

Thesis Title Synthesis and Surface Modification of Slow Release

Fertilizers from Fly Ash

Author Miss Pattaranun Thuadaij

Degree Doctor of Philosophy (Materials Science)

Thesis Advisory Committee

Assistant Professor Dr. Apinon Nuntiya Advisor

Associate Professor Dr. Torranin Chairuangstri Co-advisor

Assistant Professor Dr. Kedsarin Pimraksa Co-advisor

ABSTRACT

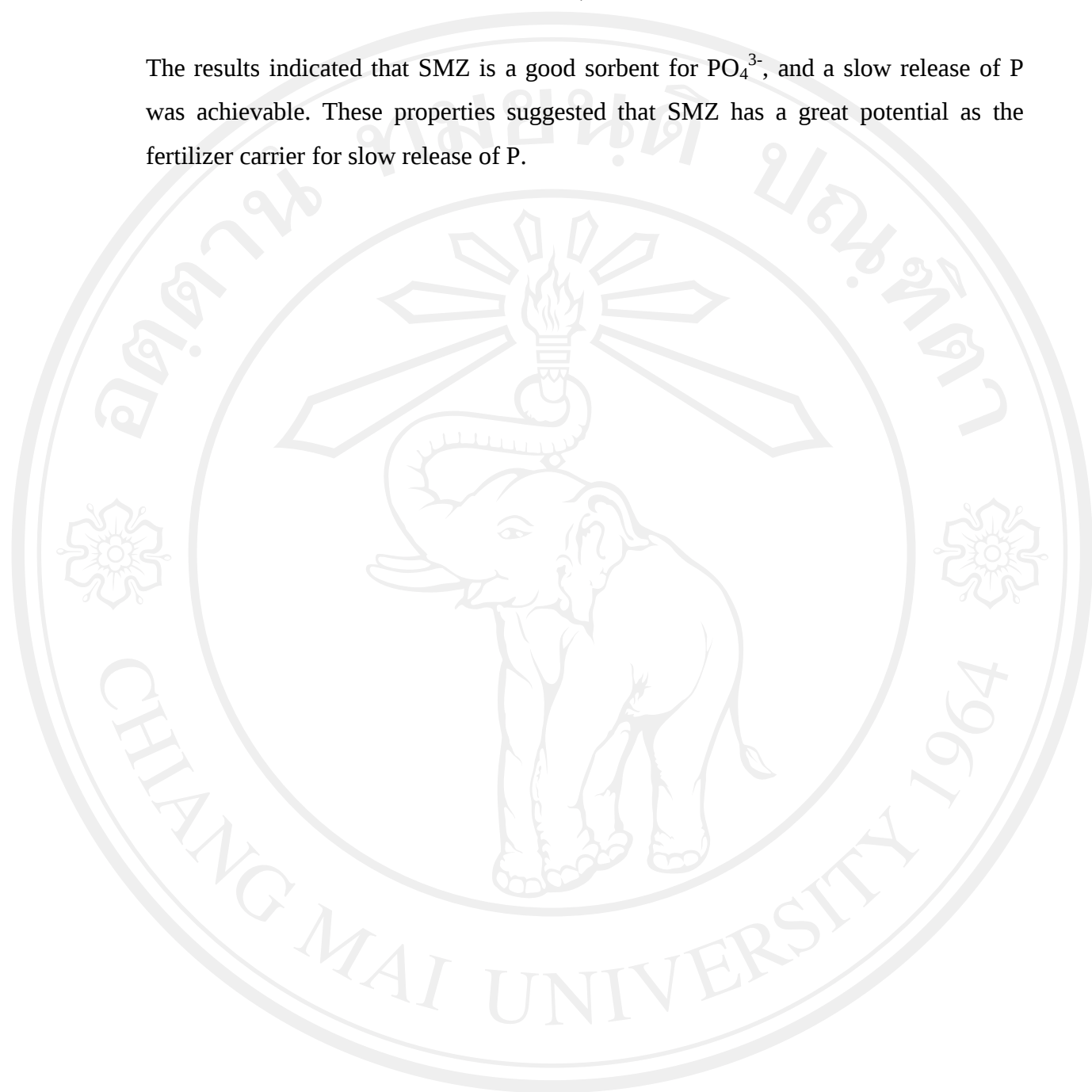
The objective of this work was to investigate the possibility of converting high calcium oxide fly ash and low ratio of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ to zeolite. The synthesis of Na-x zeolite from high calcium oxide fly ash was synthesized by three different methods, two-state, fusion prior to hydrothermal and fusion prior to incubation methods. The effect of the $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio on the synthesis conditions was considered by adding amorphous silica from rice husk ash. The synthesized zeolite was characterized by XRD, CEC and SEM techniques. The results were found that two-state method and fusion prior to hydrothermal method gave major unnamed zeolite and low cation exchange capacity (CEC). The fusion prior to incubation method was found CEC of Na-x zeolite which equaled $360 \text{ meq } 100 \text{ g}^{-1}$ but crystalline of Na-x zeolite was poor.

