



รายงานการวิจัย

การสังเคราะห์และศึกษาคุณลักษณะของซีโอไลต์จากแร่ดินขาวไทย
Synthesis and characterization of zeolites from Thai kaolins

คณะผู้วิจัย

ผศ.ดร.นิรมล วรติษฐ

นางจิระประภา เนียมปาน

โครงการวิจัยทุนสนับสนุนงานวิจัยของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ

งบประมาณเงินรายได้ปี พ.ศ. 2555

มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ

กิตติกรรมประกาศ

การวิจัยเรื่องการสังเคราะห์และศึกษาคุณลักษณะของซีโอไลต์จากแร่ดินขาวไทย (Synthesis and characterization of zeolites from Thai kaolins) ได้รับทุนสนับสนุนจากโครงการวิจัยของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ งบประมาณเงินรายได้ปี พ.ศ.2555 มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ คณะผู้วิจัยใคร่ขอขอบคุณมา ณ โอกาสนี้

ผู้วิจัยขอขอบคุณ Dr. Bernard A. Goodman ผู้เชี่ยวชาญในการวิเคราะห์ตัวอย่างด้วยเครื่อง Electron paramagnetic resonance ที่ให้คำแนะนำในการใช้เครื่องมือ รวมทั้งการวิเคราะห์ผลตัวอย่าง และขอขอบคุณ สำนักงานปรมาณูเพื่อสันติ ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้เครื่อง Electron paramagnetic resonance เป็นอย่างดีและขอขอบคุณ ภาควิชาธรณีวิทยา คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ที่ให้ความอนุเคราะห์ใช้เครื่องมือวิเคราะห์เช่นกัน

ท้ายนี้ผู้วิจัยใคร่ขอขอบคุณสาขาวิชาวิศวกรรมเคมี คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ ผศ.ดร. ไชยยันต์ ไชยยะ ที่ให้ความอนุเคราะห์ในการใช้อุปกรณ์ สถานที่ และความอนุเคราะห์ในทุกๆด้าน ทำให้งานวิจัยสำเร็จลุล่วงมาด้วยดี และขอขอบคุณเพื่อนร่วมงานทุกท่านในภาควิชาธรณีวิทยา คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย และสาขาวิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีราชมงคลกรุงเทพ ที่มีส่วนในการสนับสนุนการทำวิจัยในครั้งนี้

คณะผู้วิจัย

บทคัดย่อ

การสังเคราะห์ซีโอไลต์จากดินขาวระนองและดินขาวลำปางประเทศไทย ในขั้นแรกจะต้องปรับปรุงคุณภาพดินขาวด้วยวิธีทางกายภาพและวิธีทางเคมี เพื่อให้ได้สารตั้งต้นที่มีสมบัติเหมาะสมต่อการนำไปใช้เตรียมซีโอไลต์ คือมีอัตราส่วนโดยโมลของซิลิกาต่ออะลูมินาสูงขึ้น วิธีทางกายภาพได้แก่การบด และการเผา การบดจะใช้สภาวะการบดที่ความเร็ว 300 รอบต่อนาที เป็นเวลา 60 นาที และ 120 นาที การเผาจะใช้สภาวะการเผาที่อุณหภูมิ 500 600 700 และ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง การปรับปรุงคุณภาพด้วยวิธีทางเคมีทำได้โดยการนำมาทำปฏิกิริยากับกรดซัลฟิวริก ที่ความเข้มข้น 2 M อัตราส่วนระหว่างดินขาวต่อสารละลายกรดซัลฟิวริกคือ 1:3 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร ดินที่ปรับปรุงคุณภาพแล้วนำมาสังเคราะห์ซีโอไลต์ จากการทดลองพบว่า การปรับปรุงคุณภาพทางกายภาพคือการเผาที่ 700 องศาเซลเซียส จะเป็นสภาวะที่เหมาะสมต่อการเตรียมสารตั้งต้นสำหรับการเตรียมซีโอไลต์ และสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมซีโอไลต์ คือ การทำปฏิกิริยากับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ความเข้มข้น 4 M อัตราส่วนระหว่างดินขาวที่ปรับปรุงคุณภาพต่อสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์คือ 1:4 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร อุณหภูมิที่ใช้ในการบ่ม คือที่ 70 องศาเซลเซียส เวลา 24 ชั่วโมง และอุณหภูมิที่ใช้ในการตกผลึกคือที่ 100 องศาเซลเซียส เวลา 48 ชั่วโมง ผลการศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์จากดินขาวระนองและดินขาวลำปางด้วยเทคนิค BET พบว่ามีค่าเท่ากับ $589 \text{ m}^2/\text{g}$ และ $530 \text{ m}^2/\text{g}$ ค่าความสามารถแลกเปลี่ยนไอออนบวกของซีโอไลต์สังเคราะห์จากดินขาวระนองและดินขาวลำปางมีค่ามีค่า 1,500 มิลลิโมลต่อกิโลกรัม และ 1,200 มิลลิโมล ต่อกิโลกรัม และประสิทธิภาพของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์จากดินขาวระนองและดินขาวลำปาง ในการกำจัด Zn^{2+} ในน้ำเสียสังเคราะห์มีค่าร้อยละ 88 และ ร้อยละ 82 ตามลำดับ ในการศึกษาครั้งนี้ได้ศึกษาคุณลักษณะดินขาวและซีโอไลต์ด้วยเทคนิคต่างๆคือ เอกซ์เรย์ดิฟแฟรกชันสเปกโตรสโกปี (X-ray diffraction spectroscopy) เอกซ์เรย์ฟลูออเรสเซนส์สเปกโตรสโกปี (X-ray fluorescence spectroscopy) ฟูเรียร์ทรานสฟอร์ม อินฟราเรด สเปกโตรสโกปี (Fourier transform infrared spectroscopy) อิเล็กตรอนพาราแมกเนติกเรโซแนนซ์ (Electron paramagnetic resonance spectroscopy) และกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning electron microscopy)

Abstract

Zeolites were synthesized from two local kaolin deposits, Ranong and Lampang, Thailand. For improving natural kaolin as the material for zeolite synthesis, the first step is modification of kaolin by physical and chemical activation. The pretreatment activations were required prior to achieve high silica and alumina ratio in raw material for application to kaolin using as starting material. Physical activation was achieved by grinding, 300 rpm for 60 or 120 minutes or calcination at 500 600 700 or 800° C for 3 h and these followed by chemical activation with 2 M sulfuric acid for 3 h, the ratio of kaolin: sulfuric acid is 1:3 (weight by volume). The results show that modification of kaolin by combined physical and chemical treatments can produce material with high silica and alumina ratio for using as starting material to synthesize zeolite and the optimum condition was from calcination kaolin at 700° C for 3 h. For zeolite synthesis, the optimum condition was achieved from 4 M sodium hydroxide in ratio 1:4 of modified kaolin: sodium hydroxide solution (weight by volume), the aging temperature was 70° C in 24 h, and the recrystallization temperature was 100° C for 48 h. Specific surface area of synthesized zeolite from Ranong and Lampang kaolin deposits were 589 m²/g and 530 m²/g, cation exchange capacity were 1,500 m mole/kg and 1,200 m mole/kg respectively. The efficiency of synthesized zeolite from Ranong and Lampang kaolin deposits to remove Zn²⁺ from synthetic waste water were 88% and 82% respectively. In this study, various physical and analytical techniques, X-ray diffraction spectroscopy, X-ray fluorescence spectroscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, Electron paramagnetic resonance spectroscopy and Scanning electron microscopy were used to characterize the structure of kaolin and zeolite.

สารบัญ

	หน้า
กิตติกรรมประกาศ	(ก)
บทคัดย่อ(ภาษาไทย)	(ข)
บทคัดย่อ(ภาษาอังกฤษ)	(ค)
สารบัญ	(ง)
สารบัญตาราง	(ฉ)
สารบัญภาพ	(ช)
บทที่	
1. บทนำ	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย	3
1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย	3
1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	3
2. ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	4
2.1 แร่ดินเหนียว	4
2.2 ซีโอไลต์	9
3. วิธีดำเนินการวิจัย	11
3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์	11
3.2 สารเคมี	12
3.3 วิธีดำเนินการวิจัย	13
4. ผลการวิจัยและวิเคราะห์ผล	14
4.1 ลักษณะทางกายภาพของแร่ดินขาว	14
4.2 การปรับปรุงคุณภาพแร่ดินขาว	14
4.3 การศึกษาคุณลักษณะของแร่ดิน ขาวระนองและลำปาง	25

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
4.4 การเตรียมซีโอไลต์	34
4.5 การศึกษาคุณลักษณะซีโอไลต์สังเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ	37
4.6 ผลการศึกษาความสามารถในการดูดซับไอออนโลหะหนัก	40
5. สรุปผล	41
5.1 สรุปผล	41
บรรณานุกรม	43



สารบัญตาราง

ตาราง

หน้า

4.1 องค์ประกอบทางเคมีของดินขาวสองแหล่ง คือ ระนอง และลำปาง

27



สารบัญภาพ

ภาพ	หน้า
2.1 โครงสร้างของแร่ kaolinite	4
2.2 โครงสร้างของแร่ Illite	5
2.3 โครงสร้างของแร่กลุ่ม Smectite (Montmorillonite)	6
2.4 โครงสร้างของแร่ Vermiculite	6
2.5 โครงสร้างของแร่ Palygorskite	7
2.6 โครงสร้าง Kaolinite ไม่มี interlayer และมีพันธะไฮโดรเจน (Hydrogen Bond) ระหว่าง Tetrahedral และ Octahedral layer	9
2.7 โครงสร้างของซีโอไลต์ธรรมชาติ Clinoptilolite	9
2.8 โครงสร้างของซีโอไลต์ (zeolite) สังกะสี (Zn ²⁺ -exchanged zeolite structure) อะตอม Si และ Al แทนด้วยสี่เท่า อะตอม O และ Zn แทนด้วย สีแดงและสีน้ำเงิน ตามลำดับ(ขนาดรูป 4.1 อังสตรอม)	10
4.1 ลักษณะของดินขาวไทยสองแหล่งคือ (ก) แหล่งระนอง และ (ข) แหล่งลำปาง	14
4.2 ดินขาวไทยสองแหล่งเมื่อนำมาล้างน้ำ (ก) แหล่งระนอง และ (ข) แหล่งลำปาง	14
4.3 ดินขาวไทยหลังจากทำ Size fraction และอบแล้ว (ก) แหล่งระนอง และ (ข) แหล่งลำปาง	15
4.4 เปรียบเทียบ ดินขาวไทยหลังจากทำ Size fraction และอบแล้ว (ก) แหล่งระนอง และ (ข) แหล่งลำปาง	15
4.5 การบดดินที่ 300 rpm ด้วยเครื่อง ball mill (ก) และ (ข) ดินระนองที่ผ่านการบด 60 นาที (ค) 120 นาที ตามลำดับ	16
4.6 การเผาดินที่อุณหภูมิต่างๆด้วย Furnace (ก) และ (ข) ดินระนองที่เผาที่ 500 °C (ค) 600 °C (ง) 700 °C และ (จ) 800 °C	17
4.7 เปรียบเทียบดินระนองก่อนเผา (ก) และหลังเผาที่อุณหภูมิต่างๆ (ข) ดินระนองที่เผาที่ 500 °C (ค) 600 °C (ง) 700 °C และ (จ) 800 °C ตามลำดับ	18
4.8 ดินลำปางที่ผ่านการบด (ก) 60 นาที และ (ข) 120 นาที	18
4.9 ดินลำปางที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ (ก) 500 °C (ข) 600 °C (ค) 700 °C และ (ง) 800 °C	19

สารบัญภาพ(ต่อ)

ภาพ	หน้า
4.10 เปรียบเทียบดินล้าปางก่อนเผา (ก) และหลังเผาที่อุณหภูมิต่างๆ (ข) ดินล้าปางที่เผาที่ 500 °C (ค) 600 °C (ง) 700 °C และ (จ) 800 °C	20
4.11 เปรียบเทียบดินขาวระนอง (ก) ก่อน Deferration treatment และ (ข) หลัง Deferration treatment	20
4.12 ดินขาวระนอง (ก) Deferration treatment หลังจากการบด 60 นาที และ (ข) 120 นาที	21
4.13 ดินขาวระนองเมื่อทำ Deferration treatment หลังการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ (ก) 500 °C (ข) 600 °C (ค) 700 °C และ (ง) 800 °C	21
4.14 เปรียบเทียบดินล้าปาง (ก) ก่อน Deferration treatment และ (ข) หลัง Deferration treatment	22
4.15 ดินขาวล้าปางหลังการทำ Deferration treatment (ก) หลังจากการบด 60 นาที และ (ข) 120 นาที	23
4.16 ดินขาวล้าปางหลังจากการทำ Deferration treatment หลังการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ (ก) 500 °C (ข) 600 °C (ค) 700 °C และ (ง) 800 °C	24
4.17 XRD pattern of natural Ranong kaolin. The dominant minerals are kaolinite and halloysite with quartz as a minor impurity.	25
4.18 XRD pattern of natural Lampang kaolin. The dominant minerals are kaolinite and halloysite with quartz as a minor impurity	26
4.19 FTIR of natural Ranong kaolin	28
4.20 FTIR of natural Lampang kaolin	29
4.21 SEM of natural Ranong kaolin (x 10,000)	30
4.22 SEM of natural Lampang kaolin(x 10,000)	31
4.23 First derivative EPR spectrum ของดินขาวแหล่งระนอง(NR) และดินขาวที่ปรับปรุงคุณภาพโดยการเผาที่อุณหภูมิต่างๆคือ 500 600 700 และ 800 องศาเซลเซียส (CR500 CR600 CR700 CR800) และดินขาวที่ทำ deferration treatment (DR)	32

สารบัญภาพ(ต่อ)

ภาพ	หน้า
4.24 Second derivative EPR spectrum ของดินขาวแหล่งระนอง(NR) และดินขาวที่ปรับปรุงคุณภาพโดยการเผาที่อุณหภูมิต่างๆคือ 500 600 700 และ 800 องศาเซลเซียส(CR500 CR600 CR700 CR800) และ ดินขาวที่ทำ deferration treatment (DR)	33
4.25 ดินขาวระนองหลังจากการปรับปรุงคุณภาพด้วยวิธีทางกายภาพ และวิธีทางเคมี (ก) และ (ข) ดินขาวที่ผ่านการบด เวลา 60 นาที (R 60)และ 120 นาที (R 120) (ค)-(จ) ดินขาวระนองที่ผ่านการเผาที่ อุณหภูมิ 500° C(R 500) 600° C(R 600) 700° C (R 700) และ 800° C (R 800)	35
4.26 ดินขาวลำปางหลังจากการปรับปรุงคุณภาพด้วยวิธีทางกายภาพ และวิธีทางเคมี (ก) และ (ข) ดินขาวที่ผ่านการบด เวลา 60 นาที (L 60)และ 120 นาที (L 120) (ค)-(จ) ดินขาวลำปางที่ผ่านการเผาที่ อุณหภูมิ 500° C(L 500) 600° C(L 600) 700° C (L 700) และ 800° C (L 800)	36
4.27 ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวระนอง	37
4.28 ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวลำปาง	38
4.29 XRD pattern ของซีโอไลต์ Na-X (A) เปรียบเทียบกับ ซีโอไลต์สังเคราะห์จากดินขาวระนอง (B) และซีโอไลต์สังเคราะห์จากดินขาวลำปาง (C)	38
4.30 SEM images ของ ซีโอไลต์สังเคราะห์จากดินขาวระนอง (A) และ ซีโอไลต์สังเคราะห์จากดินขาวลำปาง (B) กำลังขยาย 20,000 เท่า	39

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของปัญหาวิจัย

จากการพัฒนาอุตสาหกรรมต่างๆ ในประเทศ และประกอบกับการขยายตัวอย่างต่อเนื่องของอุตสาหกรรม จึงก่อให้เกิดผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมของประเทศเป็นอย่างมาก ผลกระทบดังกล่าวนี้ปัจจุบันได้พัฒนามาเป็นปัญหาสิ่งแวดล้อม และส่งผลกระทบต่อภาคต่างๆ เช่น ภาคการเกษตร ภาคเศรษฐกิจของชาติ และภาคประชาชน เช่น ผลต่อกระทบต่อคุณภาพชีวิต และปัจจุบันนี้ปัญหาดังกล่าวกำลังทวีความรุนแรง โดยเฉพาะอย่างยิ่งในเขตพื้นที่ที่เป็นที่ตั้งของโรงงานอุตสาหกรรมทั้งหลายทั้งในเขตกรุงเทพมหานคร และเขตปริมณฑล รวมทั้งในเขตนิคมอุตสาหกรรม ที่ตั้งอยู่ตามจังหวัดต่างๆ เช่น นิคมอุตสาหกรรมมาบตาพุด จังหวัดระยอง ซึ่งนิคมอุตสาหกรรมแห่งนี้ เป็นฐานการผลิตที่สำคัญของประเทศสำหรับอุตสาหกรรมประเภทปิโตรเลียม เคมีภัณฑ์ เหล็ก โลหะ โรงกลั่นน้ำมัน ปัจจุบันกำลังประสบปัญหาสิ่งแวดล้อมทั้งด้านมลพิษทางอากาศ มีปริมาณของ สารอินทรีย์ระเหยและ SO_x และ NO_x ในอากาศระดับสูง นอกจากนี้ ยังมีปัญหามลพิษทางน้ำ ได้แก่ การปนเปื้อนของกากของเสียจากกระบวนการผลิต และการปนเปื้อนของโลหะหนัก ได้แก่ ตะกั่ว แมงกานีส เหล็ก แคดเมียม ในน้ำทิ้งจากกระบวนการผลิต รวมทั้งปัญหาขยะมูลฝอย เป็นต้น

สำหรับปัญหามลพิษทางน้ำที่เกิดจากการที่มีโลหะหนักปนเปื้อนนั้น จัดได้ว่าเป็นปัญหาที่รุนแรงประเภทหนึ่ง ทั้งนี้เนื่องจากโลหะหนักทั้งหลายก่อให้เกิดอันตรายต่อสุขภาพของมนุษย์ และสิ่งแวดล้อมโดยตรง และมักจะไม่สามารถย่อยสลายโดยกระบวนการทางชีวภาพ (Biodegradable) จึงเกิดการสะสมในห่วงโซ่อาหาร (Food chain) โลหะหนักทั้งหลาย ซึ่งได้แก่ Cu Ni Zn Pb Hg Cr และ Cd ที่ปนเปื้อนในน้ำเสียนี้มีที่มาจากอุตสาหกรรมทางเคมีประเภทต่างๆ เช่น สี พลาสติก โลหะ แบตเตอรี่ การชุบโลหะ เมื่อมีการสะสมในร่างกายจะก่อให้เกิดพิษต่อร่างกายได้ เช่น พิษต่อระบบประสาท พิษต่อระบบทางเดินอาหาร และก่อให้เกิดการระคายเคืองต่อกระเพาะอาหารและลำไส้เล็กอย่างรุนแรง นอกจากนี้อาจก่อให้เกิดมะเร็งในอวัยวะต่างๆ เช่น มะเร็งในปอด

การกำจัดโลหะหนักในน้ำสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การตกตะกอนด้วยสารเคมี (Chemical precipitation) การกรองโดยผ่านเมมเบรน (Membrane filtration) การรีดิวซ์ด้วยกระแสไฟฟ้า (Electric reduction) การสกัดด้วยตัวทำละลาย (solvent extraction) การแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange) และการดูดซับ (Adsorption) วิธีการดังกล่าวส่วนใหญ่ไม่สามารถนำมาใช้งานในระดับ

อุตสาหกรรมเพราะมีค่าใช้จ่ายสูง หรือบางวิธีมีประสิทธิภาพต่ำ และยังก่อให้เกิดกากของเสียจากการกำจัด เป็นต้น (Jiang et al., 2009; Agouborde and Navia, 2009) ปัจจุบันการกำจัดโลหะหนักโดยใช้ตัวดูดซับ(adsorbent)ประเภทต่างๆเช่น ถ่านกัมมันต์ (Activated carbon) วัสดุทางชีวภาพ (Biomaterials) และแร่ดินเหนียว(Clay mineral) กำลังได้รับความสนใจเนื่องจากเป็นวิธีที่มีค่าใช้จ่ายไม่แพง และมีประสิทธิภาพสูง (Crini, 2005)

แร่ดินที่มีโครงสร้างเป็นรูพรุน(Porous mineral materials) กำลังเป็นที่ได้รับความสนใจและเริ่มมีการนำมาใช้เป็นตัวดูดซับ เนื่องจากเป็นวัสดุธรรมชาติและมีปริมาณมาก ราคาถูก มีสมบัติเป็นตัวแลกเปลี่ยนที่ดี และมีพื้นที่ผิวสูง (Brigatti et al., 1996 ; Bhattacharyya and Gupta, 2008a) แร่ดินที่นำมาใช้กำจัดโลหะหนัก ได้แก่ Kaolinite (Bhattacharyya and Gupta, 2008b) Zeolite (Slijivic et al., 2009), Montmorillonite (Ijagbemi et al., 2009) และ Bentonite (Xu et al., 2009) นอกจากนี้แร่ดินบางชนิดสามารถนำมาเป็นวัตถุดิบในการสังเคราะห์ ซีโอไลต์สังเคราะห์ได้ เช่น แร่ดินขาว (Chandrasekhar et al., 1997)

ซีโอไลต์เป็นสารประกอบประเภทไฮเดรตอะลูมิโนซิลิเกตและอาจจะมีโซเดียม และแคลเซียมประกอบอยู่ด้วย ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{AlO}_3 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) โครงสร้างของซีโอไลต์มีลักษณะเป็นสามมิติที่เชื่อมต่อกันระหว่างอะลูมินาและซิลิกา เนื่องจากโครงสร้างเป็นรูพรุนและมีพื้นที่ผิวสูง ซีโอไลต์จึงถูกนำมาใช้ในอุตสาหกรรมต่างๆ มากมาย เช่น อุตสาหกรรมปิโตรเคมี อุตสาหกรรมด้านการเกษตร ใช้ในการแยกและทำให้บริสุทธิ์ ใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยา และใช้เป็นตัวดูดซับ เพราะโครงสร้างของซีโอไลต์เป็นโครงสร้างที่มีความพรุนสูงทำให้มีพื้นที่ผิวมาก จึงมีความสามารถในการดูดซับสูง นอกจากนี้ซีโอไลต์ยังมีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange) ด้วยสมบัติเหล่านี้ทำให้ซีโอไลต์มีประโยชน์มาก เช่นสามารถนำมาใช้ในการลดความกระด้างของน้ำ ใช้จับโลหะหนักหรือสารกัมมันตรังสีและสารปนเปื้อนอื่นๆ เป็นต้น ปัจจุบันจึงได้มีการสังเคราะห์ซีโอไลต์ขึ้นมาจากหลากหลายชนิดเพื่อใช้ในงานด้านต่างๆมากมาย

จากปัญหาด้านสิ่งแวดล้อมในประเทศไทยและ สมบัติของแร่ดินขาวดังกล่าวมาแล้วนั้น ผู้วิจัยจึงสนใจที่จะสังเคราะห์ซีโอไลต์จากแร่ดินขาวเพื่อนำไปบำบัดน้ำเสียที่มีโลหะหนักปนเปื้อนอยู่และเนื่องจากประเทศไทยมีแร่ดินขาวที่มีปริมาณสำรองในระดับสูง ผู้วิจัยจึงสนใจที่จะนำวัตถุดิบในประเทศมาพัฒนาให้เกิดประโยชน์และนอกจากนี้ยังเพิ่มมูลค่าของวัตถุดิบในประเทศให้มีมูลค่าสูงขึ้น และจากการวิจัยที่ผ่านมาของผู้วิจัยพบว่า การนำแร่ดินขาวมาปรับปรุงคุณภาพด้วยวิธีทางเคมีและวิธีทางกายภาพ จะทำให้ได้แร่ดินขาวที่ปรับปรุงคุณภาพมีพื้นที่ผิวสูงขึ้น ปริมาตรรูพรุน

