตามลำดับ โดยที่อัตราส่วนของ x/y มีค่าได้สูงสุดเท่ากับ 1

ซีโอไลต์เป็นวัสดุที่มีทั้งที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ (natural zeolites) คือเกิดจากการเย็นตัวของหินภูเขาไฟละลายแมกมาและลาวาใต้ผิวโลกภายใต้ความดันและอุณหภูมิสูง ซึ่งจนกระทั่งถึงปัจจุบันมีการหาอัตลักษณ์ (characterize) ของซีโอไลต์กลุ่มนี้ได้ประมาณ 40 ชนิดด้วยกัน เช่น ไคลนอพทิลโลไลต์ (clinoptilolite) มอร์ดไนต์ (mordenite) และฟิลลิปไซต์ (phillipsite) และซีโอไลต์กลุ่มที่ถูกออกแบบโครงสร้างและสังเคราะห์ขึ้นในห้องปฏิบัติการ (synthetic zeolites) ทั้งนี้เนื่องจากความต้องการวัสดุที่มีสมบัติเฉพาะตามที่ต้องการใช้มากขึ้นนั่นเอง ปัจจุบันมีซีโอไลต์ที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นทั้งหมดที่มีโครงสร้างแตกต่างกันมากกว่า 130 ชนิด เช่น ZSM-5 (Zeolite Soconil Mobil-5) ซีโอไลต์ X และซีโอไลต์ Y เป็นต้น

1.4.2 โครงสร้างของซีโอไลต์

โครงสร้างของซีโอไลต์มีพื้นฐานมาจากหน่วย PBU หลายๆหน่วยมาต่อกันผ่านอะตอมของออกซิเจนที่มุมทั้งสี่ของทรงสี่หน้าในรูปแบบและจำนวนที่แตกต่างกัน โดยที่การต่อกันของแต่ละหน่วยที่ซ้ำๆกันนั้นจะต้องเกิดขึ้นอย่างเป็นระเบียบ จนกระทั่งเกิดเป็นโครงข่ายขนาดใหญ่ที่หลากหลาย โดยที่แต่ละโครงสร้างที่เกิดขึ้นมีความเป็นระเบียบสูงมาก อย่างไรก็ตามโครงข่ายขนาดใหญ่ที่เกิดขึ้นนั้นอาจพิจารณาได้ว่า เกิดจากหน่วยพื้นฐานทุติยภูมิ (secondary building unit, SBU) เพียง 18 ชนิดเท่านั้น ดังรวบรวมไว้ในภาพที่ 1.5 โครงข่ายอลูมิโนซิลิเกตของซีโอไลต์โดยทั่วไปมักเกิดจากหน่วย SBU ตั้งแต่สองชนิดขึ้นไป โดยการต่อกันของหน่วย SBU จะทำให้เกิดหน่วยย่อยของโครงสร้างที่มีขนาดใหญ่ขึ้นที่

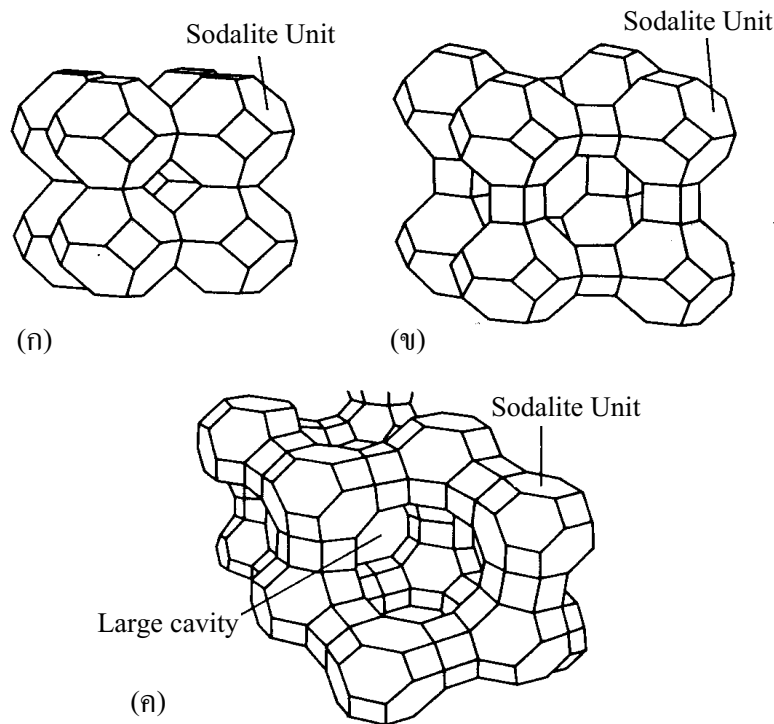
เรียกว่าหน่วยย่อยตติยภูมิ (tertiary building unit, TBU) ซึ่งมีลักษณะเป็นทรงเหลี่ยมหลายหน้า (polyhedral) ที่มีสมมาตรสูง ดังแสดงตัวอย่างในภาพที่ 1.6 ซึ่งเป็นหน่วยทรงเหลี่ยมหลายหน้าชนิดกรงโซดาไลต์ (sodalite cage) ที่มีรูปร่างแบบทรงเหลี่ยมแปดหน้าที่ถูกัดคมมุมออก และเกิดเป็นทรงเหลี่ยมสิบสองหน้า (icosahedral)



ภาพ 1.5 หน่วยตติยภูมิของซีโอไลต์พร้อมชื่อเฉพาะของแต่ละหน่วยและสัญลักษณ์ย่อแสดงในวงเล็บ[20]

การต่อกันของกรงโซดาไลต์ในทิศทาง และรูปแบบที่แตกต่างกันจะทำให้เกิดโครงข่ายอลูมิเนียมซิลิเกตที่แตกต่างกัน ดังเช่นในภาพที่ 1.6(ก) ซึ่งเป็นโครงข่ายอลูมิเนียมซิลิเกตของแร่โซดาไลต์ ที่เกิดจากกรงโซดาไลต์มาต่อกันผ่านหน่วย S4R ตามแนวแกนหน่วยเซลล์

(unit cell axes) ในทางตรงกันข้ามหากการต่อกันของกรงโซดาไลต์นั้นเกิดขึ้นผ่านหน่วย D4R แล้วจะทำให้เกิดเป็นซีโอไลต์ A ที่มีช่องเปิดของรูพรุนที่กว้างกว่ากรณีของแร่โซดาไลต์ หรือหากการมาต่อกันของกรงโซดาไลต์เกิดผ่านหน่วย D6R โครงสร้างที่ได้จะมีความโปร่งพรุนมากกว่ามากคือเป็นโครงสร้างชนิดฟุ้งไซด์ของซีโอไลต์ X และซีโอไลต์ Y



ภาพ 1.6 โครงข่ายอะลูมิโนซิลิเกตของซีโอไลต์ (ก) sodalite (ข) A และ (ค) ฟุ้งไซด์ ที่เกิดจากการเรียงตัวในรูปแบบต่างๆ กันของกรงโซดาไลต์[19]

1.4.3 การสังเคราะห์ซีโอไลต์จากสารเคมี

การสังเคราะห์ซีโอไลต์จากสารเคมีในห้องปฏิบัติการสามารถทำได้โดยการนำสารตั้งต้นมาทำปฏิกิริยากันภายใต้อุณหภูมิและความดันที่เหมาะสม โดยสารตั้งต้นหลักในการสังเคราะห์ได้แก่[21]

- 1) แหล่งของอะลูมิเนียม โดยทั่วไปนิยมใช้สารประกอบอะลูมิเนียม (aluminate) ของโลหะอัลคาไลน์หรืออัลคาไลน์เอิร์ธ
- 2) แหล่งของซิลิกอน นิยมใช้สารละลายของซิลิกอน เช่น ซิลิกาโซล ซิลิกาเจล และ แร่ควอตซ์ เป็นต้น
- 3) แหล่งของไฮดรอกไซด์ ได้แก่ ไฮดรอกไซด์ของโลหะอัลคาไลน์หรืออัลคาไลน์เอิร์ธที่อยู่ในรูปของสารประกอบไฮดรอกไซด์ ออกไซด์ หรือเกลือไฮดรอกไซด์อื่นๆ

- 4) สารเคมีอื่นๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งสารประกอบอินทรีย์ที่ทำหน้าที่เป็นสารกำหนดโครงสร้าง (structure directing agent) ที่ช่วยในการตกผลึกของซีโอไลต์ เช่น เตตระเอทิลแอมโมเนียม (tetraethylammonium) และเตตระโพรพิลแอมโมเนียม (tetrapropylammonium) เป็นต้น

สำหรับวิธีการสังเคราะห์ซีโอไลต์สามารถทำได้หลายวิธี เช่น กระบวนการหลอมรวมแบบประยุกต์ (modified fusion) โซลเจล (sol – gel) การเตรียมจากเกลือหลอมเหลว (molten – salt) และการสังเคราะห์ภายใต้สภาวะไฮโดรเทอร์มอล (hydrothermal synthesis) โดยที่แต่ละวิธีก็มีข้อดีข้อด้อยแตกต่างกันไป อย่างไรก็ตามวิธีที่ได้รับความนิยมมากที่สุด ได้แก่ การสังเคราะห์ภายใต้สภาวะไฮโดรเทอร์มอล ซึ่งทำได้โดยการนำเอาสารตั้งต้นที่เป็นแหล่งของอะลูมิเนียม ซิลิกอน และไอออนบวกมาทำปฏิกิริยากันที่อุณหภูมิสูงกว่า 100 องศาเซลเซียส และความดันมากกว่า 1 บรรยากาศ[22,23] ส่วนชนิดของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้นั้นจะขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายประการ เช่น อัตราส่วนของอะลูมินาต่อซิลิกาของสารตั้งต้น อุณหภูมิที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยา ค่าความเป็นกรด – ด่าง ปริมาณน้ำ ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา และชนิดและปริมาณไอออนบวกหรือสารอินทรีย์และอนินทรีย์ที่เป็นสารร่วมปฏิกิริยา

ตาราง 1.5 ชนิดของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้จากเกลือลอย [24]

ชนิดของซีโอไลต์	สูตรอย่างง่าย
NaPl zeolite	$\text{Na}_6\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$
phillipsite	$\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$
K-chabazite	$\text{K}_2\text{Al}_2\text{SiO}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
zeolite F linde	$\text{KAlSiO}_4 \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$
herchelite	$\text{Na}_{1.08}\text{Al}_2\text{Si}_{1.68}\text{O}_{7.44} \cdot 1.8\text{H}_2\text{O}$
faujasite	$\text{Na}_2\text{Al}_2\text{Si}_{3.3}\text{O}_{8.8} \cdot 6.7\text{H}_2\text{O}$
zeolite A	$\text{NaAlSi}_{1.1}\text{O}_{4.2} \cdot 2.25\text{H}_2\text{O}$
zeolite X	$\text{NaAlSi}_{1.23}\text{O}_{4.46} \cdot 3.07\text{H}_2\text{O}$
zeolite Y	$\text{NaAlSi}_{2.43}\text{O}_{6.86} \cdot 4.46\text{H}_2\text{O}$
perialite	$\text{K}_9\text{NaCaAl}_{12}\text{Si}_{24}\text{O}_{72} \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
analcime	$\text{NaAlSi}_2\text{O}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
hydroxy-sodalite	$\text{Na}_{1.08}\text{Al}_2\text{Si}_{1.68}\text{O}_{7.44} \cdot 1.8\text{H}_2\text{O}$
hydroxy-cancrinite	$\text{Na}_{14}\text{Al}_{12}\text{Si}_{13}\text{O}_{51} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
kalsilite	KAlSiO_4
tobermorite	$\text{Ca}_5(\text{OH})_2\text{Si}_6\text{O}_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

1.4.4 การสังเคราะห์ซีโอไลต์จากเถ้าลอย

ในช่วงสองทศวรรษที่ผ่านมาได้มีการวิจัยค้นคว้าเพื่อการนำเถ้าลอยไปประยุกต์ใช้ในด้านต่างๆอย่างแพร่หลายในกลุ่มนักวิจัยที่อาศัยอยู่ในเขตพื้นที่ที่มีการผลิตเถ้าลอยในปริมาณมาก เช่น สเปน อเมริกา เยอรมัน ออสเตรเลีย และญี่ปุ่น ซึ่งหัวข้อการวิจัยหนึ่งที่ได้รับ ความสนใจเป็นอย่างมากคือ การแปรสภาพเถ้าลอยไปเป็นวัสดุซีโอไลต์ สังเกตได้จาก รายงานที่ได้รับการตีพิมพ์ในวารสารวิชาการเป็นจำนวนมากจากกลุ่มประเทศเหล่านี้ โดยที่ ชนิดของซีโอไลต์ที่ถูกสังเคราะห์ขึ้นมีความหลากหลายมากดังที่แสดงตัวอย่างในตารางที่ 1.5 ชนิดของซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นนั้นจะขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายประการ เช่น แหล่งที่มาของเถ้าลอย องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าลอย และวิธีการรวมถึงสภาวะที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ดังแสดง ตัวอย่างในตารางที่ 1.6 และ 1.7 ตามลำดับ

ตาราง 1.6 ชนิดของซีโอไลต์ที่ได้จากการสังเคราะห์เถ้าลอยจากแหล่งต่างๆ ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เวลา 48 ชั่วโมง เมื่อ P = Na-P, An = analcime, Gm = gmelinite, Ka = katolite และ * แสดงถึงการมีปริมาณน้อย, * มีปริมาณปานกลาง, *** มีปริมาณมาก[26]

แหล่งเถ้าลอย	ความเข้มข้นของ NaOH _(aq) (โมลต่อลิตร)	ชนิดของซีโอไลต์	แร่ชนิดอื่น
Teruel	1.0	NaP1***	-
Teruel	1.0	NaP1***, Gm, An	-
As Pontes	1.0	NaP1***, P*, An	-
Escucha	1.0	An***	-
Compostilla	1.0	NaP1***, An**	-
Dou He	1.0	NaP1***, An*	-
Escatrón	1.0	-	Ka*
Cercs	1.0	-	Ka***
Escucha	0.5	An***	-
Compostilla	0.5	NaP1***, An*	-
Dou He	0.5	NaP1*, An*	-

วิธีการที่ใช้ในการแปรสภาพเถ้าลอยไปเป็นวัสดุกลุ่มซีโอไลต์ที่ใช้กันโดยทั่วไป ประกอบไปด้วยขั้นตอนของการใช้สารประกอบไฮดรอกไซด์ของโลหะอัลคาไลน์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH) ทำปฏิกิริยากับเถ้าลอยในอัตราส่วนต่างๆ กัน ภายใต้อุณหภูมิและความดันค่าหนึ่ง ซึ่งการทำปฏิกิริยานี้อาจมีลักษณะเป็นการทำปฏิกิริยาขั้นตอนเดียวหรือหลายขั้นตอน เช่น การทำปฏิกิริยาภายใต้สภาวะไฮโดรเทอร์มอล[25, 28-31] การสังเคราะห์โดยใช้ไมโครเวฟ[32] การสังเคราะห์โดยการกระตุ้นเถ้าลอยก่อนทำปฏิกิริยา[33] หรือวิธีการหลอมรวมแบบประยุกต์ (modified fusion process)[34] ซึ่งวัสดุซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นจากวิธีการทางเคมีต่างๆเหล่านี้ส่วน

ใหญ่แล้วมักเกิดในรูปของของผสมซีโอไลต์หลายๆชนิดด้วยกัน หรือเป็นของผสมระหว่าง
 วัสดุซีโอไลต์บางชนิดกับวัสดุประเภทอื่น โดยเฉพาะอย่างยิ่งแก้วซึ่งเป็นวัสดุอสัณฐาน
 (amorphous) ที่มีองค์ประกอบหลักเป็นซิลิกา รายงานผลการวิจัยที่เกี่ยวข้องบางส่วนได้สรุป
 ไว้ในตารางที่ 1.8 ตามลำดับปีที่ได้รับการตีพิมพ์ ซึ่งได้รวมผลงานที่โดดเด่นภายในประเทศที่
 ได้มีการรายงานเอาไว้ด้วย นั่นคือการสังเคราะห์วัสดุซีโอไลต์ ZSM-5 โดยวิธีไฮโดร
 เทอร์มอลจากเถ้าลอยที่มีการปรับอัตราส่วนของซิลิกาต่ออลูมินาด้วยเถ้าแกลบ[45]

ตาราง 1.7 ชนิดของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้จากเถ้าลอยที่มาจากแหล่งเดียวกันเมื่อกำหนดตัว
 แปรในปฏิกิริยาให้ต่างกัน[27]

ชนิดและความเข้มข้นของสารละลาย (M)		อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยา (องศาเซลเซียส)	ชนิดของซีโอไลต์
สารละลาย:เถ้าลอย (2 มิลลิลิตร/กรัม)			
NaOH	0.5	150 – 200	low activation for all temperatures
		150	low activation, NaP1&herschelite
NaOH	1.0	200	(traces)
			NaP1 and herschelilite for 8 h activation
NaOH	2.0 – 3.0	150	NaP1 and traces of herschelilite
		200	NaP1 (Teruel, Los Barrios), herschelilite
			and analcime traces (Narcea)
NaOH	0.5	150 – 200	herschelite, analcime traces (Narcea)
			hy-sodalite, hy-cancrinite (Teruel, Barrios)
สารละลาย:เถ้าลอย (2 มิลลิลิตร/กรัม)			
KOH	2.0	150 – 200	KM zeolite
KOH	5.0	150	KM, chabazite and linde F traces
		200	kalsilite and KM, perialite and tobermorite
สารละลาย:เถ้าลอย (18 มิลลิลิตร/กรัม)			
NaOH	0.5 – 3.0	< 175	NaP1 (herschelite, only Espiel fly ash)
		> 175	analcime, hydroxy-sodalite, tobermorite, nepheline hydrate
NaOH	3.0 – 5.0	150 – 200	hy-sodalite, hy-cancrinite, tobermorite
KOH	0.5 – 1.0	150 – 200	KM, tobermorite
KOH	3.0	< 175	F zeolite, tobermorite
KOH	5.0	< 175	F zeolite, kalsilite, tobermorite
KOH	3.0 – 5.0	> 175	kalsilite, tobermorite

ตาราง 1.8 สรุปรายงานผลการวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการแปรสภาพเถ้าลอยเป็นซีโอไลต์ เรียงลำดับตามปีที่ได้รับการตีพิมพ์

ปี ค.ศ.	วัสดุซีโอไลต์	วิธีการสังเคราะห์	เอกสาร อ้างอิง
1993	Na-X	Fusion with sodium hydroxide prior to hydrothermal reaction	35
1995	P, hydroxysodalite	Treatment for 2-48 hours in 3.5M NaOH solution at 100 °C.	28
1995	phillipsite, merlinoite, analcime, Na-P1, nosean	Alkali (NaOH or KOH) hydrothermal activation.	25
1995	P, analcime, hydroxysodalite, cancrinite	Hydrothermal synthesis with NaOH solution.	29
1996	Na-P1, P-C, X, K-G	Direct treatment with NaOH or KOH solutions at 100-250 °C.	30
1996	P, hydroxysodalite	Hydrothermal treatment in NaOH.	31
1996	A, faujasite	Three step process with NaOH solution at ambient atmosphere	36
1997	Na-P1, sodalite, phillipsite, analcime, gmelinite, nepheline	Activation with NaOH and KOH solutions in closed system at 150-200 °C and 8-100 hours.	13
1997	A, P, X	Hydrothermal treatment.	37
1997	Na-P1, hydroxysodalite, analcime, tobermorite, nepheline, F, kalsilite, phillipsite-KM	Microwave-assisted hydrothermal alkali (NaOH, KOH) activation.	32
1998	Na-P	Hydrothermal treatment with NaOH at 100°C.	38
1998	faujasite	Fusion with NaOH at 550 °C followed by dissolution in water and hydrothermal treatment.	39
1998	gismondine, gmelinite	Hydrothermal treatment with NaOH.	40
1998	K-L, K-W	Hydrothermal treatment with KOH.	41
1998	MCM-41	Fusion with NaOH at 550 °C followed by dissolution in water and hydrothermal treatment with CTAB as structure direction agent.	42
1998	X, Y, Na-P1	Hydrothermal synthesis with 3M NaOH.	43
1999	Na-P1	Two-step alkali treatment process.	33
2000	A, X	Alkali fusion followed by hydrothermal treatment.	34
2000	ZSM-5	Hydrothermal treatment of a mixture of fly ash-rice husk with CTAB as structure directing agent.	44
2001	sodalite, cancrinite, kaolinite, montmorillonite	Thermal treatment at molten salt state	45
2001	Na-P1, herschelite, KM, linde F, K-C	Hydrothermal treatment with KOH and NaOH. (pilot plant scale)	27

1.4.5 การสังเคราะห์ซีโอไลต์จากหินเพอร์ไลต์

เนื่องมาจากคุณสมบัติของเพอร์ไลต์ที่มีปริมาณของธาตุองค์ประกอบของซิลิกาและอะลูมินาอยู่มากในทำนองเดียวกับเถ้าลอย และในทางตรงกันข้ามมีสิ่งปนเปื้อนอยู่น้อยมากเมื่อเทียบกับเถ้าลอย จึงมีผู้ที่ให้ความสนใจศึกษาการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากเพอร์ไลต์บ้าง โดยมีหลักการในการทำปฏิกิริยาทำนองเดียวกับการทำปฏิกิริยาของเถ้าลอย นั่นคือใช้่างโดยเฉพาะอย่างยิ่งสารประกอบไฮดรอกไซด์ของโลหะอัลคาไลน์ คือ โซเดียมไฮดรอกไซด์ และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ในการสกัดแยกซิลิกาและอะลูมินาภายใต้สภาวะไฮโดรเทอร์มอล แต่อย่างไรก็ตามพบว่ามียางานการวิจัยที่เกี่ยวข้องค่อนข้างน้อยทั้งในและต่างประเทศ ดังสรุปไว้ในตารางที่ 1.9 เนื่องจากการประยุกต์ใช้แร่เพอร์ไลต์นั้นเกิดขึ้นค่อนข้างกว้างขวางอยู่แล้ว

ตาราง 1.9 สรุปรายงานผลการวิจัยที่เกี่ยวข้องกับการแปรสภาพเพอร์ไลต์เป็นซีโอไลต์ เรียงลำดับตามปีที่ได้รับการตีพิมพ์

ปี ค.ศ.	วัสดุซีโอไลต์	วิธีการสังเคราะห์	เอกสารอ้างอิง
1993	ZK-19, W, G, F, analcime, A, gismondine etc.	Alkali activation at 100-140 °C for 2 hours to 13 days.	46
1997		Hydrothermal synthesis.	47
1999	P ₂ , V, hydroxysodalite	Hydrothermal synthesis with NaOH at 100-140 °C.	48
2002	ZSM-5	Hydrothermal treatment of perlite with CTAB as structure directing agent.	49

1.4.6 การประยุกต์ใช้ซีโอไลต์

จากสมบัติทั้งทางกายภาพและเคมีดังที่ได้กล่าวข้างต้น ทำให้การประยุกต์ใช้ซีโอไลต์สามารถทำได้อย่างกว้างขวาง และมีประสิทธิภาพสูงเหนือวัสดุอื่นๆที่เคยใช้มาก่อนหน้า การนำเอาซีโอไลต์ไปใช้งานนั้นสามารถแบ่งได้เป็น 2 กรณี[50,51] คือ กรณีของซีโอไลต์สังเคราะห์และซีโอไลต์ธรรมชาติ ซึ่งมีรายละเอียดของการใช้งานที่แตกต่างกัน โดยทั่วไปแล้วซีโอไลต์สังเคราะห์ซึ่งมีราคาแพงมากมักจะถูกนำไปใช้ในงานที่ต้องการวัสดุที่มีความบริสุทธิ์สูง มีความเฉพาะเจาะจงของโครงสร้างมาก เช่น การแยกบริสุทธิ์ (purification) ของสารประกอบไฮโดรคาร์บอน และการเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาเคมี (catalysis) ในอุตสาหกรรมปิโตรเคมี การใช้งานซีโอไลต์ในลักษณะนี้จะค่อนข้างจำกัด เนื่องจากต้นทุนการผลิตที่มีราคาสูงมาก ในทางตรงกันข้ามการประยุกต์ใช้ซีโอไลต์ในธรรมชาติจะค่อนข้างกว้างขวางกว่า เนื่องจากราคาที่ถูกลง ถึงแม้ว่าจะมีข้อจำกัดทางด้านความบริสุทธิ์ที่ค่อนข้าง

ต่ำถึงต่ำมาก และการมีสารปนเปื้อนในปริมาณสูง โดยเฉพาะอย่างยิ่งเหล็กซึ่งจัดว่าเป็นพิษต่อกระบวนการเร่งปฏิกิริยาเคมีส่วนใหญ่ นอกจากนี้แล้วโดยทั่วไปลักษณะความเป็นรูปพรุนของซีโอไลต์ธรรมชาติจะน้อยกว่า และมีการกระจายตัวของขนาดช่องเปิดรูพรุนมากกว่าซีโอไลต์สังเคราะห์ การประยุกต์ใช้ซีโอไลต์ธรรมชาติรวมถึงซีโอไลต์ที่ถูกแปรสภาพมาจากวัสดุธรรมชาติ เช่น ถ้ำลอย เพอร์ไลต์ และดินขาว นั้นพบได้ในอุตสาหกรรมการก่อสร้างงานทางด้านสิ่งแวดล้อม เช่น ใช้ในการบำบัดน้ำเสีย หรือใช้เป็นวัสดุทำความสะอาดของเสียนิวเคลียร์ (nuclear waste) และฝุ่นกัมมันตรังสี (radioactive fallout) เนื่องจากความเฉพาะเจาะจงของซีโอไลต์ธรรมชาติต่อไอโซโทปกัมมันตรังสีหลายชนิด เช่น ^{90}Sr ^{137}Cs ^{60}Co ^{45}Ca และ ^{51}Cr นอกจากนี้แล้วซีโอไลต์ธรรมชาติบางชนิด เช่น ฟิลิปไซต์ (phillipsite) ยังถูกนำไปใช้ในการด้านการแพทย์ เช่น ใช้ทำเป็นวัสดุกรองแอมโมเนียมไอออนจากไตของคนไข้ที่มีปัญหาเกี่ยวกับไต หรือในประเทศคิวบาได้มีการใช้วัสดุซีโอไลต์ช่วยแก้ปัญหาโรคกระเพาะของคนไข้ เป็นต้น ทางด้านเกษตรกรรมได้มีการประยุกต์ใช้ซีโอไลต์อย่างกว้างขวางกว่ากรณีอื่นๆ ถึงแม้ว่าการใช้โดยทั่วไปยังไม่ได้มีการวิจัยค้นคว้าอย่างจริงจังก็ตาม เช่น ใช้ในการเตรียมปุ๋ยละลายช้า (slow-released fertilizer) กำจัดกลิ่นในฟาร์มปศุสัตว์ หรือใช้ในการปรับสภาพดิน ส่วนในเครื่องอุปโภค (consume products) ต่างๆ ก็พบว่าปัจจุบันมีการโฆษณาการใช้ซีโอไลต์เพื่อปรับปรุงหรือเพิ่มคุณภาพผลิตภัณฑ์อย่างแพร่หลายในประเทศอเมริกา ญี่ปุ่น สหกรณ์ และคิวบา โดยเฉพาะอย่างยิ่งในการเป็นสารกำจัดกลิ่น (deodorant) ในระยะหลังยังได้มีการค้นคว้าวิจัยเพื่อนำซีโอไลต์ไปใช้ในเทคโนโลยีพลังงานอีกด้วย[52]

จากงานวิจัยที่เกี่ยวข้องจะเห็นได้ว่าความหลากหลายของชนิดของซีโอไลต์ ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาขึ้นอยู่กับหลายปัจจัย เช่น แหล่งที่มาของสาร/วัตถุดิบตั้งต้น ชนิดของค่าที่ใช้รวมถึงสถานะและวิธีการทดลอง โดยที่ของแข็งผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาเกือบทั้งหมดมีลักษณะเป็นของผสมระหว่างซีโอไลต์หลากหลายชนิด ซึ่งทำให้การประเมินเพื่อนำไปใช้งานจริงทำได้ยากยิ่ง ทั้งที่สามารถนำวัสดุกลุ่มนี้ไปประยุกต์ใช้งานได้อย่างกว้างขวางและหลากหลาย นอกจากนี้แล้วในส่วนที่เกี่ยวข้องกับการแปรสภาพถ้ำลอยจากโรงไฟฟ้า อำเภอแม่เมาะ จังหวัดลำปาง ยังขาดการทดลองและการเก็บข้อมูลอย่างเป็นระบบ โดยเฉพาะอย่างยิ่งการทดลองเพื่อการแปรสภาพเป็นซีโอไลต์ แบบกำหนดค่าให้มีเพียงชนิดใดชนิดหนึ่งจากปฏิกิริยา (selective zeolitization) ภายใต้อาณาเขตปฏิกิริยาที่ไม่รุนแรง และใช้ต้นทุนต่ำ ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงได้มุ่งเน้นไปที่การทดลองทำปฏิกิริยาเพื่อการแปรสภาพถ้ำลอย และเพอร์ไลต์ไปเป็นวัสดุซีโอไลต์ภายใต้อาณาเขตปฏิกิริยาที่ไม่รุนแรง และใช้ต้นทุนต่ำ วิธีการทำปฏิกิริยาไม่ยุ่งยากซับซ้อน ทั้งนี้เพื่อการทดลองและการเก็บรวบรวมข้อมูลอย่างเป็นระบบ เพื่อนำไปสู่การประเมินความเป็นไปได้ในการวิจัยเพื่อนำไปใช้จริงต่อไป

1.5. เอกสารอ้างอิง

1. J. W. Larsen, "Organic Chemistry of Coal", ACS Symposium Series 71, American Chemical Society, Washington D. C., 1978.
2. เอกสารการประชาสัมพันธ์การไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทย, ฝ่ายประชาสัมพันธ์การไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทย, กันยายน 2539.
3. เอกสารการประชาสัมพันธ์การไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทย, ฝ่ายประชาสัมพันธ์การไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทย, สิงหาคม 2540.
4. อนุกรรมการคอนกรีตและวัสดุ คณะกรรมการสาขาวิชาวิศวกรรมโยธา วิศวกรรมสถานแห่งประเทศไทยในพระบรมราชูปถัมภ์, "การใช้เถ้าลอยในงานคอนกรีต", วิศวกรรมสถานแห่งประเทศไทยในพระบรมราชูปถัมภ์, ตุลาคม 2544.
5. เอกสารการสัมมนาทางวิชาการ ศักยภาพการนำเถ้าลอยลิกไนต์มาใช้ประโยชน์, สำนักงานวิจัยและพัฒนาวิชาการ, การไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทย, เมษายน 2536.
6. แผนกประชาสัมพันธ์โรงไฟฟ้าแม่เมาะ, "การแก้ไขผลกระทบสิ่งแวดล้อมของโรงไฟฟ้าแม่เมาะ", การไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทย, มกราคม 2544.
7. นิวัฒน์ หิรัญญบุรณะ และมานัส แสนมณีชัย, "ผลของการใช้เถ้าลอยลิกไนต์ปรับปรุงสภาพดินร่วมด้วยการจากบ่อบำบัดน้ำเสียและปุ๋ยวิทยาศาสตร์", รายงานนำเสนอ ณ ที่ประชุมโรงไฟฟ้าลิกไนต์แม่เมาะ, จังหวัดลำปาง, เมษายน 2543.
8. I. Twardowska, J. Szczepanska, *The Science of the Total Environment* **285** (2002) 29.
9. สำนักเหมืองแร่และสัมปทาน กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่, "รายงานสรุปประธานบัตรตามชื่อแร่ ณ วันที่ 31 มกราคม 2543 (ทะเล + บก + ชั่วคราว + เหมืองหิน)", แหล่งที่มา <http://www.dmr.go.th/Resource/Mine/CMI.htm> (28 มิถุนายน 2547)
10. วราภรณ์ คุณาวานากิจ, "การพัฒนาการใช้ประโยชน์เถ้าลอยลิกไนต์ในประเทศไทย", *วารสารสมาคมวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยีแห่งประเทศไทย* **2**(3) (2546) 52.
11. X. Querol, A. Alastuey, A. Lopez-Soler, F. Plana, *Environmental Science & Technology* **31**(9) (1997) 2527.
12. C. L. Choi, M. Park, D. H. Lee, J. -E. Kim, B. -Y. Park, J. Choi, *Environmental Science & Technology* **35** (2001) 2812.
13. X. Querol, F. Plana, A. Alastuey, A. Lopez-Soler, *Fuel*, **76**(8) (1997) 793.

14. สำนักเหมืองแร่และสัมปทาน กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่, "เพอร์ไลต์", แหล่งที่มา <http://www.dpim.go.th/pp/title.php?tid=000001074149948> (28 มิถุนายน 2547)
15. CONSTRUCTION SUPPLIES LTD., "Offer of perlite from Aragats (Armania)", แหล่งที่มา <http://www.users.globalnet.co.uk/~chegeo/perlite.htm> (28 มิถุนายน 2547)
16. สำนักเหมืองแร่และสัมปทาน กรมอุตสาหกรรมพื้นฐานและการเหมืองแร่, แหล่งที่มา <http://www.dmr.go.th/Interest/Data/TI2periD.htm> (28 มิถุนายน 2547)
17. L. Smart and E. Moore, "Solid State Chemistry", Chapman & Hall., London, 1995.
18. D.W. Breck, "Zeolite Molecular Sieves: Structure", Jon Wiley & Sons., New York, 1974.
19. S. Bhatia, "Zeolite Molecular Sieves: Structure", CRC Press, Inc., Florida USA, 1990.
20. International Zeolite Association, "Secondary Building Unit Structure", แหล่งที่มา <http://www.iza-structure.org/database/Atlas/SBU.html> (15 พฤษภาคม 2546)
21. A. Dyer: "Zeolite Catalysis: Principal and Applications", Jon Wiley & Son., New York, 1988.
22. A. Rabenau, *Angewandte Chemie - International Edition* **24** (1985) 1026.
23. R. A Laudise, *Chemistry & Engineering* **30** (1987) September 28.
24. X. Querol, N. Moreno, J.C. Umana, A. Alastuey, E. Hernàndez, A. López-Soler, F. Plana, *International Journal of Coal And Geology* **50** (2002) 413.
25. X. Querol, F. Plana, A. Alastuey, J.L.F. Turiel and A.L. Soler, *Fuel* **74**(8) (1995) 1226.
26. X. Querol, F. Plana, A. Alastuey and A.L. Soler, *Fuel* **76**(8) (1997) 793.
27. X. Querol, J.C. Umana, F. Plana, A. Alastuey, A.L. Soler, A. Medinaceli, A. Valero, M.J. Domingo and E.G. Rojo, *Fuel* **80** (2001) 857.
28. A. Singer, V. Berggaut, *Environmental Science & Technology* **29** (1996) 1748.
29. C. -F. Lin, H. -C. Hsi, *Environmental Science & Technology* **29** (1995) 1109.
30. C. Amrhein, G. H. Haghnia, T. S. Kim, P. A. Mosher, R. C. Cagajena, T. Amanios, L. de la Torre, *Environmental Science & Technology* **30** (1996) 735.
31. V. Berggaut, A. Singer, *Applied Clay Science* **10**(5) (1996) 369.
32. X. Querol, A. Alastuey, A. Lopez-Soler, F. Plana, *Environmental Science & Technology* **31**(9) (1997) 2527.

33. G. G. Hollman, G. Steenbruggen, M. Janssen-Jurkovicova, *Fuel* **78** (1999) 1225.
34. H. -L. Chang, W. -H. Shih, *Industrial Engineering & Chemistry Research* **39**(11) (2000) 4185.
35. H. Shigemoto, H. Hayashi, *Journal of Materials Science* **28** (1993) 4781.
36. W. H. Shih, H. L. Chang, *Materials Letters* **28**(4-6) (1996) 263.
37. P. Catalfamo, S. Di Pasquale, F. Corgliano, L. mavilia, *Resources, Conservation and Recycling* **20** (1997) 119.
38. W. P. Ma, P. W. Brown, S. Komarneni, *Journal of Materials Research* **13**(1) (1998) 3.
39. H. -L. Chang, W. -H. Shih, *Industrial Engineering & Chemistry Research* **37** (1998) 71.
40. G. C. C. Yang, T. -Y. Yang, *Journal of Hazardous Materials* **62** (1998) 75.
41. G. Belardi, S. Massimilla, L. Piga, *Resources, Conservation and Recycling* **24** (1998) 167.
42. H. -L. Chang, C. -M. Chun, I. A. Aksay, W. -H. Shih, *Industrial Engineering & Chemistry Research* **38** (1998) 973.
43. A. Srinivasan, M. W. Grutzeck, *Environmental Science & Technology* **33**(9) (1999) 1464.
44. เมตตา เจริญพานิช, “การศึกษาการผลิตซีโอไลต์ชนิด ZSM – 5 จากเถ้าลอยของถ่านหินลิกไนต์และแกลบ”, ภาควิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, 2543.
45. C. L. Choi, M. Park, D. H. Lee, J.-E. Kim, B. -Y. Park, J. Choi, *Environmental Science & Technology* **35** (2001) 2812.
46. U. Barth-Wirsching, H. Holler, D. Klammer, B. Konrad, *Mineralogy and Petrology* **48** (1993) 275.
47. S. Khodabandeh, M.E. Davis, *Microporous Mesoporous Materials* **9** (1997) 161.
48. G. E. Christidis, I. Paspaliaris, A. Kontopoulos, *Applied Clay Science* **15** (1999) 305.
49. เกศนีย์ อมดวง, “การสังเคราะห์ซีโอไลต์ชนิด ZSM-5 จากเพอร์ไลต์”, บัณฑิตวิทยาลัย มหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์, 2545.
50. Hewin International Prospectus, "Zeolites: Industry Trends and Worldwide Markets in 2010", Technical Insights, Inc., 2001.