According to the fusion prior to incubation method from high calcium oxide fly ash, the effect of $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratios in range of 3-5 on the Na-x zeolite formation was studied. In addition, fly ash and amorphous silica from rice husk ash/NaOH, crystallizations temperature and time were varied as 1:1-1:1.6, 70-100 °C and 6-96 h, respectively. The Na-x zeolite obtained fly ash and amorphous silica from rice husk ash/NaOH of 1:1.0, 70 °C of crystallization temperature and 24 h of crystallization time. The ratio of fly ash:amorphous silica from rice husk ash equal to 7:3 generated the Na-x zeolite phase and contained CEC of 360 meq 100 g⁻¹.

The effect of matakaolinite (MK) on Na-x zeolite formation from fly ash (FA) and amorphous silica (AS) from rice husk ash (RHA) was carried out in the weight ratio of 0:7:3, 2:5:3 and 6:1:3, respectively. The mixtures of MK, FA and AS were fused in NaOH followed by incubation method at 70 °C for 24 h. The starting material of mixture of MK, FA and AS in the weight of 6:1:3 generated Na-x zeolite type. The synthesis conditions were optimized to obtain highly crystalline Na-x zeolite and characterized by CEC, BET, SEM and FTIR techniques. The CEC value and specific surface area of Na-x zeolite were 420 meq 100 g⁻¹ and 398 m²g⁻¹, respectively. Then, the morphology of Na-x zeolite was confirmed by using SEM which showed the octahedral crystal of Na-x zeolite. FTIR spectra exhibited the presence of internal Si-O-Si and Si-O-Al asymmetric stretching mode.

Finally, the feasibility of using surfactant-modified zeolite (SMZ) as a carrier for fertilizer and for slow release of phosphorus (P) was investigated. Na-x zeolite was modified by using hexadecyltrimethyl ammonium bromide, a cationic surfactant, to modify its surface to increase its capacity to retain anion, namely, phosphate (PO_4^{3-}). SMZ was thoroughly characterized using XRD, FTIR, and SEM to study the effect of surfactant modification. Unmodified Na-x zeolite and SMZ were then subjected to P loading by treating them with fertilizer (KH_2PO_4). A comparative study of the release of P from fertilizer-loaded of unmodified Na-x zeolite and SMZ was performed using the medium water in leaching. The results showed that the P supply from fertilizer-loaded SMZ was available even after 22 days of continuous water, whereas P from KH_2PO_4 was exhausted within 10 days from unmodified Na-x zeolite.

The results indicated that SMZ is a good sorbent for PO_4^{3-} , and a slow release of P was achievable. These properties suggested that SMZ has a great potential as the fertilizer carrier for slow release of P.



ลิขสิทธิ์มหาวิทยาลัยเชียงใหม่

Copyright© by Chiang Mai University
All rights reserved

ชื่อเรื่องวิทยานิพนธ์

การสังเคราะห์และการดัดแปรพื้นผิวของปุ๋ยละลายช้า

จากถั่วลย

ผู้เขียน

นางสาวภัทรนันท์ ทวดอาจ

ปริญญา

วิทยาศาสตรดุษฎีบัณฑิต (วัสดุศาสตร์)