เพิ่มขึ้นและอัตราส่วนของ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ สูงขึ้น ซึ่งเหมาะสำหรับนำมาใช้เป็นสารเริ่มต้นในการนำมาสังเคราะห์เป็นซีโอไลต์ที่มีประสิทธิภาพในการแลกเปลี่ยนไอออนได้ดี

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการวิจัย

1. เพื่อศึกษาการสังเคราะห์ซีโอไลต์ (Zeolite) จากแร่ดินขาวไทย (Thai kaolin) เพื่อใช้กำจัดโลหะหนักในน้ำเสีย
2. เพื่อศึกษาคุณลักษณะซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ จากแร่ดินขาวไทย

1.3 ขอบเขตของโครงการวิจัย

1. ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในการปรับปรุงคุณภาพแร่ดินขาวไทย จากแหล่งระนองและแหล่งลำปาง ด้วยวิธีทางกายภาพโดยการบด หรือเผาพร้อมกับวิธีทางเคมีเพื่อใช้เป็นวัตถุดิบในการสังเคราะห์ซีโอไลต์
2. ศึกษาภาวะที่เหมาะสมในสังเคราะห์ ซีโอไลต์ จากแร่ดินขาวไทยที่ปรับปรุงคุณภาพแล้ว
3. ศึกษาคุณลักษณะเบื้องต้น (preliminary characterisation) ของแร่ดินขาวและซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ด้วยเทคนิค XRD XRF FTIR SEM BET และ EPR

1.4 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ

1. เพิ่มมูลค่าแร่ดินขาวไทย โดยนำมาพัฒนาเพื่อใช้ประโยชน์ในด้านบำบัดน้ำเสีย
2. ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์จากแร่ดินขาวไทย สามารถใช้เป็นอีกทางเลือกหนึ่งในการบำบัดน้ำเสียที่มีโลหะหนักปนเปื้อน

บทที่ 2

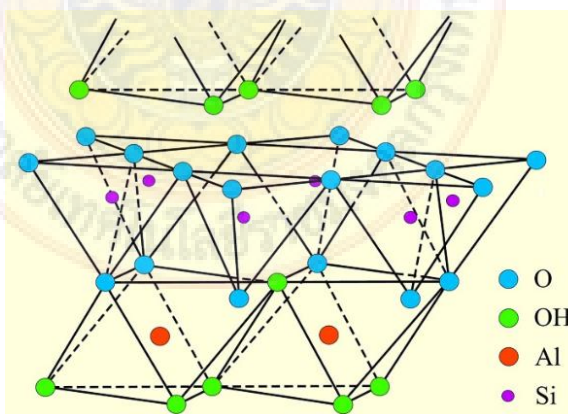
ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 แร่ดินเหนียว (Clay mineral)

แร่ดินเหนียว คือ แร่ทุติยภูมิซึ่งเกิดจากการผุพังของหิน โดยทั่วไปอนุภาคมีขนาดเล็กมาก นักธรณีวิทยาให้คำจำกัดความขนาดของแร่ดินว่ามีขนาดประมาณ 2 ไมครอน องค์ประกอบหลักทางเคมีของแร่ดินนั้นได้แก่ ธาตุอะลูมิเนียม ซิลิกอน และออกซิเจนจึงเรียกว่าสารประกอบแอนไฮไดรอสอลูมิโนซิลิเกต (Anhydrous aluminosilicate) โครงสร้างส่วนใหญ่มีลักษณะเป็นแผ่น (Layer) ที่เกิดจากการเรียงซ้อนกันของ ชั้นอะลูมินา (Alumina) และ ซิลิกา (Silica) และในระหว่างชั้นนี้จะมีไอออนบวกของธาตุโลหะ เช่น โซเดียม แคลเซียม โพแทสเซียม แมกนีเซียมและเหล็กแทรกอยู่ จากโครงสร้างและองค์ประกอบที่แตกต่างกันนี้ ทำให้สามารถจำแนกชนิดของแร่ดินเหนียวออกได้เป็นชนิดต่างๆดังนี้ (Deer, *et al.*, 1992)

กลุ่มแร่เคโอลิไนต์ (kaolinite)

โครงสร้างชนิด เป็นชนิด 1 : 1 ประกอบด้วยชั้นของซิลิกาเรียงสลับกับชั้นของอะลูมินา แร่ดินขาว (Kaolinite: hydrated aluminium silicate, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) จัดอยู่ในกลุ่มแร่ชั้นอะลูมิโนซิลิเกต (Aluminosilicate) องค์ประกอบของหนึ่งหน่วย (unit) ประกอบด้วยชั้นเตตระฮีดรัล (Tetrahedral) และชั้นออกตะฮีดรัล (Octahedral)

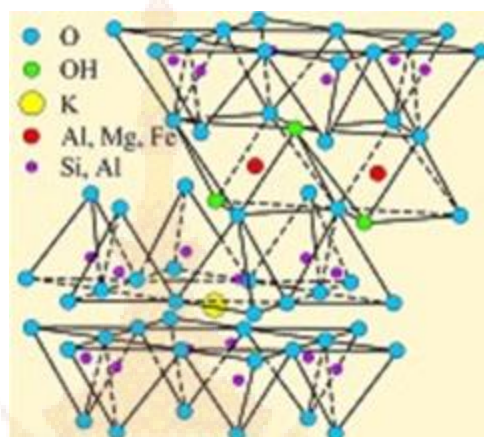


ภาพที่ 2.1 โครงสร้างของแร่ kaolinite

ที่มา [U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey](http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/html/docs/clays/illite.htm)

<http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/html/docs/clays/illite.htm>

กลุ่มแร่อิลไลต์ (Illite) โครงสร้างแร่ดินชนิด 2 : 1 ในหน่วยโครงสร้างจะมีชั้นซิลิกา 2 ชั้นประกบชั้นอลูมินาอยู่ และในแต่ละหน่วยมีไอออนของโพแทสเซียมแทรกอยู่ ทำให้ดินในกลุ่มนี้ ไม่สามารถพองตัวในน้ำได้

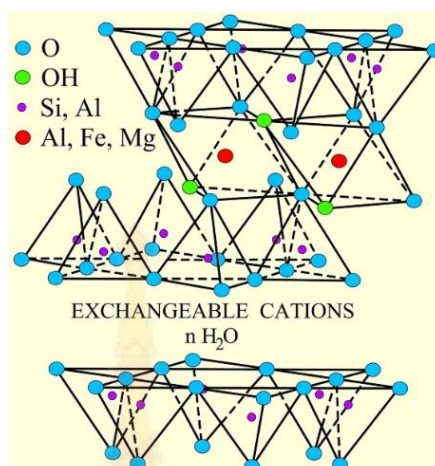


ภาพที่ 2.2 โครงสร้างของแร่ Illite

ที่มา [U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey](http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/html/docs/clays/illite.htm)

<http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/html/docs/clays/illite.htm>

กลุ่มแร่สเมคไทต์ (smectite) โครงสร้างเป็นชนิด 2 : 1 เหมือนกลุ่มอิลไลต์ แต่ในชั้นของโครงสร้างมีโมเลกุลของน้ำแทรกอยู่ และไอออนบวกส่วนใหญ่ที่พบจะเป็น แคลเซียม แมกนีเซียม เหล็กและโซเดียม แร่กลุ่มนี้มีความสามารถในการพองตัวในน้ำได้ดี

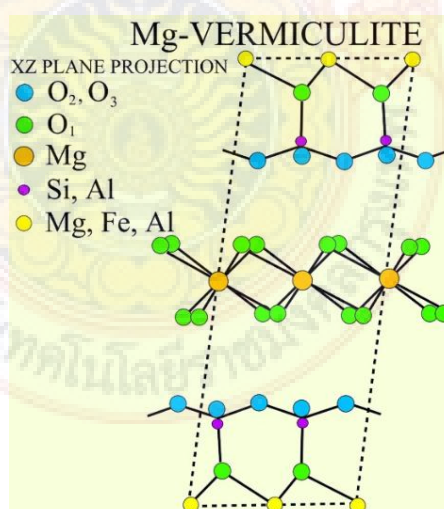


ภาพที่ 2.3 โครงสร้างของแร่กลุ่ม Smectite (Montmorillonite)

ที่มา [U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey](http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/html/docs/clays/illite.htm)

<http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/html/docs/clays/illite.htm>

กลุ่มแร่เวอร์มิคูไลต์ (vermiculite) มีโครงสร้างเหมือนกลุ่มสเมคไทต์ แต่มีความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนสูงกว่า เมื่อเผาแล้วอนุภาคมีลักษณะคล้ายตัวหนอน

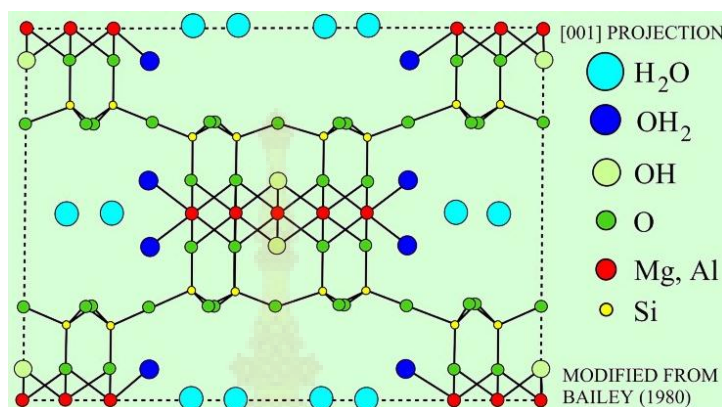


ภาพที่ 2.4 โครงสร้างของแร่ Vermiculite

ที่มา [U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey](http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/html/docs/clays/illite.htm)

<http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/html/docs/clays/illite.htm>

กลุ่มแร่ปาลิโกรซ์ไกต์ (palygorskite) มีโครงสร้างต่อเนื่องเป็นลูกโซ่



ภาพที่ 2.5 โครงสร้างของแร่ Palygorskite

ที่มา [U.S. Department of the Interior, U.S. Geological Survey](http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/html/docs/clays/illite.htm)

<http://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/html/docs/clays/illite.htm>

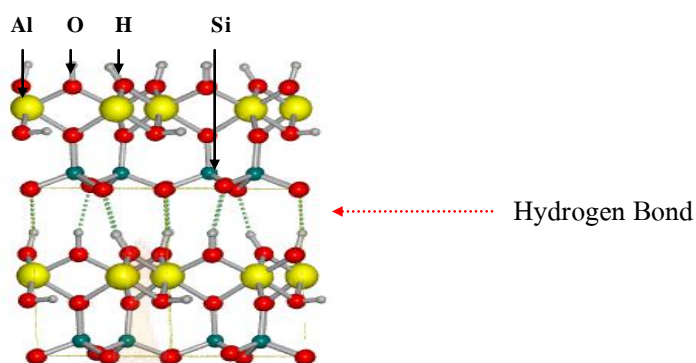
แร่ดินเหนียวที่นิยมนำมาใช้ส่วนใหญ่จะอยู่ในกลุ่มแร่เคโอลิไนต์และกลุ่มสเมคไทต์ กลุ่มแร่เคโอลิไนต์นิยมนำมาเป็นส่วนผสมในการผลิตผลิตภัณฑ์เซรามิก เช่น กระเบื้อง ถ้วยชามและสุขภัณฑ์ สำหรับกลุ่มแร่สเมคไทต์ที่รู้จักกันมากคือเบนโทไนต์ (Bentonite) นิยมนำมาเป็นสารตัวเติมในอุตสาหกรรมสี หมึกพิมพ์ กระดาษ หรือใช้เป็นโคลนขุดเจาะ (drilling mud) เป็นสารหล่อลื่น ปัจจุบันนักวิทยาศาสตร์ได้พยายามพัฒนาสมบัติของแร่ดินเหนียวกลุ่มนี้ เพื่อเพิ่มประโยชน์การใช้งานของแร่ดิน ให้หลากหลายและมีประสิทธิภาพสูงขึ้น โดยใช้เทคโนโลยีการปรับเปลี่ยนสภาพพื้นผิว ให้ได้ดินที่ชอบสารอินทรีย์ หรือที่รู้จักกันทั่วไปในนามของ Organophilic clays ซึ่งสามารถนำไปประยุกต์ใช้งานในด้านต่างๆ ได้กว้างขวางยิ่งขึ้น

แร่ดินขาวหรือแร่เคโอลิไนต์ เป็นแร่ที่มีรูปผลึกแน่นอน มีสูตรทางเคมี $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (hydrated aluminium silicate) ซึ่งมีโครงสร้างผลึกเป็นชั้นๆ ส่วนประกอบ เคมีทางทฤษฎี คือ SiO_2 46.54% Al_2O_3 39.50% และ H_2O 13.96% kaolinite ได้จากการสลายตัวของหินฟีนมา (feldspar) ซึ่งเป็นแร่ที่พบ ในหินแกรนิต

แหล่งที่พบดินขาวในประเทศไทย

พบทั่วไปตั้งแต่จังหวัดเหนือสุดคือ เชียงราย และเรื่อยลงมาเชียงใหม่ ลำปาง อุตรดิตถ์ ปราจีนบุรี ชลบุรี นครศรีธรรมราช ระนอง จนกระทั่งทางใต้สุดของชายแดนไทยคือ นราธิวาส กรมทรัพยากรธรณีได้จัดประเภทให้ ดินขาวเป็นแร่อุตสาหกรรมของประเทศไทยด้วยชนิดหนึ่งซึ่ง ดินขาวส่วนใหญ่ใช้ในอุตสาหกรรมเซรามิก มีส่วนน้อยที่ใช้ในอุตสาหกรรมสี กระดาษ และยาฆ่าแมลง นอกเหนือไปจากอุตสาหกรรมดังกล่าวแล้ว ดินขาวยังใช้ได้ ในอุตสาหกรรมยาง พลาสติก สี เส้นใยที่ทอกระดาษ ดัดฝาผนัง ซอหลักขัดผ้า ยา เครื่องสำอาง ปูน และอื่นๆ อีกมากมายหลายชนิด ปัจจุบันนี้ได้มีการนำแร่ดินขาวมาใช้ประโยชน์ด้านอื่นๆเช่น ใช้เป็นตัวดูดซับ (Absorbent)

เนื่องจากแร่ดินขาว (Kaolinite: hydrated aluminium silicate, $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) มีโครงสร้างเป็นชั้นๆ(layer)โดยองค์ประกอบของหนึ่งหน่วย (unit) ประกอบด้วยชั้นเตตระฮีดรอล(Tetrahedral) และชั้นออกตะฮีดรอล(Octahedral) การจัดเรียงโครงสร้างในลักษณะเช่นนี้ทำให้เกิดเป็น โครงสร้างชนิด1:1และในระหว่างชั้นเตตระฮีดรอลและชั้นออกตะฮีดรอล จะมีพันธะไฮโดรเจน ทำให้โครงสร้างของแร่ดินขาวไม่มีชั้น interlayer (ดังภาพที่ 2.6) พื้นที่ผิวของแร่และความพรุนของแร่จึงต่ำกว่าแร่ดินชนิดอื่นๆ นอกจากนี้ยังพบว่าแร่ดินขาวมีสมบัติด้านการแลกเปลี่ยนไอออนต่ำซึ่งสมบัติทั้งหลายนี้ส่งผลให้สมบัติการเป็นตัวดูดซับไม่ดีเท่าที่ควร ดังนั้นการนำแร่ดินชนิดนี้มาใช้จะต้องผ่านการปรับปรุงคุณภาพเพื่อให้มีสมบัติตามต้องการ จากการศึกษาและวิจัยของนักวิจัยที่ผ่านมา (Temmuji J. *et al.*, 2001; Mako *et al.*, 2006) พบว่าการบด (grinding) จะทำให้แร่ดินขาวมีโครงสร้างเปลี่ยนไป คือ มีขนาดอนุภาคเล็กลง (ระดับนาโน) พื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น มีความพรุนสูงขึ้น และการปรับปรุงคุณภาพด้วยวิธีทางเคมีหลังจากขั้นตอนการปรับปรุงคุณภาพด้วยวิธีทางฟิสิกส์จะทำให้สมบัติด้านต่างๆ ดังกล่าวเพิ่มมากขึ้น ทำให้เหมาะกับการนำไปใช้เป็นตัวดูดซับได้ดี นอกจากนี้จากการศึกษาด้วยเทคนิค XRF พบว่าอัตราส่วนของ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ สูงขึ้น ซึ่งทำให้แร่ดินขาวที่ปรับปรุงคุณภาพแล้วมีสมบัติเป็นซีโอไลต์ที่ดี

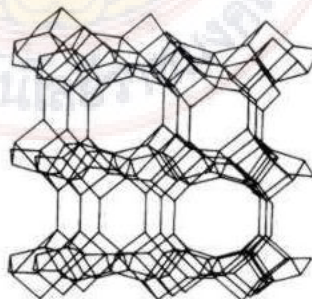


ภาพที่ 2.6 โครงสร้าง Kaolinite ไม่มี interlayer และมีพันธะไฮโดรเจน (Hydrogen Bond) ระหว่าง Tetrahedral และ Octahedral layer

2.2 ซีโอไลต์ (Zeolite)

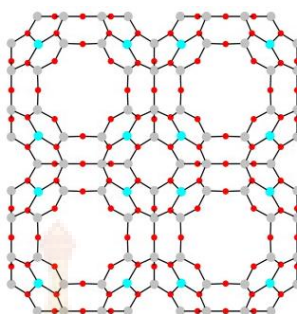
ซีโอไลต์เป็นสารประกอบอะลูมิโนซิลิเกตที่มีโครงสร้างสามมิติ ที่เป็นรูพรุน (ภาพที่2.7) ประกอบด้วยหน่วยของอะลูมินา และหน่วยของซิลิกาที่ยึดติดกันด้วยอะตอมของออกซิเจน ภายในโครงสร้างที่เป็นรูพรุนจะประกอบด้วยน้ำและแคตไอออน ทำให้ซีโอไลต์มีสมบัติเป็นสารที่แลกเปลี่ยนไอออนได้ดี และสูตรทั่วไปของซีโอไลต์คือ $M_x D_y (Al_{x+2y} Si_{n-(x+2y)} O_{2n}) \cdot mH_2O$ โดยที่ M และ O คือโลหะหมู่ IA , หรือ II A และ ออกซิเจน ตามลำดับ

ซีโอไลต์แบ่งออกเป็นประเภทใหญ่ๆได้ 2 ชนิด คือซีโอไลต์ธรรมชาติ(ภาพที่2.7) และซีโอไลต์สังเคราะห์(ภาพที่ 8) ซีโอไลต์ธรรมชาติ ได้แก่ analcime chabazite clinoptilolite heulandite natrolite phillipsite และ stilbite ขนาดของรูพรุนที่แตกต่างกันรวมถึงความสามารถในการแลกเปลี่ยนไอออนของซีโอไลต์ จึงทำให้ซีโอไลต์มีหลากหลายชนิด



ภาพที่ 2. 7 โครงสร้างของซีโอไลต์ธรรมชาติ Clinoptilolite

ที่มา <http://www.zeolife.co>



ภาพที่ 2.8 โครงสร้างของซีโอไลต์ (zeolite) สังเคราะห์ (Zn^{2+} -exchanged zeolite structure)
อะตอม Si และ Al แทนด้วยสีเทา อะตอม O และ Zn แทนด้วย สีแดงและสีน้ำเงิน
ตามลำดับ(ขนาดรูป 4.1 อังสตรอม)

ที่มา Fox, S. *et al.*, 2010

เนื่องจากแร่ดินขาวมีองค์ประกอบของซิลิกาและอะลูมินาในปริมาณสูงจึงสามารถนำมาใช้เป็นวัตถุดิบในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ได้ ซึ่งขั้นตอนการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากแร่ดินขาวมีขั้นตอนที่สำคัญ 2 ขั้นตอนคือ ขั้นตอนที่ 1 การเตรียม dehydroxlated amorphous kaolin (metakaolin) ขั้นตอนที่ 2 hydrothermal reaction of metakaolin ด้วยสารละลายเบส อัตราส่วนของ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ของ metakaolin ความเข้มข้นของเบสและระยะเวลาของการทำปฏิกิริยา จะทำให้ได้ซีโอไลต์ต่างชนิดกันและมีสมบัติต่างกัน

การกำจัดโลหะหนักในน้ำสามารถทำได้หลายวิธี เช่น การตกตะกอนด้วยสารเคมี (Chemical precipitation) การกรองโดยผ่านเมมเบรน (Membrane filtration) การรีดิวซ์ด้วยกระแสไฟฟ้า (Electric reduction) การสกัดด้วยตัวทำละลาย (solvent extraction) การแลกเปลี่ยนไอออน (Ion exchange) และการดูดซับ (Adsorption) วิธีการดังกล่าวส่วนใหญ่ไม่สามารถนำมาใช้งานในระดับอุตสาหกรรมเพราะมีค่าใช้จ่ายสูง หรือบางวิธีมีประสิทธิภาพต่ำ อย่างไรก็ตามการกำจัดโลหะหนักในน้ำเสียด้วยการแลกเปลี่ยนไอออนหรือการดูดซับด้วยซีโอไลต์เป็นอีกทางเลือกที่มีประสิทธิภาพและถ้าใช้วัตถุดิบที่มีราคาถูกจะสามารถลดต้นทุนในการบำบัดน้ำเสียได้โครงการวิจัยนี้จึงทำการศึกษาวิธีการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากแร่ดินขาวไทยเพื่อนำมาใช้เป็นตัวดูดซับน้ำเสียที่มีโลหะหนักปนเปื้อน

บทที่ 3

วิธีดำเนินการวิจัย

3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

- 3.1.1 X-ray diffractometer, Bruker AXS model D8 Discover
- 3.1.2 X-ray Fluorescence spectrometer, Bruker AXS model S4 Pioneer
- 3.1.3 Fourier Transform infrared, Perkin Elmer Spectrum One and Bruker Tensor 27 FTIR Spectrometers
- 3.1.4 Electron paramagnetic resonance, JEOL (JES-RE2X), Bruker both CW Spectrometers operating at X-band frequencies
- 3.1.5 Scanning electron microscope, JEOL model JSM-5410 LV
- 3.1.6 Quantachrome Autosorb-1
- 3.1.7 Planetary ball mill, model Retsch S 100
- 3.1.8 Furnace
- 3.1.9 pH meter, Delta340 Meltler Toledo
- 3.1.10 Centrifuge
- 3.1.11 Mechanical shaker with temperature controller
- 3.1.12 Oven, Memmert model UNB 500
- 3.1.13 Hotplate-Magnetic Stirrer, IKA Model C-MAG HS7
- 3.1.14 Electronic Balance (4 digits)
- 3.1.15 Reflux condenser
- 3.1.16 Glassware, volumetric flask, test tube
- 3.1.17 Cuvette (quartz)
- 3.1.18 Micro pipette
- 3.1.19 Erlenmeyer flask and Beaker 50, 100, 250, 600, 1000, 2000 ml
- 3.1.20 Magnetic bars
- 3.1.21 PP bottle
- 3.1.22 Desiccator,
- 3.1.23 Spatula,
- 3.1.24 Funnel, Filter paper

