



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การสังเคราะห์ปูนซีเมนต์เบลิต์ที่มีความสามารถในการทำปฏิกิริยาสูงจาก ชีวมวลและ
แคลเซียมแหล่งต่างๆ ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและตัวเร่ง
Synthesis of high reactive belite cement clinker from biomass and various
calcium sources using hydrothermal method and catalyze

โดย

ดร.สุรชาติพิทย์ สิ้นยัง

1 พฤศจิกายน 2561

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

โครงการ การสังเคราะห์ปูนซีเมนต์เบลิต์ที่มีความสามารถในการทำปฏิกิริยาสูงจาก ชีวมวลและ
แคลเซียมแหล่งต่างๆ ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและตัวเร่ง
Synthesis of high reactive belite cement clinker from biomass and various
calcium sources using hydrothermal method and catalyze

โดย

ดร.สุรชาติพิทย์ สินยัง

สาขาวิชาวิศวกรรมศาสตร์ สำนักวิชาสหวิทยาการ
มหาวิทยาลัยมหิดล วิทยาเขตกาญจนบุรี

สนับสนุนโดยสำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษาและสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกอ. และ สกว. ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

บทคัดย่อ

รหัสโครงการ: MRG5980201

ชื่อโครงการ: การสังเคราะห์ปูนซีเมนต์เบลต์ที่มีความสามารถในการทำปฏิกิริยาสูงจากชีวมวลและแคลเซียมแหล่งต่างๆ ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและตัวเร่ง

ชื่อนักวิจัย: ดร.สุรชาติพย์ สิ้นยัง หน่วยงาน:มหาวิทยาลัยมหิดล วิทยาเขตกาญจนบุรี

อีเมล: suthatip.sin@gmail.com

ระยะเวลาโครงการ: 2 ปี 6 เดือน

บทคัดย่อ: ปัจจุบันผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมที่สำคัญ ได้แก่ การลดลงของทรัพยากรธรรมชาติ และภาวะโลกร้อนอันเนื่องมาจากการปลดปล่อยมลพิษที่มีแนวโน้มสูงขึ้น โดยพบว่าอุตสาหกรรมปูนซีเมนต์นับว่าเป็นอุตสาหกรรมหนึ่งที่มีความต้องการวัตถุดิบจากธรรมชาติและพลังงานจำนวนมากในการขั้นตอนการเตรียมวัตถุดิบและขั้นตอนการผลิต และในขั้นตอนการผลิตก็มีการปล่อยปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์สูง ดังนั้นได้มีการพยายามศึกษาแนวทางการลดการใช้พลังงานและลดปริมาณการปล่อยคาร์บอนไดออกไซด์ออกสู่สิ่งแวดล้อม การสังเคราะห์ปูนซีเมนต์เฟสเบลต์ (Ca_2SiO_4 , C_2S) พบว่าได้รับความสนใจในปัจจุบัน เนื่องจากตามทฤษฎีพบว่าหากใช้วิธีการเผาปกติ ปูนซีเมนต์เฟสเบลต์ใช้พลังงานในการสังเคราะห์ต่ำกว่าเฟสเอไลต์ งานวิจัยนี้จึงมีวัตถุประสงค์หลักในการศึกษาผลการสังเคราะห์ปูนซีเมนต์เบลต์ที่มีความสามารถในการทำปฏิกิริยาสูงจากชีวมวลและแคลเซียมแหล่งต่างๆ ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและตัวเร่ง โดยแบ่งการดำเนินงานออกเป็น 3 ส่วน ได้แก่ ส่วนที่ 1 การศึกษาลักษณะสมบัติ และค่าคงที่ทางจลนศาสตร์ของนาโนซิลิกาที่สกัดจากชีวมวล ส่วนที่ 2 การศึกษาคุณสมบัติระดับจุลภาคของปูนเม็ดเบลต์สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำโดยใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลในการกระตุ้น และส่วนที่ 3 การศึกษาผลของแคลเซียมคลอไรด์ต่อการพัฒนากระบวนการไฮดรชันจากผลการทดลองพบว่าซิลิกาที่สกัดจากเถ้าแกลบดำมีค่าพลังงานกระตุ้น (E_a) สูงสุด รองลงมา ได้แก่ เถ้าปาล์ม น้ำมัน และเถ้าขานอ้อย ตามลำดับ และเมื่อทำการศึกษาศักยภาพของซิลิกาแต่ละแหล่งต่อการเกิดเฟสเบลต์พบว่าเถ้าปาล์มน้ำมันส่งผลให้เกิดปริมาณเฟส $\beta\text{-C}_2\text{S}$ สูงสุด รองลงมา คือ ซิลิกาจากเถ้าแกลบดำ และเถ้าขานอ้อย ซึ่งเกิดจากองค์ประกอบรองในเถ้าปาล์มน้ำมันทำให้เกิดการเสถียรของเฟส $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ซึ่งเป็นเฟสที่ทำปฏิกิริยากับน้ำได้ดี เมื่อนำตัวอย่างที่ได้มาทำการทดลองส่วนที่ 2 พบว่าการนำเทคนิคไมโครเวฟมาใช้ในการกระตุ้นปฏิกิริยาคริเกอร์ไรเซชัน (Clinkerization) ให้ผลไม่แตกต่างกับการใช้เทคนิคโอโตเคลบ แต่เทคนิคไมโครเวฟใช้ระยะเวลาในการกระตุ้นและขั้นตอนไม่ยุ่งยาก โดยอุณหภูมิการสังเคราะห์ที่ 1,200 องศาเซลเซียสเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์ปูนซีเมนต์เบลต์สำหรับงานวิจัยนี้ เนื่องจากให้ปริมาณเฟส $\beta\text{-C}_2\text{S}$ สูง และให้ค่าการพัฒนากำลังที่ดีทั้งในส่วนของตัวอย่างที่ผสมและไม่ผสมแคลเซียมคลอไรด์ (CaCl_2) และเมื่อทำการเปรียบเทียบผลของแหล่งแคลเซียมในการเกิดปฏิกิริยา พบว่าแหล่งแคลเซียมจากกากแคลเซียมคาร์ไบด์ที่ถูกกระตุ้นแล้วให้ผลดีกว่าแคลเซียมคาร์บอเนต เนื่องจากองค์ประกอบหลักทางเคมีของกากแคลเซียมคาร์ไบด์เป็นแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ส่งผลให้มีสภาพความเป็นเบสและทำปฏิกิริยาไฮดรชันได้ทันที ในส่วนของการปรับปรุงการพัฒนากำลังของปูนซีเมนต์เบลต์ด้วยการผสมแคลเซียมคลอไรด์ (CaCl_2) ที่ร้อยละ 1-3 พบว่าทุกความเข้มข้นให้ค่าการพัฒนากำลังที่ดีขึ้นในทุกตัวอย่าง และทุกระยะเวลาในการบ่ม โดย CaCl_2 ร้อยละ 3 ให้ผลที่ดีที่สุด ดังนั้นผลการทดลองในภาพรวมพบว่าสามารถสังเคราะห์ปูนซีเมนต์เบลต์ที่มีความสามารถในการทำปฏิกิริยาไฮดรชันได้ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและการเติมสารเร่งแคลเซียมคลอไรด์ (CaCl_2)

โดยแหล่งซิลิกาจากเถ้าปาล์มน้ำมัน และเถ้ากลบดำ มีศักยภาพในการเป็นวัตถุดิบทดแทนแหล่งซิลิกาจากธรรมชาติ ในส่วนของแหล่งแคลเซียมพบว่ากากแคลเซียมคาร์ไบด์และแคลเซียมไนเตรท มีศักยภาพในการทดแทนแหล่งแคลเซียมที่มาจากการระเบิดหิน และช่วยลดการปลดปล่อยคาร์บอนไดออกไซด์สู่ธรรมชาติ อย่างไรก็ตามในส่วนของแคลเซียมไนเตรท ถึงแม้จะช่วยลดในประเด็นพลังงาน แต่หากนำมาใช้งาน จำเป็นต้องประเมินเรื่องความเสี่ยงที่อาจจะเกิดขึ้น

คำหลัก : เบสไสต์; ชีวมวล; แหล่งแคลเซียม; ตัวเร่ง

Abstract:

Project Code : MRG5980201
Project Title : Synthesis of high reactive belite cement clinker from biomass and various calcium sources using hydrothermal method and catalyze
Investigator : Dr.Suthatip Sinyoung
Institution : Mahidol University Kanchanaburi Campus
E-mail Address : suthatip.sin@gmail.com
Project Period : 2 years 6 months

Abstract: Nowadays, the crisis environmental impacts are natural resources reduction and global warming, due to the increment in pollutions emission. Cement industry is one major of industries required massive natural resources and energies for production processes. Under production processes, it also emits the relative high CO₂ into the atmosphere. Thus, many researches have attempted to find the way to reduce energy and natural resources consumptions. Among 4 major components of cement, belite (Ca₂SiO₄, C₂S) has been attention in term of relatively low energy requirement, compared to alite (Ca₃SiO₄, C₃S). This research aims to study the synthesis of belite cement from various biomasses and calcium resources with the activation by hydrothermal techniques and activator. The methodology of this study was separated as 3 parts: 1. Study the properties and kinetic constant of nano-silica extracted from biomasses 2. Study the microstructure of belite cement that synthesized at low temperatures and activated by hydrothermal techniques and 3. Study the effect of calcium chloride (CaCl₂) on the hydration reaction of belite cement. Results showed that the nano-silica extracted from black rice husk ash (BRHA) had highest energy activation value (E_a) following palm oil ash (POA) and bagasse ash (BA), respectively. For belite synthesis, however, the nano-silica extracted from POA revealed that the highest content of β-C₂S phase, and subsequent BRHA and BA. This was because the contaminated components in POA could be stabilized the β-C₂S phase, which is the desirable phase for belite cement. For part 2, it found that the clinkerization activated by microwave technique has similar impact with autoclave technique. Nevertheless, the microwave technique was to be uncomplicated method and save activation time. The optimum synthesis temperature was 1200°C due to gained the highest β-C₂S phase and compressive strength in both mixture with and without the CaCl₂. Comparison calcium sources, activated calcium carbide (CaC₂) has a potential rather than calcium carbonate (CaCO₃) due to the readily calcium hydroxide (Ca(OH)₂) in components of CaC₂. It was immediately reacted in clinkerization process. For the improvement of belite cement strength, the CaCl₂ were added at the level of 1-3% by weight, and found that the strength of belite cement was enhanced with addition of CaCl₂

levels at all samples and curing times. The optimum addition ratio was 3% by weight. Therefore, overall results can be concluded that it is successfully to produce the belite cement from nano-silica extracted from biomass ashes and CaC_2 with the activation by microwave technique. The adverse in strength development of belite cement was eliminated by addition of CaCl_2 .

Keywords: belite; biomass; calcium source; catalyze

แบบสรุปโครงการวิจัย (Executive Summary)

โครงการวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ในการศึกษาผลการสังเคราะห์ปูนซีเมนต์เบสไลต์ที่มีความสามารถในการทำปฏิกิริยาสูงจากชีวมวลและแคลเซียมแหล่งต่างๆ ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและตัวเร่ง โดยจากผลการทดลองสามารถสรุปภาพรวมได้ดังนี้

การศึกษาลักษณะสมบัติ และค่าคงที่ทางจลนศาสตร์ของนาโนซิลิกาที่สกัดจากชีวมวล

ทางผู้วิจัยได้ทำการสกัดซิลิกาจากเถ้าแกลบดำ เถ้าชานอ้อย และเถ้าปาล์มน้ำมันด้วยกระบวนการตกผลึก ทำการวิเคราะห์คุณสมบัติด้วยเทคนิคต่างๆ หลังจากนั้นนำไปศึกษาค่าทางจลนศาสตร์เพื่อคาดการณ์แนวโน้มความว่องไวของการทำปฏิกิริยาด้วยเทคนิค DTA และทำการคำนวณค่าพลังงานในการเกิดปฏิกิริยาหรือค่า Activation Energy (E_a) ของซิลิกาที่สกัดจากชีวมวลทั้ง 3 ประเภท โดยพบว่า

- ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างด้วยเทคนิค XRD เถ้าทั้ง 3 ประเภทก่อนทำการสกัดด้วยวิธีการตกตะกอนประกอบด้วยโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นผลึกของสัณฐาน (Crystalline) และเมื่อทำการสกัดซิลิกาและนำไปวิเคราะห์โครงสร้างพบว่าปรากฏพีคฐานกว้างระหว่างมุม (2θ) 22-23 องศา ตำแหน่งดังกล่าว คือ โครงสร้างของซิลิกาหรือซิลิกอนไดออกไซด์ ซึ่งบ่งบอกถึงความเป็นอสัณฐาน และส่งผลให้ซิลิกาดังกล่าวมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยามากขึ้น
- การวิเคราะห์ขนาดอนุภาคและการกระจายของขนาดอนุภาคของเถ้าชีวมวล พบว่าเปอร์เซ็นต์ไทล์ที่ 50 (P_{50}) ของเถ้าชานอ้อย เถ้าแกลบดำ และเถ้าปาล์มน้ำมัน มีขนาดอนุภาคเท่ากับ 15.37, 18.2 และ 34.07 ไมโครเมตร ตามลำดับ โดยเถ้าชานอ้อยมีการกระจายของขนาดอนุภาคใกล้เคียงกัน และในส่วนของเถ้าปาล์มน้ำมันพบว่ามีลักษณะการกระจายของขนาดอนุภาคแคบกว่าเถ้าประเภทอื่น
- ในส่วนของลักษณะพื้นผิวของเถ้าชีวมวลทั้ง 3 ประเภทก่อนทำการสกัดมีลักษณะใกล้เคียงกัน โดยมีลักษณะไม่แน่นอน ผิวขรุขระและเป็นโพรงอยู่ภายใน และเมื่อผ่านขั้นตอนการสกัดนาโนซิลิกาด้วยเทคนิคการตกตะกอนพบว่าซิลิกาที่สกัดจากเถ้าชีวมวลทั้ง 3 ประเภท ให้ขนาดที่ใกล้เคียงกัน โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 20 ถึง 50 นาโนเมตร ซึ่งมีขนาดอนุภาคสม่ำเสมอ
- ค่า E_a ของซิลิกาที่สกัดจากเถ้าแกลบดำมีค่าต่ำสุด โดยมีค่าเท่ากับ 276.8 ± 19.2 kJ/mol ดังนั้นซิลิกาที่สกัดจากเถ้าแกลบดำมีแนวโน้มในการเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่สุด กรณีที่เทียบกับเถ้าชานอ้อยและเถ้าปาล์มน้ำมัน

การศึกษาคุณสมบัติระดับจุลภาคของปูนเม็ดเบสไลต์สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำโดยใช้ กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลในการกระตุ้น

ผลการศึกษาคุณสมบัติของปูนเม็ดและปูนซีเมนต์เบสไลต์ ที่ทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำ โดยทดแทนวัตถุดิบด้วยซิลิกาจากเถ้าแกลบดำ เถ้าชานอ้อย และเถ้าปาล์มน้ำมัน นอกจากนั้นได้มีการแทนที่แหล่งแคลเซียมคาร์บอเนตด้วย แคลเซียมไนเตรทและกากแคลเซียมคาร์ไบด์ ภายใต้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลพบว่า

- การแทนที่แคลเซียมคาร์บอเนต ด้วยแคลเซียมไนเตรท และแคลเซียมคาร์ไบด์ ในการสังเคราะห์ปูนเม็ดและปูนซีเมนต์เบสไลต์ พบว่าแคลเซียมไนเตรทไม่เหมาะกับการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,200-

1,400 องศาเซลเซียส เนื่องจากความร้อนจากการสลายตัวของแคลเซียมไฮดรอกไซด์ส่งผลให้ไปช่วยเร่งการทำปฏิกิริยาก่อให้เกิดเฟสอื่นๆ ที่เป็นสารประกอบของ CaSiO_3 ประเภทอื่นมากกว่าเฟสของไฮดรอกไซด์แคลเซียมซิลิเกตหรือเบสไลต์ หากเทียบกับแคลเซียมคาร์บอเนตและแคลเซียมคาร์ไบด์ ที่มีความเหมาะสมมากกว่าสำหรับอุณหภูมิการสังเคราะห์ในช่วง 1,200-1,400 องศาเซลเซียส โดยพบว่าซิลิกาที่สกัดจากเถาวัลย์น้ำและสังเคราะห์โดยใช้กากแคลเซียมคาร์ไบด์ที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส ให้เฟสเบสไลต์ ($\beta\text{-C}_2\text{S}$) สูงสุด ซึ่งเป็นเฟสที่ทำปฏิกิริยาได้ดีกับน้ำ ทุกแหล่งของแคลเซียมพบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงกว่านี้เฟสเบสไลต์ ($\beta\text{-C}_2\text{S}$) ดังกล่าวจะเปลี่ยนเป็นเฟส $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ ซึ่งเฟสดังกล่าวไม่มีคุณสมบัติไฮดรอลิก หรือไม่ทำปฏิกิริยากับน้ำ

- ในส่วนของการเปรียบเทียบเทคนิคในการกระตุ้นตัวอย่างก่อนการสังเคราะห์ทั้ง 2 เทคนิค ได้แก่ เทคนิคไฮโดรเทอร์มอลและเทคนิคไมโครเวฟ พบว่าให้ผลของปริมาณเฟสต่างๆ โดยเฉพาะเฟสเบสไลต์ ($\beta\text{-C}_2\text{S}$) ไม่แตกต่างกัน แต่เทคนิคไมโครเวฟมีขั้นตอนการกระตุ้นที่ง่ายและเร็วกว่า รวมถึงการใช้เครื่องอัตโนมัติช่วยลดข้อผิดพลาดในประเด็นค่าใช้จ่ายที่สูงกว่าไม่ว่าจะเป็นตัวทำละลายหรือความร้อนในการกระตุ้น

การศึกษาผลของแคลเซียมคลอไรด์ต่อการพัฒนากระบวนการไฮเดรชัน

การศึกษาผลของแคลเซียมคลอไรด์ต่อการพัฒนากระบวนการไฮเดรชันของงานวิจัยนี้ได้เลือกเทคนิคไมโครเวฟในการกระตุ้นตัวอย่างเพื่อศึกษาผลของตัวเร่งที่มีต่อปฏิกิริยาไฮเดรชัน โดยผลการศึกษาพบว่า ทุกตัวอย่างที่มีการเติมแคลเซียมคลอไรด์ร้อยละ 1, 2 และ 3 โดยน้ำหนัก ให้ค่าการรับกำลังอัดที่ดีกว่าตัวอย่างที่ไม่เติม และทุกตัวอย่างที่ทำการผสม CaCl_2 ที่ร้อยละ 3 ให้ผลการพัฒนากำลังอัดสูงสุด ดังนั้นการเติมแคลเซียมคลอไรด์เข้าไปในระบบมีส่วนช่วยในการเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันของปูนซีเมนต์เบสไลต์ ซึ่งแตกต่างกับปูนซีเมนต์เบสไลต์โดยทั่วไปที่พบว่าการพัฒนา กำลังค่อข้างต่ำในวันที่ 1, 7, และ 14 วัน โดยพบว่าตัวอย่างปูนซีเมนต์ที่ทำการสังเคราะห์ด้วยการแทนที่ซิลิกาด้วยเถาวัลย์น้ำ และเถาวัลย์น้ำ และแทนที่แคลเซียมคาร์บอเนตด้วยกากแคลเซียมคาร์ไบด์ มีแนวโน้มในการพัฒนากำลังอัดได้ดีกว่าตัวอย่างอื่นๆ

ข้อเสนอแนะในการพัฒนางานวิจัย

- งานวิจัยนี้ทำการศึกษาโดยใช้เตาเผาในห้องปฏิบัติการโดยเตาเผาดังกล่าวมีลักษณะที่แตกต่างกับเตาเผาในกระบวนการผลิตจริงซึ่งมีการหมุนตลอดเวลาในกระบวนการเผา ดังนั้นในการผลิตที่อุณหภูมิเดียวกันกับการทดสอบในห้องปฏิบัติการอาจส่งผลให้เกิดสารประกอบของปูนเม็ดที่ต่างกันเล็กน้อย เนื่องจากความร้อนของเตาเผาที่มีลักษณะหมุนได้สามารถสัมผัสได้ทั่วถึงมากกว่าการเผาในห้องปฏิบัติการปกติ ดังนั้นจึงควรมีการศึกษาโดยใช้เตาเผาแบบหมุนซึ่งใช้ทั่วไปในอุตสาหกรรมซีเมนต์ เพื่อเป็นแนวทางการลดพลังงานในระดับอุตสาหกรรมเพื่อยืนยันผลที่ได้
- ในการประเมินการใช้งานควรนำปัจจัยอื่น ณ สภาพแวดล้อมที่ใช้งานร่วมประกอบในการพิจารณาด้วย อาทิเช่น การใช้งานที่ต้องการความทนต่อสภาพการเป็นกรดต่าง การทนต่อสภาพซัลเฟตและคลอไรด์ เป็นต้น เนื่องจากมีผลต่อคุณสมบัติของผลิตภัณฑ์
- ควรมีการส่งเสริมให้มีการนำเถาวัลย์น้ำ และเถาวัลย์น้ำมาใช้เป็นวัตถุดิบทดแทนในกระบวนการผลิตซีเมนต์สำหรับแหล่งผลิตในพื้นที่ใกล้เคียงกับแหล่งก่อกำเนิดเถาวัลย์น้ำ เพื่อลดต้นทุนในการขนส่งและลดผลกระทบในการบริหารจัดการทางสิ่งแวดล้อมของแต่ละโรงงาน

	สารบัญ	
บทที่		หน้า
	บทคัดย่อไทย	i-1
	บทคัดย่ออังกฤษ	ii-1
	บทสรุปผู้บริหาร	iii-1
	สารบัญ	ก-1
	สารบัญรูปภาพ	ข-1
	สารบัญตาราง	ค-1
บทที่ 1	บทนำ	1-1
	1.1 ที่มาและความสำคัญ	1-1
	1.2 วัตถุประสงค์ของการวิจัย	1-2
	1.3 ขอบเขตของการวิจัย	1-2
	1.4 ผลที่คาดว่าจะได้รับ	1-3
บทที่ 2	ทบทวนเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	2-1
	2.1 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	2-1
	2.1.1 ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์	2-1
	2.1.2 สารประกอบหลักทางเคมีของปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์	2-6
	2.1.3 สารประกอบรองทางเคมีของปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์	2-7
	2.1.4 ประเภทของปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์	2-8
	2.1.5 ไดแคลเซียมซิลิเกต (Dicalcium silicate)	2-9
	2.1.6 ปฏิกิริยาไฮเดรชัน	2-11
	2.1.7 ปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยาไฮเดรชัน	2-14
	2.2 การใช้วัตถุดิบและเชื้อเพลิงทดแทนในกระบวนการผลิตซีเมนต์	2-14
	2.2.1 เถ้ากลบและการใช้ประโยชน์	2-15
	2.2.2 เถ้าขานอ้อยและการใช้ประโยชน์	2-17
	2.2.3 เถ้าปาล์มน้ำมันและการใช้ประโยชน์	2-19
	2.3 ซิลิกา	2-20
	2.3.1 รูปแบบของซิลิกาในเถ้า	2-20
	2.4 วัสดุนาโน	2-21
	2.4.1 คำนิยามของวัสดุนาโน	2-21
	2.4.2 การสังเคราะห์วัสดุนาโน	2-21
	2.4.3 หลักการการสกัดซิลิกา	2-22
	2.4.4 การนำวัสดุนาโนมาใช้ประโยชน์	2-22

	สารบัญ (ต่อ)	
บทที่		หน้า
	2.5 กระบวนการไมโครเวฟ	2-23
	2.5.1 ไมโครเวฟ	2-23
	2.5.2 การเพิ่มขึ้นของอัตราการเกิดปฏิกิริยา	2-24
	2.5.3 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น	2-25
	2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง	2-26
บทที่ 3	วิธีการดำเนินงานวิจัย	3-1
	3.1 วัสดุดิบและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง	3-1
	3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง	3-1
	3.3 การเตรียมวัสดุดิบและสังเคราะห์ปูนซีเมนต์เบสไลต์	3-2
	3.3.1 การสกัดนาโนซิลิกาจากชีวมวล	3-2
	3.3.2 การกระตุ้นอนุภาคด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล	3-3
	3.4 การปรับปรุงปฏิกิริยาไฮเดรชันของไดแคลเซียมซิลิเกตโดยใช้สารเร่งปฏิกิริยา	3-4
	3.4.1 การเตรียมตัวอย่างเพื่อศึกษาผลของสารเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อปฏิกิริยาไฮเดรชัน	3-5
	3.4.2 การเตรียมตัวอย่างเพื่อศึกษาสมบัติเชิงกลของปูนซีเมนต์เบสไลต์	3-5
	3.5 วิธีการและเทคนิคในการทดสอบคุณสมบัติของปูนซีเมนต์เบสไลต์	3-5
	3.5.1 การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค X-ray Fluorescence (XRF)	3-5
	3.5.2 การวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscopy (SEM) ร่วมกับเทคนิค Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDS)	3-5
	3.5.3 การตรวจสอบขนาดอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน Transmission Electron Microscopy, (TEM)	3-6
	3.5.4 การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างความเป็นผลึกของสารด้วยเทคนิค X-ray Diffraction (XRD) ร่วมกับโปรแกรม TOPAS	3-6
	3.5.5 การวิเคราะห์พื้นผิวด้วยเทคนิค Brunauer – Emmett – Teller (BET)	3-7
	3.5.6 การวิเคราะห์ปริมาณแคลเซียมออกไซด์ที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา (Free lime)	3-7
	3.5.7 การวิเคราะห์ค่าคงที่ทางจลนศาสตร์ของนาโนซิลิกาที่สกัดจากถั่วแระชนิด	3-8

	สารบัญ (ต่อ)	
บทที่		หน้า
	3.5.8 การวิเคราะห์ความร้อนที่ปลดปล่อยจากปฏิกิริยาไฮเดรชันด้วยเทคนิค Isothermal calorimetry	3-8
4	ผลการศึกษาและอภิปรายผล	4-1
	4.1 ส่วนที่ 1: การศึกษาลักษณะสมบัติ และค่าคงที่ทางจลนศาสตร์ของนาโนซิลิกาที่สกัดจากชีวมวล	4-1
	4.1.1. ศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมีของเถ้าชีวมวลและนาโนซิลิกาที่สกัดจากเถ้าชีวมวล	4-1
	4.1.2 การวิเคราะห์ค่าคงที่ทางจลนศาสตร์ของซิลิกาที่สกัดจากเถ้าชีวมวลด้วยเทคนิค Thermogravimetric Analysis (TGA)	4-10
	4.2 ส่วนที่ 2: การศึกษาคุณสมบัติระดับจุลภาคของปูนเม็ดเบสไคต์สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำโดยใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลในการกระตุ้น	4-12
	4.2.2 การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างและปริมาณเฟสที่เกิดขึ้นของตัวอย่างที่ถูกกระตุ้นด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลด้วยเทคนิค X-ray Diffraction (XRD) ร่วมกับโปรแกรม TOPAS	4-13
	4.2.3 การตรวจสอบลักษณะทางกายภาพของเฟสเบสไคต์ (β -C ₂ S) ที่สังเคราะห์ขึ้นด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (SEM) ร่วมกับการวิเคราะห์องค์ประกอบของเฟสด้วยเทคนิค EDS (Scanning electron microscopy with energy dispersive x-ray spectroscopy, SEM with EDS)	4-27
	4.3 ส่วนที่ 3 การศึกษาผลของแคลเซียมคลอไรด์ต่อการพัฒนากระบวนการไฮเดรชัน	4-28
	4.3.1 ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกของไดแคลเซียมซิลิเกตที่ผ่านการปรับปรุงปฏิกิริยาไฮเดรชัน (XRD)	4-28
	4.3.2 ผลการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของไดแคลเซียมซิลิเกตที่ผ่านการปรับปรุงปฏิกิริยาไฮเดรชัน	4-37
	4.3.3 ผลการศึกษาการพัฒนาองค์ประกอบของซีเมนต์เบสไคต์	4-41
5	สรุปผลการศึกษาและข้อเสนอแนะ	5-1
	5.1 สรุปผลการทดลอง	5-1
	5.1.1 การศึกษาลักษณะสมบัติ และค่าคงที่ทางจลนศาสตร์ของนาโนซิลิกาที่สกัดจากชีวมวล	5-1
	5.1.2 การศึกษาคุณสมบัติระดับจุลภาคของปูนเม็ดเบสไคต์สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำโดยใช้ กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลในการกระตุ้น	5-2
	5.1.3 การศึกษาผลของแคลเซียมคลอไรด์ต่อการพัฒนากระบวนการไฮเดรชัน	5-2

	สารบัญ (ต่อ)	
บทที่		หน้า
	5.2 ข้อเสนอแนะ	5-3
	บรรณานุกรม	บ-1
	ภาคผนวก	ผ-1

สารบัญรูปภาพ

รูปที่		หน้า
2.1	ตัวอย่างวัตถุดิบที่ใช้ในกระบวนการผลิต; ก.หินปูน (Lime Stone) ข.หินดินดาน (Shale)	2-2
2.2	การผลิตปูนซีเมนต์	2-4
2.3	การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นในเตาเผา	2-5
2.4	การพัฒนากำลังอัดของ C_3S , C_2S , C_3A , C_4AF	2-7
2.5	การเกิดความร้อนจากปฏิกิริยาระหว่างปูนซีเมนต์กับน้ำ	2-13
2.6	ผลของอุณหภูมิต่อการเปลี่ยนแปลงของซิลิกา	2-20
2.7	สเปกตรัมคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าและผลที่เกิดขึ้นกับอะตอมหรือโมเลกุลแบบต่างๆ	2-24
2.8	พิกัดของปฏิกิริยาที่ระดับพลังงานต่างๆ	2-25
2.9	ปฏิกิริยาที่แตกต่างกันเนื่องจากการให้ความร้อนแบบดั้งเดิมและการใช้คลื่นไมโครเวฟ	2-26
4.1	แสดงการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของเถ้าขานอ้อย (BA) และนาโนซิลิกาที่ผ่านการสกัดด้วยวิธีการตกตะกอน (sBA)	4-3
4.2	ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของเถ้าแกลบดำ (BRHA) และนาโนซิลิกาที่ผ่านการสกัดด้วยวิธีการตกตะกอน (sBRHA)	4-3
4.3	ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของเถ้าปาล์มน้ำมัน (POFA) และนาโนซิลิกาที่ผ่านการสกัดด้วยวิธีการตกตะกอน (sPOFA)	4-4
4.4	การกระจายตัวของขนาดอนุภาคของเถ้าขานอ้อย เถ้าแกลบดำ และเถ้าปาล์มน้ำมัน	4-5
4.5	ภาพถ่ายด้วยเทคนิค SEM ที่กำลังขยาย 200 เท่า (ก) เถ้าขานอ้อย (ข) เถ้าแกลบดำ และ (ค) เถ้าปาล์มน้ำมัน	4-6
4.6	ภาพถ่ายด้วยเทคนิค SEM ที่กำลังขยาย 1500 เท่า (ก) เถ้าขานอ้อย (ข) เถ้าแกลบดำ และ (ค) เถ้าปาล์มน้ำมัน	4-7
4.7	ผลการตรวจสอบรูปร่างผลึกของนาโนซิลิกาที่ผ่านการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนที่กำลังขยาย (ก) 50000 เท่า และ (ข) 100000 เท่า	4-8
4.8	ผลการตรวจสอบรูปร่างผลึกของนาโนซิลิกาที่ผ่านการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนที่กำลังขยาย (ก) 50000 เท่า และ (ข) 100000 เท่า	4-8
4.9	ผลการตรวจสอบรูปร่างผลึกของนาโนซิลิกาที่ผ่านการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนที่กำลังขยาย (ก) 50000 เท่า และ (ข) 100000 เท่า	4-9
4.10	ร้อยละการสูญเสียน้ำหนักของซิลิกาที่สกัดจากเถ้าขานอ้อยที่อุณหภูมิต่างๆ	4-10
4.11	ร้อยละการสูญเสียน้ำหนักของซิลิกาที่สกัดจากเถ้าแกลบดำที่อุณหภูมิต่างๆ	4-11
4.12	ร้อยละการสูญเสียน้ำหนักของซิลิกาที่สกัดจากเถ้าปาล์มน้ำมันที่อุณหภูมิต่างๆ	4-11

