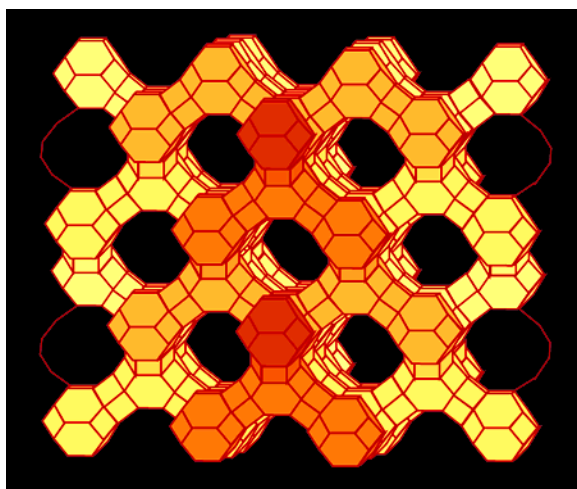


อังสตรอม และมีค่าการแลกเปลี่ยนไอออนบวกได้สูงสุดเท่ากับ 6.34 มิลลิอิกวาเลนท์ต่อกรัม (meqg^{-1})[4]

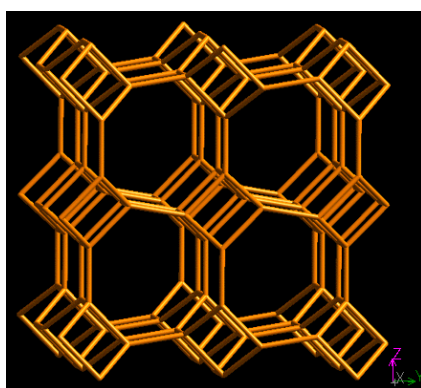


ภาพ 3.38 โครงสร้างของฟูลไซด์ที่เกิดจากหน่วยคิวโบออกตะฮีดรอล (cuboctahedral unit) มาต่อกันผ่านหน่วย D6R[5]

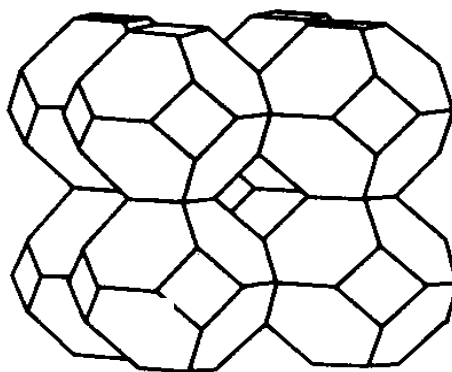
นอกจากนี้แล้ว Na-X hydrate ยังเป็นซีโอไลต์ที่เกิดได้จากทั้งปฏิกิริยาของเถ้าลอยและเพอร์ไลต์ซึ่งมีอัตราส่วนของ Si/Al แตกต่างกันคือมีค่าประมาณ 1.32 และ 4.52 เท่าตามลำดับ เมื่อเปรียบเทียบกับอัตราส่วน Si/Al ของ Na-X hydrate ที่มีค่าเท่ากับ 1.18 จะเห็นได้ว่าภายใต้สภาวะปฏิกิริยาที่ทำให้ปฏิกิริยาที่คล้ายๆกันนั้น 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 มิลลิอิกวาเลนท์ต่อกรัม 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) แสดงให้เห็นว่าการเผากระตุ้นถ้ำล่อยก่อนนำมาทำปฏิกิริยาจะทำให้ส่วนของซิลิกอนทำปฏิกิริยาได้มากขึ้นทำให้อัตราส่วนของ Si/Al มีค่ามากขึ้นเทียบกับ 1.32 ของถ้ำล่อยที่เป็นวัสดุตั้งต้น 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 ซึ่งแสดงโครงข่ายอูมิโนซิลิเกตของโซดาไลต์ที่ประกอบไปด้วยกรงโซดาไลต์มาต่อกันตามแนวแกนของหน่วยเซลล์ 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

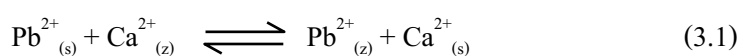
ตาราง 3.10 ของแข็งผลิตภัณฑ์ฟิลิปโซต์ที่นำมาทดสอบความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนบวก พร้อมสภาวะการเตรียมตัวอย่างโดยกระบวนการหลอมรวมแบบประยุกต์

