การสังเคราะห์และคุณสมบัติของซีโอไลต์สี่เอสำหรับการดูดซับโลหะหนัก

สมสุข ไตรศุภกิตติ[1*] ศรินทร์ ทองธรรมชาติ[2] วัชรา เสนาจักร์[3] ชมภู่ เหนือศรี[4]

บทคัดย่อ

แร่หลักในดินขาวคือเกาลิไนต์ซึ่งมีสูตรทางเคมีเป็น $Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$ และโครงสร้างประกอบด้วยซิลิกาเตตระฮีดรอลและอลูมินาออกตะฮีดรอลรวมกันเป็นรูปแบบชั้นหน่วยของดินขาว วัตถุประสงค์ของงานวิจัยนี้เพื่อสังเคราะห์ซีโอไลต์สี่เอจากดินขาวธรรมชาติในประเทศไทยด้วยกระบวนการเมตาเกาลินไนเซชันและซีโอไลต์เซชัน สารตัวอย่างที่ใช้คือดินขาวธรรมชาติจากจังหวัดระนอง ดินขาวแห้งประมาณ 600 กรัม ถูกคัลไซน์ที่อุณหภูมิ 400-700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง หลังจากนั้นนำ 500 กรัมของเมตาเกาลินไนต์มาทำการกวนด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซน์ความเข้มข้น 0.5-3.5 โมลาร์ ที่อุณหภูมิ 70-90 องศาเซลเซียส วัตถุดิบและผลิตภัณฑ์ถูกตรวจสอบคุณสมบัติด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (XRD) กล้องจุลทรรศน์อิเลคตรอนแบบส่องกราด (SEM) และเอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนต์ (XRF) ผลของการทดลองพบว่าดินขาวประกอบด้วยเกาลินไนต์เป็นองค์ประกอบหลัก ลักษณะผลึกของซีโอไลต์สี่เอที่สังเคราะห์ได้มีรูปทรงเป็นลูกบาศก์ขนาดประมาณ 2 ไมโครเมตร และองค์ประกอบของดินขาวประกอบด้วยซิลิกาและอะลูมินาเป็นองค์ประกอบหลัก การวิจัยนี้สรุปได้ว่าดินขาวระนองสามารถเตรียมเป็นซีโอไลต์สี่เอได้ โดยการกระตุ้นดินขาวด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ภายใต้สภาวะที่เหมาะสม ที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง และการตกผลึกที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง ร้อยละการดูดซับโลหะหนักตะกั่ว แคดเมียม และทองแดง คือ 97.01 96.95 และ 97.12 ตามลำดับ

คำสำคัญ : ดินขาวธรรมชาติ, เมตาเกาลิน, ซีโอไลต์สี่เอ, การดูดซับ, โลหะหนัก

[1,2] สาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม
e-mail: somsuk_rmu@yahoo.com
[3] สาขาวิชาชีววิทยา คณะครุศาสตร์ มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม
80 ถ.นครสวรรค์ ต.ตลาด อ.เมือง จังหวัดมหาสารคาม 44000 ประเทศไทย
[4] สาขาวิชาวิทยาศาสตร์สิ่งแวดล้อม คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคาม
** ผู้นิพนธ์หลัก e-mail: somsuk_rmu@yahoo.com*

Synthesis and characterization of Zeolite-4A for heavy metal adsorption

Somsuk Trisupakitti[1*] Sarin Thongthummachat[2] Watchara Senajuk [3] Chompoo Nuasri [4]

Abstract

The principal mineral in clay is kaolinite having a chemical formular $Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$ and the structure consists of a single silica tetrahedral sheet and a single alumina octahedral sheet combined to form the clay unit layer. The purpose of this research was to synthesize zeolite-4A from the natural clay in Thailand via a metakaolinization and zeolitezation process. The sample used was natural clays from Ranong province. About 600 g of clay was calcined at 400-700 ^{O}C for 3 h. About 500 g of the metakaolinite was dissolved in 0.5-3.5 M NaOH followed by ageing at 70-90 ^{O}C. Both of the raw materials and the final product were characterized by X-ray Diffraction (XRD), Scanning Electron Microscope (SEM) and X-ray Fluorescence (XRF). The experimental results were showed that Ranong clay consisted of kaolinite. The zeolite-4A was cubical edge and the crystal size was estimated to be 2 μm; and clay consisted mainly of silica and alumina. It can be concluded that clay used as raw material in this experiment is the kaolinite that as the zeolite-4A which was prepared from clay by activation treatment using sodium hydroxide under the proper condition. The optimum parameters can be prepared zeolite-4A from clay by ageing at 90 ^{O}C for 3 h and crystallized at 600 ^{O}C for 3 h. For adsorption characteristic of synthesized zeolite-4A, adsorption percentage of lead cadmium and copper were 97.01 96.95 and 97.12 respectively.