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.13	ตัวอย่างผลการวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม TOPAS ของตัวอย่างที่ได้รับการกระตุ้นด้วยเทคนิคไมโครเวฟ ที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส	4-15
4.14	ตัวอย่างผลการวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม TOPAS ของตัวอย่างที่ได้รับการกระตุ้นด้วยเทคนิคออโตเคลป ที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส	4-16
4.15	ตัวอย่างผลการวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม TOPAS ของตัวอย่างที่ได้รับการกระตุ้นด้วยเทคนิคไมโครเวฟ ที่อุณหภูมิ 1,300 องศาเซลเซียส	4-18
4.16	ตัวอย่างผลการวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม TOPAS ของตัวอย่างที่ได้รับการกระตุ้นด้วยเทคนิคออโตเคลป ที่อุณหภูมิ 1,300 องศาเซลเซียส	4-19
4.17	ตัวอย่างผลการวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม TOPAS ของตัวอย่างที่ได้รับการกระตุ้นด้วยเทคนิคไมโครเวฟ ที่อุณหภูมิ 1,400 องศาเซลเซียส	4-22
4.18	ตัวอย่างผลการวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม TOPAS ของตัวอย่างที่ได้รับการกระตุ้นด้วยเทคนิคออโตเคลป ที่อุณหภูมิ 1,400 องศาเซลเซียส	4-21
4.19	ภาพถ่ายด้วยเทคนิค SEM ที่กำลังขยาย 5000 เท่าของตัวอย่างนาโนซิลิกาสกัดจากเถ้าแกลบดำเผาพร้อมกับแคลเซียมคาร์บอเนตที่สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส โดยผ่านการกระตุ้นด้วยเทคนิคไมโครเวฟก่อนการสังเคราะห์	4-27
4.20	ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของซีเมนต์เพสต์ NS1 + CC ด้วยเทคนิค XRD	4-42
4.21	ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของซีเมนต์เพสต์ NS1 + CCR ด้วยเทคนิค XRD	4-42
4.22	ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของซีเมนต์เพสต์ NS1 + CC ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส ที่ผสมสารเร่งปฏิกิริยา CaCl_2 ด้วยเทคนิค XRD ที่อายุ 7 วัน	4-29
4.23	ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของซีเมนต์เพสต์ NS1 + CC ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส ที่ผสมสารเร่งปฏิกิริยา CaCl_2 ด้วยเทคนิค XRD ที่อายุ 28 วัน	4-29
4.24	ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของซีเมนต์เพสต์ NS1 + CCR ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส ที่ผสมสารเร่งปฏิกิริยา CaCl_2 ด้วยเทคนิค XRD ที่อายุ 7 วัน	4-32
4.25	ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของซีเมนต์เพสต์ NS1 + CCR ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส ที่ผสมสารเร่งปฏิกิริยา CaCl_2 ด้วยเทคนิค XRD ที่อายุ 28 วัน	4-32

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.26	ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของซีเมนต์เพสต์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,300 องศาเซลเซียส ด้วยเทคนิค XRD (ก) ที่อายุ 7 วัน (ข) ที่อายุ 28 วัน	4-34
4.27	ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของซีเมนต์เพสต์ NS1 + CC ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,300 องศาเซลเซียส ที่ผสมสารเร่งปฏิกิริยา CaCl_2 ด้วยเทคนิค XRD ที่อายุ 7 วัน	4-35
4.28	ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของซีเมนต์เพสต์ NS1 + CC ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,300 องศาเซลเซียส ที่ผสมสารเร่งปฏิกิริยา CaCl_2 ด้วยเทคนิค XRD ที่อายุ 28 วัน	4-35
4.29	ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของซีเมนต์เพสต์ NS1 + CCR ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,300 องศาเซลเซียส ที่ผสมสารเร่งปฏิกิริยา CaCl_2 ด้วยเทคนิค XRD ที่อายุ 7 วัน	4-36
4.30	ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของซีเมนต์เพสต์ NS1 + CCR ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,300 องศาเซลเซียส ที่ผสมสารเร่งปฏิกิริยา CaCl_2 ด้วยเทคนิค XRD ที่อายุ 28 วัน	4-37
4.31	โครงสร้างระดับจุลภาคของซีเมนต์เพสต์ NS1 + CC ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส ที่ไม่ผสมสารเร่งปฏิกิริยา (ก) ที่อายุ 7 วัน (ข) ที่อายุ 28 วัน	4-38
4.32	โครงสร้างระดับจุลภาคของซีเมนต์เพสต์ NS1 + CC ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส ที่ผสมสารเร่งปฏิกิริยา CaCl_2 ร้อยละ 3 (ก) ที่อายุ 7 วัน (ข) ที่อายุ 28 วัน	4-38
4.33	โครงสร้างระดับจุลภาคของซีเมนต์เพสต์ NS1 + CCR ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส ที่ผสมสารเร่งปฏิกิริยา CaCl_2 ร้อยละ 3 (ก) ที่อายุ 7 วัน (ข) ที่อายุ 28 วัน	4-39
4.34	โครงสร้างระดับจุลภาคของซีเมนต์เพสต์ NS1 + CC ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,300 องศาเซลเซียส ที่ไม่ผสมสารเร่งปฏิกิริยา (ก) ที่อายุ 7 วัน (ข) ที่อายุ 28 วัน	4-39
4.35	โครงสร้างระดับจุลภาคของซีเมนต์เพสต์ NS1 + CC ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,300 องศาเซลเซียส ที่ผสมสารเร่งปฏิกิริยา CaCl_2 ร้อยละ 3 (ก) ที่อายุ 7 วัน (ข) ที่อายุ 28 วัน	4-40
4.36	โครงสร้างระดับจุลภาคของซีเมนต์เพสต์ NS1 + CCR ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,300 องศาเซลเซียส ที่ผสมสารเร่งปฏิกิริยา CaCl_2 ร้อยละ 3 (ก) ที่อายุ 7 วัน (ข) ที่อายุ 28 วัน	4-41

สารบัญรูปภาพ (ต่อ)

รูปที่		หน้า
4.38	การพัฒนากำลังรับแรงอัดของซีเมนต์มอร์ต้า NS1+CCR กระตุ้นด้วยไมโครเวฟ สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส	4-43
4.39	การพัฒนากำลังรับแรงอัดของซีเมนต์มอร์ต้า NS1+CC กระตุ้นด้วยไมโครเวฟ สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,300 องศาเซลเซียส	4-43
4.40	การพัฒนากำลังรับแรงอัดของซีเมนต์มอร์ต้า NS1+CCR กระตุ้นด้วยไมโครเวฟ สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,300 องศาเซลเซียส	4-44
4.41	การพัฒนากำลังรับแรงอัดของซีเมนต์มอร์ต้า NS2+CC กระตุ้นด้วยไมโครเวฟ สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส	4-45
4.42	การพัฒนากำลังรับแรงอัดของซีเมนต์มอร์ต้า NS2+CCR กระตุ้นด้วยไมโครเวฟ สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส	4-45
4.43	การพัฒนากำลังรับแรงอัดของซีเมนต์มอร์ต้า NS2+CC กระตุ้นด้วยไมโครเวฟ สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,300 องศาเซลเซียส	4-46
4.44	การพัฒนากำลังรับแรงอัดของซีเมนต์มอร์ต้า NS2+CCR กระตุ้นด้วยไมโครเวฟ สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,300 องศาเซลเซียส	4-46
4.45	การพัฒนากำลังรับแรงอัดของซีเมนต์มอร์ต้า NS3+CC กระตุ้นด้วยไมโครเวฟ สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส	4-48
4.46	การพัฒนากำลังรับแรงอัดของซีเมนต์มอร์ต้า NS3+CCR กระตุ้นด้วยไมโครเวฟ สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส	4-48
4.47	การพัฒนากำลังรับแรงอัดของซีเมนต์มอร์ต้า NS3+CC กระตุ้นด้วยไมโครเวฟ สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,300 องศาเซลเซียส	4-49
4.48	การพัฒนากำลังรับแรงอัดของซีเมนต์มอร์ต้า NS3+CCR กระตุ้นด้วยไมโครเวฟ สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,300 องศาเซลเซียส	4-49

สารบัญตาราง

ตารางที่		หน้า
2.1	ส่วนประกอบ (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) ของวัตถุดิบบางชนิดในกระบวนการผลิตซีเมนต์	2-2
2.2	สมบัติของสารประกอบหลักในปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์	2-7
2.3	อุณหภูมิที่ใช้ในการเปลี่ยนเฟสย่อยของไดแคลเซียมซิลิเกต	2-10
2.4	องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าแกลบ	2-16
2.5	น้ำหนักและสีของเถ้ากลบที่อุณหภูมิต่างๆ	2-17
2.6	องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าชานอ้อยที่มี LOI ต่ำ และเถ้าชานอ้อยที่มี LOI สูง (%)	2-18
2-7	องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าปาล์มน้ำมัน	2-19
3.1	แสดงสัญลักษณ์ของตัวอย่างที่เตรียมจากวัตถุดิบแตกต่าง	3-3
3.2	เงื่อนไขที่ใช้ในการวิเคราะห์ XRD	3-7
4.1	แหล่งที่มาของเถ้าชานอ้อย เถ้าแกลบดำ และเถ้าปาล์มน้ำมัน ที่ใช้ในงานวิจัยนี้	4-1
4.2	องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าชานอ้อย เถ้าแกลบดำ และเถ้าปาล์มน้ำมันก่อนสกัดและหลังสกัดนาโนซิลิกา	4-2
4.3	ขนาดอนุภาคของเถ้าชานอ้อย เถ้าแกลบดำ และเถ้าปาล์มน้ำมัน	4-5
4.4	พื้นที่ผิวของเถ้าชีวมวลด้วยเทคนิค BET	4-9
4.5	ร้อยละแคลเซียมออกไซด์อิสระ (%free lime) ของตัวอย่างปูนเม็ดเบสไลต์สังเคราะห์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน	4-12
4.6	ผลการวิเคราะห์ปริมาณเฟสของตัวอย่างที่กระตุ้นด้วยเทคนิคคอปโตเคลปด้วยรังสีเอ็กซ์ (QXRD) โดยสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,200 °C	4-23
4.7	ผลการวิเคราะห์ปริมาณเฟสของตัวอย่างที่กระตุ้นด้วยเทคนิคคอปโตเคลปด้วยรังสีเอ็กซ์ (QXRD) โดยสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,300 °C	4-24
4.8	ผลการวิเคราะห์ปริมาณเฟสของตัวอย่างที่กระตุ้นด้วยเทคนิคคอปโตเคลปด้วยรังสีเอ็กซ์ (QXRD) โดยสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,400 °C	4-24
4.9	ผลการวิเคราะห์ปริมาณเฟสของตัวอย่างที่กระตุ้นด้วยเทคนิคไมโครเวฟด้วยรังสีเอ็กซ์ (QXRD) โดยสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,200 °C	4-25
4.10	ผลการวิเคราะห์ปริมาณเฟสของตัวอย่างที่กระตุ้นด้วยเทคนิคไมโครเวฟด้วยรังสีเอ็กซ์ (QXRD) โดยสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,300 °C	4-26
4.11	ผลการวิเคราะห์ปริมาณเฟสของตัวอย่างที่กระตุ้นด้วยเทคนิคไมโครเวฟด้วยรังสีเอ็กซ์ (QXRD) โดยสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,400 °C	4-27
4.12	แสดงสารประกอบและตำแหน่งของสารประกอบที่ปรากฏจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD	4-30

บทที่ 1 บทนำ

1.1 ที่มาและความสำคัญ

ในปัจจุบัน ผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมที่สำคัญ ได้แก่ การลดลงของทรัพยากรธรรมชาติ และภาวะโลกร้อนอันเนื่องมาจากการปลดปล่อยมลพิษที่มีแนวโน้มสูงขึ้น โดยพบว่าอุตสาหกรรมปูนซีเมนต์นับว่าเป็นอุตสาหกรรมหนึ่งที่มีความต้องการวัตถุดิบจากธรรมชาติและพลังงานจำนวนมากในการขั้นตอนการเตรียมวัตถุดิบและขั้นตอนการผลิต ไม่รวมถึงขั้นตอนการขนส่ง ในส่วนของความต้องการพลังงานพบว่าการผลิตปูนซีเมนต์มีความต้องการพลังงานจำนวนมาก และในขั้นตอนการผลิตก็มีการปลดปล่อยปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์สูง [1, 2] ดังนั้นได้มีการพยายามศึกษาแนวทางการลดการใช้พลังงานและลดปริมาณการปล่อยคาร์บอนไดออกไซด์ออกสู่สิ่งแวดล้อม อาทิเช่น พัฒนาระบบการผลิตที่ใช้พลังงานน้อยลง การนำวัสดุมาทดแทนเชื้อเพลิงและวัตถุดิบในกระบวนการผลิต รวมถึงการพยายามค้นคว้าวิจัยวัสดุอื่นทดแทนปูนซีเมนต์ เป็นต้น [3-6]

การสังเคราะห์ปูนซีเมนต์เฟสเบลต์ (Ca_2SiO_4 , C_2S) พบว่าได้รับความสนใจในปัจจุบัน เนื่องจากตามทฤษฎีพบว่าหากใช้วิธีการเผาปกติ ปูนซีเมนต์เฟสเบลต์ใช้พลังงานในการสังเคราะห์ต่ำกว่าเฟสเอไลต์ โดยการสังเคราะห์ปูนซีเมนต์เฟสเบลต์ใช้พลังงานประมาณ 1350 กิโลจูล/กิโลกรัม ในขณะที่การสังเคราะห์ปูนซีเมนต์เฟสเอไลต์ (Ca_3SiO_5) ใช้พลังงานประมาณ 1810 กิโลจูล/กิโลกรัม [7] อย่างไรก็ตามปัญหาที่พบ คือ เฟสเบลต์มีสมบัติในการพัฒนากำลังค่อนข้างต่ำในช่วงต้น แต่เมื่อระยะเวลาผ่านไปการพัฒนากำลังอัดได้ใกล้เคียงกับซีเมนต์ไตรแคลเซียมซิลิเกต เพราะฉะนั้นซีเมนต์ไคแคลเซียมซิลิเกตจึงเหมาะกับงานก่อสร้างที่ไม่ต้องการความแข็งแรง [8] ดังนั้นจึงมีนักวิจัยได้พยายามที่จะพัฒนาปูนซีเมนต์เฟสเบลต์ อาทิเช่น การปรับปรุงประสิทธิภาพให้เทียบเท่าปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ที่ใช้ในปัจจุบัน การพยายามศึกษาแนวทางการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำ และการปรับปรุงปฏิกิริยาไฮเดรชันโดยใช้ตัวกระตุ้นต่างๆ เพื่อช่วยพัฒนากำลังในระยะแรก เป็นต้น [8] จากผลการศึกษาข้างต้น มีนักวิจัยบางกลุ่มได้แสดงให้เห็นว่า ปูนซีเมนต์เฟสเบลต์มีแนวโน้มในการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำกว่าเดิม โดยทำการกระตุ้นด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลในช่วงแรกก่อนนำไปเข้ากระบวนการเผาเพื่อผลิตปูนเม็ด นอกจากนั้นพบว่าวัสดุที่สามารถทดแทนวัตถุดิบหลักที่มาจากธรรมชาติในการผลิตปูนซีเมนต์เบลต์ อาทิเช่น เถ้าแกลบข้าว เถ้าลอย และกากของเสียจากอุตสาหกรรมบางประเภท เป็นต้น [9-11].

ในการพัฒนาศักยภาพในการทำปฏิกิริยาของวัสดุพบว่า ปัจจัยที่สำคัญหนึ่งปัจจัย คือ ขนาดพื้นที่ผิว โดย El-didamony et al. (2012) ได้ทำการศึกษาผลของวัตถุดิบขนาดนาโนที่มีผลต่ออุณหภูมิในการผลิตปูนซีเมนต์เฟสเบลต์ ซึ่งพบว่าวัตถุดิบที่มีขนาดนาโน ได้แก่ นาโนแคลเซียมและนาโนซิลิกา มีผลต่อการลดอุณหภูมิในการสังเคราะห์ปูนซีเมนต์เฟสเบลต์ โดยไม่ต้องผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล [12] เป็นที่ทราบกันดีว่านาโนซิลิกามีความพรุนและมีพื้นที่ผิวสูง ดังนั้นได้ถูกนำมาใช้เป็นวัสดุต่างๆ อาทิเช่น ตัวฟิลเลอร์ ตัวเร่งปฏิกิริยา และงานทางด้านโครมาโตกราฟีได้ [13-16] โดยปกติแล้วนาโนซิลิกาผลิตจากสารละลายโซเดียมซิลิเกตซึ่งเป็นผลพลอยได้จากการถลุงทรายควอตซ์และโซเดียมคาร์บอเนตที่อุณหภูมิ 1300 องศาเซลเซียส [17] กระบวนการดังกล่าวต้องใช้พลังงานเป็นจำนวนมาก ดังนั้นการสกัดนาโนซิลิกาจากชีวมวลโดยเฉพาะเถ้าแกลบดำ เถ้าชานอ้อย และเถ้าน้ำมันปาล์ม เป็นปัจจัยสำคัญในด้านต้นทุนทางเศรษฐกิจและสิ่งแวดล้อม จากการศึกษาที่ผ่านมาพบว่าเถ้าแกลบข้าว ในส่วนของเถ้าขาวสามารถใช้เป็นสารตั้งต้นในการเตรียมนาโนซิลิกาที่มีโครงสร้างรูพรุนและเส้นผ่านศูนย์กลางของอนุภาค 5-60 นาโนเมตรได้ [18, 19]

นอกจากการใช้วัสดุขนาดนาโนมาช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์เพื่อลดอุณหภูมิในการสังเคราะห์แล้ว อย่างไรก็ตามการใช้สารเติมแต่งบางตัวลงไปในช่วงขั้นตอนไฮเดรชันของปูนซีเมนต์นับเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพมากสำหรับการปรับปรุงปฏิกิริยาไฮเดรชันของซีเมนต์และคอนกรีตในปัจจุบัน โดยพบว่ามีการวิจัยหลายชิ้นได้แนะนำให้ใช้แคลเซียมคลอไรด์ (CaCl_2) เพื่อปรับปรุงปฏิกิริยาไฮเดรชันในช่วงแรกที่ย่อยช้าต่ำกว่าหากเปรียบเทียบกับปูนซีเมนต์เอเลต์และปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ ประเภทที่ 1 ทั่วไป [20-26]

เป้าหมายของงานวิจัยนี้คือการการสังเคราะห์ปูนซีเมนต์เบสไลต์ที่มีความสามารถในการทำปฏิกิริยาสูงจากชีวมวลที่อุณหภูมิต่ำ และพัฒนาศักยภาพในการทำปฏิกิริยาไฮเดรชันในระยะต้นด้วยตัวเร่งกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและตัวเร่ง รวมถึงการศึกษาผลของการแทนที่แคลเซียมคาร์บอเนตด้วยแคลเซียมไนเตรตและคาร์ไบด์แคลเซียมคาร์ไบด์ เพื่อช่วยลดการใช้พลังงานในการสลายตัวแคลเซียมคาร์บอเนตไปเป็นแคลเซียมออกไซด์อิสระและลดปริมาณการปลดปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ดังนั้นผลที่ได้จากงานวิจัยนี้ คือ ความรู้พื้นฐานของโครงสร้างระดับจุลภาคของแหล่งซิลิกา แหล่งแคลเซียม สมบัติทางกายภาพของปูนซีเมนต์เบสไลต์ และประสิทธิภาพที่เกิดขึ้นของผลิตภัณฑ์ไฮเดรชันในช่วงต้น เพื่อเป็นข้อมูลในการปรับปรุงเทคโนโลยีการสังเคราะห์ซีเมนต์เบสไลต์ และแนวทางการปรับปรุงกระบวนการผลิตของอุตสาหกรรมปูนซีเมนต์ในอนาคต

1.2 วัตถุประสงค์ของโครงการ

วัตถุประสงค์หลักของงานวิจัยนี้คือการพัฒนาปูนซีเมนต์เบสไลต์ที่มีความสามารถในการทำปฏิกิริยาสูงจากชีวมวล และแคลเซียมแหล่งต่างๆ ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและตัวเร่ง โดยในงานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ย่อย 4 ข้อ ได้แก่

1.2.1 เพื่อศึกษาความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาและจลนพลศาสตร์ของนาโนซิลิกาที่สกัดจากเถ้าแกลบดำ เถ้าขานอ้อยและเถ้าน้ำมันปาล์ม

1.2.2 เพื่อศึกษาผลของแคลเซียมไนเตรตและกากคาร์ไบด์แคลเซียมในการแทนที่แคลเซียมคาร์บอเนตต่อสมบัติของปูนซีเมนต์เบสไลต์

1.2.3 เพื่อศึกษาโครงสร้างระดับจุลภาคของเฟสเบสไลต์ที่ได้รับการกระตุ้นด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลโดยใช้เทคนิคเอกซเรย์และไมโครเวฟ

1.2.4 เพื่อปรับปรุงผลิตภัณฑ์ในระยะแรกของปฏิกิริยาไฮเดรชันของปูนซีเมนต์เบสไลต์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

1.3 ขอบเขตของการวิจัย

การทดลองทั้งหมดในงานวิจัยนี้ได้ดำเนินการศึกษาและทดลองในระดับห้องปฏิบัติการ โดยขอบเขตของงานวิจัยมีดังนี้

1.3.1 เถ้าแกลบดำ เถ้าขานอ้อย และเถ้าปาล์มเป็นถูกนำมาใช้เป็นแหล่งซิลิกาสำหรับสังเคราะห์ที่มีความสามารถในการทำปฏิกิริยาสูงในงานวิจัยนี้

1.3.2 แคลเซียมไนเตรตและกากแคลเซียมคาร์ไบด์ที่เหลือถูกนำมาแทนที่แคลเซียมคาร์บอเนตในการสังเคราะห์ปูนซีเมนต์เบสไลต์ในงานวิจัยนี้

1.3.3 แคลเซียมคลอไรด์ถูกใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไฮเดรชัน โดยเปอร์เซ็นต์ของตัวเร่งที่ทำการศึกษาในงานศึกษาในงานวิจัยนี้ ได้แก่ 1, 3 และ 5 % โดยน้ำหนักของปูนซีเมนต์

1.4 ผลที่คาดว่าจะได้รับ

ประโยชน์ที่ได้รับหลักจากงานวิจัยชิ้นนี้ คือ ความรู้พื้นฐานการพัฒนาเทคโนโลยีที่ประหยัดพลังงานของกระบวนการผลิตปูนซีเมนต์ และแนวทางการลดการปลดปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์จากกระบวนการผลิต รวมถึงแนวทางการจัดการสิ่งแวดล้อมโดยการลดการใช้วัตถุดิบจากแหล่งธรรมชาติ และการเพิ่มมูลค่าให้กับของเสีย โดยพื้นฐานความรู้ที่เกิดจากงานวิจัยนี้แบ่งออกเป็น 3 ด้าน ที่สำคัญ ดังนี้

1.4.1 ความรู้พื้นฐานเกี่ยวกับสมบัติของซิลิกาจากเถ้าแกลบดำ เถ้าขาน้อย และเถ้าปาล์มน้ำมัน อาทิ เช่น อัตราการปฏิกิริยา ค่าคงที่ทางจลนพลศาสตร์ของซิลิกาแต่ละแหล่ง ขนาด และพื้นที่ผิว ฯลฯ

1.4.2 ผลของโนซิลิกาและแคลเซียมจากแหล่งต่างๆ ในระดับโครงสร้างจุลภาคต่อสมบัติของปูนซีเมนต์เบสไลต์และศักยภาพต่อการเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันในระยะต้น

1.4.3 การพัฒนาลักษณะโครงสร้างระดับจุลภาค และการปรับปรุงศักยภาพผลิตภัณฑ์ที่ได้จากปฏิกิริยาไฮเดรชันในระยะแรกด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและการเติมสารเร่ง

บทที่ 2 ทบทวนเอกสารและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง

2.1.1 ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์

สารซีเมนต์ในยุคแรกๆ มีการผลิตมาจากปูนปลาสเตอร์ ยิปซัมหรือปูนขาว โดยชาวอียิปต์โบราณได้นำสารซีเมนต์นี้ไปผสมกับทราย หรือเรียกอีกอย่างว่า “มอร์ต้า” เป็นวัสดุประสานระหว่างหินในการสร้างปิรามิดแห่งเคออปส์ (Pyramid of Cheops) ส่วนชาวโรมันได้ใช้วิธีผสมปูนขาวให้เข้ากันได้ดีและกระทุ้งให้แน่นเพื่อให้สิ่งก่อสร้างเกิดความแข็งแรงและคงทน สิ่งก่อสร้างที่มีชื่อเสียงที่มีการก่อสร้างด้วยวิธีแบบนี้ได้แก่โคลีเซียม (Coliseum) เนื่องจากสารซีเมนต์ในยุคแรกนี้ยังไม่สามารถแข็งตัวได้ในน้ำ จึงได้มีการคิดค้นนำเถ้าภูเขาไฟ (Volcanic ash) ที่บดละเอียดผสมกับปูนขาวและทรายเป็นมอร์ต้าที่มีความแข็งแรงและสามารถทนต่อการละลายของน้ำได้ดี โดยเถ้าภูเขาไฟนั้นมีองค์ประกอบหลักคือ ธาตุซิลิกาและอะลูมินาที่พร้อมจะทำปฏิกิริยากับปูนขาว ปฏิกิริยานี้มีชื่อเรียกว่า “ปฏิกิริยาปอซโซลาน (Pozzolan reaction)”

วิวัฒนาการของปูนซีเมนต์ที่แข็งตัวได้ในน้ำ (Hydraulic cement) ได้พัฒนาขึ้นโดย เจมส์ ปาร์คเกอร์ (James Parker) โดยการนำเอาปูนก้อนเล็กๆ ที่มีส่วนประกอบของซิลิกาและอะลูมินามาเผาทำปูนซีเมนต์ ต่อมาได้มีการคิดค้นปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ขึ้นมาครั้งแรกในปี ค.ศ. 1824 โดยโจเซฟ แอสพดิน (Joseph Aspdin) ด้วยการใช้หินปูนที่ขุดออกมาจากบ่อให้แตกมาผสมกับปูนขาวและดินเหนียว บดให้ละเอียดในน้ำจนกลายเป็นน้ำโคลนข้น แล้วจึงนำไปเผาจนได้ออกมาเป็นปูนเม็ด ต่อจากนั้นจึงนำไปบดละเอียดเพื่อการใช้งานต่อไป เนื่องจากสีของปูนซีเมนต์ที่ผลิตมาได้นี้มีสีคล้ายกับหินที่ได้มาจากเหมืองหินที่ดอร์เซต (Dorset) เมืองปอร์ตแลนด์ (Portland) จึงได้เรียกปูนชนิดนี้ว่า “ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ (Portland cement)” แต่อย่างไรก็ตามคุณภาพของปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ที่ได้จากการผลิตของโจเซฟยังไม่ดีเท่าที่ควร เนื่องจากใช้อุณหภูมิในการเผาที่ต่ำไป ต่อมาจึงได้มีการพัฒนาการผลิตให้มีประสิทธิภาพยิ่งขึ้น รายละเอียดขั้นตอนรวมถึงวัสดุที่นำมาใช้ในการผลิตปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ที่นิยมใช้ในปัจจุบันจะแสดงในหัวข้อต่างๆ ดังต่อไปนี้

2.1.1.1 ความหมาย

ซีเมนต์ มาจากภาษาละติน มีความหมายโดยทั่วไป คือ สารที่สามารถยึดหรือเป็นตัวประสานของแข็งให้ติดเป็นเนื้อเดียวกัน และสามารถก่อตัวหรือแข็งตัวในน้ำได้ โดยอาศัยปฏิกิริยาระหว่างน้ำกับองค์ประกอบของปูนซีเมนต์ จึงเรียกซีเมนต์ดังกล่าวว่า ไฮดรอลิกซีเมนต์ (Hydraulic cement) นอกจากนี้ยังมีชื่ออื่นอีกหลายชื่อ เช่น ซีเมนต์ธรรมชาติ (Natural Cement) ซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ (Portland Cement) และซีเมนต์ทั่วไป (Ordinary Cement) เป็นต้น (ปิติ, 2556)

2.1.1.2 การผลิตปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์

การผลิตปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์แบ่งออกเป็น 5 ขั้นตอนดังต่อไปนี้

ขั้นตอนที่ 1 วัตถุดิบ (Quarrying)

ในการผลิตปูนซีเมนต์มีส่วนผสมหลัก คือ หินปูน (Lime stone) หินตะกอน (Clay stone) และหินดินดาน (Shale) โดยหินปูนจะเป็นตัวให้แคลเซียม ส่วนหินตะกอนและหินดินดานจะให้ทั้งซิลิกาและอะลูมินา โดยวัตถุดิบที่ใช้ในกระบวนการผลิตซีเมนต์แบ่งเป็น 2 ประเภทหลัก คือ

1. วัสดุธาตุปูน (Calcareous materials) เป็นออกไซด์ของธาตุแคลเซียม (Calcium) ได้แก่ หินปูนและหินชอล์ก

2. วัสดุอาซิลลาเซียส(Argillaceous material) เป็นออกไซด์ของธาตุซิลิกอน(Silicon) และอลูมิเนียม(Aluminium) ได้แก่ ดินเหนียว หินเชลล์ หรือหินดินดาน และหินชนวน



รูปที่ 2.1 ตัวอย่างวัตถุดิบที่ใช้ในกระบวนการผลิต; ก.หินปูน (Lime Stone) ข.หินดินดาน (Shale)

ในบางครั้งดินที่ใช้เป็นวัตถุดิบมีทั้งออกไซด์ของแคลเซียมและซิลิกอน ได้แก่ ดินมาร์ล นอกจากนี้ การผลิตซีเมนต์ยังต้องการวัตถุดิบอย่างอื่น ได้แก่ ออกไซด์ของเหล็ก ซึ่งได้จากดินลูกรัง ออกไซด์ของอลูมิเนียมและเหล็กช่วยให้ปฏิกิริยาในเตาเผาเกิดได้ง่ายขึ้น นอกจากนี้ยังต้องการยิปซัม(Gypsum) เพื่อหน่วงปฏิกิริยาไม่ให้ปูนซีเมนต์แข็งตัวเร็วเกินไปโดยบดรวมกับปูนเม็ด(Clinker) ในขั้นตอนสุดท้าย โดยในตาราง 2.1 ได้แสดงส่วนประกอบ(เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) ของวัตถุดิบบางชนิดในกระบวนการผลิตซีเมนต์

ตารางที่ 2.1 ส่วนประกอบ (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) ของวัตถุดิบบางชนิดในกระบวนการผลิตซีเมนต์[4]

ส่วนประกอบ	หินปูน	ดินร่วน	ดินเหนียว	ดินทราย	สินแร่บอไซด์	สินแร่
LOI	40.38	24.68	7.19	0.2	15-20	5-12
SiO ₂	3.76	27.98	67.29	99.2	16-22	20-25
Al ₂ O ₃	1.10	10.87	8.97	-	44-58	3-9
Fe ₂ O ₃	0.66	3.08	4.28	0.5	10-16	45-60
CaO	52.46	30.12	7.27	-	2-4	0.5-2.5
MgO	1.23	1.95	1.97	-	0.2-1.0	1.5-7
K ₂ O	0.18	0.20	1.20	-	-	0.3-0.6
Na ₂ O	0.22	0.33	1.51	-	-	-
SO ₃	0.01	0.70	0.32	-	-	-
รวม	100.0	99.91	100	99.9	-	-

- LOI คือ ปริมาณที่สูญเสียไปเนื่องจากการเผา

โดยวัตถุดิบที่ใช้ในกระบวนการผลิตซีเมนต์จะประกอบด้วยสารจำพวกโลหะและอโลหะปะปนอยู่ เช่น พลวง สารหนู แบเรียม แคลเมียม โครเมียม ตะกั่ว พรอท นิเกิล เงิน วานาเดียม สังกะสี โบรมีน คลอรีน ฟลูออรีน และไอโอดีน เป็นต้น ซึ่งวัตถุดิบมีส่วนประกอบประเภทใดนั้นขึ้นอยู่กับแหล่งที่มาของวัตถุดิบแต่ละแหล่ง