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

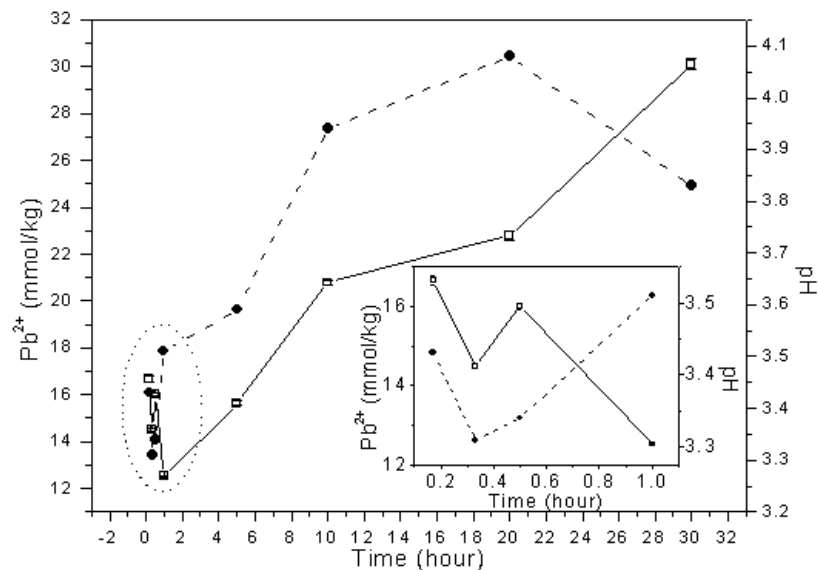
ตัวอย่างฟิลิปโซต์ทั้ง 6 ชนิดได้ถูกนำมาทดลองทำการแลกเปลี่ยนไอออนบวกกับ Pb²⁺_(aq) ในตัวทำละลายกรดไนตริกเจือจาง ที่เตรียมจากสารละลายมาตรฐานตะกั่วสำหรับการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค AAS โดยกำหนดให้ความเข้มข้นของสารละลาย Pb²⁺_(aq) เริ่มต้นมีค่าคงที่ที่ 50 ppm ที่ระยะเวลาการแลกเปลี่ยนแตกต่างกันไปตั้งแต่ 0.17 ถึง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

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

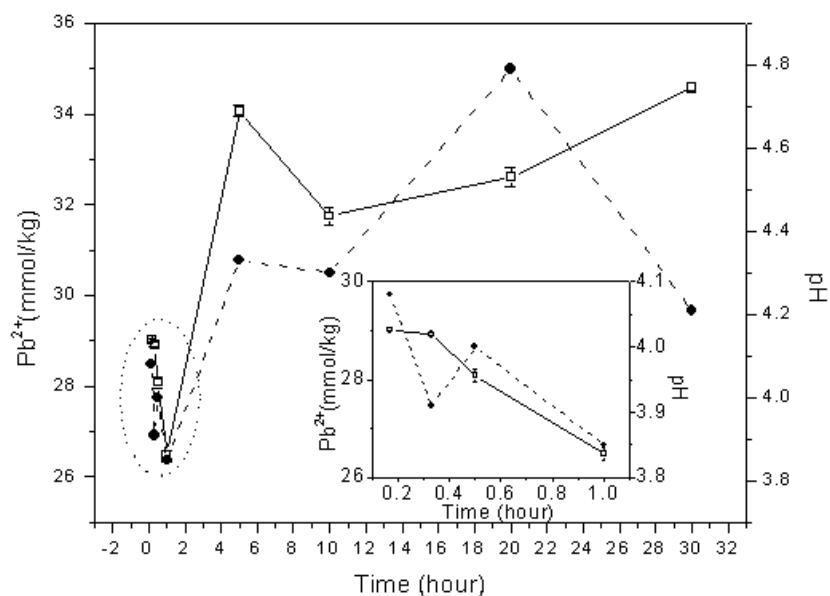


เมื่อ s แทนตัวกลางที่เป็นสารละลายและ z แทนตัวกลางที่เป็นซีโอไลต์ โดยที่การแลกเปลี่ยนที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็นแบบ 1:1 เนื่องจากประจุที่เท่ากันคือ +2 ของทั้ง Pb²⁺_(aq) และ Ca²⁺_(aq) ผลการแลกเปลี่ยนไอออนที่เกิดขึ้น ณ เวลาต่างๆแสดงในรูปกราฟความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณ Pb²⁺_(aq) ที่เกิดการแลกเปลี่ยนในหน่วยมิลลิโมลของไอออนของตะกั่วต่อน้ำหนักของตัวอย่างฟิลิปโซต์ที่ใช้เป็นกิ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

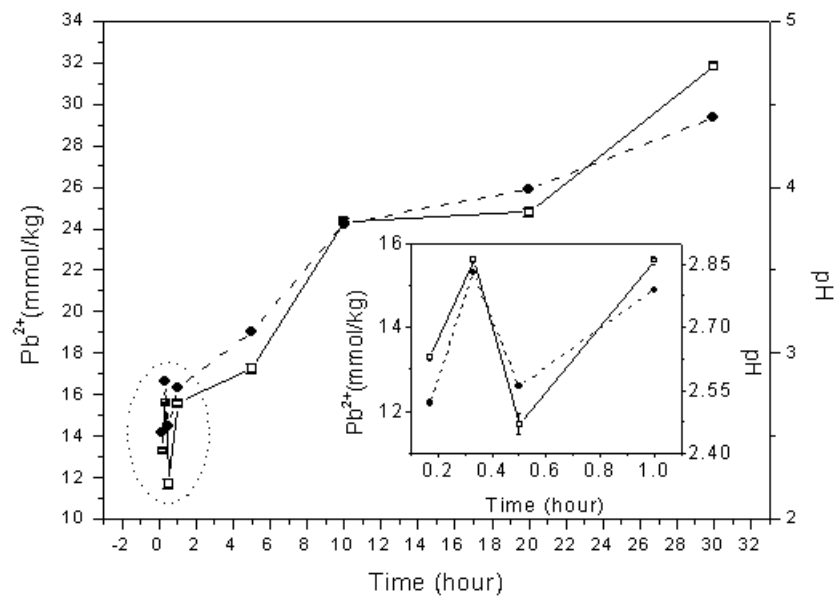
เพิ่มขึ้นตลอดเวลา ตามระยะเวลาที่ใช้ในการแลกเปลี่ยน ซึ่งจะเห็นได้ว่าแนวโน้มดังกล่าวยังไม่เข้าสู่สมดุลเลย