51. F. A. Mumpton, Proceeding for National Academy of Sciences Colloquium "La roca magica: Uses of natural zeolites in agriculture and industry" **96** (1999) 3463.
52. H. Baoqi, Y. Hongyen, Y. Dequan, L. Guoxi, "Utilization of natural zeolites for solar energy storage" แหล่งที่มา <http://www.fao.org/docrep/T4470E/t4470e0j.htm>, (1 มิถุนายน 2547)

บทที่ 2

การดำเนินงานวิจัย

การดำเนินการวิจัยได้แบ่งออกเป็นสามส่วนใหญ่ๆคือ ส่วนที่หนึ่งเป็นการทดลองแปรสภาพวัสดุตั้งต้นซึ่งมีสองชนิดคือเถ้าลอยและเพอร์ไลต์เป็นซีโอไลต์ (zeolitization) โดยวิธีการที่ใช้ในการทดลองมีสองแบบคือการทำปฏิกิริยากับด่างแบบดั้งเดิม (conventional alkali treatment) และกระบวนการหลอมรวมแบบประยุกต์ (modified fusion process)[1,2] ซึ่งแต่ละการทดลองมีรายละเอียดแตกต่างกันเล็กน้อยดังจะได้อธิบายในบทนี้ และส่วนที่สองคือการตรวจชนิดและศึกษาลักษณะพื้นฐานของของแข็งผลิตภัณฑ์ และส่วนสุดท้ายคือการเลือกของแข็งผลิตภัณฑ์บางตัวอย่างมาทำการศึกษาความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนบวกกับไอออนบวกของโลหะหนักบางชนิด

2.1. การเตรียมตัวอย่างเถ้าลอย

วัสดุตั้งต้นเถ้าลอยที่ใช้ในการทดลองเป็นเถ้าลอยที่เก็บได้จากเครื่องดักจับฝุ่นไฟฟ้าสถิตของโรงไฟฟ้าถ่านหินลิกไนต์ อำเภอแม่เมาะ จังหวัดลำปาง โดยได้รับความอนุเคราะห์จากการไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทย เถ้าลอยส่วนหนึ่งถูกใช้ในปฏิกิริยาโดยไม่ผ่านการเตรียมตัวอย่างใดๆทั้งสิ้น (as-received fly ash) และเถ้าลอยอีกส่วนหนึ่งได้ผ่านการเตรียมตัวอย่างซึ่งมีสองแบบคือ แบบที่หนึ่งเป็นการกำจัดเหล็กโดยวิธีเชิงกล คือ การใช้แท่งแม่เหล็กดูดองค์ประกอบที่เป็นสารประกอบออกไซด์ของเหล็กในเถ้าลอยออกก่อน โดยการนำเถ้าลอยไปผสมกับน้ำในปริมาณพอสมควร แล้วใช้แท่งแม่เหล็กกวนของผสมเถ้าลอยกับน้ำดังกล่าว ส่วนที่เป็นเหล็กออกไซด์จะติดมากับแท่งแม่เหล็ก ทำซ้ำจนกระทั่งปริมาณของเถ้าลอยที่ติดมากับแท่งแม่เหล็กมีน้อยมากจนแทบไม่มีเลย จากนั้นนำเถ้าลอยที่ได้ไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียสและเก็บไว้ในโถดูดความชื้นเพื่อนำไปใช้ต่อไป การเตรียมตัวอย่างอีกแบบหนึ่งคือการนำเอาเถ้าลอยที่ผ่านการกำจัดเหล็กแล้วมาทำการเผากระตุ้นที่อุณหภูมิ 880 องศาเซลเซียสก่อน[3] ตัวอย่างที่ผ่านการเผากระตุ้นแล้วจะถูกเก็บในโถดูดความชื้นเพื่อที่จะนำมาใช้ต่อไป

ได้มีการศึกษาองค์ประกอบทางเคมีของเถ้าลอยโดยใช้เทคนิคเอ็กซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรโฟโตเมทรีแบบกระจายพลังงาน (energy dispersive X-ray fluorescence

spectrophotometry (XRF), Horiba MESA-500 W) และมีการศึกษาลักษณะพื้นฐานและขนาดของอนุภาคเถ้าลอยโดยใช้กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (scanning electron microscope (SEM), JOEL JSM-6335F) ชนิดของผลิตภัณฑ์ประกอบและความเป็นผลึกของเถ้าลอยศึกษาจากมาตรวัดการเลี้ยวเบนของรังสีเอ็กซ์ (Powder X-ray diffractometer (XRD), Siemen D500/D501, Cu K α $\lambda \cong 1.54$ Å, Ni filter)

2.2 การเตรียมตัวอย่างเพอร์ไลต์

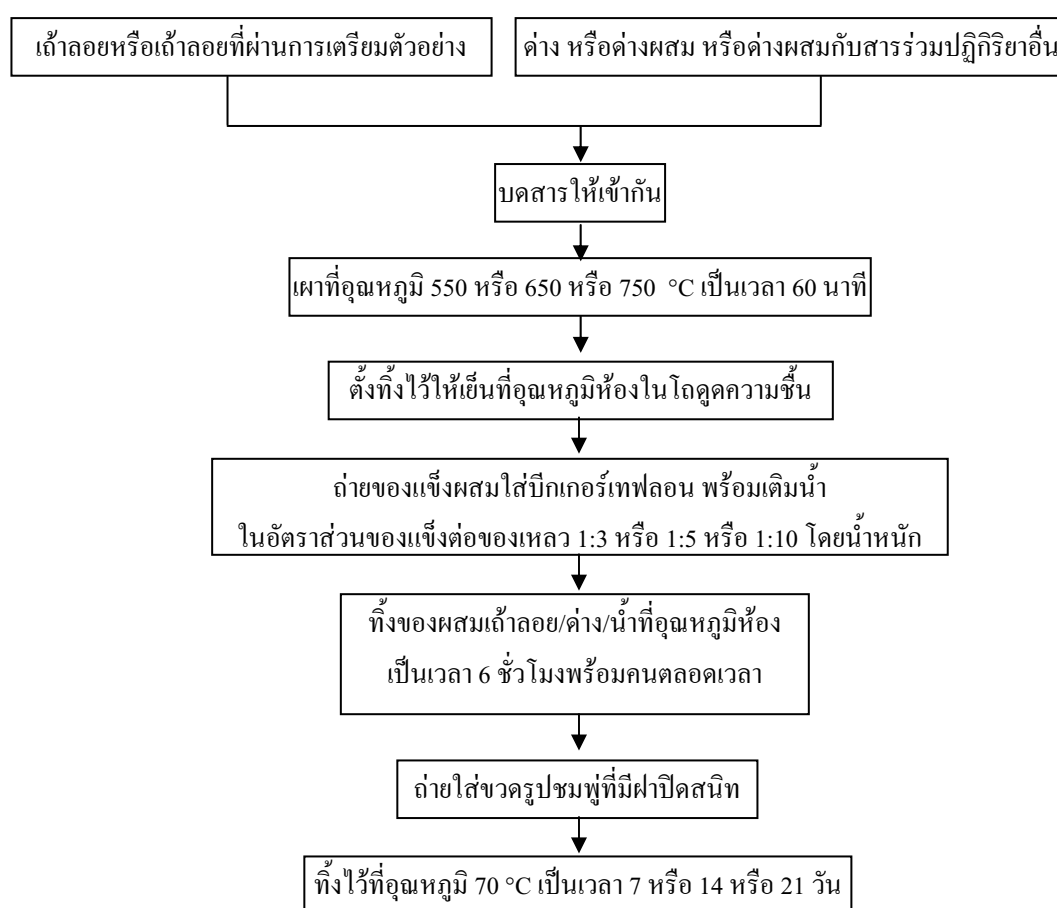
เพอร์ไลต์ที่ใช้ในงานวิจัยครั้งนี้เป็นเพอร์ไลต์ที่ได้จากเทือกเขา ในเขตอำเภอลำนาายณ์ จังหวัดลพบุรี ทั้งนี้ได้รับความอนุเคราะห์ตัวอย่างจากมหาวิทยาลัยเกษตรศาสตร์ วิทยาเขตลพบุรี โดยตัวอย่างบางส่วนถูกนำมาใช้โดยไม่ผ่านการเตรียมตัวอย่างใดๆ ในขณะที่บางส่วนถูกนำมาเผากระตุ้นที่อุณหภูมิ 880 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง ก่อนที่จะเก็บไว้ในโถดูดความชื้นเพื่อนำไปใช้ต่อไป โดยมีการศึกษาลักษณะพื้นฐานของเพอร์ไลต์ก่อนและหลังการเตรียมตัวอย่างด้วย SEM ส่วนชนิดของผลิตภัณฑ์ประกอบและความเป็นผลึกถูกศึกษาโดยเทคนิค XRD

ตาราง 2.1 สภาวะการทดลองที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาของเถ้าลอยกับสารละลายต่างแบบดั้งเดิม

อัตราส่วน S:L (g cm ⁻³)	ชนิดสารละลาย ต่าง	อุณหภูมิ (°C)	ความเข้มข้นของสารละลายต่าง (M)
1 : 10	NaOH _(aq)	120	1, 3, 6
		150	0.1, 1, 3, 6
		200	0.1, 1, 3
	KOH _(aq)	120	0.1, 1, 3
		150	0.1, 1, 3, 6
		200	0.1, 1, 3
1 : 20	NaOH _(aq)	150	0.1, 1, 3
	KOH _(aq)	150	0.1, 1, 3

2.3 การทดลองแปรสภาพเถ้าลอยโดยการทำปฏิกิริยากับสารละลายต่างแบบดั้งเดิม

การทดลองทำปฏิกิริยาทำได้โดยการนำเถ้าลอยที่ไม่ได้ผ่านการเตรียมตัวอย่างใดๆ มาทำปฏิกิริยากับสารละลายในน้ำของด่างชนิดต่างๆ คือ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ($\text{NaOH}_{(\text{aq})}$) และสารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ($\text{KOH}_{(\text{aq})}$) ในถ้วยกระเบื้องเคลือบแบบไม่มีฝาปิด ที่อุณหภูมิปานกลาง ภายใต้สภาวะบรรยากาศ เป็นระยะเวลา 72 ชั่วโมง ตัวแปรที่ทำการศึกษาในการทดลองนี้คือความเข้มข้นของสารละลายตั้งแต่ 0.1 ถึง 6 โมลาร์ (M , mol dm^{-3}) อัตราส่วนระหว่างของแข็งต่อสารละลาย (S:L) และอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ดังสรุปในตารางที่ 2.1



ภาพ 2.1 แผนผังการดำเนินการทดลองทำปฏิกิริยาของเถ้าลอยโดยวิธีการหลอมรวมแบบประยุกต์

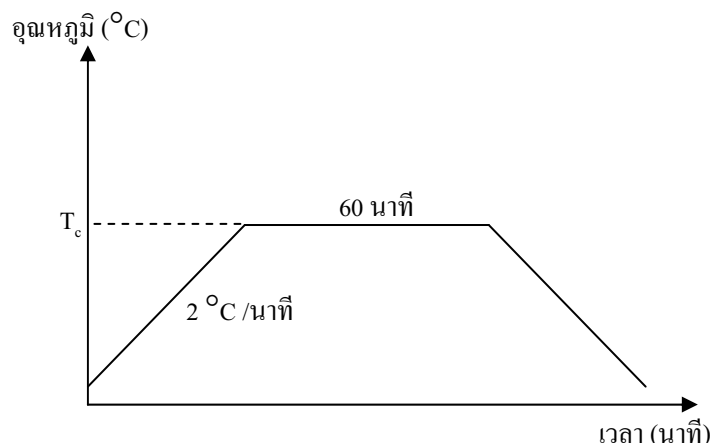
ตาราง 2.2 ชนิดของด่าง ด่างผสม และด่างผสมกับสารร่วมปฏิกิริยาอื่นที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาของเถ้าลอยโดยวิธีหลอมรวมแบบประยุกต์

NaOH _(s)	NaOH _(s) /KOH _(s)	1:1 โดยมวล
KOH _(s)	NaOH _(s) /Ca(OH) _{2(s)}	1:1 และ 3:1 โดยมวล
Ca(OH) _{2(s)}	NaOH _(s) /[1M]CaCl _{2(aq)}	

2.4 การทดลองแปรสภาพเถ้าลอยโดยวิธีหลอมรวมแบบประยุกต์

เถ้าลอยทั้งที่ผ่านการเตรียมตัวอย่างทั้งสองแบบและไม่ผ่านการเตรียมตัวอย่างเลยถูกนำมาทำปฏิกิริยากับด่างตามขั้นตอนต่างๆ ดังสรุปเป็นแผนภาพในภาพที่ 2.1 คือในขั้นตอนแรก เถ้าลอยหรือเถ้าลอยที่ผ่านการกำจัดเหล็กจะถูกนำมาบดรวมกับด่าง หรือด่างผสม หรือด่างผสมกับสารร่วมปฏิกิริยาอื่น โดยด่างที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาได้แก่โซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH, Merck min. 99%, Germany) โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ (KOH, Merck min. 85%, Germany) แคลเซียมไฮดรอกไซด์ (Ca(OH)₂, Merck min. 96.0%, Germany) ส่วนสารร่วมปฏิกิริยาอื่นนอกเหนือจากด่างคือสารละลายของแคลเซียมคลอไรด์ (CaCl₂, Merck assay 99-100.5%, Germany) ดังสรุปในตารางที่ 2.2 จากนั้นนำของผสมเถ้าลอยกับด่างที่ได้ไปหลอมรวมกันที่อุณหภูมิ 550 หรือ 650 หรือ 750 องศาเซลเซียสซึ่งเป็นอุณหภูมิที่สูงกว่าจุดหลอมเหลวของด่างทั้งสามชนิด ในด้วยกระบี่ทองเคลือบเป็นเวลา 60 นาที ด้วยอัตราการเพิ่มขึ้นและลดลงของอุณหภูมิเท่ากับคือ 2 องศาเซลเซียสต่อนาทีที่แสดงแผนภาพการตั้งอุณหภูมิในภาพที่ 2.2 จากนั้นนำของแข็งที่ได้จากการหลอมซึ่งถูกทำให้เย็นในโถดูดความชื้นไปชั่งน้ำหนักแห้ง แล้วจึงนำมาบดจนเนียนมืออีกครั้งก่อนที่จะนำไปเติมน้ำในอัตราส่วนโดยน้ำหนักของของแข็งต่อน้ำต่างๆกัน คือ 1:5 1:7 หรือ 1:10 ในบีกเกอร์เทฟลอน ทิ้งไว้ที่อุณหภูมิและความดันห้องเป็นเวลา 6 ชั่วโมง โดยคนของผสมตลอดเวลา จากนั้นถ่ายของผสมทั้งหมดลงในขวดรูปชมพู่ที่มีฝาปิดแน่นหนา ก่อนที่จะนำไปอบทิ้งไว้ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลาต่างๆกันตั้งแต่ 7 ถึง 21 วัน

นอกจากนี้แล้วยังได้ทำการศึกษาถึงอิทธิพลของการปรับปริมาณซิลิกอนในปฏิกิริยาโดยการเติมโซเดียมซิลิเกต (Na₂O/SiO₂, Riedel-deHaën, Germany) ในปริมาณ 0.60 1.21 และ 1.82 เท่าของน้ำหนักเถ้าลอยที่ใช้ในปฏิกิริยา โดยการเติมในขณะที่ทำการคนของผสมของแข็งกับน้ำเป็นเวลา 6 ชั่วโมง



ภาพ 2.2 แผนผังอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาสาร โดย T_c คืออุณหภูมิที่ใช้ในการหลอม

2.5 การทดลองแปรสภาพเพอร์ไลต์โดยการทำปฏิกิริยากับสารละลายต่างแบบดั้งเดิม

เตรียมสารผสมระหว่างตัวอย่างผงเพอร์ไลต์กับสารละลาย $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ ความเข้มข้นต่างกันในช่วง 1 ถึง 5 โมลาร์ ในอัตราส่วนโดยน้ำหนักของเพอร์ไลต์ต่อปริมาณของสารละลายเป็น 1:5 ในขวดรูปชมพู่ที่มีฝาปิดแน่น จากนั้นจึงนำไปทำปฏิกิริยาที่อุณหภูมิ 70 หรือ 100 องศาเซลเซียสเป็นระยะเวลา 5 ถึง 15 วัน

2.6 การทดลองแปรสภาพเพอร์ไลต์โดยกระบวนการหลอมรวมแบบประยุกต์

การทดลองทำปฏิกิริยาของเพอร์ไลต์กับต่าง โดยกระบวนการหลอมรวมแบบประยุกต์ทำได้ในลักษณะเดียวกับกรณีของถ้ำลอย โดยที่เพอร์ไลต์ที่ใช้ในการทดลองส่วนนี้เป็นเพอร์ไลต์ทั้งสองแบบคือแบบที่ไม่ผ่านการเตรียมตัวอย่าง และแบบที่ผ่านการเตรียมตัวอย่าง โดยที่ต่างที่ใช้ในปฏิกิริยาคือ $\text{NaOH}_{(\text{s})}$ แต่เพียงชนิดเดียว โดยมีการแปรตัวแปรต่างๆ ในปฏิกิริยาดังนี้คือ อัตราส่วนของผงเพอร์ไลต์กับ $\text{NaOH}_{(\text{s})}$ เป็น 1:1 และ 1:1.2 โดยน้ำหนัก อัตราส่วนระหว่างน้ำหนักของแข็งต่อน้ำหนักของน้ำที่เดิมเป็น 1:5 และ 1:7 และเวลาในการทำปฏิกิริยาอยู่ในช่วง 7 ถึง 14 วัน

2.7 การเก็บของแข็งตัวอย่างเพื่อการวิเคราะห์

ของแข็งผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาต่างๆ จะถูกแยกออกจากสารละลายส่วนที่เป็นของเหลว โดยการกรอง และล้างด้วยน้ำกลั่นจนกระทั่งน้ำที่ล้างมีค่าความเป็นกรด-ด่างต่ำกว่า

8 วัดโดยเครื่องวัดค่าความเป็นกรด-ด่าง (pH meter, Metrohm 744) จากนั้นจึงทิ้งให้แห้งที่อุณหภูมิห้อง

2.8 การหาอัตลักษณ์ (characterization) และการตรวจสอบลักษณะ

ลักษณะ (morphologies) ของของแข็งผลิตภัณฑ์

ของแข็งผลิตภัณฑ์จะถูกนำมาหาชนิดของผลึกองค์ประกอบด้วยเทคนิค XRD (Siemen D500/D501, Cu K_{α} $\lambda \cong 1.54 \text{ \AA}$, Ni filter) ในช่วงมุม 2θ ระหว่าง 10 ถึง 60 องศา โดยใช้ตัวอย่างที่เป็นผง และตรวจสอบลักษณะพื้นฐานด้วยเทคนิค SEM (JOEL JSM-6335F) ซึ่งเชื่อมอยู่กับอุปกรณ์วิเคราะห์ธาตุด้วยรังสีเอกซ์แบบกระจายพลังงาน (energy dispersive X-ray spectrophotometer, EDS) เพื่อการตรวจวิเคราะห์ธาตุองค์ประกอบของของแข็งตัวอย่าง ตัวอย่างของแข็งบางส่วนจะได้รับการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุองค์ประกอบด้วยเทคนิค XRF (Horiba MESA-500 W)

2.9 การทดสอบความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนบวกกับไอออน

บวกของโลหะหนัก

ได้มีการศึกษาความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนบวก (cation exchange capability, CEC) ของโลหะบางชนิดของตัวอย่างบางกลุ่มที่ได้รับการยืนยันว่าเป็นวัสดุกลุ่มซีโอไลต์จากเทคนิค XRD โดยในขั้นตอนแรกได้ทำการทดลองแลกเปลี่ยนไอออนระหว่างไอออนบวกที่เกิดการแลกเปลี่ยนได้ (exchangeable cations) ในซีโอไลต์ตัวอย่าง ซึ่งได้แก่แคลเซียม (Ca^{2+}) กับไอออนของตะกั่ว (Pb^{2+}) และแคดเมียม (Cd^{2+}) ในสารละลายมาตรฐานที่ทราบความเข้มข้นแน่นอน 10 และ 50 ppm (part per million หรือ mgL^{-1}) ซึ่งเตรียมจากสารละลายมาตรฐานเลดไนเตรต (1000 ppm $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ใน 0.5% $\text{HNO}_{3(\text{aq})}$, Asia Pacific Specialty Chemicals, Australia) และแคดเมียมไนเตรต (1000 ppm $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ใน 0.5% $\text{HNO}_{3(\text{aq})}$, Asia Pacific Specialty Chemicals, Australia) สำหรับการศึกษาทางสเปกตรัมของการดูดกลืนโดยอะตอม (atomic absorption spectroscopy, AAS) โดยให้อัตราส่วนโดยน้ำหนักของของแข็งตัวอย่างต่อสารละลายมาตรฐานที่เตรียมไว้เป็น 1:100 และระยะเวลาของการแลกเปลี่ยนแตกต่างกันตั้งแต่ 0.1 ถึง 30 ชั่วโมง การทดลองแลกเปลี่ยนไอออนบวกทั้งหมดได้ทำที่อุณหภูมิห้อง โดยไม่มีการเขย่าสารละลาย และไม่มีการควบคุมค่าความเป็นกรด-ด่างของสารละลายมาตรฐาน แต่มีการติดตามค่าความเป็นกรด-ด่างขณะเกิดการแลกเปลี่ยนไอออนโดยใช้เครื่องวัดค่าความเป็นกรด-ด่าง ปริมาณของ Pb^{2+} และ Cd^{2+} ในตัวอย่างที่ผ่านการแลกเปลี่ยนไอออนแล้วถูกกำหนดหา (determine) โดยใช้เครื่องวัด

สเปกตรัมของการดูดกลืนโดยอะตอม (Atomic absorption spectrophotometer (AAS), Shimadzu AA 670) โดยที่ Pb^{2+} และ Cd^{2+} ในของแข็งตัวอย่างจะถูกย่อยสู่สารละลายกรดก่อน โดยให้ทำปฏิกิริยากับกรดไนตริกเข้มข้น (HNO_3 , Merck assay 65%, Germany) ที่อุณหภูมิประมาณ 70 - 80 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมง

2.10 เอกสารอ้างอิง

1. H. Shigemoto, H Hayashi, *Journal of Materials Science* **28** (1993) 4781.
2. H. -L. Chang, W. -H. Shih, *Industrial Engineering & Chemistry Research* **37** (1998) 71.
3. ปิยะ पुलิเวกินทร์, “การกำจัดแคดเมียมออกจากน้ำโดยใช้ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์จากเถ้าลอยถ่านหิน,” วิทยานิพนธ์วิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต, คณะวิศวกรรมศาสตร์, มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, 2545.

บทที่ 3

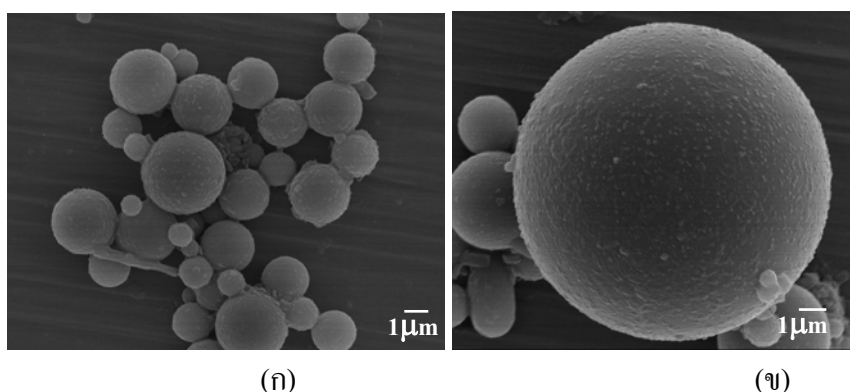
ผลงานวิจัยและบทอภิปรายผลงานวิจัย

บทนี้จะได้นำเสนอผลงานวิจัยพร้อมบทอภิปราย โดยจะได้มีการเสนอในรูปแบบที่สอดคล้องกับหัวข้อในบทการดำเนินงานวิจัยดังต่อไปนี้

3.1 สมบัติทางกายภาพและเคมีของถั่วลยแม่เมาะ และเพอร์ไลต์จังหวัดลพบุรี

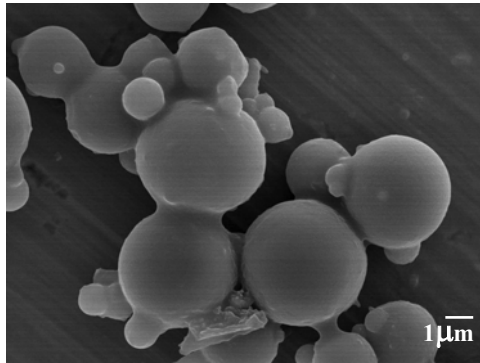
3.1.1 การศึกษาลักษณะพื้นฐานโดยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด

ภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอน (electron micrograph) ของถั่วลยที่ทำการเก็บจากโรงไฟฟ้าถ่านหินลิกไนต์ อำเภอแม่เมาะ จังหวัดลำปาง แสดงในภาพที่ 3.1 ซึ่งจะเห็นได้ว่าอนุภาคของถั่วลยแม่เมาะมีลักษณะเป็นทรงกลม ที่มีการแจกแจงขนาดของอนุภาคในช่วงกว้าง ซึ่งสอดคล้องกับรายงานการวิจัยก่อนหน้านี้ แสดงให้เห็นว่าลักษณะของถั่วลยที่ได้จากโรงไฟฟ้า อำเภอแม่เมาะนี้มีความสม่ำเสมอในลักษณะของพื้นฐาน ซึ่งลักษณะพื้นฐานแบบทรงกลมนี้โดยทั่วไปจะพบในกรณีของโรงไฟฟ้าถ่านหินที่ใช้เครื่องดักจับไฟฟ้าสถิตในการดักจับถั่วลย

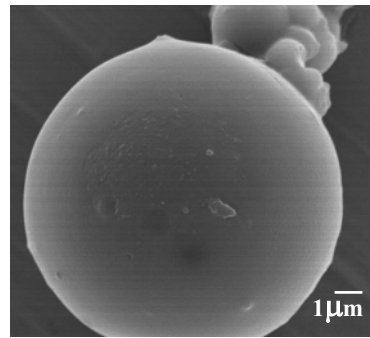


ภาพ 3.1 ภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแสดงลักษณะการเป็นทรงกลมของอนุภาคถั่วลยแม่เมาะที่กำลังขยาย (ก) 5500 และ (ข) 7500 เท่า

ลักษณะพื้นฐานของเถ้าลอยที่ผ่านการกำจัดเหล็กโดยวิธีเชิงกลนั้น พบว่าไม่มีการเปลี่ยนแปลงใดๆที่จะสังเกตเห็นได้จากภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนเลย และในส่วนของเถ้าลอยที่ผ่านการเผากระตุ้นที่ 880 องศาเซลเซียสนั้น พบว่าลักษณะทรงกลมของอนุภาคยังคงปรากฏให้เห็นอยู่ นั่นคือรูปร่างของเถ้าลอยยังคงเหมือนเดิม โดยมีสิ่งที่เปลี่ยนแปลงไปคือการหลอมรวมกันบริเวณพื้นที่สัมผัสของแต่ละอนุภาค และพื้นผิวที่เรียบมากขึ้นของอนุภาคหลังการเผากระตุ้นดังแสดงในภาพที่ 3.2

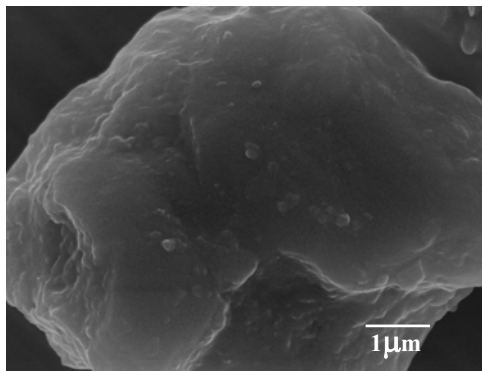


(ก)

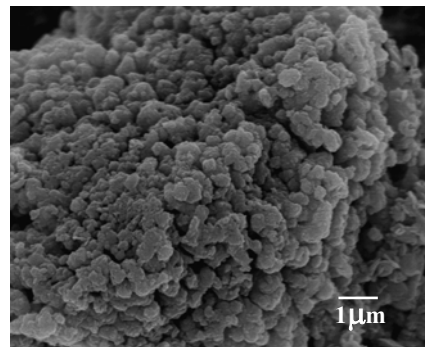


(ข)

ภาพ 3.2 ภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแสดงลักษณะการเป็นทรงกลมของอนุภาคเถ้าลอยแม่เมาะที่ผ่านการเผากระตุ้นที่กำลังขยาย (ก) 6000 และ (ข) 7000 เท่า



(ก)



(ข)

ภาพ 3.3 ภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแสดง (ก) ลักษณะพื้นฐานที่คล้ายแก้วหลอมของเพอร์ไลต์ก่อนเผากระตุ้น เปรียบเทียบกับ (ข) ผิวที่เต็มไปด้วยรูพรุนขนาดเล็กของเพอร์ไลต์หลังเผาที่ 880 องศาเซลเซียส

ในส่วนของเพอร์ไลต์ที่ได้มาจากเทือกเขาลำน้ำรายณ์ จังหวัดลพบุรีนั้น ภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแสดงถึงลักษณะพื้นฐานโดยทั่วไปว่ามีความคล้ายคลึงกับผิวแก้ว ดังแสดงในภาพที่ 3.3(ก) โดยที่ไม่มีรูปร่างของอนุภาคชัดเจน แต่มีลักษณะเหมือนแก้ว

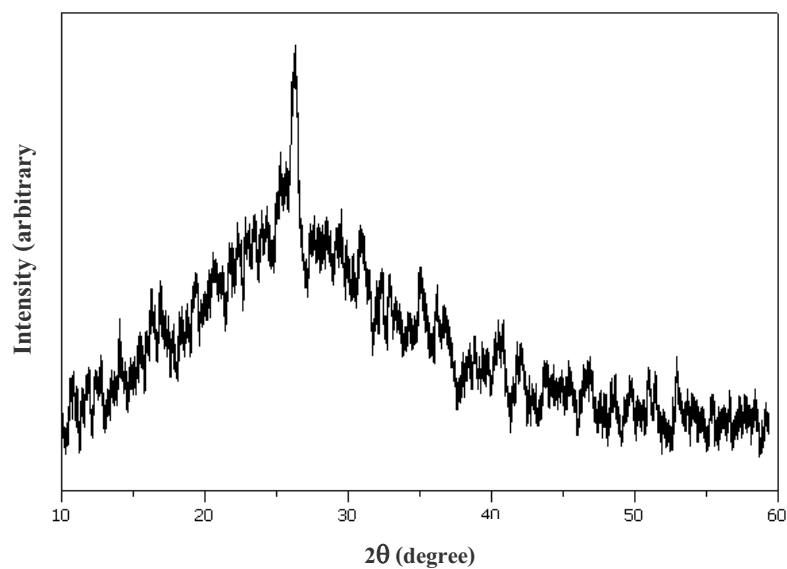
หลอมเหลว อย่างไรก็ตามบางบริเวณของตัวอย่างมีลักษณะคล้ายของแข็งมีรูพรุนถึงแม้ว่าจะไม่ปรากฏรูปร่างของอนุภาคชัดเจนก็ตาม ส่วนภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของเพอร์ไลต์ที่ผ่านการเผากระตุ้นที่อุณหภูมิ 880 องศาเซลเซียสนั้นแสดงในภาพที่ 3.3 (ข) ซึ่งจะเห็นได้ว่ามีลักษณะพื้นฐานที่แตกต่างไปจากเดิมอย่างมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่งการเกิดรูพรุนทั่วไปบริเวณผิวของเพอร์ไลต์หลังเผา ซึ่งเป็นไปได้ว่ารูพรุนที่เห็นนั้น เกิดจากการที่น้ำภายในโครงสร้างของเพอร์ไลต์เกิดการระเหยกลายเป็นไอล้วนผิวของเพอร์ไลต์ออกมา ทั้งรูพรุนไว้มากมายส่งผลให้มีพื้นที่ผิวในการเกิดปฏิกิริยากับต่างต่อไปได้มากขึ้น

3.1.2 การศึกษาชนิดของผลึกองค์ประกอบและธาตุองค์ประกอบ

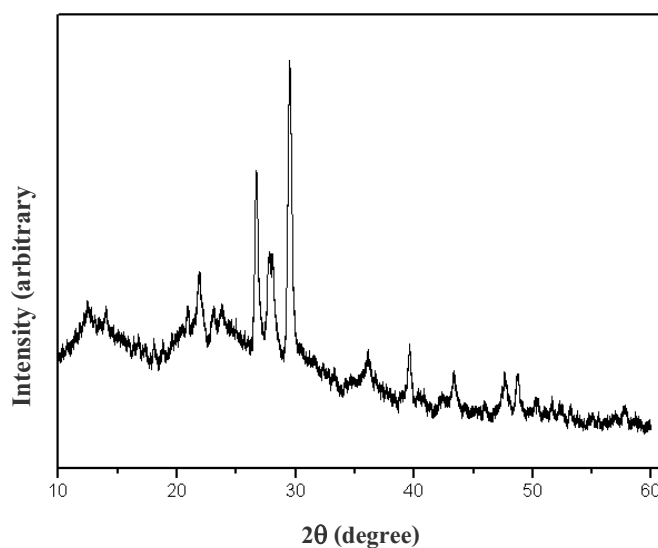
จากแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของถ้ำลอยและเพอร์ไลต์ซึ่งแสดงในภาพที่ 3.4 และ 3.5 จะเห็นว่าทั้งถ้ำลอยและเพอร์ไลต์ที่ใช้เป็นวัสดุตั้งต้นในการทำปฏิกิริยามีลักษณะความเป็นออสันฐานมาก สืบเนื่องจากสัญญาณรบกวนอย่างมากในรูปแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ซึ่งคล้ายคลึงกับแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของวัสดุกลุ่มแก้วที่มีโครงสร้างแบบออสันฐาน ส่วนพีกที่ปรากฏที่ตำแหน่ง 2θ ประมาณ 26 องศา ซึ่งปรากฏในแบบการเลี้ยวเบนของทั้งถ้ำลอยและเพอร์ไลต์นั้น ใกล้เคียงกับตำแหน่งพีกที่เป็นลักษณะเฉพาะของซิลิกา (SiO_2) จึงอาจสันนิษฐานได้ว่าพีกที่ปรากฏในตำแหน่งดังกล่าวนี้ เป็นพีกที่เกิดจากการมีซิลิกาส่วนที่มีโครงสร้างเป็นผลึกในวัสดุทั้งสอง แสดงว่าทั้งถ้ำลอยและเพอร์ไลต์ต่างก็เป็นวัสดุที่ประกอบไปด้วยสารประกอบมากกว่าหนึ่งชนิด โดยที่ส่วนใหญ่แล้วจะเป็นแก้วที่มีโครงสร้างที่ไม่เป็นระเบียบซึ่งสอดคล้องกับลักษณะของวัสดุทั้งสองที่ได้มีการรายงานไว้ อย่างไรก็ตามในกรณีของเพอร์ไลต์พบว่าลักษณะของพีกที่ปรากฏในช่วง 2θ ประมาณ 25-30 องศาในแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์นั้นเทียบเคียงได้กับพีกหลักของซีโอไลต์กลุ่มฟูลไซด์ จึงสามารถสันนิษฐานได้ว่าในเพอร์ไลต์ที่นำมาใช้นั้นมีองค์ประกอบบางส่วนที่เป็นวัสดุกลุ่มซีโอไลต์อยู่บ้างแล้ว ทั้งนี้จะสอดคล้องกับรายงานที่มีก่อนหน้าถึงการแปรสภาพของเพอร์ไลต์เป็นวัสดุกลุ่มซีโอไลต์ตามธรรมชาติซึ่งต้องใช้เวลาานาน และมีชนิดที่ไม่แน่นอน แต่ยังมีน้อยกว่าส่วนที่เป็นออสันฐาน สืบเนื่องจากส่วนที่เป็นสัญญาณรบกวนยังมีมากกว่าส่วนที่เป็นพีกอยู่มาก

ธาตุองค์ประกอบของถ้ำลอยที่ศึกษาด้วยเทคนิค XRF พบว่าธาตุองค์ประกอบหลักยังคงเป็นซิลิกอนและอลูมิเนียม (ร้อยละโดยน้ำหนัก; Na_2O , 1.17(6); MgO , 2.12(7); Al_2O_3 , 27.6(2); SiO_2 , 42.9(2); SO_3 , 0.108(9); K_2O , 2.93(8); CaO , 10.5(2); TiO_2 , 0.47(3); Fe_2O_3 , 9.5(1); LOI, 2.07) โดยที่มีอัตราส่วนโดยโมลของ Si/Al ประมาณ 1.32 เท่า นอกจากนี้ยังเป็นที่น่าสนใจว่าปริมาณของเหล็กและแคลเซียมในถ้ำลอยตัวอย่างมีอยู่ค่อนข้างมาก จึงนำไปสู่การทดลองกำจัดเหล็กก่อนนำไปทำปฏิกิริยา ส่วนธาตุองค์ประกอบหลักของเพอร์ไลต์นั้นพบว่ายังคงเป็นซิลิกอนและอลูมิเนียมถึงแม้ว่าอัตราส่วนโดยโมลของ Si/Al จะแตกต่างไป

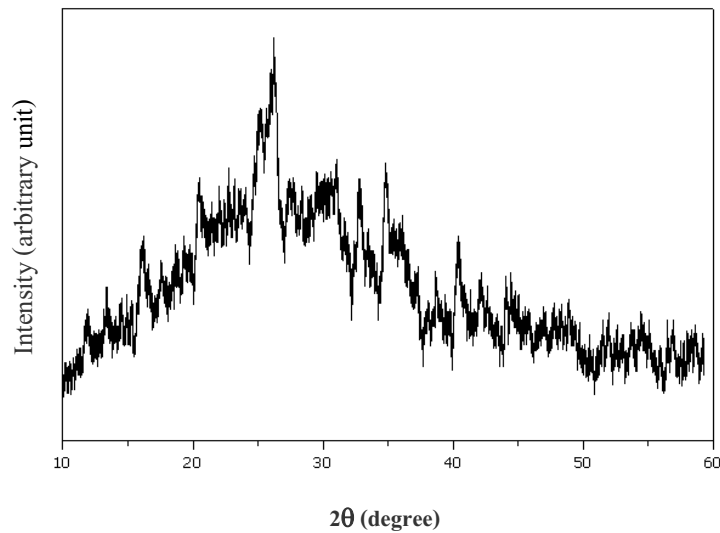
อย่างสิ้นเชิงคือมีค่าประมาณ 4.52 เท่าซึ่งจะสังเกตเห็นได้ว่ามีปริมาณของซิลิกอนอยู่มากกว่ามาก (ร้อยละโดยน้ำหนัก; SiO_2 , 71.67, Al_2O_3 , 13.45; Fe_2O_3 , 1.43; K_2O , 4.31; Na_2O , 2.33; LOI, 5.16)



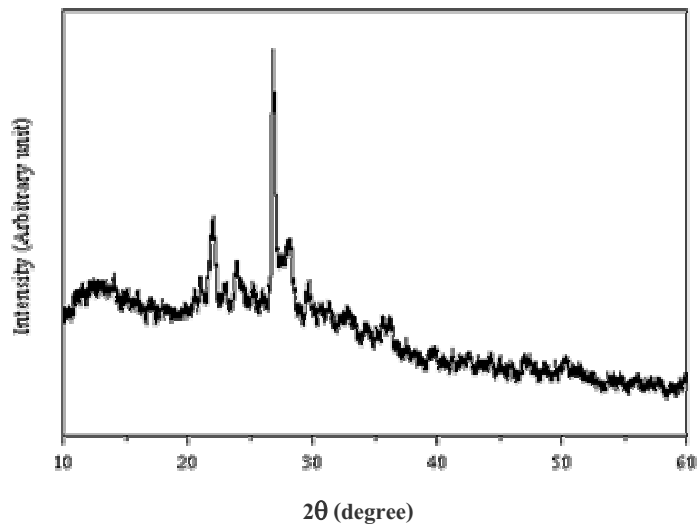
ภาพ 3.4 แบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเถ้าลอยจากโรงไฟฟ้าถ่านหินลิกไนต์ อำเภอแม่เมาะ จังหวัดลำปาง



ภาพ 3.5 แบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเพอร์ไลต์จากเทือกเขาลำน้ำรายณ์ จังหวัดลพบุรี



ภาพ 3.6 แบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเกล็ดลอยที่ผ่านการเผากระตุ้นที่ 880 องศาเซลเซียส



ภาพ 3.7 แบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของเพอร์ไลต์ที่ผ่านการเผากระตุ้นที่ 880 องศาเซลเซียส

สำหรับตัวอย่างที่ผ่านการเตรียมตัวอย่างได้แก่เกล็ดลอยที่นำไปกำจัดเหล็กออกโดยวิธีเชิงกลนั้น พบว่าเนื่องจากองค์ประกอบเกือบทั้งหมดของเกล็ดลอยมีโครงสร้างแบบอสัณฐานดังที่เห็นในแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ในภาพที่ 3.4 ทำให้การกำจัดสารประกอบออกไซด์ของเหล็กออกไปไม่ได้ทำให้แบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์เปลี่ยนแปลงไปจากเดิม และเมื่อนำเกล็ดลอยที่ผ่านการกำจัดเหล็กแล้วไปเผากระตุ้นที่อุณหภูมิ 880 องศาเซลเซียสพบว่า การปรากฏของฟิสิกในแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ดังแสดงในภาพที่ 3.6 ชัดเจนมากขึ้น ถึงแม้ว่าจำนวนและความชัดเจนของฟิสิกยังคงไม่เพียงพอต่อการวิเคราะห์หาชนิดของโครงสร้างที่เป็นผลึกก็ตาม ในขณะที่ส่วนที่เป็นสัณฐานรบกวนเนื่องจากความเป็นอสัณฐานก็ยังคงปรากฏชัดเจน

ในกรณีของเพอร์ไลต์นั้นการเผากระดุนที่ 880 องศาเซลเซียสส่งผลให้องค์ประกอบส่วนที่เป็นผลึกของเพอร์ไลต์ลดลงอย่างชัดเจน สังเกตจากแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์แสดงในภาพที่ 3.7 ซึ่งจะเห็นได้ว่าตำแหน่งของพีคแตกต่างไปจากเดิมในขณะที่สัญญาณรบกวนซึ่งแสดงถึงส่วนที่เป็นอสัณฐานในเพอร์ไลต์เพิ่มมากขึ้นอย่างเห็นได้ชัด ทั้งนี้ผลที่ได้สอดคล้องกับผลจากภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนซึ่งแสดงการเปลี่ยนแปลงของเพอร์ไลต์ก่อนและหลังเผากระดุน

3.2. การแปรสภาพเถ้าลอยโดยการทำปฏิกิริยากับสารละลายด่างแบบดั้งเดิม

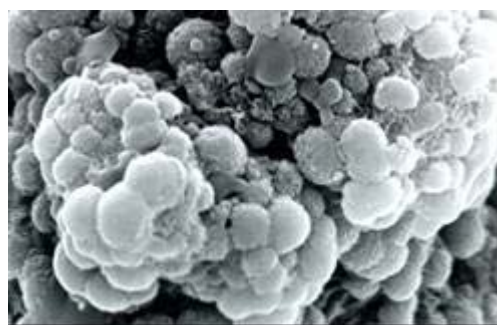
เถ้าลอยที่ผ่านการทำปฏิกิริยากับด่างซึ่งในที่นี้ได้แก่สารละลาย $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ และ $\text{KOH}_{(\text{aq})}$ ที่มีความเข้มข้นต่างกันเกิดการเปลี่ยนแปลงทั้งในส่วนของคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมี กล่าวคือของแข็งผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยากับสารละลายด่างแบบดั้งเดิมทั้งหมดมีลักษณะคล้ายกันคือมีลักษณะคล้ายทราย มีสีน้ำตาลอ่อนถึงเข้ม โดยเฉพาะอย่างยิ่งของแข็งผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการทำปฏิกิริยาระหว่างเถ้าลอยกับสารละลายด่างที่มีความเข้มข้นมากจะมีสีเข้มกว่ากรณีอื่น และมีแนวโน้มที่จะดูดความชื้น (hygroscopic) ได้ดีซึ่งแสดงนัยว่ามีค้างเหลืออยู่จากปฏิกิริยา

ภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของของแข็งผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นดังแสดงตัวอย่างในภาพที่ 3.8 ซึ่งเป็นของแข็งผลิตภัณฑ์ ที่เกิดจากปฏิกิริยาของเถ้าลอยที่ไม่ผ่านการเตรียมตัวอย่างใดๆกับสารละลาย $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ ความเข้มข้น 0.1-6 โมลาร์ด้วยอัตราส่วนโดยน้ำหนักของเถ้าลอยต่อปริมาตรของสารละลายเท่ากับ 1:10 ที่อุณหภูมิ 150 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 72 ชั่วโมง ได้แสดงให้เห็นถึงการพังทลายของอนุภาคที่มีลักษณะเป็นทรงกลมของเถ้าลอยที่เป็นวัสดุตั้งต้น เกิดเป็นของแข็งผลิตภัณฑ์ที่มีลักษณะสัณฐานแตกต่างกันออกไปตามความเข้มข้นของสารละลายด่างที่ใช้ ดังเช่นในภาพ 3.8(ก) จะเห็นได้ว่ายังคงเห็นอนุภาคทรงกลมอยู่บ้างปะปรายร่วมกับของแข็งผลิตภัณฑ์อื่นที่ไม่มีสัณฐานชัดเจน อย่างไรก็ตามบริเวณผิวของทรงกลมจะมีลักษณะที่ค่อนข้างขรุขระแสดงถึงการเกิดปฏิกิริยาไปบ้างแล้ว เมื่อเพิ่มความเข้มข้นของสารละลายขึ้นเป็น 1 โมลาร์จะเห็นได้ว่าอนุภาคทรงกลมของเถ้าลอยตั้งต้นหลอมรวมกันเกิดเป็นของแข็งผลิตภัณฑ์ที่มีรูพรุนมาก (ภาพ 3.8(ข)) แต่เมื่อความเข้มข้นของสารละลายด่างมากเกินไปคือเป็น 3 และ 6 โมลาร์พบว่าจะไม่พบเห็นอนุภาคทรงกลมเหลืออยู่เลย แต่จะพบของแข็งผลิตภัณฑ์ที่มีลักษณะเป็นแผ่นที่เกาะตัวกันอยู่หนาแน่น มีผิวเรียบดังแสดงในภาพที่ 3.8(ค) และ 3.8(ง)

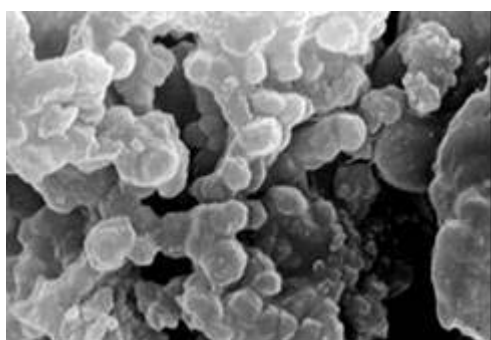
แบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของผลิตภัณฑ์ที่แสดงภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนในภาพที่ 3.8 ถูกรวบรวมไว้ในภาพที่ 3.9 ซึ่งจะเห็นได้ว่าที่ความเข้มข้นของ $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ ต่ำของแข็งผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะยังคงมีความเป็นอสัณฐานอยู่มาก แต่เมื่อความเข้มข้นของ $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ มีค่าสูงขึ้น ความเป็นผลึกในโครงสร้างก็มีมากขึ้น โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่อใช้ $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 3 โมลาร์ของแข็งผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นสามารถระบุได้ว่า เป็นของแข็งผสมของ โซเดียมอลูมิโนซิลิเกต (sodium aluminosilicate) โซเดียมไฮดรอกไซด์ขึ้น (hydrated sodium hydroxide) โซเดียมออกไซด์ (sodium oxide) รวมทั้งของแข็งชนิดอื่นที่ไม่สามารถระบุชนิดได้จากพีคที่มีอยู่ในแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ อย่างไรก็ตามนี้แสดงให้เห็นว่ามีค่าเหลื่อมล้ำอยู่จากปฏิกิริยา โดยเฉพาะอย่างยิ่งกรณีที่ใช้ $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 6 โมลาร์ที่พีคที่ปรากฏในแบบการเลี้ยวเบนแสดงชัดเจนถึงการมีอยู่ของโซเดียมไฮดรอกไซด์ แสดงนัยว่าปริมาณค่าที่ใช้ในปฏิกิริยามีมากเกินไป ซึ่งสอดคล้องกับลักษณะของของแข็งผลิตภัณฑ์ที่ดูความชื้นได้ดีเมื่อตั้งทิ้งไว้ในบรรยากาศปกติ



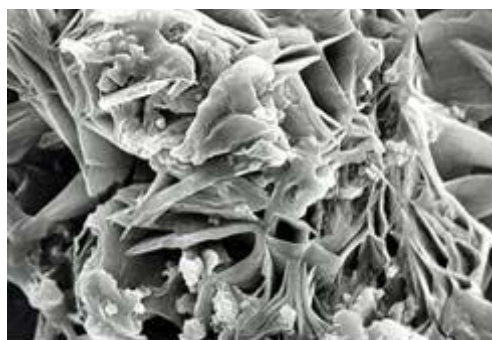
(ก)



(ข)



(ค)

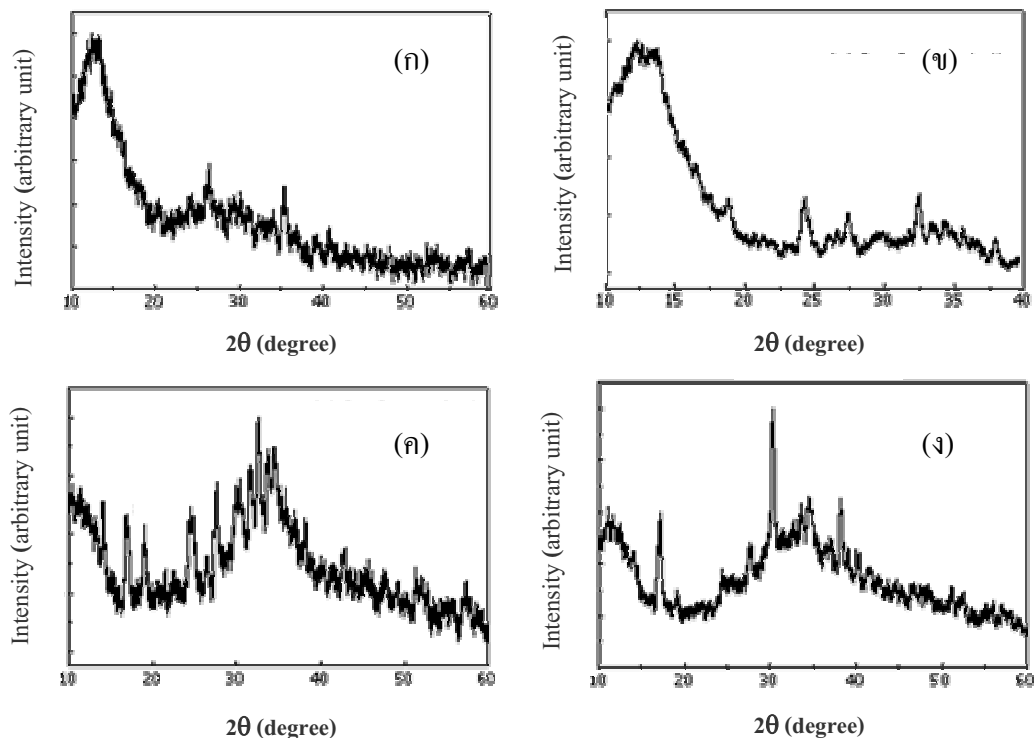


(ง)

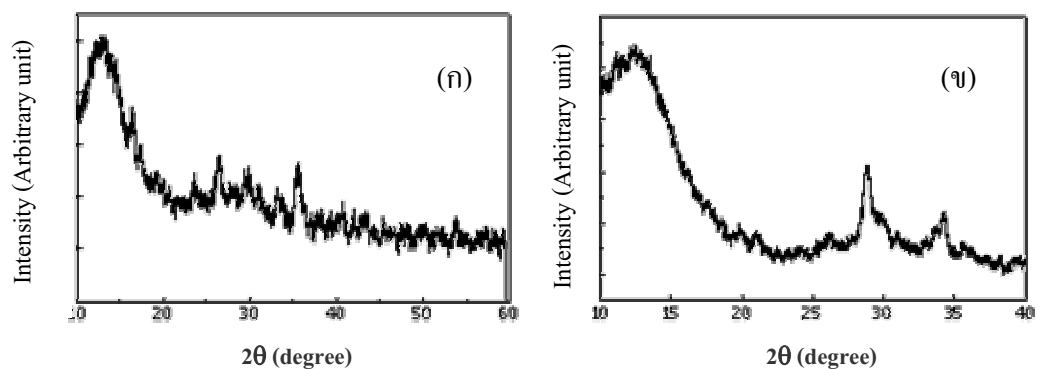
ภาพ 3.8 ภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของของแข็งผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาระหว่างเถ้าลอยกับ $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ ที่มีความเข้มข้น (ก) 0.1 (ข) 1 (ค) 3 และ (ง) 6 โมลาร์

ในทางตรงกันข้ามกับความเข้มข้นของสารละลายต่าง อุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาในช่วงที่ทำการศึกษาคือ 120-200 องศาเซลเซียส แสดงผลต่อลักษณะและชนิดของ

ของแข็งผลิตภัณฑ์น้อยมาก เมื่อควบคุมสภาวะการทดลองอื่นๆเหมือนกัน สิ่งเดียวที่แตกต่างที่อาจสังเกตเห็นได้คือระดับของการหลอม โดยที่อุณหภูมิที่สูงกว่าทำให้เกิดการหลอมรวมกันของอนุภาคมากกว่า



ภาพ 3.9 แบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของแข็งผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างเถ้าลอยกับ $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ ความเข้มข้น (ก) 0.1 (ข) 1 (ค) 3 และ (ง) 6 โมลาร์



ภาพ 3.10 แบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของของแข็งผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างเถ้าลอยกับสารละลาย $\text{KOH}_{(\text{aq})}$ ความเข้มข้น (ก) 0.1 และ (ข) 1 โมลาร์

ในกรณีของชนิดของด่างที่ใช้พบว่าสารละลายของ $\text{KOH}_{(\text{aq})}$ ทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ใกล้เคียงกับ $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ สังเกตจากแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของของแข็งผลิตภัณฑ์โดย

เปรียบเทียบกัน (ภาพที่ 3.10) แต่เมื่อความเข้มข้นของสารละลาย $\text{KOH}_{(\text{aq})}$ มีค่ามากคือที่ 3 และ 6 โมลาร์ ของแข็งผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยามีความเป็นอสัณฐานอย่างชัดเจนจากแบบ การเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ ถึงแม้ว่าภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนจะแสดงพื้นผิวที่เป็นรูพรุนของ ของแข็งผลิตภัณฑ์ก็ตาม ส่วนอิทธิพลของอุณหภูมินั้นจะเป็นไปในทิศทางเดียวกับกรณีที่ใช้ $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ คืออุณหภูมิที่สูงขึ้นทำให้เกิดการหลอมของของแข็งผลิตภัณฑ์มากขึ้นด้วย

พิจารณาอิทธิพลของอัตราส่วนโดยน้ำหนักของเกล็ดลอยต่อปริมาตรสารละลายต่าง ทั้งสองชนิดที่ใช้ในการศึกษาครั้งนี้ คือ 1:10 และ 1:20 พบว่า ในกรณีที่ความเข้มข้นของ สารละลายมีค่าต่ำ อัตราส่วน 1:10 ให้ของแข็งผลิตภัณฑ์ที่มีความเป็นผลึกมากกว่า ถึงแม้ว่า จากจำนวนและลักษณะของพีคจะไม่สามารถระบุได้ว่าเป็นสารชนิดใดก็ตาม แต่เมื่อความ เข้มข้นของสารละลายมีค่ามากกว่า 1 โมลาร์แล้วอัตราส่วน 1:20 กลับไม่ทำให้เกิดของแข็ง ผลิตภัณฑ์ที่เป็นผลึกเลย นั่นคือปริมาณของต่างในปฏิกิริยาที่มากเกินไปจะทำให้เกิดเป็น ของแข็งอสัณฐาน

ตาราง 3.1 ปริมาณธาตุองค์ประกอบของของแข็งผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างเกล็ดลอย กับ $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ ที่ความเข้มข้นต่างกัน แสดงในหน่วยร้อยละโดยน้ำหนัก

[$\text{NaOH}_{(\text{aq})}$] (M)	ครั้งที่ ทดลอง	ปริมาณธาตุองค์ประกอบ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)			
		Al	Si	Fe	Cu
0.1	1	14.96	26.11	4.61	1.30
	2	12.61	33.25	0.00	1.64
1.0	1	11.11	20.03	3.04	2.06
	2	8.24	20.51	9.73	1.22
	3	3.67	21.58	3.36	1.11
3.0	1	4.96	11.95	3.52	2.57
	2	13.67	25.63	1.04	1.08
	3	9.15	16.29	1.84	1.41

นอกจากนี้แล้วได้ทำการศึกษาธาตุองค์ประกอบของของแข็งผลิตภัณฑ์ ที่เกิดจาก ปฏิกิริยาระหว่างเกล็ดลอยกับสารละลาย $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ โดยวิธีแบบดั้งเดิมที่อุณหภูมิ 120 องศา เซลเซียสเป็นเวลา 72 ชั่วโมงด้วยเทคนิค EDS และได้ผลดังสรุปในตารางที่ 3.1 โดยแต่ละ ตัวอย่างได้ทำการวิเคราะห์หาปริมาณธาตุองค์ประกอบแบบจุด (point analysis) สองถึงสาม จุดด้วยกัน จากตารางเราจะสังเกตได้ว่าธาตุองค์ประกอบหลักยังคงเป็นซิลิกอนและ อลูมิเนียม และปริมาณของเหล็กก็ยังคงมีค่ามากในบางบริเวณ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าในการทำ ปฏิกิริยาแบบดั้งเดิมนี้อยู่ไม่ได้ทำให้ธาตุที่ปะปนอยู่กับเกล็ดลอยดั้งเดิม เช่น เหล็ก ลดปริมาณลง

เลย นอกจากนี้แล้วปริมาณของธาตุในแต่ละบริเวณยังมีความแตกต่างกันมาก มีนัยว่าของแข็งผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยานั้นมีลักษณะเป็นของผสมวิวิธพันธ์ที่ไม่เป็นเนื้อเดียวกัน

จากผลการทดลองทั้งหมดจะเห็นได้ว่า การนำเถ้าลอยมาทำปฏิกิริยากับสารละลายต่างโดยวิธีการแบบดั้งเดิมคือการนำมาทำปฏิกิริยากับสารละลายต่างโดยตรง โดยเฉพาะอย่างยิ่งกับสารละลาย $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ และ $\text{KOH}_{(\text{aq})}$ ในภาชนะเปิดที่อุณหภูมิปานกลาง ภายใต้สภาวะความดันบรรยากาศนั้นไม่ทำให้เกิดการก่อตัวโครงสร้างที่เป็นผลึกของซีโอไลต์ ในกรณีของเถ้าลอยจากโรงไฟฟ้าถ่านหินลิกไนต์ อำเภอแม่เมาะ จังหวัดลำปาง ซึ่งจะแตกต่างจากเถ้าลอยจากแหล่งอื่นบางแหล่ง เช่น กรณีเถ้าลอยที่เกิดจากการเผาไหม้ถ่านหินจากแหล่งทางตะวันตกของอเมริกา[1] ที่สามารถถูกเหนี่ยวนำให้เปลี่ยนเป็นวัสดุซีโอไลต์ชนิด Na-P1 P-C X และ K-G ได้ภายใต้สภาวะที่คล้ายคลึงกัน ทั้งนี้อาจเนื่องมาจากองค์ประกอบของเถ้าลอยที่แตกต่างกันนั้นคือในกรณีของเถ้าลอยที่สามารถเกิดปฏิกิริยาได้ซีโอไลต์นั้นมีอัตราส่วนโดยโมลของ Si/Al ประมาณ 2.29 เท่าเทียบกับ 1.32 เท่ากรณีของเถ้าลอยจากแม่เมาะ นอกจากนี้ยังมีเหล็กและกำมะถันในปริมาณที่น้อยมาก แต่อย่างไรก็ตามในเถ้าลอยตั้งต้นมีส่วนที่เป็นผลึกมากกว่าเถ้าลอยจากแม่เมาะมาก

3.3 การทดลองแปรสภาพเถ้าลอยโดยวิธีหลอมรวมแบบประยุกต์

3.3.1 ปฏิกิริยาระหว่างเถ้าลอยที่ไม่ผ่านการเตรียมตัวอย่างกับโซเดียมไฮดรอกไซด์และโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์

ปฏิกิริยาระหว่างเถ้าลอยที่ไม่ผ่านการเตรียมตัวอย่างใดๆกับด่างสองชนิดคือ NaOH และ KOH โดยวิธีหลอมรวมแบบประยุกต์ทำให้เกิดการก่อตัวของโครงสร้างที่เป็นผลึกของซีโอไลต์สองชนิดคือซีโอไลต์ชนิด Na-X ที่มีโครงสร้างแบบฟูลส์ไซด์เป็นของแข็งผลิตภัณฑ์หลักและซีโอไลต์ชนิดโซดาไลต์ (SOD) ที่เกิดขึ้นในบางสภาวะของการทำปฏิกิริยา โดยที่การก่อตัวของของแข็งผลิตภัณฑ์ทั้งสองชนิดนั้นมีลักษณะเป็นแบบเลือกเกิดโครงสร้างที่เป็นผลึกชนิดใดชนิดหนึ่งเท่านั้น (selective formation) ทั้งนี้ขึ้นกับสภาวะของปฏิกิริยา ดังสรุปรวมในตารางที่ 3.2 และ 3.3 ซึ่งแสดงชนิดของซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาระหว่างเถ้าลอยกับ NaOH และ KOH ตามลำดับ ซึ่งจะสังเกตเห็นได้อย่างชัดเจนว่า KOH ไม่ก่อให้เกิดซีโอไลต์เลยไม่ว่าจะเปลี่ยนสภาวะของปฏิกิริยาอย่างไรก็ตาม ของแข็งผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาระหว่างเถ้าลอยกับ KOH ส่วนใหญ่เป็นของแข็งที่มีโครงสร้างแบบออสถูเนียน และในบางปฏิกิริยาที่พบของแข็งที่เป็นผลึก ก็พบว่าของแข็งผลิตภัณฑ์เหล่านี้ไม่สามารถจะระบุชนิดได้จากแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ ซึ่งมีลักษณะคล้ายคลึงกันทั้งหมดดังแสดงตัวอย่างในภาพที่ 3.11 คือมีพีคเด่นชัดที่ตำแหน่ง 2θ ประมาณ 21 และ 31 องศา เพียงสองตำแหน่งเท่านั้น ทำ

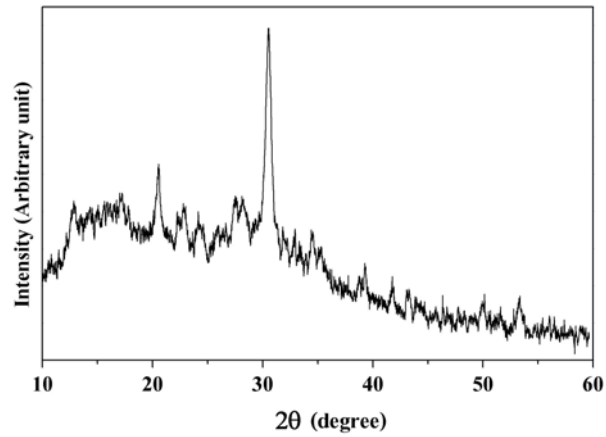
ให้มีข้อมูลไม่เพียงพอที่จะสรุปได้ชัดเจนถึงชนิดของของแข็งที่เกิดขึ้น อย่างไรก็ตามอาจกล่าวได้ว่าภายใต้สภาวะที่ใช้ในการทดลองนี้ KOH ไม่สามารถเหนี่ยวนำให้เกิดการก่อตัวของของแข็งที่มีโครงสร้างที่เป็นผลึกในเถ้าลอยที่ใช้เป็นสารตั้งต้นได้

ตาราง 3.2 ชนิดของซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาระหว่างเถ้าลอยกับโซเดียมไฮดรอกไซด์ ภายใต้สภาวะต่างๆ โดยที่อุณหภูมิที่ใช้ในการหลอมกับค่าและอุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาครั้งที่ 550 และ 70 องศาเซลเซียสตามลำดับและ * แทนตัวอย่างที่ยังไม่ได้วิเคราะห์ด้วย XRD และ un แทนของแข็งที่ไม่สามารถระบุชนิดได้

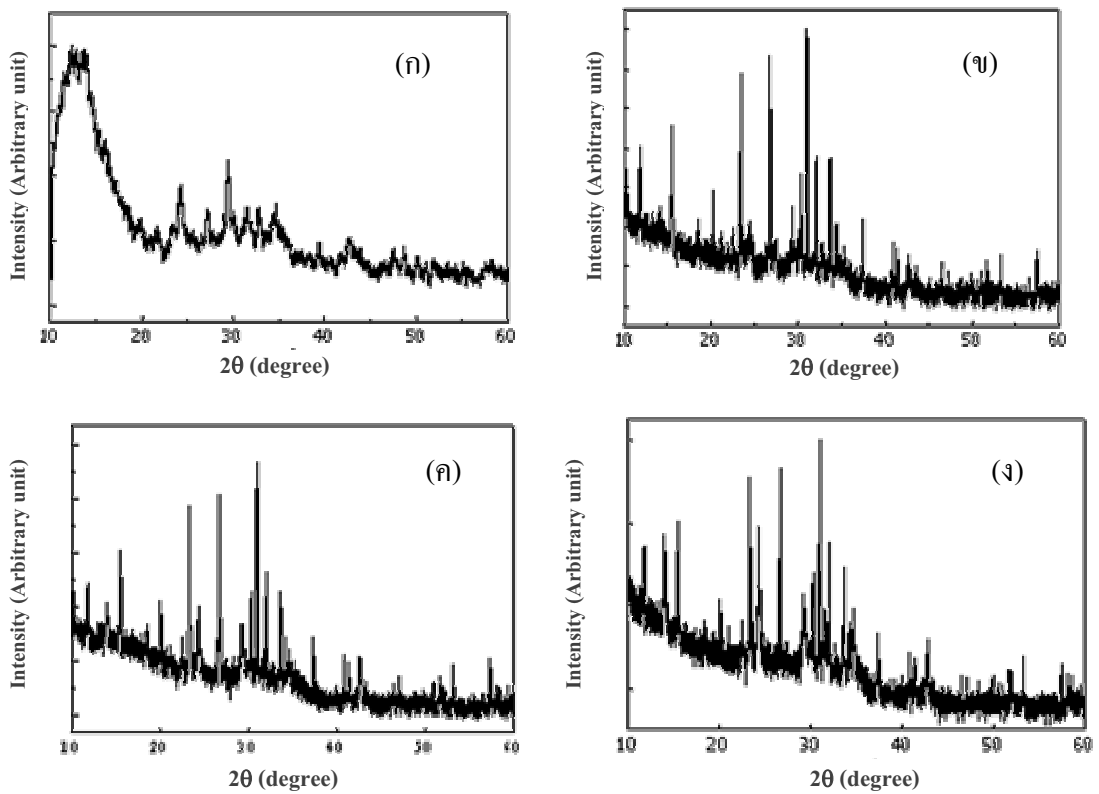
เถ้าลอย: NaOH (โดยน้ำหนัก)	S:L (g cm ⁻³)	เวลา (วัน)	ตัวอย่างที่	ชนิดผลึก	ข้อสังเกต
1 : 1.2	1 : 5	3	32N	Na – X	FAU started to be observed from day 3
		7	13N'	Na – X	
		14	10N	Na – X	
		21	12N	Na – X	
1 : 1.2	1 : 5	7	13N	*	Add sodium silicate 1.21 times (wt) to the weight of fly ash to make total Al/Si = 1:3.5
		14	14N	*	
		21	15N	*	
		7	17N	Na – X	
1 : 1.2	1 : 5	14	18N	Na – X	Add sodium silicate 0.60 times to the weight of fly ash; for 17N and 18N [Na ₈₈ (H ₂ O) ₂₂₀][Si ₁₀₄ Al ₈₈ O ₃₈₄]
		21	19N	Na – X	
		7	21N	*	
		14	22N	SOD	
1 : 1.2	1 : 5	21	23N	SOD + un	Add sodium silicate 1.82 times to the weight of fly ash
		7	24N	Na – X	
		14	25N	Na – X	
		21	26N	Na – X	
1 : 1.2	1 : 7	7	27N	Na – X	Poorly crystalline
		14	28N	SOD	
		21	29N	SOD	
		12	33N	Na – X	
1 : 1	1 : 5	19	34N	Na – X	Initial stage of formation
		32	35N	Na – X	
					Well crystalline

ตาราง 3.3 ชนิดของซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาระหว่างเถ้าลอยกับโพแทสเซียม ไฮดรอกไซด์ภายใต้สภาวะต่างๆ โดยที่อุณหภูมิที่ทำปฏิกิริยาครั้งที่ 70 องศาเซลเซียส และ * แทนตัวอย่างที่ยังไม่ได้วิเคราะห์ด้วย XRD และ un แทนของแข็งที่ไม่สามารถระบุชนิดได้

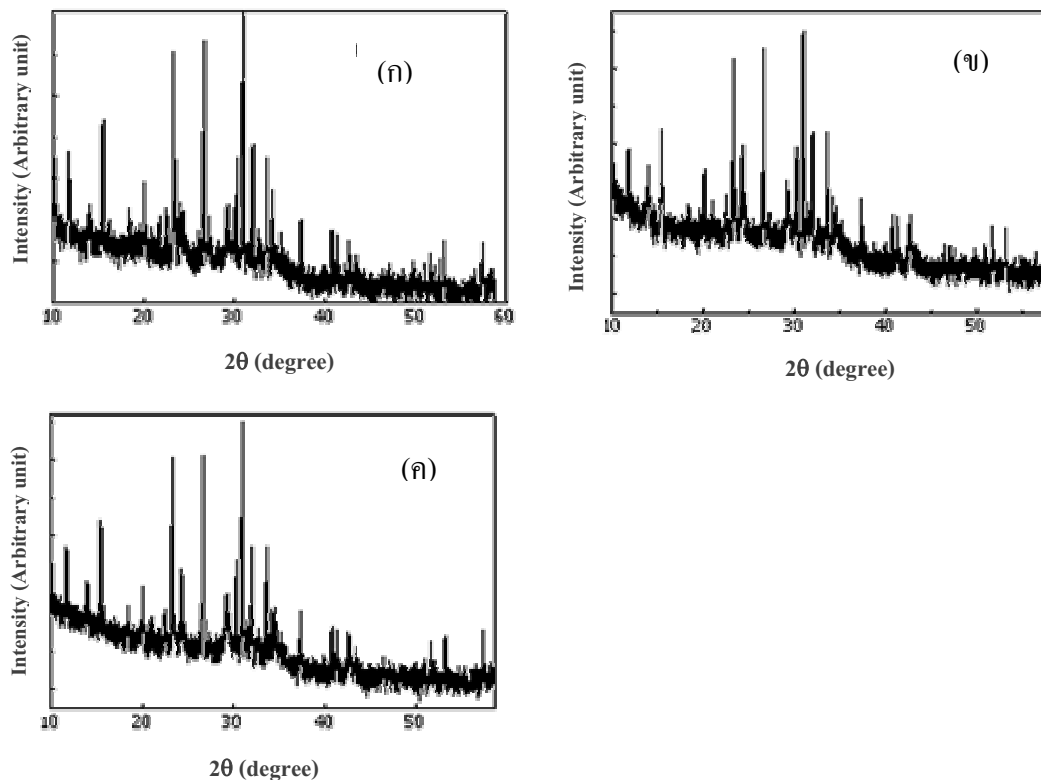
เถ้าลอย : KOH (โดยน้ำหนัก)	S:L (g cm ⁻³)	อุณหภูมิหลอม (°C)	เวลา (วัน)	ตัวอย่างที่	ชนิดผลึก	ข้อสังเกต
1 : 1.2	1 : 5	550	3	8KOH	-	Amorphous solids
			7	1KOH	-	
			14	2KOH	-	
			21	3KOH	-	
			7	26KOH	*	
1 : 1.2	1 : 5	650	14	27KOH	*	
			21	28KOH	*	
			7	23KOH	*	
			14	24KOH	*	
1 : 1.2	1 : 5	750	21	25KOH	un	
			7	4KOH	-	
			14	5KOH	-	
1 : 1	1 : 5	650	7	21KOH	*	
			14	22KOH	*	
			7	18KOH	-	Amorphous solids
1 : 1	1 : 5	750	14	19KOH	-	
			21	20KOH	un	
1 : 1.5	1 : 5	550	14	12KOH	-	Amorphous solids
			21	13KOH	-	
			28	14KOH	-	
1 : 1.5	1 : 7	550	9	15KOH	-	Amorphous solids
			14	16KOH	-	
			21	17KOH	-	
1 : 1.2	1 : 5	650	14	9KOH	*	
1 : 1.5	1 : 5	650	14	10KOH	*	



ภาพ 3.11 แบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของของแข็งผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างเถ้าลอยกับโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ซึ่งไม่สามารถระบุชนิดได้



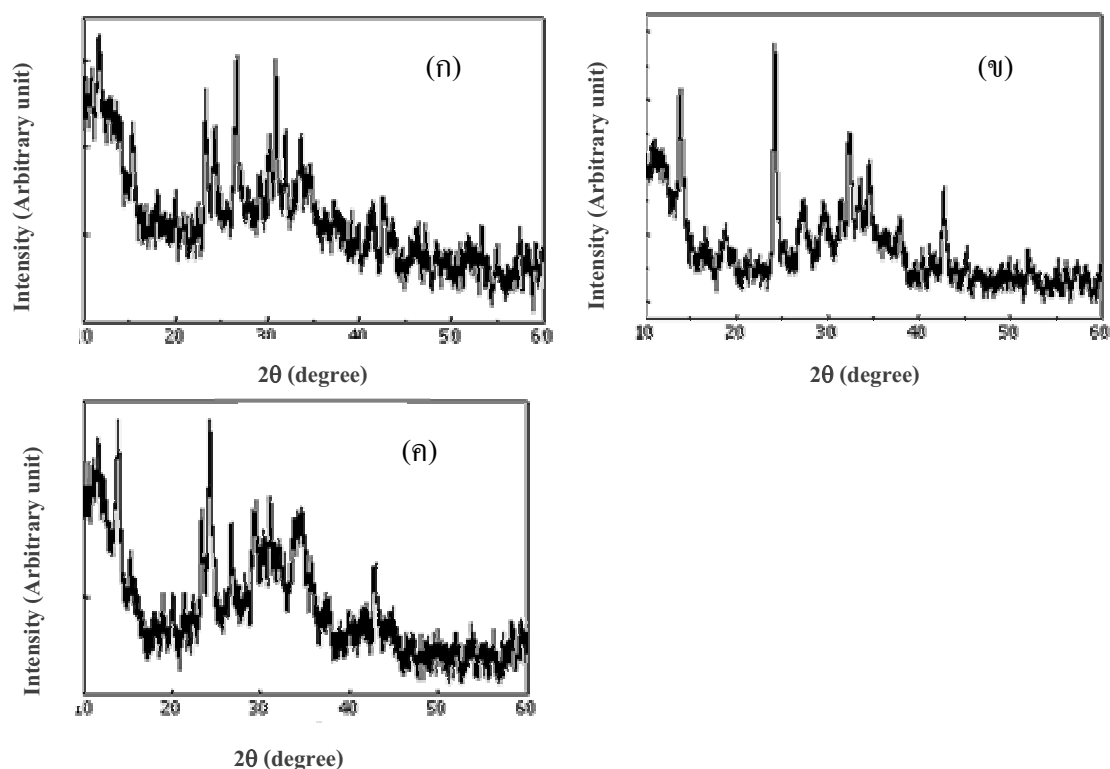
ภาพ 3.12 แบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของของแข็งผลิตภัณฑ์ (ก) 32N (ข) 13N' (ค) 10N และ (ง) 12N ซึ่งทุกฟิคในแต่ละแบบการเลี้ยวเบนเทียบเคียงได้กับฟิคของ Na-X



ภาพ 3.13 แบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของของแข็งผลิตภัณฑ์ (ก) 24N (ข) 25N และ (ค) 26N ซึ่งทุกพีคในแต่ละแบบการเลี้ยวเบนเทียบเคียงได้กับพีคของ Na-X

ของแข็งผลิตภัณฑ์หลักที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างเถ้าลอยกับ NaOH ภายใต้สภาวะที่ทำการศึกษาคือซีโอไลต์ชนิด Na-X ซึ่งมีแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ดังแสดงตัวอย่างในภาพที่ 3.12 และ 3.13 จากภาพที่ 3.12 ซึ่งแสดงแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของของแข็งผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างเถ้าลอยกับ NaOH โดยมีอัตราส่วนโดยน้ำหนักของเถ้าลอยต่อ NaOH เท่ากับ 1:1.2 และอัตราส่วนของแข็งต่อน้ำเท่ากับ 1:5 ให้ทำปฏิกิริยากันที่ระยะเวลาแตกต่างกันตั้งแต่ 3 ถึง 21 วัน จะสังเกตได้ว่าการก่อตัวของ Na-X นั้นเกิดขึ้นตั้งแต่ 3 วันแรกของการทำปฏิกิริยา และเมื่อเวลาผ่านไป 7 วันการก่อตัวของ Na-X ก็เกิดขึ้นอย่างชัดเจน เมื่อระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาเพิ่มขึ้น จะสังเกตเห็นได้ว่าโครงสร้างของซีโอไลต์ Na-X ในของแข็งผลิตภัณฑ์ยังคงเสถียรอยู่ แต่เป็นที่น่าสังเกตว่าพีคที่บางตำแหน่งของ 2θ คือที่ตำแหน่งประมาณ 9 24 และ 43 องศาที่มีความสูงสัมพัทธ์แตกต่างออกไป คือความสูงของพีคชัดเจนขึ้นเมื่อระยะเวลาในการทำปฏิกิริยามากขึ้น แสดงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงภายในโครงสร้างของ Na-X แต่อย่างไรก็ตามพีค ณ ตำแหน่งต่างๆเหล่านี้สามารถเทียบเคียงได้กับตำแหน่งของพีคที่เกิดจากซีโอไลต์ชนิด Na-X ทุกพีค และนี่เองจึงเกิดการเกิดซีโอไลต์ Na-X ว่าเป็นของแข็งที่มีโครงสร้างที่เป็นผลึกเพียงชนิดเดียวในของแข็งผลิตภัณฑ์ ในทางตรงกันข้ามเมื่อปรับเปลี่ยนสภาวะของการทดลองโดยการปรับอัตราส่วนของของแข็งต่อน้ำ

เป็น 1:7 พบว่าของแข็งผลิตภัณฑ์ที่ได้นั้นมีแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่ไม่เกิดการเปลี่ยนแปลงใดๆเลยในช่วงระยะเวลาการทำปฏิกิริยาตั้งแต่ 7 ถึง 21 วันดังแสดงเปรียบเทียบในภาพที่ 3.13 นั้นแสดงให้เห็นว่าปริมาณน้ำในปฏิกิริยาที่เพิ่มขึ้นช่วยให้โครงสร้างซีโอไลต์ชนิด Na-X ที่เกิดขึ้นนั้นมีความคงตัวตั้งแต่ 7 วันแรกของการทำปฏิกิริยา



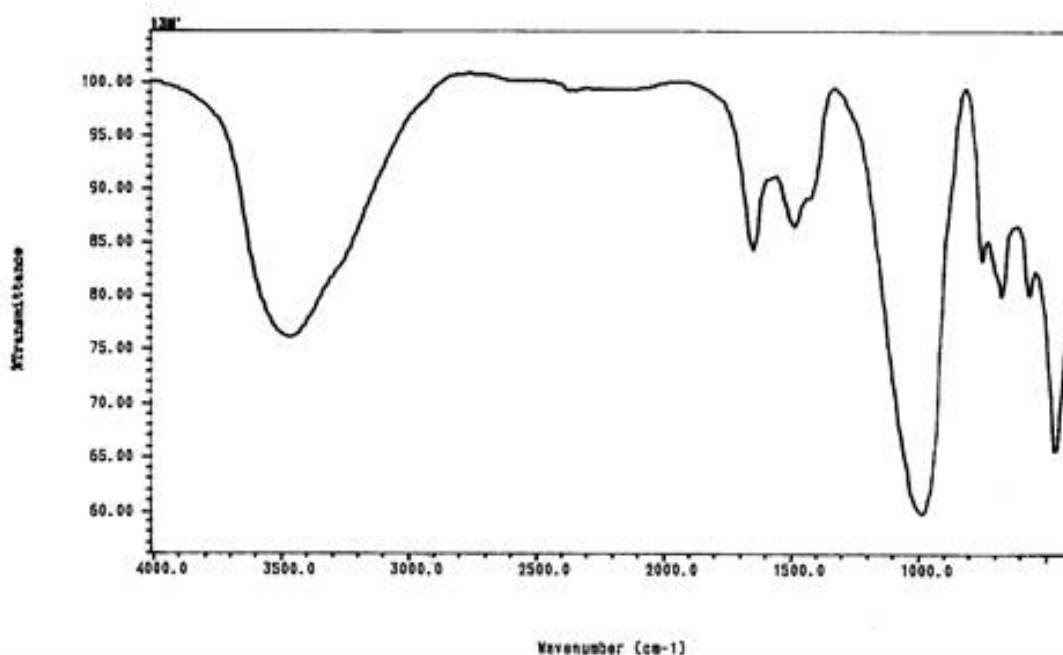
ภาพ 3.14 แบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของของแข็งผลิตภัณฑ์ (ก) 27N (ข) 28N และ (ค) 29N

ในบางสถานะของปฏิกิริยาที่ทำการศึกษาพบว่าจะทำให้เกิดการก่อตัวของซีโอไลต์ชนิด SOD ซึ่งมีขนาดของช่องเปิดรูพรุน (window opening) รวมทั้งขนาดของช่องว่าง (pore) ภายในโครงข่ายอะลูมิโนซิลิเกตเล็กกว่า Na-X ภาพ 3.14(ข) และ ภาพ 3.14(ค) แสดงแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของของแข็งผลิตภัณฑ์ที่วิเคราะห์ได้ว่าเป็น SOD ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาระหว่างเถ้าลอยกับ NaOH โดยมีอัตราส่วนโดยน้ำหนักของเถ้าลอยต่อ NaOH เท่ากับ 1:1 และอัตราส่วนของแข็งต่อน้ำเท่ากับ 1:5 จะเห็นได้ว่าในช่วงระยะแรกของการทำปฏิกิริยาคือช่วง 7 วันแรก (ภาพ 3.14(ก)) จะพบการก่อตัวของ Na-X ที่ยังคงมีส่วนที่เป็นอสัณฐานปนอยู่มาก แต่เมื่อให้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยามากขึ้น พบว่าโครงสร้างของ Na-X ที่เกิดขึ้นในตอนแรกจะเกิดการเปลี่ยนแปลงเป็นโครงสร้างที่มีความหนาแน่นมากกว่าเดิมคือ SOD ซึ่งจะมีความเป็นผลึกที่ดีกว่าที่ระยะเวลาการทำปฏิกิริยา 14 วัน และหลังจากนั้นจะเกิดการพังสลายของโครงสร้างเกิดเป็นสารที่มีโครงสร้างแบบอสัณฐานมากขึ้น ดังนั้นจึงอาจกล่าวได้ว่า

ซีโอไลต์ชนิด SOD ที่เกิดขึ้นนั้นไม่ค่อยเสถียรนัก และจะเกิดการสลายตัวเมื่อปล่อยให้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยามากเกินไป ซึ่งในกรณีนี้คือ 21 วัน ปรากฏการณ์นี้จะเกิดขึ้นเมื่อใช้อัตราส่วนของเถ้าลอยต่อ NaOH เท่ากับ 1:1 เท่านั้น นั่นคือการมี NaOH ที่มีปริมาณมากพอในที่นี้คือเมื่ออัตราส่วนโดยมวลของเถ้าลอยต่อ NaOH เท่ากับ 1:1.2 จะเหนี่ยวนำทำให้เกิดซีโอไลต์ชนิด Na-X