ขั้นตอนที่ 2 เตรียมวัตถุดิบ (Raw materials preparation)

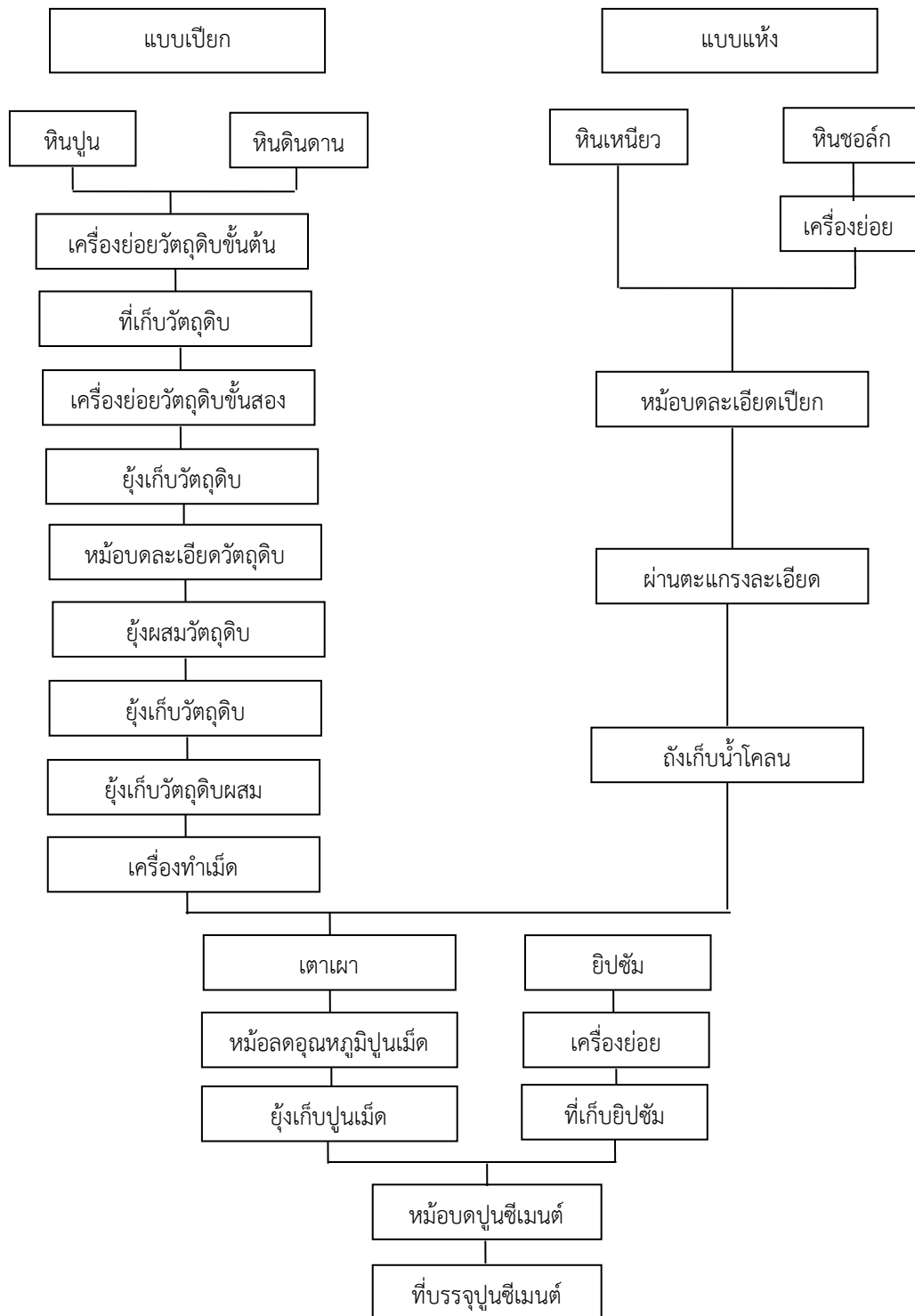
การผลิตปูนซีเมนต์นั้นนิยมแบ่งออกเป็น 2 แบบ คือ การผลิตแบบเปียกและการผลิตแบบแห้ง ดังแสดงดังรูปที่ 2.2 โดยการผลิตแบบเปียกจะสูญเสียพลังงานมากกว่าการผลิตแบบแห้งเนื่องจากต้องใช้ความร้อนในการระเหยน้ำออกจากโครงสร้างมากกว่า

1) การผลิตแบบเปียก

วัตถุดิบจะผสมกับน้ำตามสัดส่วนที่กำหนด โดยปกติถ้าใช้ดินเหนียวกับหินชอล์กจะใช้อัตราส่วนวัตถุดิบต่อน้ำประมาณ 1:3 (ปริญา และชัย, 2549) จากนั้นจะบดส่วนผสมให้ละเอียดในหม้อบดละเอียดเปียก (Wash mill) น้ำโคลนชั้น (Slurry) ที่ได้จะนำไปผ่านตะแกรงละเอียดแล้วส่งเข้าเตาเผา วัตถุดิบที่เข้าเตาเผาจะมีความชื้นประมาณร้อยละ 35 ถึง 50

2) การผลิตแบบแห้ง

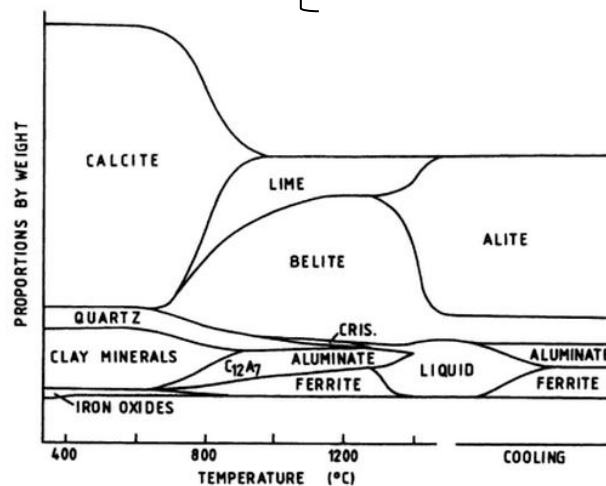
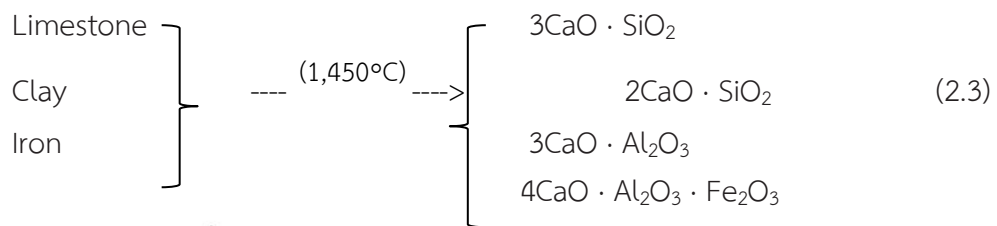
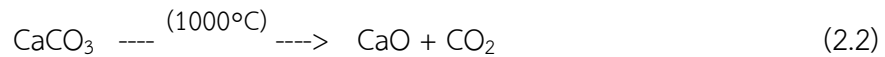
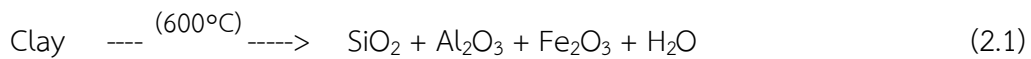
การผลิตแบบแห้งนั้นวัตถุดิบแต่ละชนิดจะถูกทำให้แตกย่อยและผสมในสัดส่วนที่เหมาะสม ซึ่งในการผลิตทั้งหมดจะกระทำในวัตถุดิบที่มีสภาพแห้งโดยไม่มีน้ำมาเกี่ยวข้อง



รูปที่ 2.2 การผลิตปูนซีเมนต์ (ปริญญา และชัย, 2549)

ขั้นตอนที่ 3 การเกิดปูนเม็ด (Clinkering)

ขั้นตอนนี้เป็นหัวใจสำคัญของการผลิต เนื่องจากว่าเป็นตัวกำหนดคุณสมบัติและคุณภาพของซีเมนต์ โดยวัตถุดิบที่ผ่านในขั้นตอนที่ 2 จะถูกป้อนเข้าสู่เตาเผา เมื่อได้รับความร้อนที่มีอุณหภูมิ 250-450 องศาเซลเซียส เป็นการกำจัดน้ำอิสระออกไป จากนั้นอุณหภูมิเพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วจนถึง 600 องศาเซลเซียส ที่จุดนี้วัตถุดิบเริ่มมีการสลายตัว โมเลกุลของน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์จะถูกกำจัดออกไป เมื่ออุณหภูมิเพิ่มสูงขึ้นประมาณ 1,200 องศาเซลเซียส เกิดปฏิกิริยาเบื้องต้น เป็นสารประกอบแคลเซียมอะลูมิเนตและเฟอร์ไรต์ ซึ่งทำหน้าที่เป็นตัวช่วยให้เกิดปฏิกิริยาที่สมบูรณ์ และที่อุณหภูมิประมาณ 1,450 องศาเซลเซียส เกิดการหลอมละลายของแคลเซียมอะลูมิเนตและเฟอร์ไรต์และเริ่มปฏิกิริยาเป็นเม็ดปูน (clinker) (ปริญา และชัย, 2549) โดยมีการเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นในเตาเผาแสดงในรูปที่ 2.3 และมีปฏิกิริยาทางเคมีดังสมการที่ 2.1-2.3 (Zongjin, 2011)



รูปที่ 2.3 การเปลี่ยนแปลงที่เกิดขึ้นในเตาเผา (Talor, 1997)

ขั้นตอนที่ 4 การเย็นตัวของปูนเม็ด (Cooling Zone)

เมื่อปูนเม็ดออกจากเตาเผาซึ่งเม็ดปูนยังคงมีความร้อนสูงมาก และอุณหภูมิจะลดลงอย่างรวดเร็ว ซึ่งอัตราการลดลงของอุณหภูมิมิผลต่อความเป็นผลึก (Crystal) ของเม็ดปูน (ปริญา และชัย, 2549)

ขั้นตอนที่ 5 การบดปูนเม็ด (Cement milling)

เมื่อเม็ดปูนออกจากเตาเผาและเย็นตัวลง ก็จะถูกส่งไปบดละเอียดและผสมกับยิปซัม เพื่อหน่วยปฏิกิริยาไม่ให้น้ำปูนเม็ดทำปฏิกิริยากับน้ำเร็วเกินไป

2.1.2 สารประกอบหลักทางเคมีของปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์

เมื่อพิจารณาวัตถุดิบของปูนซีเมนต์ ซึ่งได้แก่ สารออกไซด์ของแคลเซียม ซิลิกา อะลูมิเนียมและเหล็ก รวมทั้งยังมีออกไซด์ย่อยๆ อีก เช่น MgO Na_2O และ K_2O เป็นต้น สารเหล่านี้จะทำปฏิกิริยาทางเคมีและรวมตัวกันเป็นสารประกอบอยู่ในเม็ดปูนในรูปของผลึกละเอียดมาก (วินิต, 2529) โดยสารประกอบที่สำคัญมีอยู่ 4 อย่างด้วยกัน คือ ไตรแคลเซียมซิลิเกต (C_3S) ไดแคลเซียมซิลิเกต (C_2S) ไตรแคลเซียมอะลูมิเนต (C_3A) และเตตระแคลเซียมอะลูมิโนเฟอร์ไรต์ (C_4AF) ซึ่งแต่ละเฟสมีสมบัติในการให้กำลังในระยะเวลาที่แตกต่างกัน แสดงดังรูปที่ 2.4 โดยคุณสมบัติของแต่ละเฟส มีรายละเอียดดังนี้

1) ไตรแคลเซียมซิลิเกต (Tricalcium silicate)

ไตรแคลเซียมซิลิเกตหรือเอไลต์ มีสูตรทางเคมี คือ $3CaO \cdot SiO_2$ และมีชื่อย่อว่า C_3S เป็นสารประกอบที่มีอยู่มากที่สุดในซีเมนต์ คือ ร้อยละ 45-55 มีรูปร่างเป็นเหลี่ยมสี่เหลี่ยมผืนผ้า เมื่อผสมกับน้ำเกิดการก่อตัวและแข็งตัวภายใน 2-3 ชั่วโมง (เบญจลักษณ์, 2554) และให้กำลังอัดค่อนข้างดีโดยเฉพาะ 7 วันแรก

2) ไดแคลเซียมซิลิเกต (Dicalcium silicate)

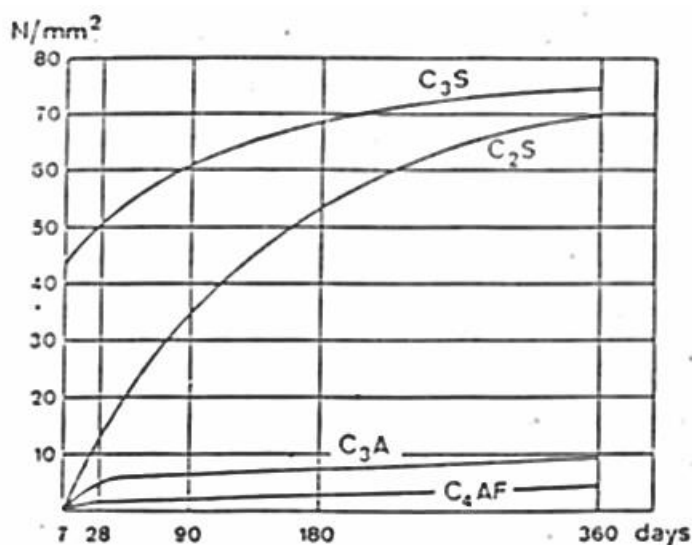
ไดแคลเซียมซิลิเกตหรือเบไลต์ มีสูตรทางเคมี คือ $2CaO \cdot SiO_2$ และมีชื่อย่อว่า C_2S เป็นสารประกอบที่มีอยู่ร้อยละ 15-30 ในซีเมนต์ รูปร่างกลม ซึ่ง C_2S มีหลายรูปแบบ เช่น αC_2S $\alpha' C_2S$ และ βC_2S เป็นต้น โดย βC_2S เท่านั้นที่เสถียรที่อุณหภูมิปกติ เมื่อ C_2S ผสมกับน้ำเกิดการพัฒนากำลังค่อนข้างช้าๆ แต่ในระยะยาวจะได้กำลังอัดที่ใกล้เคียงกับ C_3S แสดงดังรูปที่ 2.4

3) ไตรแคลเซียมอะลูมิเนต (Tricalcium aluminate)

ไตรแคลเซียมอะลูมิเนตหรืออะลูมิเนต มีสูตรทางเคมีคือ $3CaO \cdot Al_2O_3$ และมีชื่อย่อว่า C_3A เป็นสารประกอบที่มีอยู่ร้อยละ 7-15 รูปร่างเป็นเหลี่ยมมุม เมื่อผสมกับน้ำจะก่อให้เกิดปฏิกิริยาที่รุนแรงและทำให้เฟสก่อตัวทันทีทันใด และการพัฒนากำลังจะเร็วมากภายใน 1-2 วัน แต่กำลังอัดมีค่าค่อนข้างต่ำ

4) เตตระแคลเซียมอะลูมิโนเฟอร์ไรต์ (Tetracalcium aluminoferrite)

เตตระแคลเซียมอะลูมิโนเฟอร์ไรต์หรือฟีไลต์ มีสูตรทางเคมีคือ $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3$ และมีชื่อย่อว่า C_4AF เป็นสารประกอบที่มีอยู่ในซีเมนต์ร้อยละ 5-10 และอยู่ในสภาพสารละลายแข็ง เมื่อผสมน้ำก่อให้เกิดเฟสอย่างรวดเร็ว และพัฒนากำลังได้เช่นเดียวกับ C_3A และกำลังอัดมีค่าค่อนข้างต่ำคือ ต่ำกว่า C_3A



รูปที่ 2.4 การพัฒนากำลังอัดของ C₃S, C₂S, C₃A, C₄AF (Bogue, 1955)

และเนื่องจากสารประกอบทั้ง 4 เฟสมีปริมาณมากถึงร้อยละ 90 จึงเป็นกำหนดคุณสมบัติและคุณภาพของปูนซีเมนต์ คุณสมบัติที่สำคัญได้สรุปไว้ในตารางที่ 2.1

ตารางที่ 2.2 สมบัติของสารประกอบหลักในปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ (ปริญา และชัย, 2549)

สมบัติ	สารประกอบ			
	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
อัตราการทำปฏิกิริยา	เร็ว (ชั่วโมง)	ช้า (วัน)	ทันทีทันใด	เร็วกว่า (นาที)
การพัฒนากำลัง	เร็ว (วัน)	ช้า (สัปดาห์)	เร็วมาก (1 วัน)	เร็วมาก (1 วัน)
กำลังประลัย	สูง	สูง	ต่ำ	ต่ำ
ความร้อนเนื่องจากปฏิกิริยาไฮเดรชัน	ปานกลาง	ต่ำ	สูง	ปานกลาง

2.1.3 สารประกอบรองทางเคมีของปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์

สารประกอบรองในที่นี้ นั้นหมายถึง สารประกอบที่มีอยู่ในปูนซีเมนต์ที่นอกเหนือจากสารประกอบหลักทั้ง 4 ที่ได้กล่าวไว้เบื้องต้น สารประกอบรองเหล่านี้มีอยู่ในจำนวนที่น้อย แต่สารประกอบบางตัวมีผลกระทบต่อซีเมนต์เฟสหรือคอนกรีตทั้งขณะที่ยังไม่แข็งตัวและที่แข็งตัวแล้ว (ปริญา และชัย, 2549; Bogue, 1955)

2.1.3.1 ซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ (SO_3)

ในขั้นตอนสุดท้ายของการผลิตปูนซีเมนต์ จะมีขั้นตอนของการบดปูนเม็ดร่วมกับยิปซัม ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) เพื่อป้องกันการก่อตัวที่เร็วเกินไป แต่ในทางตรงข้ามถ้ามีปริมาณของยิปซัมมากเกินไปจะทำให้ซีเมนต์เพสต์ที่แข็งตัวแล้วเกิดการขยายตัวและแตกร้าวได้ ซึ่งเป็นผลมาจากปฏิกิริยาระหว่าง C_3S กับยิปซัมทำให้เกิดเอททริงไกต์ (Ettringite) ดังนั้นจึงมีการกำหนดปริมาณซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ ในปูนซีเมนต์ไม่ให้เกินร้อยละ 3 โดยที่ซัลเฟอร์ไตรออกไซด์ร้อยละ 0.1 ถึง 0.5 มาจากวัตถุดิบที่ใช้ทำปูนซีเมนต์

2.1.3.2 ปูนขาวอิสระ (Free lime, CaO)

ปูนขาวอิสระอาจเกิดขึ้นเนื่องจากวัตถุดิบมีปริมาณปูนขาว (CaO) มากเกินไปสำหรับทำปฏิกิริยากับ SiO_2 , Al_2O_3 และ Fe_2O_3 ในเตาเผา หรืออาจเกิดขึ้นเมื่อปริมาณปูนขาวไม่มากเกินไปแต่การทำปฏิกิริยาเป็นปูนเม็ดในระหว่างการเผาไม่สมบูรณ์ทำให้เหลือปูนขาวอิสระ โดยทั่วไปปูนซีเมนต์จะมีปูนขาวอิสระอยู่ประมาณร้อยละ 0.5 ถึง 1.0 ถ้าปูนขาวอิสระมีมากเกินไปอาจส่งผลให้ซีเมนต์เพสต์ที่ก่อตัวเกิดการขยายตัวและแตกร้าวได้ ซึ่งพฤติกรรมนี้เรียกว่า “ความไม่คงตัว (Unsoundness)”

2.1.3.3 แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO)

วัตถุดิบสำหรับผลิตปูนซีเมนต์กรณีมีแมกนีเซียมคาร์บอเนต (MgCO_3) ผสมอยู่เล็กน้อย หลักจากเผาจะสลายตัวเป็นแมกนีเซียมออกไซด์ ซึ่งบางส่วนจะอยู่ในรูปผลึกอิสระและรวมตัวกับน้ำได้ช้ามากเพราะฉะนั้น การมีแมกนีเซียมออกไซด์ผสมอยู่อาจส่งผลให้เกิดความไม่คงตัวของซีเมนต์

2.1.3.4 ออกไซด์ของอัลคาไล (Alkali oxides)

ออกไซด์ของอัลคาไล ได้แก่ K_2O และ Na_2O มีอยู่ในปูนซีเมนต์ในปริมาณที่ไม่มาก คือ ประมาณร้อยละ 0.5 ถึง 1.3 ซึ่งมีบทบาทสำคัญในกรณีที่มีมวลรวมเป็นพวกซิลิกาที่ว่องไวและทำปฏิกิริยากับออกไซด์ของอัลคาไล จึงเรียกปฏิกิริยานี้ว่า “ปฏิกิริยาอัลคาไลซิลิกา (Alkali-silica reaction)” โดยปฏิกิริยานี้ส่งผลให้เกิดอัลคาไลซิลิกาเจล (Alkali-silica gel) ซึ่งทำให้เกิดการขยายตัวและอาจทำให้คอนกรีตแตกร้าวได้

2.1.3.5 ฟอสฟอรัสเพนทอกไซด์ (P_2O_5)

ฟอสฟอรัสเพนทอกไซด์ (P_2O_5) ซึ่งมีอยู่ในวัตถุดิบที่ใช้ทำปูนซีเมนต์บางแหล่ง ส่วนมากมาจากหินปูนและมีอยู่ในสัดส่วนที่น้อยกว่าร้อยละ 0.1 ถึง 0.2 โดยน้ำหนักของปูนซีเมนต์ สารนี้ทำให้ปูนซีเมนต์แข็งตัวช้าเนื่องจาก P_2O_5 ทำให้ C_3S สลายตัวเป็น C_2S และ CaO นอกจากนี้ ถ้ามี P_2O_5 มากพออาจส่งผลให้เกิดความไม่คงตัวของปูนซีเมนต์

2.1.3.6 กากที่ไม่ละลายในกรดและด่าง (Insoluble residue)

ปูนซีเมนต์ที่ใช้งานโดยทั่วไปพบว่ามีสิ่งเจือปนที่เกิดขึ้นในขั้นตอนการเผาปูนซีเมนต์ที่ไม่สมบูรณ์และบางส่วนปะปนมากับยิปซัม ซึ่งสิ่งที่ปะปนมานั้นมีความเป็นผลึกสูงจึงไม่สามารถทำปฏิกิริยาไฮเดรชันได้และไม่มีส่วนต่อการเพิ่มกำลังให้แก่ปูนซีเมนต์

2.1.4 ประเภทของปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์

เนื่องจากอิทธิพลของสารประกอบทำให้สามารถปรับคุณสมบัติของปูนซีเมนต์เพื่อให้เหมาะสมกับการใช้งานประเภทต่างๆ ซึ่งแบ่งปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ออกเป็น 5 ประเภท ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้ (ปริญญญา และชัย, 2549)

1) **ประเภทที่ 1** หรือปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ธรรมดา (Ordinary Portland cement) ปูนซีเมนต์ประเภทนี้นิยมใช้กันมากในงานคอนกรีต หรือผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม ที่ไม่ต้องการคุณภาพพิเศษกว่าธรรมดา ซึ่งจะเห็นใช้ในการก่อสร้างตามปกติทั่วไป เช่น เสา คาน ฐานรากของอาคาร ถนน เป็นต้น อีกทั้งยังให้กำลังสูง ในระยะเวลาไม่รวดเร็วมากนักและให้ความร้อนปานกลาง

2) **ประเภทที่ 2** ปูนซีเมนต์ดัดแปลง (Modified cement) เป็นปูนซีเมนต์ที่ให้ความร้อนไม่สูงมากนัก โดยความร้อนที่เกิดขึ้นนั้นมีค่าน้อยกว่าของปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ประเภทที่ 1 แต่ก็ยังสูงกว่าของปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ประเภทที่ 4 (ความร้อนต่ำ) และให้กำลังใกล้เคียงกับปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ประเภท 1 ซึ่งเหมาะสำหรับใช้ในการทำคอนกรีตหรือผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมใดที่เกิดความร้อนและทนทานต่อการกัดกร่อนของสารละลายซัลเฟตได้ปานกลาง แต่ปูนซีเมนต์ประเภทนี้มีใช้ค่อนข้างน้อยในประเทศไทย

3) **ประเภทที่ 3** ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์แข็งตัวเร็ว (Rapid hardening Portland cement) เป็นปูนซีเมนต์ที่ให้กำลังสูงในระยะแรก อีกทั้งยังให้ความร้อนจากปฏิกิริยาไฮโดรชันสูง เพราะมีปริมาณ C_3S สูง และความละเอียดสูงกว่าปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ประเภทที่ 1 มาก เหมาะสำหรับงานที่ต้องการใช้งานเร็ว เช่น งานซ่อมแซม หรืองานที่ต้องการถอดแบบเร็ว เช่น เสาเข็มคอนกรีต เสาไฟฟ้าคอนกรีตผลิตภัณฑ์ และคอนกรีตสำเร็จรูป เป็นต้น

4) **ประเภทที่ 4** ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ความร้อนต่ำ (Low heat Portland cement) ปูนซีเมนต์ประเภทนี้ให้ความร้อนจากปฏิกิริยาไฮโดรชันที่ต่ำมาก เพราะมีปริมาณของ C_3S ค่อนข้างต่ำ คือ โดยเฉลี่ยมีค่าประมาณร้อยละ 25 ถึง 30 แต่จะมี C_2S ค่อนข้างสูงคือโดยเฉลี่ยประมาณร้อยละ 50 ถึง 60 ปูนซีเมนต์ชนิดนี้จึงเหมาะสำหรับใช้งานในการก่อสร้างคอนกรีตหนา เช่น เขื่อนคอนกรีตหรือตอม่อขนาดใหญ่ เนื่องจากมีคุณสมบัติในการให้อุณหภูมิของคอนกรีตต่ำ

5) **ประเภทที่ 5** ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ทนซัลเฟต (Sulfate resisting Portland cement) เป็นปูนซีเมนต์ที่ต้านทานซัลเฟตได้สูง ปูนซีเมนต์ประเภทนี้จะมีปริมาณของ C_3A ต่ำมาก โดยทั่วไปไม่เกินร้อยละ 5 เพราะ C_3A จะทำให้เกิดการรวมตัวกับซัลเฟตได้ง่าย ดังนั้นเมื่อ C_3A มีปริมาณน้อยจึงมีการทำปฏิกิริยากับซัลเฟตได้น้อยหรือไม่ได้เลย ทำให้การกัดกร่อนเนื่องจากสารละลายซัลเฟตลดลง ปูนซีเมนต์ชนิดนี้เหมาะสำหรับงานคอนกรีตที่สร้างอยู่ในที่มีเกลือหรือสารละลายซัลเฟต เช่น โครงสร้างในทะเล ริมทะเล ท่าเรือหรือบริเวณที่มีดินเค็ม

2.1.5 ไดแคลเซียมซิลิเกต (Dicalcium silicate)

ไดแคลเซียมซิลิเกตมีสูตรทางเคมี คือ $2CaO \cdot SiO_2$ ซึ่งเป็นเฟสหนึ่งของสารประกอบหลักในปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ และสามารถสังเคราะห์เฟสไดแคลเซียมซิลิเกตที่อุณหภูมิต่ำกว่าการสังเคราะห์เฟสไตรแคลเซียมซิลิเกต คือช่วงอุณหภูมิ 800 ถึง 1,200 องศาเซลเซียส และโครงสร้างประกอบด้วย Ca^{2+} และ SiO_4^{4-} จับกันด้วยพันธะไอออนิก โดยที่โครงสร้างของเฟสปูนไดแคลเซียมซิลิเกตมี 5 รูปแบบ คือ α , α' , α'' , β และ γ แต่ละรูปเฟสย่อยจะคงตัว ณ อุณหภูมิที่เหมาะสมดังนี้

1) α - C_2S เสถียรที่อุณหภูมิสูงกว่า 1425 องศาเซลเซียส ขณะเย็นตัวปูนเม็ดจะเปลี่ยนเป็น α' - C_2S ถ้าต้องการให้ α - C_2S คงตัวที่อุณหภูมิห้อง ควรเติมร้อยละ 34 โดยน้ำหนักของ $3CaO \cdot P_2O_5$ โดยส่งผลให้ α - C_2S ไม่มีสมบัติไฮดรอลิก หรืออาจเติมร้อยละ 2-3 โดยน้ำหนักของ Al_2O_3

และร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนักของ Fe_2O_3 และเผาที่ 1,400 องศาเซลเซียส หรืออาจเติมร้อยละ 2-3 โดยน้ำหนักของ Al_2O_3 และร้อยละ 2.5 โดยน้ำหนักของ Fe_2O_3 และเผาที่ 1,500 องศาเซลเซียส หรืออาจเติมร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนักของ MgO และเผาที่ 1,600 องศาเซลเซียส โดยสารเคมีดังกล่าว จะช่วยให้ $\alpha\text{-C}_2\text{S}$ คงตัวที่อุณหภูมิห้อง

2) $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ จะเสถียรที่อุณหภูมิสูงกว่า 800 – 1,447 องศาเซลเซียส เมื่อเพิ่มอุณหภูมิเผาทำให้ $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ สามารถเปลี่ยนเป็น $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ ได้ เมื่อเย็นตัวปูนเม็ดจนถึงอุณหภูมิ 630 – 680 องศาเซลเซียส จาก $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ จะเปลี่ยนเป็น $\beta\text{-C}_2\text{S}$ และถ้าต้องการให้ $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ คงตัวที่อุณหภูมิห้องเติม 1% โดยน้ำหนักของ Al_2O_3 หรืออาจเติม 1% โดยน้ำหนักของ Fe_2O_3 และเผาที่ 1,300 – 1,350 องศาเซลเซียส หรืออาจเติม 2% โดยน้ำหนักของ MgO และเผาที่ 1,400 องศาเซลเซียส ซึ่งส่งผลให้ $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ คงตัวที่อุณหภูมิห้อง

3) $\beta\text{-C}_2\text{S}$ จะเสถียรเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 790 - 900 องศาเซลเซียส หรือลดอุณหภูมิจาก 650 – 450 องศาเซลเซียส และสามารถเปลี่ยนเป็น $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ ได้ที่ 630 – 680 องศาเซลเซียส หากทว่าในระบบ มี 0.1% โดยน้ำหนักของ B_2O_3 หรืออาจเติม 1% โดยน้ำหนักของ Cr_2O_3 หรืออาจเติม 1% โดยน้ำหนักของ $\text{CaO.P}_2\text{O}_5$ สามารถป้องกันการเกิด $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ ได้เนื่องจาก $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ ไม่มีสมบัติไฮดรอลิกหรือไม่ทำปฏิกิริยากับน้ำ นอกจากนี้ การเย็นตัวของปูนเม็ดอย่างรวดเร็วจะป้องกันการเปลี่ยนจากเฟสจาก $\beta\text{-C}_2\text{S}$ ไปเป็น $\gamma\text{-C}_2\text{S}$

4) $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ จะเสถียรที่อุณหภูมิต่ำกว่า 780 – 860 องศาเซลเซียส ถ้าอุณหภูมิการเผาสูงกว่านี้จะกลับไปเป็น $\alpha'\text{-C}_2\text{S}$ โดยความว่องในการเกิดปฏิกิริยาของเฟสไดแคลเซียมซิลิเกตนั้นเรียงจาก $\alpha > \alpha' > \beta > \gamma$ (Ludwig and Zhang, 2015) ตามลำดับ อย่างไรก็ตามเมื่อนำข้อมูลทางด้านสมบัติและแนวทางในการปรับปรุงให้มีความเสถียรที่อุณหภูมิห้องของแต่ละเฟสย่อยของไดแคลเซียมซิลิเกต แสดงดังตารางที่ 2.2

ตารางที่ 2.3 อุณหภูมิที่ใช้ในการเปลี่ยนเฟสย่อยของไดแคลเซียมซิลิเกต (Talor, 1997)