Keywords : Clay, Metakaolin, Zeolite-4A, Adsorption, Heavy metal

[1,2] Department of Chemistry, Faculty of Science and Technology, Rajabhat Maha Sarakham University
e-mail: somsuk_rmu@yahoo.com
[3] Department of Biology, Faculty of Education, Rajabhat Maha Sarakham University
80 Nakhonsawan Road, Muang Maha Sarakham 44000 Thailand
[4] Department of Environmental Science, Faculty of Science and Technology, Rajabhat Maha Sarakham University
** Corresponding author, email: somsuk_rmu@yahoo.com*

บทนำ

ดินขาว (kaolin) เป็นวัตถุดิบทางธรรมชาติที่สามารถพบได้ในประเทศไทย ส่วนใหญ่การนำดินขาวไปใช้ประโยชน์นั้นกำจัดอยู่เพียงในวงการอุตสาหกรรมเซรามิกส์ แต่ในปัจจุบันดินขาวได้เริ่มเข้ามามีบทบาทในอุตสาหกรรมอื่นๆ อาทิเช่น อุตสาหกรรมยาง พลาสติก สี ซีเมนต์ เครื่องสำอาง วัสดุทนไฟ และไฟเบอร์ป้องกันความร้อน เป็นต้น โดยจากการศึกษาสมบัติของดินขาวพบว่า ดินขาวมีองค์ประกอบหลักเป็นซิลิกาและอะลูมินา ซึ่งสามารถนำไปใช้ประโยชน์ในด้านอื่นๆ ได้อีกมากมาย (S. Chandrasekhar *et al*., 1997 ; Eze k. A. *et al*., 2012)

เนื่องด้วยองค์ประกอบหลักของซีโอไลต์ซึ่งเป็นซิลิกาและอะลูมินาเช่นเดียวกับดินขาว ดังนั้นจึงมีความเป็นไปได้ที่จะนำดินขาวมาใช้เป็นวัตถุดิบในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ ซึ่งการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากดินขาวนั้นนับเป็นการเพิ่มมูลค่าของดินขาวได้อีกทางหนึ่ง โดยซีโอไลต์มีคุณค่าในเชิงพาณิชย์และมีประโยชน์การใช้งานที่หลากหลาย อาทิเช่น ใช้เป็นสารดูดซับ (adsorption) ใช้ในการแลกเปลี่ยนไอออน (ion-exchange) และเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในอุตสาหกรรมเคมีและปิโตรเคมีต่างๆ เช่น การเปลี่ยนไอโซเมอร์ (isomerization) การเติมหมู่แอลคิล (alkylation) เป็นต้น (S. Chandrasekhar *et al*., 1997)

จากการศึกษางานวิจัยที่ผ่านมา พบว่ามีการสังเคราะห์ซีโอไลต์สี่เอจากวัตถุดิบตั้งต้นซึ่งใช้เป็นแหล่งของซิลิกา และอะลูมินาที่แตกต่างกันออกไป ไม่ว่าจะเป็นสารละลายโซเดียมซิลิเกตและสารละลายโซเดียมอะลูมิเนตโดยตรง หรือจากวัตถุดิบเหลือใช้จากอุตสาหกรรมประเภทอื่นๆ เช่น เถ้าแกลบและเถ้าลอยถ่านหินลิกไนต์ เป็นต้น ซึ่งนับว่าเป็นการใช้ประโยชน์จากสิ่งเหลือใช้เหล่านั้นได้อย่างคุ้มค่า นอกเหนือไปจากนั้นการนำวัตถุดิบที่มีอยู่ในธรรมชาติ เช่น แร่เซอเพนไทน์ (serpentine) เพอไรต์ (perlite) และดินขาวมาใช้ในการสังเคราะห์ก็เป็นอีกทางเลือกหนึ่งที่ช่วยในการเพิ่มมูลค่าของวัตถุดิบที่มีอยู่ในธรรมชาติและในประเทศได้เป็นอย่างมาก (Eze k. A. *et al*., 2012) โดยซีโอไลต์สี่เอที่ได้จากการสังเคราะห์ด้วยวัตถุดิบดังที่กล่าวมาข้างต้นสามารถนำไปใช้ประโยชน์ในการกำจัดโลหะหนักในระบบบำบัดน้ำเสีย หรือในระบบทำความเย็นแบบดูดซับที่ได้มีการศึกษาในรูปแบบของโมเดลคอมพิวเตอร์ไว้มากมาย ทั้งยังมีสมบัติและให้ประสิทธิภาพในการใช้งานที่ไม่แตกต่างกับซีโอไลต์เกรดทางการค้าอีกด้วย (Jalil R. Ugal *et al*., 2010 ; D. Georgiev *et al*., 2009)

วัตถุประสงค์ของการวิจัย

เพื่อศึกษาสมบัติทางเคมีและกายภาพของซีโอไลต์สี่เอ ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวธรรมชาติ และศึกษาประสิทธิภาพการดูดซับโลหะหนักของซีโอไลต์สี่เอที่สังเคราะห์ได้

วิธีดำเนินการวิจัย

1. การสังเคราะห์ซีโอไลต์สี่เอ

กระบวนการสังเคราะห์ซีโอไลต์สี่เอจากดินขาว ตามวิธีของ S. Chandrasekhar *et al*., 1997 ประกอบด้วย 2 ขั้นตอน คือ metakaolinisation และ zeolitisation โดยขั้นตอนของ metakaolinisation เป็นการเผาดินขาวที่อุณหภูมิประมาณ 400-700 องศาเซลเซียส จะเกิดการเปลี่ยนแปลงรูปผลึกทางโครงสร้างเคมีได้ผลึกที่เรียกว่า เมตาเกาลิน (Meta-kaolin) ดังสมการที่ 1 (Jalil R. Ugal *et al*., 2010)

$$2Al_2Si_2O_5(OH)_4 \longrightarrow 2Al_2Si_2O_7 + 4H_2O \quad (1)$$

ส่วนขั้นตอน zeolitisation เป็นขั้นตอนการฟอร์มในรูปของซีโอไลต์ โดยโซเดียมไอออนจะแทรกเข้าไปอยู่ในโครงสร้างผลึกเมตาเกาลิน ดังสมการที่ 2

$$6Al_2Si_2O_7 + 12NaOH \longrightarrow Na_{12}(AlO_2)_{12}(SiO_2)_{12}.27H_2O + 6H_2O \quad (2)$$