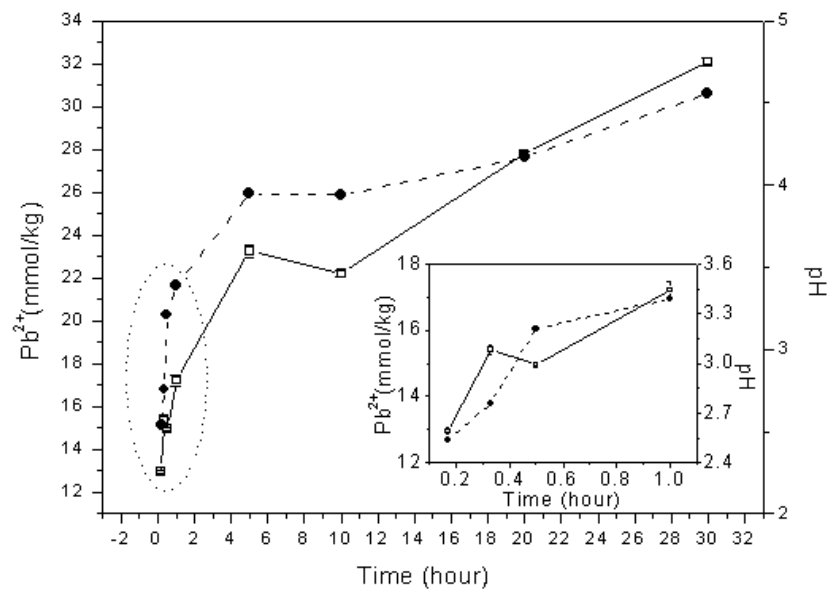
ภาพ 3.41 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของตะกั่วและค่า pH กับเวลาในการแลกเปลี่ยนของสารผลิตภัณฑ์ M 14/9 เมื่อ —□— แทนปริมาณของ ตะกั่วที่เกิดการแลกเปลี่ยนและ --●-- แทนค่า pH ของระบบ ภาพเล็กแสดงภาพขยายของ ส่วนที่วงกลมด้วยเส้นประ



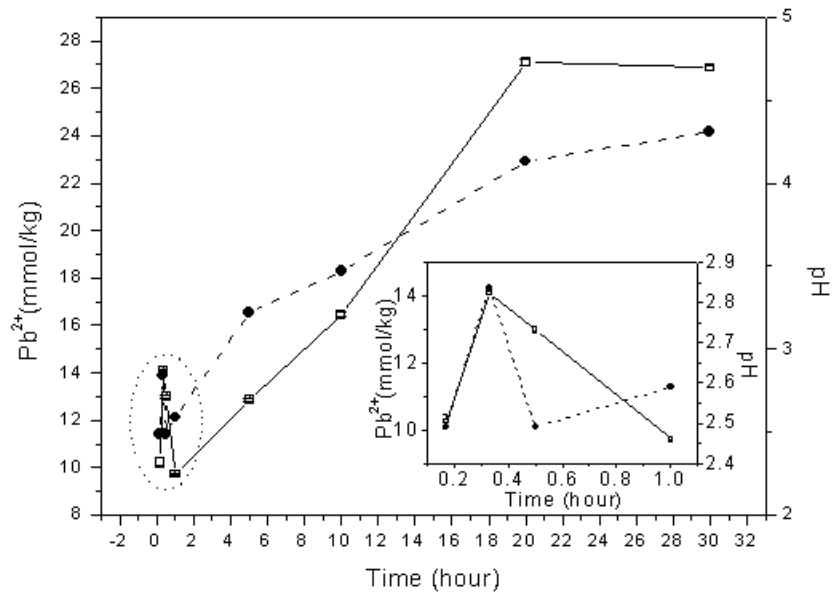
ภาพ 3.42 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของตะกั่วและค่า pH กับเวลาในการแลกเปลี่ยนของสารผลิตภัณฑ์ M 21/9 เมื่อ —□— แทนปริมาณของ ตะกั่วที่เกิดการแลกเปลี่ยนและ --●-- แทนค่า pH ของระบบ ภาพเล็กแสดงภาพขยายของ ส่วนที่วงกลมด้วยเส้นประ