เฟสย่อย	อุณหภูมิสำหรับ เปลี่ยนแปลงโครงสร้าง (องศาเซลเซียส)	สมบัติ	การปรับปรุงให้มีความเสถียรที่ อุณหภูมิห้อง
α	1425	ว่องไวในการ เกิดปฏิกิริยาได้ดีมาก	- เติมร้อยละ 2-3 โดยน้ำหนักของ Al_2O_3 และร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนักของ Fe_2O_3 และเผาที่ 1,400 องศาเซลเซียส - อาจเติมร้อยละ 1.5 โดยน้ำหนักของ MgO และเผาที่ 1,600 องศาเซลเซียส
α'_H	1160	ว่องไวในการ เกิดปฏิกิริยา	- เติม 1% โดยน้ำหนักของ Al_2O_3 หรืออาจ เติม 1% โดยน้ำหนักของ Fe_2O_3 และเผาที่ 1,300 – 1,350 องศาเซลเซียส - เติม 2% โดยน้ำหนักของ MgO และเผาที่ 1,400 องศาเซลเซียส
α'_L	780 - 860 (เพิ่มอุณหภูมิจากรูป γ) 690 (เพิ่มอุณหภูมิจากรูป β)		

เฟสย่อย	อุณหภูมิสำหรับ เปลี่ยนแปลงโครงสร้าง (องศาเซลเซียส)	สมบัติ	การปรับปรุงให้มีความเสถียรที่ อุณหภูมิห้อง
β	630 – 680 (เย็นจากรูปผลึก α')	ว่องไวในการ เกิดปฏิกิริยา	- ถ้าระบบมี 0.1% โดยน้ำหนักของ B_2O_3 หรืออาจเติม 1% โดยน้ำหนักของ Cr_2O_3 หรืออาจเติม 1% โดยน้ำหนักของ $CaO.P_2O_5$ - การเย็นตัวของปูนเม็ดอย่างรวดเร็ว
γ	< 500 (เย็นจากรูปผลึก β)	ไม่มีสมบัติ ไฮดรอลิก	- มีความเสถียรโดยไม่ต้องเติมสาร

2.1.6 ปฏิกิริยาไฮเดรชัน

ปฏิกิริยาระหว่างปูนซีเมนต์ระหว่างปูนกับน้ำหรือที่เรียกว่า ปฏิกิริยาไฮเดรชัน ซึ่งปฏิกิริยาระหว่างปูนซีเมนต์ระหว่างปูนกับน้ำทำให้เกิดความร้อน และเกิดการก่อตัวและแข็งตัวของซีเมนต์เฟส โดยสารประกอบจะทำปฏิกิริยาต่อกันและกัน ซึ่งจะเป็นตัวช่วยกำหนดคุณสมบัติของซีเมนต์เฟสทั้งในสภาพพลาสติกและสภาพที่แข็งตัวแล้ว โดยองค์ประกอบของซีเมนต์ที่เกิดขึ้นจะมีปฏิกิริยาเกิดขึ้นในสองลักษณะคือ

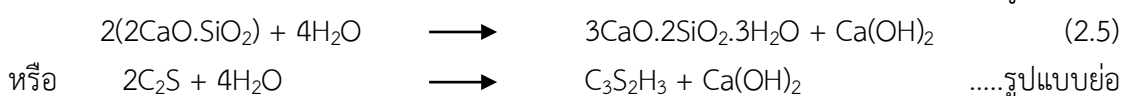
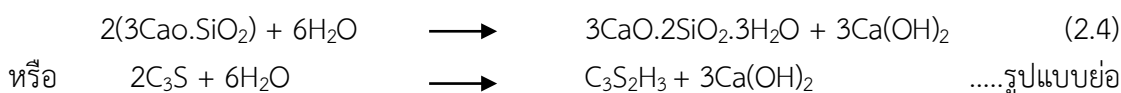
1) อาศัยสารละลาย ซีเมนต์จะละลายในน้ำก่อให้เกิดไอออนในสารละลาย และไอออนนี้จะผสมกันทำให้เกิดสารประกอบใหม่ขึ้น

2) การเกิดปฏิกิริยาระหว่างของแข็ง ปฏิกิริยาเกิดขึ้นโดยตรงที่ผิวของของแข็ง โดยไม่จำเป็นต้องใช้สารละลาย ปฏิกิริยาประเภทนี้เรียกว่า solid state reaction

ปฏิกิริยาไฮเดรชันของซีเมนต์จะเกิดขึ้นทั้งสองลักษณะ โดยในช่วงแรกจะอาศัยสารละลาย และในช่วงต่อไปจะเกิดปฏิกิริยาระหว่างของแข็ง ซีเมนต์ประกอบด้วยสารประกอบหลายชนิด เมื่อเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันผลิตภัณฑ์ที่ได้อาจเกิดปฏิกิริยาต่อไป ทำให้มีความแตกต่างจากผลิตภัณฑ์ที่ได้ครั้งแรก ในที่นี้จะพิจารณาปฏิกิริยาไฮเดรชันของสารประกอบหลักแต่ละชนิดในปูนซีเมนต์ดังนี้

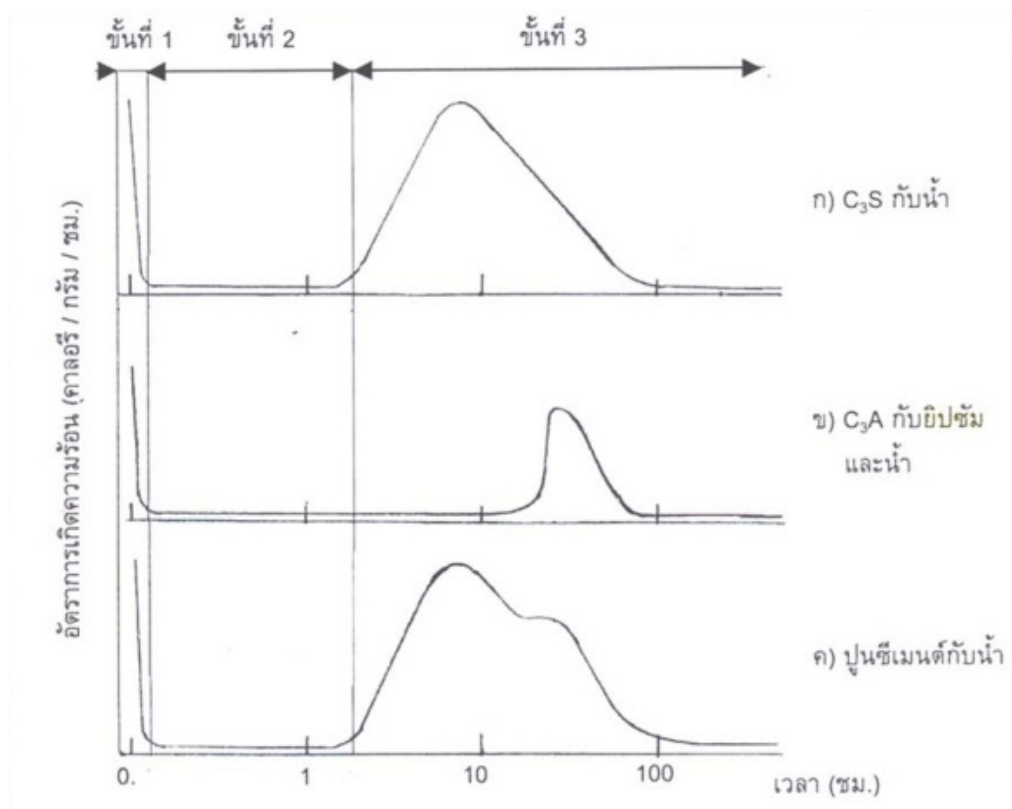
1) ปฏิกิริยาไฮเดรชันของแคลเซียมซิลิเกต (C_3S และ C_2S)

แคลเซียมซิลิเกตจะทำปฏิกิริยากับน้ำ ก่อให้เกิดแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ($Ca(OH)_2$) และแคลเซียมซิลิเกตไฮเดรต (calcium silicate hydrate (C-S-H)) ที่ทำหน้าที่เป็นตัวประสาน และสมการการเกิดปฏิกิริยามีดังสมการที่ 2.4 – 2.5



ปฏิกิริยาเคมีเป็นส่วนโดยตรงกับความร้อนที่เกิดจากปฏิกิริยา คือ ถ้ามีการทำปฏิกิริยามากจะเกิดการคายความร้อนมาก รูปที่ 2.5 (ก) แสดงความร้อนที่ทำปฏิกิริยาไฮเดรชันระหว่าง C_3S กับน้ำ สำหรับขั้นตอนในการทำปฏิกิริยาแบ่งออกได้เป็น 3 ขั้นตอน คือ ขั้นที่ 1 ทำการผสม C_3S กับน้ำจะเกิดความร้อนอย่างรวดเร็ว โดยอัตราความร้อนที่เกิดขึ้นจะลดลงและหยุดในเวลา 15 นาทีแรก ตามมาด้วยขั้นที่ 2 มีปฏิกิริยาเกิดขึ้นเล็กน้อยเรียกว่า ระยะดอร์แมนต์ (dormant period) หรือระยะสงบ เป็นระยะที่ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์อยู่ในสภาพพลาสติกหลายชั่วโมง จึงสามารถเทเข้าแบบหรือหล่อคอนกรีตเข้าไปในแบบได้ก่อนที่คอนกรีตจะแข็งตัว และจะเริ่มเข้าสู่ขั้นที่ 3 เป็นการทำปฏิกิริยาช่วงที่ 2 โดยจะเริ่มในช่วง 2-3 ชั่วโมงหลังจากผสม C_3S กับน้ำทำให้ตรงกับเวลาการก่อตัวระยะต้น ในช่วงนี้มีการคายความร้อนออกมาอย่างต่อเนื่อง และอัตราการเกิดความร้อนเพิ่มขึ้นจนถึงจุดสูงสุดเมื่อระยะเวลาถึง 4-8 ชั่วโมง ซึ่งเกิดการก่อตัวสุดท้ายขึ้น หลังจากนั้นซีเมนต์เพสต์จะเริ่มแข็งตัวและรับกำลังได้เพิ่มขึ้นตามอายุที่เพิ่มขึ้น และปฏิกิริยาจะค่อยๆ ลดลง แต่ปฏิกิริยายังคงเกิดต่อไปแต่เกิดน้อยเมื่อเวลานานขึ้น

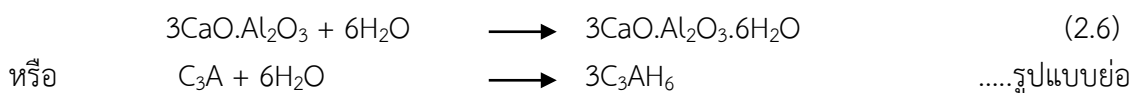
เมื่อทำการผสม C_3S กับน้ำ ไอออนของแคลเซียม (Ca^{2+}) และไฮดรอกไซด์ (OH^-) เกิดขึ้นอย่างรวดเร็ว ทำให้สารละลายมีความเป็นด่างสูง (pH สูงกว่า 12) ซึ่งเป็นปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส (hydrolysis) มีมากในระยะแรกและจะลดลงอย่างรวดเร็วและยังคงมีอยู่ตลอดในระยะดอร์แมนต์ เนื่องจากการเพิ่มขึ้นของไอออนแคลเซียมและไฮดรอกไซด์ที่ทำให้สารละลายมีความเข้มข้นเพิ่มมากขึ้น เมื่อถึงจุดที่ความเข้มข้นของไอออนในสารละลายสูงพอที่จะทำให้เกิดการตกผลึกของ CH ขณะเดียวกัน C_3S จะเริ่มทำปฏิกิริยาอย่างรวดเร็วอีกครั้ง โดยปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นบริเวณผิวของ C_3S ทำให้เกิด CSH ล้อมรอบเม็ดปูนหนาแน่น ส่งผลให้ปฏิกิริยาเป็นไปได้อย่างขึ้น แต่ปฏิกิริยายังคงเกิดต่อไปทำให้เกิด CSH มากขึ้น และขยายเข้าไปยังโพรงและมีปริมาณมากขึ้น โดยจะเชื่อมโยงถึงกัน และเกิดการยึดเกาะกัน สำหรับ C_2S ทำปฏิกิริยากับน้ำในลักษณะคล้ายกันกับ C_3S แต่ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นช้ากว่าเพราะ C_2S ไม่ไวต่อการทำปฏิกิริยา ทำให้ความร้อนปฏิกิริยาไฮเดรชันจึงน้อยกว่า C_3S



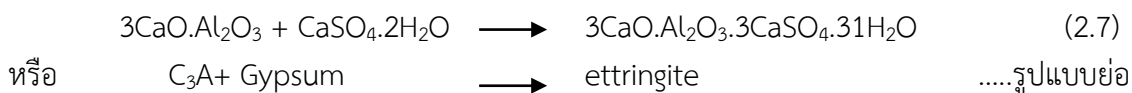
รูปที่ 2.5 การเกิดความร้อนจากปฏิกิริยาระหว่างปูนซีเมนต์กับน้ำ

2) ปฏิกิริยาไฮเดรชันของไตรแคลเซียมอลูมิเนต (C_3A)

ปฏิกิริยาไฮเดรชันของ C_3A จะเกิดทันทีทันใด และก่อให้เกิดการแข็งตัวอย่างรวดเร็วของซีเมนต์เพสต์
ดังสมการที่ 2.6



เพื่อหน่วงไม่ให้เกิดปฏิกิริยาอย่างรวดเร็ว จึงใส่ยิปซัม ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) เข้าไปในระหว่างขบวนการบดซีเมนต์
ยิปซัมที่ใส่จะทำปฏิกิริยากับ C_3A ทำให้เกิดขึ้น ettringite บนผิวของอนุภาค C_3A ดังสมการที่ 2.7

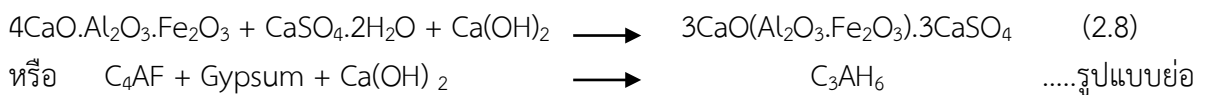


ปฏิกิริยาของ C_3A กับน้ำเมื่อเติมยิปซัม แบ่งได้ 3 ชั้น ดังแสดงในรูปที่ 2.5 (ข) ชั้นแรกปฏิกิริยาจะเกิดอย่าง
รวดเร็วและทำให้เกิดเอทริงไทดต์ที่มีลักษณะยาวคล้ายเข็ม ซึ่งจะเกิดขึ้นเมื่อมีซัลเฟตไอออนเพียงพอ การเกิดเอ
ทริงไทดต์เพิ่มมากขึ้นรอบ C_3A ทำให้ปฏิกิริยาเกิดได้ยากและปฏิกิริยาลดลงอย่างรวดเร็ว ในชั้นที่ 2 ปฏิกิริยา
จะเกิดขึ้นค่อนข้างน้อยและใช้เวลาหลายชั่วโมง เมื่อไอออนซัลเฟตทำปฏิกิริยาหมดแล้ว C_3A จะทำ

ปฏิกิริยากับเอพทริงไคต์และเปลี่ยนเป็นแคลเซียมโมโนซัลโฟลูมินเนต (calcium monosulfoaluminate, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, $\text{C}_3\text{ACSH}_{12}$ หรือ $\text{C}_4\text{ASH}_{12}$) ในขั้นที่ 3 ปฏิกิริยาจะเกิดขึ้นเมื่อ 12 – 36 ชั่วโมง แคลเซียมโมโนซัลโฟลูมินเนตจะสามารถเกิดกลับไปเป็นเอพทริงไคต์เมื่อได้ซัลเฟตไอออนเพิ่มอีก ซึ่งมีส่วนในการเกิดการกัดกร่อนของสารซัลเฟต

3) ปฏิกิริยาไฮเดรชันของเตตระแคลเซียมอลูมิโนเฟอร์ไรต์ (C_4AF)

ปฏิกิริยาไฮเดรชันของ C_4AF คล้ายกับปฏิกิริยาของ C_3A แต่จะเกิดช้ากว่าและมีความร้อนของปฏิกิริยาน้อยกว่า โดยที่สารประกอบเหล็กออกไซด์ (F) จะทำปฏิกิริยาคลายกับอลูมิเนียมออกไซด์ และยับยั้งจะหน่วงปฏิกิริยาของ C_4AF มากกว่าการหน่วงปฏิกิริยาของ C_3A ซึ่งปฏิกิริยาไฮเดรชันของ C_4AF นี้จะเกิดในช่วงต้น โดย C_4AF จะทำปฏิกิริยากับ ยิปซัม ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) และแคลเซียมไฮดรอกไซด์ ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ก่อให้เกิดอนุภาคที่มีรูปร่างเหมือนเข็มของซัลเฟอร์ออลูมินเนต (Sulphoaluminate) และซัลเฟอร์เฟอร์ไรต์ (Sulphoferrite) ดังสมการที่ 2.8 [15]



2.1.7 ปัจจัยที่มีผลต่อปฏิกิริยาไฮเดรชัน

อัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันขึ้นอยู่กับปัจจัยหลายประการ และสมบัติของซีเมนต์เพสต์ที่แข็งตัวแล้วจะขึ้นอยู่กับอัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชัน ดังนั้น ปัจจัยที่มีผลต่อการเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันจะมีผลต่อสมบัติของซีเมนต์เพสต์ที่แข็งตัวแล้ว ได้แก่

- 1) อายุของเพสต์ อัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันจะเกิดมากที่สุดในช่วงแรก และอัตราการเกิดปฏิกิริยาลดลงเมื่อเวลาผ่านไปจนถึงช่วงสิ้นสุดปฏิกิริยาไฮเดรชัน
- 2) องค์ประกอบของซีเมนต์ อัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันของแต่ละสารประกอบหลักในปูนซีเมนต์จะเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันแตกต่างกัน
- 3) ความละเอียดของซีเมนต์ ซีเมนต์ที่มีความละเอียดสูงจะมีพื้นที่ผิวสัมผัสกับน้ำมาก ส่งผลให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันเกิดในระยะที่เร็ว โดยเฉพาะอย่างยิ่งในช่วงแรกของการเกิดปฏิกิริยา
- 4) อัตราส่วนของน้ำต่อซีเมนต์ ในช่วงแรกอัตราส่วนน้ำต่อซีเมนต์ไม่มีผลกระทบต่ออัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชัน แต่จะส่งผลกระทบต่อในช่วงหลังทำให้อัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันลดลง ถ้าในส่วนผสมมีอัตราส่วนน้ำต่อซีเมนต์ลดลง ทำให้ผลของอัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันเฉลี่ยลดลง
- 5) อุณหภูมิ อัตราการเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิสูงขึ้น โดยอุณหภูมิที่สูงขึ้นต้องไม่ก่อให้เกิดการแห้งตัวของซีเมนต์เพสต์ [16]

2.2 การใช้วัตถุดิบและเชื้อเพลิงทดแทนในกระบวนการผลิตซีเมนต์

ปัญหาด้านพลังงานของประเทศไทยมีสาเหตุสืบเนื่องจากการที่ต้องสูญเสียเงินเป็นจำนวนมากเพื่อสั่งซื้อสารเชื้อเพลิงประเภทต่างๆ เพื่อนำมาใช้ผลิตพลังงานในเชิงพาณิชย์ โดยเฉพาะโรงงานอุตสาหกรรมในประเทศไทยมีการขยายตัวไปอย่างมากอีกทั้งค่าแรงที่สูงขึ้น ทางภาคอุตสาหกรรมจึงได้นำเทคโนโลยีการผลิตเข้ามามากขึ้นเพื่อลดจำนวนของแรงงาน ซึ่งการนำเทคโนโลยีเหล่านั้นเข้ามาก็ได้ส่งผลกระทบต่อปัญหา

ทางด้านสิ่งแวดล้อมและการใช้พลังงานที่มากยิ่งขึ้นด้วย โดยที่อุตสาหกรรมที่จัดได้ว่าเป็นอุตสาหกรรมขนาดใหญ่ของประเทศไทย อาทิเช่น โรงงานผลิตปูนซีเมนต์ ซึ่งพบว่ามีการใช้พลังงานที่สูงมากเพราะใช้อุณหภูมิที่เผาค่อนข้างสูง อีกทั้งยังปลดปล่อยแก๊สเรือนกระจกอย่างคาร์บอนไดออกไซด์ด้วย ฉะนั้นแล้วจึงได้เริ่มมีงานวิจัยจำนวนมากในปัจจุบันพยายามแก้ไขปัญหานี้ อาทิเช่น การนำเอาขยะอินทรีย์มาเผาให้เกิดเป็นพลังงาน แต่ก็ยังคงเป็นการแก้ปัญหาที่ยังไม่ถูกจุดเพราะการนำเอาขยะอินทรีย์มาเผาก็จะเกิดมลพิษทางอากาศขึ้น นอกเหนือจากความต้องการพลังงานที่สูงในกระบวนการผลิตยังพบว่า การที่ได้มาซึ่งวัตถุดิบนั้น จำเป็นที่จะต้องทำการระเบิดหินปูนซึ่งเป็นแหล่งของวัตถุดิบหลัก สิ่งที่มาตามคือทรัพยากรทางธรรมชาติที่ลดลงและมลพิษต่างๆ ทางสิ่งแวดล้อม อาทิเช่น มลพิษทางด้านอากาศและเสียง เป็นต้น ดังนั้นจึงมีนักวิจัยได้พยายามศึกษาแนวทางการหาพลังงานและวัตถุดิบทดแทนวัตถุดิบจากธรรมชาติเพื่อเป็นการลดผลกระทบที่เกิดขึ้น

2.2.1 เถ้าแกลบและการใช้ประโยชน์

ข้าวเป็นผลผลิตทางการเกษตรหลักชนิดหนึ่งที่มีการส่งออกเป็นจำนวนมากของสำหรับประเทศไทย จากสถิติการเกษตรของประเทศไทยในปี พ.ศ. 2556 พบว่าประเทศไทยมีศักยภาพในการผลิตข้าวสูงถึง 25,080 พันตัน (สำนักงานเศรษฐกิจการเกษตร, 2556) โดยการผลิตข้าวจะนำข้าวเปลือกไปสี ซึ่งพบว่าเมื่อสีแล้วในข้าวเปลือก 1 ตัน จะได้แกลบอยู่ประมาณ 200 กิโลกรัม ปัจจุบันได้มีการนำแกลบซึ่งเป็นผลพลอยได้ของการสีข้าวนี้ไปใช้เป็นเชื้อเพลิงในการผลิตไฟฟ้าของโรงไฟฟ้าชีวมวล (Biomass power plant) หรือในหม้อต้มไอน้ำ (Boiler) ซึ่งหลังจากการเผาแล้วจะก่อให้เกิดของเสียขึ้นมาคือ เถ้าแกลบ (ประมาณร้อยละ 20 โดยน้ำหนักของแกลบ) (ปริญา และชัย, 2549) แต่เนื่องจากเถ้าแกลบมีคุณสมบัติที่มีรพุนสูง และมีซิลิกาที่สูงมาก จึงมีการนำเถ้าแกลบมาใช้ประโยชน์อย่างแพร่หลาย ซึ่งจะกล่าวในข้อต่อไป นอกจากนี้ยังพบอีกว่า กระบวนการเผาไหม้แกลบในวิธีหรืออุณหภูมิที่ต่างๆ กันจะส่งผลต่อลักษณะคุณภาพและสีของเถ้าแกลบที่เกิดขึ้นทั่วไปที่พบมากจะแบ่งตามลักษณะของสี เป็น 3 ประเภทคือ เถ้าแกลบเทา เถ้าแกลบดำ และเถ้าแกลบขาว

2.2.1.1 องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าแกลบ

องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าแกลบแสดงดังตารางที่ 2.3 ซึ่งพบว่าเถ้าแกลบมี ซิลิกาสูงมากถึงประมาณร้อยละ 90 (ปริญา และชัย, 2549) ส่วนที่เหลือเป็นออกไซด์ของโซเดียม โพแทสเซียม แคลเซียม แมกนีเซียม เหล็ก ฟอสฟอรัส ซัลเฟอร์ และค่าการสูญเสียน้ำหนักเนื่องจากการเผา (Loss on ignition หรือ LOI) ซึ่งตามปกติมี LOI อยู่ประมาณร้อยละ 2-5 โดยอุณหภูมิของการเผาแกลบมีผลต่อค่า LOI เพราะการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์จะทำให้เถ้าแกลบมี LOI สูงขึ้น LOI ที่อยู่ในเถ้าแกลบส่วนใหญ่จะเป็นธาตุถ่าน ดูนํ้าสูง และถ้ามีจำนวนมากจะทำให้กำลังของคอนกรีตลดลงได้

ตารางที่ 2.4 องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าแกลบ (ปริญา และชัย, 2549)

สารประกอบ	เถ้าแกลบ (%)
SiO ₂	86.9 – 97.3
K ₂ O	0.6 – 2.5
Na ₂ O	0 – 1.5
CaO	0.2 – 1.5
MgO	0.12 – 1.96
Fe ₂ O ₃	0 – 0.6
P ₂ O ₅	0.2 – 2.9
SO ₃	0.1 – 1.1
Cl	0 – 0.4
Al ₂ O ₃	NA
LOI	NA

2.2.1.2 การนำมาใช้ประโยชน์

การนำมาใช้ประโยชน์โดยภาพรวมมีดังนี้

- 1) นำมาเป็นวัสดุปรับปรุงดินเพื่อช่วยเพิ่มความร่วนซุย เพิ่มแร่ธาตุ ดินอุ้มน้ำได้ดี รวมถึงนิยมนำมาเป็นวัสดุปลูกผสมกับดินสำหรับการปลูกพืชในกระถาง
- 2) ใช้เป็นตัวดูดซับในกระบวนการบำบัดน้ำเสีย บำบัดก๊าซพิษสำหรับดูดซับสารมลพิษต่างๆ หรือที่เรียกว่า ถ่านกัมมันต์
- 3) ใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตซีลิกา
- 4) ใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตแก้ว ผลิตภัณฑ์จากแก้ว
- 5) ใช้เป็นส่วนผสมของอิฐก่อสร้าง เนื่องจากสามารถทนต่อความร้อนได้ดีมากกว่า 1000 องศาเซลเซียส
- 6) ใช้เป็นส่วนผสมของการผลิตปูนซีเมนต์

2.2.1.3 แกลบกับอุณหภูมิ

แกลบเมื่อถูกความร้อนจะเริ่มสูญเสียความชื้น ดังตารางที่ 2.4 ได้แสดงน้ำหนักและสีของแกลบแกลบที่เปลี่ยนไปที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส น้ำจะถูกขับออกไปโดยที่แกลบยังคงสภาพเดิมมีสีเหลืองเมื่ออุณหภูมิเพิ่มขึ้นเป็น 200 องศาเซลเซียส แกลบจะเป็นเป็นสีน้ำตาล แสดงให้เห็นถึงการเผาไหม้ที่เริ่มเกิดขึ้นโดยน้ำหนักจะลดลง น้ำหนักของแกลบธรรมชาติจะลดลงร้อยละ 15 ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส การไหม้จะเกิดมากขึ้นโดยแกลบจะเปลี่ยนเป็นสีเทาเข้มและสีดำและน้ำหนักจะลดลงอีก แกลบจะเริ่มสลายเป็นเถ้าที่อุณหภูมิ 400 องศาเซลเซียส โดยแกลบบดละเอียดจะเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลอ่อน และแกลบธรรมชาติจะเปลี่ยนเป็นสีน้ำตาลอ่อนบางส่วนแต่ยังคงมีสีดำปะปนอยู่น้ำหนักจะสูญเสียไปถึงร้อยละ 75 ในช่วงนี้ การเพิ่มอุณหภูมิจะทำให้ น้ำหนักลดลงอีกไม่มากที่อุณหภูมิ 500 องศาเซลเซียส แกลบจะกลายเป็นเถ้าโดยจะเริ่มกลายเป็นสีขาวมากขึ้น ที่อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส แกลบจะกลายเป็นเถ้าทั้งหมด ซึ่งสังเกตได้จากการเปลี่ยนเป็นสีเทาขาวของ

แคลบการเพิ่มอุณหภูมิจาก 600 เป็น 900 องศาเซลเซียส ไม่ค่อยมีผลต่อน้ำหนักและสีของเถ้าแคลบที่ได้
อุณหภูมิ 600 องศาเซลเซียส เพียงพอต่อการเผาไหม้อย่างสมบูรณ์

ตารางที่ 2.5 น้ำหนักและสีของแคลบที่อุณหภูมิต่างๆ (อุบลลักษณ์และปริญญา, 2552)

อุณหภูมิในการเผา (องศาเซลเซียส)	แคลบ	
	น้ำหนักที่หายไป	สี
105	8.8	เหลือง
200	5.5	น้ำตาล
300	60	ดำ
400	75.6	ดำ น้ำตาล
500	77.4	น้ำตาล ขาว
600	77.3	ขาว
700	77.9	ขาว
800	77.7	ขาว

การเผาแคลบที่มีอากาศไม่เพียงพอและที่อุณหภูมิต่ำจะได้แคลบที่มีสีดำและมีปริมาณคาร์บอน
และสิ่งที่ไม่สมบูรณ์เหลืออยู่มาก ไม่เหมาะที่จะนำมาใช้ทำวัสดุปอซโซลาน และต้องบดให้ละเอียดมาก
จึงจะสามารถนำมาใช้ได้ การเผาในที่ที่มีอากาศไม่เพียงพอ ถึงแม้มีอุณหภูมิสูงก็ตาม แคลบที่ได้ยังคงมีปริมาณ
คาร์บอนสูง การเผาแคลบที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง โดยมีอากาศปริมาณจำกัดจะได้
ปริมาณคาร์บอน และสิ่งที่ไม่สมบูรณ์สูงถึงร้อยละ 40 แคลบที่ผ่านการเผาที่สมบูรณ์จะมีปริมาณซิลิกา
สูง (Hwang and Wu, 1989)

2.2.2 เถ้าขานอ้อยและการใช้ประโยชน์

อ้อยเป็นพืชอุตสาหกรรมที่มีความสำคัญต่อเศรษฐกิจของประเทศไทยเพราะเป็นผู้ส่งออกน้ำตาลทราย
รายใหญ่เป็นอันดับ 2 ของโลกรองจากประเทศบราซิล ประเทศไทยมีพื้นที่ปลูกอ้อยในปี 2559/2560 จำนวน
10,988,489 ไร่ ในเขตพื้นที่สำรวจรวม 47 จังหวัด (กลุ่มวิชาการและสารสนเทศอุตสาหกรรมอ้อยและน้ำตาล
ทราย, 2560) โดยในกระบวนการผลิตน้ำตาลอ้อยสดจำนวน 1 ตัน เมื่อผ่านกระบวนการแปรรูปต่างๆ จะเป็น
ขานอ้อยที่เหลือจากกระบวนการผลิตประมาณ 290 กิโลกรัม (กลุ่มส่งเสริมอุตสาหกรรมชีวภาพ, 2561) ในปี
พ.ศ. 2550-2551 พบว่าประเทศไทยผลผลิตอ้อยทั้งหมดประมาณ 73.31 ล้านตัน และหลังจากกระบวนการ
ผลิตน้ำตาลมีขานอ้อยเหลือประมาณร้อยละ 26 ของน้ำหนักอ้อยหรือมีขานอ้อยประมาณ 19 ล้านตัน และ
ภายหลังจากการเผาขานอ้อยเพื่อใช้เป็นเชื้อเพลิงผลิตกระแสไฟฟ้าจะเหลือของเสียที่อยู่ในรูปของเถ้าขานอ้อย
ร้อยละ 0.62 ของน้ำหนักอ้อย (กระทรวงอุตสาหกรรม, 2550) และเนื่องจากเถ้าขานอ้อยมีคุณสมบัติที่มีรูพรุน
สูง และมีซิลิกาที่สูง จึงมีการนำเถ้าแคลบมาใช้ประโยชน์อย่างแพร่หลาย