ขั้นตอนการสังเคราะห์ทำได้โดยเผาดินขาวที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 3 ชั่วโมง จะได้ดินเมตาเกาลิไนต์ (Metakaolinite clay) หลังจากนั้นนำดินเมตาเกาลิไนต์ 500 กรัม กวนกับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ปริมาตร 2.5 ลิตร ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง กรอง ล้างตะกอนด้วยน้ำกลั่นจนเป็นกลาง และนำตะกอนที่ได้ไปอบที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ทำการสังเคราะห์เช่นที่กล่าวมา แต่เปลี่ยนสภาวะที่ต้องการเตรียม ได้แก่ การเผาดินขาวที่อุณหภูมิ 500 600 และ 700 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 2.5 และ 3.5 โมลาร์ และอุณหภูมิของการกวน 90 องศาเซลเซียส

2. การวิเคราะห์สมบัติของสารตัวอย่าง

เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์คุณสมบัติของสารตัวอย่าง มีดังต่อไปนี้

เครื่องเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกโตมิเตอร์ (X-ray Diffractometer : XRD) ที่ใช้วิเคราะห์ในงานวิจัยนี้เป็นรุ่น D8 ของ Bruker โดยเทคนิค XRD เป็นการศึกษาโครงสร้างผลึกของสารตัวอย่าง

เครื่องเอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโตรมิเตอร์ (X-ray Fluorescence Spectrometer : XRF) ที่ใช้วิเคราะห์ในงานวิจัยนี้เป็นรุ่น AXS SRS 3400 ของ Bruker ประเทศเยอรมัน ซึ่งเทคนิค XRF เป็นเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณของธาตุและธาตุองค์ประกอบที่มีอยู่ในสารตัวอย่าง

เครื่องสแกนนิงอิเล็กตรอนไมโครสโคป (Scanning Electron Microscope : SEM) ที่ใช้วิเคราะห์ในงานวิจัยนี้เป็นรุ่น Leo 1455 ยี่ห้อ VP เทคนิค SEM เป็นเครื่องมือที่ใช้วิเคราะห์ลักษณะสัณฐาน (morphology) และขนาดของสารตัวอย่าง

เครื่องวัดพื้นที่ผิวและความเป็นรูพรุน (Surface area and porosity analyzer) เป็นเครื่องมือที่ใช้เพื่อวิเคราะห์พื้นที่ผิว (surface area) ขนาดรูพรุน (pore diameter) และปริมาตรรูพรุน (pore volume) ด้วยเทคนิคการวัดการดูดซับไนโตรเจน (N_2 adsorption-desorption measurement) โดยอาศัยหลักการวิธีของ Brunauer-Emmett-Teller (BET) งานวิจัยนี้ใช้เครื่องมือ Chemisorption Analyzer ยี่ห้อ Micromeritic รุ่น ASAP2020

3. การศึกษาการดูดซับโลหะหนัก

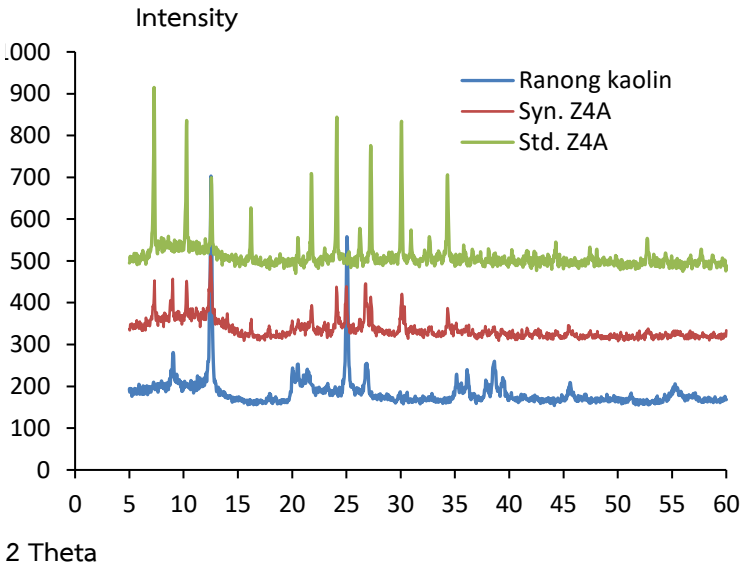
การศึกษาการดูดซับโลหะหนักโดยใช้ซีโอไลต์สี่เอจะศึกษาในระบบการดูดซับแบบกะ เวลาในการดูดซับที่เข้าสู่สภาวะสมดุล ศึกษาโดยนำซีโอไลต์สี่เอ 1 กรัม แช่ลงในน้ำเสียสังเคราะห์ของโลหะหนัก ได้แก่ ตะกั่ว ทองแดง และแคดเมียม ที่ความเข้มข้น 50 มิลลิกรัมต่อลิตร ปริมาตร 50 มิลลิลิตร จากนั้นนำตั้งบนเตาให้ความร้อน กวนที่ความเร็วรอบ 100 รอบต่อนาที เป็นเวลาตั้งแต่ 30 – 180 นาที ที่อุณหภูมิห้อง เมื่อครบ

กำหนดเวลานำความเข้มข้นของสารละลายโลหะหนักมาวิเคราะห์ปริมาณของโลหะหนักด้วยเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์พชันสเปกโตรสโคปี (Atomic absorption spectroscopy, AAS)