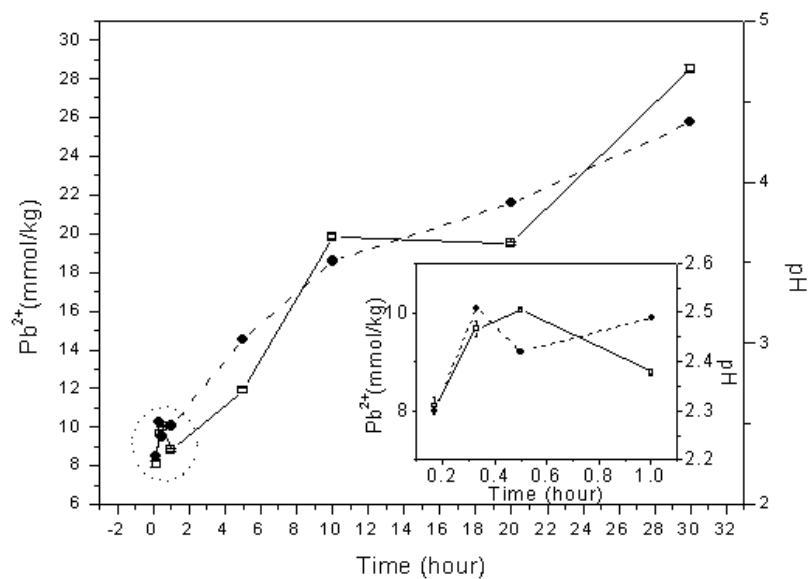
ภาพ 3.43 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของตะกั่วและค่า pH กับเวลาในการแลกเปลี่ยนของสารผลิตภัณฑ์ M 14/12 เมื่อ —□— แทนปริมาณของ ตะกั่วที่เกิดการแลกเปลี่ยนและ ---●--- แทนค่า pH ของระบบ ภาพเล็กแสดงภาพขยายของ ส่วนที่วงกลมด้วยเส้นประ



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

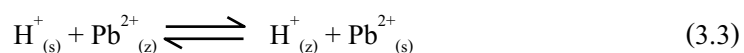
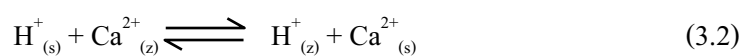


ภาพ 3.45 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของตะกั่วและค่า pH กับเวลาในการแลกเปลี่ยนของสารผลิตภัณฑ์ M 14/16 เมื่อ —□— แทนปริมาณของ ตะกั่วที่เกิดการแลกเปลี่ยนและ --●-- แทนค่า pH ของระบบ ภาพเล็กแสดงภาพขยายของ ส่วนที่วงกลมด้วยเส้นประ

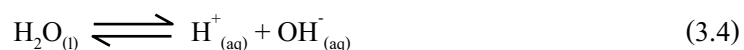


ภาพ 3.46 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของตะกั่วและค่า pH กับเวลาในการแลกเปลี่ยนของสารผลิตภัณฑ์ M 14/18 เมื่อ —□— แทนปริมาณของ ตะกั่วที่เกิดการแลกเปลี่ยนและ --●-- แทนค่า pH ของระบบ ภาพเล็กแสดงภาพขยายของ ส่วนที่วงกลมด้วยเส้นประ

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



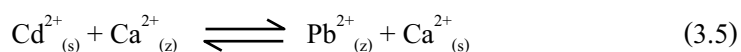
อย่างไรก็ตามเมื่อระบบปรับตัวได้แล้ว การแลกเปลี่ยนของ $\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$ ก็มีค่าเพิ่มขึ้นอย่างต่อเนื่อง ซึ่งเมื่อทำการติดตามการเปลี่ยนแปลงค่า pH ของระบบจะสังเกตได้ว่ามีแนวโน้มการเปลี่ยนแปลงโดยทั่วไปเพิ่มขึ้นในทิศทางเดียวกันกับค่าการแลกเปลี่ยนของ $\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$ ซึ่งอาจอธิบายได้ว่าการแลกเปลี่ยนไอออนบวกที่เกิดขึ้นบริเวณพื้นผิวของวัสดุนั้น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



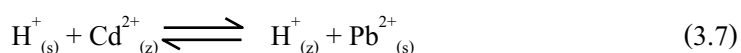
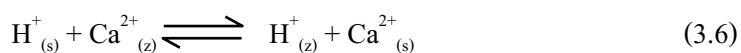
อย่างไรก็ตามสถานะที่ใช้ในการทดลองแลกเปลี่ยนในงานวิจัยนี้ไม่ใช่สถานะที่ดีที่สุด แต่ยังคงต้องทำการวิจัยเพิ่มเติมต่อไป ดังนั้นจึงยังไม่อาจสรุปได้ว่าค่าการแลกเปลี่ยนที่ได้เป็นความสามารถในการแลกเปลี่ยนสูงสุดที่เป็นไปได้สำหรับฟิลิปไซต์ที่สังเคราะห์ได้

3.6.2 ความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนบวกของของแข็งผลิตภัณฑ์ฟิลิปโซต์กับไอออนของแคดเมียม

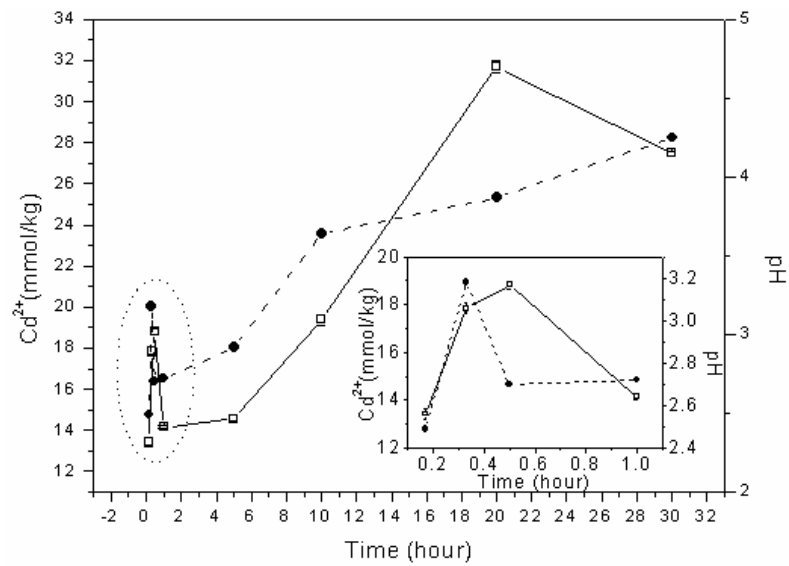
ตัวอย่างฟิลิปโซต์ทั้ง 6 ตัวอย่างถูกนำมาทดลองแลกเปลี่ยนไอออนบวกกับสารละลายของ $\text{Cd}^{2+}_{(\text{aq})}$ ในลักษณะเดียวกับการแลกเปลี่ยนกับ $\text{Pb}^{2+}_{(\text{aq})}$ โดยที่มีสมการแสดงปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนเป็นไปตามสมการที่ 3.5