3.1.25 Reagent bottles, etc.

3.2 สารเคมี

3.2.1 Ranong and Lampang Kaolins

3.2.2 Sulfuric acid (AR grade)

3.2.3 Oxalic acid (AR grade)

3.2.4 Sodium hydroxide (AR grade)

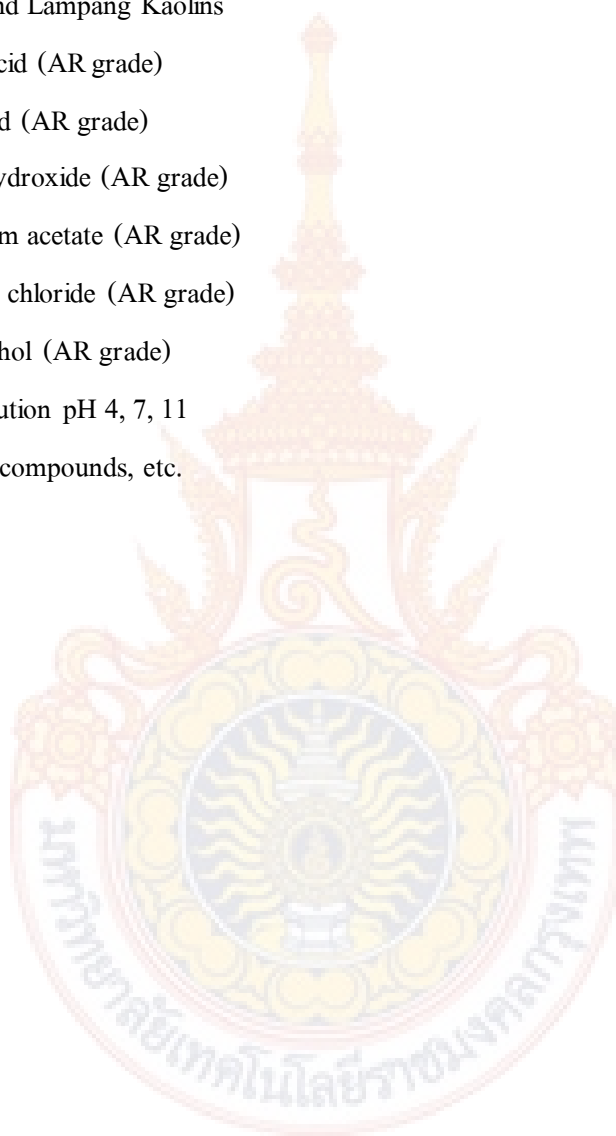
3.2.5 Ammonium acetate (AR grade)

3.2.6 Potassium chloride (AR grade)

3.2.7 Ethyl alcohol (AR grade)

3.2.8 Buffer solution pH 4, 7, 11

3.2.9 Chemical compounds, etc.



3.3 วิธีดำเนินการวิจัย

3.3.1 การเตรียมตัวอย่างแร่ดิน

นำแร่ดินตัวอย่างมาล้างด้วยน้ำเพื่อกำจัดสิ่งเจือปนออก จากนั้นนำมาทำ Size fraction แล้วนำไปอบให้แห้ง แล้วบด จากนั้น sieve ด้วยเครื่อง sieve ขนาด 200 mesh แล้วเก็บไว้ใช้เพื่อปรับปรุงคุณภาพต่อไป

3.3.2 การปรับปรุงคุณภาพแร่ดินตัวอย่าง

การปรับปรุงคุณภาพด้วยวิธีทางกายภาพและวิธีทางเคมี

นำแร่ดินตัวอย่างจากขั้นตอน 3.3.1 มาบดด้วยเครื่องบด เป็นเวลา 60 หรือ 120 นาที หรือเผาที่อุณหภูมิ 600, 700 หรือ 800 องศาเซลเซียส 3 ชั่วโมง แล้วนำมาทำปฏิกิริยากับกรดออกซาลิก จากนั้นนำมาทำปฏิกิริยากับซัลฟิวริก ความเข้มข้น 2 M ที่ 90°C เป็นเวลา 4 ชั่วโมง แร่ดินขาวที่ผ่านขั้นตอนนี้ นำมาล้างด้วยน้ำกลั่น จากนั้นนำไปอบให้แห้ง แล้วเก็บไว้ใช้ในขั้นตอนต่อไป

3.3.3 การสังเคราะห์ซีโอไลต์

แร่ดินที่ปรับปรุงคุณภาพจากขั้นตอนที่ 3.3.2 แล้วนำมาทำปฏิกิริยากับโซเดียมไฮดรอกไซด์ ที่ความเข้มข้นต่างๆ ได้แก่ 3 4 5 M จากนั้น pre-recrystalline และ recrystalline แล้วนำมาล้างด้วยน้ำกลั่น อบให้แห้ง

3.3.4 ความสามารถในการแลกเปลี่ยนแคตไอออน

หาค่าความสามารถในการแลกเปลี่ยนแคตไอออนของซีโอไลต์สังเคราะห์เพื่อนำมาใช้เป็นแนวทางนำซีโอไลต์มาประยุกต์ใช้บำบัดน้ำเสียที่มีโลหะหนักปนเปื้อน

3.3.5 ศึกษาคุณลักษณะของแร่ดินตัวอย่างและซีโอไลต์

ศึกษาคุณลักษณะของแร่ดินขาวตัวอย่าง ด้วยเทคนิค XRD XRF FTIR BET SEM และ EPR ศึกษาคุณลักษณะของซีโอไลต์สังเคราะห์ ด้วยเทคนิค XRD XRF FTIR BET และ SEM

บทที่ 4

ผลการวิจัยและวิเคราะห์ผล

4.1 ลักษณะทางกายภาพของแร่ดินขาว

ดินขาวไทยทั้งสองแหล่งคือแหล่งระนอง ซึ่งเป็นแหล่งทางภาคใต้ และแหล่งลำปางซึ่งเป็นแหล่งทางภาคเหนือจะมีสีแตกต่างกัน โดยที่แหล่งระนองจะมีสีออกขาวปนเหลืองอ่อน แต่แหล่งลำปางจะมีสีขาวออกเทาอ่อนดังแสดงในภาพที่ 4.1



(ก)



(ข)

ภาพที่ 4.1 ลักษณะของดินขาวไทยสองแหล่งคือ (ก) แหล่งระนอง และ (ข) แหล่งลำปาง

4.2 การปรับปรุงคุณภาพแร่ดินขาว

1. นำดินขาวทั้งสองแหล่งมาล้างเพื่อกำจัดสิ่งปนเปื้อนออก ลักษณะของดินขาวระนอง และลำปางเมื่อนำมาล้างแสดงในภาพที่ 4.2

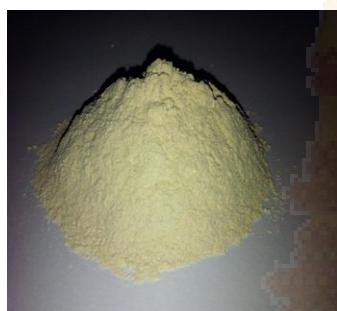


(ก)

(ข)

ภาพที่ 4.2 ดินขาวไทยสองแหล่งเมื่อนำมาล้างน้ำ (ก) แหล่งระนอง และ (ข) แหล่งลำปาง

2. นำดินทั้งสองแหล่งคือ แหล่งระนอง และแหล่งลำปางมาทำ Size fraction และหลังจากทำ Size fraction แล้ว นำดินที่ได้มาอบที่ 80°C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง ดินที่ผ่านการอบแล้วแสดงในภาพที่ 4.3



(ก)



(ข)

ภาพที่ 4.3 ดินขาวไทยหลังจากทำ Size fraction และอบแล้ว (ก) แหล่งระนอง และ (ข) แหล่งลำปาง



ภาพที่ 4.4 เปรียบเทียบ ดินขาวไทยหลังจากทำ Size fraction และอบแล้ว (ก) แหล่งระนอง และ (ข) แหล่งลำปาง

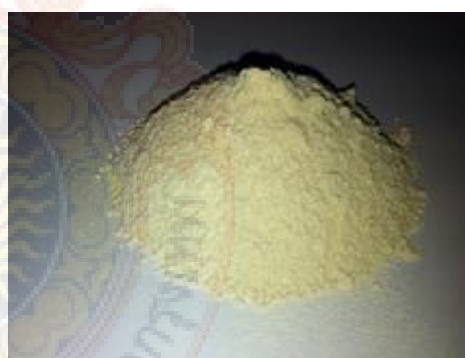
3. นำแร่ดินระนองจากขั้นตอนที่ 2 มาบดด้วยเครื่อง ball mill ที่ 300 rpm เป็นเวลา 60 นาที และ 120 นาที และเผาที่อุณหภูมิต่างๆ คือ 500 600 700 และ 800 °C



(ก)

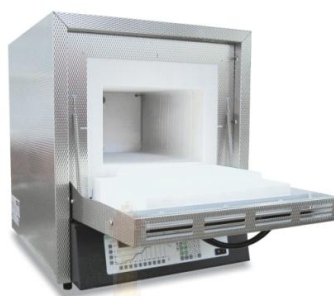


(ข)



(ค)

ภาพที่ 4.5 การบดดินที่ 300 rpm ด้วยเครื่อง ball mill (ก) และ (ข) ดินระนองที่ผ่านการบด 60 นาที (ค) 120 นาที ตามลำดับ



(ก)



(ข)



(ค)

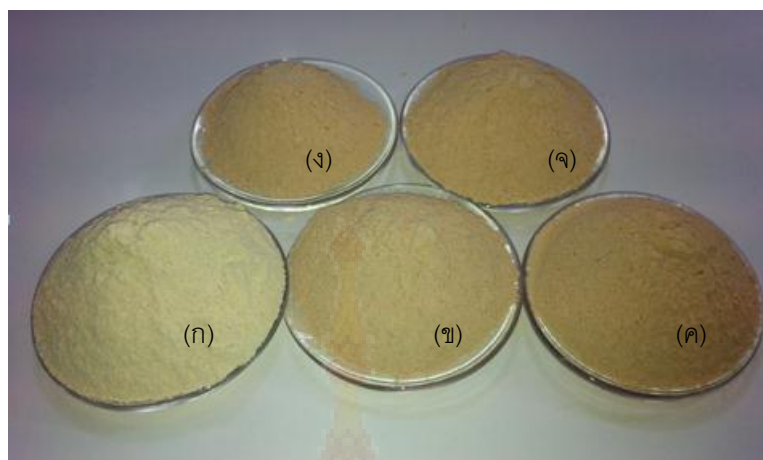


(ง)



(จ)

ภาพที่ 4.6 การเผาดินที่อุณหภูมิต่างๆด้วย Furnace (ก) และ (ข) ดินระนองที่เผาที่ 500 °C
(ค) 600 °C (ง) 700 °C และ (จ) 800 °C



ภาพที่ 4.7 เปรียบเทียบดินระนองก่อนเผา (ก) และหลังเผาที่อุณหภูมิต่างๆ (ข) ดินระนองที่เผาที่ 500 °C (ค) 600 °C (ง) 700 °C และ (จ) 800 °C ตามลำดับ

4. นำแร่ดินล่ำปางจากขั้นตอนที่ 2 มาบดด้วยเครื่อง ball mill ที่ 300 rpm เป็นเวลา 60 นาที และ 120 นาที และเผาที่อุณหภูมิต่างๆ คือ 500 600 700 และ 800 °C



(ก)



(ข)

ภาพที่ 4.8 ดินล่ำปางที่ผ่านการบด (ก) 60 นาที และ (ข) 120 นาที



(ก)



(ข)

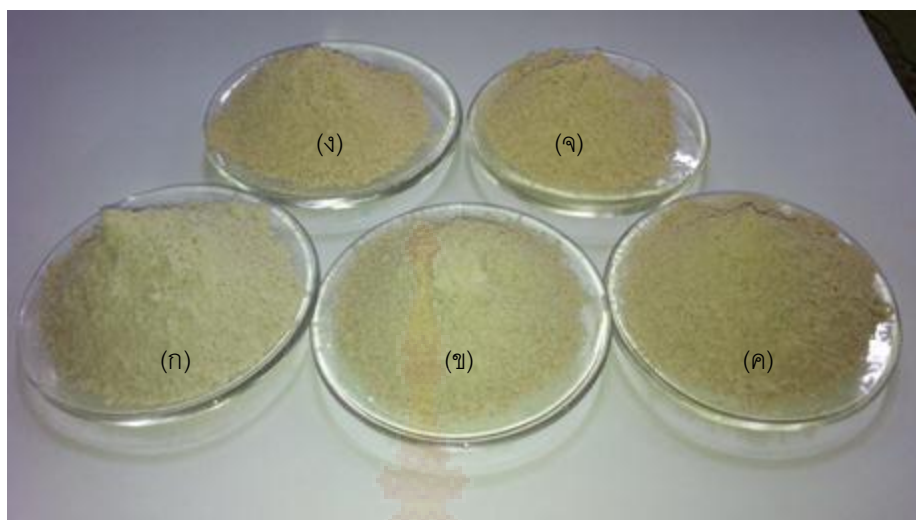


(ค)



(ง)

ภาพที่ 4.9 ดินล้าปงที่ผ่านการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ (ก) 500 °C (ข) 600 °C (ค) 700 °C และ (ง) 800 °C



ภาพที่ 4.10 เปรียบเทียบดินลำปางก่อนเผา (ก) และหลังเผาที่อุณหภูมิต่างๆ (ข) ดินลำปางที่เผาที่ 500°C (ค) 600°C (ง) 700°C และ (จ) 800°C

5. นำดินระนองที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพทางกายภาพขึ้นตอนต่างๆ มาทำ Deferration treatment และดินที่ผ่านการทำ Deferration treatment แสดงในภาพที่ 4.11-4.13



ภาพที่ 4.11 เปรียบเทียบดินขาวระนอง (ก) ก่อน Deferration treatment และ (ข) หลัง Deferration treatment



(ก)



(ข)

ภาพที่ 4.12 ดินขาวระนอง (ก) Deferration treatment หลังจากการบด 60 นาที และ (ข) 120 นาที



(ค)



(ข)



(ค)



(ง)

ภาพที่ 4.13 ดินขาวระนองเมื่อทำ Deferration treatment หลังการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ

(ก) 500 °C (ข) 600 °C (ค) 700 °C และ (ง) 800 °C

6. นำดินลําปางที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพทางกายภาพขึ้นตอนต่างๆ มาทำ Deferration treatment และดินที่ผ่านการทำ Deferration treatment แสดงในภาพที่ 4.14-4.16



ภาพที่ 4.14 เปรียบเทียบดินลําปาง (ก) ก่อน Deferration treatment และ (ข) หลัง Deferration treatment

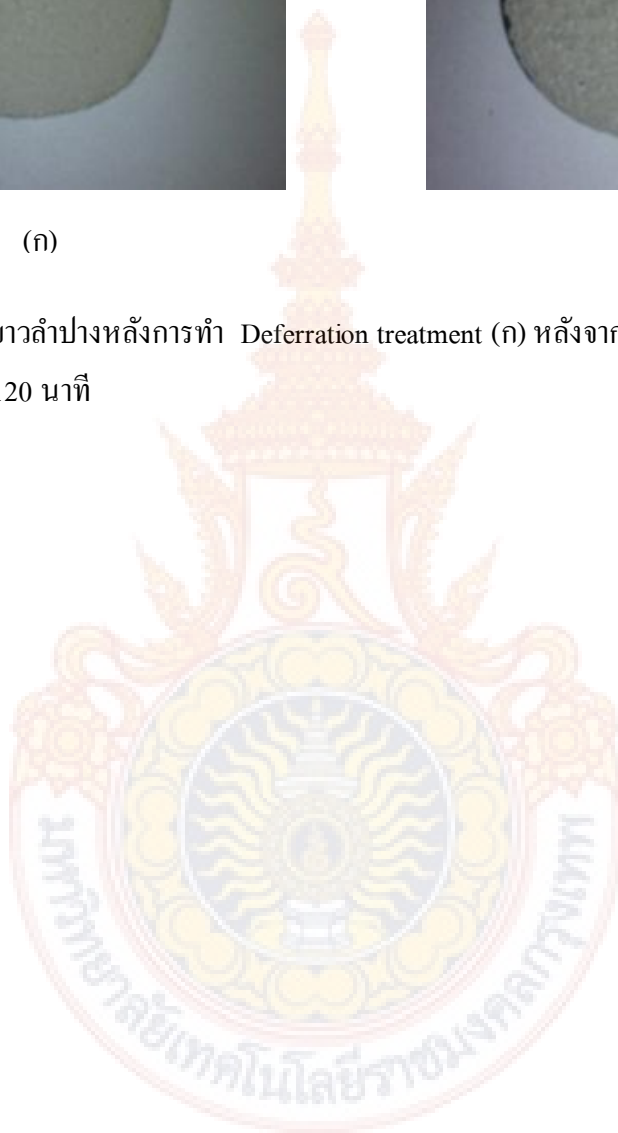


(ก)



(ข)

ภาพที่ 4.15 ดินขาวสำปงหลังการทำ Deferration treatment (ก) หลังจากการบด 60 นาที และ (ข) 120 นาที





(ก)



(ข)



(ค)



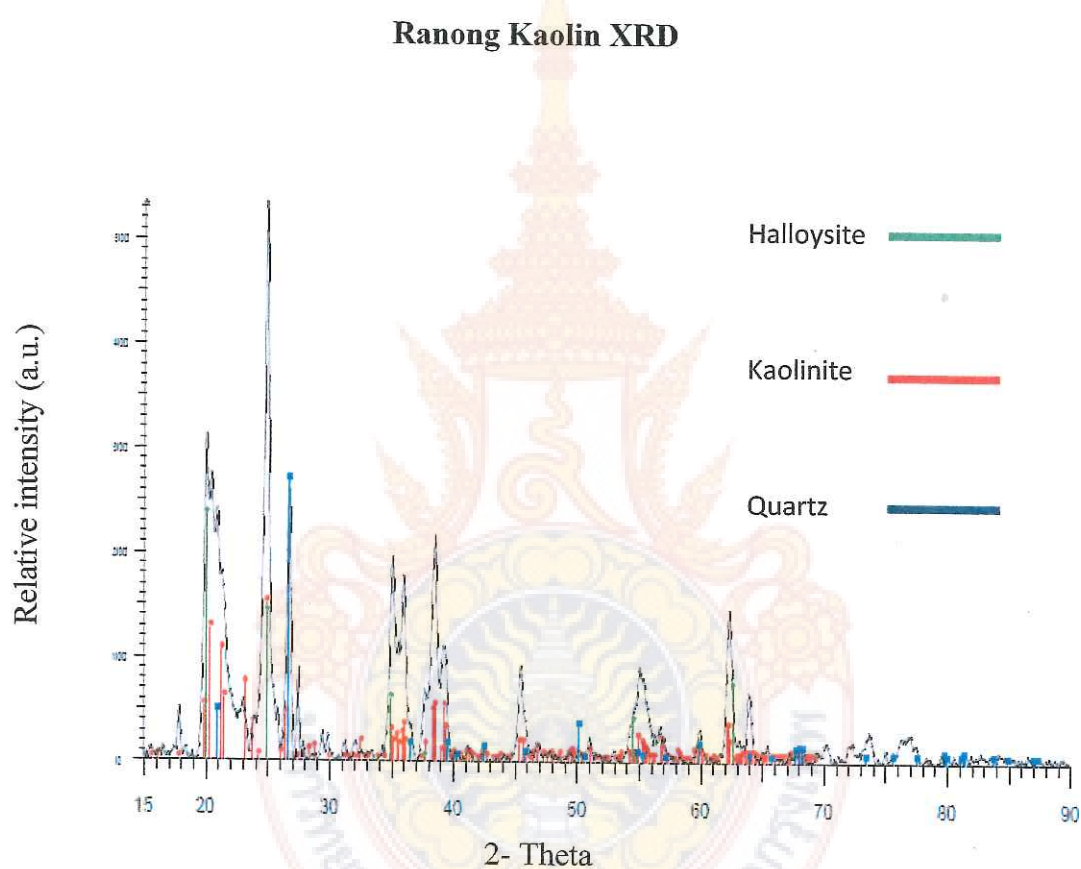
(ง)

ภาพที่ 4.16 ดินขาวล้าปางหลังจากการทำ Deferration treatment หลังการเผาที่อุณหภูมิต่างๆ

(ก) 500 °C (ข) 600 °C (ค) 700 °C และ (ง) 800 °C

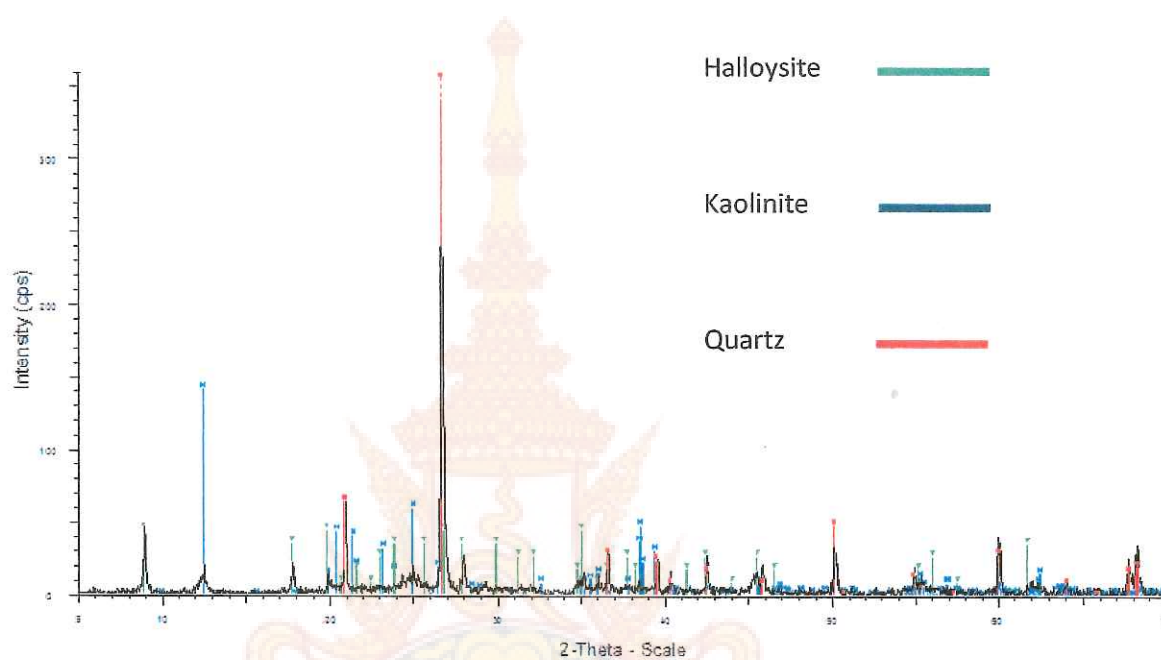
4.3 การศึกษาคุณลักษณะของแร่ดินขาวระนอง และลำปาง ด้วยเทคนิค XRD XRF FTIR BET SEM และ EPR

ผลการศึกษาคูณลักษณะของแร่ดินขาวตัวอย่าง ด้วยเทคนิค X ray diffraction (XRD)



ภาพที่ 4.17 XRD pattern of natural Ranong kaolin. The dominant minerals are kaolinite and halloysite with quartz as a minor impurity.

Lampang Kaolin XRD



ภาพที่ 4.18 XRD pattern of natural Lampang kaolin. The dominant minerals are kaolinite and halloysite with quartz as a minor impurity.