คณะกรรมการที่ปรึกษาวิทยานิพนธ์

ผศ.ดร. อภินันท์ นันทิยา

อาจารย์ที่ปรึกษาหลัก

รศ.ดร. ธรณินทร์ ไชยเรืองศรี

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

ผศ.ดร. เกศรินทร์ พิมรักษา

อาจารย์ที่ปรึกษาร่วม

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้มุ่งศึกษาความเป็นไปได้ในการเปลี่ยนถั่วลยที่มีปริมาณแคลเซียมออกไซด์สูง และมีอัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาค่าเป็นซีโอไลต์ โดยการสังเคราะห์โซเดียมเอ็กซ์ ซีโอไลต์ จากถั่วลยที่มีปริมาณแคลเซียมออกไซด์สูง โดยวิธีที่แตกต่างสามวิธีคือ วิธีการสองขั้นตอน วิธีการหลอมก่อนตามด้วยไฮโดรเทอร์มอล และวิธีการหลอมตามด้วยการบ่มให้ความร้อน ศึกษา ปัจจัยของอัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินาต่อการสังเคราะห์ ทำได้โดยการเติมอสัณฐานซิลิกาจาก ถั่วแกลบขาว ซีโอไลต์ที่ได้จากการสังเคราะห์ถูกวิเคราะห์ลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิค XRD CEC และ SEM ผลการทดลองจากวิธีสองขั้นตอน และวิธีการหลอมก่อนตามด้วยไฮโดรเทอร์มอล พบ เฟสของอานเนมซีโอไลต์เป็นส่วนใหญ่ และค่า CEC ต่ำ ในส่วนของวิธีการหลอมตามด้วยการบ่มให้ ให้ความร้อน ผลการทดลองพบค่า CEC ของโซเดียมเอ็กซ์ ซีโอไลต์ 360 meq 100 g⁻¹ แต่พบว่าความ เป็นผลึกของโซเดียมเอ็กซ์ ซีโอไลต์ยังค่อนข้างต่ำ

การศึกษาจึงมุ่งเน้นที่วิธีการหลอมตามด้วยการบ่มให้ความร้อน จากเถ้าลอยที่มีปริมาณแคลเซียมออกไซด์สูง ศึกษาปัจจัยที่มีผลต่อการสังเคราะห์คือ อัตราส่วนของซิลิกาต่ออะลูมินา ในช่วง 3-5 และศึกษาปัจจัยเพิ่มเติมต่อการสังเคราะห์โซเดียมเอ็กซ์ ซีโอไลต์ คืออัตราส่วนของเถ้าลอยและอสัณฐานซิลิกาจากเถ้าแกลบข้าวต่อโซเดียมไฮดรอกไซด์ อุณหภูมิการตกผลึก และระยะเวลาการตกผลึก ซึ่งทำการศึกษาปัจจัยที่แตกต่างกันคือ 1:1.0-1:1.6, 70-100 °C และ 6-96 ชั่วโมง ตามลำดับ ผลการทดลองพบว่าโซเดียมเอ็กซ์ ซีโอไลต์จะเกิดขึ้นที่อัตราส่วนของเถ้าลอยและ อสัณฐานซิลิกาจากเถ้าแกลบข้าวต่อโซเดียมไฮดรอกไซด์ เท่ากับ 1:1.0 อุณหภูมิการตกผลึกเท่ากับ 70 °C และระยะเวลาการตกผลึกเท่ากับ 24 ชั่วโมง อัตราส่วนของเถ้าลอยต่ออสัณฐานซิลิกาเท่ากับ 7:3 เกิดการก่อตัวเป็นโซเดียมเอ็กซ์ ซีโอไลต์ ที่มีค่า CEC เท่ากับ 360 meq 100 g⁻¹