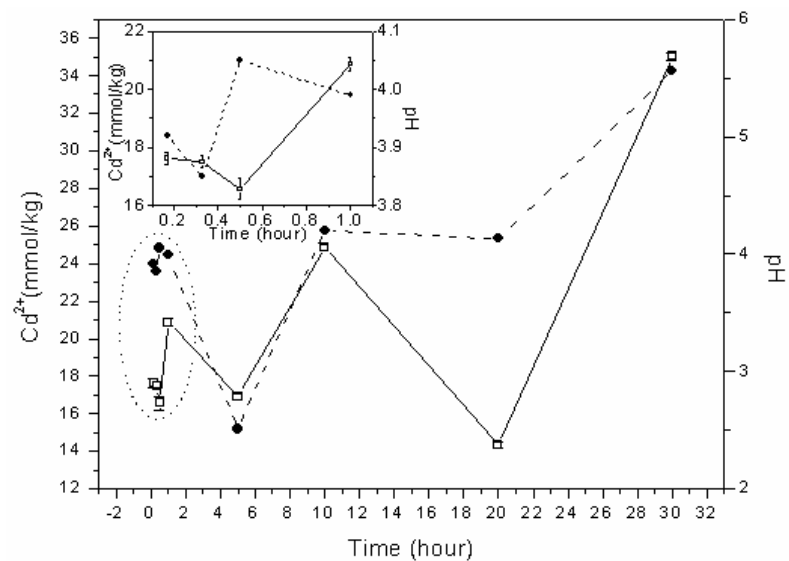
โดยที่คาดว่าจะมีปฏิกิริยาการแลกเปลี่ยนข้างเคียงอื่นๆที่เกี่ยวข้องคือ



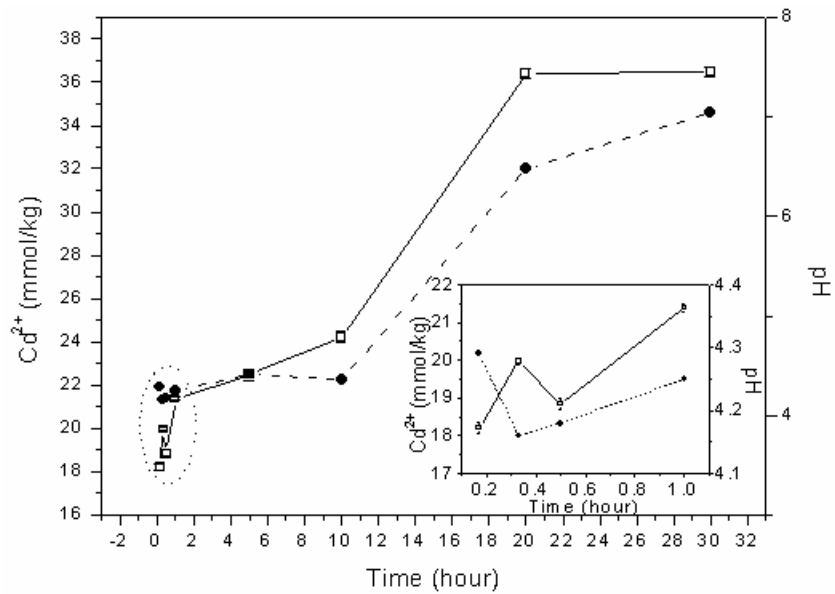
โดยได้ผลดังแสดงในภาพที่ 3.47 ถึงภาพที่ 3.52 ซึ่งแสดงความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณ $\text{Cd}^{2+}_{(\text{aq})}$ ที่เกิดการแลกเปลี่ยนในหน่วยมิลลิโมลของไอออนของแคดเมียมต่อน้ำหนักของตัวอย่างฟิลิปโซต์ที่ใช้เป็นกิโลกรัม กับเวลาที่ใช้ในการแลกเปลี่ยน โดยค่าที่แสดงนั้นเป็นค่าเฉลี่ยจากการทดลองซ้ำๆกันสามครั้ง จากภาพจะสังเกตได้ว่าแนวโน้มของปริมาณ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