2.2.2.1 องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าชานอ้อย

องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าชานอ้อยแสดงดังตารางที่ 2.4 ซึ่งพบว่าเถ้าชานอ้อยมี ซิลิกาสูงมาก ซึ่งค่าอยู่ในช่วงร้อยละ 65-75 และมีปริมาณ ซัลเฟอร์ไดรอกไซด์ต่ำ แต่ปริมาณของ LOI ค่อนข้างสูง ซึ่งอาจสูงถึงร้อยละ 20-30 การที่ LOI ของเถ้าชานอ้อยมีค่าค่อนข้างสูงมักเกิดขึ้นเช่นเดียวกับเถ้าชีวมวลทั่วไป องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าชานอ้อยในประเทศไทยที่มี LOI สูง และ LOI ต่ำ หากเถ้าชานอ้อยมี LOI สูง มักจะมีซิลิกาต่ำกว่าเถ้าชานอ้อยที่มี LOI ต่ำ

ตารางที่ 2.6 องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าชานอ้อยที่มี LOI ต่ำ และเถ้าชานอ้อยที่มี LOI สูง (%)
(คารี มณฑการติวงศ์ และคณะ, 2549)

สารประกอบ	เถ้าชานอ้อย LOI ต่ำ (%)	เถ้าชานอ้อย LOI สูง (%)
SiO ₂	76.8	67.1
CaO	5.44	2.93
MgO	0.94	0.45
Fe ₂ O ₃	8.04	2.54
SO ₃	0.09	0.03
Al ₂ O ₃	4.40	5.69
LOI	3.28	20.36

2.2.2.2 การนำมาใช้ประโยชน์

การนำมาใช้ประโยชน์โดยภาพรวมมีดังนี้

- 1) การนำเถ้าชานอ้อยไปใช้ในการผลิตคอนกรีตโดยใช้เป็นส่วนผสมแทนที่ปูนซีเมนต์เป็นบางส่วนหรือทั้งหมด
- 2) ใช้เป็นตัวดูดซับในกระบวนการบำบัดน้ำเสีย บำบัดก๊าซพิษสำหรับดูดซับสารมลพิษต่างๆ หรือที่เรียกว่า ถ่านกัมมันต์
- 3) ใช้เป็นวัตถุดิบในการผลิตซิลิกา
- 4) ใช้ผลิตเป็นเคลือบเซรามิกจากเถ้าชานอ้อย
- 5) นำไปใช้เป็นปุ๋ยหรือปรับสภาพดินที่เป็นกรด

2.2.3 เถ้าปาล์มน้ำมันและการใช้ประโยชน์

ปาล์มน้ำมันเป็นพืชเศรษฐกิจที่สำคัญชนิดหนึ่ง โดยประเทศไทยมีพื้นที่ปลูกปาล์มประมาณ 1.45 ล้านไร่ และมีผลผลิตเป็นอันดับ 4 ของโลกประมาณ 4.08 ล้านตันต่อปี ทำให้เกิดกากของผลปาล์มน้ำมันประมาณ 2.14 ล้านตันต่อปี หลังจากการเผาพบว่า เถ้าปาล์มน้ำมันที่เกิดขึ้นมีปริมาณสูงถึง 107,000 ตันต่อปี ผ่านไปประมาณ 10 ปีคือในพ.ศ. 2556-2557 พบว่าพื้นที่เพาะปลูกปาล์มน้ำมันในประเทศไทยเพิ่มขึ้นเป็นกว่า 4.4 ล้านไร่ มีผลผลิตเพิ่มขึ้นประมาณ 3 เท่าเป็น 12.37 ล้านตันต่อปี (สำนักงานเศรษฐกิจ การเกษตร, 2556) ซึ่งกากปาล์มน้ำมันที่เกิดขึ้นจากกระบวนการผลิต และจากการเก็บเกี่ยวปาล์มน้ำมันได้ชีวมวลเหลือทิ้ง ได้แก่ เศษกะลา เส้นใยใบและทลายปาล์ม ซึ่งสามารถใช้เป็นเชื้อเพลิงให้กับหม้อกำเนิดไอน้ำในการผลิตกระแสไฟฟ้า (สมาคมคอนกรีตแห่งประเทศไทย, 2545) และจะเหลือของเสียที่เกิดจากกระบวนการเผาที่อยู่ในรูปของเถ้าปาล์มน้ำมัน

2.2.3.1 องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าขานอ้อย

องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าปาล์มน้ำมันแสดงดังตารางที่ 2.6 ซึ่งพบว่าเถ้าปาล์มน้ำมันมี ซิลิกาสูงมากถึงประมาณร้อยละ 65 และรองลงมาเป็นค่าของปริมาณ การสูญเสียน้ำหนักเนื่องจากการเผา (Loss on ignition หรือ LOI) ที่ร้อยละ 10 ซึ่งถือว่าค่อนข้างสูง ซึ่งปริมาณ LOI ที่สูงนี้เนื่องจากอุณหภูมิที่ใช้ในการเผาไม่สูงมากเพราะการเผาที่อุณหภูมิสูงจะทำให้เกิดการเผาไหม้ที่สมบูรณ์และส่งผล ให้ LOI มีค่าต่ำลง และอาจส่งผลให้กำลังของคอนกรีตลดลงได้ (ชัย จาตุรพิทักษ์กุล และไกรวุฒิ เกียรติโกมล, 2549)

ตารางที่ 2.7 องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าปาล์มน้ำมัน (ชัย จาตุรพิทักษ์กุล และไกรวุฒิ เกียรติโกมล, 2549)

สารประกอบ	เถ้าปาล์มน้ำมัน (%)
SiO ₂	65.3
K ₂ O	5.7
Na ₂ O	0.3
CaO	6.4
MgO	3.0
Fe ₂ O ₃	1.9
SO ₃	0.4
Al ₂ O ₃	2.5
LOI	10.0

2.2.3.2 การนำมาใช้ประโยชน์

การนำมาใช้ประโยชน์โดยภาพรวมมีดังนี้

- 1) ใช้เป็นตัวดูดซับในกระบวนการบำบัดน้ำเสีย บำบัดก๊าซพิษสำหรับดูดซับสารมลพิษต่างๆ หรือที่เรียกว่า ถ่านกัมมันต์
- 2) ใช้เป็นส่วนผสมของการผลิตปูนซีเมนต์
- 3) การใช้เถ้าปาล์มน้ำมันในส่วนผสมคอนกรีต

2.3 ซิลิกา

ซิลิกาหรือซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) เป็นผลึก ของแข็ง ไม่มีสี มีความถ่วงจำเพาะระหว่าง 2.0 - 2.6 จุดหลอมเหลว 1,710 องศาเซลเซียส ไม่ละลายน้ำหรือละลายได้น้อยมาก ไม่ละลายในกรด ยกเว้นกรดไฮโดรฟลูออริก และละลายในด่างได้ซิลิเกต (อุบลลักษณ์ และปริญญญา, 2552)

2.3.1 รูปแบบของซิลิกาในเถ้า

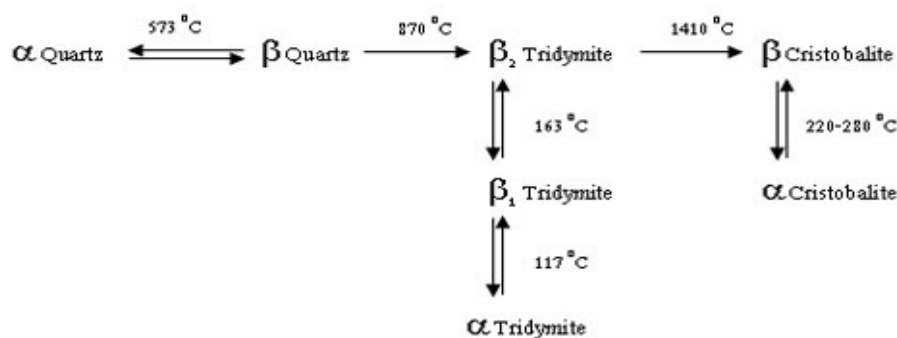
รูปแบบของซิลิกาในเถ้ากลบนั้นมี 2 รูปแบบ คือ ซิลิกาแบบอสัณฐาน (Amorphous) และซิลิกาที่เป็นผลึก (Crystalline) มีรายละเอียดดังนี้

1) ซิลิกาแบบอสัณฐาน (Amorphous)

ซิลิกาแบบอสัณฐานได้จากการเผาที่อุณหภูมิไม่สูงจนเกินไปจะมีความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาเนื่องจากมีพื้นที่ผิวของกลุ่มไฮดรอกซิลซิลินอล (Hydroxyl silinol group) คงอยู่เมื่อให้ความร้อนถึง 400 องศาเซลเซียส

2) ซิลิกาที่เป็นผลึก (Crystalline)

ซิลิกาที่เป็นผลึกค่อนข้างอยู่ตัวและเฉื่อยต่อการทำปฏิกิริยา ทั้งนี้ขึ้นอยู่กับอุณหภูมิและระยะเวลาในการเผา แต่ที่อุณหภูมิสูงซิลิกาเปลี่ยนรูปไปเป็นผลึกของควอตซ์ (Quartz) คริสโตบาไลต์ (Christobalite) และทริไดมต์ (Tridymite) ซึ่งจะมีหลายลักษณะขึ้นกับอุณหภูมิการเผา (ก้องเกียรติ, 2531) แสดงดังรูปที่ 2.6 นอกจากนี้ยังมีการจัดเรียงโครงสร้างแบบเป็นระเบียบซึ่งกรดโดยทั่วไปไม่สามารถทำให้ซิลิกาเกิดการเปลี่ยนแปลงได้ ยกเว้นกรดไฮโดรฟลูออริก



รูปที่ 2.6 ผลของอุณหภูมิต่อการเปลี่ยนแปลงของซิลิกา (ก้องเกียรติ, 2531)

2.4 วัสดุนาโน

วัสดุนาโน เป็นวัสดุที่กำลังอยู่ในความสนใจของนักวิจัย โดยศักยภาพของวัสดุนาโนก่อให้เกิดประโยชน์อย่างมากมาย เช่น ด้านวิศวกรรมศาสตร์ แพทยศาสตร์ วัสดุศาสตร์ และวิทยาศาสตร์ เป็นต้น

2.4.1 คำนิยามของวัสดุนาโน

วัสดุนาโนหรืออนุภาคนาโนเป็นอนุภาคที่มีขนาดในระดับ 1 - 100 นาโนเมตร (รูปที่ 2.4) ซึ่งโดยประมาณเทียบได้กับขนาดเฉลี่ยของไวรัส หรือมีขนาดเล็กกว่าเส้นผมของคน ประมาณ 1,000 ถึง 100,000 เท่า ซึ่งสามารถตรวจพบ หรือสัมผัสรับเข้าไปโดยไม่รู้ตัว วัสดุนาโนสามารถเกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ และเกิดจากการกระทำของมนุษย์ ชนิดที่เกิดขึ้นเองตามธรรมชาติ อาจพบได้หลังเกิดไฟป่า หรือภูเขาไฟระเบิด บางชนิดอาจอยู่ในรูปของอนุภาคไวรัส ที่ปนเปื้อนในสิ่งแวดล้อม ส่วนอนุภาคนาโน ที่เกิดจากการกระทำของมนุษย์ได้จากการสังเคราะห์โดยตรง และเป็นสารปนเปื้อนออกมา เช่น จากการเผาไหม้ของเครื่องยนต์ เครื่องจักร หรือยานพาหนะ หรือจากกระบวนการผลิต ทั้งทางเคมี และชีวภาพ (สารานุกรมไทยสำหรับเยาวชนฯ, ม.ป.ป.)

2.4.2 การสังเคราะห์วัสดุนาโน

การสังเคราะห์วัสดุนาโนโดยทั่วไป ประกอบด้วย กระบวนการตกตะกอน กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล กระบวนการเฟลมสเปรีไฟโรไลซิส และกระบวนการโซลเจล ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

1) กระบวนการตกตะกอน

กระบวนการตกตะกอน เป็นวิธีที่ง่าย โดยนำสารละลายที่มีแคโทไอออนของสารที่ต้องการตกตะกอน ร่วมกันไปผสมกับสารตกตะกอนร่วมกันไปผสมกับสารตกตะกอน เช่น แอมโมเนียมไฮดรอกไซด์ ทำให้ได้ตะกอนร่วมของสารประกอบออกไซด์เกิดขึ้น วิธีนี้ใช้อุณหภูมิในการเตรียมไม่เกิน 100 องศาเซลเซียส และสามารถเตรียมในบรรยากาศปกติ จากนั้นนำไปกรองเพื่อแยกตะกอนออกมาและอบให้แห้ง

2) กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล

กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล เป็นกระบวนการที่สารละลายหรือสารแขวนลอยของสารตั้งต้นในน้ำ เกิดปฏิกิริยาที่อุณหภูมิในภาชนะภายใต้ความดัน เป็นการสังเคราะห์ทางเคมีของผลึก หรือผงเซรามิก ออกไซด์ ที่ปราศจากน้ำที่แตกต่างจากกระบวนการอื่นๆ เช่น การตกตะกอนโดยอาศัยอุณหภูมิอยู่ระหว่าง 100 องศาเซลเซียส จนถึงอุณหภูมิวิกฤติ ที่ 374 องศาเซลเซียส และความดันสูงถึง 15 เมกะปาสกาล (นิตยา, 2550) สภาวะจำเพาะที่ขึ้นอยู่กับการรักษาเฟสของสารละลายทำให้เกิดการเคลื่อนย้ายมวลเพื่อเกิดการเปลี่ยนเฟส ผลโดยรวมของความดันและอุณหภูมิสามารถลดพลังงานอิสระสำหรับการเกิดเฟสที่เสถียร ซึ่งไม่สามารถทำให้เสถียรที่อุณหภูมิปกติ อีกทั้งยังพบข้อจำกัดคือเครื่องมือมีราคาค่อนข้างแพงและมีข้อควรระมัดระวังเกี่ยวกับกระบวนการที่เกี่ยวข้องกับความดันสูง

3) กระบวนการเฟลมสเปรีไฟโรไลซิส

กระบวนการเฟลมสเปรีไฟโรไลซิส เป็นการสังเคราะห์ที่เป็นที่ยอมรับทางอุตสาหกรรม โดยมีหลักการทำงาน คือ สารตั้งต้นของเหลวถูกสเปรีไฟโรไลซิสเข้าไปในเฟลม อนุภาคจะเกิดขึ้นจากการเผาไหม้อย่างรวดเร็ว และการสลายตัวของหยดสารละลายที่ผ่านเข้าสู่เฟลมที่มีพลังงานสูงจากแก๊สผสมของมีเทนและออกซิเจน รวมพลังงานที่ได้จากการเผาไหม้ของตัวทำละลายอินทรีย์ ข้อดีของวิธีเฟลมสเปรีไฟโรไลซิสนี้ จะเป็นการเพิ่ม

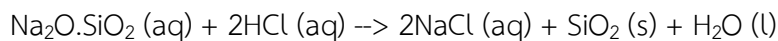
ประสิทธิภาพที่ดีของการละลาย สารตั้งต้นที่ถูกพ่นเข้าไปในระบบ และมีการเผาไหม้โดยเชื้อเพลิงได้โดยตรง มีความง่ายที่จะทำให้เกิดปฏิกิริยาได้ในบริเวณที่มีความร้อน เช่น เพลวไฟ และยังมีคามยืดหยุ่นในการใช้อัตราเร็วในการพ่นสารเข้าไปด้วยอัตราที่แตกต่างกันไปตามความเหมาะสม สำหรับการก่อตัวให้ เกิดเป็นอนุภาครัดบนโนได้ดี (ชัยกานต์, 2555)

4) กระบวนการโซลเจล

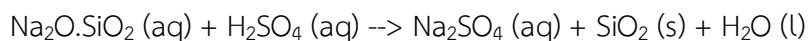
กระบวนการโซลเจลเป็นกระบวนการหนึ่งที่ถูกใช้ในการสังเคราะห์วัสดุนาโน โดยการเปลี่ยนสถานะจากของเหลวที่เรียกว่า โซล ส่วนมากอยู่ในรูปสารแขวนลอยที่มีขนาดอนุภาคโดยเฉลี่ย 0.1-1 ไมครอน (พัชรินทร์, 2553) เป็นของแข็งที่เรียกว่า เจล โดยการนำสารละลายต่างๆ มาทำปฏิกิริยา สารประกอบที่เกิดขึ้นจะอยู่ในลักษณะของโซล เมื่อโซลเกาะกันเป็นร่างแหอย่างไม่เป็นระเบียบทำให้เกิดเป็นเจล ในกระบวนการผลิตทั้งจากสถานะเป็นโซลและเจลเมื่อเข้าสู่กระบวนการทำให้แห้งหรือเผาที่อุณหภูมิต่ำจะได้ผลผลิตภัณฑ์ในรูปแบบต่างๆ ปฏิกิริยาสำคัญที่เกิดขึ้น มี 3 ปฏิกิริยาสำหรับกระบวนการโซลเจล คือ ปฏิกิริยาไฮโดรไลซิส การควบแน่นด้วยน้ำและการควบแน่นด้วยแอลกอฮอล์ โดยมีปัจจัยที่สำคัญคือ ค่าความเป็นกรดต่าง ตัวเร่งปฏิกิริยา อัตราส่วนของน้ำและโลหะ และอุณหภูมิ

2.4.3 หลักการการสกัดซิลิกา

ซิลิกาสามารถผลิตได้จากการต้มสกัดจากวัสดุชีวมวล ด้วยสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ทำให้ได้สารละลายโซเดียมซิลิเกต ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ หรือ Na_2SiO_3) และทำการตกตะกอนออกมาเป็นซิลิกา โดยปรับ pH ของสารละลายให้ได้น้อยกว่า 10 (อุบลลักษณ์ และปริญญญา, 2552) ซึ่งสามารถใช้ได้ทั้งกรดไฮโดรคลอริกในการทำปฏิกิริยาต่อไป



หรืออาจใช้กรดชนิดอื่นในการตกตะกอนซิลิกาได้ เช่น กรดซัลฟูริก ทำให้เกิดปฏิกิริยาดังต่อไปนี้



2.4.4 การนำวัสดุนาโนมาใช้ประโยชน์

การนำวัสดุนาโนมาใช้ประโยชน์โดยภาพรวมมีดังนี้

- 1) ด้านอิเล็กทรอนิกส์ เช่น หน่วยความจำที่มีขนาดประมาณ 90 นาโนเมตร อุปกรณ์ตรวจวัดชีวภาพ อุปกรณ์ตรวจวัดทางเคมีหรืออุปกรณ์แสดงผลโครงสร้างสุขภาพ เป็นต้น
- 2) ด้านเทคโนโลยีชีวภาพนาโนและการแพทย์นาโน เช่น การขนส่งยาไปยังอวัยวะเป้าหมาย การแสดงภาพโมเลกุล และตัวต่อต้านจุลชีพ เป็นต้น
- 3) ด้านวิศวกรรมศาสตร์ เช่น วัสดุเชิงกลนาโน ระบบไฟฟ้าเชิงกลนาโน วัสดุและโครงสร้างป้องกันไฟ วัสดุประกอบหรือพลาสติกที่ยืดหยุ่น เป็นต้น
- 4) ด้านพลังงาน เช่น เป็นวัสดุเก็บกักเชื้อเพลิงไฮโดรเจน ไฟฟ้าเคมีและเซลล์สุริยะ เป็นต้น
- 5) การวิจัยวิทยาศาสตร์พื้นฐาน ทางฟิสิกส์ เคมี และชีวภาพ โดยอาศัยทฤษฎีและองค์ความรู้ทางวิทยาศาสตร์พื้นฐาน ในการอธิบายปรากฏการณ์ต่างๆ ที่เกิดขึ้น เช่น คุณสมบัติที่เปลี่ยนแปลงไปทางฟิสิกส์หรือ เคมี ของวัสดุนาโนที่แตกต่างไปจากวัสดุเดิมในระดับไมโคร เป็นต้น

ศักยภาพของวัสดุนาโนแต่ละชนิด อาจมีความสัมพันธ์และเกี่ยวข้องกับศาสตร์หลายแขนง ในปัจจุบันวัสดุนาโนหลายๆ ชนิด สามารถนำไปใช้ให้เกิดประโยชน์และมีคุณค่า เช่น การพัฒนาเป็นหัวอ่านนาโนของเครื่อง Scanning electron microscope (SEM), Tunneling electron microscope (TEM) หรือ Atomic force microscope (AFM) บางชนิดพัฒนาเป็นผลิตภัณฑ์เชิงการค้า อย่างไรก็ตามงานวิจัยทางด้านนาโนศาสตร์ในขณะนี้ ส่วนใหญ่ยังคงอยู่ในห้องปฏิบัติการทางวิทยาศาสตร์ ซึ่งอาจต้องใช้เวลาในระยะหนึ่งที่จะสามารถนำมาใช้ประโยชน์ได้จริงในอนาคต (ศุภกร และคณะ, 2549)

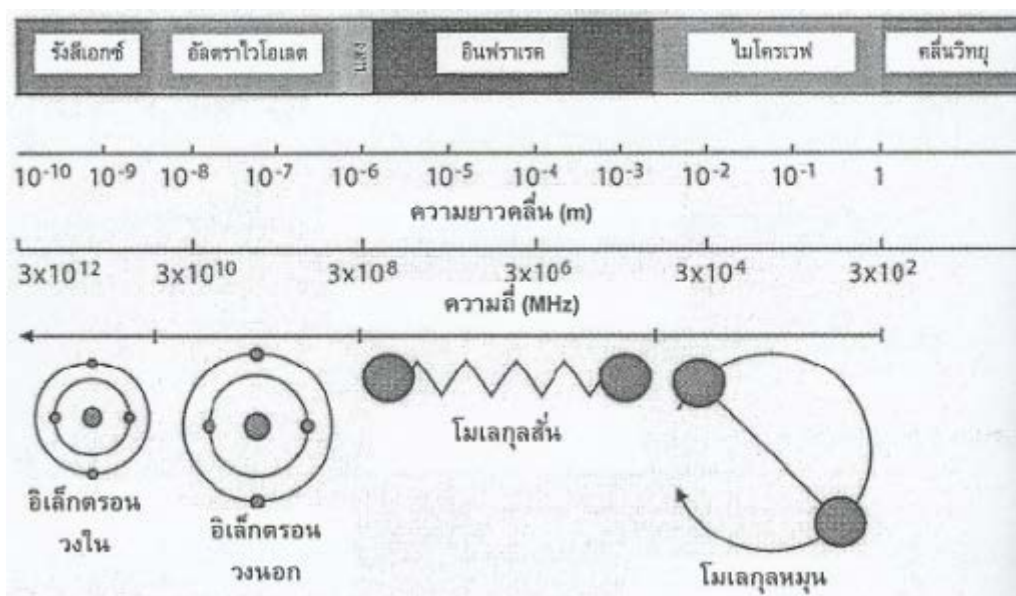
2.5 กระบวนการไมโครเวฟ

กระบวนการไมโครเวฟ เป็นหนึ่งในกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล โดยมีหลักการให้ความร้อนด้วยการแผ่รังสีไปยังสารตั้งต้น ซึ่งจะแตกต่างไปจากไฮโดรเทอร์มอลทั่วไปที่เกิดจากการนำความร้อนเข้าสู่สารตั้งต้น (จิติพันธุ์, 2557)

2.5.1 ไมโครเวฟ

ไมโครเวฟ เป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีความถี่ระหว่าง 300 MHz – 300 GHz มีความยาวคลื่นระหว่าง 1 m – 1 mm ทั้งนี้แถบความถี่ของคลื่นไมโครเวฟอยู่ในตำแหน่งระหว่างคลื่นวิทยุและอินฟราเรดของสเปกตรัมคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้า ไมโครเวฟเป็นคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าที่มีพลังงานสูงพอที่สามารถทำให้โมเลกุลของสารหมุนหรือหันเหได้ ส่วนคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าในช่วงความถี่อื่นๆ อาจส่งผลกับอะตอมหรือโมเลกุลในลักษณะที่ต่างกัน แสดงในรูปที่ 2.7

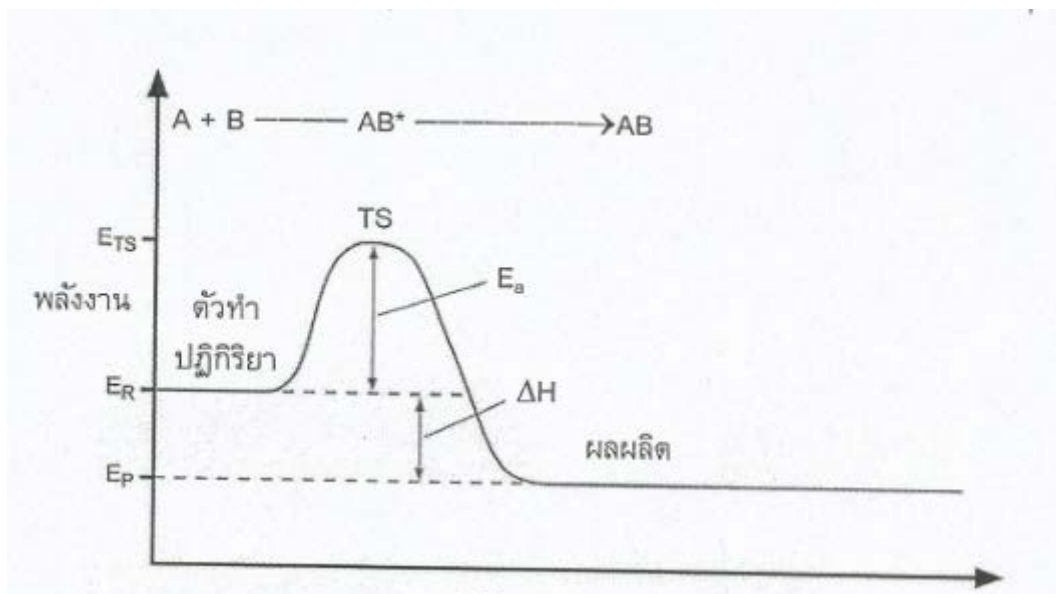
นอกจากนี้ไมโครเวฟเป็นวิธีที่สามารถเร่งการเกิดปฏิกิริยาเคมีภายใต้ความดันสูงขึ้นได้ เมื่อใช้ภาชนะใส่สารละลายที่เป็นเทฟลอนหรือแก้ว อาจเพิ่มอุณหภูมิการเกิดปฏิกิริยาในตัวทำละลายอินทรีย์ให้สูงกว่าจุดเดือดของตัวทำละลายที่เกิดจากการให้ความร้อนแบบไฮโดรเทอร์มอล (T_{cb}) ถึง 100 องศาเซลเซียส (จิติพันธุ์, 2557) เช่น เอทานอล (Ethanol, C_2H_5OH) มี T_{cb} เท่ากับ 79 องศาเซลเซียส แต่เมื่อให้ความร้อนแก่สารนี้ในภาชนะปิดด้วยไมโครเวฟทำให้มีอุณหภูมิสูงถึง 164 องศาเซลเซียส และมีความดันสูงถึง 12 บรรยากาศ การมีอุณหภูมิสูงขึ้นเช่นนี้ ทำให้มีอัตราการเกิดปฏิกิริยาสูงมากขึ้น 1000 เท่า (Gabriel et al., 1998)



รูปที่ 2.7 สเปกตรัมคลื่นแม่เหล็กไฟฟ้าและผลที่เกิดขึ้นกับอะตอมหรือโมเลกุลแบบต่างๆ
(อิติพนธ์, 2557)

2.5.2 การเพิ่มขึ้นของอัตราการเกิดปฏิกิริยา

สมมติมีสาร A และ B ซึ่งเป็นตัวทำปฏิกิริยา (Reactant) มีระดับพลังงานเป็น E_R (รูปที่ 2.6) โดยอะตอมหรือโมเลกุลของสารเหล่านี้มีการเคลื่อนที่แบบสุ่มในทิศทางต่างๆ เมื่อชนกันในทิศทางที่เหมาะสม ทำให้เกิด AB^* ในสถานะถูกกระตุ้นที่มีระดับพลังงานสูงขึ้นที่เป็นสภาวะทรานซิชัน (Transition state, TS) และมีระดับพลังงานสูงขึ้นเป็น E_{TS} กล่าวคือ สารถูกกระตุ้นด้วยพลังงาน E_a (Activation energy) โดย $E_a = E_{TS} - E_R$ ซึ่งเป็นพลังงานที่ตัวทำปฏิกิริยาดูดกลืนเพื่อให้เกิดปฏิกิริยาขึ้นได้ เมื่อพลังงานที่ดูดกลืนมีค่ามากพอจะทำให้ A และ B มีปฏิกิริยาต่อกันกลายเป็น AB^* เมื่อระดับพลังงานลดลงจะเกิดผลิตภัณฑ์ AB พร้อมกับถ่ายเทพลังงาน ΔH ออกมาและมีระดับพลังงานเป็น E_p ทั้งที่ไม่โครเวฟทำให้ A และ B มีโมเมนตัม (Momentum) หรือพลังงานสูงพอที่จะเอาชนะกำแพงศักย์ (Potential barrier) ได้เร็วกว่าการให้ความร้อนแบบไฮโดรเทอร์มอล (อิติพนธ์, 2557)

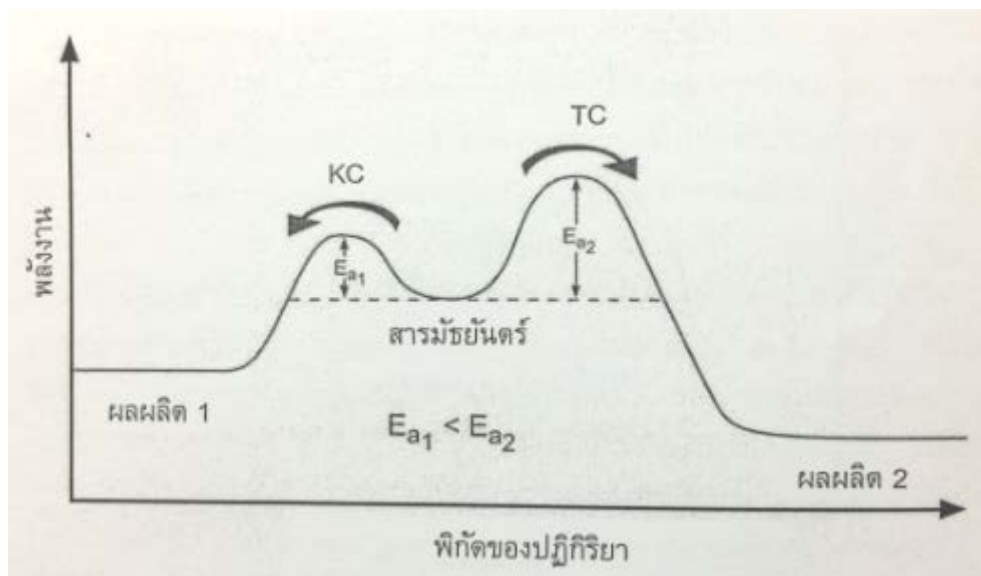


รูปที่ 2.8 พิกัดของปฏิกิริยาที่ระดับพลังงานต่างๆ (อิติพันธุ์, 2557)

2.5.3 ปฏิกิริยาที่เกิดขึ้น

ในการเกิดปฏิกิริยาเคมีอาจเกิดได้สองแบบ คือ แบบจลน์(kinetic) และแบบอุณหพลวัต (Thermodynamic) ทั้งนี้ขึ้นกับสถานะในการเกิดปฏิกิริยา การให้ความร้อนแบบดั้งเดิมเป็นการควบคุมการเกิดปฏิกิริยาแบบจลน์ (Kinetic control, KC) (รูปที่ 2.7) ที่เกิดขึ้นภายใต้สถานะในระดับปานกลาง ทำให้สารมัธยันตร์ (Intermediate) ดำเนินไปในแนวทางที่สะดวกที่สุด คือ ใช้พลังงานกระตุ้นต่ำที่สุดเพื่อให้เกิดเป็นผลผลิต 1 สำหรับการควบคุมปฏิกิริยาแบบอุณหพลวัต (Thermodynamic control, TC) จะใช้พลังงานกระตุ้นที่มากขึ้น จำเป็นต้องอยู่ภายใต้สถานะที่มีความรุนแรง การให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ ทำให้อะตอมและโมเลกุลได้รับพลังงานกระตุ้นที่สูงขึ้นเพื่อเกิดเป็นผลผลิต 2 ตามแนวทางแบบอุณหพลวัต