ผลการศึกษาลักษณะของดินขาวตัวอย่าง ด้วยเทคนิค X ray Fluorescence (XRF)

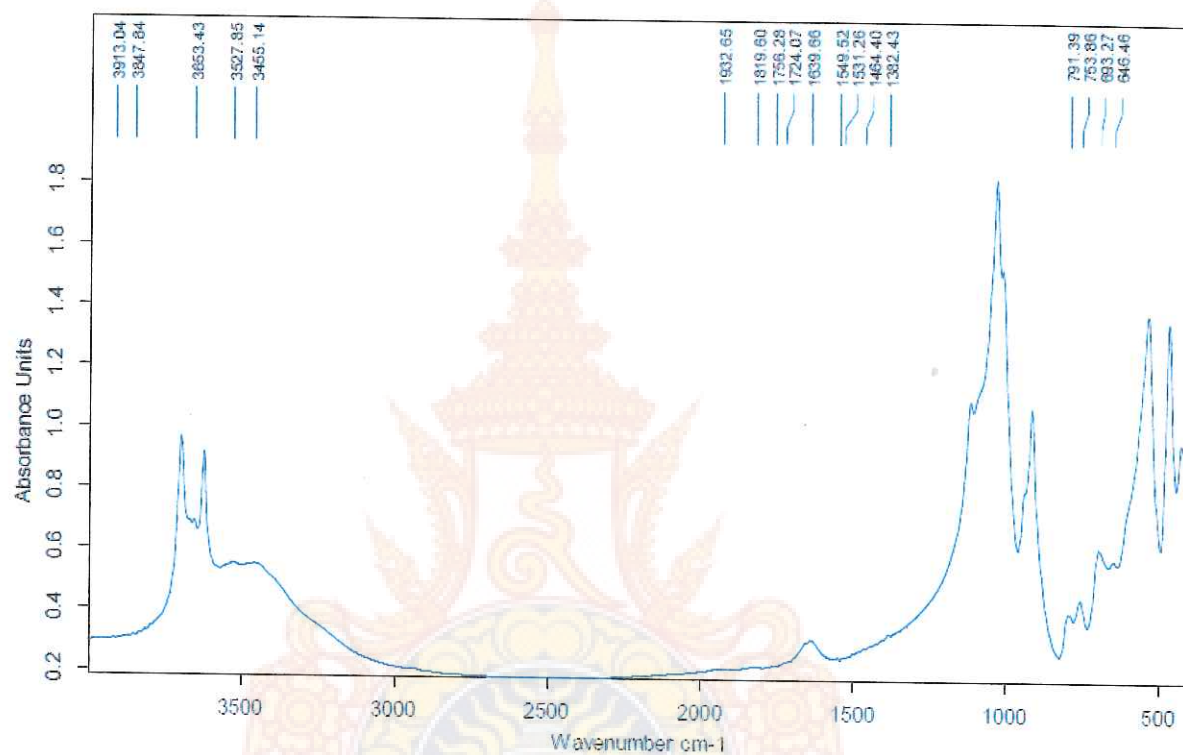
ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของดินขาวระนองและลำปางแสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 องค์ประกอบทางเคมีของดินขาวสองแหล่ง คือ ระนอง และลำปาง

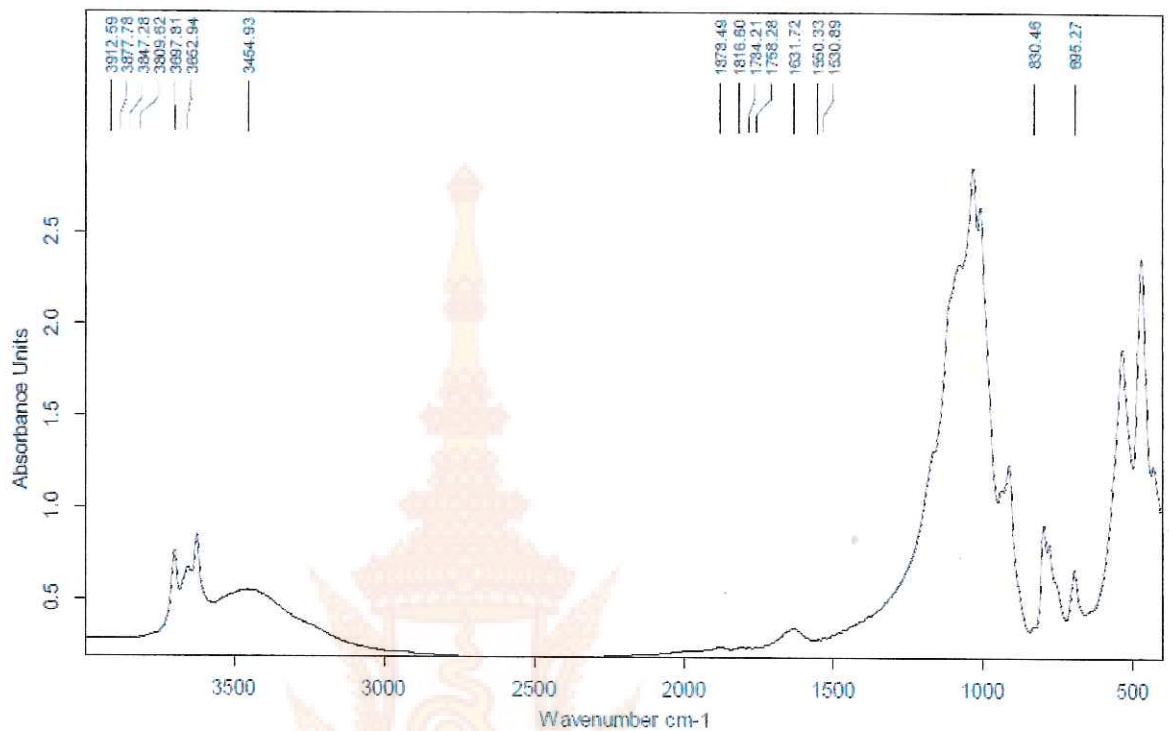
% Oxide	Ranong	Lampang
SiO ₂	43.30	53.047
Al ₂ O ₃	37.20	31.064
K ₂ O	1.36	1.193
Fe ₂ O ₃	1.712	1.513
MnO	0.049	0.057
TiO ₂	0.025	0.275
CaO	0.011	0.208
MgO	0.040	0.238
LOI	17.35	17.85

ผลจากการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของแหล่งแร่ดินขาวสองแหล่งพบว่า มีแร่
องค์ประกอบหลักเหมือนกันแต่มีปริมาณต่างกัน โดยจะพบว่าปริมาณของ Silica ในแหล่งดินขาว
ระนองมีปริมาณน้อยกว่าแหล่งลำปาง แต่ปริมาณปริมาณ Alumina ในแหล่งระนองสูงกว่าแหล่ง
ลำปางทั้งนี้เนื่องจากว่าดินขาวแต่ละแหล่งผ่านกระบวนการเกิดแตกต่างกัน นอกจากนี้มีหินต้น
กำเนิดคนละชนิด จึงทำให้องค์ประกอบทางเคมีต่างกันด้วย

ผลการศึกษาคุณลักษณะของแร่ดินขาวตัวอย่าง ด้วยเทคนิค FTIR



ภาพที่ 4.19 FTIR of natural Ranong kaolin



ภาพที่ 4.20 FTIR of natural Lampang kaolin

ผลการศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะ Specific surface area ด้วยเทคนิค BET

จากการศึกษาหาพื้นที่ผิวจำเพาะของดินขาวระนอง และดินขาวลำปางพบว่าดินขาวระนอง มีพื้นที่ผิวจำเพาะ $13.10 \text{ m}^2/\text{g}$ และดินขาวลำปางมีพื้นที่ผิวจำเพาะ $14.60 \text{ m}^2/\text{g}$ ดินขาวลำปางมีพื้นที่ผิวจำเพาะสูงกว่าดินขาวระนองเล็กน้อย แต่อย่างไรก็ตามพื้นที่ผิวจำเพาะของแร่ดินขาวจะต่ำกว่าแร่ดินชนิดอื่น เช่น montmorillonite มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะประมาณ $79 \text{ m}^2/\text{g}$

ผลการศึกษาคุณลักษณะของแร่ดินขาวตัวอย่างด้วยเทคนิค

Scanning Electron microscopy (SEM)



ภาพที่ 4.21 SEM of natural Ranong kaolin (x 10,000)

โครงสร้างรูปร่างลักษณะของดินขาวระนองเมื่อศึกษาด้วย SEM กำลังขยาย 10,000 เท่า จะเห็นว่ามีรูปทรงเป็นแท่งด้วยและมีบางผลึกมีรูปร่างเป็นแผ่น แสดงว่าแร่ที่เป็นองค์ประกอบหลักของดินขาวแหล่งระนองมีสองชนิดคือชนิดที่มีโครงสร้างเป็นรูปแท่ง และอีกชนิดมีโครงสร้างเป็นแผ่น



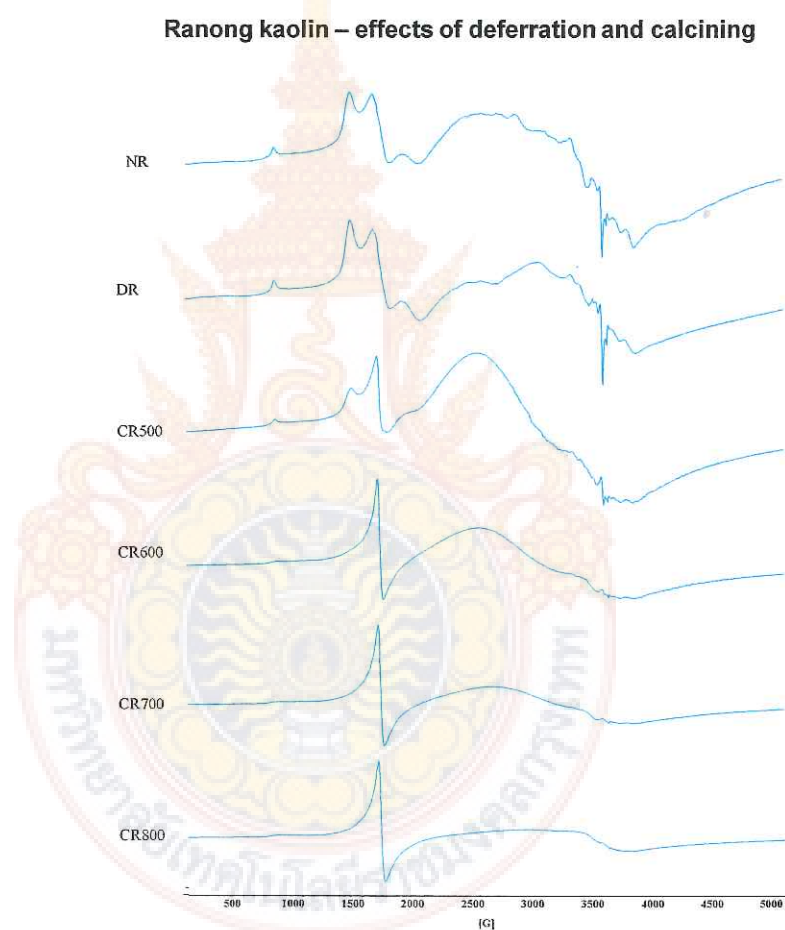
ภาพที่ 4.22 SEM of natural Lampang kaolin(x 10,000)

โครงสร้างรูปร่างลักษณะของดินลำปางเมื่อศึกษาด้วย SEM กำลังขยาย 10,000 เท่า จะเห็นว่า มีรูปร่างเป็นแผ่น แสดงว่าแร่ที่เป็นองค์ประกอบหลักของดินขาวแหล่งลำปางมีเพียงชนิดเดียว

ผลการศึกษาลักษณะของแร่ดินขาวตัวอย่างด้วยเทคนิค

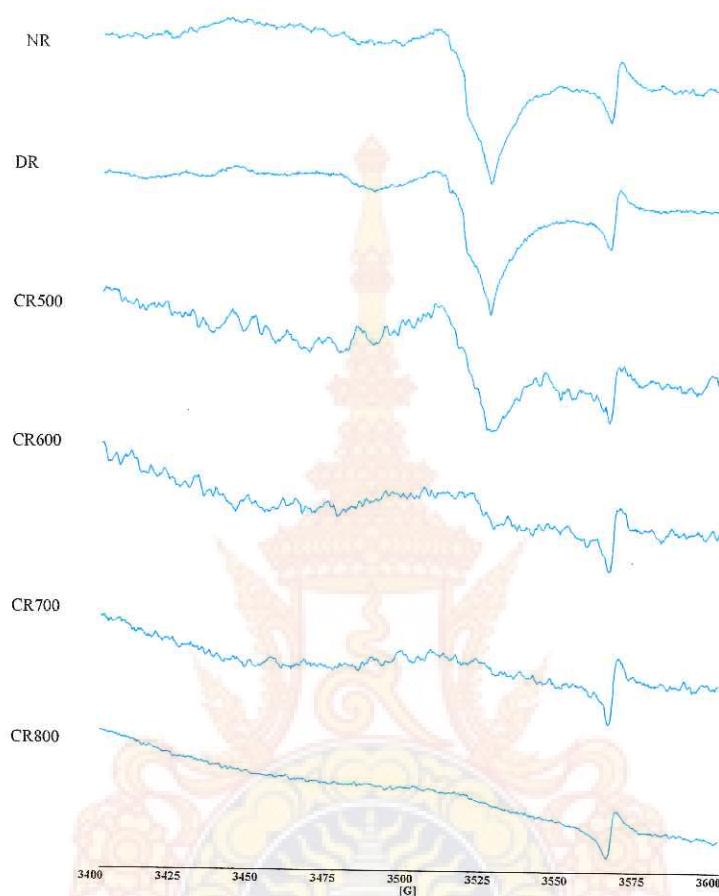
Electron paramagnetic resonance (EPR)

ผลการศึกษาลักษณะของแร่ดินขาว ระนอง และลำปางด้วยเทคนิค Electron paramagnetic resonance (EPR) แสดงผลดังรูปที่ 4.23-4.38



รูปที่ 4.23 First derivative EPR spectrum ของดินขาวแหล่งระนอง(NR) และดินขาวที่ปรับปรุงคุณภาพโดยการเผาที่อุณหภูมิต่างๆคือ 500 600 700 และ 800 องศาเซลเซียส (CR500 CR600 CR700 CR800) และ ดินขาวที่ทำ deferration treatment (DR)

Ranong kaolin – effects of deferration and calcining



รูปที่ 4.24 Second derivative EPR spectrum ของดินขาวแหล่งระนอง(NR) และดินขาวที่ปรับปรุงคุณภาพโดยการเผาที่อุณหภูมิต่างๆคือ 500 600 700 และ 800 องศาเซลเซียส (CR500 CR600 CR700 CR800) และ ดินขาวที่ทำ deferration treatment (DR)

4.4 การเตรียมซีโอไลต์

การหาสภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมซีโอไลต์

1. อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอล

นำตัวอย่างแร่ดินขาวที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยวิธีทางกายภาพ และวิธีทางเคมีมาทำปฏิกิริยากับ NaOH ที่ความเข้มข้น 4 M อัตราส่วนระหว่างแร่ดินขาวที่ปรับปรุงคุณภาพต่อสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ คือ 1:4 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร และที่อุณหภูมิ ในการทำปฏิกิริยาปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอล คือ 60 °C และ 80 °C เวลาที่ใช้ในการบ่ม (Aging) คือ 24 ชั่วโมง และ เวลาอุณหภูมิที่ใช้ในการตกผลึกคือ ที่ 100 °C เวลา 48 ชั่วโมง

จากการทดลองพบว่าอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอลที่ 60 °C ไม่เกิดการเกิดผลึก สารที่ได้จะยังเป็นของเหลว กึ่งแข็ง ทั้งนี้อธิบายว่าที่อุณหภูมิที่ต่ำเกินไป สารละลายมีความหนืดสูง และมีอัตราการเกิด nucleation แต่ที่อุณหภูมิ ในการทำปฏิกิริยาปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอล 70 °C จะพบการเป็นสารที่แข็งตัวมีลักษณะคล้ายผลึก และที่อุณหภูมิที่ 80 °C พบว่าสารไม่เกิดเป็นผลึกซีโอไลต์ เช่นกันทั้งนี้ที่อุณหภูมิที่สูงเกินไป สารละลายจะมีประจุสูง ละลายน้ำได้ดี จึงเกิดการเสถียรในรูปสารละลายมากกว่า

2. ผลของความเข้มข้นของสารละลาย โซเดียมไฮดรอกไซด์

ผลจากการศึกษาอุณหภูมิที่ใช้ในการทำปฏิกิริยาปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอล ทำให้สรุปได้ว่าอุณหภูมิที่เหมาะสมในการทำปฏิกิริยา คือที่ 70 °C จากนั้นศึกษาผลของความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ ต่อการเกิดซีโอไลต์ดังนี้

นำตัวอย่างแร่ดินขาวที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพด้วยวิธีทางกายภาพ และวิธีทางเคมีมาทำปฏิกิริยา กับ NaOH ที่ความเข้มข้น 3 4 และ 5 M อัตราส่วนระหว่างแร่ดินขาวที่ปรับปรุงคุณภาพต่อสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ คือ 1:4 โดยน้ำหนักต่อปริมาตรและที่อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาไฮโดรเทอร์มอล คือ 70 °C และ อุณหภูมิที่ใช้ในการตกผลึกคือ ที่ 100 °C เวลา 48 ชั่วโมง

จากการทดลองพบว่าเมื่อใช้ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่ 3 M สารที่ได้เกิดเป็นของแข็งกึ่งเหลว แต่ที่ความเข้มข้นที่ 4 M เกิดผลึกซีโอไลต์ได้ และผลจากการทดลองพบว่าที่ความเข้มข้นของสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 5 M ไม่เกิดผลึกซีโอไลต์ สารที่ได้มีลักษณะเป็นของเหลว ทั้งนี้เนื่องจาก สารละลายเบสที่มากเกินไป อาจจะไปทำลายพันธะระหว่าง Si-O-Si ของซิลิกา จนทำให้ซิลิกาละลายได้ดี ไม่สามารถก่อผลึกได้



(ก) R 60



(ข) R 120



(ค) R 500



(ง) R 600



(จ) R 700



(ฉ) R 800

ภาพที่ 4.25 ดินขาวระนองหลังการปรับปรุงคุณภาพด้วยวิธีทางกายภาพ และวิธีทางเคมี
 (ก) และ (ข) ดินขาวที่ผ่านการบด เวลา 60 นาที (R 60) และ 120 นาที (R 120)
 (ค)-(ฉ) ดินขาวระนองที่ผ่านการเผาที่ อุณหภูมิ 500° C (R 500) 600° C (R 600)
 700° C (R 700) และ 800° C (R 800)



(ก) L 60



(ข) L 120



(ค) L 500



(ง) L 600



(จ) L 700



(ฉ) L 800

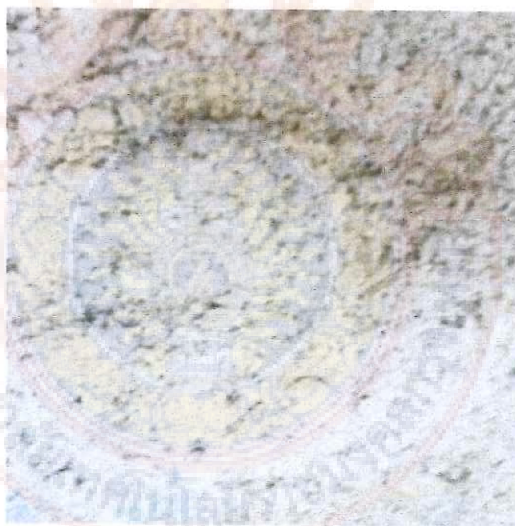
ภาพที่ 4.26 ดินขาลำปางหลังจากการปรับปรุงคุณภาพด้วยวิธีทางกายภาพ และวิธีทางเคมี
 (ก) และ (ข) ดินขาวที่ผ่านการบด เวลา 60 นาที (L 60) และ 120 นาที (L 120)
 (ค)-(ฉ) ดินขาวลำปางที่ผ่านการเผาที่ อุณหภูมิ 500° C (L 500) 600° C (L 600)
 700° C (L 700) และ 800° C (L 800)

4.5 การศึกษาคุณลักษณะซีโอไลต์สังเคราะห์ด้วยเทคนิคต่างๆ

เมื่อนำดินขาวที่ปรับปรุงคุณภาพด้วยวิธีทางกายภาพคือการบดที่ 60 นาที และ 120 นาที หรือ การเผาที่อุณหภูมิที่ 500 600 700 และ 800 องศาเซลเซียส และนำมาทำเจลเล็ก ด้วยสารละลายกรด ออกซาลิก จากนั้นนำมาปรับปรุงคุณภาพด้วยวิธีทางเคมี โดยการนำมาทำปฏิกิริยา กับกรดซัลฟิวริก ดินขาวที่ปรับปรุงคุณภาพด้วยวิธีดังกล่าวจะมีลักษณะเป็นผงสีขาว มีความเบา มีความละเอียด

เมื่อนำตัวอย่างดินขาวที่ผ่านการปรับปรุงคุณภาพ มาเป็นสารตั้งต้นในการเตรียมซีโอไลต์ โดยสภาวะที่เหมาะสมที่สุดในการปรับปรุงคุณภาพแล้วทำให้ได้ซีโอไลต์ที่ดีที่สุดคือ การปรับปรุงทางกายภาพโดยการเผาที่ 700°C สภาวะที่เหมาะสมในการเตรียมซีโอไลต์คือ ความเข้มข้นของ สารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 4 M อัตราส่วนระหว่างดินขาวที่ปรับปรุงคุณภาพต่อสารละลาย โซเดียมไฮดรอกไซด์คือ 1:4 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร อุณหภูมิในการทำปฏิกิริยาปฏิกิริยาไฮโดร เทอร์มอลที่ 70°C เวลาที่ใช้ในการบ่มคือ 24 ชั่วโมง และเวลาที่ใช้ในการตกผลึก 48 ชั่วโมงที่ 100°C

ลักษณะของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้ แสดงดังภาพที่ 4.27 และ 4.28 ซึ่งมีลักษณะเป็นผลึก เล็กๆสีขาว



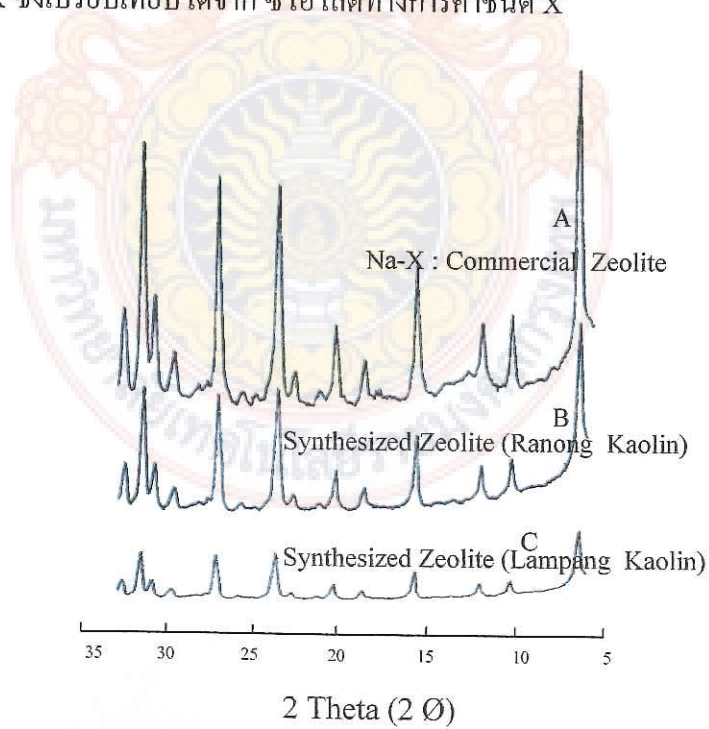
ภาพที่ 4.27 ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวระนอง



ภาพที่ 4.28 ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้จากดินขาวลำปาง

คุณลักษณะของซีโอไลต์ที่สังเคราะห์ได้เมื่อศึกษาด้วยเทคนิค X-ray diffraction

จาก XRD pattern จะเห็นว่า ซีโอไลต์ที่สังเคราะห์จากดินขาวระนอง และดินขาวลำปางเป็น ซีโอไลต์ชนิด X ซึ่งเปรียบเทียบได้จาก ซีโอไลต์ทางการค้าชนิด X



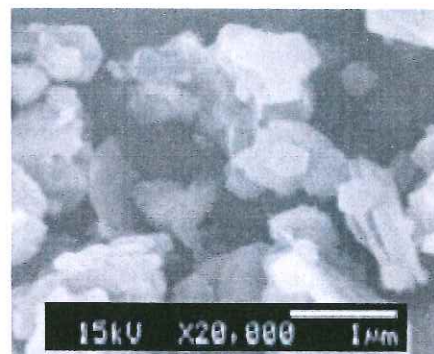
ภาพที่ 4.29 XRD pattern ของซีโอไลต์ Na-X (A) เปรียบเทียบกับ ซีโอไลต์สังเคราะห์จากดินขาวระนอง (B) และซีโอไลต์สังเคราะห์จากดินขาวลำปาง (C)

คุณลักษณะของซีโอไลต์สังเคราะห์เมื่อศึกษาด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscopy (SEM)

ผลการศึกษาลักษณะ สัณฐานของซีโอไลต์สังเคราะห์จากดินขาวระนอง และดินขาวลำปาง แสดงในภาพที่ 4.30 (A) และ (B)



(A)



(B)

ภาพที่ 4.30 SEM images ของ ซีโอไลต์สังเคราะห์จากดินขาวระนอง (A) และ ซีโอไลต์สังเคราะห์จากดินขาวลำปาง (B) กำลังขยาย 20,000 เท่า

ผลการศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะ (specific surface area) ด้วยเทคนิค BET