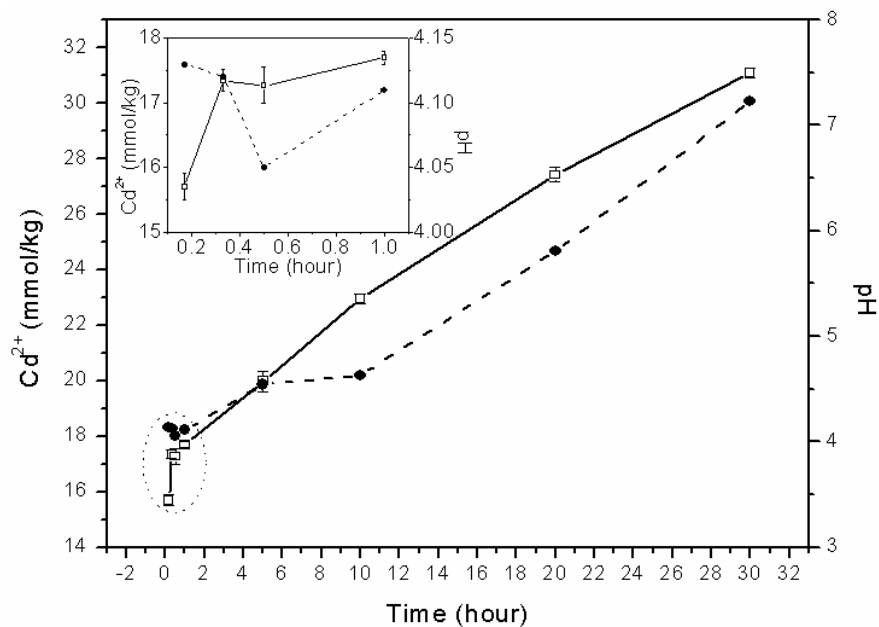
ภาพ 3.47 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของแคดเมียม และค่า pH กับเวลาในการแลกเปลี่ยนของสารผลิตภัณฑ์ M 14/9 เมื่อ —□— แทนปริมาณของตะกั่วที่เกิดการแลกเปลี่ยนและ --●-- แทนค่า pH ของระบบ ภาพเล็กแสดงภาพขยายของส่วนที่วงกลมด้วยเส้นประ



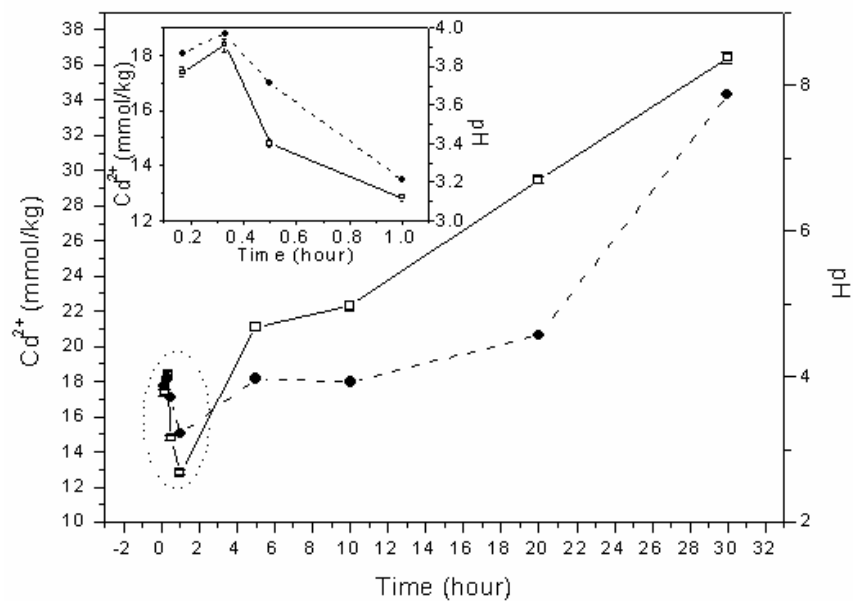
ภาพ 3.48 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของแคดเมียม และค่า pH กับเวลาในการแลกเปลี่ยนของสารผลิตภัณฑ์ M 21/9 เมื่อ —□— แทนปริมาณของตะกั่วที่เกิดการแลกเปลี่ยนและ --●-- แทนค่า pH ของระบบ ภาพเล็กแสดงภาพขยายของส่วนที่วงกลมด้วยเส้นประ



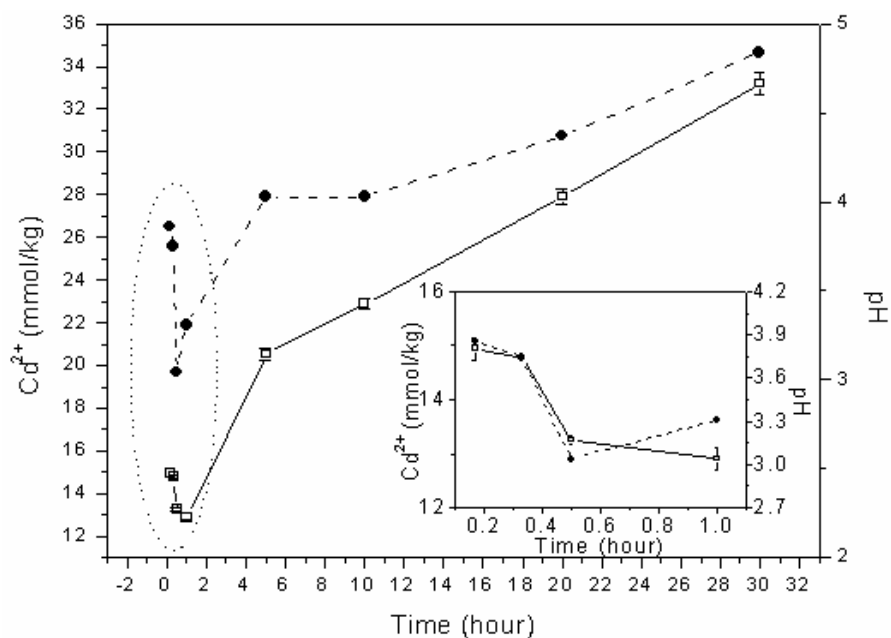
ภาพ 3.49 ความสัมพันธ์ระหว่างค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของแคดเมียม และค่า pH กับเวลาในการแลกเปลี่ยนของสารผลิตภัณฑ์ M 14/12 เมื่อ—□— แทนปริมาณของตะกั่วที่เกิดการแลกเปลี่ยนและ --●-- แทนค่า pH ของระบบ ภาพเล็กแสดงภาพขยายของส่วนที่วงกลมด้วยเส้นประ