ตาราง 3.4 ผลการวิเคราะห์หาธาตุองค์ประกอบในรูปสารประกอบออกไซด์ในตัวอย่างที่วิเคราะห์ได้ว่าประกอบด้วย Na-X บางตัวอย่าง ตัวเลขแสดงในหน่วยร้อยละโดยน้ำหนัก

ตัวอย่าง	%LOI	%Na ₂ O	%MgO	%Al ₂ O ₃	%SiO ₂	%SO ₃	%K ₂ O	%CaO	%TiO ₂	%Fe ₂ O ₃
เถ้าลอย	2.07	1.17(6)	2.12(7)	27.6(2)	42.9(2)	0.108(9)	2.93(8)	10.5(2)	0.47(3)	9.5(1)
10N	19.51	12.4(2)	1.43(5)	19.3(2)	32.4(2)	0.18(1)	0.49(3)	7.3(1)	0.33(2)	6.4(1)
12N	20.32	12.4(2)	1.37(5)	19.1(2)	32.8(2)	0.067(7)	0.50(3)	7.1(1)	0.33(2)	5.9(1)
13N'	21.06	11.1(2)	1.50(6)	19.5(2)	31.4(2)	Neg.	0.54(3)	7.5(1)	0.33(2)	6.8(1)

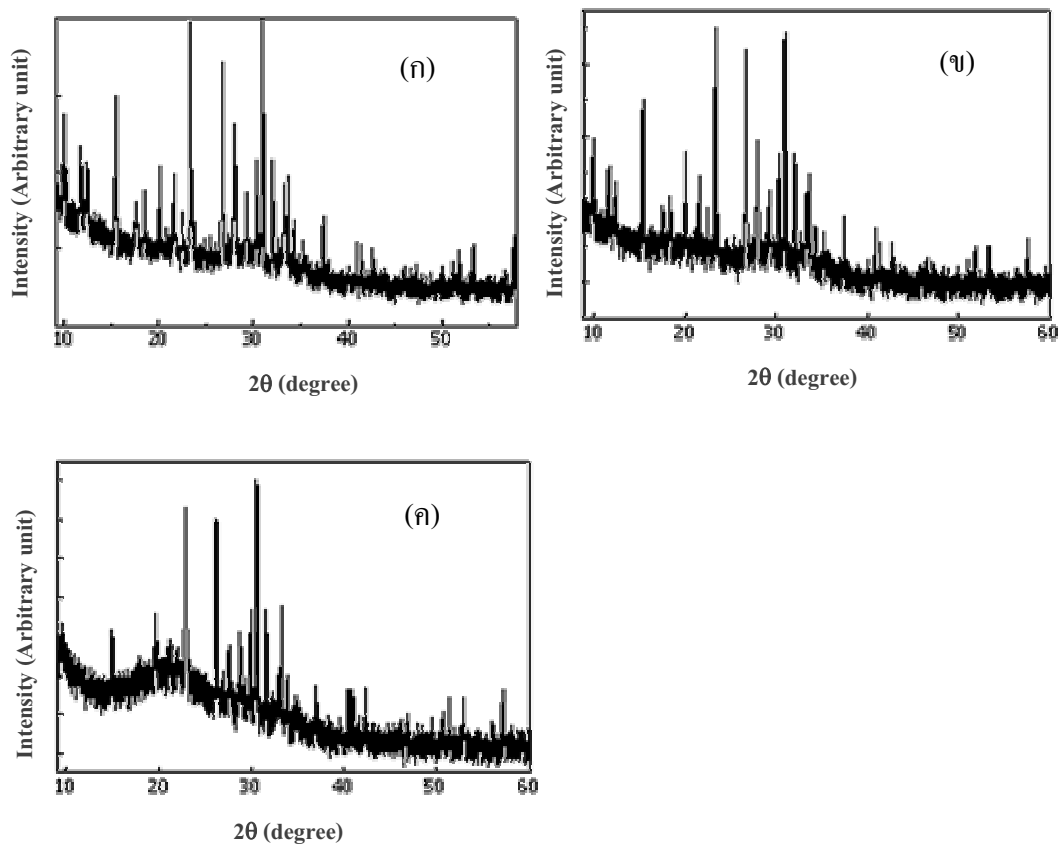


ภาพ 3.15 ตัวอย่างสเปกตรัม FTIR ของของแข็งผลิตภัณฑ์ 13N' ที่สังเคราะห์ได้

ตัวอย่างของแข็งผลิตภัณฑ์บางส่วนถูกนำไปวิเคราะห์หาปริมาณธาตุองค์ประกอบโดยเทคนิค XRF และได้ผลดังแสดงสรุปในตารางที่ 3.4 ซึ่งจะสังเกตได้ว่าอัตราส่วน Si/Al ในตัวอย่างที่วิเคราะห์ได้ว่าประกอบด้วย Na-X นั้นมีค่าโดยประมาณเท่าๆกันและคิดเป็นอัตราส่วนโดยน้ำหนักของ SiO₂/Al₂O₃ เท่ากับ 1.6-1.7:1 ซึ่งสอดคล้องกับอัตราส่วนที่พบใน

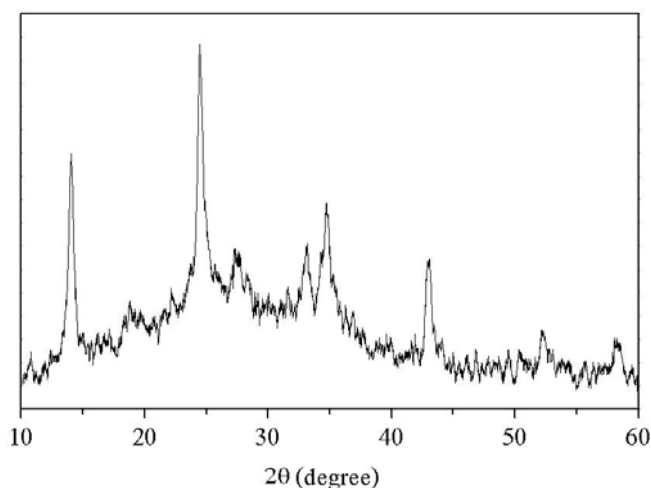
ซีโอไลต์ชนิด Na-X ที่สังเคราะห์จากสารเคมีในห้องปฏิบัติการ และปริมาณนี้คิดเป็นร้อยละของซิลิกอนและอลูมิเนียมได้เท่ากับร้อยละ 74 และ 68 ตามลำดับเทียบกับปริมาณตั้งต้นในเถ้าลอย นอกจากนี้แล้วปริมาณของโซเดียมและค่า LOI ยังมีค่าเพิ่มขึ้นสูงกว่าเดิมที่พบในเถ้าลอยมาก แสดงถึงการเพิ่มขึ้นของโซเดียมไอออนที่เกิดการแลกเปลี่ยนได้ และปริมาณของน้ำภายในโครงสร้าง ซึ่งสอดคล้องกับผล XRD ที่ชี้ถึงการเกิดโครงสร้างแบบซีโอไลต์ที่มีโซเดียมไอออนอยู่มาก

โครงสร้างอลูมิโนซิลิเกตซึ่งเป็นลักษณะเฉพาะของซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นในของแข็งผลิตภัณฑ์ได้รับการยืนยันจากผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค FTIR สเปกโทรสโคปี และได้ผลดังแสดงในภาพที่ 3.15 ซึ่งยืนยันการมีอยู่ของน้ำในโครงสร้างและหน่วย PBU ที่เป็นทรงสี่หน้าของ $[\text{SiO}_4]$ และ $[\text{AlO}_4]$ โดยที่ตำแหน่งเลขคลื่น (wave number) ที่ประมาณ 770 cm^{-1} เป็นค่าการสั่นของ Al-O และที่ 1000 cm^{-1} เป็นค่าการสั่นของหน่วยทรงสี่หน้า $[\text{SiO}_4]$ และ $[\text{AlO}_4]$ ในโครงข่ายอลูมิโนซิลิเกต ส่วนที่ 1640 cm^{-1} นั้นเป็นค่าที่แสดงการมีน้ำภายในโพรงของโครงสร้าง (H-O-H bending) และที่ตำแหน่งเลขคลื่น $3300\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$ เป็นค่าการสั่นของหมู่ไฮดรอกซิล (hydroxyl group)



ภาพ 3.16 แบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวอย่าง (ก) 17N (ข) 18N และ (ค) 19N

นอกเหนือจากผลการวิจัยที่ได้กล่าวมาข้างต้น ยังได้มีการศึกษาอิทธิพลของอัตราส่วน Si/Al ในปฏิกิริยาอีกด้วย ทั้งนี้โดยการเติมโซเดียมอลูมิโนซิลิเกตในปริมาณ 0.60 และ 1.82 เท่าโดยน้ำหนักเทียบกับเถ้าลอยดังแสดงในตารางที่ 3.2 (ตัวอย่าง 17N ถึง 23N) และจากการวิเคราะห์หาชนิดของโครงสร้างที่เป็นผลึกที่ปรากฏในของแข็งผลิตภัณฑ์พบว่า ในกรณีที่เติมโซเดียมซิลิเกต 0.60 เท่าโดยน้ำหนักของเถ้าลอยนั้นไม่ทำให้ชนิดของโครงสร้างผลึกที่เกิดขึ้นเปลี่ยนแปลงไป นั่นคือยังคงได้ของแข็งผลิตภัณฑ์ที่มีซีโอไลต์ชนิด Na-X เป็นของแข็งผลิตภัณฑ์หลัก แต่เป็น Na-X ที่มีรายละเอียดของโครงสร้างต่างไปจากกรณีที่เคยกล่าวมาดังแสดงในภาพที่ 3.16 ซึ่งจะเห็นว่าความสูงสัมพัทธ์ของพีคที่ได้จะแตกต่างจากตัวอย่างที่เริ่มต้นจากเถ้าลอยแต่เพียงอย่างเดียว และเมื่อนำแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่ตรวจวัดได้ไปเปรียบเทียบกับแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์มาตรฐานพบว่าสามารถเทียบได้กับซีโอไลต์ชนิด Na-X ที่มีสูตรทั่วไปเป็น $[\text{Na}_{88}(\text{H}_2\text{O})_{220}][\text{Si}_{104}\text{Al}_{88}\text{O}_{384}]$ ซึ่งจัดได้ว่ามีความเป็นผลึกสูงกว่ากรณีที่ให้เถ้าลอยเป็นสารตั้งต้นแต่เพียงอย่างเดียว



ภาพ 3.17 แบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวอย่าง 22N ซึ่งทุกพีคสามารถเทียบได้กับ SOD

และเมื่อเพิ่มปริมาณโซเดียมอลูมิโนซิลิเกตในปฏิกิริยาให้มากขึ้นเป็น 1.82 เท่าโดยน้ำหนักของเถ้าลอยพบว่าสามารถเหนี่ยวนำให้เกิดโครงสร้างที่เป็นผลึกของซีโอไลต์ชนิด SOD ได้ถึงแม้จะใช้อัตราส่วนของเถ้าลอยต่อ NaOH เท่ากับ 1:1.2 ซึ่งปกติจะทำให้เกิดเฉพาะ Na-X เท่านั้น โดยที่ SOD ที่เกิดขึ้นมีความเป็นผลึกดีกว่ากรณีที่ใช้อัตราส่วนโดยมวลของเถ้าลอยต่อ NaOH เท่ากับ 1:1 ดังแสดงในภาพที่ 3.17 ดังนั้นการปรับอัตราส่วนของ Si/Al โดยการเติมโซเดียมซิลิเกตในปริมาณ 1.82 เท่าของน้ำหนักเถ้าลอยสามารถเหนี่ยวนำให้เกิดซีโอไลต์ชนิด SOD ที่มีความเป็นผลึกสูงได้ แต่อย่างไรก็ตามโครงสร้าง SOD ที่เกิดขึ้นก็ไม่

เสถียรนัก เนื่องจากเมื่อทิ้งปฏิกิริยาคำเนินต่อไปเป็นเวลา 21 วัน (ตัวอย่างที่ 23N) โครงสร้างของ SOD จะเกิดการสลายตัวและเกิดของแข็งที่มีโครงสร้างผลึกรูปแบบอื่นขึ้นมาปะปน

3.3.2 ปฏิกิริยาระหว่างเถ้าลอยที่ผ่านการกำจัดเหล็กกับแคลเซียมไฮดรอกไซด์และด่างผสมแคลเซียมไฮดรอกไซด์/โซเดียมไฮดรอกไซด์

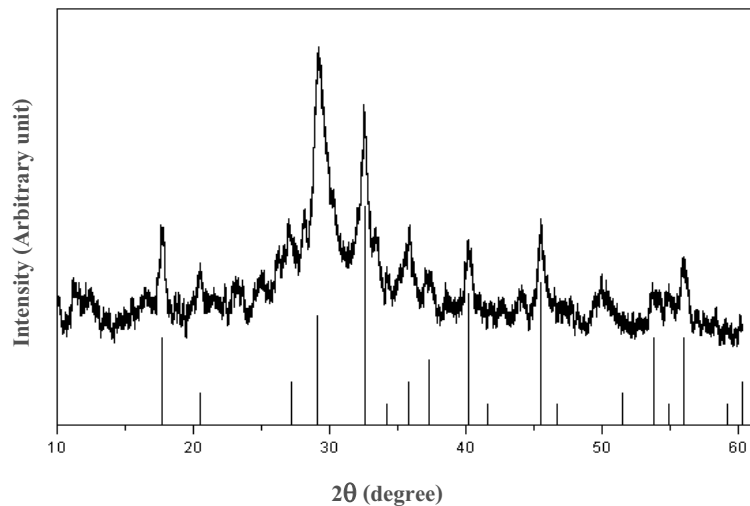
จากการนำเถ้าลอยที่ผ่านการกำจัดเหล็กมาทำปฏิกิริยากับด่างซึ่งได้แก่ แคลเซียมไฮดรอกไซด์ (Ca(OH)_2) และของผสมของแคลเซียมไฮดรอกไซด์กับโซเดียมไฮดรอกไซด์ ($\text{Ca(OH)}_2/\text{NaOH}$) ด้วยกระบวนการหลอมรวมแบบประยุกต์ ได้ผลการทดลองดังแสดงสรุปในตารางที่ 3.5 พร้อมสถานะการทดลองที่ใช้สำหรับแต่ละปฏิกิริยา ซึ่งจะเห็นได้ว่าของแข็งผลิตภัณฑ์หลักที่มีโครงสร้างที่เป็นผลึกคือฮิปไซต์ (hibschite) ซึ่งเป็นสารประกอบกลุ่มไฮโดรคาร์เนท และของแข็งผลิตภัณฑ์ที่ไม่สามารถระบุชนิดของผลึกได้ เนื่องจากมีฟิสิกส์ปรากฏในแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่ชัดเจนอยู่เพียงตำแหน่งเดียวคือที่ 2θ ประมาณ 29 องศา ส่วนที่ตำแหน่งอื่นนั้นไม่ปรากฏฟิสิกส์ที่เด่นชัดนัก อย่างไรก็ตามฟิสิกส์ที่ตำแหน่งนี้อาจเป็นฟิสิกส์มาจากซิลิกา (SiO_2) รูปหนึ่งได้ แต่เนื่องจากจำนวนฟิสิกส์ที่น้อยมากจึงไม่อาจสรุปได้อย่างแน่นอน ภาพที่ 3.18 และ 3.19 แสดงตัวอย่างแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฮิปไซต์เปรียบเทียบกับแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์มาตรฐานของฮิปไซต์[2] และของแข็งผลิตภัณฑ์ที่ไม่สามารถระบุชนิดได้ตามลำดับ

ตาราง 3.5 ชนิดของของแข็งผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาของเถ้าลอยกับแคลเซียมไฮดรอกไซด์และของผสมของแคลเซียมไฮดรอกไซด์กับโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่สถานะและตัวแปรต่างๆ เมื่อ hib คือฮิปไซต์และ un แทนสารที่ไม่สามารถระบุชนิดได้

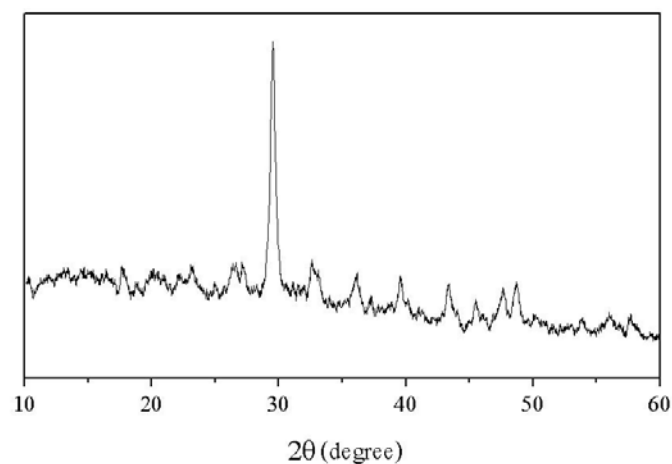
ตัวอย่าง	เถ้าลอย : Ca(OH)_2 : NaOH (โดยมวล)	S:L (gcm^{-3})	อุณหภูมิหลอม ($^{\circ}\text{C}$)	เวลา (วัน)	ผลิตภัณฑ์
M 7/20	1 : 1.2 : 0	1 : 3	550	7	hib+un
M 14/20				14	hib
M 21/20				21	hib
M 7/22			650	7	hib+un
M 14/22				14	hib+un hib+un
M 21/22				21	
M 7/24			750	7	hib+un
M 14/24				14	hib
M 21/24				21	hib+un
M 7/1	1 : 5	1 : 5	550	7	hib+un
M 14/1				14	hib
M 21/1				21	hib
M 7/5			650	7	hib+un hib+un
M 14/5				14	hib
M 21/5				21	

ตาราง 3.5(ต่อ) ผลการวิเคราะห์หัตถ์ของของแข็งผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาของเถ้า
 ลอยกับแคลเซียมไฮดรอกไซด์และของผสมของแคลเซียมไฮดรอกไซด์กับโซเดียมไฮดรอก
 ไซด์ที่สภาวะและตัวแปรต่างๆ เมื่อ hib คือฮิปไซด์และ un แทนสารที่ไม่สามารถระบุชนิดได้

ตัวอย่าง	เถ้าลอย : Ca(OH)_2 : NaOH (โดยมวล)	S:L (gcm^{-3})	อุณหภูมิหลอม ($^{\circ}\text{C}$)	เวลา (วัน)	ผลิตภัณฑ์
M 7/7			750	7	hib+un
M 14/7				14	hib+un
M 21/7				21	hib+un
M 7/39		1 : 10	550	7	un
M 14/39				14	un
M 21/39				21	un
M 7/40			650	7	un
M 14/40				14	un
M 21/40				21	un
M 7/41			750	7	un
M 14/41				14	un
M 21/41				21	un
M 7/21	1 : 0.6 : 0.6	1 : 3	550	7	hib
M 14/21				14	hib
M 21/21				21	hib
M 7/23			650	7	hib
M 14/23				14	hib
M 21/23				21	hib
M 7/25			750	7	hib
M 14/25				14	hib
M 21/25				21	hib
M 7/3		1 : 5	550	7	hib
M 14/3				14	hib
M 21/3				21	hib
M 7/6			650	7	hib
M 14/6				14	hib
M 21/6				21	hib
M 7/8			750	7	hib
M 14/8				14	hib
M 21/8				21	hib
M 7/42		1 : 10	550	7	un
M 14/42				14	un
M 21/42				21	un
M 7/43			650	7	un
M 14/43				14	un
M 21/43				21	un
M 7/44			750	7	un
M 14/44				14	un
M 21/44				21	un

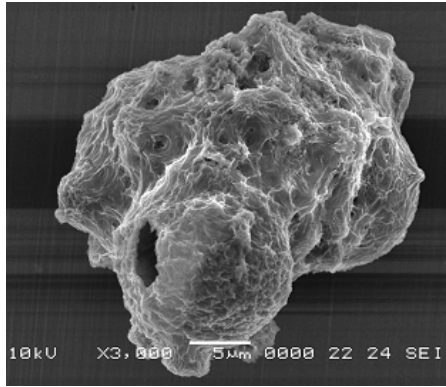


ภาพ 3.18 แบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวอย่างของแข็งผลิตภัณฑ์อีพ็อกซีเทียบกับตำแหน่งพีคของอีพ็อกซีมาตรฐาน (เส้นทึบ, card number 45-1447)[2]

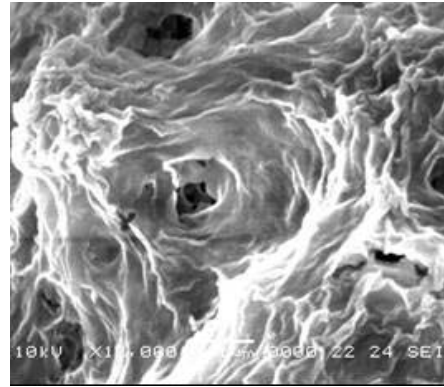


ภาพ 3.19 แบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของของแข็งผลิตภัณฑ์ที่ไม่สามารถระบุชนิดโครงสร้างที่เป็นผลึกได้ชัดเจน

เมื่อศึกษาถึงลักษณะพื้นฐานของของแข็งผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น พบว่ามีการเปลี่ยนแปลงไปจากสถานะเดิมที่มีลักษณะเป็นทรงกลม แต่บางบริเวณยังคงเค้าโครงเดิมอยู่บ้างดังแสดงในภาพที่ 3.20(ก) ซึ่งชี้ถึงการสลายตัวของเกล็ดลอยที่ใช้เป็นวัสดุตั้งต้น และเมื่อเพิ่มกำลังขยายของภาพ (ภาพ 3.20(ข)) จะสังเกตเห็นลักษณะผิวที่คล้ายแก้วหลอมเป็นแผ่นที่เกาะกันอยู่โดยไม่มีรูปร่างผลึกที่ชัดเจน และการมีรูพรุนภายในโครงสร้างของอีพ็อกซีเนื่องจากการเกาะตัวกันอยู่ของแผ่นผลึกเหล่านี้



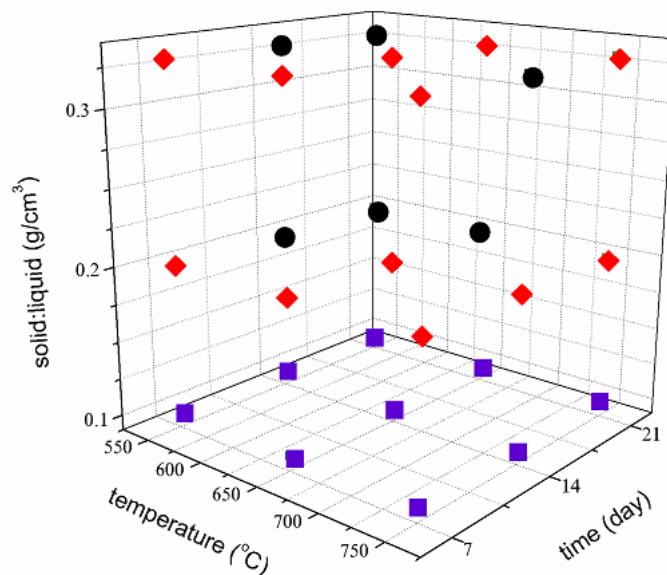
(ก)



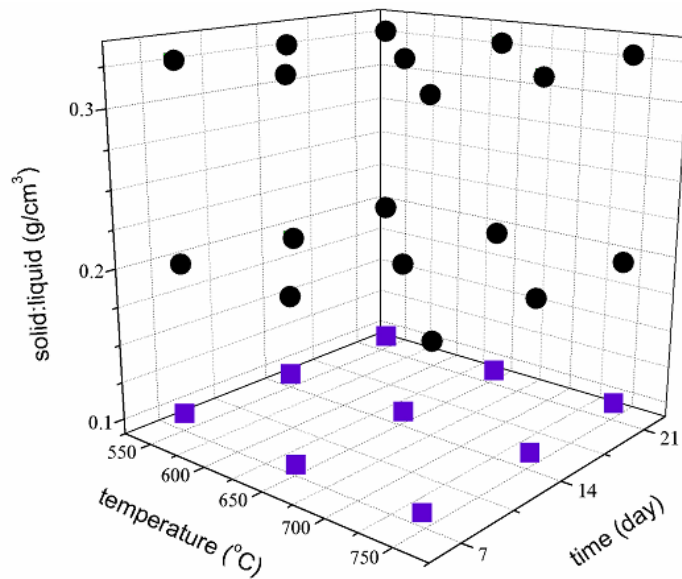
(ข)

ภาพ 3.20 ภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแสดงลักษณะพื้นฐานของของแข็งผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นเป็นไฮปไซต์ ที่กำลังขยายของภาพ (ก) 3,000 เท่า และ(ข) 12,000 เท่า

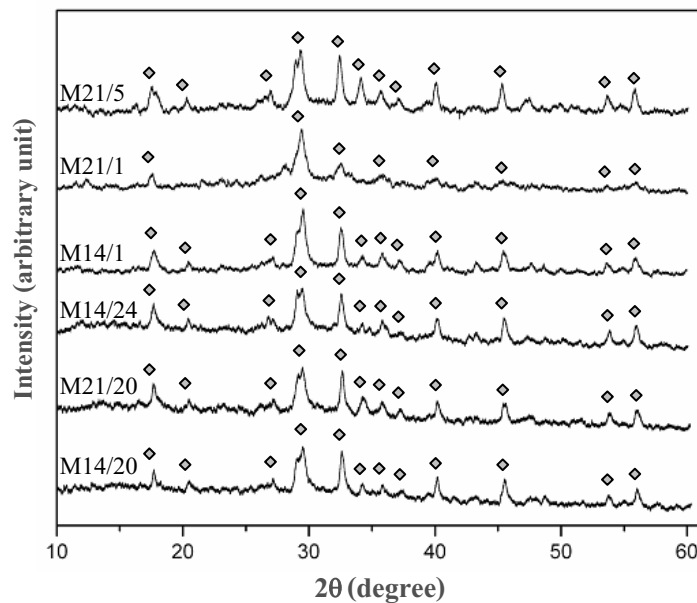
ในส่วนของการศึกษาอิทธิพลของตัวแปรต่างๆ ในปฏิกิริยาที่มีผลต่อของแข็งผลิตภัณฑ์นั้นพบว่า แต่ละปัจจัยที่ได้ทำการศึกษาซึ่งได้แก่อัตราส่วนระหว่างของแข็งและของเหลว อุณหภูมิในการหลอม และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยานั้นมีความสัมพันธ์กันอย่างซับซ้อน ดังนั้นในส่วนนี้จึงได้ทำการเปรียบเทียบอิทธิพลของตัวแปรต่างๆ ที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาร่วมกันในรูปแบบของแผนภาพดังแสดงในรูป 3.21 และ 3.22 ที่แสดงชนิดของของแข็งผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ณ สภาวะการทำปฏิกิริยาต่างๆ ระหว่างเกลือลอยกับ Ca(OH)_2 และ $\text{Ca(OH)}_2/\text{NaOH}$ ตามลำดับ



ภาพ 3.21 อิทธิพลของตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อชนิดของของแข็งผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการนำเกลือลอยที่ผ่านการกำจัดเหล็กมาทำปฏิกิริยากับ Ca(OH)_2 เมื่อ ● = ไฮปไซต์, ◆ = ของผสมไฮปไซต์กับของแข็งที่ไม่สามารถระบุชนิดได้ และ ■ = ของแข็งที่ไม่สามารถระบุชนิดได้



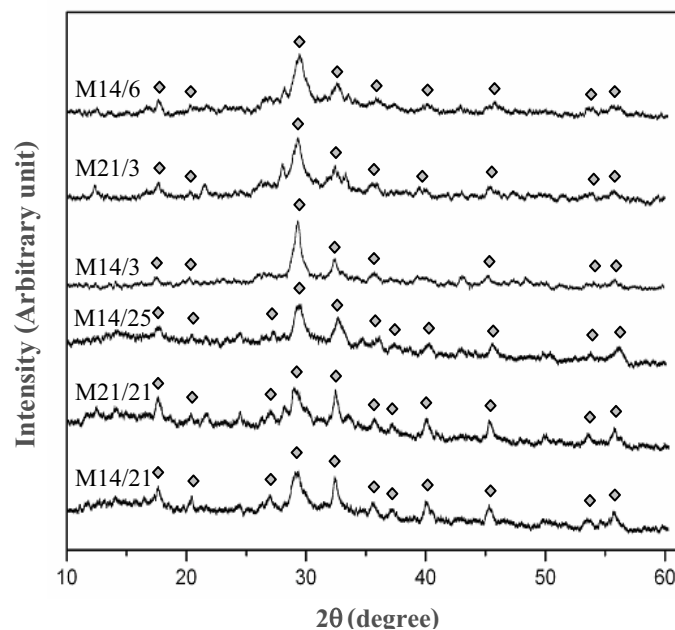
ภาพ 3.22 อิทธิพลของตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อชนิดของของแข็งผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการนำเถ้าลอยที่ผ่านการกำจัดเหล็กมาทำปฏิกิริยากับ $\text{Ca(OH)}_2/\text{NaOH}$ เมื่อ ● = ฮิปไซต์, ◆ = ของผสมฮิปไซต์กับของแข็งที่ไม่สามารถระบุชนิดได้และ ■ = ของแข็งที่ไม่สามารถระบุชนิดได้



ภาพ 3.23 แบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของของแข็งผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างเถ้าลอยกับ Ca(OH)_2 ภายใต้สภาวะต่างๆ และได้รับการวิเคราะห์ว่ามีฮิปไซต์เป็นองค์ประกอบหลัก ตำแหน่งพีคเนื่องจากฮิปไซต์แสดงด้วย ◆

จากภาพที่ 3.21 และ 3.22 จะสังเกตเห็นลักษณะที่เหมือนกันประการหนึ่งคือที่อัตราส่วนระหว่างของแข็งต่อของเหลวเท่ากับ 1:10 หรือ 0.10 ในภาพทั้งสองนั้น ของแข็ง

ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะมีลักษณะเป็นของแข็งที่มีโครงสร้างที่เป็นผลึก ซึ่งไม่สามารถระบุชนิดได้ทั้งหมด โดยไม่ขึ้นอยู่กับสภาวะของการทดลองอื่นๆเลยและของแข็งผลิตภัณฑ์ที่ไม่สามารถระบุชนิดได้นี้ต่างมีแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์คล้ายคลึงกันหมด ดังแสดงในภาพที่ 3.19 จึงชี้ให้เห็นว่าปริมาณน้ำที่มากเกินไปในปฏิกิริยาจะไม่ทำให้เกิดการก่อตัวของซีโอไลต์ แต่จะทำให้เกิดของแข็งชนิดอื่นที่ไม่สามารถระบุได้แทน โดยที่ไม่ขึ้นกับตัวแปรอื่นๆในการทดลองเลย หรือกล่าวในอีกนัยหนึ่งเมื่อปริมาณน้ำในปฏิกิริยามากเกินไป ปริมาณน้ำจะเป็นตัวควบคุมชนิดของของแข็งผลิตภัณฑ์ เมื่ออัตราส่วนของของแข็งต่อน้ำเท่ากับ 1:3 และ 1:5 หรือ 0.33 และ 0.20 ตามลำดับในภาพที่ 3.21 จะเห็นได้ว่าเมื่อใช้ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ เป็นค่าเพียงชนิดเดียวในการทำปฏิกิริยา ของแข็งผลิตภัณฑ์ส่วนใหญ่ที่เกิดขึ้นจะเป็นของผสมระหว่างฮิปไซด์กับของแข็งที่ไม่สามารถระบุชนิดได้ยกเว้นที่บางสภาวะของการทดลองเท่านั้น และโดยทั่วไปแล้วจะสังเกตได้ว่าการเกิดฮิปไซด์เมื่อใช้ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ เป็นค่าเพียงชนิดเดียวในการทำปฏิกิริยานั้นมักจะเกิดเมื่อใช้อุณหภูมิในการหลอมต่ำคือ 550 องศาเซลเซียส โดยจะพบการเกิดฮิปไซด์เมื่อใช้ระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 14 และ 21 วัน และเมื่ออุณหภูมิในการหลอมเพิ่มขึ้น โอกาสที่จะเกิดของแข็งที่ไม่สามารถระบุชนิดได้ก็เพิ่มขึ้นตามไปด้วย



ภาพ 3.24 แบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของของแข็งผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างเถ้าลอยกับ $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{NaOH}$ ภายใต้สภาวะต่างๆ และได้รับการวิเคราะห์ว่ามีฮิปไซด์เป็นองค์ประกอบหลัก ตำแหน่งพิกเนื่องจากฮิปไซด์แสดงด้วย ♦

ภาพที่ 3.23 แสดงแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฮิปโซไต์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาระหว่างเถ้าลอยที่ผ่านการกำจัดเหล็กกับ Ca(OH)_2 ซึ่งจากภาพจะเห็นได้ว่าลักษณะโครงสร้างที่เป็นผลึกของฮิปโซไต์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาต่าง ๆ นั้นมีลักษณะใกล้เคียงกันมาก ด้วยค่าความเป็นผลึกที่แตกต่างกันออกไปเล็กน้อย และในแบบการเลี้ยวเบนทั้งหมดที่แสดงในภาพที่ 3.23 นั้นก็ยังคงพบพิกที่ไม่ได้มาจากส่วนที่เป็นฮิปโซไต์บ้างเล็กน้อย ซึ่งแต่ละพิกที่กล่าวถึงนี้มีความสูงของพิกน้อยมาก เช่นที่ตำแหน่ง 2 θ ประมาณ 47 และ 28 องศาซึ่งพิกหลังนี้ปรากฏในรูปของไหล่พิกของพิกที่มีความสูงสัมพัทธ์มากที่สุดของฮิปโซไต์ อย่างไรก็ตามเมื่อเติม NaOH เข้าไปในปฏิกิริยา คือกรณีที่ใช้ค่าผสมของ Ca(OH)_2 /NaOH พบว่าเมื่อปริมาณน้ำในปฏิกิริยาไม่มากเกินไปคือเมื่ออัตราส่วนของของแข็งต่อน้ำเป็น 0.20 และ 0.33 ในภาพที่ 3.22 แล้ว ของแข็งผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นทั้งหมดสามารถวิเคราะห์ได้ว่าเป็นฮิปโซไต์โดยแทบจะไม่มีสารอื่นปนเปื้อนเลย นั่นคือสถานะที่เคยทำให้เกิดของแข็งผสมฮิปโซไต์กับของแข็งที่ไม่สามารถระบุชนิดได้เมื่อใช้ Ca(OH)_2 กลับทำให้เกิดเฉพาะฮิปโซไต์เมื่อใช้ค่าผสม Ca(OH)_2 /NaOH แทนซึ่งให้เห็นว่า NaOH มีอิทธิพลเหนี่ยวนำทำให้เกิดฮิปโซไต์ได้ดีในทุกสถานะของปฏิกิริยาที่ทำการศึกษา เมื่อปริมาณน้ำในปฏิกิริยาไม่มากเกินไป ทั้งนี้ตัวแปรอื่นๆ ที่ศึกษาไม่มีผลต่อชนิดของของแข็งผลิตภัณฑ์เลย แต่อย่างไรก็ตามสถานะการทดลองที่แปรเปลี่ยนไป จะมีผลต่อความเป็นผลึกของฮิปโซไต์ที่เกิดขึ้นเล็กน้อย ดังแสดงตัวอย่างแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของของแข็งผลิตภัณฑ์ที่เป็นฮิปโซไต์เปรียบเทียบกับในภาพที่ 3.24 การที่ชนิดของค่าผสมมีอิทธิพลต่อชนิดของของแข็งผลิตภัณฑ์มากอาจเนื่องมาจากการที่ NaOH สามารถเข้าไปทำปฏิกิริยากับเถ้าลอยได้ดีกว่า Ca(OH)_2 ซึ่งนอกจากความไวต่อปฏิกิริยาน้อยกว่า NaOH แล้วความสามารถในการละลายในน้ำยังน้อยกว่าอีกด้วย ในทางตรงกันข้าม เมื่อทำการพิจารณาเปรียบเทียบกับกรณีที่ใช้ NaOH แต่เพียงอย่างเดียวในปฏิกิริยาภายใต้สถานะเดียวกันดังเช่นกรณีของ 13N' 10N และ 12N ซึ่งใช้เฉพาะ NaOH เป็นค่าผสมในการทำปฏิกิริยาเปรียบเทียบกับ M7/3 M14/3 และ M21/3 ซึ่งใช้ค่าผสม Ca(OH)_2 /NaOH พบว่าของแข็งผลิตภัณฑ์หลักใน 13N' 10N และ 12N นั่นคือซีโอไลต์ชนิด Na-X และของแข็งผลิตภัณฑ์หลักใน M7/3 M14/3 และ M21/3 คือฮิปโซไต์ นั่นหมายถึงการมี Ca(OH)_2 ในปฏิกิริยาเป็นสิ่งจำเป็นต่อการเกิดฮิปโซไต์ และการใช้ NaOH แต่เพียงอย่างเดียวในการทำปฏิกิริยาจะทำให้เกิดซีโอไลต์ขึ้นแทนทั้งนี้อาจเนื่องจากการใช้ NaOH แต่เพียงอย่างเดียวนั้นทำให้ปริมาณของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ในปฏิกิริยาไม่เพียงพอต่อการเกิดฮิปโซไต์ซึ่งมีสูตรทั่วไปคือ $\text{Ca}_x\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{OH})_{4x}$ โดย x มีค่าระหว่าง 0.2-1.5[3] นั่นคือต้องมีแคลเซียมเป็นธาตุองค์ประกอบหลักด้วย ส่วนในเรื่องของปริมาณเหล็กที่อาจแตกต่างกันนั้น ไม่น่าจะมีผลอย่างวิกฤตต่อชนิดของของแข็งผลิตภัณฑ์เมื่อเทียบกับตัวแปรอื่นๆ โดยเฉพาะอย่างยิ่งชนิดของค่าผสมที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา

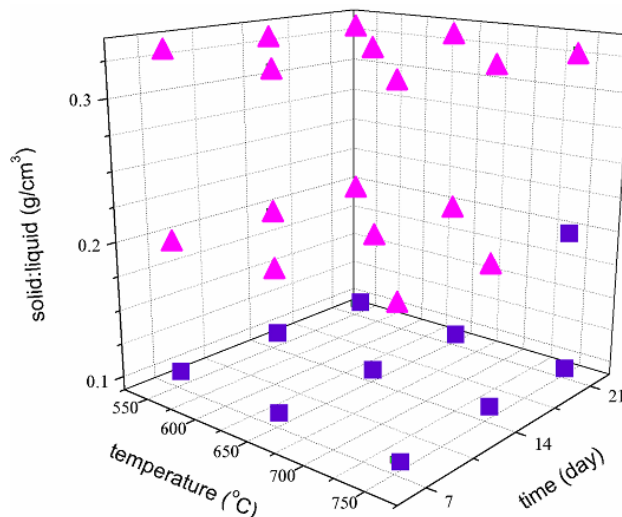
ตาราง 3.6 ของแข็งผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาของเถ้าลอยที่ผ่านการเผากระตุ้นที่ 880 องศาเซลเซียสกับ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ที่สภาวะและตัวแปรต่างๆ เมื่อ hib แทนฮิปไซด์ un แทนของแข็งที่ไม่สามารถระบุชนิดได้ และ phi แทนฟิลิปไซด์

ตัวอย่าง	เถ้าลอย : $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (โดยมวล)	S:L (gcm^{-3})	อุณหภูมิหลอม ($^{\circ}\text{C}$)	เวลา (วัน)	ผลิตภัณฑ์
M 7/18	1 : 1.2	1 : 3	550	7	phi
M 14/18				14	phi
M 21/18				21	phi
M 7/14			650	7	phi
M 14/14				14	phi
M 21/14				21	phi
M 7/16			750	7	phi
M 14/16				14	phi
M 21/16				21	phi
M 7/9		1 : 5	550	7	phi
M 14/9				14	phi
M 21/9				21	phi
M 7/11			650	7	phi
M 14/11				14	phi
M 21/11				21	phi
M 7/12			750	7	phi
M 14/12				14	phi
M 21/12				21	un
M 7/48		1 : 10	550	7	un
M 14/48				14	un
M 21/48				21	un
M 7/49			650	7	un
M 14/49				14	un
M 21/49				21	un
M 7/50			750	7	un
M 14/50				14	un
M 21/50				21	un

3.3.3 ปฏิกริยาระหว่างเถ้าลอยที่ผ่านการกำจัดเหล็กและการเผากระตุ้นกับแคลเซียมไฮดรอกไซด์และค่าผสมแคลเซียมไฮดรอกไซด์/โซเดียมไฮดรอกไซด์