ผลการศึกษาพื้นที่ผิวจำเพาะของซีโอไลต์สังเคราะห์จากดินขาวระนองและดินขาวลำปาง ด้วยเทคนิค BET พบว่ามีค่าเท่ากับ $589 \text{ m}^2/\text{g}$ และ $530 \text{ m}^2/\text{g}$ ตามลำดับ ซึ่งมีค่าใกล้เคียงกับ ซีโอไลต์ทางการค้า

ผลการศึกษา Cation exchange capacity

Cation exchange capacity (CEC) เป็นสมบัติที่สำคัญด้านหนึ่งของซีโอไลต์ คือ แสดงถึง exchangeable cations ที่มีในโครงสร้างของซีโอไลต์ การศึกษาความสามารถในการแลกเปลี่ยน cation ของ ซีโอไลต์สังเคราะห์จากดินขาวระนองและดินขาวลำปางในงานวิจัยนี้ ใช้วิธีที่ประยุกต์จากวิธี Schoerrenberg's method และ ผลจากการศึกษาซีโอไลต์สังเคราะห์จากดินขาวระนองและดินขาวลำปางมีค่ามีค่า $1,500 \text{ m mole/kg}$ และ $1,200 \text{ m mole/kg}$ ตามลำดับ

4.6 ผลการศึกษาความสามารถในการดูดซับไอออนโลหะหนัก

ในการศึกษาครั้งนี้ จุดประสงค์ที่สำคัญประการหนึ่งคือการศึกษาประสิทธิภาพของซีโอไลต์ในการใช้กำจัดไอออนโลหะหนักในน้ำเสีย จากการทดลองนำซีโอไลต์สังเคราะห์จากดินขาวระนอง และดินขาวลำปางมาทดลองดูดซับไอออนโลหะหนัก(ในที่นี้คือ Zn^{2+}) ในน้ำเสียสังเคราะห์ที่มีความเข้มข้น 100 mg/L ผลการศึกษาพบว่าซีโอไลต์สังเคราะห์จากดินขาวระนอง และดินขาวลำปางมีประสิทธิภาพการกำจัด Zn^{2+} ในน้ำเสียสังเคราะห์ ร้อยละ 88 และ ร้อยละ 82 ตามลำดับ



บทที่ 5

สรุปผล

5.1 สรุปผล

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์หลักคือการสังเคราะห์ซีโอไลต์จากดินขาวไทยสองแหล่งคือแหล่งระนองและแหล่งลำปาง ซึ่งทั้งสองแหล่งนี้เป็นแหล่งที่มีปริมาณสำรองมากพอต่อการนำมาพัฒนาและนำมาใช้ประโยชน์ในด้านต่างๆภายในประเทศ ในงานวิจัยนี้ได้นำดินขาวทั้งสองแหล่งมาเป็นสารตั้งต้นในการเตรียมซีโอไลต์ เนื่องจากดินขาวจะมีองค์ประกอบหลักคือซิลิกาและอะลูมินาซึ่งสามารถใช้เป็นสารตั้งต้นในการสังเคราะห์ซีโอไลต์ได้ แต่เนื่องจากการสังเคราะห์ซีโอไลต์นั้นอัตราส่วนระหว่างซิลิกาและอะลูมินาต้องมีความเหมาะสม ดังนั้นในการวิจัยนี้จึงต้องทำการปรับอัตราส่วนของซิลิกาและอะลูมินาให้เหมาะสมก่อน โดยการนำแร่ดินขาวมาทำการปรับปรุงคุณภาพในการปรับปรุงคุณภาพสามารถนั้นทำได้ทั้งทางกายภาพและทางเคมี ในการวิจัยนี้ทำการปรับปรุงคุณภาพทางกายภาพร่วมกับทางเคมี และจากงานวิจัยนี้พบว่าสถานะที่เหมาะสมในการปรับปรุงคุณภาพคือการเผาดินขาวที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 3 ชั่วโมง

ผลการศึกษาสถานะที่เหมาะสมในการเตรียมซีโอไลต์ คือ การทำปฏิกิริยากับสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ที่มีความเข้มข้น 4 M อัตราส่วนระหว่างดินขาวที่ปรับปรุงคุณภาพต่อสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์คือ 1:4 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร อุณหภูมิที่ต้มคือ 70 องศาเซลเซียส ระยะเวลา 24 ชั่วโมง และอุณหภูมิที่ตกผลึกคือ 100 องศาเซลเซียส เวลา 48 ชั่วโมง จากการศึกษาสมบัติด้านพื้นที่ผิวจำเพาะด้วยวิธี BET ของซีโอไลต์สังเคราะห์พบว่า ซีโอไลต์สังเคราะห์จากดินขาวแหล่งระนอง และแหล่งลำปางมีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ $589 \text{ m}^2/\text{g}$ และ $530 \text{ m}^2/\text{g}$ ค่าความสามารถแลกเปลี่ยนไอออนบวกของซีโอไลต์สังเคราะห์จากดินขาวระนองและดินขาวลำปางมีค่ามีค่า 1,500 มิลลิโมลต่อกิโลกรัม และ 1,200 มิลลิโมลต่อกิโลกรัม และประสิทธิภาพของซีโอไลต์สังเคราะห์จากดินขาวระนองและดินขาวลำปางในการกำจัด Zn^{2+} ในน้ำเสียสังเคราะห์มีค่าร้อยละ 88 และร้อยละ 82 ตามลำดับ

งานวิจัยนี้สามารถสรุปได้ว่าดินขาวของประเทศไทยทั้งสองแหล่งคือแหล่งภาคใต้ในที่นี้คือระนองและแหล่งทางภาคเหนือในที่นี้คือแหล่งลำปาง สามารถนำมาใช้เป็นวัตถุดิบในการเตรียมซีโอไลต์ได้ และซีโอไลต์ที่สังเคราะห์สามารถนำมาใช้กำจัด Zn^{2+} ในน้ำเสียสังเคราะห์ได้ ดังนั้นซีโอไลต์ที่สังเคราะห์จากแร่ดินขาวไทยสามารถใช้เป็นทางเลือกอีกทางหนึ่ง ในการนำมาใช้บำบัด

น้ำเสียที่มีไอออนโลหะสังกะสีปนเปื้อน การนำดินขาวไทยมาสังเคราะห์ซีโอไลต์จึงเป็นการเพิ่มมูลค่าดินขาวไทยโดยนำมาพัฒนาเป็นซีโอไลต์เพื่อใช้ประโยชน์ในด้านบำบัดน้ำเสีย



บรรณานุกรม

- Agouborde L., Navia R., 2009 Heavy metals retention capacity of a non-conventional sorbent developed from a mixture of industrial and agricultural wastes. **Journal of Harzadous Materials**, pp.536-544
- Bhattacharyya K.G. and Gupta S. S., 2008a Influence of acid activation on adsorption of Ni(II) and Cu(II) on kaolinite and montmorillonite: kinetic and thermodynamic study. **Chemical Engineering Journal**, pp. 1-13
- Bhattacharyya K.G. and Gupta S. S., 2008b Kaolinite and montmorillonite as adsorbents for Fe(III) Co(II) and Ni(II) in aqueous medium. **Apply Clay Science**, pp. 1-9
- Brigatti M.F., Campana G., Medici L., Poppi L., 1996 The influence of layer charge on Zn^{2+} and Pb^{2+} sorption by smectites clays. **Clay Minerals**, pp.477-483
- Chandrasekhar S., Raghavan P., Sebastian G., 1997 Brightness improvement studies on kaolin based zeolite 4A. **Applied Clay Science**, pp. 221-231
- Crini G., 2005 Recent developments in polysaccharide-based materials used as adsorbent in wastewater treatment. **Progress in Polymer Science**, pp. 38-70
- Erdem E., Karapinar N and Donat R., 2004 The removal of heavy metal cations by natural zeolites. **Journal of Colloid and Interface Science**, pp. 309-314
- Frini-Srasra N and Srasolite obtained from Kaolin for adsorption of Zn(II). ra E, 2002 Uptake of heavy metal ions on zeolite synthesized from thermally activated Tunisian kaolinite. **Proceedings of International Symposium on Environmental Pollution Control and waste Management**, 7-10 January 2002, Tunis, pp. 155-161
- Ijagbemi C.O., Baek M.H., Kim D.S., 2009 Monmorillonite surface properties and sorption characteristics for heavy metal removal from aqueous solutions. **Journal of Harzadous Materials**
- Ismel I.S., 2010 Synthesis and Characterization of zeolite X obtained from kaolin for adsorption of Zn(II). **Chinese Journal of Geochemistry**, pp. 130-136
- Jiang Y., Pang H., Liao B., 2009 Removal of copper(II) ions from aqueous solution by modified bagasse. **Journal of Harzadous Materials**, pp.1-9
- Mako E., Senkar Z., Kristof J., and Vagvdlgyi V., 2006 Surface Modification of Mechanochemically Activated Kaolinites by Selective Leaching. **Journal of Colloid and Interface Science**, Vol. 294, pp. 362-370.

Meenakshi S., Sundaram C.S., and Sukumar R., 2008 Enhanced Fluoride Sorption by Mechanochemically Activated Kaolinites, **Journal of Hazardous Materials**, Vol. 153, pp.164-172.

O' day P.A., Parks G.A. and Brown Jr, G.E., 1994, Molecular Structure and Binding Sites of Cobalt (II) Surface Complexes on Kaolinite from X-Ray Adsorption Spectroscopy, **Clays and Clay Minerals**, Vol. 43, No. 3, pp. 337-355.

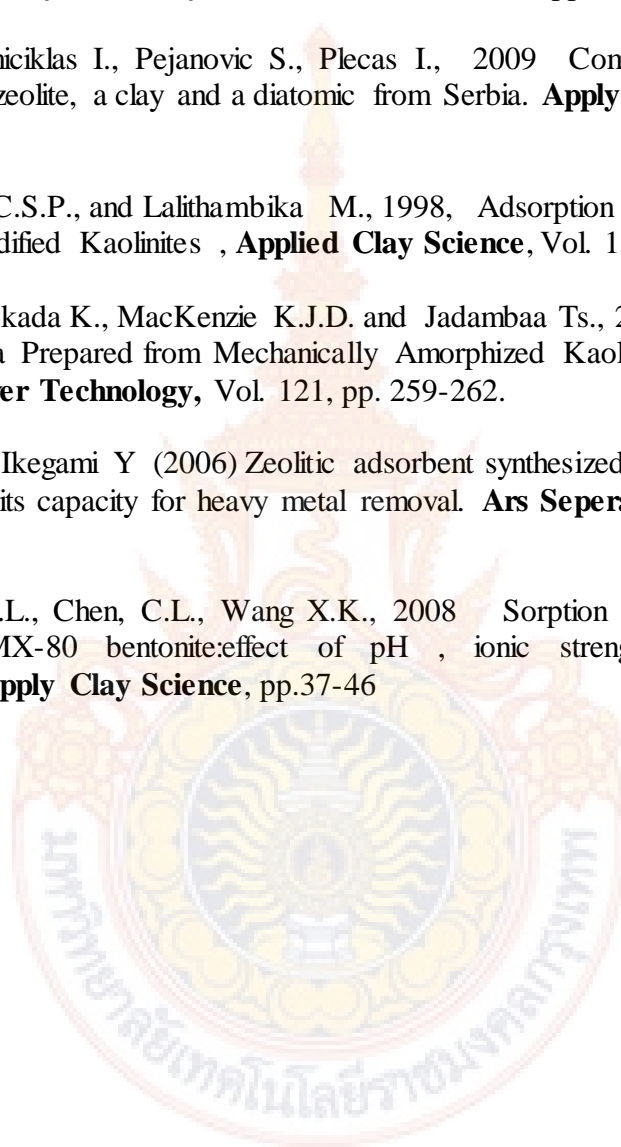
Slijivic M., Smiciklas I., Pejanovic S., Plecas I., 2009 Comparative study of Cu^{2+} adsorption on zeolite, a clay and a diatomic from Serbia. **Apply Clay Science**, pp.33-40

Suraj G., Iyer C.S.P., and Lalithambika M., 1998, Adsorption of Cadmium and Copper by Modified Kaolinites , **Applied Clay Science**, Vol. 13, No. 4, pp. 293-306.

Temuujin J., Okada K., MacKenzie K.J.D. and Jadambaa Ts., 2001 Characterization of Porous Silica Prepared from Mechanically Amorphized Kaolinite by Selective Leaching, **Power Technology**, Vol. 121, pp. 259-262.

Wajima T and Ikegami Y (2006) Zeolitic adsorbent synthesized from powdered waste porcelain, and its capacity for heavy metal removal. **Ars Seperatoria Acta** 4, pp. 86-95

Xu D., Tan X.L., Chen, C.L., Wang X.K., 2008 Sorption of Pb(II) from aqueous solution to MX-80 bentonite:effect of pH , ionic strength, foreign ions and temperature. **Apply Clay Science**, pp.37-46



Influence of particle size on the paramagnetic components of kaolins from different origins

N. WORASITH¹ AND B. A. GOODMAN^{2,*}

¹ Department of Science, Faculty of Science and Technology, Rajamangala University of Technology Krungthep,
² Nang Lin Chi Road, Soi Suan Phu, Sathorn, Bangkok, Thailand, and ² State Key Laboratory for Conservation and
Utilization of Subtropical Agro-Bioresources, Guangxi University, Nanning, 520004 Guangxi, China

(Received 12 March 2012; revised 10 August 2012, Editor: John Adams)

ABSTRACT: Electron paramagnetic resonance (EPR) spectra of different particle size fractions of four kaolins from diverse sources in North America, Europe and Asia have been investigated in order to characterize their paramagnetic properties and heterogeneity. There were major differences in the sources of the EPR signals from transition metals; V and Mn were structural, Fe was both structural and as associated oxides, and Cu was in the form of an adsorbed ion. The radiation-induced free radical signals commonly known as the A- and B-centres were observed in three of the deposits; however, in addition to the previously reported ²⁷Al hyperfine structure associated with the B-centre, we also observed much smaller ²⁷Al hyperfine structure on the g_⊥ feature of the A-centre. The other kaolin sample produced four free radical signals that have not previously been reported in kaolins. Each had substantial ¹H hyperfine splitting; three are interpreted as corresponding to defect centres associated with Si-OH groups, and the other to a Si hole surrounded by protonated O atoms. The EPR spectra changed progressively with particle size, and measurements on the Asian specimens after grinding showed major differences in the Fe³⁺ signals from the same particle size fractions separated from the natural samples, thus supporting previous reports that grinding results in major structural changes in the minerals.

KEYWORDS: kaolinite, halloysite, EPR, free radical, iron, vanadium, manganese, copper.

Clay minerals are formed by the weathering of primary minerals, whose compositions vary from one location to another, and these in turn affect the chemical composition of the clay products. The physical and chemical characteristics of these products are also dependent on the nature of the weathering process. Furthermore, during the geological periods in which clay minerals are formed, there may be appreciable changes in the physico-chemical properties of the fluids in their environments and, as a consequence, different mineral phases may be concentrated in different micro-

environments; these are often characterized by different particle size ranges. Such an effect was illustrated by Lombardi *et al.* (1987), who reported results from scanning electron microscopy (SEM), X-ray powder diffraction (XRD), infrared spectroscopy (IR), differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetry (TGA) measurements which showed variations in the structure and composition with particle size of two kaolin samples of sedimentary and hydrothermal origin. It was found that all size fractions of the sample of sedimentary origin consisted predominantly of well crystallized fine-grained kaolinite; the crystallinity as measured by XRD and IR varied moderately with particle size, and the IR results suggested that stacking disorder increased with decreasing size for particles with dimensions <5 µm. In the sample of

* E-mail: bernard_a_goodman@yahoo.com
DOI: 10.1180/claymin.2012.047.4.10

hydrothermal origin, the kaolinite showed marked variations in stacking order and crystallinity with size. It was accompanied by small amounts of dickite in the coarse size fractions and halloysite in the fine size fractions; a mixed-layer illite/smectite was also present and dominated the finest fraction.

We are involved in research aimed at developing novel uses for kaolin deposits in Thailand based on their modification by physical and/or chemical treatments. However, considering the variability with particle size of the two samples investigated by Lombardi *et al.* (1987), and the importance of structure, composition and surface properties in determining practical uses for kaolins, we are currently performing a comprehensive set of investigations on two of the major kaolin deposits in Thailand (from Ranong and Lampang) in order to gain additional insight into their properties which might affect their suitability for different types of use.

One property which might be expected to be important in the catalytic behaviour of kaolin-derived materials is the chemical nature and distribution of paramagnetic components. Such components are usually present only in relatively low concentrations, and their presence is thus difficult to detect by the physical methods that are conventionally used to characterize the minerals. However, they may be identified and characterized by electron paramagnetic resonance (EPR) spectroscopy, a technique that is sensitive only to chemical species containing unpaired electrons.

The present paper reports results of EPR measurements from size fractions from two Thai kaolin deposits before and after mechanical treatment. Since the grinding process can be responsible for more extensive structural alterations of the mineral, and not just simply a reduction in particle size (e.g. Miller & Oulton, 1970; Frost *et al.*, 2001, 2002), it is of interest to determine to what extent EPR can provide some insight into the chemical and physical nature of such changes. In addition, we present previously unpublished EPR results from the samples that were studied by Lombardi *et al.* (1987).

MATERIALS AND METHODS

Samples and their preparation

The Georgia and Sasso kaolin samples are those described by Lombardi *et al.* (1987), the Ranong

sample was supplied by Had Som Pan Co., Thailand, and the Lampang sample was obtained from the Kaolin Lampang Co., Thailand.

Georgia kaolin. The Georgia kaolin is of Cretaceous sedimentary origin from the McNeal-Bloodworth mine in Wilkinson County, Georgia, USA (Kaolin 915 regular from the Georgia kaolin Company). References to other data on this deposit are given by Lombardi *et al.* (1987).

Sasso kaolin. The Sasso kaolin is of hydrothermal origin from the Monte Sughereto-Sasso mine (Cerveteri, Latium, Italy), and was formed by alteration of Plio-Pleistocene acidic volcanic rocks. References to other data on this deposit are given by Lombardi *et al.* (1987).

Ranong kaolin. The Ranong kaolin was obtained from the Had Som Pan District, Muang, Ranong, Thailand, and is thought to arise from the hydrothermal alteration of granite (Kuentag & Wasuwanich, 1978). The unfractionated sample appeared homogeneous, although it contained appreciable quantities of both kaolinite and halloysite (Worasith *et al.*, 2011). It was (pale) yellow in colour, probably because of the presence of a small amount of goethite. Before use it was washed with distilled water and dried in an oven at 100°C for 24 h. In addition to investigations of this natural sample, measurements were also made using a dried specimen that had been ground using a Retsch planetary ball mill (model Retsch S 100) for 1 h with a rotation speed of 300 rpm. As described by Worasith *et al.* (2011), both the pot and milling media were stainless steel, and the weight ratio of balls to kaolin was 30:1.

Lampang kaolin. The Lampang kaolin was obtained from the Ban Sa District, Jae Hom, Lampang. In common with other kaolins from northern Thailand, it is thought to be composed of weathering products of rhyolite in siltstone, sandstone and shale (Kuentag & Wasuwanich, 1978). This sample was white in colour, but quite inhomogeneous in nature, and contained substantial quantities of quartz. As with the Ranong kaolin, it was washed with distilled water and dried in an oven at 100°C for 24 h. Also, additional samples were prepared by grinding the dried natural kaolin as described for the Ranong sample.

Size fractionation

Particle size fractionation of all of the kaolin samples was carried out as described by Lombardi

et al. (1987). The bulk kaolins were first of all disaggregated with a rubber hammer and wet sieved to obtain $<44\text{ }\mu\text{m}$ fractions, which were then used for further size fractionation. Approximately 20 g samples were mixed with 200 ml of distilled water in a shaker for 20 min, and then for a further 10 min in a blender. The resulting suspension was centrifuged at appropriate times and speeds (Tanner & Jackson, 1947) to produce up to eight size fractions. The Georgia and Sasso samples each produced fractions with nominal sizes 16–8, 8–5, 5–2, 2–1, 1–0.5, 0.5–0.3, 0.3–0.1, and $<0.1\text{ }\mu\text{m}$ (but the largest size fraction from the Georgia deposit was accidentally lost). Similar size fractions were obtained with the Lampang sample, except that no 0.3–0.1, and $<0.1\text{ }\mu\text{m}$ fractions were separated from the untreated deposit and no $<0.1\text{ }\mu\text{m}$ fraction from the ground sample. The original Ranong sample was highly uniform in size and yielded only 16–8 μm and 8–5 μm fractions, but 16–8, 8–5, 5–2, 2–1, 1–0.5, and $<0.1\text{ }\mu\text{m}$ fractions were separated from the ground sample. These samples were all dried in air at 40–50°C. As pointed out by Lombardi *et al.* (1987), the size ranges are described as equivalent spherical diameter homogeneous fractions. Because of the hydrodynamic behaviour of kaolinite plates, and the elongated halloysite particles, the actual sizes of these mineral fractions have only a nominal relationship to the indicated sizes.

EPR spectroscopy

All kaolin EPR spectra were acquired as either 1st or 2nd derivatives of the microwave absorption at room temperature ($\sim 300\text{ K}$) on spectrometers operating at X-band frequencies using 100 kHz modulation frequency. The spectra of the Ranong and Lampang kaolin samples were recorded using a Bruker EMX spectrometer equipped with a high-sensitivity cavity and using a Gunn diode as microwave source, whereas a Varian E104E spectrometer with a klystron microwave source was used for the Georgia and Sasso samples. For the Georgia and Sasso samples, the transition metal signals were recorded using a microwave power (MP) of 100 mW and a modulation amplitude (MA) of 1.0 mT (10 gauss), whilst 5 mW MP and MAs of either 0.2 or 0.1 mT were used for the free radical signals. For the Lampang and Ranong samples, the transition metal signals were recorded using a 10 mW MP and 0.8 or 1.0 mT MA, whilst 2 mW

MP and 0.2 mT MA were used for the free radical signals. In addition a frozen solution spectrum of copper sulfate was acquired at 77 K by immersing a sample in liquid nitrogen in a finger dewar in the spectrometer cavity. The g -values are expressed relative to DPPH ($g = 2.0036$), which was used as an external standard.

RESULTS

The results are presented first of all for the bulk samples to illustrate the range of signals that are found in the samples from the different deposits. Then the variations in the relative intensities of the various signals are presented as a function of particle size for each of the deposits individually.

EPR spectra of unfractionated samples

Wide scan EPR spectra from bulk samples of the kaolins are shown in Fig. 1. There are considerable differences between samples, but the major components of the spectra are comparable to those that have previously been described for natural kaolins. Furthermore, major changes were induced in the spectra from the Ranong and Lampang samples as a result of grinding (Fig. 1c–f). For convenience the spectra can be subdivided into three regions: low field signals, transition metal signals centred on $g \sim 2.0$, and free radical signals; the results for each of these regions are described separately.

Low field signals. All of the spectra contain a single weak feature with $g \sim 9$ and a triplet centred on $g = 4.27$ (the flanking peaks having g values of ~ 5.0 and ~ 3.5). However, there are considerable differences in the resolution and relative intensities of the individual peaks. In the Georgia and unground Ranong specimens (Fig. 1a,c), the peaks with $g \sim 9.0$ are relatively sharp and the triplets centred on $g \sim 4.3$ well resolved whereas, with the Sasso and unground Lampang samples (Fig. 1b,e), these peaks are much broader and the intensity of the central peak of the triplet is considerably greater than the peaks in its wings. In the spectra of the ground samples from Ranong and Lampang, (Fig. 1d,f) the intensities of the peaks in the wings are much reduced compared with the unground specimens. These signals all arise from isolated Fe^{3+} ions and fall within the range of resonances initially reported for kaolinites by Jones *et al.* (1974) and Meads & Malden (1975).