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

3.7 เอกสารอ้างอิง

1. 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.
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 แต่ทั้งนี้ปริมาณที่ทำการทดสอบได้นั้นยังไม่ใช่ปริมาณที่มีค่ามากที่สุด 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 Ca²⁺ 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

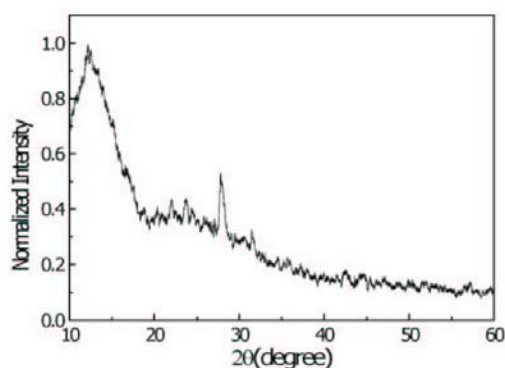


Fig. 1. Powder X-ray diffraction pattern of the perlite powder from Amphur Lamnarai, Lopburi province, Thailand, the starting material for zeolitization experiments, suggesting a very low crystallinity.

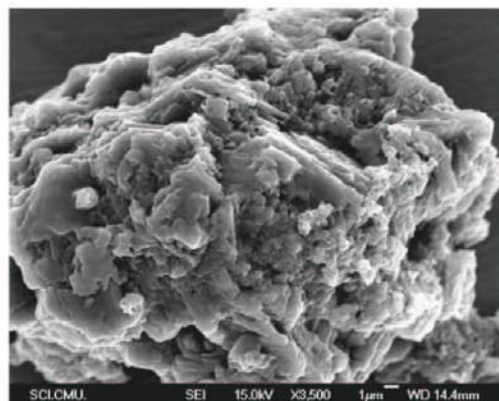


Fig. 2. A scanning electron micrograph of Lamnarai perlite shows an aggregate of melt with porous fragments located on the surface.

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.

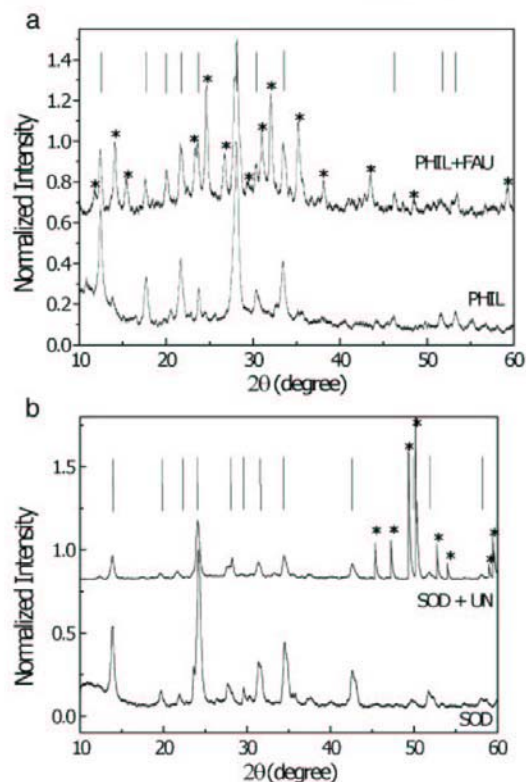


Fig. 3. The powder X-ray diffraction patterns of (a) selectively synthesized phillipsite compared to that of phillipsite mixing with faujasite indicated by the asterisks, and (b) selectively prepared sodalite octahydrate compared to that composing of the unidentified phase also indicated by the asterisks.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