ผลการวิจัยและอภิปรายผล

1. โครงสร้างของดินขาวและซีโอไลต์สี่เอ

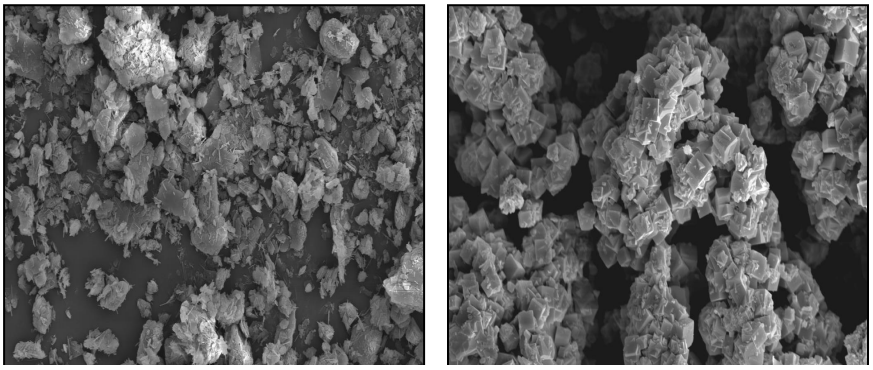
เนื่องจากดินขาวเป็นดินที่สามารถพบได้ในหลายภูมิภาคของประเทศไทย ดังนั้นสมบัติของดินขาวจึงแตกต่างกันไปตามลักษณะภูมิประเทศที่พบ โดยดินขาวที่นำมาใช้ในการสังเคราะห์ซีโอไลต์สี่เอนี้เป็นดินขาวจากจังหวัดระนอง มีสีส้มอ่อน เนื้อดินหยาบ ผลการวิเคราะห์โครงสร้างดินขาวระนองด้วยเทคนิคการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ (X-ray diffractometer ; XRD) แสดงในภาพที่ 1 จะเห็นว่ารูปแบบ XRD ของดินขาวระนองกับรูปแบบ XRD มาตรฐาน พบว่าพีคในตำแหน่งที่ขึ้นเป็นพีคของแร่เกาลินไนต์ เมื่อนำไปเผาที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส ทำให้แร่ดินเกาลิไนต์มีความเป็นผลึกมากขึ้นดูได้จากพีคที่สูงขึ้นในตำแหน่งที่ 2 Theta ต่างๆ เมื่อเทียบกับตำแหน่งที่ 2 Theta ของซีโอไลต์สี่เอมาตรฐาน ทั้งนี้เนื่องมาจากการหายไปของสารอินทรีย์และสารประกอบที่สลายตัวเป็นไอที่อุณหภูมิต่ำกว่า 500 องศาเซลเซียส มีผลทำให้ความบริสุทธิ์ของแร่ดินเกาลิไนต์เพิ่มขึ้น พบพีคปรากฏตามแกน 2 Theta ที่ตำแหน่งเดียวกับรูปอ้างอิงแบบเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันของซีโอไลต์สี่เอ จึงสรุปได้ว่าดินขาวระนองสามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์สี่เอได้



ภาพที่ 1 XRD patterns ของดินขาวระนองและซีโอไลต์สี่เอ
(สภาวะการเตรียมซีโอไลต์สี่เอ : เผาดินขาวที่ 500 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ 3.5 โมลาร์ กวนที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส)

2. รูปร่างผลึกของดินขาวและซีโอไลต์สี่เอ

เมื่อพิจารณาจากลักษณะโครงสร้างจุลภาคของดินขาวระนองเริ่มต้นด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเลคตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope ; SEM) จะเห็นว่าดินขาวระนองมีผลึกลักษณะเป็นแผ่นที่จัดเรียงตัวซ้อนกันเป็นชั้นๆ ภาพที่ 2 (ซ้าย) และเมื่อพิจารณารูปทรงผลึกของซีโอไลต์สี่เอที่เตรียมได้ ภาพที่ 2 (ขวา) พบว่ามีลักษณะเป็นผลึกลูกบาศก์ มีเหลี่ยม มีมุม ซึ่งสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ที่ให้รูปแบบเอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันปรากฏเส้นพีคที่มีความคมแสดงให้เห็นถึงความเป็นผลึก (crystalline) ของซีโอไลต์สี่เอเมื่อเปรียบเทียบกับซีโอไลต์สี่เออ้างอิง



ภาพที่ 2 (ซ้าย) ภาพถ่าย SEM ของดินขาวระนอง กำลังขยาย 1000 เท่า และ (ขวา) ภาพถ่าย SEM ของซีโอไลต์สี่เอที่เตรียมได้จากดินขาวระนอง กำลังขยาย 3000 เท่า (สภาวะการเตรียมซีโอไลต์สี่เอ : เผาดินขาวที่ 500 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ 3.5 โมลาร์ กวนที่อุณหภูมิ 90 องศาเซลเซียส)

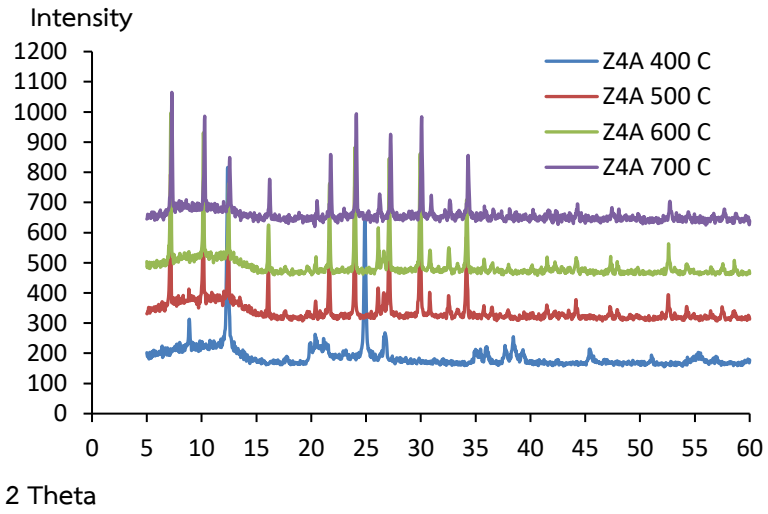
3. อิทธิพลของพารามิเตอร์ที่มีผลต่อการสังเคราะห์ซีโอไลต์สี่เอ