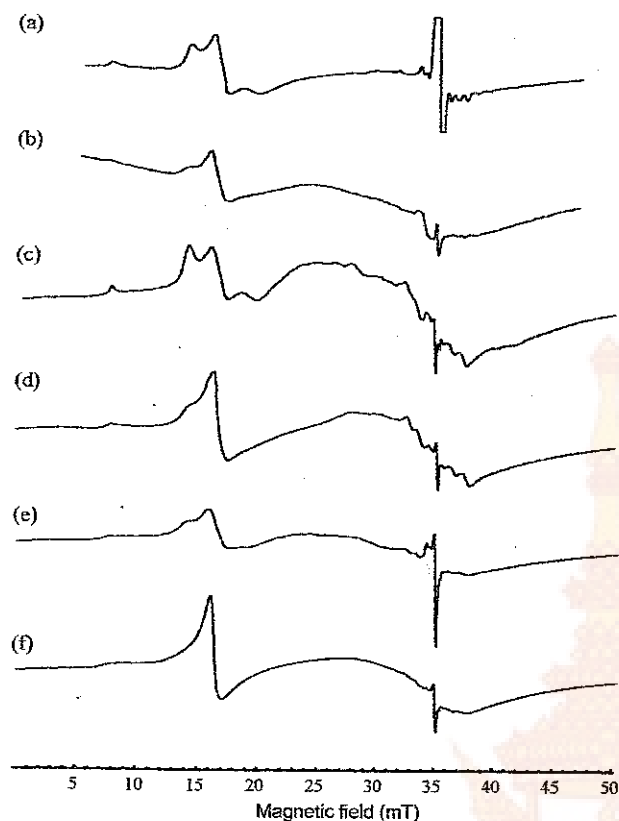


FIG. 1. Wide scan EPR spectra of unfractionated kaolin samples from (a) Georgia, USA, (b) Sasso, Italy, (c) Ranong, Thailand, (d) Ranong after grinding, (e) Lampang, Thailand and (f) Lampang after grinding. Note that the free radical signal in (a) has been cut in order for the spectrum to fit into the figure.

Transition metal signals centred at $g \sim 2.0$. All of the samples contain a broad signal with $g \sim 2.0$, which usually originates from paramagnetic ions that are sufficiently close to one another to experience dipolar interactions with unpaired electrons on their neighbours. If there is a range of distances separating such ions, broad featureless EPR spectra are produced. Other transition metal signals in Fig. 1 arise from V^{4+} , Cu^{2+} , and Mn^{2+} or Mn^{4+} ions which have one, nine, five, and three 3d electrons, respectively. These ions also normally produce hyperfine structure (hfs) resulting from interaction of the unpaired electron(s) with the ^{51}V ($I = 7/2$), $^{63,65}Cu$ ($I = 3/2$), and ^{55}Mn ($I = 5/2$) nuclei, and such hfs patterns consist of eight, four and six peaks, respectively. In addition, the signals from V^{4+} and Cu^{2+} are anisotropic as a result of these ions containing a single unpaired 3d electron, whereas Mn^{2+} and Mn^{4+} signals are frequently isotropic.

The Georgia kaolin contains a strong anisotropic signal from V^{4+} with $g_{\parallel} = 1.937$, $g_{\perp} = 1.969$, $A_{\parallel} = 18.3$ mT, $A_{\perp} = 6.2$ mT, and the Ranong sample has an isotropic signal from Mn with $g = 2.00$ and $A = 9.5$ mT. In contrast, the Sasso and Lampang samples have only weak or undetectable signals from V and Mn, but along with the Georgia sample they all have a peak with $g \sim 2.07$, which is consistent with the g_{\perp} region of a Cu^{2+} resonance (e.g. Goodman & Raynor, 1970). These spectra are all discussed in detail in the relevant sections below.

Free radical signals. The spectra from the Ranong samples have been reported by Worasith *et al.* (2011), and that from the unground sample contains a major anisotropic signal with $g_{\parallel} = 2.050$ and $g_{\perp} = 2.008$ that is commonly referred to as the A-centre. In addition, there are several peaks with separations in the range 0.71–0.84 mT which correspond to part of the ^{27}Al ($I = 5/2$) hfs from a radical centre (commonly called the B-centre) in which the unpaired electron interacts with two aluminium atoms (Meads & Malden, 1975; Clozel *et al.*, 1994, 1995). The free radical spectra from the unfractionated Lampang and Georgia samples (e.g. Fig. 2a) are completely dominated by the A-centre. There is also possibly a weaker signal with $g_{\parallel} = 2.040$, referred to in the literature as the A' centre, although its presence is not definitive in the present samples. In contrast to these results, the free radical signal in the Sasso sample is weak, and also fundamentally different from those in the other kaolins; it is described further in the section on the individual size fractions.

Georgia kaolin size fractions

Wide scan EPR spectra for the various size fractions from the Georgia kaolin are presented as Supplementary Information (Fig. S1). Most contain all the components that were observed with the unfractionated sample, but there were progressive changes with particle size. These are considered in the following sections.

Low field features. Apart from the 8–16 μm fraction which was accidentally lost, the low field spectra all resemble that seen with the unfractionated sample; the 1st derivative spectra contain resonances with approximate g -values of 9.2, 5.0, 4.27, and 3.5, and closely resemble the spectra reported by Lombardi *et al.* (2002), although we did not observe the resonance with $g = 2.8$ that was

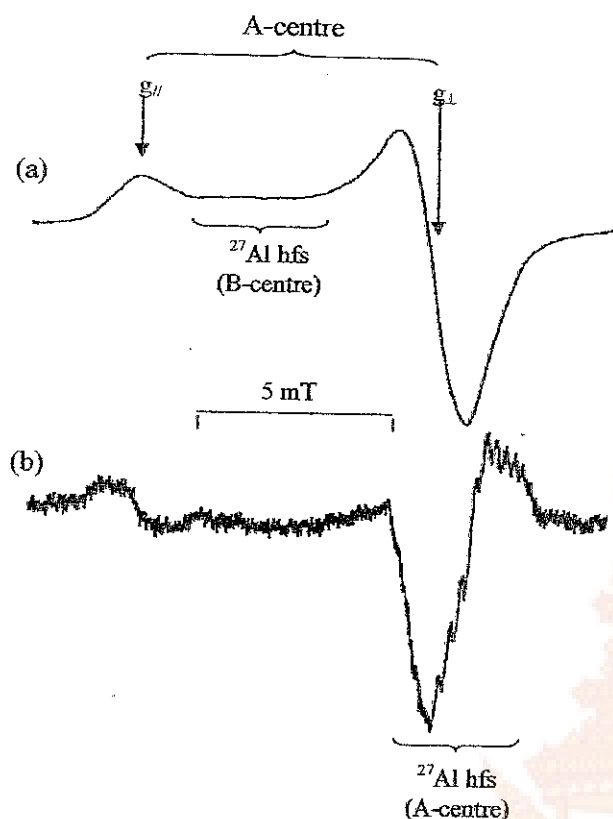


FIG. 2. (a) 1st derivative recording of the free radical EPR signal in the unfractionated Georgia sample, and (b) 2nd derivative of the signal in the 0.3–0.5 µm size fraction.

reported by these authors. In 2nd derivative recordings, there is a clear splitting of the $g = 4.27$ peak into two components with g values of 4.34 and 4.17 (Fig. 3).

High field features. Apart from the broad feature from magnetically-interacting ions, which probably arises from an external iron oxide phase (e.g. Angel & Vincent, 1978), the spectra in this region contain features from V^{4+} (see Supplementary Fig. S1), and

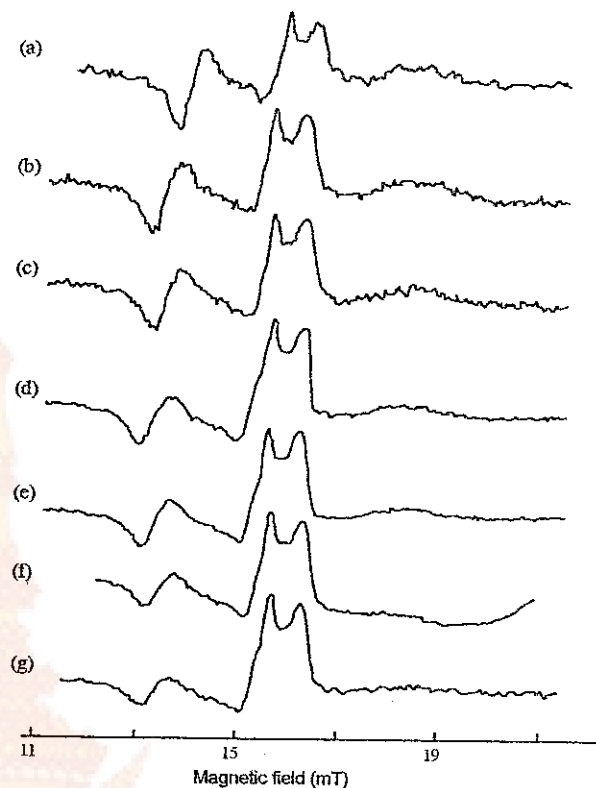


FIG. 3. 2nd derivative recordings of the $g = 4.3$ region of the EPR spectra from the size fractions from Georgia kaolin (a) 8–5, (b) 5–2, (c) 2–1, (d) 1–0.5, (e) 0.5–0.3, (f) 0.3–0.1, and (g) <0.1 µm.

the free radical A centre (Supplementary Fig. S2). The V features are well-resolved, especially in the 2nd derivative spectra (e.g. Fig. 4), where the amplitude of the broad $g = 2.0$ signal is greatly reduced. The ^{27}Al hfs in the B-centre free radical signal was also resolved, and was similar to that reported by Worasith *et al.* (2011) for the Ranong kaolin. The free radical A-centre and the V^{4+} signal were present in all fractions, although the V^{4+} spectral parameters varied with particle size and

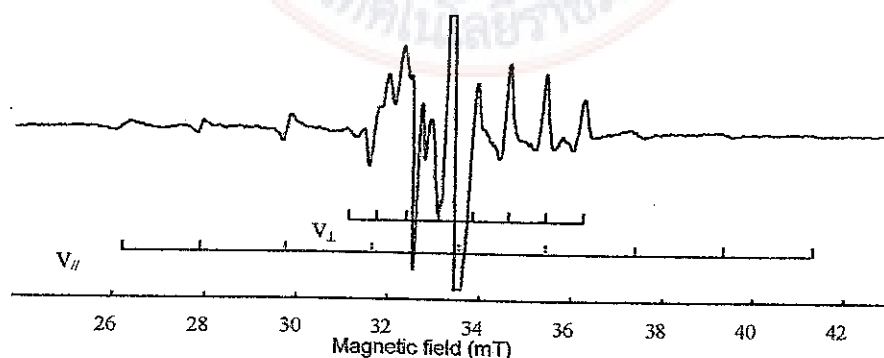


FIG. 4. 2nd derivative recording of V(IV) signal in the <0.1 mm fraction of the Georgia kaolin.

TABLE 1. EPR spectral parameters for V component in the Georgia kaolin size fractions.

Sample (size fractions)	— g-value —		— A-value (mT) —	
	g_{\parallel}	g_{\perp}	A_{\parallel}	A_{\perp}
<0.1 μm	1.934	1.967	19.25	6.65
0.3–0.1 μm	1.937	1.968	18.6	~6.25
0.5–0.3 μm	1.938	1.968	18.5	~6.25
1.0–0.5 μm	1.937	1.970	18.5	6.25
2–1 μm	1.937	1.970	18.4	6.2
5–2 μm	1.937	1.969	18.3	6.2
8–5 μm	1.937	1.969	18.3	6.2
Unfractionated	1.937	1.969	18.3	6.2

those for the <0.1 μm fraction are significantly different from those of the other fractions; these are summarized in Table 1, and the variation in the average value for the hyperfine coupling (hfc) constant, $A_{\text{iso}} = (A_{\parallel} + 2A_{\perp})/3$, with particle size is illustrated in Fig 5.

All of the samples contain a resonance with $g \sim 2.07$ that is consistent with the g_{\perp} component of a Cu^{2+} resonance. (It should be noted that the Cu^{2+} (A_{\perp}) value is often small, and it is not unusual for no Cu hfs to be resolved on this feature). In addition, some spectra (i.e. those from the <0.1, 0.3–0.5, 0.5–1.0 μm fractions) show the presence of peaks that could be part of a g_{\parallel} feature (e.g. Fig. 6). The similarities between the spectra of the kaolin sample and that of a frozen solution of copper sulphate, both in the peak positions and the progressive peak broadening in the g_{\parallel} component

with increasing magnetic field, strongly suggest that the Cu spectra from the kaolin samples correspond to solvated Cu^{2+} ions.

As with the unfractionated sample, the free radical signal is dominated by that from the A-centre in all of the size fractions. However, in 2nd derivative recordings, there is evidence of additional hyperfine structure (e.g. Fig. 2b). The resolution of this structure improved with decreasing particle size, but the peak separations were unchanged. Up to 11 peaks could be resolved on the g_{\perp} feature with separations of ~0.23 mT. Thus this suggests association with two ^{27}Al atoms, although it is also possible that the structure could

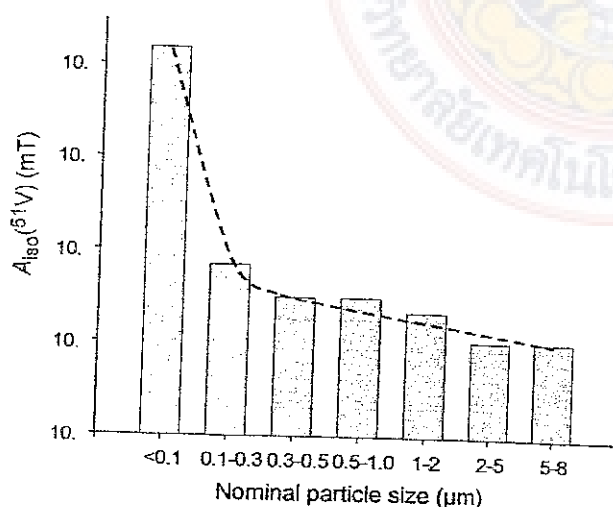


FIG. 5. Variation of $A_{\text{iso}}(^{51}\text{V})$ with particle size for Georgia kaolin.

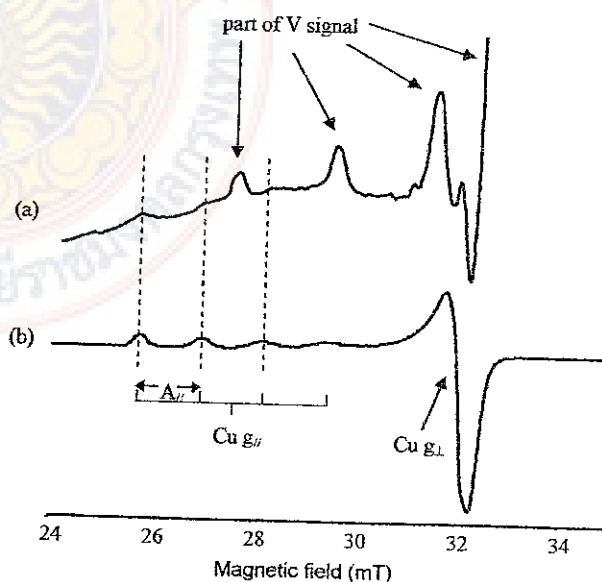


FIG. 6. (a) Part of the EPR spectrum of (a) the 0.5–1.0 μm fraction of Georgia kaolin showing the Cu^{2+} signal, and (b) the EPR spectrum of a frozen solution of copper sulphate.

arise from a single Al atom if the g_x and g_y components are not equivalent. There is also a suggestion of structure on the $g_{//}$ feature, although this is not clearly resolved. Nevertheless, these results indicate that some ^{27}Al hfs is associated with the A-centre in this deposit.

Sasso kaolin size fractions

Representative wide scan EPR spectra for the various Sasso kaolin size fractions are presented as Supplementary Fig. S3. The spectra from the larger size fractions resemble that of the bulk sample, but there is a much greater contribution from the broad $g = 2.0$ feature in the smaller size fractions; this could indicate that these latter samples contained greater amounts of poorly crystalline/amorphous iron oxides, but it should also be noted that Lombardi *et al.* (1987) reported increasing amounts of a mixed-layer illite/smectite with decreasing particle size, and this could contain relatively iron-rich regions.

Low-field features. There is a major interference from background signals in the 1st derivative spectra from the smaller particle size fractions, and we had insufficient sample available for a 2nd derivative recording. However, the resolution of the triplet feature shows little variation between fractions (Supplementary Fig. S4).

High-field features. Several of the samples contain the feature with $g \sim 2.07$ that was assigned to the g_{\perp} region of a Cu^{2+} resonance in the Georgia kaolin fractions. However, no peaks are observed in positions corresponding to the $g_{//}$ feature, probably because of interference from the broad $g = 2.0$ feature, especially in the smaller size fractions.

There are in addition at least four different free radical signals which vary with particle size, but none is comparable to the A centre which is a major component in the majority of the samples from other deposits. These spectra are shown as Supplementary Fig. S5, and representative 2nd derivative recordings are presented in Fig. 7, where they are labelled as Centres I – IV. All of

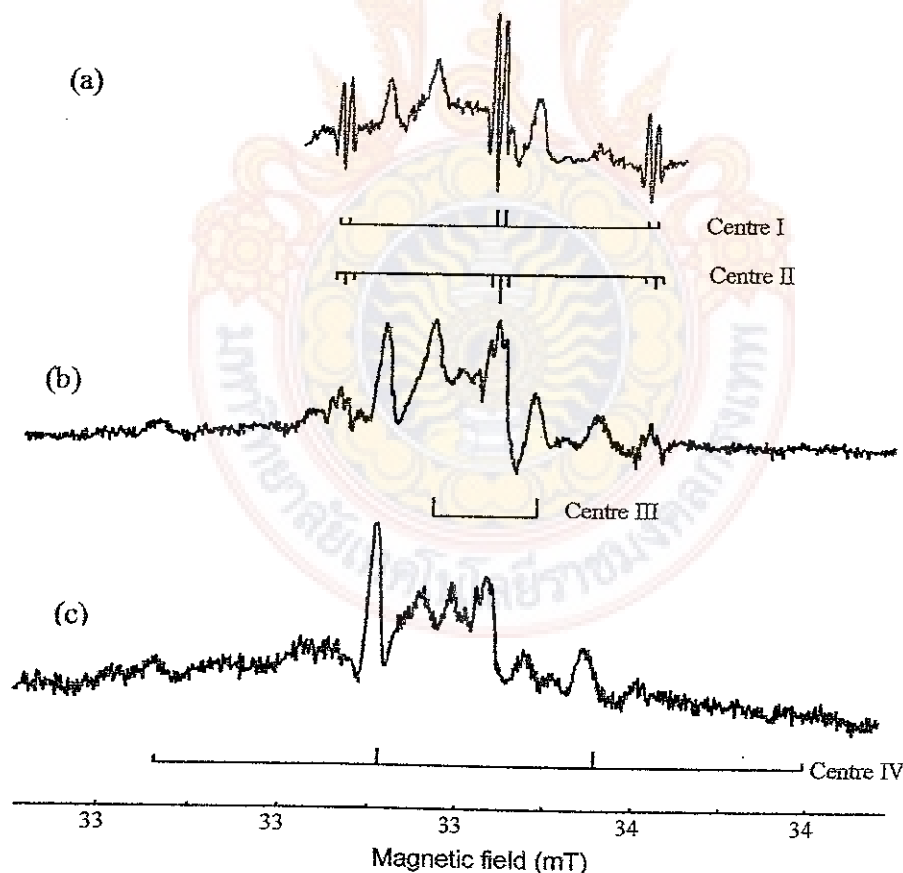


FIG. 7. 2nd derivative recording of the free radical region of the EPR spectra from Sasso kaolin (a) 32–16, (b) 16–8, and (c) 8–5 μm .

these spectra show the presence of ^1H hfs, and hence correspond to centres close to one or more -OH groups in the mineral; the parameters derived from these spectra are summarized in Table 2.

Centres I and II, which are observed only in the 16–32 μm and 8–16 μm fractions, respectively, are closely related. The spectrum from Centre I contains two equivalent ^1H atoms with a relatively large hyperfine coupling (hfc) constant (1.75 mT) and one with a much smaller hfc (0.1 mT), whereas that from Centre II contains two ^1H atoms with the smaller, as well as two with the larger value. Centre III, which is observed with the 2–5, 5–8, 8–16 and 16–32 μm fractions, contains a single ^1H hfc constant of 1.20 mT, whereas Centre IV, which is observed with all fractions from 0.1 μm upwards, contains hfs of 2.45 mT from four equivalent ^1H atoms.

Ranong kaolin size fractions

The Ranong sample was highly uniform in size and only two fractions (16–8 μm and 8–5 μm) could be separated from the untreated sample that was used in this work. Their EPR spectra were similar to those of the original kaolin (Fig. 1c), and consequently they will not be discussed further here.

Ground Ranong kaolin size fractions

As was observed with the unfractionated sample (Fig. 1c,d), large changes in the low field region were induced by grinding, and there was a major increase in the $g = 4.27$ component relative to the flanking peaks with g values of ~ 5.0 and ~ 3.5 in all

samples (Supplementary Fig. S6). There was also a decrease in resolution of the Mn peaks in the smallest size fractions, and an increase in the broad background resonance. Both of these observations are consistent with a decrease in structural order with decreasing particle size. Furthermore, the increased broad background in the smallest size fraction is consistent with the production of new poorly defined phases containing Fe oxide minerals, and possibly also Mn oxide phases, because of the reduction in intensity of the Mn signal associated with the aluminosilicate structure.

The free radical signal was also altered by grinding (Supplementary Fig. S7). As was observed with the unfractionated sample, there was a major effect on the signal from the B-centre, although there is a resonance that could be consistent with its presence in the two largest size fractions. In the two smallest size fractions, the g_{\parallel} feature from the A-centre is absent, thus indicating that this centre is also altered by prolonged grinding.

Lampang kaolin size fractions

The Lampang kaolin was separated into six size fractions, whose wide scan EPR spectra are available as Supplementary Fig. S8. There are only minor changes in the metal signals with particle size, and these are dominated by the signals from Fe^{3+} . The low-field signals from structural Fe are less well defined than with the Georgia and Ranong samples, suggesting a more disordered structure, and the spectral resolution decreases with decreasing particle size. This is accompanied by an increase in the broad $g = 2.0$ signal, consistent with an increase in the amount of

TABLE 2. EPR spectral parameters for previously unreported free radical centres in Sasso kaolin.

Centre	Fractions	g	A (mT)	No. of equiv. ^1H
I	16–32 μm	2.001	1.75	2
			0.1	1
II	8–16 μm	2.001	1.75	2
			0.1	2
III	All from 2–32 μm	2.002	1.20	1
IV	All from 0.1–32 μm	2.008	2.45	4

iron oxides that could result from structural breakdown. The Mn signal is weak and poorly defined, but all samples show a well resolved free radical signal from the A-centre and the feature with $g = 2.07$, that was assigned to a Cu^{2+} (g_{\perp}) component in the Georgia and Sasso samples.

The free radical regions of the spectra are shown in expanded form in Fig. 8 as both 1st and 2nd derivative recordings. Although the 1st derivative spectra correspond almost entirely to the A-centre and show little variation with particle size, appreciable differences are evident in the 2nd derivative recordings. The larger particle size fractions show considerable structure in the g_{\perp} region, but this decreases with decreasing particle size, especially for dimensions < 2 mm. However, since this region clearly has contributions from the >1 type of radical, it is not appropriate to discuss these spectra further, especially since this deposit contains substantial amounts of quartz (Kuentag & Wasuwanich, 1978), which probably accounts for at least one component.

Ground Lampang kaolin size fractions

Seven size fractions were separated from the ground Lampang sample. The low-field Fe^{3+} signal is dominated by the $g = 4.27$ feature in all of these samples (Supplementary Fig. S9), and the peaks with g values of ~ 5.0 and ~ 3.5 are weak and poorly defined. There is also an increase in the broad $g = 2.0$ signal, suggesting production of iron-rich phases by grinding. As with the Ranong sample, there was a decrease in the contribution to the spectra from the free radical component with the smallest particle sizes, but (as shown in Supplementary Fig. S10) there are few qualitative differences in this region for similar size fractions separated from the ground and unground samples.