ได้ศึกษาผลของดินขาวที่ผ่านการเผาที่มีผลต่อการเกิดเป็นโซเดียมเอ็กซ์ ซีโอไลต์ จากเถ้าลอยและอสัณฐานซิลิกาจากเถ้าแกลบข้าว ซึ่งถือเป็นวัตถุดิบเริ่มต้นในการดำเนินการครั้งนี้ในอัตราส่วนโดยน้ำหนัก 0:7:3, 2:5:3 และ 6:1:3 ตามลำดับ ส่วนผสมระหว่างดินขาวที่ผ่านการเผา, เถ้าลอยและอสัณฐานซิลิกาจากเถ้าแกลบข้าว จะถูกหลอมด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ ตามด้วยการบ่มให้ความร้อนที่อุณหภูมิ 70 °C ระยะเวลา 24 ชั่วโมง พบว่าโซเดียมเอ็กซ์ ซีโอไลต์จะเกิดจากส่วนผสมเริ่มต้นของวัตถุดิบในอัตราส่วนโดยน้ำหนัก ของดินขาวที่ผ่านการเผา, เถ้าลอย และอสัณฐานซิลิกาจากเถ้าแกลบข้าวเท่ากับ 6:1:3 โซเดียมเอ็กซ์ ซีโอไลต์ ที่ได้รับจากสภาวะที่มีความเป็นผลึกสูงถูกทดสอบลักษณะเฉพาะด้วยเทคนิค CEC BET SEM และ FTIR ค่า CEC และพื้นที่ผิวจำเพาะของโซเดียมเอ็กซ์ ซีโอไลต์เท่ากับ 420 meq 100 g⁻¹ และ 392 m² g⁻¹ ตามลำดับ หลังจากนั้นพบว่าสัณฐานวิทยาของโซเดียมเอ็กซ์ ซีโอไลต์ ซึ่งถูกยืนยันด้วย SEM บ่งชี้ลักษณะผลึกเป็นรูปออกตะระฮีดรอล จากอินฟราเรดสเปกตรัมและพบสัญญาณการดูดกลืนของพันธะ Si-O-Si และ Si-O-Al ซึ่งเป็นการสันนิษฐานที่ไม่สมมาตร

สุดท้าย ได้ศึกษาความเป็นไปได้ของสารลดแรงตึงผิวโดยใช้ เฮกซะเดคซิลไตรเมททิวแอมโมเนียมโบรมาด์ ซึ่งเป็นสารลดแรงตึงผิวประเภทประจุบวก คัดแปรพื้นผิวของซีโอไลต์ เพื่อเพิ่มความจุในการกักเก็บประจุลบคือฟอสเฟต ซีโอไลต์ที่ผ่านการคัดแปรพื้นผิวตรวจสอบลักษณะเฉพาะโดยใช้ XRD FTIR และ SEM เพื่อศึกษาผลของสารลดแรงตึงที่คัดแปรพื้นผิวของโซเดียมเอ็กซ์ ซีโอไลต์ โซเดียมเอ็กซ์ซีโอไลต์ที่ไม่ผ่านการคัดแปรและโซเดียมเอ็กซ์ ซีโอไลต์ที่ถูกคัดแปรพื้นผิวจะถูกนำมาบรรจุฟอสฟอรัสเพื่อเก็บรักษาปุ๋ยจากโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต เมื่อเปรียบเทียบกับโซเดียมเอ็กซ์ ซีโอไลต์ที่ไม่ผ่านการคัดแปรพื้นผิว เมื่อศึกษาเปรียบเทียบการปลดปล่อยฟอสฟอรัสจากปุ๋ย ที่ถูกบรรจุในโซเดียมเอ็กซ์ ซีโอไลต์ที่ไม่ผ่านการคัดแปรพื้นผิว และ

โซเดียมเอ็กซ์ ซีโอไลต์ที่ผ่านการคัดแปรพื้นผิว โดยการใช้น้ำเป็นตัวกลางในการชะ ผลการวิจัยพบว่าฟอสฟอรัสจะถูกปลดปล่อยออกจากปุ๋ยที่ถูกบรรจุในโซเดียมเอ็กซ์ ซีโอไลต์ที่ผ่านการคัดแปรพื้นผิว จนระยะเวลาผ่านไป 22 วัน อย่างต่อเนื่องในน้ำ ในขณะที่ฟอสฟอรัสจากปุ๋ยโพแทสเซียมไดไฮโดรเจนฟอสเฟต จะปลดปล่อยหมดจากโซเดียมเอ็กซ์ ซีโอไลต์ที่ไม่ผ่านการคัดแปรพื้นผิวในระยะเวลา 10 วัน จากงานวิจัยนี้พบว่า โซเดียมเอ็กซ์ ซีโอไลต์ที่ผ่านการคัดแปรพื้นผิวจะดูดซับฟอสเฟตได้ดี และปลดปล่อยฟอสฟอรัสได้ช้า ซึ่งถือว่าบรรลุวัตถุประสงค์ คุณสมบัตินี้บ่งชี้ให้เห็นว่า ซีโอไลต์ที่ผ่านการคัดแปรพื้นผิว มีศักยภาพที่ดีในการเป็นตัวชะลอการพ่ายฟูฟอสฟอรัส