การสังเคราะห์ซีโอไลต์สี่เอขึ้นกับปัจจัยต่างๆ ในงานวิจัยนี้จึงพิจารณาปัจจัยที่มีผลต่อการสังเคราะห์ซีโอไลต์สี่เอ ได้แก่ 1) อุณหภูมิของการเปลี่ยนเกาลินเป็นเมตาเกาลิน (metakaolin) ที่อุณหภูมิ 400, 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส 2) อุณหภูมิการสังเคราะห์ซีโอไลต์สี่เอ ที่อุณหภูมิ 70 และ 90 องศาเซลเซียส 3) ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ที่ 0.5, 2.5 และ 3.5 โมลาร์ และเวลาในการทำปฏิกิริยาที่ 3 ชั่วโมง ดินขาวที่นำมาสังเคราะห์ซีโอไลต์สี่เอเป็นดินขาวระนอง ได้จาก Mineral Resources Development Co.,Ltd. จากการวิเคราะห์ปริมาณธาตุองค์ประกอบของดินขาวระนองสามารถวิเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค X-ray Fluorescence Spectroscopy (XRF) พบว่ามีปริมาณซิลิกา (SiO_2) สูงที่สุด คิดเป็นร้อยละ 52.2 โดยน้ำหนัก รองลงมา คือ อะลูมินา (Al_2O_3) นอกจากนั้นยังพบธาตุองค์ประกอบอื่นๆ ปะปนเล็กน้อย อาทิเช่น โพแทสเซียมออกไซด์ (K_2O) เหล็กออกไซด์ (Fe_2O_3) คอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) และซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ (SO_3) ดังตารางที่ 1 การนำดินขาวมาสังเคราะห์ซีโอไลต์สี่เอกระทำได้โดยการให้ความร้อนกับดินขาว ณ อุณหภูมิระหว่าง 500-700 องศาเซลเซียส พบว่า ดินขาวเปลี่ยนเป็นเมตาเกาลิน ในเมตาเกาลินอะตอมของอลูมิเนียมสร้างพันธะกับออกซิเจนมีโครงสร้างเป็นเตตระฮีดรอลที่จะสังเคราะห์ซีโอไลต์สี่เอได้

ตารางที่ 1 องค์ประกอบทางเคมีของดินขาวระนอง

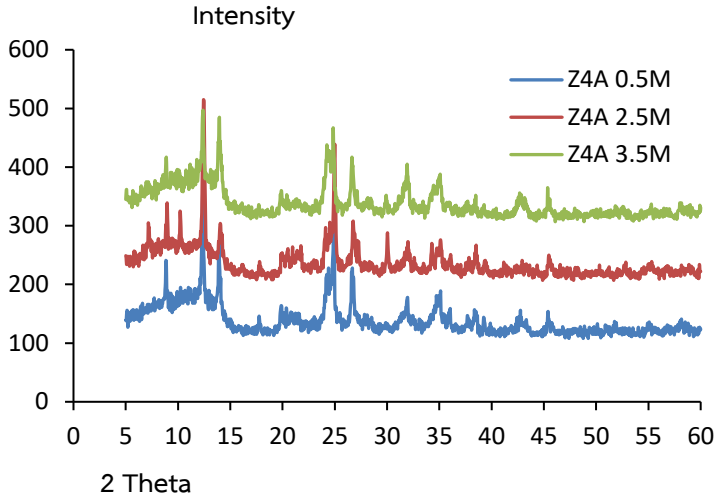
องค์ประกอบ	SiO_2	Al_2O_3	SO_3	K_2O	Fe_2O_3	CuO
ร้อยละโดยน้ำหนัก	52.2	43.3	0.36	2.18	1.61	0.25

ภาพที่ 3 แสดง XRD patterns ของซีโอไลต์สี่เอที่เตรียมได้จากดินขาวระนองที่ถูกเผาที่อุณหภูมิ 400, 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส ภายใต้เงื่อนไขในการสังเคราะห์เดียวกัน ที่ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 3.5 โมลาร์ อุณหภูมิของการสังเคราะห์ 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะเห็นได้ว่า XRD patterns ทั้งสาม (500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส) เป็นซีโอไลต์สี่เอเมื่อเทียบกับซีโอไลต์สี่เออ้างอิง เมื่อนำผลที่ได้จากการสังเคราะห์ไปหาร้อยละของผลึกซีโอไลต์สี่เอ พบว่า ร้อยละของผลึกซีโอไลต์สี่เอโดยน้ำหนักเป็น 71.47, 84.71 และ 84.49 ที่อุณหภูมิของการเผาที่ 500 600 และ 700 องศาเซลเซียส ตามลำดับ ในขณะที่ดินขาวระนองที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส ไม่สามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์สี่เอได้ เนื่องจากอุณหภูมิดังกล่าวไม่สามารถเปลี่ยนเกาลินไปเป็นเมตาเกาลินได้ เปรียบเทียบกับ XRD pattern ของดินขาวระนอง ในภาพที่ 1 พบว่าไม่แตกต่างกัน