การให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟมักมีประโยชน์มากกับปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นได้ช้า ซึ่งต้องใช้พลังงานกระตุ้นที่สูงเพื่อเกิดเป็นผลผลิต พลังงานกระตุ้นมีความสัมพันธ์กับค่าคงที่ของอัตราการเกิดปฏิกิริยา (Rate constant, k) ที่ควบคุมอุณหภูมิ กรณีที่พลังงานกระตุ้น (E_{a1}) มีค่าน้อยๆ ย่อมสัมพันธ์กับค่า k ที่ไม่เพิ่มขึ้นอย่างรวดเร็วตามอุณหภูมิที่เพิ่มขึ้น ส่วนกรณีที่พลังงานกระตุ้น (E_{a2}) มีค่ามาก จะสอดคล้องกับค่า k ที่เปลี่ยนแปลงอย่างรุนแรงตามอุณหภูมิที่เปลี่ยนแปลง ทำให้ปฏิกิริยาเกิดขึ้นได้อย่างสมบูรณ์ในเวลานานหลายชั่วโมงหรือเป็นวัน โดยการให้ความร้อนด้วยวิธีดั้งเดิม สามารถเกิดขึ้นได้ในเวลานานเป็นนาที่โดยการให้ความร้อนด้วยไมโครเวฟ กล่าวคือมีโอกาสเกิดปฏิกิริยาที่การให้ความร้อนแบบดั้งเดิมไม่สามารถทำให้ปฏิกิริยาได้ (Hayes, 2002)



รูปที่ 2.9 ปฏิกิริยาที่ต่างกันเนื่องจากการให้ความร้อนแบบดั้งเดิมและการใช้คลื่นไมโครเวฟ
(อิติพันธุ์, 2557)

2.6 งานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

Rafiee et al., (2012) ศึกษาการเพิ่มประสิทธิภาพของการสังเคราะห์และศึกษาคุณสมบัติของนาโนซิลิกาจากแกลบ (ของเสียที่พบบ่อย) โดยนำแกลบมาเผาไหม้ด้วยความร้อนภายใต้สภาวะที่ควบคุมและใช้สารเคมีต่างๆ ในเงื่อนไขที่แตกต่างกัน เพื่อสังเคราะห์นาโนซิลิกาบริสุทธิ์ ด้วยวิธีโซล-เจล อีกทั้งได้นำนาโนซิลิกา มาศึกษาลักษณะทางกายภาพ เคมี และโครงสร้างระดับจุลภาค พบว่า การใช้กรดไฮโดรคลอริก ที่ความเข้มข้น 1 โมลาร์ เผาไหม้ที่อุณหภูมิ 700 องศาเซลเซียส ที่อัตรา 10 องศาเซลเซียสต่อนาที และมี Soaking time 2 ชั่วโมง จากนั้นทำการสังเคราะห์นาโนซิลิกาโดยวิธีโซล-เจล ทำให้ได้ร้อยละความบริสุทธิ์ของนาโนซิลิกาถึง 98.80 อีกทั้งยังมีพื้นที่ผิวสูงถึง 623 ตารางเมตรต่อกรัม

Adam et al., (2011) ศึกษาการสังเคราะห์นาโนซิลิกาทรงกลมจากแกลบด้วยวิธีโซล-เจล โดยไม่มีการเผา โดยในการเตรียมตัวอย่างได้มีการล้างแกลบด้วยกรดไนตริก ความเข้มข้น 1 โมลาร์ จากนั้นจึงนำมาสังเคราะห์นาโนซิลิกาด้วยโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 1 โมลาร์ แล้วหยดด้วยกรดไนตริก ความเข้มข้น 3 โมลาร์ เพื่อปรับค่าความเป็นกรด-ด่างเป็น 9 แล้วเก็บในภาชนะปิด 2 วัน แล้วจึงปั่นแยกตะกอน จากนั้นล้างด้วยน้ำกลั่นและอบแห้ง ได้เป็นนาโนซิลิกา และนำมาศึกษาลักษณะทางกายภาพ เคมี และโครงสร้างระดับจุลภาค จากผลการทดสอบพบว่า นาโนซิลิกาที่สังเคราะห์ขึ้นมามีลักษณะเป็นทรงกลมที่มีเส้นผ่านศูนย์กลาง 50.9 นาโนเมตร มีพื้นที่ผิวสูงถึง 245 ตารางเมตรต่อกรัม และมีความเป็นอสัณฐาน

Jal et al., (2004) ศึกษาการสังเคราะห์นาโนซิลิกาด้วยวิธีการตกตะกอน ซึ่งใช้ซิลิกาเจลเป็นสารตั้งต้นโดยเริ่มจากการนำซิลิกาเจลมารีฟลักซ์กับกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 6 นอร์มอล เป็นเวลา 4 ชั่วโมง แล้วล้างด้วยน้ำปราศจากไอออน จากนั้นเติมโซเดียมไฮดรอกไซด์ ความเข้มข้น 2 นอร์มอล แล้วคนอย่างต่อเนื่องเป็นเวลา 2

วัน เพื่อสกัดเป็นสารละลายอัลคาไลน์ซิลิเกต ต่อมาเติมกรดซัลฟิวริกลงไปในสารละลายอัลคาไลน์ซิลิเกต จนกระทั่งมีค่าความเป็นกรด-ด่างอยู่ในช่วง 7.5-8.5 เพื่อสกัดเอานาโนซิลิกา แล้วนำมาศึกษาลักษณะทางกายภาพ เคมี และโครงสร้างระดับจุลภาค จากผลการทดสอบพบว่า นาโนซิลิกาที่สกัดด้วยวิธีตกตะกอน มีขนาดอนุภาคเท่ากับ 50 นาโนเมตร และพื้นที่ผิวจำเพาะเท่ากับ 560 ตารางเมตรต่อกรัม

El-Didamony et al., (2012) ได้ศึกษาด้วยวิธีการเผา clinkerization โดยทดลองใช้วัสดุตั้งต้นบริสุทธิ์และขนาดอนุภาคที่แตกต่างกัน เช่น SiO_2 , $\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ และ $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ซึ่งใช้กระบวนการการสังเคราะห์ nano- β -C2S เช่นเดียวกับ nano- $\text{C}_3\text{A}_3\text{CS}$ สำหรับการสังเคราะห์ β -C₂S เตรียมจากนาโนซิลิกาและแคลเซียมไฮดรอกไซด์ มาเปรียบเทียบกับ แคลเซียมอะซิเตตและแคลเซียมคาร์บอเนตและผลึกของซิลิกาที่ให้ความร้อนที่แตกต่างกัน นอกจากนี้ $\text{C}_3\text{A}_3\text{CS}$ สามารถเตรียมได้จากวัสดุนาโน เช่นแคลเซียมไฮดรอกไซด์ และอะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ กับยิปซัมบริสุทธิ์ เปรียบเทียบกับ แคลเซียมอะซิเตตและแคลเซียมคาร์บอเนต และอะลูมิเนียมออกไซด์ซึ่งถูกเผา อัตราการก่อตัวของ β -C₂S และ $\text{C}_3\text{A}_3\text{CS}$ พบว่า ขั้นตอนการสังเคราะห์ได้แคลเซียมซิลิเกต ด้วยนาโนซิลิกาและแคลเซียมไฮดรอกไซด์ช่วยลดการสังเคราะห์อุณหภูมิ 1150 องศาเซลเซียส นอกจากนี้ยังมีการสังเคราะห์ $\text{C}_3\text{A}_3\text{CS}$ จากนาโนอะลูมิเนียม ไฮดรอกไซด์ และแคลเซียมไฮดรอกไซด์ และยิปซัมบริสุทธิ์เผาที่ 1290 องศาเซลเซียส ซึ่งเป็นองค์ประกอบที่สมบูรณ์แบบในการผลิตเฟสแคลเซียมซิลิโพลูมินิตีเมื่อเปรียบเทียบกับวัสดุแบบดั้งเดิม

สกลวรรณ ห่านจิตสุวรรณ (2555) ได้ศึกษาการสังเคราะห์ไดแคลเซียมซิลิเกตจากกากของเสียในอุตสาหกรรมคือ ถั่วลันเตา ถั่วเหลือง เอพิจิตียิปซัม ตะกอนจาไรโซท์ และถั่วเหลือง โดยแบบวิธีการศึกษาออกเป็นสองวิธี คือเผาแบบปกติ และไฮโดรเทอร์มอลก่อนที่จะนำไปเผา วิธีที่ 1 เผาแบบปกติโดยจะผสมอัตราส่วนสารตั้งต้นแคลเซียมออกไซด์ต่อซิลิกาเป็น 2 ต่อ 1 หลังจากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส หลังจากนั้นนำไปศึกษาเอกซเรย์ดิฟแฟรกชันผลที่ได้พบว่าไดแคลเซียมซิลิเกตที่สังเคราะห์ได้มีความถ่วงจำเพาะพื้นที่ผิวจำเพาะ และปริมาณแคลเซียมออกไซด์อิสระ มีค่าเท่ากับ 3.07 , 4700 ตารางเซนติเมตรต่อกรัม และ 0.17 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ในส่วนค่าความแข็งแรงต่อการกดอัดที่ 28 วัน เท่ากับ 28 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร ส่วนวิธีที่ 2 ไฮโดรเทอร์มอลที่ 130 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ ด้วยตัวทำละลายคือโซเดียมไฮดรอกไซด์ ก่อนนำไปเผา ผลจากการสังเคราะห์พบว่า เมื่อนำไปเผาที่อุณหภูมิ 750 องศาเซลเซียส เกิดเฟสของซีเมนต์ไดแคลเซียมซิลิเกต ซึ่งมีความถ่วงจำเพาะพื้นที่ผิวจำเพาะและปริมาณแคลเซียมออกไซด์อิสระ มีค่าเท่ากับ 2.53, 15400 ตารางเซนติเมตรต่อกรัม และ 6.9 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ ในส่วนของค่าความแข็งแรงต่อการกดอัดที่ 28 วัน เท่ากับ 93 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร ดังนั้น จากการศึกษาพบว่าวิธีการสังเคราะห์ด้วยการกระตุ้นแบบไฮโดรเทอร์มอล ก่อนนำไปเผา สามารถเพิ่มศักยภาพทั้งทางกายภาพและเคมีของเฟสซีเมนต์ไดแคลเซียมซิลิเกต

Pimraksa et al., (2009) ได้ศึกษาเรื่องการสังเคราะห์ไดแคลเซียมซิลิเกต โดยใช้ถั่วลันเตาจากโรงไฟฟ้า แม่เมาะเป็นวัตถุดิบตั้งต้น ซึ่งแบ่งวิธีการสังเคราะห์เป็น 2 วิธี คือ การสังเคราะห์แบบเผาปกติ และการสังเคราะห์โดยกระตุ้นด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลที่ 130 องศาเซลเซียส ความดัน 1 กิโลกรัมต่อตารางเซนติเมตร โดยใช้เครื่องอโต้เคลฟ ก่อนเข้าสู่กระบวนการแคลซิเนชัน พบว่าการสังเคราะห์

ไดแคลเซียมซิลิเกตโดยกระตุ้นด้วยวิธีไฮโดรเทอร์มอลก่อนเผาให้ผลลัพธ์ที่ดีกว่า โดยซีเมนต์ที่ได้มีค่าพื้นที่ผิวจำเพาะและสมบัติทางไฮดรอลิกดีกว่า ส่งผลให้ไดแคลเซียมซิลิเกตที่ได้มีความสามารถในการรับกำลังอัดได้มากกว่าการสังเคราะห์แบบเผาปกติ โดยกำลังอัดของไดแคลเซียมซิลิเกตที่กระตุ้นด้วยไฮโดรเทอร์มอล ก่อนแคลไซน์เนชั่น มีค่า 9.5 เมกะปาสกาล ที่ระยะบ่ม 28 วัน

Georgescu et al., (2000) ได้ศึกษาสภาวะที่เหมาะสมของการกระตุ้นด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอล จากเครื่องอโต้เคลฟ (Autoclave) ก่อนกระบวนการแคลไซน์เนชั่น ในการสังเคราะห์ไดแคลเซียมซิลิเกต ซึ่งใช้อัตราส่วนของแคลเซียมออกไซด์ต่อซิลิกาออกไซด์ เท่ากับ 2:1 แคลเซียมออกไซด์ที่ใช้ได้จากการเผาแคลเซียมคาร์บอเนตและซิลิกาที่อุณหภูมิ 1050 องศาเซลเซียส และสภาวะในการอโต้เคลฟที่ใช้ศึกษามีด้วยกัน 2 สภาวะ คือ ที่ 95 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ และที่ 195 องศาเซลเซียส ความดัน 16 บรรยากาศ เป็นเวลา 10 ชั่วโมง แล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 700-1000 องศาเซลเซียส คงที่เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากการทดสอบพบว่าที่ 195 องศาเซลเซียส ความดัน 16 บรรยากาศ เป็นเวลา 10 ชั่วโมง เมื่อเผาที่ 700 องศาเซลเซียส จะเกิดไดแคลเซียมซิลิเกตมากกว่าอโต้เคลฟที่ 95 องศาเซลเซียส ความดัน 1 บรรยากาศ เป็นเวลา 10 ชั่วโมง และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิการเผาก็จะเกิดไดแคลเซียมซิลิเกตที่มีความว่องไวมากยิ่งขึ้น

Jonatans et al., (2008) ได้ศึกษาผลของการเติมแมงกานีสออกไซด์ (MnO) ต่อการสังเคราะห์ไดแคลเซียมซิลิเกต พร้อมทั้งกระตุ้นด้วยคลื่นเสียง (Sonication) และใช้เถ้าแกลบเป็นแหล่งซิลิกา โดยในงานวิจัยนี้ใช้อัตราส่วนของแคลเซียมออกไซด์ต่อซิลิกาออกไซด์ เท่ากับ 2 ต่อ 1 อัตราส่วนน้ำต่อของแข็ง เท่ากับ 20 ต่อ 1 และกระตุ้นด้วยคลื่นเสียงเป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นนำไปเผาที่ 800 องศาเซลเซียส คงที่เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่า เมื่อเติมแมงกานีสออกไซด์มากกว่าร้อยละ 5 จะเกิดไดแคลเซียมซิลิเกตที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส แต่ถ้าเติมแมงกานีสออกไซด์เป็นร้อยละ 10 จะเกิดแอลฟาร์มแอลเบไลต์ ซึ่งมีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยามากกว่าเบต้าไลต์ ซึ่งสามารถสรุปได้ว่าการเติมแมงกานีสออกไซด์ช่วยในการเพิ่มศักยภาพในการสังเคราะห์เบสไลต์ให้เป็นเฟสที่มีความว่องไวต่อการเกิดปฏิกิริยา

Larbi et al., (2010) ได้ศึกษาการสังเคราะห์แอลฟาร์มแอลเบไลต์โดยใช้เถ้าลอย (ของเสียภาคอุตสาหกรรม) ด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอล และใช้สารละลายตัวกลางต่างกัน คือ น้ำปราศจากไอออน โพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ และโซเดียมไฮดรอกไซด์ จากนั้นทำการศึกษาอุณหภูมิในการไฮโดรเทอร์มอล คือ 20 50 และ 100 องศาเซลเซียส ที่ระยะเวลาแตกต่างกัน ต่อมานำไปศึกษาการเผาที่อุณหภูมิตั้งแต่ 600 ถึง 1,100 องศาเซลเซียส เพื่อสังเคราะห์แอลฟาร์มแอลเบไลต์ พบว่า การกระตุ้นด้วยเทคนิคไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้สารละลายโพแทสเซียมไฮดรอกไซด์ ที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เวลา 12 ชั่วโมง หรือ 100 องศาเซลเซียส เวลา 5 ชั่วโมง แล้วทำการสังเคราะห์ปูนเม็ดที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส สามารถเกิดเฟสแอลฟาร์มแอลเบไลต์ได้ และเมื่อเพิ่มอุณหภูมิที่ 1,000 องศาเซลเซียส ทำให้เกิดเฟสแอลฟาร์มแอลเบไลต์ได้อย่างสมบูรณ์

บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย

ในงานวิจัยนี้ทำการสังเคราะห์ปูนซีเมนต์เบสไลต์ที่มีความสามารถในการทำปฏิกิริยาสูงจากชีวมวลและแคลเซียมแหล่งต่างๆ ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและตัวเร่ง โดยแบ่งการดำเนินงานออกเป็น 3 ส่วน ได้แก่

- ส่วนที่ 1 การศึกษาลักษณะสมบัติ และค่าคงที่ทางจลนศาสตร์ของนาโนซิลิกาที่สกัดจากชีวมวล
- ส่วนที่ 2 การศึกษาคุณสมบัติระดับจุลภาคของปูนเม็ดเบสไลต์สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำโดยใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล
- ส่วนที่ 3 การศึกษาผลของแคลเซียมคลอไรด์ต่อการพัฒนากระบวนการไฮโดรชัน

ภาพรวมของรายละเอียดการดำเนินงานแต่ละส่วนมีรายละเอียด ดังนี้

3.1 วัตถุดิบและสารเคมีที่ใช้ในการทดลอง

- 1) แถ่กลบข้าวดำ ได้รับความอนุเคราะห์จากโรงสีข้าวธนกิจ จังหวัดนครปฐม
- 2) แถ่ขานอ้อย ได้รับความอนุเคราะห์จากโรงงานน้ำตาลบ้านโป่ง จังหวัดราชบุรี
- 3) แถ่ปาล์มน้ำมัน ได้รับความอนุเคราะห์จากบริษัทชุมพรอุตสาหกรรมน้ำมันปาล์ม จำกัด (มหาชน) จังหวัดชุมพร
- 4) กากแคลเซียมคาร์ไบด์ ได้รับความอนุเคราะห์จากโรงงานผลิตแก๊สอะซิทีลีน จังหวัดสมุทรปราการ
- 5) ไฮโดรคลอริก (HCl) AR grade 35.4%
- 6) แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) AR grade
- 7) เอทิลีนไกลคอล (Ethylene glycol) AR grade 99.5%
- 8) อินดิเคเตอร์เทอร์มอลบูลแอลกอฮอล์โซลูชัน 0.04%
- 9) โซเดียมซิลิเกต (Na_2SiO_3) AR grade
- 10) โซเดียมคาร์บอเนต (Na_2CO_3) anhydrous AR grade

3.2 เครื่องมือและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง

- 1) เครื่องชั่งไฟฟ้าอย่างละเอียด (Analytical balance) ของ AND รุ่น HR-200
- 2) เครื่องแก้วและอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลอง เช่น ปิเปต (Pipette) บิวเรต (Buret) ปีกเกอร์ (Beaker) กระจกตวง (Cylinder) กรวยกรอง (Funnel) ขวดปริมาตร (Volumetric flask) ขวดخمพู่ (Erlenmeyer flask) กระจกฉีดน้ำกลั่น (Wash bottle) เครื่องควบแน่นชนิดรีฟลักซ์ (Reflux condenser) กรวยบุชเนอร์ (Buchner funnel) กระดาษกรอง Whatman เบอร์ 42 ที่มีขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 90 มิลลิเมตร ฯลฯ
- 3) เครื่องกวนสาร (Hotplate stirrer) ของ Cole-Parmer รุ่น Stable Tem
- 4) เครื่องหมุนเหวี่ยงสารให้ตกตะกอน (Centrifuge)

- 5) เครื่องวิเคราะห์ค่าพีเอช (pH Meter)
- 6) ตู้อบแห้ง (Drying oven) ของ Heraeus Instruments
- 7) โกร่งบดสาร
- 8) ถ้วยคลุชเปิดทนความร้อนสูง
- 9) เต้าเผาไฟฟ้า ยี่ห้อ Lenton รุ่น AWF12/42
- 10) ปั๊มสุญญากาศ (Vacuum pump) ของ PRO-instrument
- 11) เครื่องย่อยไมโครเวฟของ ETHOS 1
- 12) เครื่องออโตเคลป
- 13) ตะแกรงร่อนขนาดเล็กเบอร์ 200
- 14) เครื่อง X-ray Diffractometer (XRD)
- 15) เครื่อง X-ray Fluorescence (XRF)
- 16) เทคนิค Brunauer-Emmett-Teller (BET)
- 17) เครื่อง Transmission electron microscope (TEM)
- 18) เครื่อง Scanning Electron Microscope (SEM)

3.3 การเตรียมวัตถุดิบและสังเคราะห์ปูนซีเมนต์เบสไลต์

3.3.1 การสกัดนาโนซิลิกาจากชีวมวล

การศึกษาและพัฒนาการนำของเสียจากภาคอุตสาหกรรมและภาคเกษตรกรรมมาใช้เพื่อลดปัญหาการขาดแคลนวัตถุดิบในการผลิตปูนซีเมนต์มีความสำคัญมากในยุคปัจจุบัน เนื่องจากเป็นวิธีในการบริหารจัดการสิ่งแวดล้อมแบบบูรณาการ และช่วยลดปัญหาการขาดแคลนวัตถุดิบจากธรรมชาติ โดยเถ้าแกลบ เถ้าขานอ้อย และเถ้าปาล์มน้ำมัน พบว่าเป็นวัสดุพลอยได้ที่มีปริมาณซิลิการ้อยละ 70-90 (บุญรักษ์, 2556) ซึ่งเหมาะแก่การนำมาใช้เป็นแหล่งในการสังเคราะห์ซิลิกาเพื่อทดแทนหินดินดานจากธรรมชาติที่ปัจจุบันมีปริมาณลดลง อย่างไรก็ตามในงานวิจัยนี้ได้มีเป้าหมายการสกัดนาโนซิลิกาจากเถ้าทั้ง 3 ชนิดข้างต้น เพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการทำปฏิกิริยา จากงานวิจัยก่อนหน้าพบว่า การสกัดซิลิกาจากเถ้าและการสังเคราะห์ซิลิกาให้มีอนุภาคนาโนด้วยกระบวนการทางเคมีสามารถสังเคราะห์ได้หลายกระบวนการ เช่น กระบวนการโซลเจล (Rafiee et al., 2012; Hariharan et al., 2013; Adam et al., 2011; พัชรินทร์, 2553) กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล (Carmona et al., 2013) กระบวนการไพโรไลซิส (Gu et al., 2013) และกระบวนการตกตะกอน (Jal et al., 2004; Noushad et al., 2012) โดยพบว่ากระบวนการตกตะกอนเป็นวิธีที่ง่ายและไม่ซับซ้อน ดังนั้นในการวิจัยนี้จึงเลือกเทคนิคการสกัดนาโนซิลิกาโดยวิธีการตกตะกอนมาใช้ในการทดลอง โดยรายละเอียดในการทดลองมีดังนี้

- 1) นำเถ้ามาเผาที่อุณหภูมิ 650 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
- 2) นำเถ้าที่ได้จากการเผามาต้มพร้อมทั้งกวนผสมด้วยเครื่อง hotplate stirrer กับสารละลาย 1.5 M NaOH ในอัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว เป็น 1 : 6 (อัตราส่วนโดยน้ำหนัก) ที่อุณหภูมิ 100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง
- 3) แยกเอาสารละลายของเหลวออกมา โดยใช้เครื่องหมุนเหวี่ยงสารให้ตกตะกอน (Centrifuge) จากนั้นเติม 1.0 M HCl จนกระทั่ง pH ประมาณ 7

- 4) บ่มสารที่อุณหภูมิ 50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 12 ชั่วโมง
- 5) ล้างตัวอย่างด้วยน้ำปราศจากไอออนเพื่อกำจัดคลอไรด์ จากนั้นนำไปอบที่อุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชั่วโมง
- 6) นำนาโนซิลิกาที่ได้มาบดด้วยโม่บดสาร แล้วจึงร่อนผ่านตะแกรง
- 7) ทำการวิเคราะห์ตัวอย่างในประเด็นดังนี้
 - ตรวจสอบความเป็นออสซิลานของซิลิกาโดยใช้เทคนิค X-Ray Diffractometry; XRD
 - วิเคราะห์องค์ประกอบด้วยเทคนิค X-ray Fluorescence, XRF
 - ศึกษาพื้นที่ผิวด้วยเทคนิค Brunauer-Emmett-Teller, BET
 - ศึกษาขนาดอนุภาคด้วยเทคนิค Transmission Electron Microscopy, TEM

3.3.2 การกระตุ้นอนุภาคด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล

โดยทั่วไปอุตสาหกรรมการผลิตปูนซีเมนต์ใช้อุณหภูมิในการเผาปูนเม็ดประมาณ 1,450 องศาเซลเซียส (ปิตี, 2556) ส่งผลให้มีความต้องการใช้พลังงานความร้อนที่สูงมาก ในงานวิจัยนี้จึงมุ่งเน้นที่จะทำการศึกษการผลิตปูนซีเมนต์ที่ใช้พลังงานความร้อนที่ต่ำกว่าวิธีปัจจุบัน โดยการสังเคราะห์เฟสเบลต์ (C_2S) ซึ่งสามารถเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิต่ำ และปรับปรุงความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันของเบลต์(C_2S) ที่สังเคราะห์ขึ้น โดยเปลี่ยนมาใช้วัสดุที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโนเมตร นั่นคือ การนำนาโนซิลิกาที่สกัดจากแกลบมาใช้เป็นวัตถุดิบ ประกอบกับการนำเอากระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ได้แก่ เทคนิคไมโครเวฟ และออโตเคลป มาช่วยในการกระตุ้น โดยเทคนิคไมโครเวฟในจะช่วยให้เกิดการสั่นของอนุภาคช่วยเพิ่มศักยภาพในการเกิดปฏิกิริยา ในส่วนของเทคนิคออโตเคลปจะช่วยเพิ่มความดันให้กับปฏิกิริยาส่งผลให้ปฏิกิริยาเคมีเกิดได้เร็วขึ้น และเมื่อทำการสังเคราะห์ตัวอย่างจึงเพิ่มโอกาสให้เฟสเบลต์เกิดขึ้นอุณหภูมิต่ำกว่าปกติ โดยการทดลองมีขั้นตอนดังนี้

- 1) เตรียมนาโนซิลิกาที่สกัดจากแกลบดำ แกลบชานอ้อย และแกลบปาล์มน้ำมัน ผสมกับแหล่งแคลเซียมที่แตกต่างกัน ได้แก่ แคลเซียมคาร์บอเนต แคลเซียมไนเตรท และกากแคลเซียมคาร์ไบด์ แสดงดังตารางที่ 3.1

ตารางที่ 3.1 แสดงสัญลักษณ์ของตัวอย่างที่เตรียมจากวัตถุดิบแตกต่าง

Symbol	Mix compositions
B1	NS1+CA
B2	NS1+CN
B3	NS1+CC
B4	NS2+CA
B5	NS2+CN
B6	NS2+CC
B7	NS3+CA
B8	NS3+CN
B9	NS3+CC

- 2) แต่ละตัวอย่างถูกเตรียมในอัตราส่วนระหว่างแคลเซียมออกไซด์ต่อซิลิกอนไดออกไซด์ เท่ากับ 2:1 (อัตราส่วนโดยโมล) ผสมกับน้ำปราศจากไอออนในอัตราส่วนของแข็งต่อของเหลว เป็น 1 : 1 (อัตราส่วนโดยปริมาตร) แก้วให้สารละลายผสมเนื้อเดียวกันอย่างเบามือ เป็นจำนวน 7 ชุด
- 3) ในส่วนของเทคนิคไมโครเวฟ นำส่วนผสมเข้าเตาย่อยไมโครเวฟที่ระยะเวลา และจำนวนวัฏจักรที่แตกต่างกัน เพื่อศึกษาผลของระยะเวลาและกำลังวัตต์ในการกระตุ้นปฏิกิริยา
- 4) ในส่วนของเทคนิคอโตเคลป ใช้อุณหภูมิ 200 ± 3 องศาเซลเซียส เป็นระยะเวลา 5 ชั่วโมง
- 5) นำตัวอย่างที่ได้จากขั้นตอนที่ 4) และ 5) เข้าเตาเผาเพื่อสังเคราะห์เฟสเบสไคต์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน

3.3.3 สังเคราะห์ปูนซีเมนต์เบสไคต์

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นในการศึกษาผลของการกระตุ้นโดยใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลในการสังเคราะห์ปูนซีเมนต์เบสไคต์ (C_2S) ที่อุณหภูมิต่ำโดยปรับปรุงความว่องไวในการเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันของปูนซีเมนต์เบสไคต์ที่สังเคราะห์ขึ้นโดยวัสดุที่มีขนาดอนุภาคระดับนาโน โดยทำการเปรียบเทียบอุณหภูมิในการสังเคราะห์และคุณสมบัติของปูนซีเมนต์เบสไคต์ที่สังเคราะห์กับเทคนิคการเผาโดยไม่ได้รับการกระตุ้น เพื่อให้ได้ประสิทธิภาพสูงสุด และลดการใช้พลังงานในการสังเคราะห์ โดยรายละเอียดในการสังเคราะห์มีดังนี้

- 1) นำส่วนผสมเข้าเตาเผาเม็ดปูนที่อุณหภูมิในช่วง 800 – 1,100 องศาเซลเซียส โดยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้อง ไปเป็นอุณหภูมิต่างๆ 10 องศาเซลเซียสต่อ 1 นาที เมื่อถึงอุณหภูมิเป้าหมาย ให้คงตัวที่อุณหภูมิดังกล่าวเป็นเวลา 60 นาที
- 2) หลังจากการเผาให้ได้ปูนเม็ดตามที่ต้องการแล้ว นำปูนเม็ดออกจากเตาเผาเพื่อให้เกิดการเย็นตัวอย่างรวดเร็ว
- 3) นำตัวอย่างที่ได้บดด้วยเครื่อง ball mill และควบคุมพื้นผิว
- 4) ทำการศึกษาปูนเม็ดที่สังเคราะห์ในประเด็นดังนี้
 - ปริมาณแคลเซียมออกไซด์อิสระที่เหลืออยู่ (Free lime)
 - วิเคราะห์องค์ประกอบและปริมาณเฟสของไดแคลเซียมซิลิเกตที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค X-Ray Diffractometry; XRD และโปรแกรม TOPAS
 - วิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวและเฟสของปูนซีเมนต์เบสไคต์ที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscopy (SEM) ร่วมกับเทคนิค EDS

3.4 การปรับปรุงปฏิกิริยาไฮเดรชันของไดแคลเซียมซิลิเกตโดยใช้สารเร่งปฏิกิริยา

ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาสารเร่งปฏิกิริยา ได้แก่ แคลเซียมคลอไรด์ ($CaCl_2$: CL) มาใช้ในการปรับปรุงปฏิกิริยาไฮเดรชันของปูนซีเมนต์เบสไคต์ โดยศึกษาผลของสารเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อปฏิกิริยาไฮเดรชันและศึกษาสมบัติเชิงกลของปูนซีเมนต์เบสไคต์

3.4.1 การเตรียมตัวอย่างเพื่อศึกษาผลของสารเร่งปฏิกิริยาที่มีผลต่อปฏิกิริยาไฮเดรชัน

- 1) นำปูนไดแคลเซียมซิลิเกตที่ได้จากข้อ 3.3.1 มาผสมกับ $CaCl_2$: CL ในอัตราส่วนร้อยละ 1, 2 และ 3 โดยน้ำหนัก โดยผสมกับน้ำให้เข้ากันทำเป็นซีเมนต์เพสต์

- 2) เทตัวอย่างในแบบหล่อทรงกระบอกขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 3 เซนติเมตร สูง 2.5 เซนติเมตร
- 3) ทำการบ่มที่อุณหภูมิห้อง (25–30 องศาเซลเซียส) จนครบอายุ 1, 7, 14 และ 28 วัน
- 4) นำซีเมนต์เพสต์ที่สังเคราะห์ไปวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของตัวอย่างและองค์ประกอบของธาตุที่มีอยู่ในตัวอย่างด้วยเทคนิค (Scanning Electron Microscope; SEM) ร่วมกับเทคนิค Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDS) วิเคราะห์โครงสร้างผลึกของตัวอย่างด้วยเทคนิค X-ray Diffraction (XRD)