สำหรับการทดลองในส่วนนี้นั้นเป็นการศึกษาถึงอิทธิพลของการเผากระตุ้นเถ้าลอยก่อนการทำปฏิกิริยากับค่าว่ามีผลต่อชนิดของของแข็งผลิตภัณฑ์อย่างไร ชนิดของของแข็งผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกริยาระหว่างเถ้าลอยที่ผ่านการเผากระตุ้นที่ 880 องศาเซลเซียสกับ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ และ $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{NaOH}$ แสดงสรุปในตารางที่ 3.6 และ 3.7 ตามลำดับซึ่งสอดคล้องกับแผนภาพแสดงอิทธิพลของตัวแปรต่างๆ คือ อัตราส่วนของแข็งต่อน้ำ อุณหภูมิที่ใช้ในการหลอมกับค่า และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา ในภาพที่ 3.25 และ 3.26 ตามลำดับ ซึ่งจากข้อมูลทั้งหมดสังเกตได้ว่าที่อัตราส่วนระหว่างของแข็งต่อน้ำเท่ากับ 1:10 หรือ 0.10 ในภาพทั้งสองนั้น ของแข็งผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นยังคงเป็นของแข็งที่ไม่สามารถระบุชนิดได้ และเป็นของแข็งผลิตภัณฑ์ที่มีแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ที่เหมือนกับกรณีของเถ้าลอยที่ไม่ผ่านการ

เผากระดูก นั้นแสดงว่าการเผากระดูกแล้วลอยจะไม่มีผลต่อชนิดของของแข็งผลิตภัณฑ์เมื่อปริมาณน้ำในปฏิกิริยามากเกินไป ซึ่งในกรณีนี้ก็คือที่อัตราส่วนระหว่างของแข็งต่อน้ำเท่ากับ 1:10

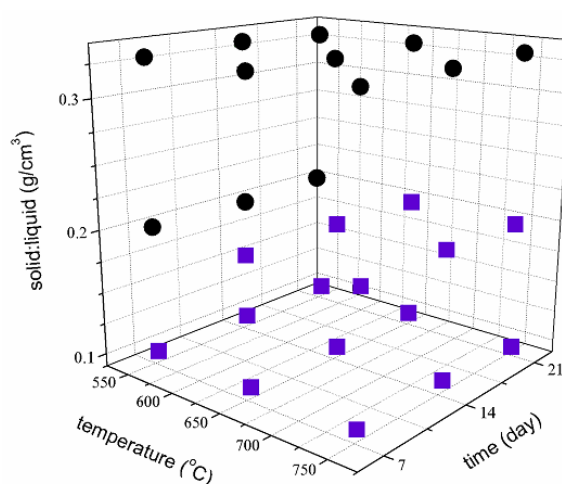


ภาพ 3.25 อิทธิพลของตัวแปรต่างๆ ที่มีผลต่อชนิดของของแข็งผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการนำเถ้าลอยที่ผ่านการเผากระดูกมาทำปฏิกิริยากับ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ เมื่อ ▲ = ฟิลิปไพน์ และ ■ = สารที่ไม่สามารถระบุชนิดได้

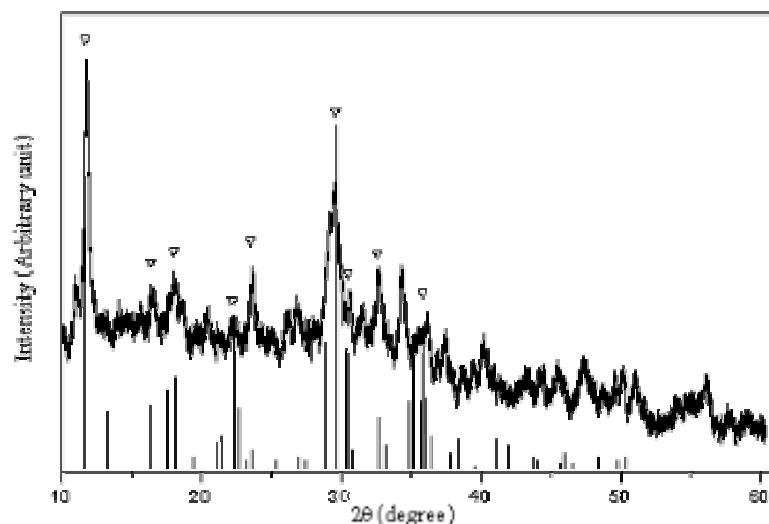
เมื่อให้ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ เป็นค่าเพียงชนิดเดียวในการทำปฏิกิริยากับเถ้าลอยที่ผ่านการเผากระดูก พบว่าของแข็งผลิตภัณฑ์หลักเป็นซีโอไลต์ชนิดฟิลิปไพน์ซึ่งมีแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ดังแสดงตัวอย่างในภาพที่ 3.27 โดยที่การเกิดซีโอไลต์ชนิดนี้เกิดขึ้นเกือบแทบทุกสภาวะของการทดลองโดยไม่ขึ้นกับอุณหภูมิที่ใช้หลอมของผสมเถ้าลอยกับด่าง และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยา โดยเฉพาะอย่างยิ่งเมื่ออัตราส่วนของของแข็งต่อน้ำเท่ากับ 1:3 และ 1:5 ยกเว้นเพียงสภาวะเดียวคือเมื่อใช้อัตราส่วนของของแข็งต่อน้ำเป็น 1:5 อุณหภูมิในการหลอมกับด่างเท่ากับ 750 องศาเซลเซียส และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาเท่ากับ 21 วัน ซึ่งที่สภาวะนี้ทำให้เกิดของแข็งผลิตภัณฑ์ที่ไม่สามารถระบุชนิดได้ ซึ่งชี้ให้เห็นว่าปริมาณน้ำที่มากขึ้น และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาที่ยาวนานเกินไปนั้น มีแนวโน้มที่จะทำให้โครงสร้างของซีโอไลต์ที่อาจเกิดขึ้นในตอนแรกนั้นเกิดการสลายโครงสร้าง และเกิดเป็นของแข็งชนิดอื่น แต่หากมีการควบคุมปริมาณน้ำในปฏิกิริยาให้มีค่าน้อยๆ ในกรณีนี้คือเมื่ออัตราส่วนของของแข็งต่อน้ำเท่ากับ 1:3 แล้วระยะเวลาที่ใช้ทำปฏิกิริยาจะไม่มีผลต่อชนิดของของแข็งที่เกิดขึ้น นั่นคือทำให้เกิดเป็นซีโอไลต์ฟิลิปไพน์ทุกสภาวะการทดลอง

ตาราง 3.7 ของแข็งผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการทำปฏิกิริยาของเถ้าลอยที่ผ่านการเผากระตุ้นที่ 880 องศาเซลเซียสกับ $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{NaOH}$ ที่สภาวะและตัวแปรต่างๆ เมื่อ hib แทนฮิปไซด์ un แทนของแข็งที่ไม่สามารถระบุชนิดได้ และ phi แทนฟิลิปไซด์

ตัวอย่าง	เถ้าลอย : $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{NaOH}$ (โดยมวล)	S:L (gcm^{-3})	อุณหภูมิหลอม ($^{\circ}\text{C}$)	เวลา (วัน)	ผลิตภัณฑ์
M 7/19	1 : 0.6 : 0.6	1 : 3	550	7	hib
M 14/19				14	hib
M 21/19				21	hib
M 7/15			650	7	hib
M 14/15				14	hib
M 21/15				21	hib
M 7/17			750	7	hib
M 14/17				14	hib
M 21/17				21	hib
M 7/10	1 : 5	1 : 5	550	7	hib
M 14/10				14	hib
M 21/10				21	hib
M 7/13			650	7	un
M 14/13				14	un
M 21/13				21	un
M 7/28			750	7	un
M 14/28				14	un
M 21/28				21	un
M 7/51	1 : 10	1 : 10	550	7	un
M 14/51				14	un
M 21/51				21	un
M 7/52			650	7	un
M 14/52				14	un
M 21/52				21	un
M 7/53			750	7	un
M 14/53				14	un
M 21/53				21	un



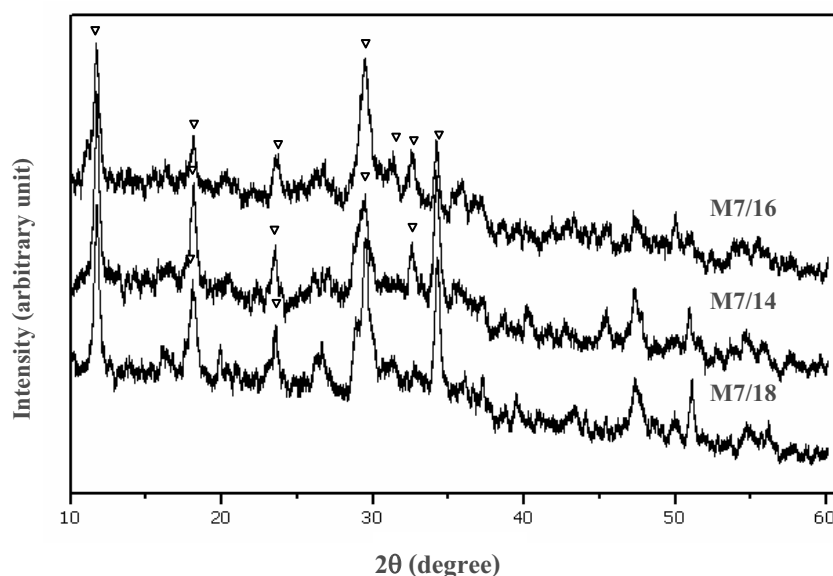
ภาพ 3.26 อิทธิพลของตัวแปรต่างๆที่มีผลต่อชนิดของของแข็งผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการนำเถ้าลอยที่ผ่านการเผากระตุ้นมาทำปฏิกิริยากับของผสม $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{NaOH}$ เมื่อ ● = ฮิปไซด์และ ■ = สารที่ไม่สามารถระบุชนิดได้



ภาพ 3.27 แบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิลิปไซต์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาระหว่างเถ้าลอยที่ผ่านการเผากระดูกกับ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ เมื่อ γ ชี้ตำแหน่งพิกของฟิลิปไซต์

เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบชนิดของผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาระหว่างวัสดุตั้งต้นที่เป็นเถ้าลอยที่ผ่านเฉพาะการกำจัดเหล็ก และเถ้าลอยที่ผ่านการเผากระดูกที่อุณหภูมิสูง กับ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ แล้ว จะสังเกตได้ว่าของแข็งผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากการใช้เถ้าลอยที่ไม่ผ่านการเผากระดูกนั้นจะไม่มีฟิลิปไซต์เลย แต่ส่วนใหญ่จะเป็นของแข็งผสมระหว่างฮิปไซต์กับของแข็งชนิดอื่นที่ไม่สามารถระบุชนิดได้ แต่เมื่อเผากระดูกเถ้าลอยก่อนทำปฏิกิริยาแล้วพบว่าสารผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นภายใต้สภาวะการทดลองเช่นเดียวกับตอนที่แรกนั้นเกิดเป็นฟิลิปไซต์เกือบทั้งหมด นั่นหมายถึงว่าการเผากระดูกเถ้าลอยสามารถเหนี่ยวนำให้เกิดการก่อตัวของซีโอไลต์ชนิดฟิลิปไซต์ขึ้นได้ ทั้งนี้อาจอธิบายได้ว่าการเผากระดูกเถ้าลอยก่อนทำปฏิกิริยานั้นทำให้เถ้าลอยมีความสามารถที่จะทำปฏิกิริยาได้กับด่างได้ง่ายขึ้นกว่าเดิม และยังทำให้เกิดความเป็นรูพรุนในโครงสร้างได้ง่ายขึ้น

เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบรายละเอียดของแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิลิปไซต์ที่เกิดขึ้นจากสภาวะการทดลองที่มีอัตราส่วนของแข็งต่อน้ำ อุณหภูมิในการหลอมกับด่าง และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาต่าง ๆ กัน พบว่าแต่ละแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์นั้นจะมีลักษณะที่แตกต่างกันเล็กน้อย แสดงถึงการแตกต่างกันในเชิงรายละเอียดของโครงสร้างของฟิลิปไซต์ที่เกิดขึ้น และชี้ให้เห็นว่าปัจจัยทั้งสามคืออัตราส่วนของแข็งต่อน้ำ อุณหภูมิในการหลอมกับด่าง และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา ในช่วงที่ใช้ในงานวิจัยนี้นั้นไม่มีผลต่อชนิดของของแข็งผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น แต่มีผลต่อรายละเอียดของโครงสร้าง และความบริสุทธิ์ของฟิลิปไซต์ที่เกิดขึ้น สังเกตจากการปรากฏของพิกที่ไม่สามารถระบุได้ว่าเป็นพิกที่มาจากฟิลิปไซต์ เช่น พิกที่ตำแหน่ง 2θ ในช่วง 45-55 องศา ในภาพที่ 3.28

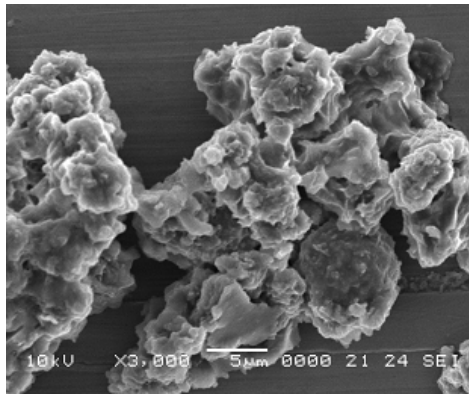


ภาพ 3.28 แบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของของแข็งผลิตภัณฑ์ M7/18 M7/14 และ M7/16 แสดงการเปรียบเทียบอิทธิพลของอุณหภูมิที่ใช้ในการหลอม เมื่อ ∇ ชี้ตำแหน่งพีคของฟิลิปไซต์

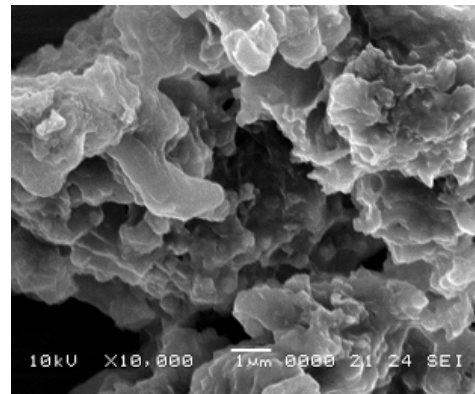
พิจารณากรณีที่ใช้ส่วนผสม $\text{Ca(OH)}_2/\text{NaOH}$ ในการทำปฏิกิริยากับเถ้าลอยที่ผ่านการเผากระตุ้น พบว่าของแข็งผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นไม่มีฟิลิปไซต์เลยต่างจากกรณีที่เฉพาะ Ca(OH)_2 เป็นตัวในการทำปฏิกิริยาภายใต้สภาวะอื่นๆของปฏิกิริยาเหมือนกัน ซึ่งให้เห็นถึงอิทธิพลของ NaOH ที่ขัดขวางการเกิดฟิลิปไซต์ แต่ทำให้เกิดเป็นฮิปโซไลต์แทน โดยเฉพาะเมื่ออุณหภูมิในการหลอมกับค่าต่ำ คือ 550 องศาเซลเซียส และ/หรือมีอัตราส่วนของของแข็งต่อน้ำน้อย คือ 1:3 ส่วนที่สภาวะอื่นๆนอกเหนือจากนี้จะทำให้เกิดของแข็งผลิตภัณฑ์ที่ไม่สามารถระบุชนิดได้แทน ทั้งนี้อาจอธิบายได้ว่า NaOH สามารถเข้าทำปฏิกิริยากับเถ้าลอยที่ผ่านการเผากระตุ้นได้ดีมากกว่า Ca(OH)_2 มาก และอาจทำให้อัตราส่วนของ Si/Al ในสารละลายซึ่งอยู่ในรูปของ $[\text{SiO}_4]^{4-}_{(\text{aq})}$ และ $[\text{AlO}_4]^{5-}_{(\text{aq})}$ ที่จะก่อตัวเป็นของแข็งผลิตภัณฑ์ต่อไปมีค่าไม่เหมาะสมต่อการเกิดเป็นซีโอไลต์ชนิดฟิลิปไซต์ นั่นคืออิทธิพลของ NaOH มีต่อชนิดของของแข็งผลิตภัณฑ์มากกว่าการเผากระตุ้น เมื่อปริมาณของน้ำในปฏิกิริยาไม่มากเกินไป

และในรูป 3.29 เป็นตัวอย่างของของแข็งผลิตภัณฑ์ M14/16 ที่ได้จากการนำเถ้าลอยที่ผ่านการเผากระตุ้นที่อุณหภูมิ 880 องศาเซลเซียสมาทำปฏิกิริยากับแคลเซียมไฮดรอกไซด์ภายใต้อุณหภูมิในการหลอม 750 องศาเซลเซียส อัตราส่วนของแข็งกับน้ำเป็น 1:3 โดยมวลต่อปริมาตร และระยะเวลาในการทำปฏิกิริยา 14 วัน เกิดเป็นผลิตภัณฑ์ของฟิลิปไซต์ พบว่าลักษณะของของแข็งผลิตภัณฑ์มีการเปลี่ยนแปลงจากทรงกลมไปเป็นผลึก ที่มีลักษณะเป็น

เกร็ดที่เกาะกลุ่มกันอยู่ และเมื่อมีการขยายที่ 10,000 เท่า จะเห็นลักษณะของของแข็งผลิตภัณฑ์เป็นแผ่นผลึกวางซ้อนกันอยู่ ซึ่งขนาดของผลึกนั้นจะไม่สม่ำเสมอ



(ก)



(ข)

ภาพ 3.29 ภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของของแข็งผลิตภัณฑ์ M14/16 ที่เกิดเป็นฟิลิปไซต์ที่กำลังขยายของภาพ (ก) 3,000 เท่า และ (ข) 10,000 เท่า

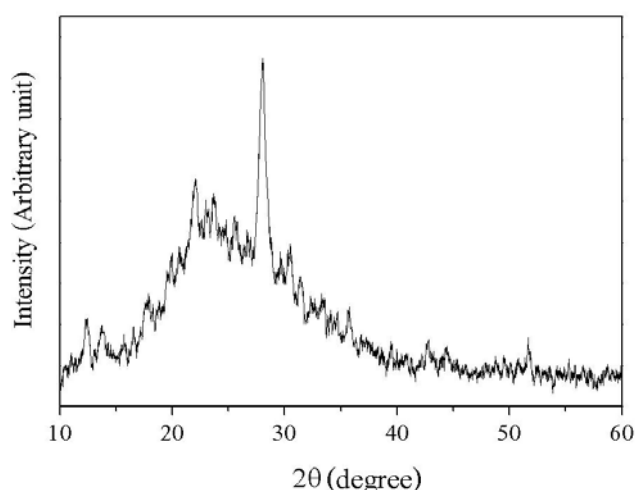
3.4 การทดลองแปรสภาพเพอร์ไลต์โดยการทำปฏิกิริยากับสารละลายต่างแบบดั้งเดิม

จากการทดลองนำเพอร์ไลต์ไปทำปฏิกิริยากับสารละลาย $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ ที่ความเข้มข้นและอุณหภูมิต่างกัน พบว่าได้ผลดังแสดงในตารางที่ 3.8 ซึ่งจะสังเกตเห็นได้ว่าของแข็งผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นนั้นเป็นวัสดุกลุ่มซีโอไลต์เกือบทั้งสิ้น ยกเว้นที่สภาวะของปฏิกิริยาที่ใช้ $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ทำปฏิกิริยาที่ 70 องศาเซลเซียส ซึ่งของแข็งผลิตภัณฑ์ที่ได้ อันได้แก่ AN4 AN5 และ AN6 มีความเป็นอสัณฐานอยู่มาก ถึงแม้ว่าจะปรากฏพิกที่เด่นชัดที่ตำแหน่ง 2θ ประมาณ 28 องศาพร้อมกับพิกอื่นๆอีกเล็กน้อยที่มีความสูงของพิกน้อยมากดังแสดงแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ในภาพที่ 3.30 ซึ่งให้เห็นว่าเพอร์ไลต์ได้เกิดปฏิกิริยากับ $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ และเริ่มเกิดการก่อตัวของโครงสร้างที่เป็นผลึกขึ้นมาบ้างแล้วแต่ยังไม่สมบูรณ์ โดยที่ความเป็นผลึกของ AN6 ซึ่งมีระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาสูงสุดคือ 15 วันมีความเป็นผลึกมากที่สุด และเมื่อเทียบเคียงตำแหน่งของพิกต่างๆในแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์กับของแข็งผลิตภัณฑ์อื่นที่เกิดเป็นฟิลิปไซต์จะพบว่าตำแหน่งของพิกในกรณีของทั้ง AN4 AN5 และ AN6 มีตำแหน่งพิกที่ตรงกับพิกของฟิลิปไซต์ จึงอาจกล่าวได้ว่าที่สภาวะของปฏิกิริยานี้มีแนวโน้มที่จะทำให้เกิดเป็นฟิลิปไซต์ขึ้นได้อย่างสมบูรณ์ หากมีการเพิ่มระยะเวลาในการทำปฏิกิริยาให้ยาวนานขึ้น หรือใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาให้สูงขึ้นเช่นเมื่อใช้ความเข้มข้นของสารละลาย $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ เท่ากับ 1 โมลาร์ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส (ตัวอย่าง AN1-AN3)

และ 3 โมลาร์ที่อุณหภูมิเท่ากับ 70 และ 100 องศาเซลเซียส (ตัวอย่าง GN1-GN7) จะทำให้เกิดของแข็งผลึกภัณฑ์ที่เป็นวัสดุซีโอไลต์คือฟิไลป์ไซต์ ซึ่งเป็นของแข็งผลึกภัณฑ์หลักที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างเถ้าลอยที่ผ่านการเผากระตุ้นกับ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ โดยวิธีการหลอมรวมแบบประยุกต์ด้วย

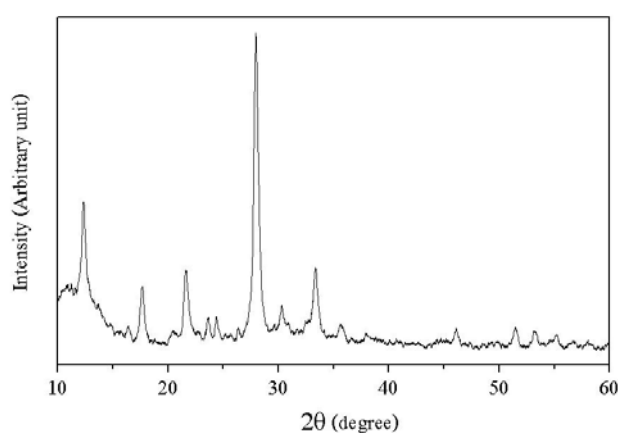
ตาราง 3.8 ชนิดของของแข็งผลึกภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างเพอร์ไลต์กับสารละลาย $\text{NaOH}(\text{aq})$ ที่ความเข้มข้น อุณหภูมิและระยะเวลาต่างกัน เมื่อ PHI SOD FAU แทน ฟิไลป์ไซต์ โซดาไลต์ และฟุจไซต์ ตามลำดับ

ตัวอย่าง	สภาวะที่ใช้ในการทดลอง				ของแข็งผลึกภัณฑ์
	ความเข้มข้น $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ (M)	S:L (gcm^{-3})	อุณหภูมิ ($^{\circ}\text{C}$)	ระยะเวลา (วัน)	
AN1	1	1:5	100	5	PHI
AN2				10	PHI
AN3				15	PHI
AN4			70	5	poorly crystalline PHI
AN5				10	poorly crystalline PHI
AN6				15	poorly crystalline PHI
GN1	3		100	5	PHI
GN2				10	PHI
GN3				20	PHI
GN4			70	5	PHI
GN5				10	PHI
GN6				20	PHI
GN7				15	PHI
WN1	5		100	5	SOD + unidentified
WN2				10	SOD
WN3				15	PHI
WN4			70	5	PHI + Na-X hydrate
WN5				10	PHI + Na-X hydrate
WN6				15	PHI + Na-X hydrate

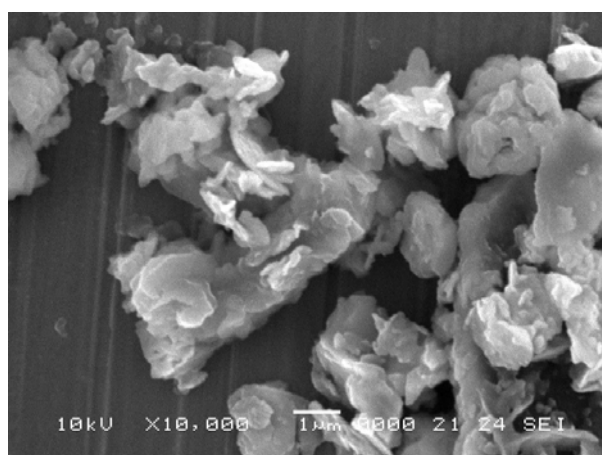


ภาพ 3.30 แบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของ AN6 ที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างเพอร์ไลต์กับสารละลาย $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ที่ 70 องศาเซลเซียส โดยฟิไลป์ไซต์ตำแหน่งตรงกับฟิไลป์ไซต์

และเมื่อเปรียบเทียบแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของฟิลิปไซต์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาทั้งสองแบบจะพบว่า ความชัดเจนของพีคของฟิลิปไซต์ในของแข็งผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาของเพอร์ไลต์จะมีความชัดเจนมากกว่ามาก โดยมีการปนเปื้อนของพีคที่ไม่ได้มาจากฟิลิปไซต์ น้อยมาก หรือไม่มีเลยในบางสภาวะของปฏิกิริยา ซึ่งแสดงถึงการมีผลิตภัณฑ์ที่มีโครงสร้างเป็นผลึกเพียงชนิดเดียวคือฟิลิปไซต์ ดังแสดงตัวอย่างในภาพที่ 3.31 ซึ่งจะสังเกตได้ว่ามีสัญญาณรบกวนในแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์น้อยมาก อย่างไรก็ตามความเป็นผลึกของโครงสร้างฟิลิปไซต์ที่เกิดจากสภาวะของปฏิกิริยาต่างกัน จะมีค่ามากน้อยแตกต่างกันเล็กน้อย แสดงให้เห็นถึงความแตกต่างเล็กน้อยในเชิงรายละเอียดของโครงสร้าง

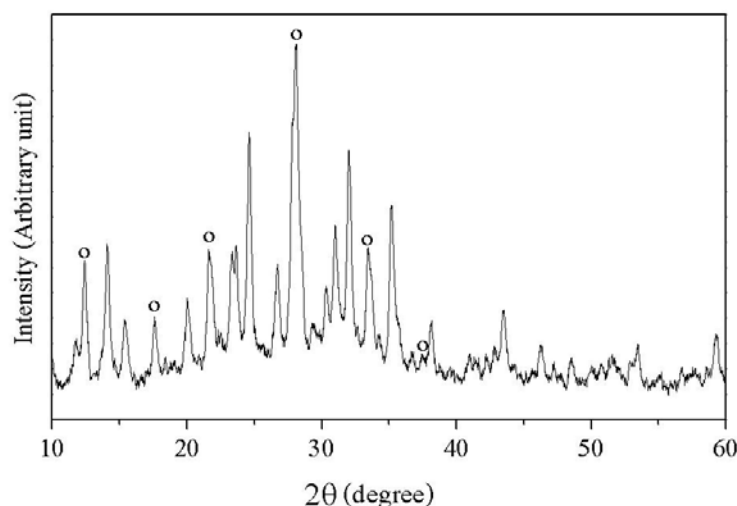


ภาพ 3.31 แบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของของแข็งผลิตภัณฑ์ GN1 ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาระหว่างเพอร์ไลต์กับ $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 3 โมลาร์ที่ 100 องศาเซลเซียสซึ่งทุกพีคสามารถวิเคราะห์ได้ว่ามาจากฟิลิปไซต์



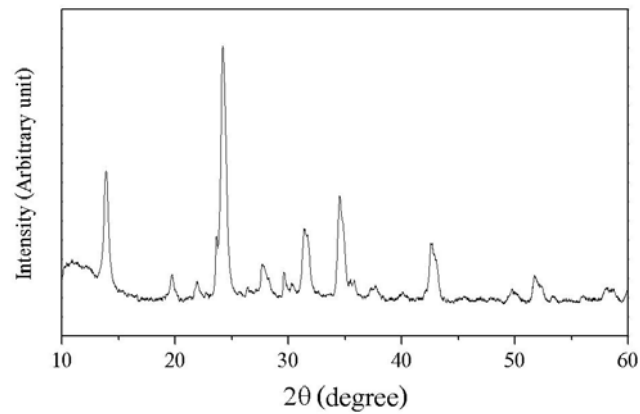
ภาพ 3.32 ภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแสดงลักษณะสัณฐานของของแข็งผลิตภัณฑ์ที่เป็นฟิลิปไซต์

จากภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของฟิลิปไซต์ที่เกิดขึ้นซึ่งมีลักษณะเป็นผลึกที่ไม่มีรูปร่างชัดเจนนัก และเกาะกลุ่มกันอยู่ดังแสดงในภาพที่ 3.32 นั้น จึงให้เห็นถึงการเปลี่ยนแปลงลักษณะสัณฐานของวัสดุตั้งต้นอย่างชัดเจน และยืนยันการทำปฏิกิริยาของเพอร์ไลต์กับ $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ อย่างทั่วถึง

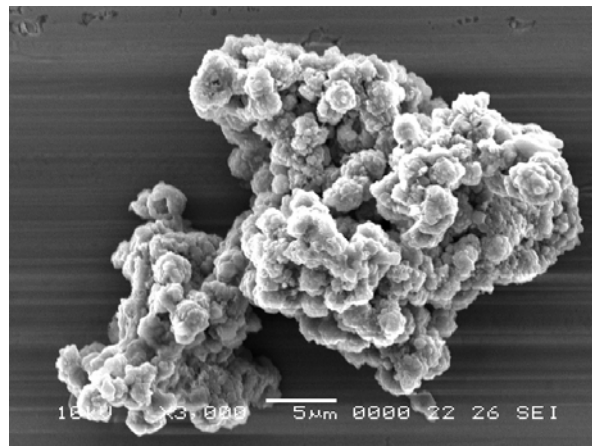


ภาพ 3.33 แบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวอย่าง WN6 ที่แสดงการมีทั้งฟิลิปไซต์ซึ่งได้แก่ผลึกที่แทนด้วยเครื่องหมาย o และ Na-X ซึ่งเป็นผลึกที่เลื้อทั้งหมด

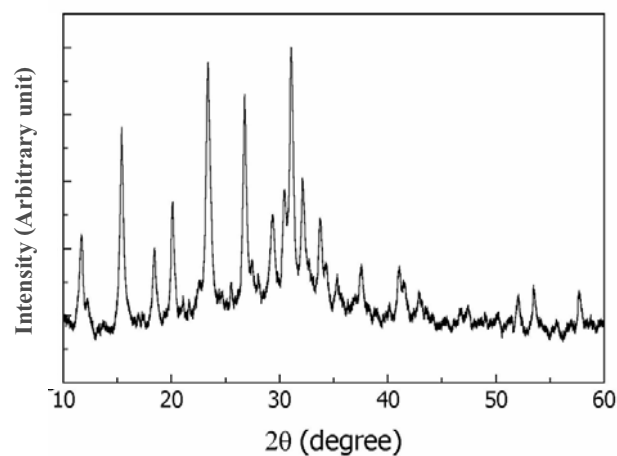
เมื่อทำการเพิ่มความเข้มข้นของสารละลาย $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ เป็น 5 โมลาร์ที่ 70 องศาเซลเซียส (ตัวอย่าง WN4-WN6) จะพบการก่อตัวของซีโอไลต์อีกชนิดหนึ่งคือ Na-X ซึ่งมีโครงสร้างแบบฟู้สไซต์ นั่นคือปริมาณของ NaOH ที่มากขึ้นในปฏิกิริยาจะทำให้ปริมาณของซิลิกอนและอลูมิเนียมในปฏิกิริยาเปลี่ยนแปลงไป และไม่เหมาะสมต่อการเลือกเกิดเฉพาะฟิลิปไซต์แต่เพียงอย่างเดียวอีกต่อไป แต่จะทำให้เกิดซีโอไลต์อีกชนิดหนึ่งขึ้นมาด้วยคือซีโอไลต์ชนิด Na-X ดังแสดงแบบการเลี้ยวเบนในภาพที่ 3.33 โดยเป็นที่น่าสนใจว่าซีโอไลต์ชนิด Na-X ที่เกิดขึ้นนั้นมีโครงสร้างที่เกิดจากหน่วยย่อยที่เป็นกรงโซดาไลต์ ซึ่งเมื่อเพิ่มอุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาเป็น 100 องศาเซลเซียส (ตัวอย่าง WN1-WN3) ปฏิกิริยามีแนวโน้มที่จะทำให้เกิดซีโอไลต์ชนิดโซดาไลต์ (SOD) ดังแสดงแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ในภาพที่ 3.34 และภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนในภาพที่ 3.35 ซึ่ง จะเห็นลักษณะของก้อนผลึกที่มีลักษณะคล้ายก้อนที่มีเหลี่ยมมุมชัดเจน ที่เกาะกลุ่มกันอยู่ SOD มีโครงสร้างที่เกิดจากหน่วยย่อยที่เป็นกรงโซดาไลต์เช่นกันแต่เป็นโครงข่ายอลูมิโนซิลิเกตที่หนาแน่นกว่า Na-X นั้นแสดงให้เห็นว่าปริมาณ NaOH ที่มากขึ้นภายใต้สภาวะที่ทำการศึกษามีแนวโน้มที่จะก่อให้เกิดซีโอไลต์ที่มีโครงสร้างที่เกิดจากหน่วยโซดาไลต์ และอุณหภูมิที่สูงขึ้นจะทำให้โครงข่ายอลูมิโนซิลิเกตของซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นนั้น มีความหนาแน่นของโครงสร้างมากขึ้น



ภาพ 3.34 แบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของตัวอย่าง WN2 ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาระหว่างเพอร์ไลต์กับ $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 5 โมลาร์ที่ 100 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 10 วัน และทุกพีกสามารถระบุได้ว่าเป็นของซีโอไลต์ชนิด SOD



ภาพ 3.35 ภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของตัวอย่าง WN2 ที่แสดงลักษณะของก้อนผลึกที่เกาะกลุ่มอยู่



ภาพ 3.36 แบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ของของแข็งผลิตภัณฑ์ชนิด Na-X ที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างเพอร์ไลต์กับ NaOH ภายใต้กระบวนการหลอมรวมแบบประยุกต์

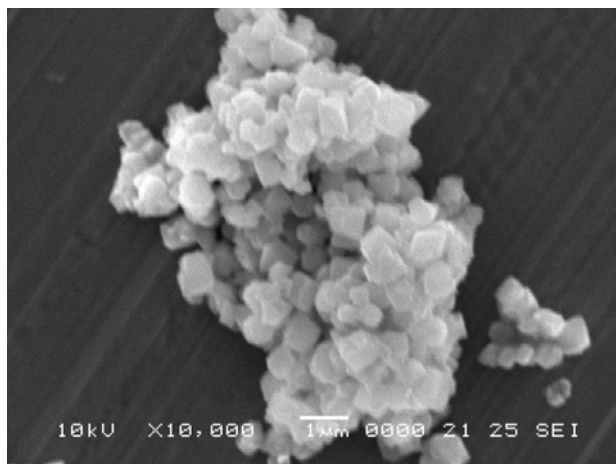
ตาราง 3.9 ของแข็งผลิตภัณฑ์ที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างเพอร์ไลต์กับ NaOH ที่สภาวะต่างๆกันภายใต้กระบวนการหลอมรวมแบบประยุกต์

ตัวอย่าง	Perlite:NaOH (โดยมวล)	S:L (gcm^{-3})	เวลา (วัน)	ของแข็งผลิตภัณฑ์
PN2	1:1.2	1:5	7	Na-X
PN3			14	Na-X
PN4			21	Na-X
PN5			7	Na-X
PN6	1:1	1:5	14	Na-X
PN7			21	Na-X
PN8			7	Na-X
PN9			14	Na-X
PN10		1:7	21	Na-X
PN11			7	Na-X
PN12			14	Na-X
PN13			21	Na-X

3.5 การทดลองแปรสภาพเพอร์ไลต์โดยกระบวนการหลอมรวมแบบประยุกต์

เมื่อนำเพอร์ไลต์มาทำปฏิกิริยากับ NaOH ภายใต้กระบวนการหลอมรวมแบบประยุกต์ โดยใช้อัตราส่วนระหว่างเพอร์ไลต์กับ NaOH เป็น 1:1 และ 1:1.2 ที่อัตราส่วนระหว่างของแข็งต่อน้ำเป็น 1:5 และ 1:7 และอุณหภูมิในการหลอมเท่ากับ 550 องศาเซลเซียส ในขณะที่กำหนดให้อุณหภูมิที่ใช้ทำปฏิกิริยาเป็น 70 องศาเซลเซียสที่ระยะเวลาต่าง ๆ กันแล้วพบว่าทุกสภาวะของการทำปฏิกิริยาจะทำให้เกิดของแข็งผลิตภัณฑ์เพียงชนิดเดียว คือ ซีโอไลต์ Na-X ซึ่งมีโครงสร้างเป็นแบบฟิวส์ไซต์ ดังแสดงสรุปในตารางที่ 3.9 และภาพที่ 3.36 ซึ่งแสดงตัวอย่างแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอกซ์ของของแข็งผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น และเมื่อทำการถ่ายภาพอิเล็กตรอนพบว่าผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นแสดงรูปร่างของผลึกที่มีรูปร่างคล้ายรูปบาศก์อย่างชัดเจน โดยที่ผลึกเหล่านี้จะเกาะตัวรวมกันอยู่ดังแสดงในภาพที่ 3.37 ซีโอไลต์ชนิด Na-X นี้พบที่สามารถเกิดจากปฏิกิริยาระหว่างเถ้าลอยกับ NaOH ภายใต้สภาวะการทำปฏิกิริยาเหมือนกันนี้ด้วย แสดงให้เห็นว่าถึงแม้อัตราส่วนของ Si/Al จะต่างกันมากระหว่างเถ้าลอยกับเพอร์ไลต์ แต่ภายใต้สภาวะการทำปฏิกิริยาแบบหลอมรวมประยุกต์นี้ต่างก็สามารถทำให้เกิด Na-X ได้ สังเกตได้ว่าชนิดของของแข็งผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาระหว่างเพอร์ไลต์กับ NaOH ภายใต้กระบวนการทำปฏิกิริยาที่แตกต่างกันจะต่างกันออกไป กล่าวคือหากนำเพอร์ไลต์ไปทำปฏิกิริยากับสารละลายของ NaOH โดยตรงจะได้ซีโอไลต์ชนิดฟิลิปไซต์เป็นของแข็งผลิตภัณฑ์หลัก แต่เมื่อนำเพอร์ไลต์มาทำปฏิกิริยากับด่างชนิดเดิมภายใต้กระบวนการหลอมรวมแบบประยุกต์ซึ่งมีขั้นตอนของการหลอมรวมระหว่างเพอร์

ไธต์กับ NaOH ก่อนจะทำให้เกิดซีโอไลต์อีกชนิดหนึ่งคือ Na-X ซึ่งมีโครงสร้างที่ต่างกันออกไป



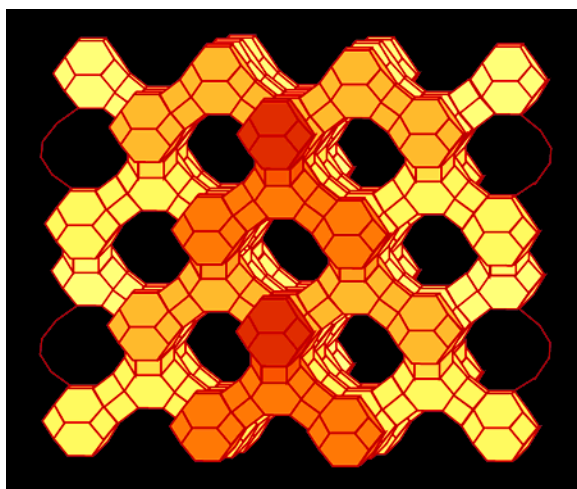
ภาพ 3.37 ภาพถ่ายจุลทรรศน์อิเล็กตรอนของ Na-X hydrate ที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างเพอร์ไธต์กับ NaOH ภายใต้กระบวนการวิเคราะห์แบบหลอมรวมประยุกต์

3.6 ซีโอไลต์ชนิดต่างๆที่เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างเถ้าลอยหรือเพอร์ไธต์กับต่างภายใต้สภาวะการทดลองที่ทำการศึกษา

จากผลการทดลองทั้งหมด วัสดุที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาระหว่างเถ้าลอยหรือเพอร์ไธต์กับด่างทั้ง NaOH และ Ca(OH)_2 หรือของผสมของด่างทั้งสองชนิดภายใต้สภาวะที่ทำการศึกษาคือแบบการทำปฏิกิริยาโดยตรงกับสารละลายของด่างชนิดต่างๆ หรือการทำปฏิกิริยาแบบหลอมรวมประยุกต์ซึ่งจะมีการเผาหลอมรวมระหว่างวัสดุตั้งต้นกับด่างก่อนนำไปทำปฏิกิริยาต่อภายใต้สภาวะความดันไอน้ำอิ่มตัวที่อุณหภูมิค่า สามารถสรุปรวมได้ทั้งหมดเป็น 4 ชนิดด้วยกัน คือ Na-X ฟิลิปไซต์ SOD และฮิบไซต์ โดยที่ของแข็งผลิตภัณฑ์สามชนิดแรกจัดเป็นวัสดุกลุ่มซีโอไลต์ซึ่งเป็นวัสดุที่มีการประยุกต์ใช้งานอย่างกว้างขวางในหลายรูปแบบด้วยกัน