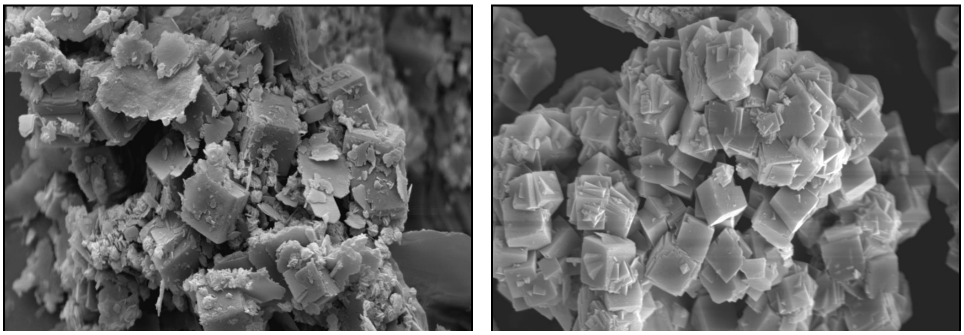


ภาพที่ 3 XRD patterns ของซีโอไลต์สี่เอที่เตรียมได้จากผลดินขาวระนอง ที่ถูกเผาที่อุณหภูมิ 400, 500, 600 และ 700 องศาเซลเซียส

ภาพที่ 4 แสดง XRD patterns ของซีโอไลต์สี่เอที่เตรียมได้จากดินขาวระนองที่ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.5, 2.5 และ 3.5 โมลาร์ ตามลำดับ ที่อุณหภูมิของปฏิกิริยา 90 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง พบว่าเมื่อความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์สูงขึ้น อัตราการเกิดซีโอไลต์สี่เอเพิ่มขึ้น โดยที่ความเข้มข้น 0.5 โมลาร์ ผลึกหรือของแข็งที่ได้ยังไม่ปรากฏเป็นซีโอไลต์สี่เอ ส่วนความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ 2.5 และ 3.5 โมลาร์ พบผลึกของซีโอไลต์สี่เอมีปริมาณร้อยละของผลึกซีโอไลต์สี่เอเป็น 70.29 และ 84.49 ตามลำดับ

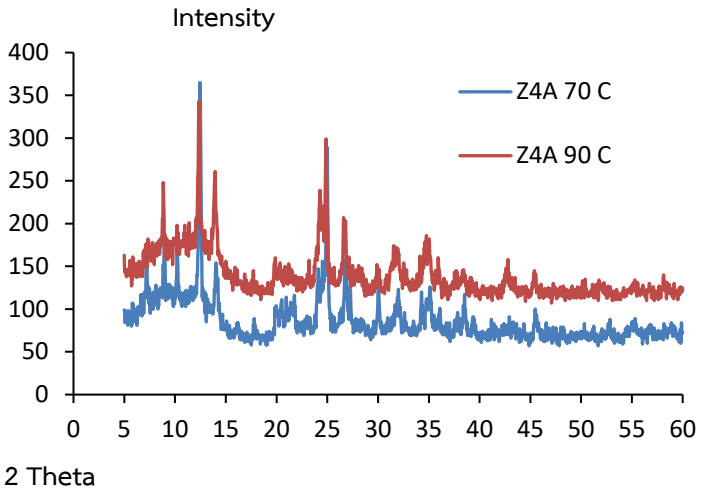


ภาพที่ 4 XRD patterns ของซีโอไลต์สี่เอที่เตรียมได้จากผลดินขาวระนอง ที่ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 0.5, 2.5 และ 3.5 โมลาร์

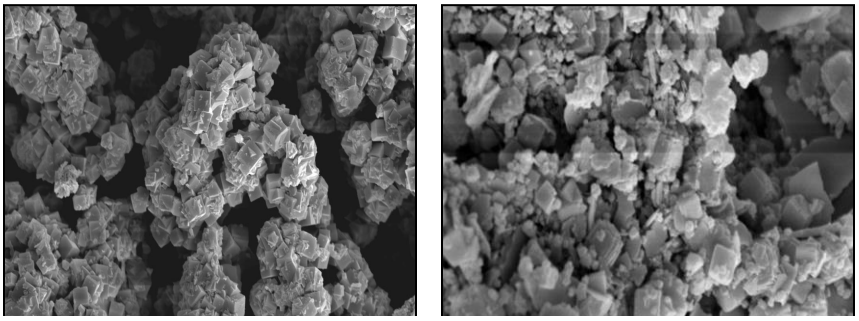


ภาพที่ 5 ภาพถ่าย SEM ของซีโอไลต์สี่เอที่เตรียมได้จากผลดินขาว ที่ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 2.5 โมลาร์ (รูปซ้าย) และ 3.5 โมลาร์ (รูปขวา)

ภาพที่ 6 แสดง XRD patterns ของซีโอไลต์สี่เอที่เตรียมได้จากดินขาวที่อุณหภูมิ 70 และ 90 องศาเซลเซียส ภายใต้เงื่อนไขในการสังเคราะห์เดียวกันคือ ที่ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 3.5 โมลาร์ เป็นเวลา 3 ชั่วโมง จะเห็นได้ว่าอุณหภูมิเพิ่มขึ้นอัตราการเกิดซีโอไลต์สี่เอเร็วขึ้น โดยร้อยละของผลึกซีโอไลต์เป็น 71.33 และ 84.49 ที่อุณหภูมิ 70 และ 90 องศาเซลเซียส ตามลำดับ