3.4.2 การเตรียมตัวอย่างเพื่อศึกษาสมบัติเชิงกลของปูนซีเมนต์เบสไลต์

- 1) การเตรียมมอร์ต้าจะเตรียมจากปูนซีเมนต์เบสไลต์ที่ได้จากการสังเคราะห์ในหัวข้อ 3.3.3
- 2) อัตราส่วนในการผสม ทรายต่อน้ำต่อปูนซีเมนต์เบสไลต์ เท่ากับ 1:2.75:0.475
- 3) เริ่มแรกวัตถุดิบแห้ง (ปูนเม็ด และทราย) จะถูกนำไปผสมใน Horbart Mixer เป็นเวลา 1 นาที
- 4) หลังจากนั้นนำตามอัตราส่วนข้อที่ 1 จะถูกเทลงไป และผสมอีกครั้ง เป็นเวลา 1 นาที 30 วินาที
- 5) เทสารละลายชั้น (slurry) ลงในแบบหล่อขนาด 5×5×5 ซม.³ และพันด้วยพลาสติก เพื่อกันน้ำระเหย
- 6) หลังจากผ่านไป 1 วัน ถอดตัวอย่างออกจากแบบหล่อ แล้วนำไปบ่มต่อที่มีความชื้นมากกว่าร้อยละ 90
- 7) ตัวอย่างจะถูกนำไปทดสอบกำลังอัดที่อายุการบ่ม 1, 7, 14 และ 28 วัน

3.5 วิธีการและเทคนิคในการทดสอบคุณสมบัติของปูนซีเมนต์เบสไลต์

3.5.1 การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค X-ray Fluorescence (XRF)

การศึกษาร่องรอยองค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิคเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์ (XRF) สามารถวิเคราะห์ได้ทั้งเชิงปริมาณและเชิงคุณภาพ เป็นเครื่องมือสำหรับวิเคราะห์ธาตุ โดยใช้หลักการเอกซเรย์ฟลูออเรสเซนซ์สเปกโทรเมทรี (X-Ray Fluorescence Spectrometry) สำหรับวิเคราะห์หาชนิดและปริมาณของธาตุในสารตัวอย่าง โดยการวัดอัตราการเรืองรังสีเอกซ์ที่เป็นลักษณะเฉพาะของธาตุ ซึ่งปล่อยออกมาจากอะตอมที่สภาวะถูกกระตุ้น ลักษณะการทำงานเป็นแบบ Sequential Type Spectrometry โดยใช้ผลึก (Analyzer Crystal) กระจายความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์ ซึ่งตัวอย่างที่ทำการวิเคราะห์ในงานวิจัยนี้ ได้แก่ ตัวอย่างวัตถุดิบทั้งหมดที่ใช้ในงานวิจัย (เถ้าแกลบดำ, เถ้าขานอ้อย และเถ้าปาล์มน้ำมัน) เพื่อศึกษาร่องรอยองค์ประกอบทางเคมีของวัตถุดิบทั้ง 3 ชนิด โดยทำการส่งวิเคราะห์ที่สาขาวิชาเทคโนโลยีวัสดุ คณะพลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ซึ่งเครื่องที่ใช้ชื่อ Bruker AXS รุ่น S4 Pioneer

3.5.2 การวิเคราะห์โครงสร้างทางจุลภาคด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscopy (SEM) ร่วมกับเทคนิค Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDS)

การศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคและลักษณะพื้นผิวของตัวอย่าง ด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM) โดยการใช้อิเล็กตรอนเป็นสื่อกลางในการทำให้เกิดภาพ ด้วยการบังคับลำอิเล็กตรอนด้วยระบบเลนส์แม่เหล็กให้กวาดลงบนพื้นผิวตัวอย่าง อิเล็กตรอนจะตกกระทบกับพื้นผิวตัวอย่างแล้วสะท้อนกลับเป็นสัญญาณอิเล็กตรอนเข้าสู่ตัววัด และแปลงเป็นสัญญาณภาพที่ฉายบนฉากรับ และสามารถศึกษาร่องรอยองค์ประกอบของธาตุที่มีอยู่ในตัวอย่างโดยใช้เทคนิค Energy Dispersive X-ray Spectrometer

(EDS) ศึกษาองค์ประกอบทางเคมีในเชิงคุณภาพและปริมาณ ซึ่งตัวอย่างที่จะวิเคราะห์ต้องทำการบดลดขนาดให้สามารถร่อนผ่านตะแกรงเบอร์ 200 จากนั้นนำตัวอย่างเคลือบด้วยทองและนำไปวิเคราะห์โดยเทคนิค SEM – EDS ซึ่งกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (SEM) ที่ใช้ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM – 6610 LV และชุดวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี (EDS) ยี่ห้อ Oxford รุ่น INCA 350 ของภาควิชาวิศวกรรมเครื่องมือและวัสดุ คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

3.5.3 การตรวจสอบขนาดอนุภาคด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน Transmission Electron Microscopy, (TEM)

กล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องผ่าน (TEM) เป็นกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนที่ใช้ศึกษาตัวอย่าง ซึ่งอาศัยลำแสงอิเล็กตรอนวิ่งไปชนกับตัวอย่าง โดยอาศัยการป้อนพลังงานไฟฟ้าไปยังขดลวดขั้วแคโทด เมื่อพลังงานมากพอจึงปลดปล่อยอิเล็กตรอนออกมา จากนั้นจะวิ่งเข้าไปหาอนุภาคที่มีขั้วประจุต่างกันเช่นในอากาศ ทำให้อิเล็กตรอนไม่สามารถวิ่งเข้าไปชนตัวอย่างได้ ดังนั้นภายในกล้องจุลทรรศน์จึงเป็นระบบสุญญากาศ และมีตัวเพิ่มความเข้มแสงนั้นคือ Condenser ซึ่งเป็นขดลวดพันรอบแท่งเหล็ก เพื่อเหนี่ยวนำให้ทิศทางของลำอิเล็กตรอนอยู่ในทิศทางเดียวกัน ซึ่งจะให้เกิดความเข้มของอิเล็กตรอนเพิ่มขึ้น ทำให้ได้ภาพ 2 มิติ โดยงานวิจัยนี้ได้นำนาโนซิลิกาที่สังเคราะห์จากเถ้าแกลบ ทำการบดลดขนาดให้สามารถร่อนผ่านตะแกรงเบอร์ 200 เก็บในโถดูดความชื้น (Desiccator) แล้วนำไปวิเคราะห์โดยกล้อง TEM รุ่น JEM2100 ของศูนย์เครื่องมือวิจัยวิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

3.5.4 การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างความเป็นผลึกของสารด้วยเทคนิค X-ray Diffraction (XRD) ร่วมกับโปรแกรม TOPAS

การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างความเป็นผลึกของสารด้วยเทคนิคเอกซเรย์ดิฟแฟรกชัน (XRD) เป็นเทคนิคอาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอ็กซ์ โดยใช้เทคนิค XRD เพื่อศึกษาเฟสของตัวอย่าง ซึ่งการเตรียมตัวอย่างในการวิเคราะห์ต้องนำตัวอย่างบดลดขนาดผ่านตะแกรงเบอร์ 200 แล้วนำไปแช่ในสารละลายอะซีโตน เพื่อทำการไล่ไขมันตัวอย่าง จากนั้นนำไปอบให้แห้งที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 24 ชั่วโมง และนำตัวอย่างไปเก็บในโถดูดความชื้น ก่อนนำไปส่งวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD ที่สาขาวิชาเทคโนโลยีวัสดุ คณะพลังงานสิ่งแวดล้อมและวัสดุ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี ซึ่งเครื่องมือที่ใช้ยี่ห้อ Bruker AXS รุ่น D8 Discover หลอดรังสี CuK α ซึ่งมีเงื่อนไขในการวิเคราะห์ ดังนี้

ตารางที่ 3.2 เงื่อนไขที่ใช้ในการวิเคราะห์ XRD

พารามิเตอร์	เงื่อนไขที่ใช้
มุม 2 θ	10 – 80 องศา
สเตปไซส์	0.02 องศา
สเตปไทม์	1 วินาที
ค่าความต่างศักย์	30 กิโลวัตต์
กระแสไฟฟ้า	30 มิลลิแอมแปร์
อุณหภูมิ	25 องศาเซลเซียส

หลังจากทดสอบลักษณะโครงสร้างความเป็นผลึกด้วยเทคนิค XRD ให้ข้อมูลที่ได้ไปวิเคราะห์ผ่านโปรแกรม TOPAS เพื่อศึกษาปริมาณของเฟสที่เกิดขึ้นในตัวอย่าง

3.5.5 การวิเคราะห์พื้นผิวด้วยเทคนิค Brunauer – Emmett – Teller (BET)

เทคนิค Brunauer-Emmett-Teller (BET) เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์หาค่าพื้นที่ผิว (Surface area) ของสารที่ต้องการวิเคราะห์ ซึ่งอาศัยเทคนิคการแทนที่พื้นที่ผิวหรือรูพรุนด้วยแก๊สไนโตรเจน โดยนำนาโนซิลิกาที่สังเคราะห์จากเถ้าแกลบ มาทำการบดลดขนาดให้สามารถร่อนผ่านตะแกรงเบอร์ 200 ได้ เก็บในโถดูดความชื้น (Desiccator) แล้วนำไปวิเคราะห์โดยเทคนิค BET ในห้องปฏิบัติการ ทำการวิเคราะห์ด้วยเครื่องไนโตรเจนแอบซอร์พชัน (N₂ Absorption; Autosorp) ของมหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าพระนครเหนือ ซึ่งทำการวิเคราะห์โดยชั่งน้ำหนักนาโนซิลิกาภายหลังการสังเคราะห์ด้วยเถ้าแต่ละชนิดที่น้ำหนัก 0.0639 กรัม ทำการ Out Gas โดยนำ Sample Cell ไปตั้งที่ Sample Preparation Station เพื่อไล่ความชื้นและสารระเหยต่างๆ ที่อยู่ในตัวอย่าง โดยทำการ Out Gas ที่อุณหภูมิ 300 องศาเซลเซียส ในสภาวะสุญญากาศเป็นเวลา 23.2 ชั่วโมงแล้วนำ Sample Cell ไปติดตั้งที่ Analysis Station เพื่อวิเคราะห์หาพื้นที่ทั้งหมดของตัวอย่างด้วยวิธีการดูดซับก๊าซไนโตรเจน กำหนดให้ค่าความดัน P/P₀ มีค่า 2 ด้วยก๊าซไนโตรเจน ที่อุณหภูมิในการดูดซับเท่ากับ 77.35 เคลวิน หรือ -196.7 องศาเซลเซียส เครื่องจะทำการวัดค่าการดูดซับก๊าซไนโตรเจนของตัวอย่างที่ความดันที่แตกต่างกัน

3.5.6 การวิเคราะห์ปริมาณแคลเซียมออกไซด์ที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา (Free lime)

การวิเคราะห์ปริมาณร้อยละของแคลเซียมออกไซด์ที่เหลือ เป็นการหาสัดส่วนของแคลเซียมออกไซด์ที่เหลืออยู่ จากการทำปฏิกิริยาในการเกิดเป็นเฟสต่างๆ โดยรายละเอียดในการทดสอบตามวิธี Franke method ตามมาตรฐาน ASTM C114-07 ซึ่งในมาตรฐานกำหนดร้อยละของแคลเซียมออกไซด์อิสระที่ให้มีอยู่ได้ประมาณในช่วงร้อยละ 1 – 2.5 โดยนำตัวอย่างที่ผ่านการเผามา 0.5 กรัม ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ จากนั้นเติม Ethylene glycol 25 มิลลิลิตร แล้วนำไปกวนในเครื่องกวนสาร (Hotplate stirrer) อุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส นาน 30 นาที นำสารละลายที่ได้ไปกรองผ่านกระดาษกรองเบอร์ 42 และนำสารละลายไปไทเทรตด้วยสารละลาย 0.1 M HCl โดยใช้มอลบูลแอลกอฮอล์โซลูชัน 0.04% ประมาณ 5 หยดเป็นอินดิเคเตอร์ จนสารละลายเปลี่ยนจากสีฟ้าเป็นสีเขียว จากนั้นนำไปคำนวณหาร้อยละของแคลเซียมออกไซด์อิสระ ดังสมการที่ 3.1

$$\text{ร้อยละของแคลเซียมออกไซด์} = \text{มิลลิลิตรที่ใช้ในการไตเตรตของกรดไฮโดรคลอริก} \times 0.56 \quad (3.1)$$

3.5.7 การวิเคราะห์ค่าคงที่ทางจลนศาสตร์ของนาโนซิลิกาที่สกัดจากเถาแต่ละชนิด

การวิเคราะห์ด้วยความร้อนเป็นเทคนิคที่ใช้สำหรับวัดค่าการสูญเสียน้ำหนักเมื่อมีการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิ ซึ่งสามารถเทคนิคนี้สามารถประยุกต์ใช้ได้กับพฤติกรรมด้านความร้อนต่างๆ ของวัสดุ เช่น การเกิดผลึก การสลายตัว และปฏิกิริยาออกซิเดชัน/รีดักชัน ในงานวิจัยนี้ นาโนซิลิกาที่สกัดมาจากเถาชนิดต่างๆ จะนำมาทดสอบหาพฤติกรรมด้านความร้อนเช่นเดียวกัน ด้วยเครื่อง Thermogravimetric Analysis (TGA) หลังจากนั้นมาวิเคราะห์ทางจลนศาสตร์ (Kinetic) ด้วยค่า Activation Energy (E_a) จากสมการของ Flynn-Wall-Ozawa method ในการทดลองแต่ละครั้งใช้ตัวอย่าง น้ำหนักประมาณ 6 มก. ใส่ในถาดแพลตตินัม โดยในการเผาใช้อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิด้วยกัน 3 อัตรา ได้แก่ 10 15 และ 20 องศาเซลเซียสต่อนาที ภายใต้สภาวะแก๊สไนโตรเจนและออกซิเจน และในแต่ละอัตราจะทำการเผาตั้งแต่อุณหภูมิห้องจนถึง 900 องศาเซลเซียส เมื่อดำเนินการเผาเรียบร้อยแล้ว จะปล่อยให้เย็นจนอุณหภูมิลดต่ำลงถึง 50 องศาเซลเซียส แล้วจึงนำออก และดำเนินการทดลองตัวอย่างต่อไป

สมการสำหรับคำนวณหา E_a แสดงดังต่อไปนี้

$$\text{Log } \beta = -0.4567 \left(\frac{E_a}{RT} \right) + \left(\text{Log } \left(\frac{AE_a}{R} \right) - \text{Log } F(\alpha) - 2.315 \right) \quad (1)$$

จากสมการที่ 1 ถ้าพฤติกรรมการเปลี่ยนแปลงเนื่องจากความร้อนไม่ขึ้นกับอัตราความร้อน ส่งผลให้ $F(\alpha)$ มีค่าคงที่สำหรับค่าคงที่ α ดังนั้นค่า E_a สามารถคำนวณได้จากความลาดชันของเส้นตรงที่พล็อตระหว่าง $\text{log } \beta$ กับ $1/T$

3.5.8 การวิเคราะห์ความร้อนที่ปลดปล่อยจากปฏิกิริยาไฮเดรชันด้วยเทคนิค Isothermal calorimetry

การหาปริมาณความร้อนจากปฏิกิริยาไฮเดรชันเป็นขั้นตอนทั่วไปและสำคัญที่ต้องทราบในการสังเคราะห์ปูนซีเมนต์ ซึ่งสามารถหาได้โดยด้วยวิธี Heat of Solution ตามมาตรฐาน ASTM C186 แต่อย่างไรก็ตามในปัจจุบันสามารถใช้เครื่อง Isothermal Calorimetry ตามมาตรฐาน ASTM C1702 ในการหาปริมาณความร้อนจากปฏิกิริยาไฮเดรชันได้เช่นเดียวกัน โดยเครื่อง Isothermal Calorimetry สามารถหาค่าได้แม่นยำและถูกต้องกว่าวิธีเดิม ในการทดสอบตัวอย่างจะผสมเข้ากับน้ำ หลังจากนั้นจะติดตามความร้อนที่เปลี่ยนแปลงไปตามระยะเวลา เพื่อดูปฏิกิริยาไฮเดรชันของแต่ละตัวอย่าง

บทที่ 4 ผลการทดลองและวิจารณ์ผลการทดลอง

4.1 ส่วนที่ 1: การศึกษาลักษณะสมบัติ และค่าคงที่ทางจลน์ศาสตร์ของนาโนซิลิกาที่สกัดจากชีวมวล

4.1.1. ศึกษาสมบัติทางกายภาพและเคมีของเถ้าชีวมวลและนาโนซิลิกาที่สกัดจากเถ้าชีวมวล

ในงานวิจัยนี้ได้ศึกษาเถ้าชีวมวล 3 ประเภท ได้แก่ เถ้าชานอ้อย เถ้ากลบดำ และเถ้าปาล์มน้ำมัน โดยแหล่งที่มาของเถ้าแต่ละประเภทแสดงรายละเอียดดังตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 แหล่งที่มาของเถ้าชานอ้อย เถ้ากลบดำ และเถ้าปาล์มน้ำมัน ที่ใช้ในงานวิจัยนี้

Raw Materials	Source	Processed
เถ้าชานอ้อย (Bagasse Ash, BA)	โรงงานน้ำตาลบ้านโป่ง ตำบลท่าผา อำเภอ บ้านโป่ง จังหวัดราชบุรี	ผ่านกระบวนการเผาไหม้อุณหภูมิ ประมาณ 750-800 องศาเซลเซียส
เถ้ากลบดำ (Black Rice Husk Ash, BRHA)	โรงสีข้าวธัญญกิจ จังหวัดนครปฐม	ผ่านกระบวนการเผาไหม้อุณหภูมิ ประมาณ 600-800 องศาเซลเซียส
เถ้าปาล์มน้ำมัน (Palm Oil Fuel Ash, POFA)	บริษัท ชุมพรอุตสาหกรรมน้ำมันปาล์ม จำกัด (มหาชน) ตำบลสลุย อำเภอกาบัง จังหวัด ชุมพร	กระบวนการเผาใช้อุณหภูมิประมาณ 800-900 องศาเซลเซียส

จากนั้นนำเถ้าทั้ง 3 ประเภทไปศึกษาคุณสมบัติทางกายภาพและทางเคมีด้วยเทคนิคต่างๆ ได้แก่ X-ray Fluorescence (XRF) X-ray diffraction (XRD) Particle Size Distribution (PSD) Scanning electron microscopy (SEM) Brunauer-Emmett-Teller (BET) และ Thermogravimetric Analysis (TGA) โดยผลการศึกษาแต่ละเทคนิคมีรายละเอียดดังนี้

● การวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าชีวมวลและซิลิกาที่สกัดจากเถ้าชีวมวลแต่ละประเภท

งานวิจัยนี้ ก่อนทำการสกัดนาโนซิลิกาจากเถ้าชีวมวลแต่ละประเภท ทางผู้วิจัยได้ทำการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าแต่ละประเภทโดยใช้เทคนิค XRF รุ่น WDXRF PW2400 หลังจากนั้นได้ทำการสกัดซิลิกาในระดับนาโนเมตร โดยขั้นตอนในการสกัดในงานวิจัยนี้ได้เลือกใช้วิธีการตกตะกอน (precipitation method) เนื่องจากเป็นวิธีที่ง่ายและไม่ซับซ้อน ซึ่งผลจากการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าทั้ง 3 ประเภทก่อนสกัดและหลังสกัดแสดงดังตารางที่ 4.2 จากผลการทดลองพบว่าก่อนทำการสกัดเถ้าชานอ้อย เถ้ากลบดำ และเถ้าปาล์มน้ำมันมีซิลิกาเป็นองค์ประกอบร้อยละ 68.60, 93.70 และ 29.13 ตามลำดับ และเมื่อทำการสกัดซิลิกาด้วยเทคนิคการตกตะกอนพบว่าซิลิกาที่สกัดได้จากเถ้าแต่ละประเภทมีความบริสุทธิ์ขึ้น โดยเถ้าชานอ้อย เถ้ากลบดำ และเถ้าปาล์มน้ำมัน มีซิลิกาเป็นองค์ประกอบร้อยละ 94.23, 94.46 และ 89.44 ตามลำดับ อย่างไรก็ตามทางผู้วิจัยจำเป็นต้องทำการศึกษาในส่วนของคุณสมบัติโครงสร้างผลึกเพื่อพิจารณาถึง

แนวโน้มของความว่องไวในการทำปฏิกิริยาของซิลิกาที่สกัดได้จากเถ้าแต่ละประเภทเพื่อนำไปพิจารณาประกอบการใช้งานต่อไป

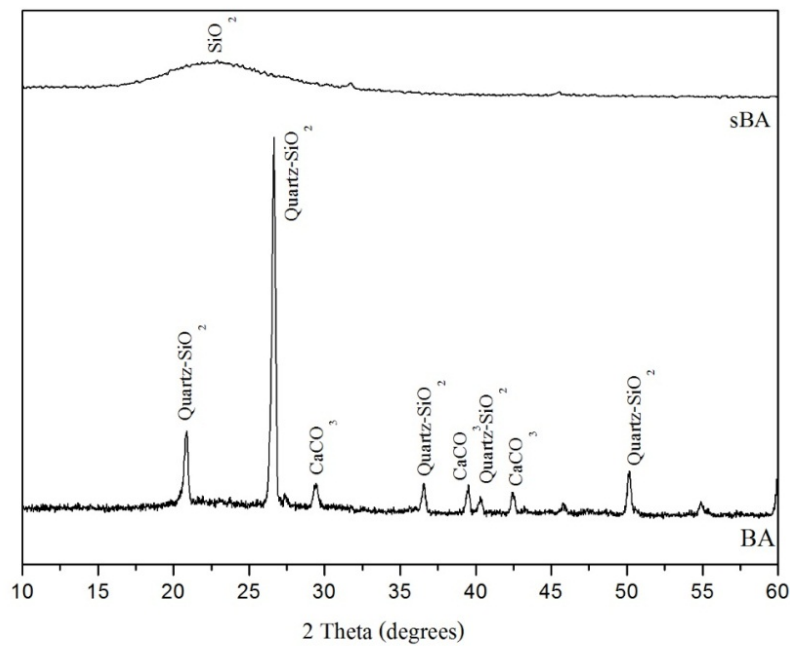
ตารางที่ 4.2 องค์ประกอบทางเคมีของเถ้าขานอ้อย เถ้าแกลบดำ และเถ้าปาล์มน้ำมันก่อนสกัด และหลังสกัดนาโนซิลิกา

องค์ประกอบ	ร้อยละโดยน้ำหนัก					
	เถ้าขานอ้อย		เถ้าแกลบดำ		เถ้าปาล์มน้ำมัน	
	วัตถุดิบตั้งต้น	ซิลิกา	วัตถุดิบตั้งต้น	ซิลิกา	วัตถุดิบตั้งต้น	ซิลิกา
SiO ₂	68.60	94.23	93.70	94.46	29.13	89.44
Na ₂ O	1.07	3.01	0.03	4.43	0.38	2.24
K ₂ O	3.92	0.43	2.55	0.90	25.41	4.21
Al ₂ O ₃	3.97	2.11	0.40	0.15	1.00	3.86
CaO	7.85	0.10	0.92	0.04	11.90	0.02
Fe ₂ O ₃	3.16	0.10	0.28	0.02	1.38	0.03
Cl	0.95	-	-	-	7.57	-
P ₂ O ₅	1.71	-	-	-	5.76	-
MgO	1.69	-	-	-	4.02	-
TiO ₂	0.27	-	0.02	-	0.07	-
MnO	0.14	-	-	-	0.77	-
SO ₃	1.44	-	0.40	-	9.52	-
LOI*	5.22	-	4.40	-	3.10	-

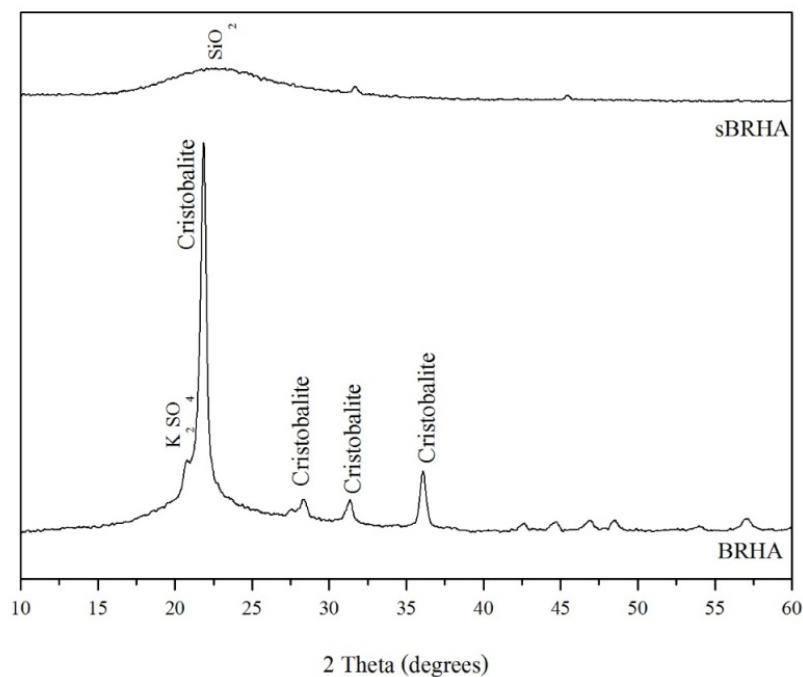
* LOI คือ ค่าการสูญเสียน้ำหนักเนื่องจากการเผาหรือ Loss On Ignition

● การวิเคราะห์โครงสร้างผลึกของเถ้าขานอ้อย เถ้าแกลบดำ และเถ้าปาล์มน้ำมันก่อนสกัด และหลังสกัดนาโนซิลิกา

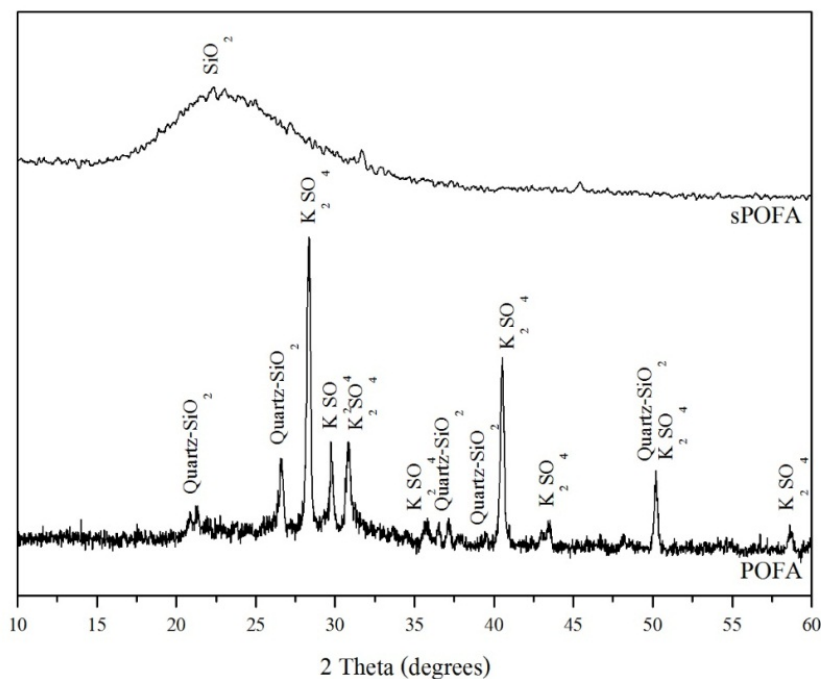
ในงานวิจัยนี้ได้ทำการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างผลึกของเถ้าขานอ้อย เถ้าแกลบดำ และเถ้าปาล์มน้ำมันก่อนสกัด และหลังสกัดนาโนซิลิกาจากเถ้าแต่ละประเภท โดยใช้เทคนิค XRD ยี่ห้อ Bruker AXS รุ่น D8 Discover, CuK α ความยาวคลื่น 1.5406 Å ที่ค่ามุม 2 theta เริ่มตั้งแต่ 10-80 องศา โดยอาศัยหลักการเลี้ยวเบนและการกระเจิงของรังสีเอกซ์ ซึ่งไม่ทำลายการจัดเรียงตัวของอะตอมในโมเลกุลของสารประกอบ โดยผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างผลึกแสดงดังรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 แสดงการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของเถ้าขาน้อย (BA) และนาโนซิลิกาที่ผ่านการสกัดด้วยวิธีการตกตะกอน (sBA)



รูปที่ 4.2 ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของเถ้าแกลบดำ (BRHA) และนาโนซิลิกาที่ผ่านการสกัดด้วยวิธีการตกตะกอน (sBRHA)



รูปที่ 4.3 ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของเถ้าปาล์มน้ำมัน (POFA) และนาโนซิลิกาที่ผ่านการสกัดด้วยวิธีการตกตะกอน (sPOFA)

จากผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างด้วยเทคนิค XRD พบว่าเถ้าทั้ง 3 ประเภทก่อนทำการสกัดด้วยวิธีการตกตะกอนประกอบด้วยโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นผลึกของสัณฐาน (Crystalline) และเมื่อทำการสกัดซิลิกาและนำไปวิเคราะห์โครงสร้างพบว่า ปรากฏพีคฐานกว้างระหว่างมุม (2 theta) 22-23 องศา และเมื่อทำการวิเคราะห์ตำแหน่งที่เกิดขึ้นด้วยโปรแกรม EVA พบว่าตำแหน่งดังกล่าวคือโครงสร้างของซิลิกาหรือซิลิกอนไดออกไซด์ (อ้างอิงจาก JCPDs 89-1421) (Rozainee et al., 2008; Liou and Yang, 2011; Rahim et al., 2015) ซึ่งบ่งบอกถึงความเป็นอสัณฐาน อันเนื่องมาจากผ่านกระบวนการในการสกัดด้วยวิธีการตกตะกอน จึงคาดว่าซิลิกาดังกล่าวมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยามากขึ้น ซึ่งงานวิจัยต่างๆ ในปัจจุบันพบว่าการนำซิลิกาที่มีความเป็นอสัณฐานมาใช้งานหลายประเภท เช่น วัสดุดูดซับ (István et al., 2015) หรือวัสดุสายพอลิเมอร์ (Mohd et al., 2015) เป็นต้น นั้นแสดงให้เห็นว่าซิลิกาที่สังเคราะห์ได้มีความสามารถในการทำปฏิกิริยาได้ดีและเหมาะสมต่อการนำไปใช้ประโยชน์

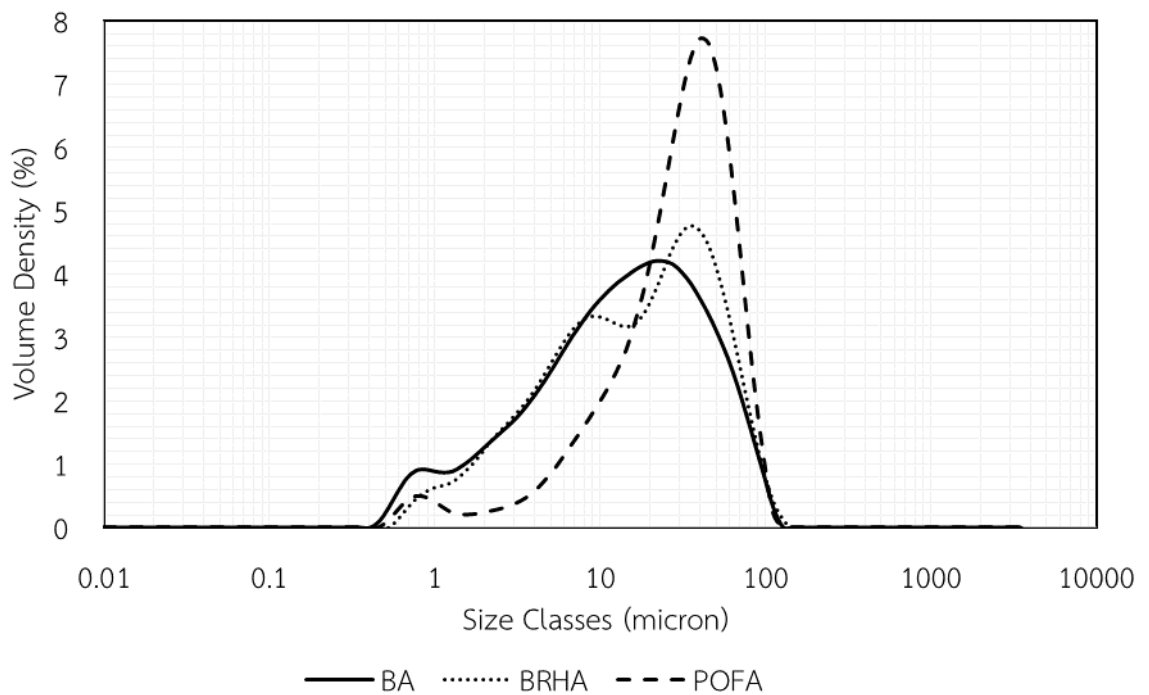
● การวิเคราะห์ขนาดอนุภาคและการกระจายขนาดอนุภาค