ซีโอไลต์ Na-X เป็นวัสดุซีโอไลต์ที่มีสูตรทางทฤษฎีคือ $[\text{Na}_{88}(\text{H}_2\text{O})_{220}][\text{Si}_{104}\text{Al}_{88}\text{O}_{384}]$ ซึ่งมีอัตราส่วนของ Si/Al เท่ากับ 1.18 โดยที่มีลักษณะโครงสร้างเป็นแบบฟูลล์ไซด์ (FAU) ดังแบบอย่างโครงสร้างในภาพที่ 3.38 และมีสมมาตรของโครงสร้างเป็นแบบลูกบาศก์ซึ่งปรากฏให้เห็นชัดเจนในกรณีของของแข็งที่สังเคราะห์ได้ดังแสดงในรูปที่ 3.38 ทำให้ยืนยันการเกิดขึ้นจริงของซีโอไลต์ชนิดนี้นอกจากเหนือไปจากผล XRD ขนาดของช่องเปิดที่ใหญ่ที่สุดคือช่องเปิดขนาด 12-ring ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอิสระ (free diameter) เท่ากับ 7.4

อังสตรอม และมีค่าการแลกเปลี่ยนไอออนบวกได้สูงสุดเท่ากับ 6.34 มิลลิอิกวาเลนต์ต่อกรัม (meqg^{-1})[4]

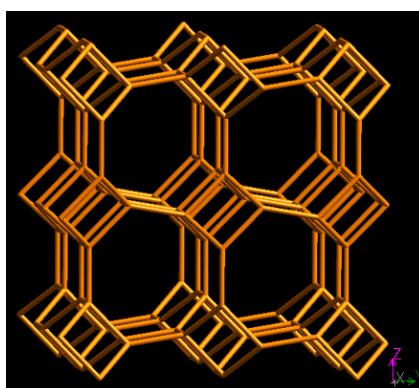


ภาพ 3.38 โครงสร้างของฟูลไซด์ที่เกิดจากหน่วยคิวโบออกตะฮีดรอล (cuboctahedral unit) มาต่อกันผ่านหน่วย D6R[5]

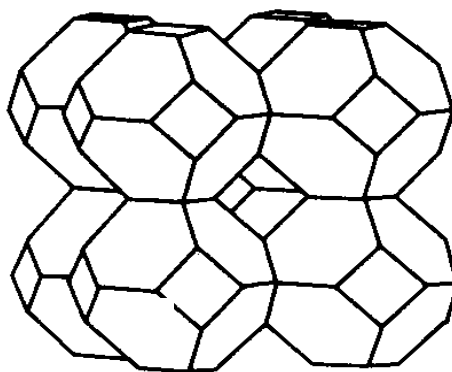
นอกจากนี้แล้ว Na-X hydrate ยังเป็นซีโอไลต์ที่เกิดได้จากทั้งปฏิกิริยาของเถ้าลอยและเพอร์ไลต์ซึ่งมีอัตราส่วนของ Si/Al แตกต่างกันคือมีค่าประมาณ 1.32 และ 4.52 เท่าตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับอัตราส่วน Si/Al ของ Na-X hydrate ที่มีค่าเท่ากับ 1.18 จะเห็นได้ว่าภายใต้สภาวะปฏิกิริยาที่ทำให้ปฏิกิริยาที่คล้ายๆกันนั้น ปริมาณของซิลิกอนและอลูมิเนียมจากเถ้าลอยจะถูกสกัดแยกออกมาเพื่อทำปฏิกิริยาได้ดีกว่า นอกจากนี้จากสูตรเคมีของ Na-X เรายังอาจคาดการณ์ได้ว่าปริมาณไอออนบวกที่เกิดการแลกเปลี่ยนได้คือ $\text{Na}^+_{(\text{aq})}$ ในของแข็งผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ได้ควรมีปริมาณมากพอสมควร และ Na-X เองยังเป็นซีโอไลต์ที่มีปริมาณของอลูมิเนียมที่เป็นตัวกำหนดปริมาณไอออนบวกที่เกิดการแลกเปลี่ยนได้ในปริมาณที่สูงอีกด้วย

ซีโอไลต์ชนิดฟิลิปไซต์มีสูตรทางทฤษฎีคือ $[\text{K}_2\text{Ca}_{1.7}\text{Na}_{0.4}(\text{H}_2\text{O})_{13.5}][\text{Si}_{10.6}\text{Al}_{5.3}\text{O}_{32}]$ ซึ่งมีอัตราส่วนของ Si/Al เท่ากับ 2 คือมีปริมาณของอลูมิเนียมในโครงข่ายน้อยกว่ากรณีของ Na-X ซึ่งทำให้คาดการณ์ว่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของฟิลิปไซต์น่าจะน้อยกว่าด้วย ซึ่งตามทฤษฎีแล้วจะมีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนบวกได้เท่ากับ 4.67 มิลลิอิกวาเลนต์ต่อกรัม และมีขนาดช่องเปิดที่ใหญ่ที่สุดวัดจากขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางอิสระเท่ากับ 4.2-4.4 อังสตรอมจากช่องเปิดขนาดใหญ่สุดคือ 8-ring ดังแสดงภาพโครงสร้างในภาพที่ 3.39 ซึ่งจะเห็นได้ว่าโครงข่ายอลูมิโนซิลิเกตของฟิลิปไซต์นั้น จะทำให้เกิดการต่อเนื่องกันของโพรงขนานไปกับทิศทางใดทิศทางหนึ่งของแกนหน่วยเซลล์ในลักษณะสองมิติ ไม่ใช่สามมิติเหมือนกับกรณีของ Na-X ฟิลิปไซต์เกิดจากปฏิกิริยาระหว่างเถ้าลอยที่ผ่าน

การเผากระตุ้นกับ Ca(OH)_2 ภายใต้กระบวนการหลอมรวมแบบประยุกต์ และปฏิกิริยาระหว่างเพอร์ไลต์กับสารละลายของ NaOH(aq) แสดงให้เห็นว่าการเผากระตุ้นถั่วล่อนนำมาทำปฏิกิริยาจะทำให้ส่วนของซิลิกอนทำปฏิกิริยาได้มากขึ้นทำให้อัตราส่วนของ Si/Al มีค่ามากขึ้นเทียบกับ 1.32 ของถั่วล่อนที่เป็นวัสดุตั้งต้น หรือแม้กระทั่งกรณีของเพอร์ไลต์ก็ตาม การทำปฏิกิริยากับด่างโดยตรงทำให้สามารถสกัดแยกซิลิกอนออกมาเพื่อเกิดปฏิกิริยาต่อเป็นซีโอไลต์ได้มากขึ้น ถึงแม้ว่าเมื่อเทียบกับอัตราส่วน Si/Al เท่ากับ 3.7 ของเพอร์ไลต์ตั้งต้นอัตราส่วนของ Si/Al ของฟิลิปไซต์จะยังคงน้อยกว่าก็ตาม คือประสิทธิภาพการสกัดแยกเอาซิลิกอนออกมาเพื่อเกิดปฏิกิริยาต่อยังไม่สมบูรณ์



ภาพ 3.39 โครงข่ายอลูมิโนซิลิเกตของฟิลิปไซต์เมื่อมองตามแนวระนาบ [100][5]



ภาพ 3.40 โครงสร้างของซีโอไลต์ชนิดโซดาไลต์ที่เกิดจากกรงโซดาไลต์มาต่อกันตามแนวแกนหน่วยเซลล์[6]

ซีโอไลต์อีกชนิดหนึ่งที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาที่ทำการศึกษาคือโซดาไลต์ ซึ่งมีสูตรทางทฤษฎีคือ $[\text{Na}_6(\text{H}_2\text{O})_8] [\text{Si}_6\text{Al}_6\text{O}_{24}]$ และมีอัตราส่วนของ Si/Al เท่ากับ 1 ซึ่งเป็นอัตราส่วนสูงสุดเท่าที่จะเป็นไปได้ คือร้อยละ 50 ของซิลิกอนในโครงข่ายอลูมิโนซิลิเกตถูกแทนที่ด้วยอลูมิเนียม ทำให้ค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนบวกของโซดาไลต์มีค่าสูงมากคือ

7.04 มิลลิอิกวาเลนต์ต่อกรัม ถึงแม้ว่าช่องเปิดจะมีขนาดเล็กคือมีขนาดของเส้นผ่านศูนย์กลางอิสระเท่ากับ 2.6 อังสตรอมจากช่องเปิดชนิด 6-ring ดังแสดงในภาพที่ 3.40 ซึ่งแสดงโครงข่ายอูมิโนซิลิกेटของโซดาไลต์ที่ประกอบไปด้วยกรงโซดาไลต์มาต่อกันตามแนวแกนของหน่วยเซลล์ ในปฏิกิริยาที่ทำการศึกษาทั้งหมดปฏิกิริยาที่ทำให้เกิดโซดาไลต์คือปฏิกิริยาของเกลือลอยที่ไม่ผ่านการเตรียมตัวอย่างใดๆกับ NaOH แบบหลอมรวมประยุกต์ และบางสถานะของเพอร์ไลต์ที่ทำปฏิกิริยากับสารละลาย $\text{NaOH}_{(aq)}$ อย่างไรก็ตามเป็นที่น่าสังเกตว่าส่วนใหญ่แล้วโซดาไลต์จะเกิดขึ้นเมื่อใช้อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาค่อนข้างสูงเมื่อเทียบกับปฏิกิริยาอื่นๆที่ศึกษา

3.6 การทดสอบเบื้องต้นเรื่องความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนบวกของของแข็งผลิตภัณฑ์ฟิลิปไซต์กับไอออนของตะกั่วและแคดเมียม

เนื่องจากวัสดุกลุ่มซีโอไลต์มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนบวกได้ดี จากการที่มีรูพรุนภายในโครงสร้างในปริมาณที่มาก และรูพรุนเหล่านี้มีค่าเฉพาะตัว ทำให้การนำวัสดุกลุ่มนี้ไปประยุกต์ใช้ในการเป็นตัวคัดแยกไอออนบวกแต่ละชนิดออกจากกันทำได้อย่างมีความจำเพาะเจาะจงสูง ดังนั้นวัสดุกลุ่มซีโอไลต์ที่เกิดขึ้นจากปฏิกิริยาต่างๆที่ทำการศึกษาดังที่ได้กล่าวมาแล้วข้างต้น จึงได้รับการคัดเลือกมาบางตัวอย่าง ทั้งนี้เพื่อทำการทดสอบความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนบวกกับไอออนของโลหะหนักบางชนิด เช่น ตะกั่ว และ แคดเมียม เพื่อที่จะได้ข้อมูลเบื้องต้นในการนำประเมินความเป็นไปได้ในการศึกษาต่อเพื่อการนำไปประยุกต์ใช้ทางด้านเกษตรกรรม และ/หรือสิ่งแวดล้อมต่อไป อย่างไรก็ตามในการศึกษาความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนบวกนี้ ได้ทำการทดลองโดยไม่มีการควบคุมค่าความเป็นกรด-ด่างของระบบแต่มีการติดตามค่าความเป็นกรด-ด่างตลอดช่วงที่ทำการศึกษา

ของแข็งผลิตภัณฑ์ที่ทำการสุ่มเลือกเพื่อนำมาศึกษาความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนบวกกับไอออนของโลหะหนักคือตะกั่ว ($\text{Pb}^{2+}_{(aq)}$) กับแคดเมียม ($\text{Cd}^{2+}_{(aq)}$) นั้นเป็นของแข็งผลิตภัณฑ์ที่ได้รับการวิเคราะห์แล้วว่าเป็นวัสดุซีโอไลต์กลุ่มฟิลิปไซต์ ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาระหว่างเกลือลอยที่ผ่านการเผากระตุ้นที่ 880 องศาเซลเซียสกับ Ca(OH)_2 ภายใต้กระบวนการหลอมรวมแบบประยุกต์ ซึ่งได้ทำการเลือกมาทั้งหมด 6 ตัวอย่างดังแสดงสรุปในตารางที่ 3.10 พร้อมสถานะที่ใช้ในการเตรียมตัวอย่าง เกณฑ์ที่ใช้ในการเลือกตัวอย่างจะพิจารณาจากแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ ที่แสดงพีคต่างๆของฟิลิปไซต์ชัดเจน มีสัญญาณรบกวนน้อย และมีการปนเปื้อนของพีคอื่นๆน้อยมากหรือไม่มีเลย

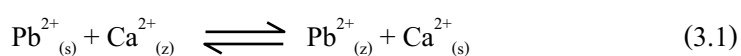
ตาราง 3.10 ของแข็งผลิตภัณฑ์ฟิลิปโซต์ที่นำมาทดสอบความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนบวก พร้อมสภาวะการเตรียมตัวอย่างโดยกระบวนการหลอมรวมแบบประยุกต์

ตัวอย่าง	เถ้าลอย : Ca(OH) ₂ (โดยมวล)	S:L (gcm ⁻³)	อุณหภูมิหลอม (°C)	เวลา (วัน)
M 14/18	1 : 1.2	1 : 3	550	14
M 14/14			650	14
M 14/16			750	14
M 14/9		1 : 5	550	14
M 21/9			550	21
M 14/12			750	14

3.6.1 ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนบวกของของแข็งผลิตภัณฑ์ฟิลิปโซต์กับไอออนของตะกั่ว

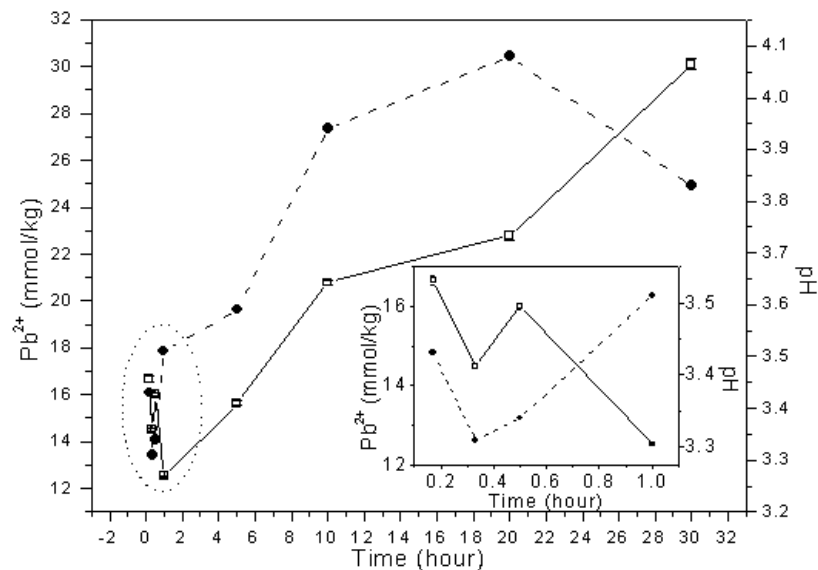
ตัวอย่างฟิลิปโซต์ทั้ง 6 ชนิดได้ถูกนำมาทดลองทำการแลกเปลี่ยนไอออนบวกกับ Pb²⁺_(aq) ในตัวทำละลายกรดไนตริกเจือจาง ที่เตรียมจากสารละลายมาตรฐานตะกั่วสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค AAS โดยกำหนดให้ความเข้มข้นของสารละลาย Pb²⁺_(aq) เริ่มต้นมีค่าคงที่ที่ 50 ppm ที่ระยะเวลาการแลกเปลี่ยนแตกต่างกันไปตั้งแต่ 0.17 ถึง 30 ชั่วโมง ที่อุณหภูมิห้อง โดยไม่มีการควบคุมค่าความเป็นกรด-ด่างของระบบที่ทำการศึกษา ก่อนที่จะนำตัวอย่างมาวิเคราะห์หาปริมาณ Pb²⁺_(aq) ที่เกิดการแลกเปลี่ยนโดยใช้เทคนิค AAS ทั้งนี้โดยการนำตัวอย่างที่ทำการแลกเปลี่ยนแล้วมาทำการย่อยด้วยกรดไนตริกเข้มข้นก่อน

การแลกเปลี่ยนไอออนบวกที่คาดว่าจะเกิดขึ้นขณะทดลองทำการแลกเปลี่ยนเป็นการแลกเปลี่ยนระหว่าง Pb²⁺_(aq) ในสารละลายกับ Ca²⁺_(aq) ที่อยู่ในโครงข่ายของซีโอไลต์ และอาจเขียนในรูปสมการได้ตามสมการที่ 3.1 ดังนี้

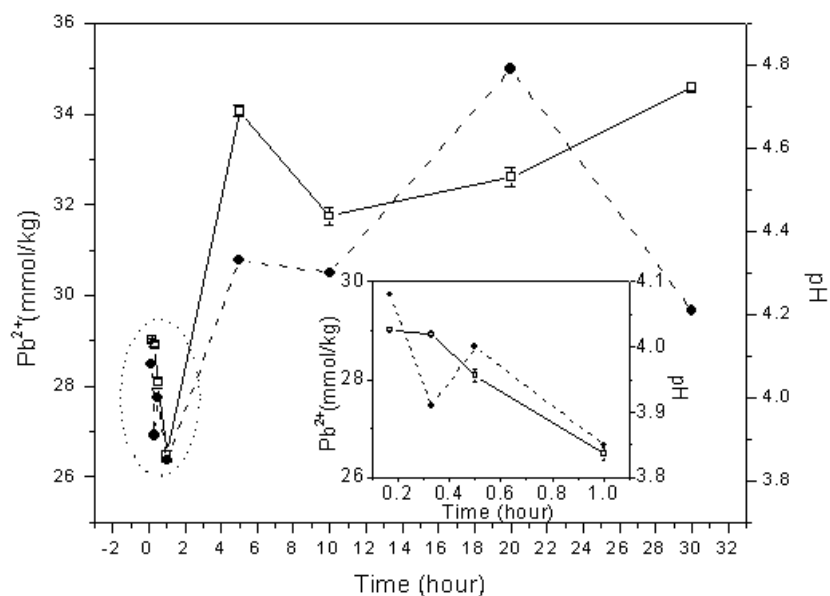


เมื่อ s แทนตัวกลางที่เป็นสารละลายและ z แทนตัวกลางที่เป็นซีโอไลต์ โดยที่การแลกเปลี่ยนที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็นแบบ 1:1 เนื่องจากประจุที่เท่ากันคือ +2 ของทั้ง Pb²⁺_(aq) และ Ca²⁺_(aq) ผลการแลกเปลี่ยนไอออนที่เกิดขึ้น ณ เวลาต่างๆแสดงในรูปกราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณ Pb²⁺_(aq) ที่เกิดการแลกเปลี่ยนในหน่วยมิลลิโมลของไอออนของตะกั่วต่อน้ำหนักของตัวอย่างฟิลิปโซต์ที่ใช้เป็นกิโลกรัม กับเวลาที่ใช้ในการแลกเปลี่ยนได้ดังภาพที่ 3.41 ถึงภาพที่ 3.46 โดยที่แสดงนั้นเป็นค่าเฉลี่ยจากการทดลองซ้ำๆกันสามครั้ง จากภาพแสดงผลการทดลองทั้งหมดจะเห็นได้ว่าปริมาณ Pb²⁺_(aq) ที่เกิดการแลกเปลี่ยนมีแนวโน้มโดยทั่วไป

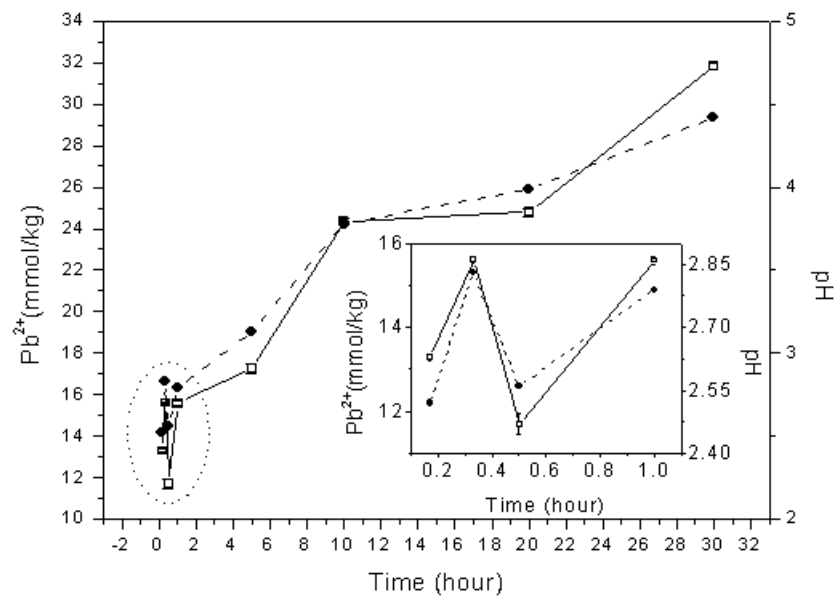
เพิ่มขึ้นตลอดเวลา ตามระยะเวลาที่ใช้ในการแลกเปลี่ยน ซึ่งจะเห็นได้ว่าแนวโน้มดังกล่าวยังไม่เข้าสู่สมดุลเลย



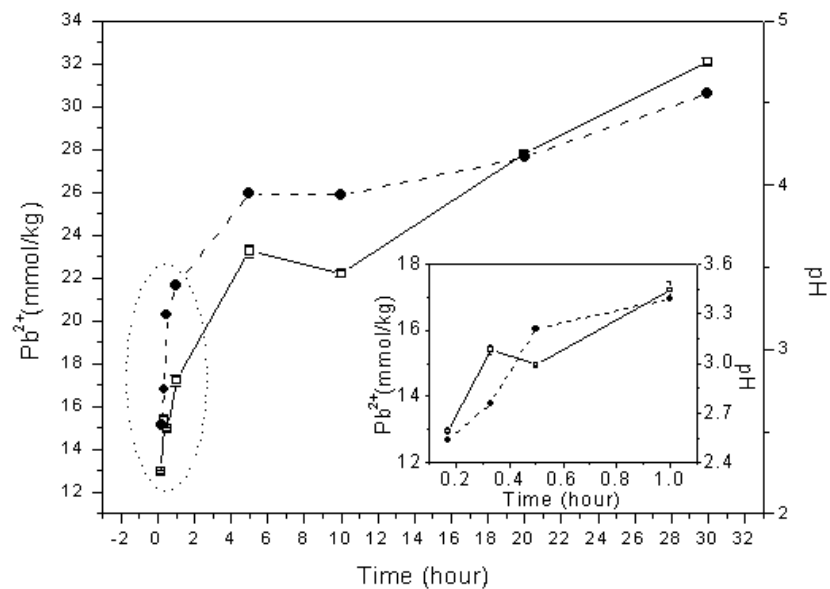
ภาพ 3.41 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของตะกั่วและค่า pH กับเวลาในการแลกเปลี่ยนของสารผลิตภัณฑ์ M 14/9 เมื่อ —□— แทนปริมาณของ ตะกั่วที่เกิดการแลกเปลี่ยนและ ---●--- แทนค่า pH ของระบบ ภาพเล็กแสดงภาพขยายของ ส่วนที่วงกลมด้วยเส้นประ



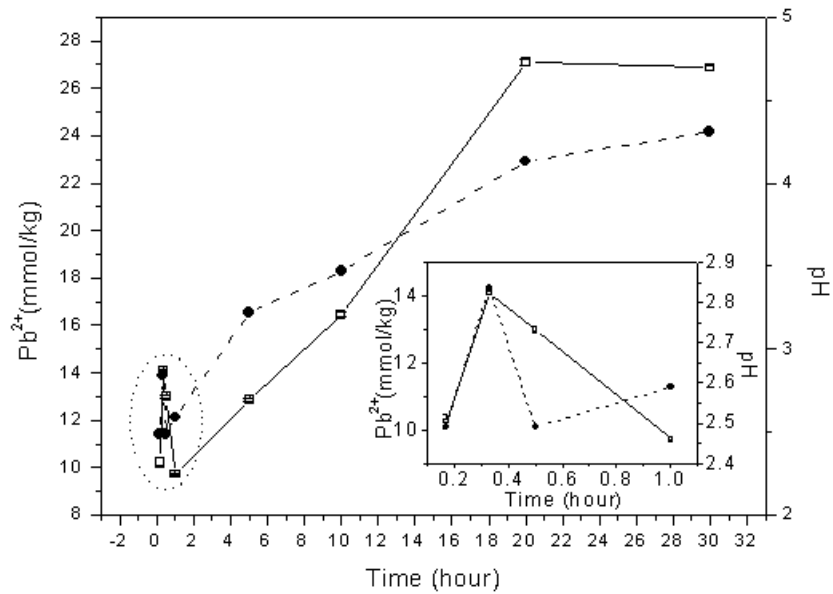
ภาพ 3.42 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของตะกั่วและค่า pH กับเวลาในการแลกเปลี่ยนของสารผลิตภัณฑ์ M 21/9 เมื่อ —□— แทนปริมาณของ ตะกั่วที่เกิดการแลกเปลี่ยนและ ---●--- แทนค่า pH ของระบบ ภาพเล็กแสดงภาพขยายของ ส่วนที่วงกลมด้วยเส้นประ



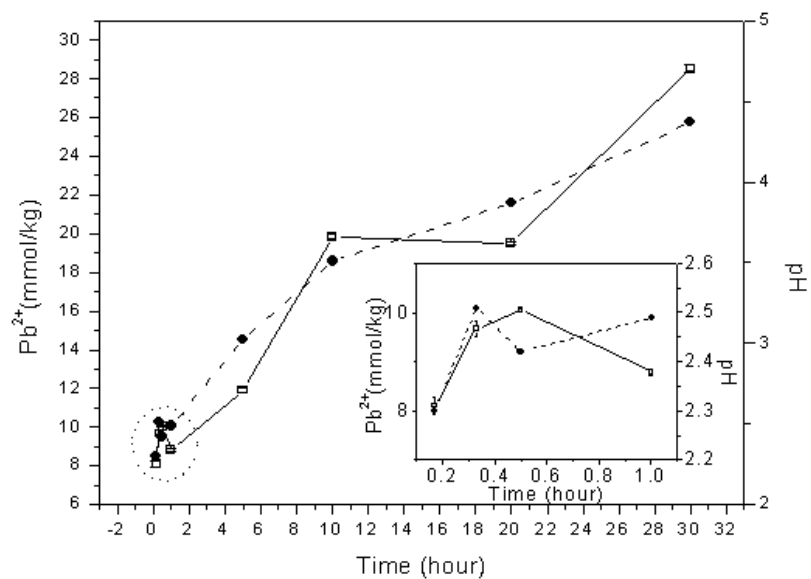
ภาพ 3.43 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของตะกั่วและค่า pH กับเวลาในการแลกเปลี่ยนของสารผลิตภัณฑ์ M 14/12 เมื่อ —□— แทนปริมาณของ ตะกั่วที่เกิดการแลกเปลี่ยนและ ---●--- แทนค่า pH ของระบบ ภาพเล็กแสดงภาพขยายของ ส่วนที่วงกลมด้วยเส้นประ



ภาพ 3.44 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของตะกั่วและค่า pH กับเวลาในการแลกเปลี่ยนของสารผลิตภัณฑ์ M 14/14 เมื่อ —□— แทนปริมาณของ ตะกั่วที่เกิดการแลกเปลี่ยนและ ---●--- แทนค่า pH ของระบบ ภาพเล็กแสดงภาพขยายของ ส่วนที่วงกลมด้วยเส้นประ

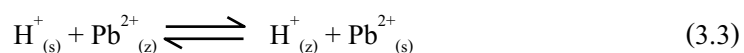
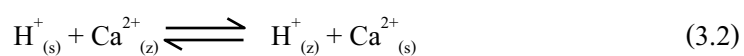


ภาพ 3.45 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของตะกั่วและค่า pH กับเวลาในการแลกเปลี่ยนของสารผลิตภัณฑ์ M 14/16 เมื่อ —□— แทนปริมาณของ ตะกั่วที่เกิดการแลกเปลี่ยนและ --●-- แทนค่า pH ของระบบ ภาพเล็กแสดงภาพขยายของ ส่วนที่วงกลมด้วยเส้นประ

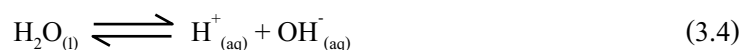


ภาพ 3.46 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของตะกั่วและค่า pH กับเวลาในการแลกเปลี่ยนของสารผลิตภัณฑ์ M 14/18 เมื่อ —□— แทนปริมาณของ ตะกั่วที่เกิดการแลกเปลี่ยนและ --●-- แทนค่า pH ของระบบ ภาพเล็กแสดงภาพขยายของ ส่วนที่วงกลมด้วยเส้นประ

และในช่วงแรกของการแลกเปลี่ยนดังแสดงในภาพเล็กของภาพที่ 3.41 ถึงภาพที่ 3.46 นั้นจะมีการเหวี่ยงขึ้นลงค่อนข้างมากและพบในทุกตัวอย่างที่ใช้ในการทดลอง ทั้งนี้อาจอธิบายได้ว่าในช่วงแรกของการทดลองแลกเปลี่ยนนั้น ระบบยังอยู่ในช่วงที่พยายามปรับตัวเนื่องจากไอออนบวกต่างๆในระบบไม่ได้มีเพียงแค่ $\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$ และ $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$ เท่านั้น แต่ยังประกอบด้วย $\text{H}^{+}_{(\text{aq})}$ ที่มาจากการแตกตัวของกรดและน้ำในระบบอีกด้วย ซึ่ง $\text{H}^{+}_{(\text{aq})}$ นี้สามารถจะเกิดการแลกเปลี่ยนกับ $\text{Ca}^{2+}_{(\text{aq})}$ และ/หรือ $\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$ ได้เช่นเดียวกันดังแสดงในรูปสมการที่ 3.2 และ 3.3 ทำให้ในช่วงแรกของการทดลองแลกเปลี่ยนไอออนบวกมีการแย่งกันเกิดขึ้นของกระบวนการแลกเปลี่ยนทั้งสองหรือสามกระบวนการดังกล่าว



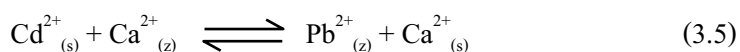
อย่างไรก็ตามเมื่อระบบปรับตัวได้แล้ว การแลกเปลี่ยนของ $\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$ ก็มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ซึ่งเมื่อทำการติดตามการเปลี่ยนแปลงค่า pH ของระบบจะสังเกตได้ว่ามีแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงโดยทั่วไปเพิ่มขึ้นในทิศทางเดียวกันกับค่าการแลกเปลี่ยนของ $\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$ ซึ่งอาจอธิบายได้ว่าการแลกเปลี่ยนไอออนบวกที่เกิดขึ้นบริเวณพื้นผิวของวัสดุนั้นเหนี่ยวนำทำให้เกิดการแตกตัวของน้ำที่อยู่บริเวณพื้นผิวดังสมการที่ 3.4 และ $\text{H}^{+}_{(\text{aq})}$ ที่เกิดขึ้นก็สามารถเกิดการแลกเปลี่ยนสู่โครงสร้างของฟิลิปไซต์ได้ดังสมการที่ 3.2 ทำให้ปริมาณของ $\text{OH}^{-}_{(\text{aq})}$ ที่เกิดขึ้นจากการแตกตัวของน้ำและเหลือในสารละลายมากขึ้นทำให้ค่า pH ของระบบสูงขึ้นตามปริมาณการแลกเปลี่ยน



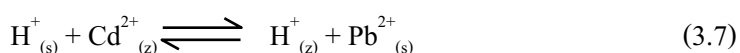
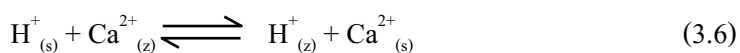
อย่างไรก็ตามสถานะที่ใช้ในการทดลองแลกเปลี่ยนในงานวิจัยนี้ไม่ใช่สถานะที่ดีที่สุด แต่ยังคงต้องทำการวิจัยเพิ่มเติมต่อไป ดังนั้นจึงยังไม่อาจสรุปได้ว่าค่าการแลกเปลี่ยนที่ได้เป็นความสามารถในการแลกเปลี่ยนสูงสุดที่เป็นไปได้สำหรับฟิลิปไซต์ที่สังเคราะห์ได้

3.6.2 ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนบวกของของแข็งผลิตภัณฑ์ฟิลิปโซต์กับไอออนของแคลเซียม

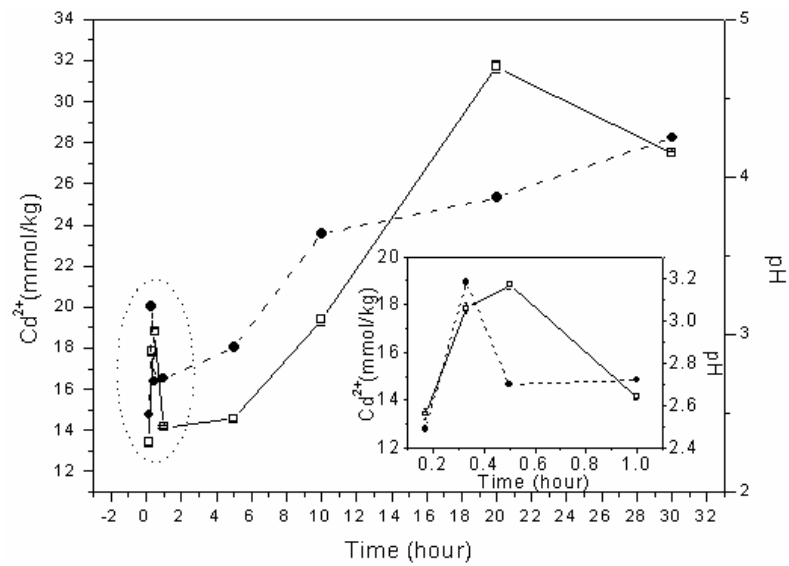
ตัวอย่างฟิลิปโซต์ทั้ง 6 ตัวอย่างถูกนำมาทดลองแลกเปลี่ยนไอออนบวกกับสารละลายของ $\text{Cd}^{2+}_{(\text{aq})}$ ในลักษณะเดียวกับการแลกเปลี่ยนกับ $\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$ โดยที่มีสมการแสดงปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนเป็นไปตามสมการที่ 3.5



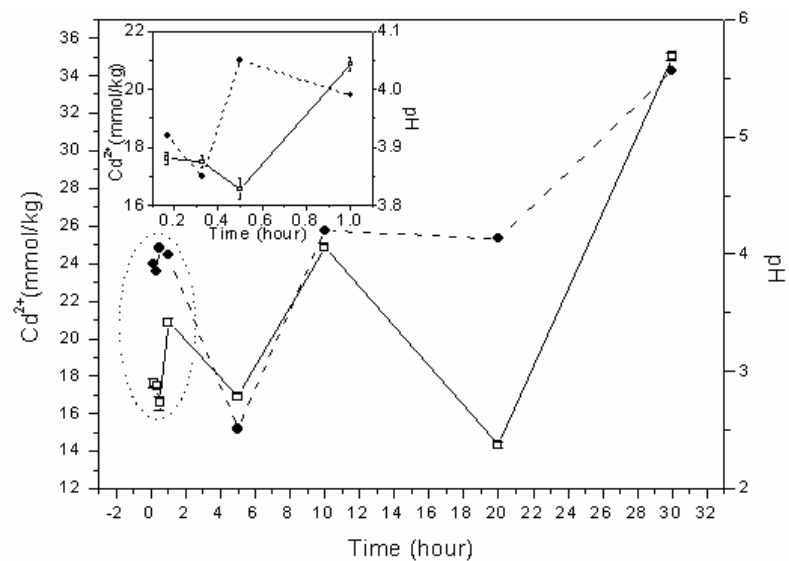
โดยที่คาดว่าจะมีปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนข้างเคียงอื่นๆที่เกี่ยวข้องคือ



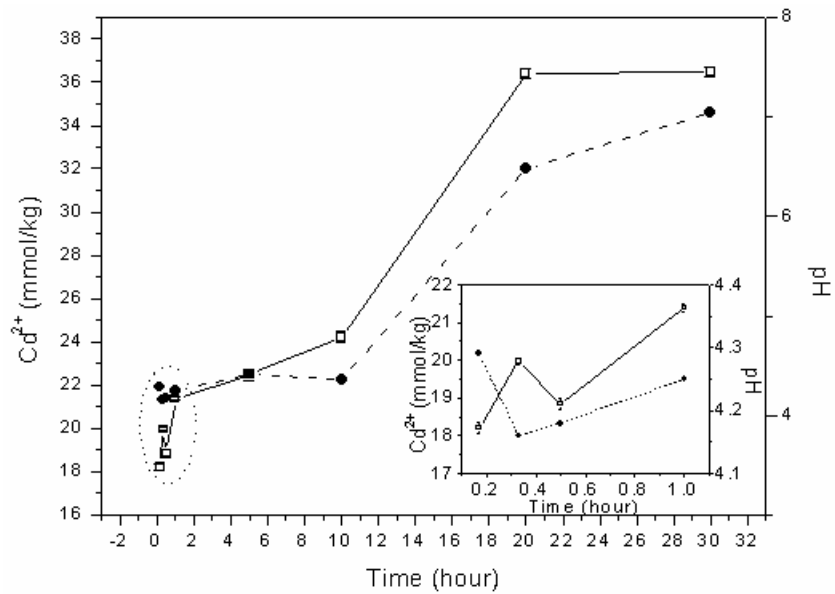
โดยได้ผลดังแสดงในภาพที่ 3.47 ถึงภาพที่ 3.52 ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณ $\text{Cd}^{2+}_{(\text{aq})}$ ที่เกิดการแลกเปลี่ยนในหน่วยมิลลิโมลของไอออนของแคลเซียมต่อน้ำหนักของตัวอย่างฟิลิปโซต์ที่ใช้เป็นกิโลกรัม กับเวลาที่ใช้ในการแลกเปลี่ยน โดยค่าที่แสดงนั้นเป็นค่าเฉลี่ยจากการทดลองซ้ำๆกันสามครั้ง จากภาพจะสังเกตได้ว่าแนวโน้มของปริมาณ $\text{Cd}^{2+}_{(\text{aq})}$ ที่เกิดการแลกเปลี่ยนนั้นมีค่าเพิ่มขึ้น ยกเว้นกรณีของตัวอย่าง M 21/9 ที่ค่าที่ทำการทดลองได้มีค่าเหวี่ยงอยู่ในช่วงกว้างถึงแม้ว่าโดยทั่วไปแล้วจะมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเล็กน้อยก็ตาม นอกจากนี้แล้วยังสังเกตได้ว่าในช่วงระยะเวลาการแลกเปลี่ยนที่ทำการศึกษาคือจนถึง 30 ชั่วโมงนั้น ระบบยังไม่เข้าสู่สมดุล และค่าที่ทำการทดลองได้ยังไม่ใช่ค่าที่มากที่สุดที่เป็นไปได้สำหรับแต่ละตัวอย่างที่ทำการศึกษา สำหรับภาพเล็กในภาพที่ 3.47 ถึงภาพที่ 3.52 ที่แสดงถึงแนวโน้มการแลกเปลี่ยนในช่วงแรกนั้นสามารถอธิบายได้ในทำนองเดียวกับกรณีของ $\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$



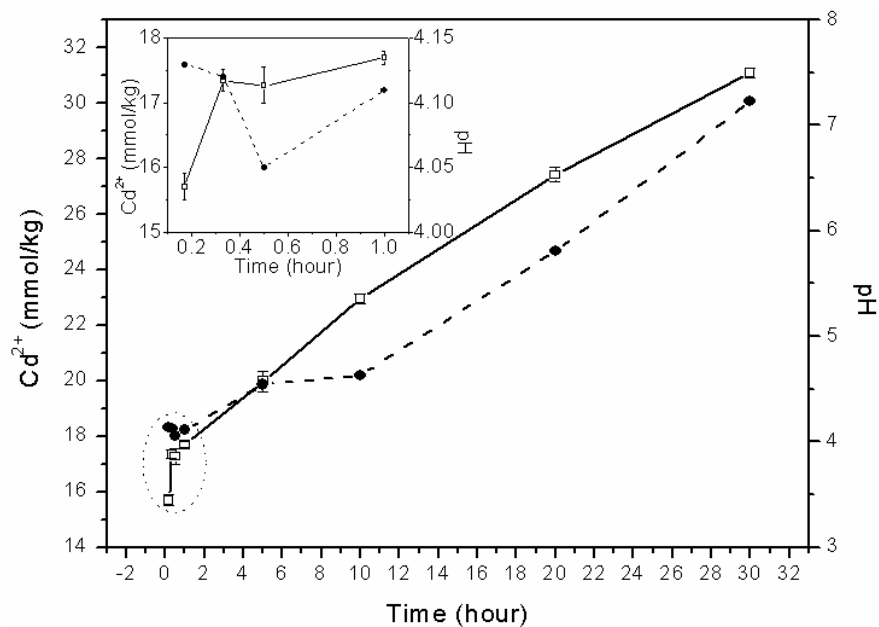
ภาพ 3.47 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของแคดเมียม และค่า pH กับเวลาในการแลกเปลี่ยนของสารผลิตภัณฑ์ M 14/9 เมื่อ —□— แทนปริมาณของตะกั่วที่เกิดการแลกเปลี่ยนและ --●-- แทนค่า pH ของระบบ ภาพเล็กแสดงภาพขยายของส่วนที่วงกลมด้วยเส้นประ