DISCUSSION

Although several of the features in these EPR spectra are well known in kaolin minerals (e.g. Meads & Malden, 1975), the Cu^{2+} signal and four

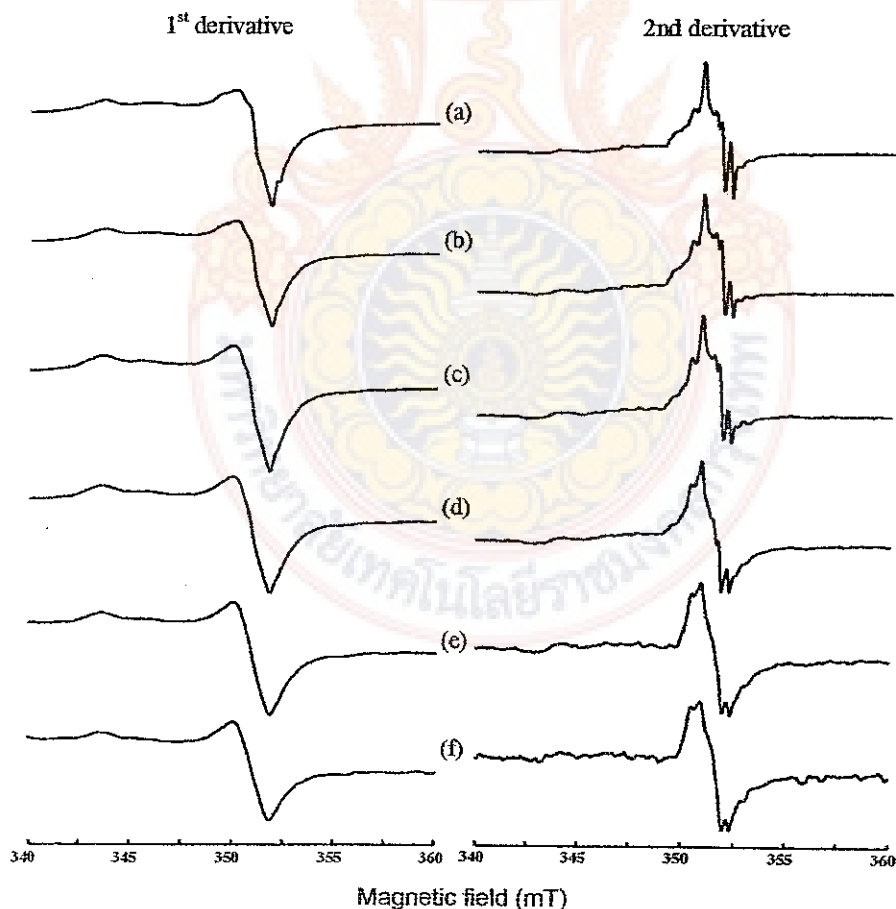


FIG. 8. 1st and 2nd derivative recordings of the free radical region of the EPR spectra of size fractions from Lampang kaolin (a) 16–8, (b) 8–5, (c) 5–2, (d) 2–1, (e) 1–0.5, and (f) 0.5–0.3 μm .

of the free radical signals have not been reported previously in natural kaolin samples. Also, an additional previously unreported hfs has been observed on the g_{\perp} feature of the free radical A-centre. Furthermore, this represents the first systematic study of the variability of paramagnetic components with particle size within individual deposits, and as a result of physical treatment.

Iron signals

The low-field signals correspond to at least two components, which are related to structural order (Mestagh *et al.*, 1980; Brindley *et al.*, 1986; Delineau *et al.*, 1994; Gaite *et al.*, 1997). The separate features do not correspond to Fe^{3+} in non-equivalent octahedral sites in the kaolin mineral structures, which can be distinguished by a splitting of the peaks around $g = 5.0$ and 3.5 in well-crystalline kaolinites (Gaite *et al.*, 1993; Balan *et al.*, 1999; Lombardi *et al.*, 2002). Based on the arguments of Mestagh *et al.* (1980) and Brindley *et al.* (1986), the Georgia and Ranong samples are reasonably well-ordered, whereas those from Sasso and Lampang are much more disordered. With the exception of the Ranong sample, for which only two size fractions could be separated, there was (as expected) a decrease in structural order with decreasing particle size in each deposit.

Grinding resulted in changes consistent with a major reduction in structural order (in the Ranong and Lampang samples). However, apart from the two smallest size fractions from the ground Ranong kaolin, there are only minor changes with particle size in the ratios of the Fe^{3+} signals at $g = 4.27$ and $g = 2.0$ in the various size fractions (see Supplementary Figs S6 and S9); consequently there is little change in the ratio of aluminosilicate: Fe oxide components, thus suggesting that the aluminosilicate structure is not completely destroyed by grinding. The 2nd derivative representations show that the $g = 4.27$ feature in the Georgia kaolin consists of two overlapping peaks, and is not a single feature as is assumed in most publications. It is possible that these features originate from different mineral components, a fact which complicates the use of this resonance as a marker of structural order. However, the 2nd derivative recording removes any interference from broad underlying features (see e.g. Fig. 3), and thus represents a better approach for discerning the various spectral components. In common with most

EPR studies on kaolin-group minerals, no evidence was obtained in any of the samples for spectral components from Fe^{3+} in the two separate octahedral sites that were reported by Gaite *et al.* (1993) for a well-crystallized kaolinite at low temperature. However, such resolution is unusual, because of the presence of a number of line broadening mechanisms that prevent the observation of the individual spectra from these ions in most natural samples.

In specimens with low total Fe contents, the broad $g \sim 2.0$ signal is commonly assigned to the presence of microcrystalline/amorphous iron oxide particles (e.g. Herbillon *et al.*, 1976; Goodman & Hall, 1994) that are often associated with kaolin mineral surfaces (e.g. Angel & Vincent, 1978; Fysh *et al.*, 1983; Malengreau *et al.*, 1994). However, it could arise from any component in the specimen in which the individual paramagnetic ions are not sufficiently well separated for the dipolar interaction to be essentially zero; this may include metals other than Fe, as well as relatively Fe-rich regions in aluminosilicate phases in the specimen. Thus it is inappropriate to discuss in detail the origins of this signal in the absence of additional measurements from other techniques.

Other transition metal signals

The various trace metal signals in the kaolin minerals reflect their presence in the parent minerals and the geological fluids during (and possibly also after) kaolin formation, so not surprisingly they differ greatly from one deposit to another. Elements such as V, Mn, Fe and Cu are able to exist in >1 oxidation state and, hence, can potentially be involved in redox processes involving the minerals. Thus in the development of novel uses for kaolins, it is important to acquire an understanding of their trace element compositions and the chemical roles that could be played by such trace components.

The Georgia kaolin contains a strong anisotropic signal from V^{4+} with parameters that are consistent with the unpaired electron being located primarily in a $3d_{xy}$ orbital (e.g. Abragam & Bleaney 1970). The g_{\parallel} , g_{\perp} and A_{\parallel} values for the unfractionated sample are similar to those reported previously for a Georgia kaolin by Gehring *et al.* (1993), but there are appreciable differences in the A_{\perp} value in our sample and that of 7.63 mT reported by Gehring *et al.*, although it is similar to the 6.0 mT quoted by

McBride (1990). Furthermore, in the EPR spectra of a kaolinite from Cigar Lake, Canada, Mosser *et al.* (1996) reported values $A_{\parallel} = 18$ mT and $A_{\perp} = 6.7$ mT for the V^{4+} hfs. Thus it would appear that there is a range of values for V^{4+} in the kaolin minerals and, as illustrated in Fig. 5, there is a progressive change with particle size in the Georgia deposit. In principle, V^{4+} can substitute in either tetrahedral or octahedral sites in the kaolinite structure, or be surface adsorbed as VO^{2+} ions. Tetrahedral substitution maintains charge neutrality, whereas substitution of V^{4+} in octahedral sites results either in the generation of a positive surface charge or, more likely, the loss of H^+ from a surface -OH group whilst maintaining charge neutrality. Gehring *et al.* (1993) provided strong evidence for the vast majority of the vanadium being located in octahedral sites, and it is reasonable to assume a similar assignment in the present Georgia kaolin sample; the spectral parameters are all inconsistent with those of adsorbed VO^{2+} ions (see McBride, 1990), and the variations in the parameter values with particle size are best explained in terms of small changes in the structural environment of the vanadium. The differences in the EPR parameters reported for V^{4+} in different publications on kaolinites (e.g. McBride, 1990; Gehring *et al.*, 1993; Mosser *et al.*, 1996) suggest that this ion is especially sensitive to local distortions in the mineral structure, and it should be noted that Lombardi *et al.* (1987) report increasing structural disorder with decreasing size for the small particle size fractions from the Georgia kaolin used in the present work. Indeed, the EPR parameters for the <1 μm fraction are significantly different from those in the range 0.3–8 μm , and this result suggests that appreciable structural changes are associated with reductions in particle size in this mineral.

In most published reports, the Mn EPR signals in kaolins have been assigned either to surface-adsorbed Mn^{2+} ions (e.g. McBride *et al.*, 1975), or to the presence of small quantities of other Mn-containing phases in the kaolin (e.g. Sengupta *et al.*, 2006). The Ranong kaolin has a strong isotropic signal from Mn with $g = 2.00$ and $A = 9.5$ mT, and these values are typical of those for the solvated Mn^{2+} ion (e.g. McBride *et al.*, 1975). However, this is unlikely to be the form in the present sample, since Worasith *et al.* (2011) found that it was not removed by either sulphuric or oxalic acid solutions. As with V, it is possible that Mn could

substitute in either tetrahedral or octahedral sites in the kaolin mineral structures, and furthermore the EPR signal could correspond to either Mn^{2+} or Mn^{4+} . In a detailed study of the Ranong kaolin, Worasith *et al.* (2011) proposed that the Mn was primarily in the Mn^{4+} form and, unlike V^{4+} , was located largely in tetrahedral sites. They excluded surface adsorbed species, even though the spectral parameters were consistent with this form, because of their non-extractability by acids. Octahedral site substitution was considered unlikely because of dissimilarity in the signal behaviour compared to that of the Fe^{3+} components with respect to combined chemical and physical modification of the mineral. Furthermore, substitution of Mn^{2+} in octahedral sites in other clay minerals, such as montmorillonite (McBride, 1995) or talc (Schlossleder *et al.*, 1998), produces much sharper lines than those observed here, with resolution of both fine structure and “forbidden transitions” being able to be observed. In the size fractions from the ground Ranong kaolin, there is little change in the Mn component between the four largest size fractions, but there is some broadening in the 1–0.5 μm size fraction, and a virtually complete loss of resolution in the <0.1 μm fraction.

In contrast to the other transition metal ions, the Cu^{2+} EPR spectra suggest that this metal is present as the uncomplexed ion, although only the spectra from a few fractions from the Georgia kaolin have sufficient detail for a positive identification. With the Sasso and Lampang samples only the g_{\perp} feature is observed, and since there are only quite small variations in the g_{\perp} resonance for different Cu coordination environments when the unpaired electron is in the $d_{x^2-y^2}$ orbital (e.g. Goodman & Raynor 1970), it is not possible to conclude for these deposits whether the Cu is present as the uncomplexed ion adsorbed on surface sites (as with the Georgia fractions), or substituted within the structure as reported by Petit *et al.* (1995) for the hydrothermal synthesis of a Cu^{2+} -kaolinite. However, there is no evidence to suggest that its environment is different from that in the Georgia samples. Although the kaolin group minerals usually have little cation exchange capacity (Bailey, 1984), there are several reports of cation adsorption on kaolinite (e.g. Ma & Eggleton 1999; Miranda-Trevino & Coles, 2003). Ma & Eggleton (1999) found that the CEC of kaolinite strongly depends on the particle size, and is determined primarily by charges associated with broken edges

and exposed OH planes rather than from Al/Si substitution. This conclusion is consistent with the present measurements where the Cu^{2+} spectra are better resolved in the smaller size fractions. EPR spectra of Cu^{2+} adsorbed on kaolinite have been reported by Hyun & Hayes (2004) and Hyun *et al.* (2005), but these authors observed a broad isotropic signal with $g = 2.19$ in spectra recorded at room temperature (i.e. similar to that of the Cu^{2+} ion in aqueous solution, e.g. McPhail & Goodman, 1985). However, the frozen solution spectrum resembled that of Fig. 5, and the differences between the room temperature spectra in the present work and that of Hyun *et al.* may simply be a reflection of the water contents of the samples investigated. In view of the fact that the Cu^{2+} is probably a surface-adsorbed species, it may have been incorporated after formation of the kaolin minerals. However, we have no evidence as to whether that was actually the case, or for identification of the location of the adsorption sites.

Free radical signals

The A-, A'- and B-centre free radical signals have all been reported to be formed by exposure to γ -radiation (e.g. Muller *et al.*, 1992; Allard *et al.*, 1994; Clozel *et al.*, 1994, 1995) and, in work with oriented samples, Lombardi *et al.* (2002) showed that the principal axis of the A-centre is perpendicular to the kaolinite sheet, whereas the weaker A' centre has its principal axis in the plane of the sheet. This latter centre was, therefore, considered to be associated with surface oxygen atoms on the tetrahedral sheet, whereas the A-centre was assigned to defects on the oxygen atoms linking the octahedral and tetrahedral sheets. The observation of additional ^{27}Al hfs in 2nd derivative spectra (e.g. Fig. 2b) in the present work supports this interpretation, although its magnitude is much smaller than that from the B-centre (see below). Also, Cuttler (1980, 1981) provided strong evidence for the association of this free radical signal with defects at the boundaries of clusters of trioctahedral cells in the normal dioctahedral structure; so it is possible that the ^{27}Al hfs could arise from some Al-for-Si substitution in the tetrahedral sheet.

Although the presence of ^{27}Al hfs demonstrates that the B-centre is associated with two aluminium atoms, there is no firm evidence to distinguish between a location on the surface of the octahedral sheet or the oxygen atoms which bridge the

octahedral and tetrahedral sheets. Worasith *et al.* (2011) found an improvement in the resolution of the ^{27}Al hfs in the Ranong kaolin after extraction with sulphuric acid, and suggested that this radical centre might be associated (at least partially) with a surface O atom on the octahedral sheet, since the most likely effect of the acid treatments is removal of surface-adsorbed species. However, the absence of any ^1H hyperfine structure indicates that this oxygen is not protonated, and hence favours a location on bridging oxygen atoms, since defect centres associated with hydrogen atoms produce large ^1H hfs (see below). The Q-band spectra of Clozel *et al.* showed well-resolved 11-peak hfs with separations of 0.71–0.84 mT, depending on the orientation relative to the magnetic field. If one assumes that these values correspond to the principal values of the hfc (i.e. the g - and ^{27}Al hfc matrices are co-axial), then the theoretical data of Goodman & Raynor (1970) indicate that ~2.5% of an unpaired electron is in Al $2p$ orbitals; thus the unpaired electron density is largely localized on oxygen. It may be significant that the B-centre is most clearly observed with the Georgia and Ranong specimens, which are the ones in which the low-field Fe^{3+} signal indicates the highest degree of stacking order. In the Ranong sample, the B-centre was decreased greatly by grinding, whereas the A-centre seemed to be less sensitive to physical treatment.

In both the ground Ranong and Lampang samples, there is a decrease in the contribution to the spectra from the free radical component with the smallest particle sizes, thus demonstrating that destruction of free radical centres by grinding is more important than their generation (although the destruction could proceed via mutual annihilation of initial radicals and radicals generated by grinding). Since surface-free radical centres are possible sites for catalytic activity, this has to be borne in mind when employing physical treatment to generate new mineral phases with specific chemical properties. There is little qualitative difference in the free radical region for similar size fractions separated from the ground and unground samples from the Lampang deposit (Note: an insufficient number of size fractions were obtained from the unground Ranong deposit to make a similar comparison). This is an interesting observation, especially in view of the major changes in the Fe^{3+} signal that were induced in the same samples by grinding, and the published evidence that the octahedral sites are the

initial sites for grinding-induced damage (Kodama *et al.*, 1989). Although part of the free radical signal may be associated with quartz, this result also suggests that the free radical centre is located on oxygen atoms that are attached to tetrahedral cations; it is thus consistent with the conclusions of Angel *et al.* (1974) that this centre is associated with isomorphous substitutions in the tetrahedral sheet.

In addition to the previously reported free radical spectra, four additional free radical signals are observed in the Sasso samples. Each of these centres contains substantial ^1H hfs, and in Centre IV the large hfc constant of 2.45 mT from four equivalent ^1H atoms accounts for almost 20% of the unpaired electron density (Note the ^1H hfc constant for a hydrogen atom, H, is ~ 50.7 mT (Jen *et al.* 1958; Bader & Gesser, 1972). The line widths are also quite small, indicating an absence of unresolved hfs from ^{27}Al and, thus, all four of these radical signals probably correspond to radical centres associated with protonated oxygen atoms associated with surface or edge sites of the tetrahedral sheet. The most likely explanation for Centres I and II is that the unpaired electron is associated with two Si-OH groups with additional interactions with one and two remote ^1H atoms, respectively. In Centre III, the single ^1H hfc constant suggests that the unpaired electron interacts with a single Si-OH group, whilst the four equivalent ^1H hfc constants in Centre IV suggests that this may correspond to a Si hole around which the O atoms are protonated to maintain charge balance.

Implications of these results

The main commercial uses of kaolins are in ceramics, paint, paper, medicine, and cosmetics industries, and as a food additive. Kaolins are also used in toothpaste, as diffusing material in light bulbs, in rubber for semi-reinforcing properties, and in adhesives. However, there is an even wider range of potential applications for products of kaolin modification, especially in catalysis and nanotechnology.

The variability in the composition and structural order of the kaolin samples investigated in the current work is consistent with the range of results seen in the early work of Meads & Malden (1975), and with the report by Velde (1995) that kaolins are one of the most diverse groups of clay minerals in

both their physical properties and chemical compositions. Consequently, it would not be surprising if samples from different deposits showed different levels of reactivity both in the environment and in various technological uses. Furthermore, as concluded by Lombardi *et al.* (1987), attention should be given to the compositional homogeneity of different size fractions of clay samples rather than simply considering the bulk composition. Size fractions may involve enrichments of particular phases that could substantially influence the processing of kaolin deposits (e.g. Makó *et al.* (2001) have shown that the rate of mechanical breakdown of the kaolinite structure is increased by the presence of quartz).

Also, when one considers the diverse range of potential uses for modified kaolins, it is important to continue to develop our understanding of the extent to which such uses are influenced by variations in the chemical and physical properties of the clays. Even within relatively small geographical areas there can be major differences, as seen by the EPR spectra from Ranong in the south and Lampang in the north of Thailand. The natural material from Ranong is well ordered, whereas that from Lampang has a more poorly-ordered structure, possibly reflecting the different geochemical processes involved in the formation of the minerals. Also, within the Lampang deposit there is little difference between the free radical components for specific size fractions from ground and unground samples, although the Fe^{3+} ($g = 4.27$) signal indicates that grinding almost completely destroyed any stacking order in the kaolin mineral structure. In contrast, with the Ranong kaolin, the grinding process was responsible for major changes in the environments of all the paramagnetic components, and hence was the cause of extensive structural alteration in the kaolin minerals. This result further reinforces the conclusion that extensive physical and chemical characterization of kaolin mineral specimens is necessary in order to evaluate their potential for some specific uses after combined physical and/or chemical treatments.

CONCLUSIONS

The results from this investigation show progressive changes in the paramagnetic components in kaolins with particle size in mineral deposits, although much greater differences exist between the materials from different deposits, especially with respect

to the trace transition metals, V, Mn, Fe and Cu. However, whereas the EPR results indicate that the V and Mn components are located within the mineral structures, the spectral parameters for the Cu component suggest hydrated Cu^{2+} ions located on surface adsorption sites.

Physical treatment (prolonged grinding) induced considerable changes in the Fe^{3+} component, which is located in the octahedral sites in the kaolin-group minerals, and the free radical B-centre which is associated with O-based defect centres adjacent to octahedral Al atoms. However, the free radical A-centre was less sensitive to physical treatment, although the presence of ^{27}Al hfs on its g_{\perp} feature indicates that it is also associated with Al atoms. Four previously unreported free radical centres are observed in some of the samples of European origin. Thus these results illustrate the wide diversity of paramagnetic centres that exist within kaolin samples, and their heterogeneity within individual deposits. Attention must be given to these facts when using kaolins as starting materials for the production of novel value-added products.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was funded initially in part by the Scottish Office Agriculture and Fisheries Department and partly by the Rajamangala University of Technology, Krungthep, Thailand. The EPR spectra of the Georgia and Sasso kaolin samples were performed at the Macaulay Land Use Research Institute, Aberdeen Scotland, and Dr J.D. Russell of that institute is acknowledged for the gift of these specimens. In addition, the Austrian Institute of Technology is acknowledged for the use of the EPR spectrometer for the measurements on the Ranong and Lampang samples.