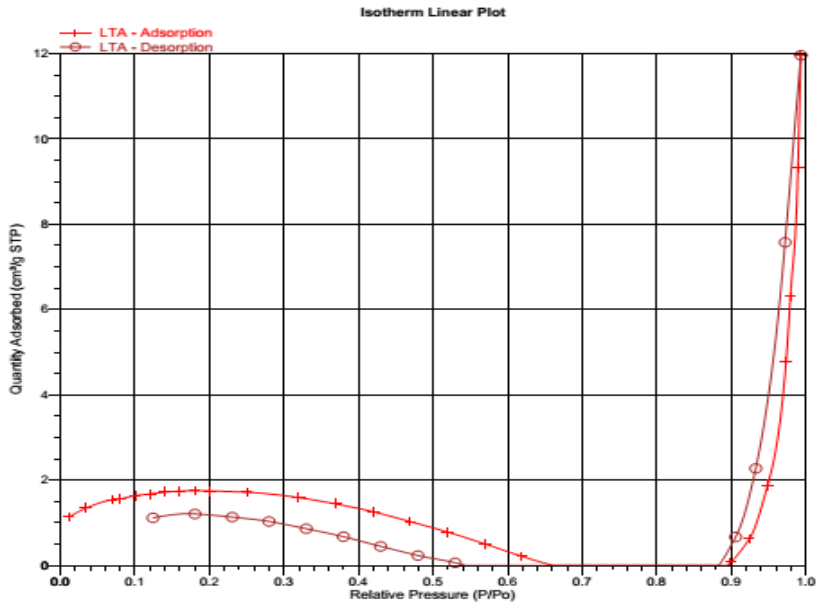
ภาพที่ 6 XRD patterns ของซีโอไลต์สี่เอที่เตรียมได้จากผลดินขาวระนอง ที่อุณหภูมิ 70 และ 90 องศาเซลเซียส



ภาพที่ 7 ภาพถ่าย SEM ของซีโอไลต์สี่เอที่เตรียมได้จากผลดินขาวระนอง ที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส (รูปซ้าย) และ 90 องศาเซลเซียส (รูปขวา)

4. สมบัติรูพรุนของซีโอไลต์สี่เอที่สังเคราะห์ได้

นำซีโอไลต์สี่เอที่สังเคราะห์ได้มาวิเคราะห์สมบัติรูพรุน โดยใช้การดูดซับแก๊สไนโตรเจนที่อุณหภูมิ -195 องศาเซลเซียส ด้วยเครื่องมือ Chemisorption Analyzer ยี่ห้อ Micromeritic รุ่น ASAP2020 ซึ่งสมบัติรูพรุนที่พิจารณา ได้แก่ พื้นที่ผิว (surface area) โดยใช้สมการของ Brunauer Emmett Teller (BET) ปริมาตรรูพรุนรวม (total pore volume) โดยวัดที่ P/P^{O} = 0.97 และขนาดรูพรุนเฉลี่ย (average pore diameter) ซึ่งคำนวณจากสมการ (4xปริมาตรรูพรุนรวม)/พื้นที่ผิว



ภาพที่ 8 การดูดซับแก๊สไนโตรเจนของซีโอไลต์สี่เอที่สังเคราะห์ได้

ภาพที่ 8 แสดงไอโซเทอร์มการดูดซับแก๊สไนโตรเจนของซีโอไลต์สี่เอที่ -195 องศาเซลเซียส พบว่าไอโซเทอร์มการดูดซับคล้ายคลึงกับชนิดที่ 4 ตามแบบระบบของ IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) ซึ่งเป็นไอโซเทอร์มที่แสดงลักษณะการดูดซับของตัวดูดซับที่มีรูพรุน จากไอโซเทอร์มการดูดซับแก๊สไนโตรเจนสามารถนำมาหาสมบัติรูพรุนของซีโอไลต์สี่เอได้ จากการวิเคราะห์พบว่าซีโอไลต์สี่เอที่สังเคราะห์ได้มีพื้นที่ผิวจำเพาะ ปริมาตรรูพรุนรวม และเส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ยของรูพรุน เท่ากับ 6.14 ตารางเมตรต่อกรัม 0.00739 มิลลิลิตรต่อกรัม และ 4.81 นาโนเมตร ตามลำดับ ซึ่งตาม IUPAC ได้แบ่งขนาดของรูพรุนของวัสดุดูดซับเป็น 3 ประเภท คือ รูพรุนขนาดเล็ก (เส้นผ่าศูนย์กลาง < 2 นาโนเมตร) รูพรุนขนาดกลาง (เส้นผ่าศูนย์กลาง 2-50 นาโนเมตร) และรูพรุนขนาดใหญ่ (เส้นผ่าศูนย์กลาง > 50 นาโนเมตร) จากผลการวิเคราะห์แสดงให้เห็นว่าซีโอไลต์สี่เอที่สังเคราะห์ได้มีรูพรุนขนาดกลาง (mesopore) ที่มีเส้นผ่าศูนย์กลางอยู่ในช่วง 2-50 นาโนเมตร และชี้ให้เห็นว่าซีโอไลต์สี่เอที่สังเคราะห์ได้สามารถดูดซับน้ำได้ เพราะน้ำมีขนาดโมเลกุลอยู่ที่ 0.28 นาโนเมตร ซึ่งเล็กกว่าเส้นผ่าศูนย์กลางเฉลี่ยของรูพรุนซีโอไลต์สี่เอที่สังเคราะห์ได้

5. การดูดซับโลหะหนัก

ตารางที่ 2 แสดงร้อยละการดูดซับโลหะหนักทั้งสามชนิดของซีโอไลต์สี่เอที่เวลาต่างๆ ซึ่งพบว่าทุกๆ เวลาให้ร้อยละการดูดซับโลหะหนักทั้งสามชนิดไม่แตกต่างกันมากนัก ซึ่งสรุปได้ว่าเวลาที่เข้าสู่สภาวะสมดุลของโลหะหนักทั้งสามชนิด คือ 30 นาที