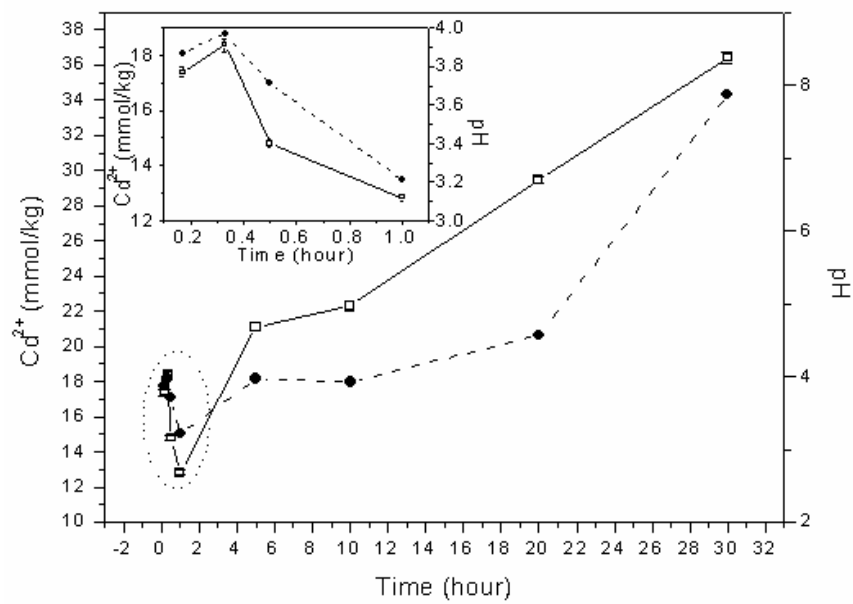
ภาพ 3.48 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของแคดเมียม และค่า pH กับเวลาในการแลกเปลี่ยนของสารผลิตภัณฑ์ M 21/9 เมื่อ —□— แทนปริมาณของตะกั่วที่เกิดการแลกเปลี่ยนและ --●-- แทนค่า pH ของระบบ ภาพเล็กแสดงภาพขยายของส่วนที่วงกลมด้วยเส้นประ



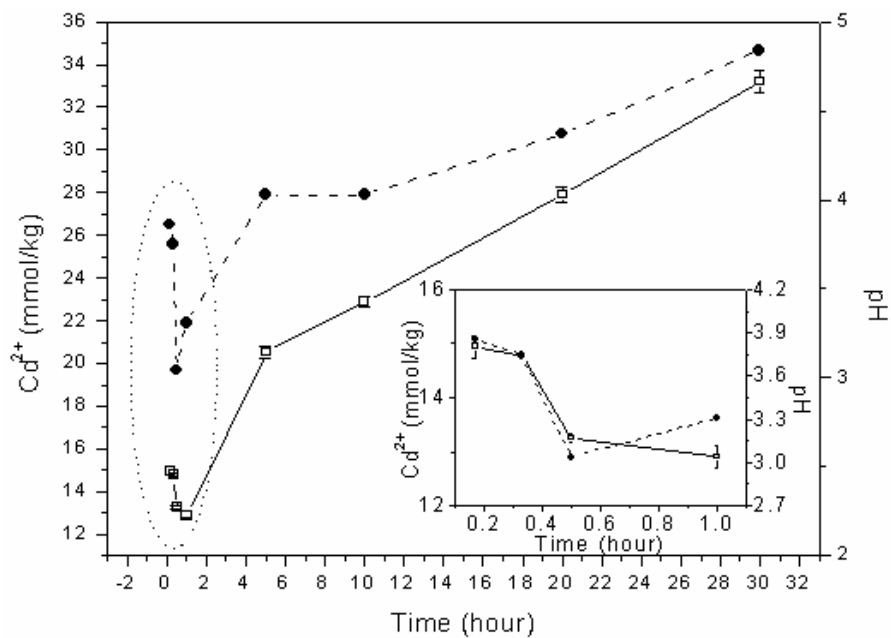
ภาพ 3.49 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของแคดเมียม และค่า pH กับเวลาในการแลกเปลี่ยนของสารผลิตภัณฑ์ M 14/12 เมื่อ—□— แทนปริมาณของตะกั่วที่เกิดการแลกเปลี่ยนและ --●-- แทนค่า pH ของระบบ ภาพเล็กแสดงภาพขยายของส่วนที่วงกลมด้วยเส้นประ



ภาพ 3.50 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของแคดเมียม และค่า pH กับเวลาในการแลกเปลี่ยนของสารผลิตภัณฑ์ M 14/14 เมื่อ—□— แทนปริมาณของตะกั่วที่เกิดการแลกเปลี่ยนและ --●-- แทนค่า pH ของระบบ ภาพเล็กแสดงภาพขยายของส่วนที่วงกลมด้วยเส้นประ



ภาพ 3.51 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของแคดเมียม และค่า pH กับเวลาในการแลกเปลี่ยนของสารผลิตภัณฑ์ M 14/16 เมื่อ—□— แทนปริมาณของตะกั่วที่เกิดการแลกเปลี่ยนและ --●-- แทนค่า pH ของระบบ ภาพเล็กแสดงภาพขยายของส่วนที่วงกลมด้วยเส้นประ



ภาพ 3.53 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของแคดเมียม และค่า pH กับเวลาในการแลกเปลี่ยนของสารผลิตภัณฑ์ M 14/18 เมื่อ—□— แทนปริมาณของตะกั่วที่เกิดการแลกเปลี่ยนและ --●-- แทนค่า pH ของระบบ ภาพเล็กแสดงภาพขยายของส่วนที่วงกลมด้วยเส้นประ

ปริมาณของไอออนบวกทั้งของ $\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$ และ $\text{Cd}^{2+}_{(\text{aq})}$ ที่มีค่ามากที่สุดในช่วงระยะเวลาที่ทำการทดลอง ซึ่งโดยทั่วไปคือที่ระยะเวลาในการแลกเปลี่ยนเท่ากับ 30 ชั่วโมงนั้น จะสังเกตได้ว่ามีค่าใกล้เคียงกันทั้งสองกรณี อย่างไรก็ตามค่าที่ทำการทดลองได้นี้ยังไม่สามารถนำไปสู่ข้อสรุปใดๆได้ เนื่องจากยังขาดการศึกษาด้านอื่นๆอีกมาก ดังนั้นการจะทำให้การสรุปผลใดๆได้ ต้องทำการวิจัยในส่วนนี้เพิ่มเติม รวมถึงการวิจัยเพื่อศึกษากลไกการดูดซับหรือการแลกเปลี่ยนที่เกิดขึ้นด้วย

3.7 เอกสารอ้างอิง

1. C. Amrhein, G. H. Hagnia, T. S. Kim, P. A. Mosher, R. C. Cagajena, T. Amanios, L. de la Torre, *Environmental Science & Technology* **30** (1996) 735.
2. WinXPow Search Version 1.22 (17 June 1999) Copyright© STOE & CIE 1999.
3. H. Friedman, "Garnet mineral group" แหล่งที่มา <http://www.minerals.net/mineral/silicate/neso/garnet/group/hibischi.htm> (8 มิถุนายน 2547)
4. J. A. Marinsky, "Ion Exchange" Vol. 2, Marcel Dekker INC., New York, 1969.
5. International Zeolite Association (IZA) Structure Commission "Database of Zeolite Structures" แหล่งที่มา <http://www.zeolites.ethz.ch/Zeolites/StdAtlas.htm> (11 มิถุนายน 2547)
6. S. Bhatia, "Zeolite Molecular Sieves: Structure", CRC Press, Inc., Florida USA, 1990.

สรุปผลงานวิจัยและข้อเสนอแนะ

ปฏิกิริยาระหว่างเถาลอยและเพอร์ไลต์กับด่างชนิดต่างๆ ไม่ว่าจะเป็นโซเดียมไฮดรอกไซด์ หรือแคลเซียมไฮดรอกไซด์ โดยกระบวนการทำปฏิกิริยากับสารละลายต่างแบบดั้งเดิมนั้นไม่สามารถทำให้เกิดของแข็งผลิตภัณฑ์ที่เป็นวัสดุกลุ่มซีโอไลต์ได้ แต่ในทางตรงกันข้ามกระบวนการหลอมรวมแบบประยุกต์ ควบคู่ไปกับการควบคุมสภาวะการทำปฏิกิริยาให้เหมาะสมสามารถทำให้เกิดผลิตภัณฑ์ชนิดต่างๆ ได้ทั้งหมดสามชนิดด้วยกันที่เป็นวัสดุกลุ่มซีโอไลต์ คือ Na-X ฟิลิปไซต์ และโซคาไลต์ และในบางสภาวะของปฏิกิริยาก็สามารถทำให้เกิดสารประกอบไฮโดรคาร์เนทชนิดอิปไซต์ได้ โดยการเกิดของวัสดุต่างๆ เหล่านี้มีลักษณะเป็นแบบเลือกเกิดเพียงชนิดใดชนิดหนึ่งเท่านั้น ขึ้นกับปัจจัยต่างๆ หลายประการ โดยเฉพาะอย่างยิ่งปริมาณของน้ำในปฏิกิริยา คือปริมาณน้ำที่มากเกินไปจะนำไปสู่การเกิดโครงสร้างที่มีความเป็นระเบียบสูง แต่ไม่สามารถระบุชนิดได้จากผล XRD เนื่องจากความจำกัดของจำนวนของพิกที่ปรากฏในแบบการเลี้ยวเบนรังสีเอ็กซ์ และเมื่อปริมาณน้ำในปฏิกิริยามีไม่มากนัก พบว่าชนิดของด่างมีอิทธิพลสูงมากต่อชนิดของของแข็งผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้น ถัดมาได้แก่การเผากระตุ้นเถาลอยและเพอร์ไลต์ที่อุณหภูมิสูงก่อนนำมาทำปฏิกิริยาจริง ส่วนอุณหภูมิในการหลอมกับด่าง และเวลาที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาในช่วงที่ทำการศึกษาคือ 7 ถึง 21 วันนั้นพบว่ามีอิทธิพลต่อชนิดของของแข็งผลิตภัณฑ์น้อยมาก แต่อาจมีผลต่อรายละเอียดของโครงสร้าง และความบริสุทธิ์โดยรวม

เนื่องจากการมีสมบัติที่มีรูพรุนใน โครงสร้างในปริมาณมากของของแข็งผลิตภัณฑ์กลุ่มซีโอไลต์ ทำให้ตัวอย่างของฟิลิปไซต์บางตัวอย่างได้ถูกนำมาทดสอบความสามารถในการดูดซับไอออนของตะกั่วและแคดเมียม ซึ่งพบว่าของแข็งผลิตภัณฑ์ที่นำมาทดสอบนั้นมีความสามารถในการดูดซับไอออนทั้งสองชนิดพอสมควร แต่ทั้งนี้ปริมาณที่ทำการทดสอบได้นั้นยังไม่ใช่ว่าปริมาณที่มีค่ามากที่สุด เนื่องจากระบบยังแสดงการเพิ่มขึ้นของปริมาณไอออนตลอดช่วงเวลาที่ทำการศึกษาคือ 30 ชั่วโมง

อย่างไรก็ตามจากการศึกษาวิจัยครั้งนี้ได้แสดงให้เห็นถึงความเป็นไปได้ในการแปรสภาพวัสดุทั้งสองชนิดให้เป็นวัสดุที่มีคุณค่าทางเศรษฐกิจได้ โดยใช้วิธีการที่ไม่ยุ่งยาก และใช้ต้นทุนในการผลิตต่ำ ทั้งนี้ในส่วนของความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนนั้นยังต้องทำการศึกษาเพิ่มเติมต่อไปเพื่อให้ได้สภาวะที่ดีที่สุด และได้ข้อสรุปที่ชัดเจนต่อไป

5.1 ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการนานาชาติ

1. A. Rujiwatra, A Selective Preparation of Phillipsite and Sodalite from Perlite, *Materials Letters*, **58**(14), 2004, 2012-2015.
2. A. Rujiwatra, M. Phueatpho, K. Grudpan, Selective Synthesis of Zeolitic Phillipsite and Hibschite Hydrogarnet from Lignite Ash Employing Calcium Hydroxide Under Mild Conditions, Submitted to *Inorganica Chimica Acta*.

5.2 การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

- เชิงสาธารณะ - สืบเนื่องจากผลของงานวิจัยในโครงการนี้ ทำให้เกิดความร่วมมือกับการไฟฟ้าฝ่ายผลิตแห่งประเทศไทยในการทำการศึกษาวิจัยต่อเนื่องในอีกโครงการหนึ่ง เพื่อการนำไปประยุกต์ใช้จริง
- เชิงวิชาการ - สืบเนื่องจากโครงการงานวิจัยนี้ได้มีนักศึกษาเข้าร่วมฝึกวิจัยในหัวข้อที่เกี่ยวข้องและปัจจุบันจบการศึกษาไปแล้ว จำนวน 6 คน แยกเป็นระดับปริญญาตรีจำนวน 4 คน และระดับปริญญาโทจำนวน 2 คน

5.3 ผลงานตีพิมพ์ในวารสารวิชาการในประเทศ

1. A. Rujiwatra, C. Narawisut, A Selective Zeolitization of Perlite Via Modified Fusion Technique, *Chiang Mai Journal of Science*, **31**(1), 2004, 27-33.

5.4 การเสนอผลงานในที่ประชุมวิชาการ

1. M. Phueatpho, J. Jongphiphan, A. Rujiwatra, Selective Preparation of Phillipsite and Rare Hydrogarnet, Hibschite, from Lignite Ash, 29th Congress on Science and Technology of Thailand, Golden Jubilee Convention Hall, Khon Kean University, Khon Kean, Thailand, 20-22 October 2003.

2. J. Jongphiphan, M. Phueatpho, A. Rujiwatra, Study of alkali influences on lignite ash using powder X – ray diffraction and scanning electron microscope, from Lignite Ash, 29th Congress on Science and Technology of Thailand, Golden Jubilee Convention Hall, Khon Kean University, Khon Kean, Thailand, 20-22 October 2003.
3. A. Rujiwatra, Selective synthesis of Na – X zeolitic material from lignite ash and its corresponding Ca^{2+} ion exchange ability, 29th Congress on Science and Technology of Thailand, Golden Jubilee Convention Hall, Khon Kean University, Khon Kean, Thailand, 20-22 October 2003.
4. C. Narawisut, P. Kaewkulsri, S. Yanajit, A. Rujiwatra, Studies on Zeolitization of Perlite fine and Sodium Hydroxide by Conventional Alkali Method, 29th Congress on Science and Technology of Thailand, Golden Jubilee Convention Hall, Khon Kean University, Khon Kean, Thailand, 20-22 October 2003.

Available online at www.sciencedirect.com

SCIENCE @ DIRECT®

Materials Letters 58 (2004) 2012–2015

MATERIALS
LETTERSwww.elsevier.com/locate/matlet

A selective preparation of phillipsite and sodalite from perlite

Apinpus Rujiwatra*

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

Received 8 September 2003; received in revised form 8 December 2003; accepted 13 December 2003

Abstract

The preparation of commercially valuable materials, i.e. phillipsite, sodalite octahydrate and faujasite from perlite via inexpensive direct treatment with sodium hydroxide solution, at low temperatures of 70–100 °C under autogeneous pressure, is reported. The formation of phillipsite and sodalite is shown to be selective, whereas the occurring of faujasite is always found with phillipsite. The influences of sodium hydroxide solution concentration, reaction temperature and time on the type of the solid products, and the amount of Na⁺ and K⁺ incorporated in the zeolitized solids were investigated. The relation between the type of the synthesized zeolites and the uptake of Na⁺ and the leaching of K⁺ is described, and shown to be significant for further investigation as to expand the application as a cation exchanger.

© 2004 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Minerals; Perlite; Phillipsite; Sodalite; Faujasite; X-ray diffraction

1. Introduction

Thailand has considerable mineral resources producing more than 50 different minerals and processed mineral products in 2001. The production of overall industrial minerals has been increasing, 700 metric ton in 1997 to 9915 metric tons in 2001 in the case of perlite [1]. Most of these minerals are commercially low in price due to the exploitation mostly as raw materials. According to the policy of sustainable exploration and development of mineral resources of Thailand [2], a novel way to increase value-added mineral products needs to be explored.

Perlite is a rhyolitic glass making up of more than 70% by weight of silica and 13% of alumina occurring in various types and forms depending on locations of formation. There are three types of natural perlite found in Thailand; banded, classical and pumicious, all of which mostly found in Lopburi province of about one million metric tons in total [3]. The conversion of perlite to zeolitic materials occurring naturally under humid atmosphere and low to medium temperatures (75–250 °C) has been reported [4,5] and hence revealed a novel way in enhancing the commercial value of the mineral. Zeolites have been applied successfully in the chemical industry

and environmental protection over the last 35 years due to their remarkable physical and chemical properties, which include molecular sieving, adsorbing and cation exchange capability [6–12]. The attempts to prepare zeolites from perlite in laboratories have been developed continually leading to the formation of various types of zeolites, for example, gismondine, heulandite, zeolite-Pc and zeolite-V. [5–13] The utilization of the zeolitized materials though is limited according to the uncontrolled variation in degree of purity and selectivity.

Here we report the preparation of zeolites, i.e. phillipsite, sodalite octahydrate, which can be prepared selectively, and faujasite, from perlite employing an inexpensive and simple treatment with sodium hydroxide solution at low temperature.

2. Experimental procedure

The perlite from Amphur Lamnarai, Lopburi province, Thailand, was employed as-receive in a powder form with no prior pretreatment in the zeolitization experiments. The zeolitizations were carried out by mixing the perlite powder with aqueous solution of sodium hydroxide (Thasco, 98%) in a weight by volume ratio of 1:5. A range of 1 to 5 mol dm⁻³ solution concentrations was investigated. The reactions were performed under autogeneous pressure in closed containers with 18% filling factor, at two different temper-

* Tel.: +66-53-943-341-5; fax: +66-53-892-277.

E-mail address: apinpus@chiangmai.ac.th (A. Rujiwatra).

atures, 70 and 100 °C, for various durations between 5 and 20 days. These were to study the influences of reaction temperature and time on the final solid products. The products were then recovered by filtration and washing with distilled water until the pH of the filtrate was lower than 8, followed by rinsing with acetone before leaving to dry in air. Powder X-ray diffractometer (Siemen D500/D501, CuK α , Ni filter, $\lambda=1.54$ Å) and scanning electron microscope (JEOL JSM-6335 F, Japan) were used to characterize the crystalline solid products and to investigate the morphology of the solids, respectively. The existence of zeolite framework was confirmed by Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy (Nicolet 510).

The determinations of the exchangeable alkali metal ions, Na⁺ and K⁺, which were found in the starting materials (X-ray fluorescent spectrometer, Horiba MESA-500 W), and also used in the zeolitization process in the Na⁺ case, were conducted on the zeolitized solids employing atomic absorption spectroscopy (Shimadzu AA670). The zeolitized solids were treated with concentrated hydrochloric acid in the sample weight by solution volume ratio of 1:10 at 80 °C for 4 h prior to the measurements. This was to confirm the complete exchange of H⁺ ions in the solution with the occluded Na⁺ or K⁺ ions in the zeolitized solids.

3. Results and discussion

3.1. Conversion of perlite to phillipsite, sodalite octahydrate and faujasite

The perlite powder obtained from Amphur Lamnarai, Lopburi province, which is light grey in color with elemental composition in weight percentage; SiO₂ 71.67, Al₂O₃ 13.45, Fe₂O₃ 1.43, Na₂O 2.33, K₂O 4.31, TiO₂ 0.39, MnO₂ 0.06, H₂O 5.16, is mostly amorphous by powder X-ray diffraction as shown in Fig. 1. This is consistent with the

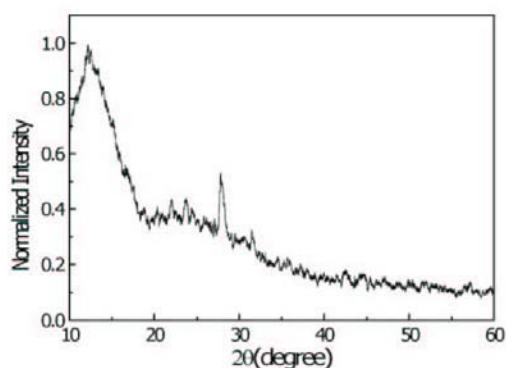


Fig. 1. Powder X-ray diffraction pattern of the perlite powder from Amphur Lamnarai, Lopburi province, Thailand, the starting material for zeolitization experiments, suggesting a very low crystallinity.

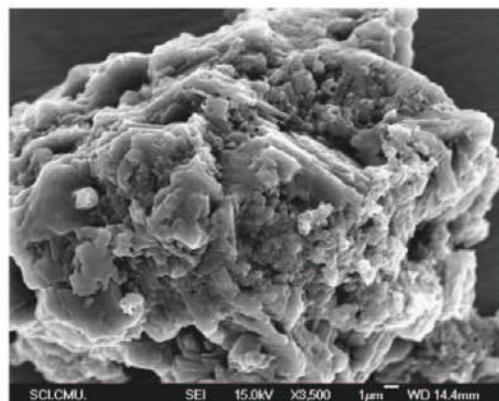


Fig. 2. A scanning electron micrograph of Lamnarai perlite shows an aggregate of melt with porous fragments located on the surface.

electron micrograph (Fig. 2) showing no distinguishing shape, but an aggregate of melt. Porous fragments with no discrete shape can be observed on the surface of the melt. This may correspond to the porous solids altered naturally from perlite, and hence the peaks appearing in the powder X-ray pattern (Fig. 1). These peaks, though, could not be identified due to the insufficient number of the data.

The treatment of perlite under the investigated conditions as summarized in Table 1 led to selective formation of either phillipsite or sodalite octahydrate. Fig. 3a and b

Table 1

Summary of the conditions employed in the treatments of perlite with sodium hydroxide solutions and corresponding solid products identified by powder X-ray diffraction, and the exchangeable Na⁺ and K⁺ ion contents

[NaOH(aq)] (mol dm ⁻³)	Temperature (°C)	Reaction time (day)	Product	Ions content (mmol g ⁻¹)	
				Na ⁺	K ⁺
1	100	5	PHI	1.64(2)	0.70(1)
		10	PHI	1.30(2)	0.58(1)
		15	PHI	1.64(2)	0.72(1)
	70	5	amorphous	—	—
		10	amorphous	—	—
		15	amorphous	—	—
3	100	5	PHI	2.80(2)	0.75(1)
		10	PHI	3.14(6)	0.76(1)
		20	PHI	2.74(3)	0.77(1)
	70	5	PHI	1.71(1)	0.18(1)
		10	PHI	2.41(3)	0.48(1)
		20	PHI	2.95(4)	0.48(1)
5	100	5	SOD	5.98(3)	0.14(1)
		10	SOD + UN	6.50(2)	0.15(1)
		15	PHI	2.96(4)	0.56(1)
	70	5	PHI + FAU	2.85(2)	0.15(1)
		10	PHI + FAU	4.45(3)	0.26(1)
		15	PHI + FAU	4.15(5)	0.26(1)

PHI, SOD, FAU and UN stand for phillipsite, sodalite, faujasite and unidentified phases, respectively. Standard deviations are shown in brackets.

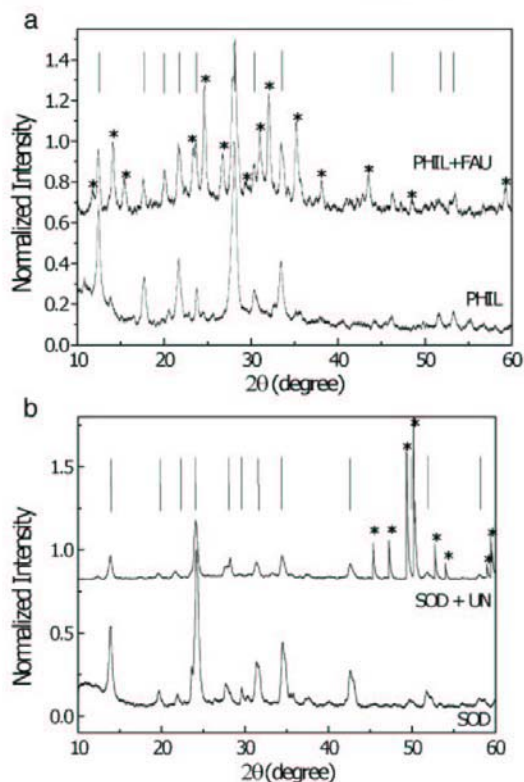


Fig. 3. The powder X-ray diffraction patterns of (a) selectively synthesized phillipsite compared to that of phillipsite mixing with faujasite indicated by the asterisks, and (b) selectively prepared sodalite octahydrate compared to that composing of the unidentified phase also indicated by the asterisks. The solid lines indicate peaks correspond to phillipsite and sodalite octahydrate in a and b, respectively.

exemplify the powder X-ray diffraction patterns of phillipsite and sodalite octahydrate obtained from the reactions of perlite with 3 and 5 mol dm⁻³ sodium hydroxide solutions, respectively, with a constant weight by volume ratio of perlite to the alkali solution at 1:5. The reactions were conducted at 100 °C for 10 days. The powder patterns of other zeolitized products identified as either phillipsite or sodalite are alike indicating the complete conversion of perlite in its glassy state to the open-framework zeolitic materials after 5 days. The treatments of perlite with 5 mol dm⁻³ solutions at 70 °C led to the formation of faujasite, which was always found with phillipsite. The reactions time, 5 to 15 days, apparently show no influence on type or purity of the zeolitized products. Fig. 3a compares the powder pattern of the zeolitized solid composing of both phillipsite and faujasite, indicated by the asterisks, to that of the selectively prepared phillipsite. The formation of another unidentified phase was also observed concurrently occurring with

sodalite as compared to that of the prepared sodalite in Fig. 3b, when the solution of 5 mol dm⁻³ was used at 100 °C for 5 days. The peaks correspond to the unidentified phase in Fig. 3b are indicated by the asterisks.

This is confirmed by the scanning electron micrographs showing the alteration of the material morphology, from the aggregates of melt (Fig. 2) to cemented crystals. The grain-like crystals of synthesized phillipsite are shown in Fig. 4a, and the sodalite octahydrate appears as the accumulated sphere-like crystals in Fig. 4b.

Three parameters assumingly influencing the zeolitization, i.e. the concentration of sodium hydroxide solution, reaction temperature and time, were investigated. It is apparent that low sodium hydroxide solution concentrations, 1 and 3 mol dm⁻³ favored the formation of phillipsite, whereas higher concentration, 5 mol dm⁻³, led to the formation of sodalite and another zeolitic phase, faujasite, although the latter phase was not selectively produced. The solution of 1 mol dm⁻³ reacted at 70 °C, however, did not give any crystalline product, and hence reaction temperature

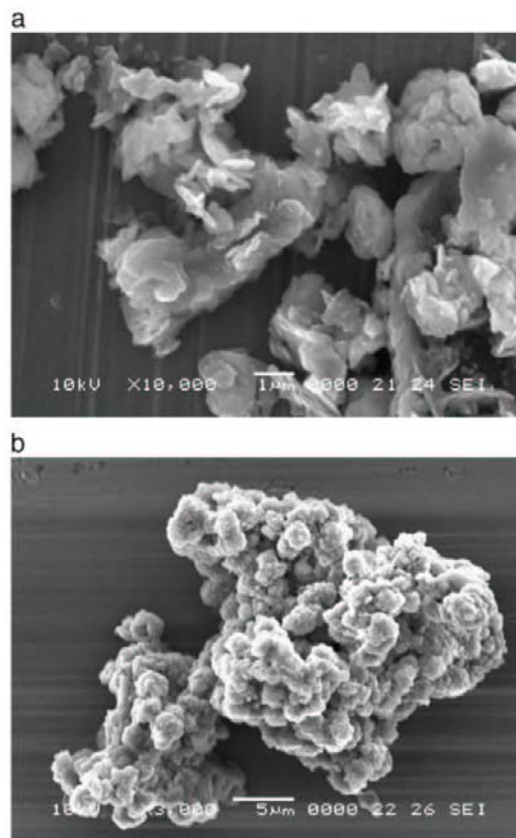


Fig. 4. Scanning electron micrographs of (a) phillipsite and (b) sodalite octahydrate converted from perlite via the direct reaction with sodium hydroxide solutions.

plays a crucial role when the solution concentration is low. In order to prepare phillipsite employing 1 mol dm⁻³ sodium hydroxide solution, the reaction needs to be conducted at 100 °C. The solution concentration of 3 mol dm⁻³, on the other hand, always gave phillipsite as the only product independently on reaction temperature and time under the investigation. Reaction temperature and time seemingly play important parts in determining type of the product when the solution of 5 mol dm⁻³ was used. The formation of sodalite octahydrate occurred after 5 days at 100 °C, and surpassed the phase transition to phillipsite after 15 days. Contrarily lower temperature of 70 °C provided faujasite occurring as a multiphasic product with phillipsite. High temperature apparently leads to the formation of the denser phase, sodalite (FD = 17.2 T atom/1000 Å³), whereas lower temperature favors the open framework solid, faujasite (FD = 13.3 T-atom/1000 Å³) compared to the phillipsite case (FD = 16.4 T-atom/1000 Å³). With increasing time, sodalite tends to surpass the phase transition to more stable phillipsite at 100 °C via an unidentified phase. This implies the metastability of the sodalite formed under the studied conditions.

The presence of aluminosilicate framework in the zeolitized solids was confirmed using IR spectroscopic technique. Every zeolitized solids show similar IR spectrum showing vibrational band at 770 cm⁻¹ corresponding to the vibration of Al–O fragment and at 1000 cm⁻¹, a characteristic bands for tetrahedral SiO₄ and AlO₄. Another bands are observed at 1640 cm⁻¹ corresponding to the deformation mode of vibration of HOH, and also a broad band at 3300–3600 cm⁻¹ due to the existence of OH group.

3.2. Exchangeable sodium and potassium ion contents in zeolitized solids

The uptake of Na⁺ ions, which are exchangeable, in the zeolitized solids was studied by determining the ion contents in the solids after the treatments with sodium hydroxide. The results are summarized in Table 1. The uptake of sodium ions from the reaction mixture by the zeolitized solids is evident although no concrete tendency can be established with reaction temperature and time. The uptake of the ion, however, correlates to the type of zeolite formed. The amount of Na⁺ ion incorporated in the zeolitized solids is in the range between 1.30(2) and 3.14(6) mmol g⁻¹ in the phillipsite case, ascending with rising solution concentration, compared to 0.75 mmol g⁻¹ in the untreated perlite. The uptake of Na⁺ ions by the solids identified as a mixture of phillipsite and faujasite is more pronounced than the pure phillipsite case; 2.85(2)–4.45(3) mmol g⁻¹ suggesting the presence of faujasite affords more Na⁺ ions to take up. The highest Na⁺ ion content is found in the case of sodalite i.e. 5.98(3) mmol g⁻¹, and that containing an unidentified phase, 6.50(2) mmol g⁻¹ implying this unknown product to be a porous material with ion exchange capability.

The leaching of K⁺ ion from the solid after the alkali treatments is also evident (Table 1); 0.14(1)–0.77(1) mmol g⁻¹ compared to 0.92 mmol g⁻¹ in the starting perlite. The faujasite and sodalite with higher contents of Na⁺ ions show more eloquent loss of the ion than the phillipsite, and hence the better the uptake of Na⁺ ions, the better the losing of K⁺ ion.

4. Conclusions

Selective conversion of perlite to commercially valuable zeolitic solids, phillipsite and sodalite is shown to be plausible via the inexpensive direct reaction with sodium hydroxide solution by the manipulation of the synthetic conditions. The formation of faujasite is also achieved, although not selective but found with phillipsite. The concentration of solution, reaction temperature and time seemingly play important part in determining type of the products. The significance of reaction temperature and time is different depending on the concentration of the solution employed. The uptake of Na⁺ ions from the reactions by the zeolitized products was determined and found to be the highest in the products containing sodalite suggesting the possibility in further investigation on cation exchange capability of these zeolites.

Acknowledgements

The author would like to acknowledge the Thailand Research Funding (TRF) for the financial support, and Assoc. Prof. Pornsawat Watanakul for supplying the starting material.

References

- [1] Department of Mineral Resources, Mineral Statistics of Thailand, 1997–2001.
- [2] J.C. Wu, The mineral industry of Thailand, U.S. Geological Survey Minerals Yearbook, 2001, pp. 26.1.
- [3] Department of Minerals Resources, Interesting Data, accessed October 21, 2002, at URL: <http://www.dmr.go.th/Interest/Data/TI2periD.htm>.
- [4] J.W. Noh, J.R. Boles, Clay Clay Miner. 37 (1989) 47.
- [5] S. Khodabandeh, M.E. Davis, Micro. Mater. 9 (1997) 161.
- [6] N. Moreno, X. Querol, C. Ayora, C. Fernandez-Pereira, M. Jansses-Jurkovicova, Environ. Sci. Technol. 35 (2001) 3526.
- [7] H. Chang, W. Shih, Ind. Eng. Chem. Res. 37 (1998) 71.
- [8] V. Berkaut, A. Singer, Appl. Clay Sci. 10 (1996) 369.
- [9] W.P. Ma, P.W. Brown, S. Komarneni, J. Mater. Res. 13 (1998) 3.
- [10] H. Chang, W. Shih, Ind. Eng. Chem. Res. 39 (2000) 4185.
- [11] W. Shih, H. Chang, J. Mater. Lett. 28 (1996) 263.
- [12] A. Srinivasan, M.W. Grutzeck, Environ. Sci. Technol. 3 (1999) 1464.
- [13] G.E. Christidis, I. Paspaliaris, I. Kontopoulos, Appl. Clay Sci. 15 (1999) 305.



Chiang Mai J. Sci. 2004; 31(1) : 27 - 33
www.science.cmu.ac.th/journal-science/josci.html
 Contributed Paper

A Selective Zeolitization of Perlite via Modified Fusion Technique

Apinpus Rujiwattra* and Chadchai Narawisut

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand.

*Author for correspondence, e-mail: apinpus@chiangmai.ac.th

Received : 21 August 2003

Accepted : 20 October 2003

ABSTRACT

The preparation of commercially valuable zeolitic material of faujasite type (FAU) from the reaction of perlite and sodium hydroxide employing modified fusion technique is reported. The starting material was fused with sodium hydroxide at 550 °C for 60 minutes prior to the reaction in aqueous media under autogeneous pressure at low temperature of 70 °C. This always led to the formation of faujasite type zeolite as the only crystalline product under the conditions investigated; perlite:NaOH (by weight) 1:1 – 1:1.2, solid:liquid (by weight) 1:5 – 1:7 and reaction time 7 – 21 days. The amounts of exchangeable Na⁺ ion occluded in the zeolitized perlite suggest the material to be potential as a cation exchanger.

Keywords: minerals, X-ray diffraction, zeolitization, zeolite, faujasite

1. INTRODUCTION

Thailand has considerable mineral resources producing more than 50 different minerals and processed mineral products in 2001. The production of overall industrial minerals has been increasing; 700 metric tons in 1997 to 9,915 metric tons in 2001 in the case of perlite [1]. Most of these minerals are commercially low in price due to the exploitation mostly as raw materials. According to the policy of sustainable exploration and development of mineral resources of Thailand [2], a novel way to increase value-added mineral products needs to be explored.

Perlite is a rhyolitic glass making up of more than 70% by weight of silica and 13% of alumina occurring in various types and forms depending on locations of formation. There are three types of natural perlite found in Thailand; banded, classical and pumicious, all of which mostly found in Lop Buri province of about one million metric tons in total [3]. The conversion of perlite to zeolitic

materials occurring naturally under humid atmosphere and low to medium temperatures (75 – 250 °C) has been reported [4-5] and hence revealed a novel way in enhancing the commercial value of the mineral. Zeolites have been applied successfully in the chemical industry and environmental protection over the last 35 years due to their remarkable physical and chemical properties, which include molecular sieving, adsorbing and cation exchange capability [6-8]. The attempts to prepare zeolites from perlite in laboratories have been developed continually leading to the formation of various types of zeolites, for example, gismondine, heulandite, zeolite-Pc and zeolite-V [5,9]. The utilization of the zeolitized materials though is limited according to the uncontrolled variation in degree of purity and selectivity due to the presence of impurities in the starting materials which are normally retained in the final product.

Here we report the conversion of perlite to one of the most commercially valuable

zeolitic material, faujasite (FAU), employing an inexpensive and simply sodium hydroxide treatment coupled with prior modified fusion of the reaction mixture.

2. MATERIALS AND METHODS

The starting material, perlite, from Lamnarai district, Lop Buri province, Thailand, was employed as – received in a powder form with no prior pre-treatment in the zeolitization experiments. The zeolitizations were carried out by mixing the perlite powder with sodium hydroxide pellets (Thasco, 98 %) in a weight ratio of either 1:1 or 1:1.2. Each solid mixture was then ground well using mortar and pestle, before fusing at 550 °C for 60 minutes. The fused solid was transferred into a Teflon beaker, where the water was added. The amount of added water was varied to be either five or seven times the weight of the fused solid. The reaction mixture was stirred at ambient temperature and pressure for 6 hours, and then transferred to a closed container with 18% filling factor. The reaction was conducted under autogeneous pressure at 70 °C for various durations between 7 to 21 days. The product was then recovered by filtration and washing with distilled water until the pH of the filtrate was lowered than 8, followed by rinsing with acetone before leaving to dry in air. Powder X – ray diffractometer (Siemen D500/D501, CuK α , Ni filter, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) and scanning electron microscope (JEOL JSM – 6335F) were used to characterize the crystalline solid products and to investigate the morphology of the solids, respectively. The existence of zeolite framework was confirmed by Fourier Transform Infrared (FTIR) spectroscopy (Nicolet 510).

The determinations of the exchangeable alkali metal ions, Na⁺ and K⁺, which were found in the starting materials (X-ray fluorescent spectrometer, Horiba MESA-500W), and also used in the zeolitization process in the Na⁺ case, were conducted on the zeolitized solids employing atomic absorption spectroscopy (Shidmadzu AA670). The zeolitized

solids were treated with concentrated hydrochloric acid in the sample weight by solution volume ratio of 1:10 at 80 °C for 4 hour prior to the measurements. This was to confirm the complete exchange of H⁺ ions in the solution with the occluded Na⁺ or K⁺ ions in the zeolitized solids.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The perlite powder obtained from Lamnarai District, Lop Buri province, which is light grey in colour with elemental composition in weight percentage; SiO₂ 71.67, Al₂O₃ 13.45, Fe₂O₃ 1.43, Na₂O 2.33, K₂O 4.31, TiO₂ 0.39, MnO₂ 0.06, H₂O 5.16, is mostly amorphous by powder X – ray diffraction as shown in Figure 1. This is consistent with the electron micrograph (Figure 2) showing no distinguishing shape, but an aggregate of melt. Porous fragments with no discrete shape can be observed on the surface of the melt. This may correspond to the porous solids altered naturally from perlite [4,5], and hence the peaks appearing in the powder X-ray pattern (Figure 1). These peaks, though, could not be identified due to the insufficient number of the data.

The treatment of perlite under the investigated conditions as summarized in Table 1 always led to a formation of faujasite type zeolite (FAU) as the only crystalline product, suggesting the formation of FAU zeolite from perlite can occur under a wide range of conditions. Experiments conducted under the conditions with reaction time and temperature, and perlite to NaOH ratio of less than 7 days, 70 °C and 1:1 by weight respectively, however, led to less crystalline products with unidentified peaks in the powder X – ray diffraction patterns. Figure 3 shows a powder X – ray diffraction pattern of the zeolitized solid identified as FAU exemplifying the other products having the same powder X – ray diffraction patterns, although degree of being amorphous indicated by noise signals in the powder X – ray diffraction patterns may slightly varies. Every peaks appearing in the powder X – ray

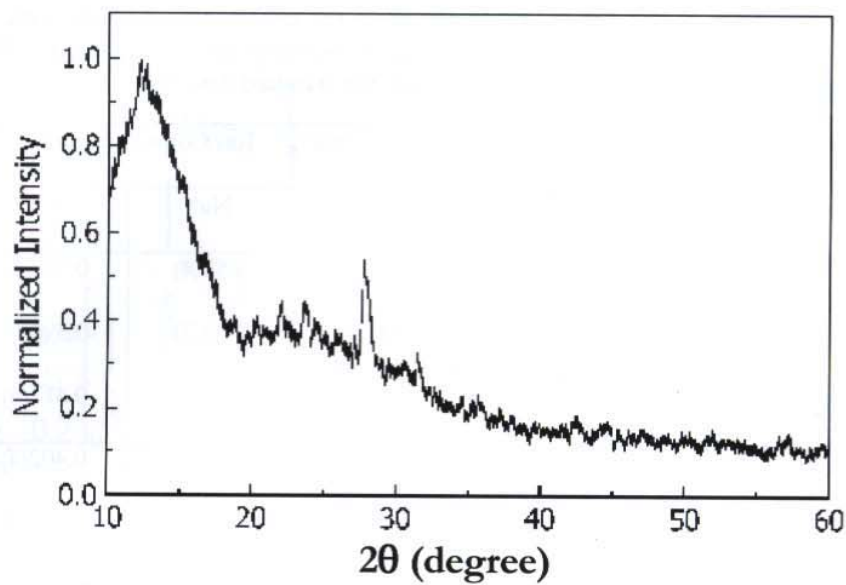


Figure 1. Powder X – ray diffraction pattern of the perlite powder from Lamnarai district, Lop Buri province, Thailand, the starting material for zeolitization experiments, suggesting a very low crystallinity.