REFERENCES

- Abragam A. & Bleaney B. (1970) *Electron Paramagnetic Resonance of Transition Ions*. Oxford University Press, Oxford, UK.
- Allard T., Muller J.-P., Dran J.-C. & Ménager M.-T. (1994) Radiation-induced paramagnetic defects in natural kaolinites: Alpha dosimetry with ion beam irradiation. *Physics and Chemistry of Minerals*, **21**, 85–96.
- Angel B.R. & Vincent W.E.J. (1978) Electron spin resonance studies of iron oxides associated with the surface of kaolins. *Clays and Clay Minerals*, **26**, 263–272.
- Angel B.R., Jones J.P.E. & Hall P.L. (1974) Electron spin resonance studies of doped synthetic kaolinite. I. *Clay Minerals*, **10**, 247–255.
- Bader L.W. & Gesser H.D. (1972) Hydrogen atom recombination on glass surfaces. *Canadian Journal of Chemistry*, **50**, 2305–2312.
- Bailey S.W. (1984) Structures of layer silicates. Pp. 1–124 in: *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification* (G.W. Brindley & G. Brown, editors). Monograph 5, Mineralogical Society, London.
- Balan E., Allard T., Boizot B., Morin G. & Muller J.-P. (1999) Structural Fe^{3+} in natural kaolinites: new insights from electron paramagnetic resonance spectra fitting at X and Q-band frequencies. *Clays and Clay Minerals*, **47**, 605–616.
- Brindley G.W., Chih-Chun Kao T., Harrison J.L., Lipsicas M. & Raythatha R. (1986) Relation between structural disorder and other characteristics of kaolinites and dickites. *Clays and Clay Minerals*, **34**, 239–249.
- Clozel B., Allard T. & Muller J.-P. (1994) Nature and stability of radiation-induced defects in natural kaolinites: new results and a reappraisal of published works. *Clays and Clay Minerals*, **42**, 657–666.
- Clozel B., Gaite J.-M. & Muller J.-P. (1995) Al-O-Al paramagnetic defects in kaolinite. *Physics and Chemistry of Minerals*, **22**, 351–356.
- Cuttler A.H. (1980) The behaviour of a synthetic ^{57}Fe -doped kaolin: Mössbauer and electron paramagnetic resonance studies. *Clay Minerals*, **15**, 429–444.
- Cuttler A.H. (1981) Further studies of a ferrous iron doped synthetic kaolin: dosimetry of X-ray induced defects. *Clay Minerals*, **16**, 69–80.
- Delineau T., Allard T., Muller J.-P., Barges O., Yvon J. & Cases J.-M. (1994) FTIR reflectance vs. EPR studies of structural iron in kaolinites. *Clays and Clay Minerals*, **42**, 308–320.
- Frost R.L., Makó É., Kristóf J., Horváth E. & Klopogge J.T. (2001) Mechanochemical treatment of kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science*, **239**, 458–466.
- Frost R.L., Makó É., Kristóf J. & Klopogge J.T. (2002) Modification of kaolinite surfaces through mechanochemical treatment – a mid-R and near-IR spectroscopic study. *Spectrochimica Acta A*, **58**, 2849–2859.
- Fysh S.A., Cashion J.D. & Clark P.E. (1983) Mössbauer effect studies of iron in kaolin. I. Structural iron. *Clays and Clay Minerals*, **31**, 285–292.
- Gaite J.-M., Ermakoff P. & Muller J.-P. (1993) Characterization and origin of two Fe^{3+} EPR spectra in kaolinite. *Physics and Chemistry of Minerals*, **20**, 242–247.
- Gaite J.-M., Ermakoff P., Allard T. & Muller J.-P. (1997) Paramagnetic Fe^{3+} : a sensitive probe for disorder in kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, **45**,

- 496–505.
- Gehring A.U., Fry I.V., Luster J. & Sposito G. (1993) The chemical form of vanadium (IV) in kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, **41**, 662–667.
- Goodman B.A. & Hall P.L. (1994) Electron paramagnetic resonance spectroscopy. Pp. 173–225 in: *Clay Mineralogy: Physical Determinative Methods* (M.J. Wilson, editor). Chapman & Hall, London.
- Goodman B.A. & Raynor J.B. (1970) Electron spin resonance of transition metal complexes. *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, **13**, 135–362.
- Herbillon A.J., Mestdagh M.M., Vielvoye L. & Derouane E. (1976) Iron in kaolinite with special reference to kaolinite from tropical soils. *Clay Minerals*, **11**, 201–220.
- Hyun S.P. & Hayes K.K. (2004) Copper(II) sorption mechanism on kaolinite: an EPR and EXAFS study. *Journal of the Mineralogical Society of Korea* **17**, 1–9.
- Hyun S.P., Cho Y.H. & Hahn P.S. (2005) An electron paramagnetic resonance study of Cu(II) sorbed on kaolinite. *Applied Clay Science*, **30**, 69–78.
- Jen C.K., Foner S.N., Cochran E.L. & Bowers V.A. (1958) Electron spin resonance of atomic and molecular free radicals trapped at liquid helium temperature. *Physical Review*, **112**, 1169–1182.
- Jones J.P.E., Angel B.R. & Hall P.L. (1974) Electron spin resonance studies of doped synthetic kaolinite II. *Clay Minerals*, **10**, 257–269.
- Kodama H., Kotlyar L.S. & Ripmeester J.A. (1989) Quantification of crystalline and non-crystalline material in ground kaolinite by X-ray powder diffraction, infrared, solid-state nuclear magnetic resonance, and chemical dissolution analyses. *Clays and Clay Minerals*, **37**, 364–370.
- Kuentag C. & Wasuwanich P. (1978) Clay. *Economic Geology Bulletin*, no. 19. Economic Geology Division, Department of Mineral Resources, Thailand (in Thai).
- Lombardi G., Russell J.D. & Keller W.D. (1987) Compositional and structural variations in the size fractions of a sedimentary and a hydrothermal kaolin. *Clays and Clay Minerals*, **35**, 321–335.
- Lombardi K., Guimarães J.L., Mangrich A.S., Mattoso N., Abbate M., Schreiner W.H. & Wypych F. (2002) Structural and morphological characterization of the PP-0559 kaolinite from the Brazilian Amazon region. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, **13**, 270–275.
- Ma C. & Eggleton R.A. (1999) Cation exchange capacity of kaolinite. *Clays and Clay Minerals*, **47**, 174–180.
- McBride M.B. (1990) Electron spin resonance spectroscopy. Pp. 233–281 in: *Instrumental Surface Analysis of Geological Materials* (D.L. Perry, editor). VCH Publishers, New York.
- McBride M.B. (1995) On the natural Mn(II) EPR signal of SWy-1 montmorillonite. *Clays and Clay Minerals*, **43**, 383–384.
- McBride M.B., Pinnavaia T.J. & Mortland M.M. (1975) Electron spin relaxation and the mobility of manganese(II) exchange sites in smectites. *American Mineralogist*, **60**, 66–72.
- McPhail D.B. & Goodman B.A. (1985) An electron paramagnetic resonance (EPR) study of copper(II)-diglycine complexes. *Journal of Chemical Research*, M2901–M2923, S276–S277.
- Makó É., Frost R.L., Kristóf J. & Horváth E. (2001) The effect of quartz content on the mechanochemical activation of kaolinite. *Journal of Colloid and Interface Science*, **244**, 359–364.
- Malengreau N., Muller J.-P. & Calas G. (1994) Fe-speciation in kaolins: a diffuse reflectance study. *Clays and Clay Minerals*, **42**, 137–147.
- Meads R.E. and Malden P.J. (1975). Electron spin resonance in natural kaolinites containing Fe³⁺ and other transition metal ions. *Clay Minerals*, **10**, 313–345.
- Mestagh M.M., Vielvoye L. & Herbillon A.J. (1980) Iron in kaolinite: II. The relationship between kaolinite crystallinity and iron content. *Clay Minerals*, **15**, 1–13.
- Miller J.G. & Oulton T.D. (1970) Prototrophy in kaolinite during percussive grinding. *Clays and Clay Minerals*, **18**, 313–323.
- Miranda-Trevino J.C. & Coles C.A. (2003) Kaolinite properties, structure and influence of metal retention on pH. *Applied Clay Science*, **23**, 133–139.
- Mosser C., Boudeulle M., Weber F. & Pacquet A. (1996) Ferriferous and vanadiferous kaolinites from the hydrothermal alteration halo of the Cigar Lake uranium deposit (Canada). *Clay Minerals*, **31**, 291–299.
- Muller J.-P., Clozel B., Ildefonse P. & Calas G. (1992) Radiation-induced defects in kaolinites: indirect assessment of radionuclide migration in the geosphere. *Applied Geochemistry*, **7**, 205–216.
- Petit S., Decarreau A., Mosser S. M., Ehret G. & Grauby O. (1995) Hydrothermal synthesis (250°C) of copper-substituted kaolinites. *Clays and Clay Minerals*, **43**, 482–494.
- Schosseler P. M., Weidler P. G. & Gehring A. U. (1998) Octahedral sites in talc revisited; an EPR study. *Clay Minerals*, **33**, 661–664.
- Sengupta P., Saikia N.J., Bharali D.J., Saikia P.C. & Borthakur P.C. (2006) ESR investigation of deferration treatment of iron-rich kaolinite clay from Deopani, Assam, India. *Current Science*, **91**, 86–90.
- Tanner C.B. & Jackson M.L. (1947) Nomographs of sedimentation times for soil particles under gravity or centrifugal acceleration. *Soil Science Society of America Proceedings*, **12**, 60–65.
- Velde B. (1995) *Origin and Mineralogy of Clays: Clay*

and the Environment. Springer-Verlag, New York.
 Worasith N., Goodman B.A., Nempean J., Jeyachoke N.
 & Thiravetyan P. (2011) Characterization of mod-

ified kaolin from the Ranong deposit Thailand
 studied by XRD, XRF, SEM, FTIR and EPR
 techniques. *Clay Minerals*, 46, 539–559.

SUPPLEMENTARY FIGURES

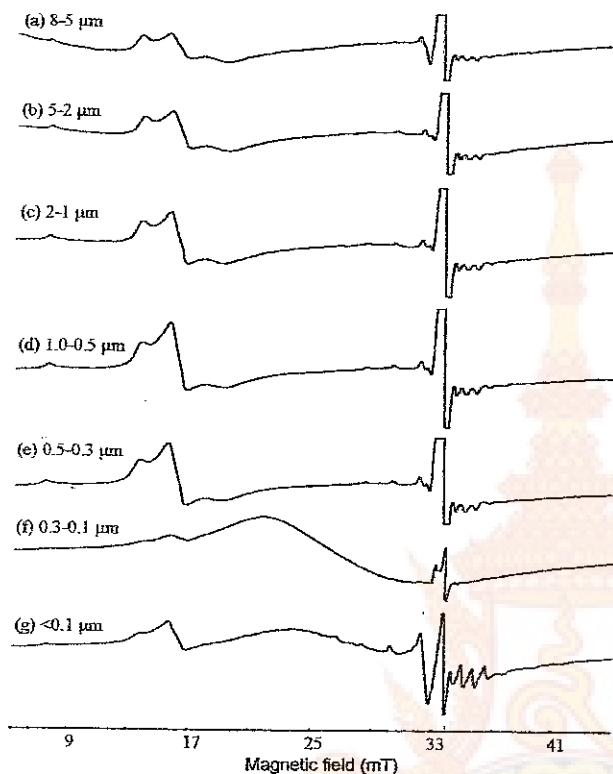


FIG. S1. Wide scan EPR spectra of size fractions from Georgia kaolin (a) 8–5, (b) 5–2, (c) 2–1, (d) 1–0.5, (e) 0.5–0.3, (f) 0.3–0.1, and (g) <0.1 μm . Note: The free radical signal has been cut in order to display the metal signals.

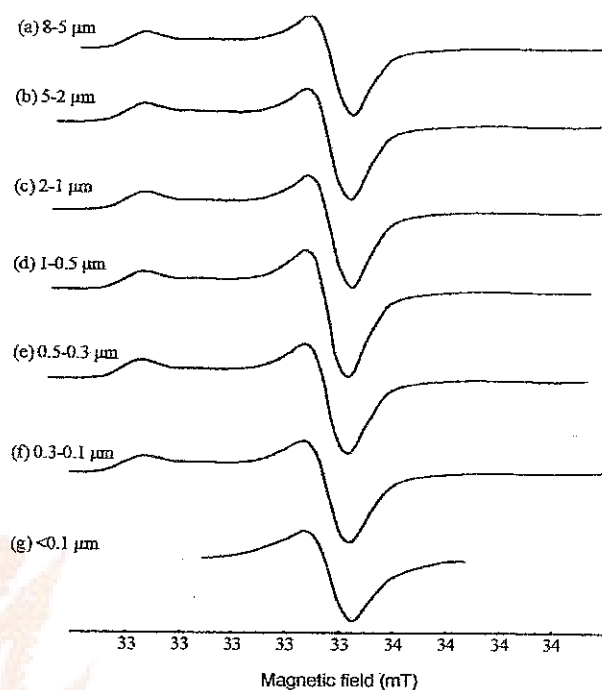


FIG. S2. Free radical region of the EPR spectra of size fractions from Georgia kaolin.

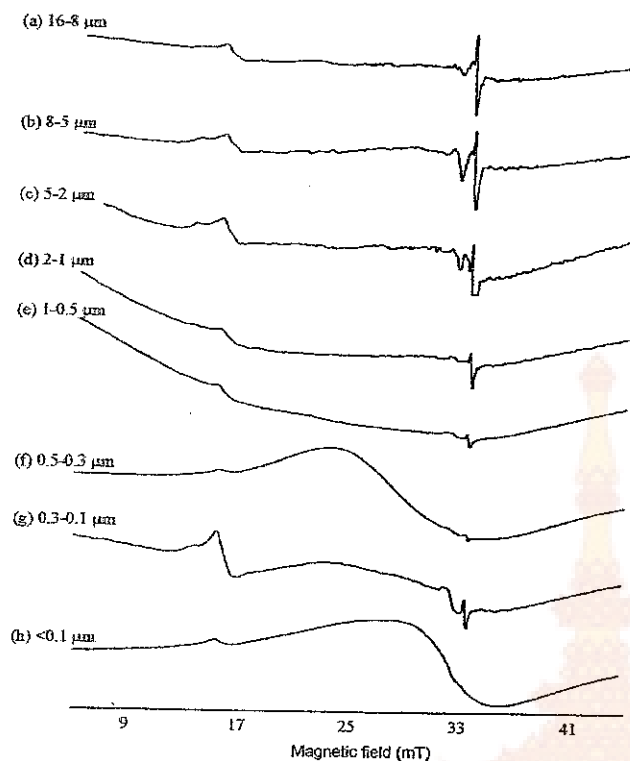


FIG. S3. Wide scan EPR spectra of size fractions from Sasso kaolin (a) 16–8, (b) 8–5, (c) 5–2, (d) 2–1, (e) 1–0.5, (f) 0.5–0.3, (g) 0.3–0.1, and (h) <0.1 μm .

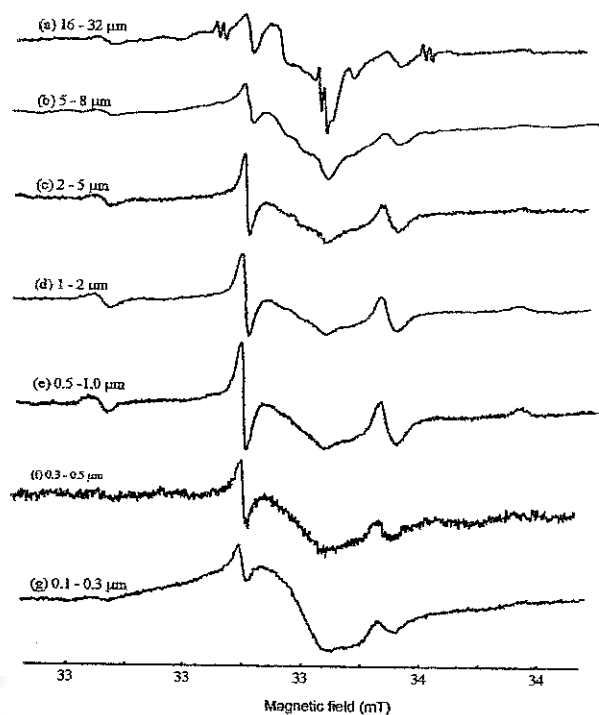


FIG. S5. Free radical region of the 1st derivative EPR spectra from Sasso kaolin (a) 16–8, (b) 8–5, (c) 5–2, (d) 2–1, (e) 1–0.5, (f) 0.5–0.3, and (g) 0.3–0.1 μm .

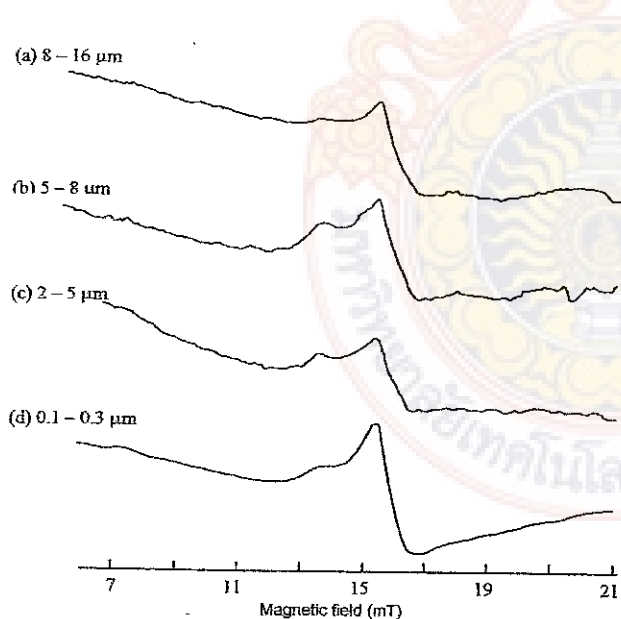


FIG. S4. 1st derivative recordings of the $g = 4.3$ region of the EPR spectra from the size fractions from Sasso kaolin (a) 16–8, (b) 8–5, (c) 5–2, (d) 0.3–0.1 μm .

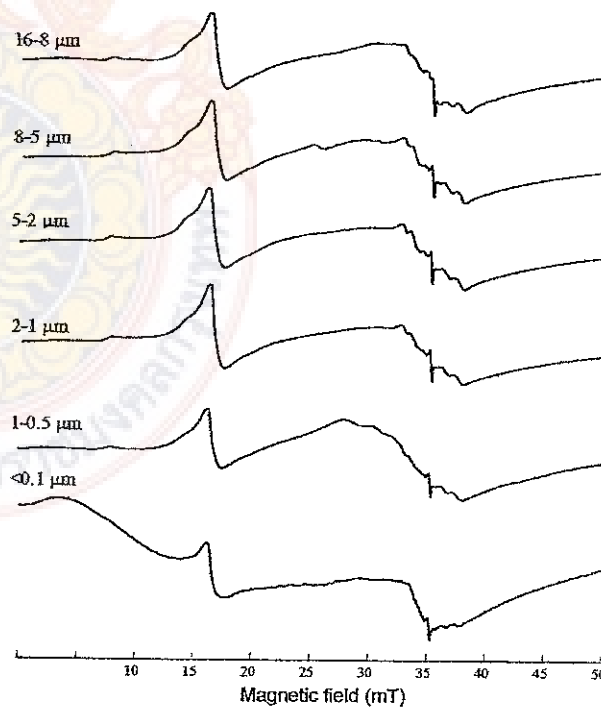


FIG. S6. Wide scan EPR spectra of size fractions from ground Ranong kaolin (a) 16–8, (b) 8–5, (c) 5–2, (d) 2–1, (e) 1–0.5, and (f) <0.1 μm .

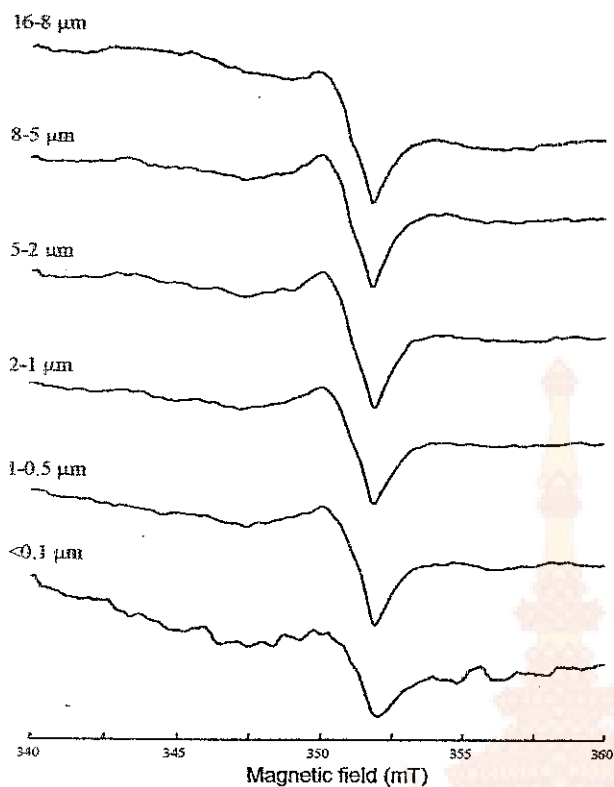


FIG. S7. Free radical region of the EPR spectra of size fractions from ground Ranong kaolin (a) 16–8 μm , (b) 8–5 μm , (c) 5–2 μm , (d) 2–1 μm , (e) 1–0.5 μm , and (f) <0.1 μm .

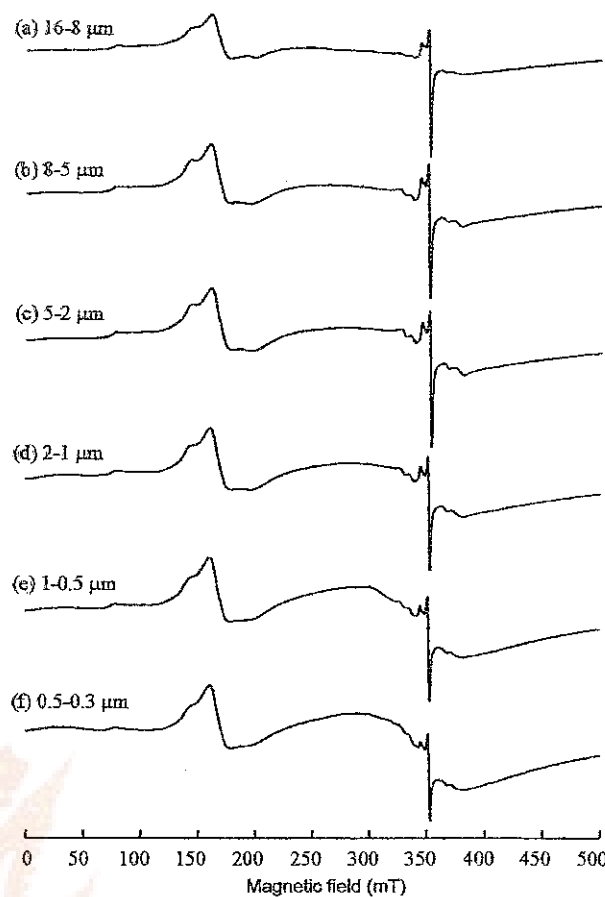


FIG. S8. Wide scan EPR spectra of size fractions from Lampang kaolin (a) 16–8, (b) 8–5, (c) 5–2, (d) 2–1, (e) 1–0.5, and (f) 0.5–0.3 μm .

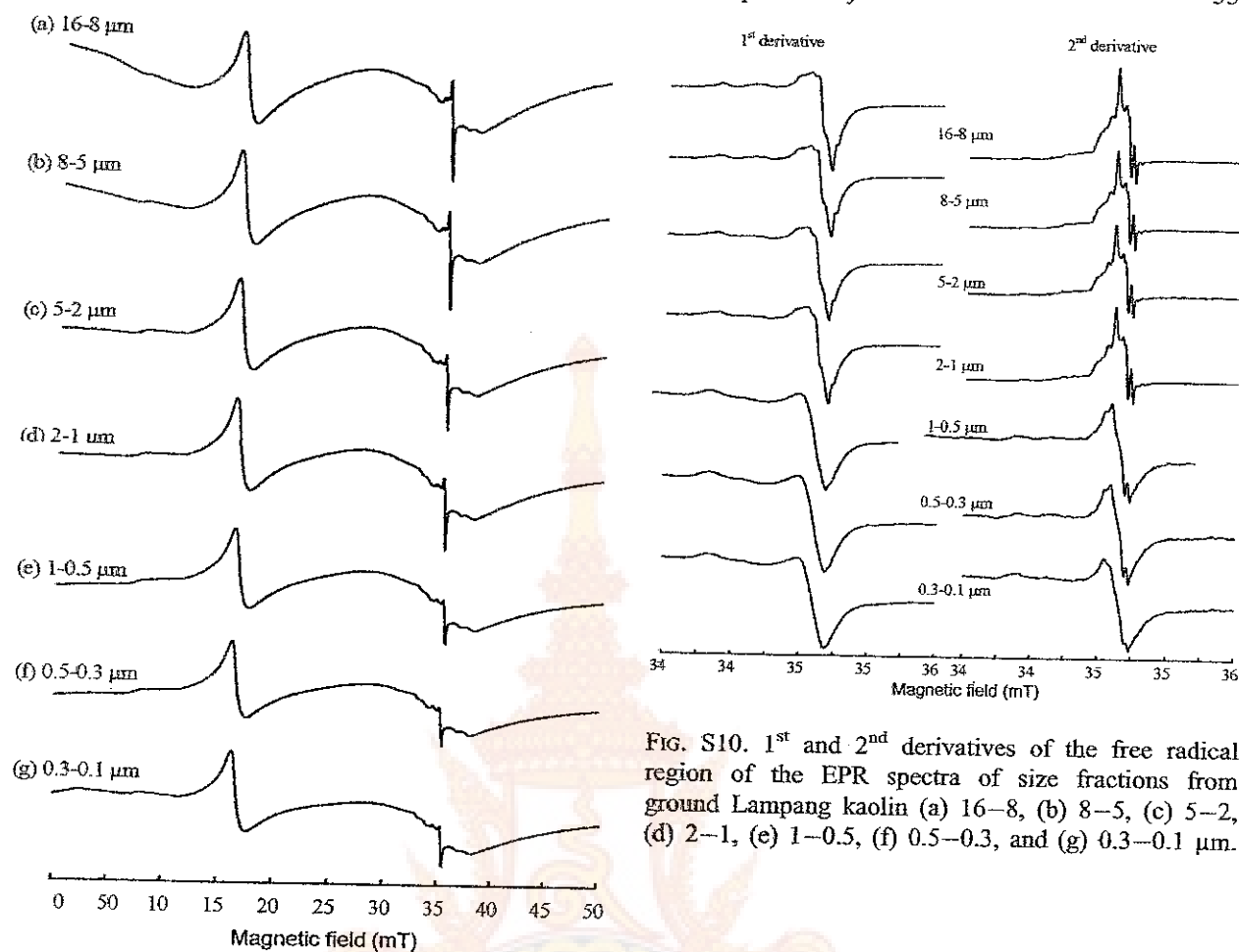


FIG. S10. 1st and 2nd derivatives of the free radical region of the EPR spectra of size fractions from ground Lampang kaolin (a) 16–8, (b) 8–5, (c) 5–2, (d) 2–1, (e) 1–0.5, (f) 0.5–0.3, and (g) 0.3–0.1 μm .

FIG. S9. Wide scan EPR spectra of size fractions from ground Lampang kaolin (a) 16–8, (b) 8–5, (c) 5–2, (d) 2–1, (e) 1–0.5, (f) 0.5–0.3, and (g) 0.3–0.1 μm .