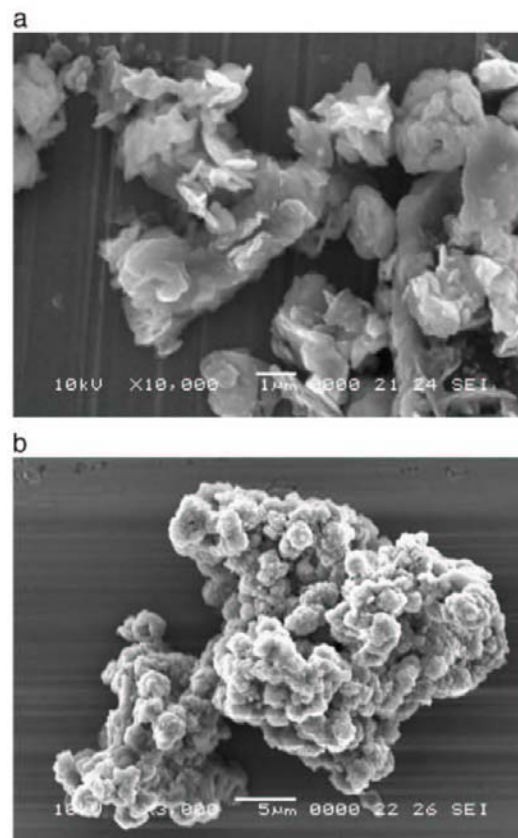


Fig. 4. Scanning electron micrographs of (a) phillipsite and (b) sodalite octahydrate converted from perlite via the direct reaction with sodium hydroxide solutions.

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

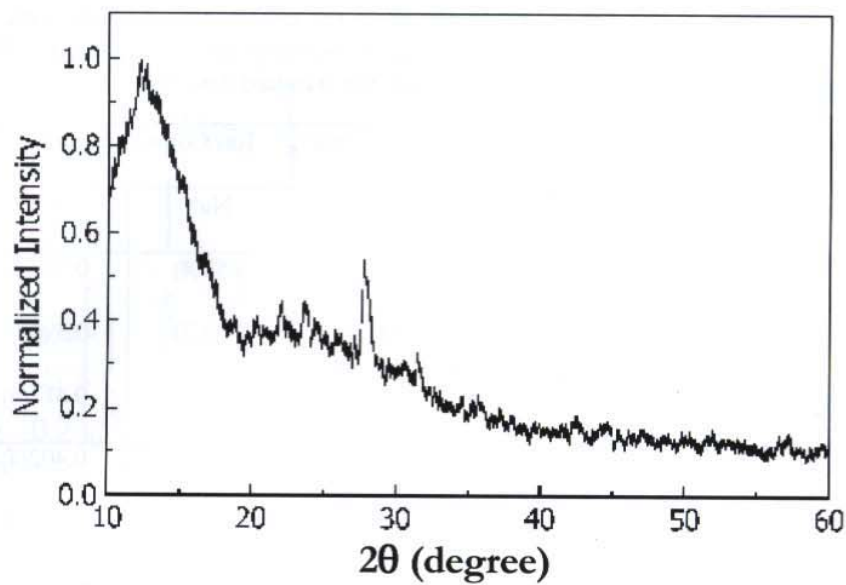


Figure 1. Powder X – ray diffraction pattern of the perlite powder from Lamnarai district, Lop Buri province, Thailand, the starting material for zeolitization experiments, suggesting a very low crystallinity.

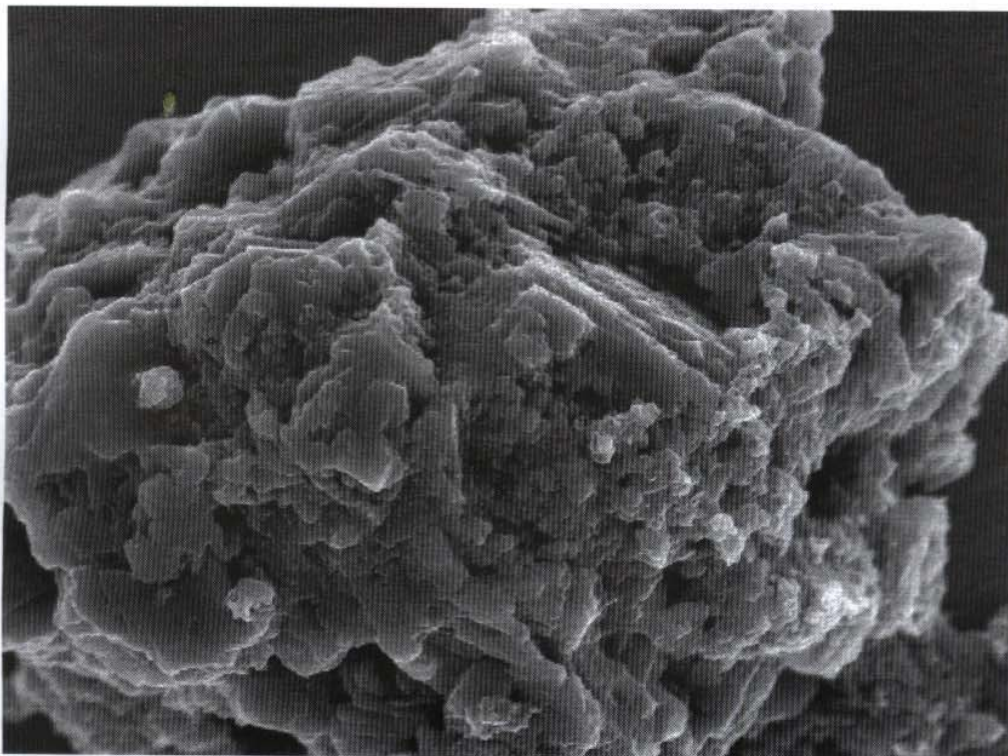


Figure 2. A scanning electron micrograph of Lamnarai perlite shows an aggregate of melt with porous fragments located on the surface.