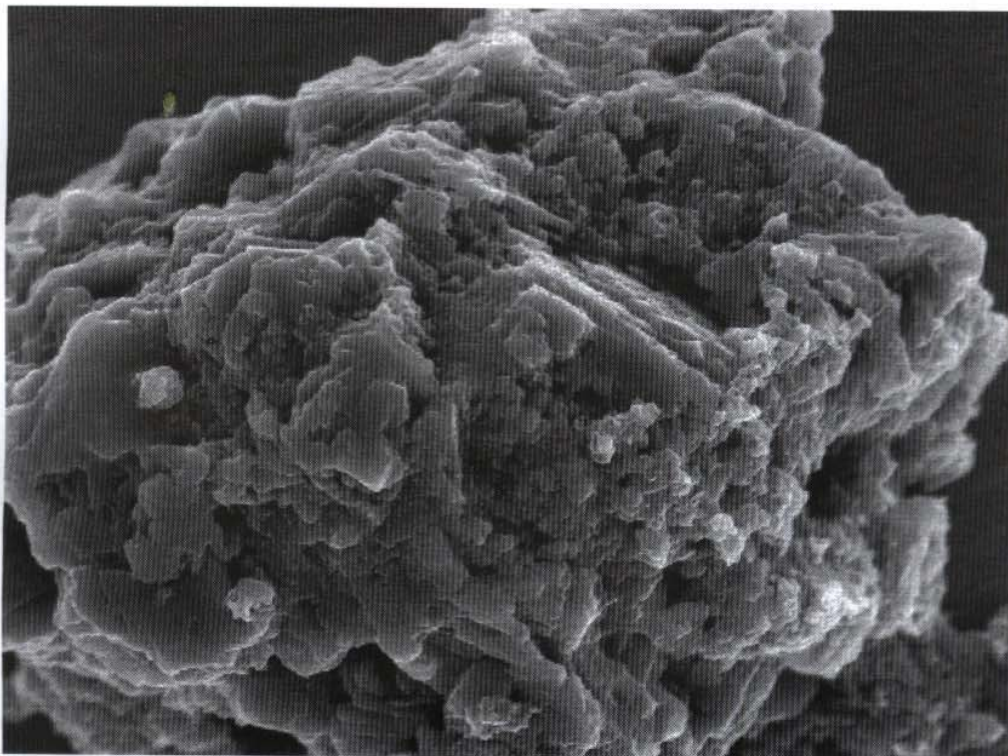


Figure 2. A scanning electron micrograph of Lamnarai perlite shows an aggregate of melt with porous fragments located on the surface.

Table 1. Summary of the conditions employed in the treatments of perlite with sodium hydroxide employing modified fusion technique, and corresponding exchangeable Na^+ and K^+ ion contents. The numbers in the brackets are the standard deviations.

Perlite:NaOH(s) (weight%)	Solid:Liquid (weight%)	Synthetic Time (day)	Ion Content (mmol.g ⁻¹)	
			Na^+	K^+
1:1.2	1:5	7	5.52(4)	0.389(4)
		14	5.38(2)	0.396(5)
		21	4.48(2)	0.417(4)
	1:7	7	4.79(2)	0.402(4)
		14	4.87(4)	0.423(3)
		21	5.14(6)	0.453(6)
1:1	1:5	7	3.94(1)	0.422(5)
		14	4.12(2)	0.449(6)
		21	3.11(3)	0.439(4)
	1:7	7	3.25(2)	0.496(5)
		14	3.56(4)	0.498(5)
		21	3.60(5)	0.495(4)

diffraction pattern as shown in Figure 3 can be indexed based on the cell parameters of hydrated FAU of a about 25 Å [10], indicating the only crystalline phase formed after the treatments to be hydrated FAU. This is consistent with the scanning electron micrographs showing aggregates of well – defined cubical crystals as illustrated in Figure 4.

The presence of aluminosilicate framework in the zeolitized perlite was confirmed using FTIR spectroscopic technique [11], showing vibrational band at 770 cm^{-1} which corresponds to the vibration of Al – O fragment, and at 1000 cm^{-1} which is a characteristic band for tetrahedral SiO_4 and AlO_4 . Other bands are also observed at 1640 cm^{-1} corres-

ponding to the deformation mode of vibration of HOH, and also a broad band at 3300 – 3600 cm^{-1} due to the existence of OH group.

FAU is a zeolitic material built up of sodalite cages stacking up in a tetrahedral array and forming a diamond lattice by linking adjacent rings of 6 tetrahedra via sharing 6 oxygen atoms. The volumes enclosed by the tetrahedral array of sodalite cages are supercages, which also stacked in a tetrahedral array and connected by rings of 12 tetrahedra. The faujasite structure hence contains two independent 3D networks of cavities i.e. one of sodalite cages and another of supercages, both of which are interconnected by rings of 6 tetrahedra [12]. Due to the presence of these

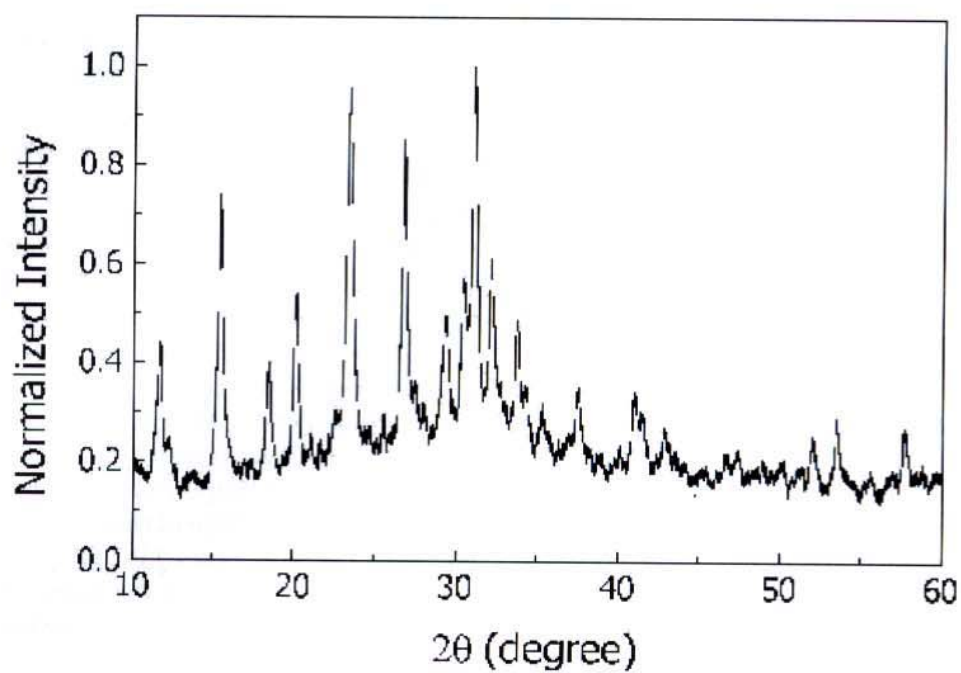


Figure 3. Powder X – ray diffraction pattern of zeolitized perlite identified as hydrated FAU zeolite.

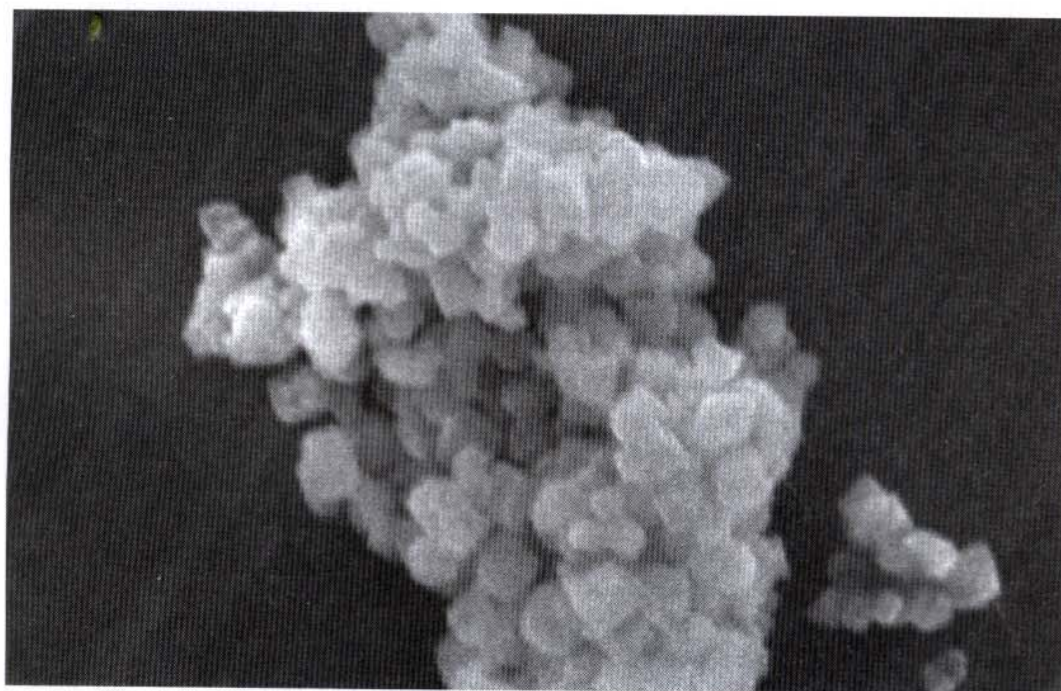


Figure 4. Scanning electron micrograph of zeolitized perlite showing an aggregate of well – identified shape crystals.

pore systems, FAU zeolite has been widely investigated and applied as a cation exchanger. The major exchangeable ion, i.e. Na^+ ion, contents in the zeolitized solid yielded under various investigated conditions were determined as preliminary assessment for cation exchange capacity. The results along with the amount of K^+ ions are summarized in Table 1. The Na^+ ion contents in the prepared FAU zeolite are varied between 3.94 (1) and 5.82 (4) mmol.g^{-1} , which agrees well with the reported cation exchange capability of similar zeolitic material prepared from low – grade natural zeolite in Korea, 4.1 mmol.g^{-1} [13]. This study also indicates the uptake of Na^+ ion from the reaction mixture and the loss of K^+ ion, compared to 0.75 and 0.92 mmol.g^{-1} for Na^+ and K^+ found in the starting perlite respectively. It can be noticed that more exchangeable Na^+ ion was found in the zeolitized solids when the higher weight ratio of perlite: NaOH , 1:1.2, was used, and the ion contents, both Na^+ and K^+ ion cases, generally increased slightly with increasing reaction time. These suggest more ions may be able to incorporate into the final zeolitic products if the amount of the alkali reagent is increased, or the reaction time is prolonged. The retaining of the FAU framework of the acid treated zeolitized samples were confirmed by X-ray diffraction showing identical diffraction patterns as those before the acid treatments.

4. CONCLUSIONS

Selective zeolitization of Lamnara perlite is shown to be plausible via the inexpensive and simple treatment of perlite with sodium hydroxide pellets with prior fusion, and FAU zeolite results as the only crystalline solid product. The formation of FAU zeolite from perlite employing this modified fusion technique can occur in a wide range of treatment conditions. The exchangeable Na^+ ion content in FAU perlite was preliminary determined and shown to be potential for further investigation as a cation exchanger.

ACKNOWLEDGEMENTS

The authors would like to acknowledge the Thailand Research Funding (TRF) for the financial support, and Assoc. Prof. Pornsawat Watanakul for supplying the starting material.

REFERENCES

- [1] Department of Mineral Resources, *Mineral Statistics of Thailand*, 1997 – 2001.
- [2] Wu J.C., *The Mineral Industry of Thailand*, U.S. Geological Survey Minerals Yearbook, 2001 : 26.1.
- [3] Department of Minerals Resources, *Interesting Data*, accessed October 21, 2002, at URL <http://www.dmr.go.th/Interest/Data/TI2periD.htm>
- [4] Noh J.W. and Boles J.R., Diagenetic alteration of perlite in the Guryongpo area, Republic of Korea, *Clay Clay Miner.*, 1989; **37** : 47.
- [5] Khodabandeh S. and Davis M.E., Alteration of perlite to calcium zeolites, *Micro. Mater.*, 1997 ; **9** : 161.
- [6] Moreno N., Querol X., Ayora C., Fernandez-Pereira C. and Jansses-Jurkovicova M., Utilization of zeolites synthesized from coal fly ash for the purification of acid mine waters, *Environ. Sci. Technol.*, 2001 ; **35** : 3526.
- [7] Chang H-L. and Shih W-H., Synthesis of Zeolites A and X from fly ash and their ion – exchange behaviour with cobalt ions, *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2000 ; **39** : 4185.
- [8] Shih W-H. and Chang H-L., Conversion of fly ash into zeolites for ion – exchange applications, *Mater. Lett.*, 1996 ; **28** : 263.
- [9] Christidis G.E., Paspaliaris I. and Kontopoulos I., Zeolitization of perlite fines: mineralogical characteristics of the end products and mobilization of chemical elements, *Appl. Clay Sci.*, 1999 ; **15** : 305.
- [10] Olson D. H., A reinvestigation of the crystal structure of the zeolite hydrated Na – X, *J. Phys. Chem.*, 1970 ; **74** : 2758.
- [11] Szostak R., *Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification*, 2nd Edn., London: Blackie Academic & Professional, 1998.

- [12] Marinsky J.A., *Ion Exchange*, 2nd Edn., New York: Marcel Dekker, Inc., 1969.
- [13] Kang S. J., Egashira K. and Yoshida A., Transformation of a low – grade Korean natural zeolite to a high cation exchanger by hydrothermal reaction with or without fusion with sodium hydroxide, *Appl. Clay Sci.*, 1998 ; **13** : 117.

Selective Synthesis of Zeolitic Phillipsite and Hibschite Hydrogarnet from Lignite Ash Employing Calcium Hydroxide Under Mild Conditions

Apinpus Rujiwatra*, Malinee Phueadpho, Kate Grudpan

Department of Chemistry, Faculty of Science, Chiang Mai University, Chiang Mai 50200, Thailand

*Corresponding Author. Tel.: +66 53 943341; fax: +66 53 982277.

E – mail address: apinpus@chiangmai.ac.th

Abstract

A selective synthesis of economically valuable zeolitic material, phillipsite, employing calcium hydroxide under mild chemical conditions is reported. This is to provide a potential method in reducing the amount of the waste from lignite power plant and the addition of economical value to the material. The fly ash was first activated by calcination at high temperature, and then fused with calcium hydroxide. The water was then added to the solid mixture before curing under saturated water vapor at low temperature. The treatment of as – received fly ash with either calcium hydroxide or a mixture of calcium and sodium hydroxide following as – described preparative procedure of phillipsite, but without prior calcination was also conducted, and led to the formation of Hibschite hydrogarnet, which was also evidentially selective. The following parameters i.e. type and amount of alkali reagent, the amount of added water, fusion temperature and reaction time were investigated. Powder X – ray diffraction was used to identify the type of crystalline solid products, and scanning electron microscope was employed to follow the alteration of solid morphologies. X – ray fluorescence (XRF) and atomic absorption spectroscopy (AAS) were used to trace the chemical composition of the solids and the calcium(II) ion content respectively.

Keywords: fly ash; zeolite; phillipsite; hydrogarnet; hibschite; adsorption behavior

1. Introduction

Global energy consumption has been continually increasing due to the rising of the population and industrial growth. Thailand as an agricultural country has also the same tendency as other developing countries transforming into agro-industrial base economics. Although various natural resources can be employed as fuel in generating electricity, coal still plays an important role in most part of the world including Thailand, of which lignite is the main resources. The exploration for lignite in Thailand commenced in 1917 and succeeded in 1953 when lignite resources has been found in Amphur Mae Moh, Lampang Province in the Northern part of

Thailand. Currently Mae Moh power plant is operated with 13 units in operations to generate 2,625 MW annually.[1,2] Lignite combustion causes about 25% ashes, which can be classified in to two types: 80wt% fly ash and 20wt% bottom ash. Within 10,700 ton of fly ash by-product produced daily, about 3,500 ton is exploited by selling to concrete and cement industry. Slight amount of fly ash is also spent in the agricultural research.[3] It could be seen that more than half of the fly ash produced daily is still remained and thus necessary to be discharged into fly ash ponds or landfills. This remainder can be accumulated and may lead to environmental problem in the future due to the enrichment in potentially toxic trace elements, increased demand for the storing land and also the cost of storage. Given the potential industrial value of elements present in the fly ash, high silica and alumina content, other applications such as using as raw material for zeolitization, should be investigated to enhance the value of the material and to recycle the high fly ash output, which is an advantage in reducing the environmental risk from the ash itself.

Zeolites, the open – framework hydrated aluminosilicate with general formula $M_{2n}O.Al_2O_3.xSiO_2.yH_2O$, occur both naturally and synthetically and are widely know for their industrial and agricultural importance. The synthetic zeolites are of high purity and hence economic value, though high cost of production may obscures their widespread uses. Naturally occurring zeolites, on the other hand, exist in poor quality but cheap in price so as to apply in those applications requiring low grade materials. Potential applications of the zeolites converted from fly ash have been formerly reported e.g. in waste water treatment [4], ion exchanger and heavy metal and SO_2 sorption. [5-10]

Hydrogarnets are crystalline phases of calcium aluminumsilicates, $Ca_3Al_2[SiO_4]_{3-x}[OH]_{4x}$, in which silica units are partially or completely substituted by water existing as $[(OH_4)]^{4-}$. In nature, hydrogarnet crystallizes in an environment rich in SiO_2 , Al_2O_3 and water. There are three groups of hydrogarnets worldwide; (1) typical hydrogarnets with isotropic euhedral cubic crystal grains e.g. hibsichte from Czechoslovakia, Bulgaria and hydrougrandite from China, (2) massive garnets as found in New Zealand, West Australia and (3) vesuvianite mistaken for hydrogrossular such as those from Japan. Here in Thailand, there is no record of these types of minerals. The applications of hydrogarnet materials are also mainly in cement and construction industry. [11] Recently there was also a report of actual application as environmental friendly ceramic tiles, which help stabilizing temperature and humidity in the building [12,13], though the concern of unfavorable influence of its presence on the durability of concrete was also reported. [14]

It should be noted that the preparations of various zeolitic materials e.g. Na – X, Na – Y, hydroxyl sodalite and even phillipsite [15-18], from fly ash have been reported consistently during the last decades. It is however apparent to the authors that these experiments were conducted mostly with sodium hydroxide as the major alkali reagent. The other alkali reagents have been scarcely reported especially calcium hydroxide due to the significantly low solubility product constant in aqueous solution. The type of the final zeolitic products though depends considerably on the sources of the starting materials and also the alkali reagent used in the reactions and hence only a certain group of zeolites could be produced. Moreover those reported hitherto

employing rather harsh conditions with poor product selectivity corresponding to the high impurities in the starting materials.

Here the preparations of zeolitic materials of phillipsite type employing calcium hydroxide as both the only and the principal alkali reagent via mild synthetic conditions are reported, along with a formation of rare hydrogarnet, hibschite, which is also the most hydrated hydrogarnet. The solids were characterized by powder X – ray diffraction whereas scanning electron microscope was employed to investigate the morphology. X – ray fluorescence (XRF) and atomic absorption spectroscopy (AAS) were used to determine the chemical compositions. The exchangeable cation contents of the typical zeolitized fly ash were also evaluated so as to assess further investigation for the environmental and agricultural applications e.g. waste treatment and controlled-released fertilizer respectively.

2. Experimental

The starting material, fly ash, was provided by the Electricity Generating Authorities Thailand (EGAT) collected from the hopper of electrostatic precipitators at Mae Moh power station in Lampang Province, Northern Thailand. The fly ash was first calcined at 880 °C in an open container, and then mixed and ground well with either calcium hydroxide pellets (BDH, 95%) in 1 : 1.2 by weight, or a mixture of calcium and sodium hydroxide in 1 : 0.60 : 0.60 by weight. The mixture was fused at various temperatures between 550°C to 750 °C, and cooled down to room temperature before stirring for 6 hours with water added three – to ten – times the weight of solid. The reactions of the prepared mixtures were conducted in a closed container at 70°C for varied durations from 7 to 21 days. The solid products were recovered by filtration and washing with water followed by rinsing with acetone before drying at room temperature. Powder X – ray diffraction (Siemen D500/D501, CuK α , Ni filter, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) and scanning electron microscopy (JOEL JSM – 6335) were used to characterize the crystalline solid products and to investigate the morphology of the solids, respectively. Similar synthetic procedure was also conducted on as – received fly ash without the calcination prior to the synthesis.

Elemental compositions of the activated fly ash and selected solid products were determined by energy dispersive X – ray fluorescence (XRF, Horiba MESA-500W) spectroscopy, compared to that of the pristine fly ash. The exchangeable cation contents of calcium(II) ion was determined on the prepared phillipsite identified by XRD using atomic absorption spectroscopy (Shimadzu AA – 680) with prior treatment with concentrated hydrochloric acid.

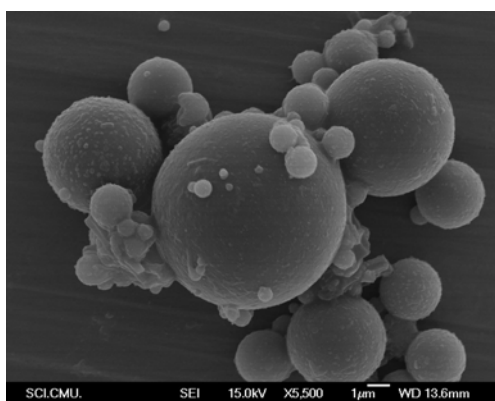
3. Results and discussion

The fly ash obtained from Mae Moh power plant is made up of spherical particles (Figure 1(a)), which are light brown in color. Some of these particles are opaque while some are hollow. The powder X-ray diffraction pattern (Figure 2(a)) suggests low crystallinity and possibly a multiphasic solid composing of quartz, hydrated calcium sulfate and aluminosilicates. The elemental compositions determined by X-ray fluorescence

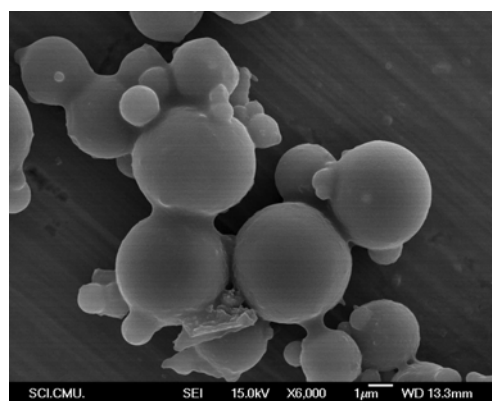
revealed high silica and alumina contents with $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ of ca. 2:1. Table 1 summarizes the results of elemental analysis conducted on X-ray fluorescence spectrophotometer.

Table 1. Elemental compositions of fly ash and the activated ash compared to those of selected solids identified as phillipsite and hibschite.

	Chemical Composition (wt%)										
	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	CaO	TiO_2	MgO	Na_2O	K_2O	P_2O_5	SO_3	LOI
fly ash	40.88	20.49	11.66	12.89	0.59	1.28	0.99	4.00	0.16	2.00	4.26
activated fly ash	41.92	21.25	11.72	13.07	0.62	1.15	1.01	4.32	0.17	2.65	1.68
phillipsite	17.37	7.22	3.50	43.88	0.25	0.67	1.69	0.77	0.13	1.50	22.16
Hibschite	16.05	6.54	2.93	47.52	0.22	0.42	1.63	0.50	0.13	1.15	21.69

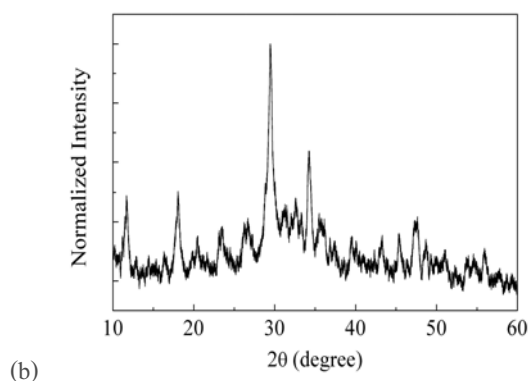
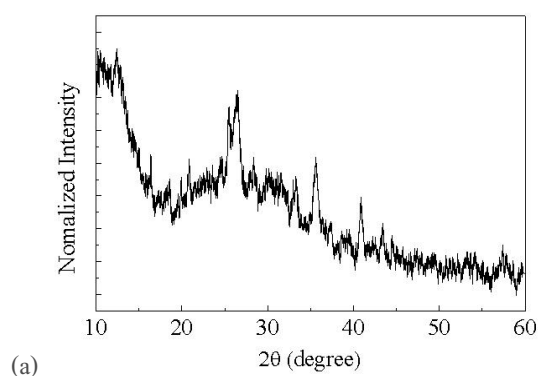


(a)



(b)

Figure 1. Scanning electron micrograph of (a) pristine fly ash composing of spherical particles compared to that of (b) activated fly ash showing slight melting on the surface after the fusion at 880 °C.



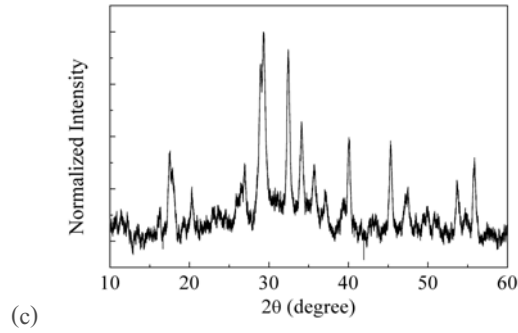


Figure 2. Powder X – ray diffraction pattern of (a) mostly amorphous fly ash compared to the patterns of (b) phillipsite and (c) hibschite altered from the fly ash starting material.

The activation of the ash at 880 °C caused negligible difference in the powder pattern, but lower crystallinity is apparent. This is consistent with the corresponding elemental analysis showing similar $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ of ca. 2:1 although with significant lower loss on ignition (LOI), which is due to the lower water content after the calcination. The scanning electron micrographs consistently revealed small degrees of melting on the surface of the particles after the activation as shown in Figure 1(b).

The treatments of Mae Moh fly ash under the specified conditions led to the production of phillipsite, hibschite, an unidentified phase or a mixture of these phases depending on type and amount of alkali reagents used in the reactions, the amounts of added water, fusion temperatures and reaction times. The final solid products obtained from various synthetic conditions characterized by powder X-ray diffraction are summarized as a function of three parameters, the amounts of added water, fusion temperatures and reaction times, in Figure 3 and Figure 4 and will be discussed in details later.

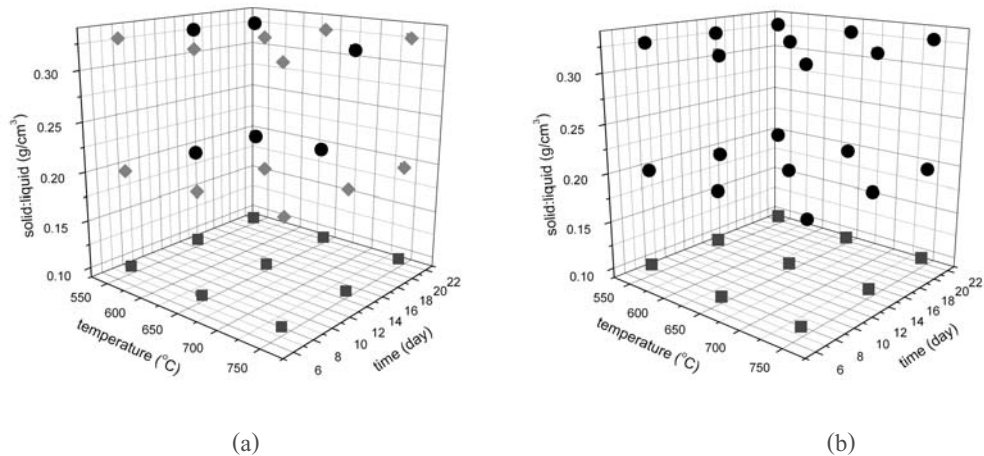


Figure 3. The Relative diagrams showing the influences of solid-to-liquid ratio, fusion temperature and reaction time on types of the solid products obtained from the reactions of as-received fly ash with (a) calcium hydroxide and (b) a mixture of calcium and sodium hydroxides at 70 °C; ● represents hibschite, ◆ is a mixture of hibschite and unidentified phases, and ■ is an unidentified phase.

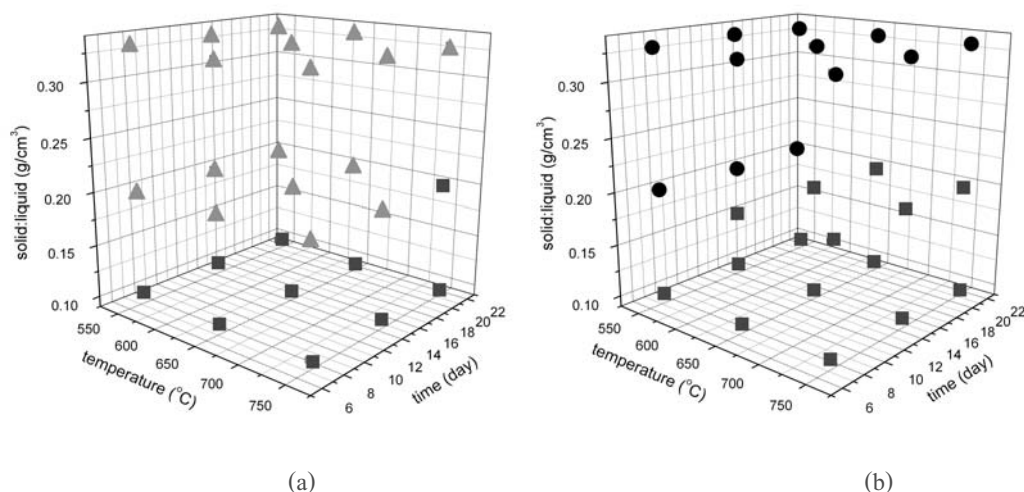


Figure 4. Relative diagram showing the influences of solid-to-liquid ratio, fusion temperature and reaction time on types of the solid products obtained from the reactions of the activated fly ash with (a) calcium hydroxide and (b) a mixture of calcium and sodium hydroxides at 70 °C; ● represents hibschite, Δ is phillipsite, and ■ is an unidentified phase.

It can be noticed that the zeolitic phillipsite and hibschite, each of which showed similar powder X-ray diffraction patterns, can be selectively synthesized under certain conditions. Figure 2(b) illustrates the powder X-ray diffraction pattern of the the product identified as phillipsite compared to that of the pristine ash in Figure 2(a) showing significantly higher crystallinity of the product. Every peak in Figure 2(b) can be fitted with the standard powder pattern of phillipsite although noisy background is observed. This implies the presence of glassy melt in the product coexisting with the crystalline phillipsite. This corresponds well with the electron micrograph shown in Figure 5(a) showing crystal flacks cemented by glassy melt with no spherical particles of the starting material. Comparing the elemental analysis results of the final product identified as phillipsite (Table 1) with the theoretical formula, $\text{CaK}_{0.6}\text{Na}_{0.4}\text{Si}_{5.2}\text{Al}_{2.8}\text{O}_{16} \cdot x\text{H}_2\text{O}$, the coexistence of phillipsite and the other non-crystalline phase in the treated sample is confirmed. Elemental composition of the prepared phillipsite yielded from the reaction of the activated fly ash with calcium hydroxide also revealed the increase of calcium ion content, ca. 44 wt% CaO compared to ca. 13 wt% CaO of the activated fly ash, suggesting the uptake and cooperation of calcium ion from reaction solutions into the final zeolitized products.

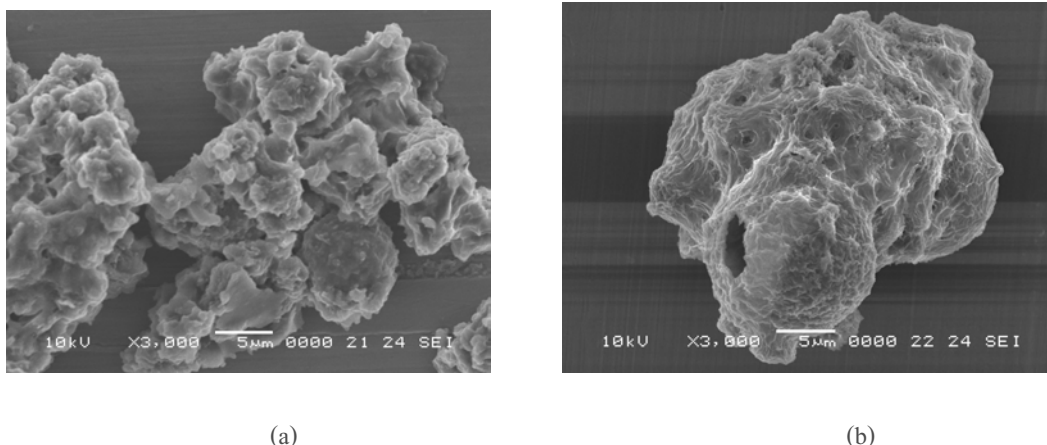


Figure 5. Comparison of scanning electron micrographs of (a) phillipsite and (b) hibsichte dominated treated fly ash.

Figure 2(c) exemplifies the powder X-ray diffraction pattern of the prepared hibsichte. Every peak in the powder pattern shown can be indexed with the standard powder pattern of hibsichte, which was hence confirmed to be the only crystalline phase in the products. The hibsichte is calcium rich. This is consistent with the analyzed elemental composition as shown in Table 1, although the deviation from the weight percentages calculated from the general formula of hibsichte, $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_{3-x}(\text{OH})_{4x}$ [11], is apparent. This also suggests the concurrent presence of the other amorphous phase. Electron micrographs taken on the prepared hibsichte (Figure 5(b)) reveals glutinous melt with porous surface with no spherical particles of the starting materials, and hence complete collapse of the spherical particles.

The influences of the investigated parameters on the final products are closely correlated and diagrammatically shown in Figure 3 and Figure 4. It is apparent from these diagrams that the lower the water content, the higher the probability to yield selective product. The high water content in the reaction mixtures with solid-to-liquid ratio of $1\text{g} : 10\text{cm}^3$ always led to the formation of unidentified phase, whereas the lower water content resulted in the selective formation of either phillipsite or hibsichte depending on the other parameters. Hence the influences of other factors revealed only when the amount of water in the reaction mixtures was kept low.

The reactions of the as-received fly ash with calcium hydroxide tended to give hibsichte as a mixture with other unidentified crystalline phase (Figure 3(a)) although the selective formation of hibsichte can be observed at certain conditions especially those when the fusion temperatures of 550 and 650 °C were employed and the reactions were conducted for at least 14 days and 21 days respectively. The lower fusion temperatures and shorter reaction times were on the other hand required for the formation of hibsichte as an exclusive crystalline product when a mixture of calcium and sodium hydroxide was employed (Figure 3(b)) implying the favor of sodium hydroxide toward the formation of hibsichte. This can be due to the better solubility and stronger alkalinity of sodium hydroxide which prospering the presence of the hydroxyl group in the structure of hibsichte. The influences of fusion temperatures and reaction times were negligible to the type of the final solid

products when the fly ash was used as-received without prior calcination, especially those with the addition of sodium hydroxide.

The activation of fly ash by calcining at 880 °C in prior to the reactions led to the selective formation of the zeolitic material, phillipsite, notably when 1g : 3 cm³ solid-to-liquid ratio was employed, which otherwise resulted in the formation of either hibsichte or a mixture of hibsichte and unidentified phase. (Figure 4(a)) In a similar manner to the hibsichte case, the fusion temperatures and reaction times showed no significant influence on the type of the final solid products when the amount of water in the reaction mixtures was kept to the minimal of 1g : 3 cm³, and calcium hydroxide was used as the only alkali reagent because the favor of sodium hydroxide toward the formation of hibsichte over phillipsite is still evidenced (Figure 4(b)). The addition of sodium hydroxide to the reaction mixtures prohibited the formation of phillipsite, and on the other hand prompted the formation of hibsichte, which was also evidentially selective. The influence of sodium hydroxide on the type of the products is more prominent than the activation of the starting material by calcination at high temperature. The calcination of the starting material though was evidenced to be the only parameter providing phillipsite as the exclusive crystalline product.

Regarding phillipsite as a zeolitic material, which is well known as a good cation exchanger, the amount of exchangeable calcium ion, the richest cation in the prepared phillipsite, was determined. High exchangeable calcium ion content of 6.9(9) mmol.g⁻¹, which is equivalent to 39 wt% CaO, or 89wt% of 44wt% determined by XRF, suggest potential application as a cation exchanger.

In conclusion, the selective preparation of either phillipsite or hibsichte from Mae Moh lignite ash is shown to be plausible via the manipulation of the prior calcination and the presence of sodium hydroxide respectively. The activated fly ash is likely to give phillipsite as the only crystalline product when the added amount of water is kept to the minimum and calcium hydroxide is employed as the only alkali reagent. The as – received fly ash under suitable synthetic conditions especially those with the presence of sodium hydroxide can provide hibsichte as an exclusive product. Other factors apparently influencing the type of the final products under the investigation are the amount of water media. Too much water in the reaction mixture can lead to other crystalline phases, which cannot be identified due to the lacking of number of diffraction peaks. The successful preparation of either phillipsite or hibsichte as a single phase from Mae Moh fly ash can lead to an alternative way to enhance economical value of the ash, which is otherwise applied only in cement additives. The possibility in environmental and agricultural applications of the prepared phillipsite as ion exchanger and controlled-released fertilizer is now under investigation.

Acknowledgements

New researcher grant by the Thailand Research Fund is acknowledged by AR. The Energy Generating Authority of Thailand is also thanked for providing the starting material and basic instruments. The authors' gratitude is also present for Ms. Waraporn Kunawanakit and Mr. Surachate Jungkasemchokchai for useful discussion.

References

1. Public Relation Document, Public Relation Division, Electricity Generating Authorities of Thailand, Thailand, September 1996.
2. Public Relation Document, Public Relation Division, Electricity Generating Authorities of Thailand, Thailand, August 1997.
3. Public Relation Document, Public Relation Division, Mae Moh Power Plant, January 2001.
4. N. Moreno, X. Querol, C. Ayora, C. Fernandez-Pereira, M. Jansses-Jurkovicova, *Environ. Sci. Technol.* 35 (2001) 3526.
5. H. Chang, W. Shih, *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 71.
6. V. Berkgaut, A. Singer, *Applied Clay Science* 10 (1996) 369.
7. W. P. Ma, P. W. Brown, S. Komarneni, *J. Mater. Res.* 13 (1998) 3.
8. H. Chang, W. Shih, *Ind. Eng. Chem. Res.* 39 (2000) 4185.
9. W. Shih, H. Chang, *Mater. Lett.* 28 (1996) 263.
10. A. Srinivasan, M. W. Grutzeck, *Environ. Sci. Technol.* 3 (1999) 1464.
11. J. F. MacDowell, T. Huang, Evaluation of Stratlingite – Hydrogarnet Glass Cement as a Quick – Setting Patching Material, Strategic Highway Research Report SHRP – ID/UFP – 92 – 607, National Research Council, Washington, DC, 1992.
12. E. H. Ishida, *J. of the Mining and Process.*, 114 (1998) 491.
13. E. H. Ishida, *Ceramics* 33 (1998) 98.
14. J. H. P. van Aardt, S. Visser, *Cement and Concrete Research* 7 (1977) 39.
15. X. Querol, N. Moreno, J. C. Umana, A. Alastuey, E. Hernànez, *Geol. Geo.*, 50 (2002) 413.
16. X. Querol, F. Plana, A. Alastuey, J.L.F. Turiel, A.L. Soler, *Fuel* 74 (1995) 1226.
17. X. Querol, F. Plana, A. Alastuey, A.L. Soler, *Fuel* 76 (1997) 793.
18. X. Querol, J.C. Umana, F. Plana, A. Alastuey, A. L. Soler, A. Medinaceli, A. Valero, M.J. Domingo, E.G. Rojo, *Fuel*, 80 (2001) 857.