ตารางที่ 2 ร้อยละการดูดซับโลหะหนักทั้งสามชนิดด้วยซีโอไลต์สี่เอ

โลหะ	เวลาในการดูดซับ (นาที)					
	30	60	90	120	150	180
แคดเมียม	96.95	97.12	97.23	97.34	97.30	97.24
ทองแดง	97.12	97.25	97.37	97.51	97.47	97.33
ตะกั่ว	97.01	97.19	97.31	97.45	97.39	97.29

สรุป

จากการศึกษาการสังเคราะห์ซีโอไลต์สี่เอจากดินขาวธรรมชาติจากแหล่งจังหวัดระนองด้วยวิธีเตรียมของ Jalil R. Ugal *et al*., 2010 และจากการวิเคราะห์ดินขาวด้วยเทคนิคต่างๆ พบว่าดินขาวระนองมีแร่ดิน Kaolinite เป็นองค์ประกอบหลัก ที่สามารถสังเคราะห์ซีโอไลต์สี่เอได้ ดินขาวมีลักษณะผลึกเป็นแผ่นที่จัดเรียงตัวซ้อนกันเป็นชั้นๆ ส่วนซีโอไลต์สี่เอที่สังเคราะห์ได้มีลักษณะเป็นผลึกที่มีการจัดเรียงตัวเป็นรูปทรงลูกบาศก์

อัตราการเกิดซีโอไลต์สี่เอขึ้นอยู่กับความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์และอุณหภูมิของปฏิกิริยา ถ้าใช้สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์มีความเข้มข้นมาก อัตราการเกิดซีโอไลต์สี่เอจะเพิ่มขึ้น และอุณหภูมิเพิ่มขึ้นอัตราการเกิดซีโอไลต์สี่เอก็เพิ่มขึ้นเช่นกัน โดยเงื่อนไขสภาวะที่เหมาะสมในการสังเคราะห์ซีโอไลต์สี่เอจากดินขาวระนองในงานวิจัยนี้คือ ดินขาวระนองถูกเปลี่ยนให้เป็นเมตาเกาลินที่ 600 องศาเซลเซียส ความเข้มข้นของโซเดียมไฮดรอกไซด์ 3.5 โมลาร์ อุณหภูมิของปฏิกิริยา 90 องศาเซลเซียส และเกิดปฏิกิริยา 3 ชั่วโมง จะได้ผลิตภัณฑ์สูงถึงร้อยละ 84.49 และยังพบว่าซีโอไลต์สี่เอที่เตรียมได้จากดินขาวสามารถดูดซับโลหะหนัก ตะกั่ว แคดเมียม และทองแดง ได้

ข้อเสนอแนะ

1. ควรศึกษาความเป็นไปได้ทางเศรษฐศาสตร์และเชิงพาณิชย์สำหรับการสังเคราะห์ซีโอไลต์สี่เอจากดินขาวธรรมชาติ รวมทั้งศึกษาการนำมาใช้ได้จริงในอุตสาหกรรม
2. ควรมีการสังเคราะห์ซีโอไลต์สี่เอจากดินขาวแหล่งอื่นๆ ด้วย เนื่องจากดินขาวในแต่ละแหล่งมีองค์ประกอบในอัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาและปริมาณสิ่งเจือปนไม่เท่ากัน
3. ควรนำซีโอไลต์สี่เอที่ได้จากการสังเคราะห์ไปใช้ประโยชน์ต่อไป

กิตติกรรมประกาศ

ขอขอบคุณสถาบันวิจัยและพัฒนา มหาวิทยาลัยราชภัฏมหาสารคามที่สนับสนุนทุนวิจัย ขอขอบคุณคณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี ที่สนับสนุนอุปกรณ์และสิ่งอำนวยความสะดวกต่างๆ ในการทำวิจัยครั้งนี้

เอกสารอ้างอิง

D. Akolekar, A. Chaffee and R. F. Howe. (1997). **The transformation of kaolin to low-silica X zeolite**. Zeolites. 19, 359-365.

D. Georgiev, B. Bogdanov, K. Angelova, I. Markovska and Y. Hristov. (2009). **Synthetic Zeolite – Structure, Clasification, Current Trends in Zeolite Synthesis Review.** International Science conference 4^{th}-5^{th} June 2009, Stara Zagora, BULGARIA.

D. Novembre, B. Di Sabatino, D. Gimeno, M. Garcia and S. Martinez. (2004). **Synthesis of Na-X zeolite from tripolaceous deposits (Crotone, Italy) and volcanic zeolitised rocks (Vico volcano, Italy)**. Microporous and Mesoporous Materials. 75, 1-11.

Eze k. A., Nwadiogbu J.O., and Nwankwere E.T. (2012). **Effect of Acid Treatments on the Physicochemical Properties of Kaolin Clay**. Archives of Applied Science Research. 4(2), 792-794.

Gates B.C., (1992). Catalytic Chemistry, Wiley.

Jalil R. Ugal, Karim H. Hassan, and Inam H. Ali. (2010). **Preparation of type 4A zeolite from Iraqi kaolin: Characterization and properties measurements**. Journal of the Association of Arab Universities for Basic and Applied Science. 9, 2-5.

Nadia R. C. F. M. และ Denise M. M. M. (2005). **Synthesis of Na-A and –X zeolite from oil shale ash**. Fuel. 84, 2289-2294.

S. Chandrasekhar, P. Raghavan, G. Sebastian and A. D. Damodaran. (1997). **Brightness improvement studies on kaolin based zeolite 4A**. Applied Clay Science. 12, 221-231.

Szostak, R., (1989). **Molecular Sieves: Principles of Synthesis and Identification**. Van Nostrand Reinhold, New York.