การวิเคราะห์ขนาดอนุภาคและการกระจายของขนาดอนุภาคของเถ้าชีวมวล ใช้เทคนิค Laser Particle Size Distribution Analyzer (PSD) เป็นเครื่องวัดขนาดและการกระจายตัวของตัวอย่าง โดยการศึกษาในงานวิจัยนี้ใช้เทคนิค PSD ยี่ห้อ MALVERN รุ่น Mastersizer 3000 โดยผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.3 ซึ่งพบว่าเปอร์เซ็นต์ไทล์ที่ 50 (P_{50}) ของเถ้าขานอ้อย เถ้าแกลบดำ และเถ้าปาล์มน้ำมัน มีขนาด

อนุภาคเท่ากับ 15.37, 18.2 และ 34.07 ไมครอน ตามลำดับ โดยเถ้าขานอ้อยมีการกระจายของขนาดอนุภาคใกล้เคียงกัน และในส่วนของเถ้าปาล์มน้ำมันพบว่ามีลักษณะการกระจายของขนาดอนุภาคแคบกว่าเถ้าประเภทอื่น โดยกราฟแสดงการกระจายขนาดอนุภาคของทั้ง 3 เถ้าแสดงดังรูปที่ 4.4

ตารางที่ 4.3 ขนาดอนุภาคของเถ้าขานอ้อย เถ้าแกลบดำ และเถ้าปาล์มน้ำมัน

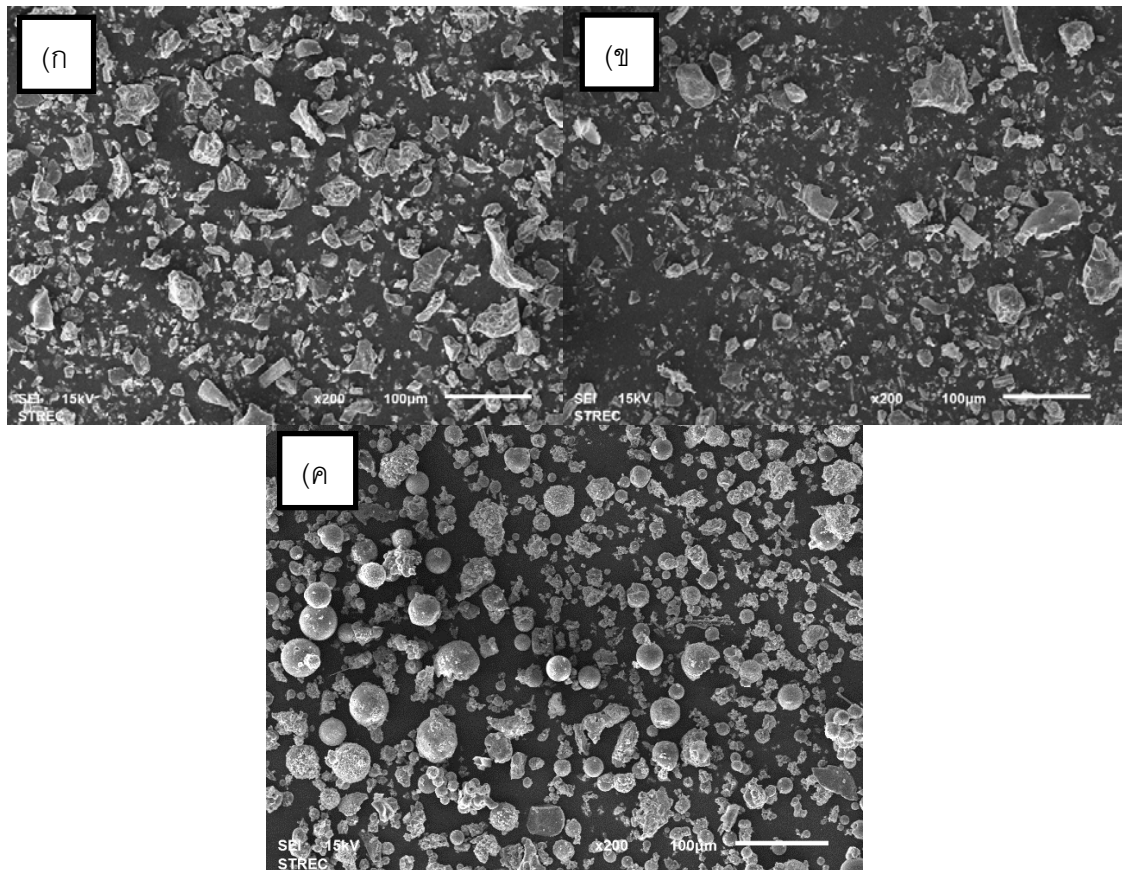
สมบัติทางกายภาพ		เถ้าขานอ้อย	เถ้าแกลบดำ	เถ้าปาล์มน้ำมัน
ขนาดอนุภาค	P ₁₀ (μ m)	2.24	2.9	7.92
	P ₅₀ (μ m)	15.37	18.2	34.07
	P ₉₀ (μ m)	56.90	61.9	70.47



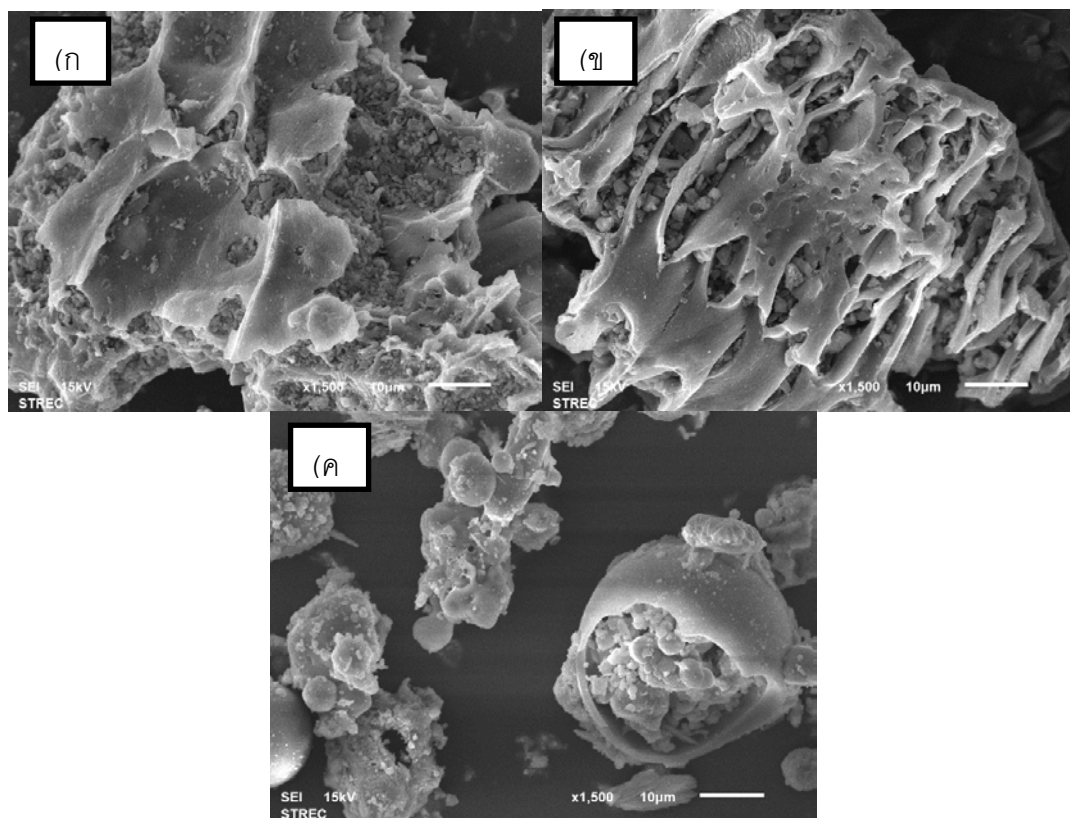
รูปที่ 4.4 การกระจายตัวของขนาดอนุภาคของเถ้าขานอ้อย เถ้าแกลบดำ และเถ้าปาล์มน้ำมัน

● การวิเคราะห์พื้นผิวทางกายภาพของเถ้าชีวมวลและขนาดอนุภาคของนาโนซิลิกาที่สกัดจาก
เถ้าชีวมวลแต่ละประเภท

การวิเคราะห์พื้นผิวและลักษณะทางกายภาพของเถ้าชีวมวลในงานวิจัยนี้ศึกษาโดยการส่องด้วยกล้อง
จุลทรรศน์แบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM) ยี่ห้อ JEOL รุ่น JSM-6610LV ซึ่งเป็น
เทคนิคที่ใช้ในศึกษาพื้นที่ผิวของตัวอย่าง ร่วมกับการใช้เทคนิค EDS ในการวิเคราะห์องค์ประกอบที่เกิดขึ้น
บริเวณพื้นผิว โดยผลการทดลองแสดงดังรูปที่ 4.5 และ 4.6



รูปที่ 4.5 ภาพถ่ายด้วยเทคนิค SEM ที่กำลังขยาย 200 เท่า (ก) เถ้าชานอ้อย (ข) เถ้ากลบดำ และ (ค)
เถ้าปาล์มน้ำมัน

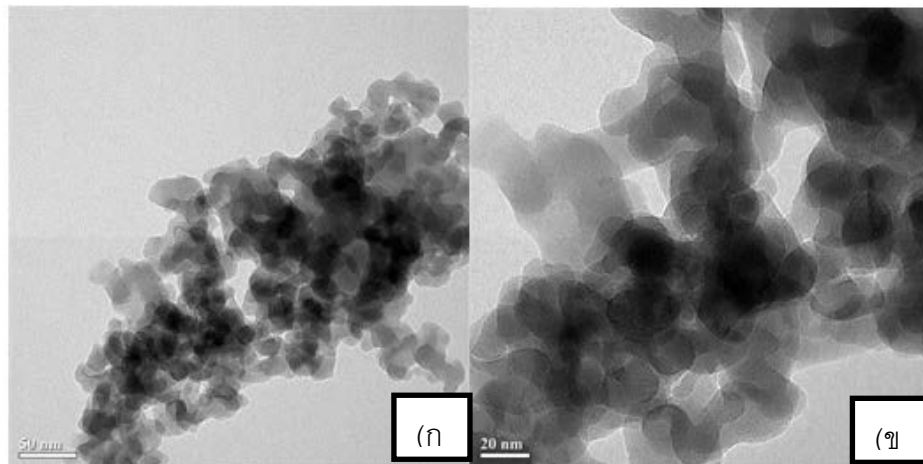


รูปที่ 4.6 ภาพถ่ายด้วยเทคนิค SEM ที่กำลังขยาย 1500 เท่า (ก) เถ้าชานอ้อย (ข) เถ้าแกลบดำ และ (ค) เถ้าปาล์มน้ำมัน

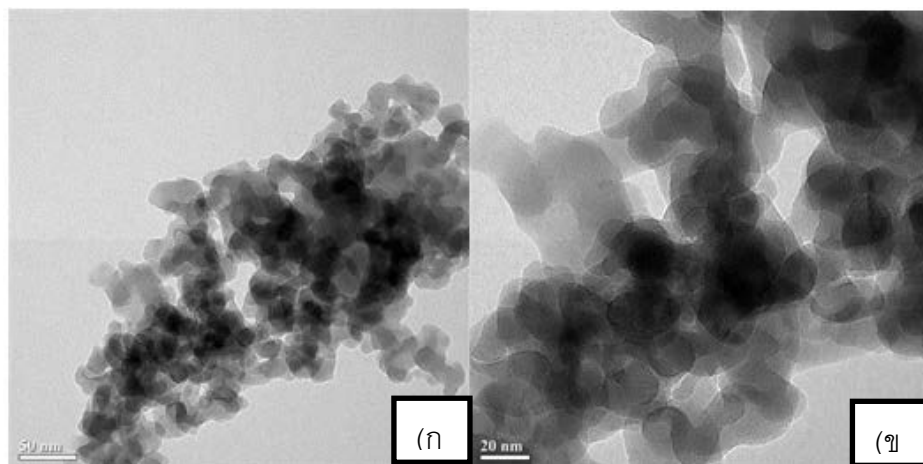
จากการศึกษาที่กำลังขยาย 1500 เท่า พบว่า ลักษณะพื้นผิวของเถ้าชีวมวลทั้ง 3 ประเภทมีลักษณะใกล้เคียงกัน โดยมีลักษณะไม่แน่นอน ผิวขรุขระและเป็นโพรงอยู่ภายใน ซึ่งผลการศึกษาในส่วนของเถ้าแกลบดำพบว่าสอดคล้องกับงานวิจัยของ Chatveera, B., และ Lertwattanaruk, P. (2011) ที่ได้รายงานว่าลักษณะพื้นผิวของเถ้าแกลบดำค่อนข้างหยาบ มีความพรุนภายในอนุภาค ดังนั้น ก่อนทำการสังเคราะห์ไดแคลเซียมซิลิเกตควรทำการบดให้ละเอียด เพื่อลดความเป็นโพรงภายในและเพื่อเพิ่มพื้นที่ผิวในการทำปฏิกิริยา (Rodriguez-Camacho, 2002; Zhang and Malhotra, 1996) ดังนั้นก่อนนำเถ้าชีวมวลทั้ง 3 ประเภทไปทำการสกัดซิลิกา ทางผู้วิจัยได้ทำการบดเพื่อลดขนาดพื้นที่ผิวของเถ้าแต่ละประเภทก่อนเพื่อเป็นการเพิ่มพื้นที่ผิวและเพิ่มประสิทธิภาพในการปฏิกิริยาของตัวอย่าง

ในส่วนของตัวอย่างซิลิกาที่ผ่านขั้นตอนการสกัดจากเถ้าชานอ้อย เถ้าแกลบดำ และเถ้าปาล์มด้วยวิธีการตกตะกอน ทางผู้วิจัยได้ทำการศึกษขนาดของอนุภาคโดยใช้เทคนิค TEM เนื่องจากเทคนิคดังกล่าวมีศักยภาพในการศึกษาขนาดอนุภาคในระดับนาโนเมตร จากผลการทดลองพบว่าซิลิกาที่สกัดจากเถ้าชีวมวลทั้ง 3 ประเภท ให้ขนาดที่ใกล้เคียงกัน โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 20 ถึง 50 นาโนเมตร ซึ่งมีขนาดอนุภาคสม่ำเสมอ สอดคล้องกับงานวิจัยของ Jal et al.(2004) ที่ทำการสังเคราะห์นาโนซิลิกาด้วยวิธีการตกตะกอนเช่นเดียวกันแต่ใช้ซิลิกาเจลเป็นแหล่งซิลิกา โดยนาโนซิลิกาที่สังเคราะห์ได้นั้นมีพื้นฐานเป็นทรงกลม และขนาดเส้นผ่านศูนย์กลางโดยเฉลี่ย คือ 50 นาโนเมตร ดังนั้นสมบัติของซิลิกาที่ถูกสกัดจากเถ้าแกลบขาวด้วยวิธีการตกตะกอน เป็นไปตามวัตถุประสงค์ที่ผู้วิจัยตั้งไว้ คือมีขนาดเล็กประมาณ 100 เท่า ซึ่งเป็นปัจจัยหนึ่งที่คาด

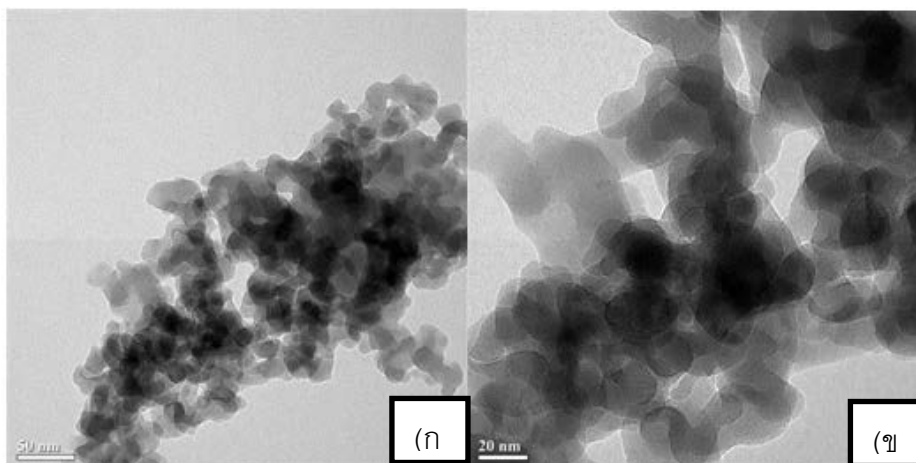
ว่าจะส่งผลต่อการเกิดปฏิกิริยาในขั้นตอนการสังเคราะห์ปูนเม็ดเบสไลต์ โดยตัวอย่างขนาดของนาโนซิลิกาที่สกัดได้จากเถ้าแกลบดำ เถ้าชานอ้อย และเถ้าปาล์มน้ำมัน ที่กำลังขยาย (ก) 50000 เท่า และ (ข) 100000 เท่า แสดงดังรูปที่ 4.7-4.9



รูปที่ 4.7 ผลการตรวจสอบรูปร่างผลึกของนาโนซิลิกาที่ผ่านการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนที่กำลังขยาย (ก) 50000 เท่า และ (ข) 100000 เท่า



รูปที่ 4.8 ผลการตรวจสอบรูปร่างผลึกของนาโนซิลิกาที่ผ่านการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอนที่กำลังขยาย (ก) 50000 เท่า และ (ข) 100000 เท่า



รูปที่ 4.9 ผลการตรวจสอบรูปร่างผลึกของนาโนซิลิกาที่ผ่านการสังเคราะห์ด้วยเทคนิคการตกตะกอน
ที่กำลังขยาย (ก) 50000 เท่า และ (ข) 100000 เท่า

● การวิเคราะห์พื้นที่ผิวด้วยเทคนิค Brunauer-Emmett-Teller (BET)

พื้นที่ผิว (Surface Area) ของสารเป็นสมบัติทางภาพภาพที่มีความสำคัญต่อการนำไปใช้ประกอบการพิจารณา เพื่อนำสารนั้นไปพัฒนาเป็นผลิตภัณฑ์ต่างๆ ที่มีคุณภาพตามที่ต้องการหรือตามมาตรฐานกำหนด โดยในงานวิจัยนี้ได้ใช้เทคนิค BET หรือ การดูดซับของแก๊สไนโตรเจนหรือแก๊สอื่นที่มีขนาดเล็กๆ ซึ่งอาศัยการแทนที่พื้นที่ผิวหรือรูพรุนด้วยแก๊สไนโตรเจน โดยเทคนิค Brunauer-Emmett-Teller (BET) เป็นเทคนิคที่ใช้ในการวิเคราะห์หาค่าพื้นที่ผิว (Surface area) ของสารที่ต้องการวิเคราะห์ ซึ่งอาศัยเทคนิคการแทนที่พื้นที่ผิวหรือรูพรุนด้วยแก๊สไนโตรเจน โดยผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.4

ตารางที่ 4.4 พื้นที่ผิวของเถ้าชีวมวลด้วยเทคนิค BET

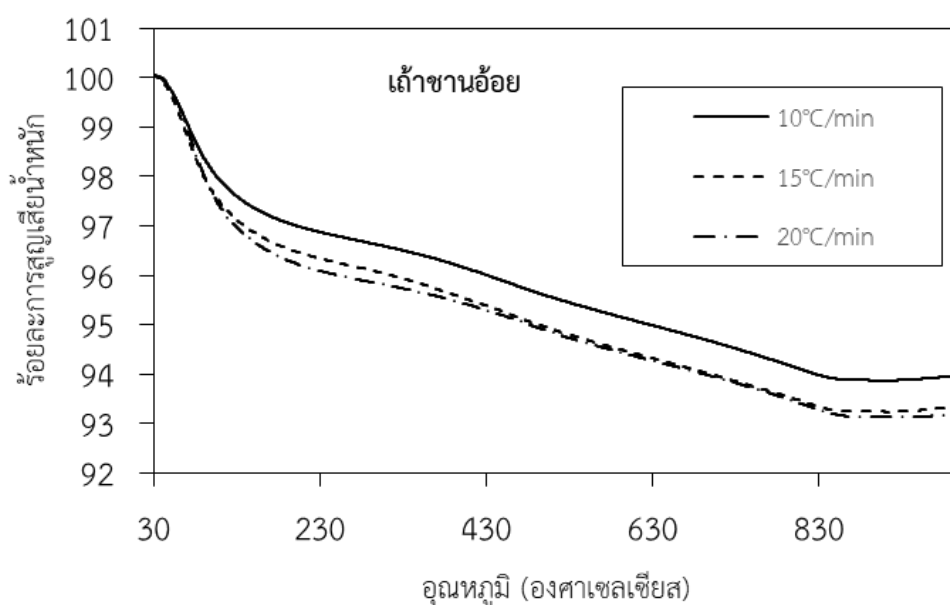
พารามิเตอร์	เถ้าชานอ้อย		เถ้าแกลบดำ		เถ้าปาล์มน้ำมัน	
	วัตถุดิบตั้งต้น	ซิลิกา	วัตถุดิบตั้งต้น	ซิลิกา	วัตถุดิบตั้งต้น	ซิลิกา
พื้นที่ผิว (m^2/g)	14.79	403.9	5.157	312.4	5.095	323
ปริมาตรรูพรุน (cm^3/g)	0.0335	0.5927	0.01652	1.094	0.0087	0.7808
ขนาดรูพรุน ($\text{\AA}$)	90.53	108.7	121.1	140.1	69.17	96.69

จากผลการทดลองพบว่าวัตถุดิบตั้งต้นทั้ง 3 ประเภท ได้แก่ เถ้าชานอ้อย เถ้าแกลบดำ และเถ้าปาล์มน้ำมัน ก่อนทำการสกัด ซิลิกามีพื้นที่ผิว 14.79, 5.157 และ 5.095 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ และเมื่อทำการสกัดซิลิกาจากเถ้าชีวมวลทั้ง 3 ประเภท พบว่ามีพื้นที่ผิวเพิ่มขึ้น โดยซิลิกาที่สกัดจากเถ้าชานอ้อย เถ้าแกลบดำ และเถ้าปาล์มน้ำมัน มีพื้นที่ผิว 403.9, 312.4 และ 323 ตารางเมตรต่อกรัม ตามลำดับ หากเปรียบเทียบพื้นที่ผิวของซิลิกาที่สกัดจากเถ้าแต่ละชนิดพบว่า ซิลิกาที่สกัดจากเถ้าชานอ้อยให้พื้นที่ผิวสูงสุด รองลงมาคือซิลิกา

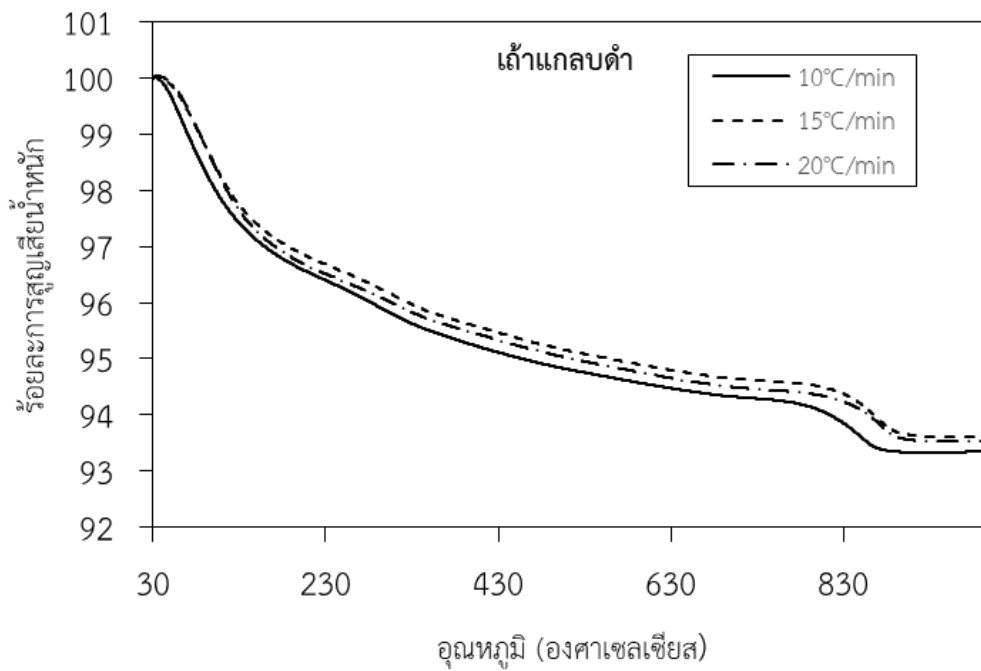
กาที่สกัดจากเถาปาล์มน้ำมันและเถาเกลบดำ ในส่วนของการศึกษาปริมาณรพูนและขนาดรพูนของเถาชีวมวลทั้ง 3 ประเภทก่อนและหลังสกัดซิลิกา พบว่าวัตถุดิบก่อนสกัดทั้ง 3 ประเภทมีปริมาตรรพูนต่ำกว่าหลังจากการสกัด โดยเถาเกลบดำมีค่าปริมาตรรพูนสูงสุด รองลงมาคือเถาปาล์มน้ำมันและเถาชานอ้อย ในประเด็นของขนาดรพูนพบว่าหลังจากสกัดซิลิกาขนาดรพูนของเถาทั้ง 3 ประเภทมีขนาดเพิ่มขึ้น โดยซิลิกาที่สกัดจากเถาเกลบดำมีขนาดสูงสุด ได้แก่ 140.1 Å ($\text{\AA} = 10^{-10}$ เมตร) รองลงมาคือซิลิกาที่สกัดจากเถาชานอ้อยและเถาปาล์มน้ำมัน โดยขนาดรพูนเท่ากับ 108.7 และ 96.69 Å ตามลำดับ ซึ่งในส่วนของการเถาเกลบดำพบว่าสอดคล้องกับงานวิจัยของ Liou and Yang (2011) ที่ได้ศึกษาการสังเคราะห์นาโนซิลิกาโดยใช้เถาเกลบเป็นวัตถุดิบตั้งต้น และพบว่ามีพื้นที่ผิวอยู่ในช่วง 200-600 ตารางเมตรต่อกรัม โดยซิลิกาที่มีพื้นที่ผิวมากถูกนำมาใช้เป็นวัสดุดูดซับหรือใช้ช่วยในการเร่งปฏิกิริยา (Rafiee et al., 2012) ฟิลเลอร์ (Cabrilac and Malou, 2000) ยา (Morpurgo et al., 2010) และโครมาโตกราฟี (Bakaev and Pantano, 2009) เป็นต้น

4.1.2 การวิเคราะห์ค่าคงที่ทางจลนศาสตร์ของซิลิกาที่สกัดเถาชีวมวลด้วยเทคนิค Thermogravimetric Analysis (TGA)

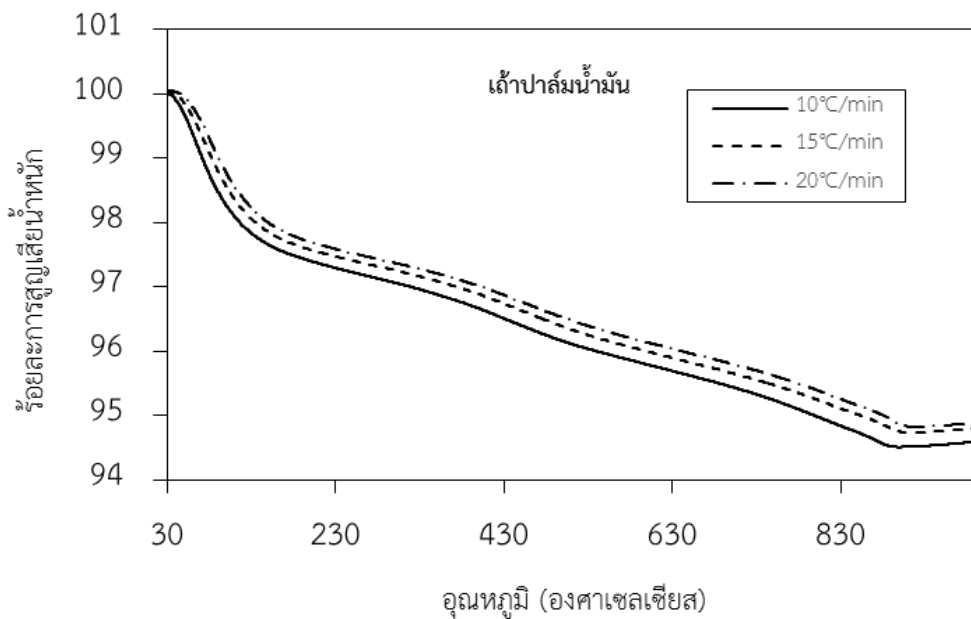
ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาค่าคงที่ทางจลนศาสตร์ของซิลิกาที่สกัดจากเถาชีวมวลทั้ง 3 ประเภทด้วยเทคนิค TGA โดยการวิเคราะห์ได้ทำการศึกษาร้อยละการสูญเสียน้ำหนักที่อุณหภูมิระหว่างอุณหภูมิห้อง ถึง 1000 °C โดยใช้แก๊สไนโตรเจนและออกซิเจน อัตราเผาไหม้ที่แตกต่างกัน ได้แก่ 10 °C/min 15 °C/min และ 20 °C/min ตามลำดับ โดยผลการทดลองที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.10-4.12



รูปที่ 4.10 ร้อยละการสูญเสียน้ำหนักของซิลิกาที่สกัดจากเถาชานอ้อยที่อุณหภูมิต่างๆ



รูปที่ 4.11 ร้อยละการสูญเสียน้ำหนักของซิลิกาที่สกัดจากเถ้าแกลบดำที่อุณหภูมิต่างๆ



รูปที่ 4.12 ร้อยละการสูญเสียน้ำหนักของซิลิกาที่สกัดจากเถ้าปาล์มน้ำมันที่อุณหภูมิต่างๆ

อย่างไรก็ตามจากผลการทดสอบร้อยละการสูญเสียน้ำหนักของเถ้าทั้ง 3 ประเภท ที่อัตราการเพิ่มขึ้นของอุณหภูมิแตกต่างกัน ทางผู้วิจัยได้ทำการคำนวณค่าพลังงานในการเกิดปฏิกิริยา หรือ ค่า Activation

Energy (E_a) ของซิลิกาที่สกัดจากเถ้าชานอ้อย เถ้าแกลบดำ และเถ้าปาล์มน้ำมัน โดยพบว่าค่า E_a ของซิลิกาที่สกัดจากเถ้าแกลบดำมีค่าต่ำสุด โดยมีค่าเท่ากับ 276.8 ± 19.2 kJ/mol ดังนั้นซิลิกาที่สกัดจากเถ้าแกลบดำมีแนวโน้มในการเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่สุด กรณีที่เทียบกับเถ้าชานอ้อยและเถ้าปาล์มน้ำมัน

4.2 ส่วนที่ 2: การศึกษาคุณสมบัติระดับจุลภาคของปูนเม็ดเบสไลต์สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำโดยใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลในการกระตุ้น

นาโนซิลิกาที่สกัดจากเถ้าชีวมวลทั้ง 3 ประเภท ได้แก่ เถ้าแกลบดำ (NS1) เถ้าชานอ้อย (NS2) และเถ้าปาล์มน้ำมัน (NS3) จากการทดลองในส่วนที่ 1 ถูกนำมาใช้เป็นวัตถุดิบตั้งต้นเผาร่วมกับแคลเซียมจากแหล่งต่างๆ ได้แก่ แคลเซียมคาร์บอเนต (CC) แคลเซียมไนเตรท (CN) และกากแคลเซียมคาร์ไบด์ (CCR) โดยก่อนทำการสังเคราะห์ตัวอย่างใดแคลเซียมซิลิเกตที่อุณหภูมิ 1,200 1,300 และ 1,400 องศาเซลเซียส จะต้องนำตัวอย่างมากระตุ้นโดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล โดยใช้เทคนิคออโตแครปและเทคนิคไมโครเวฟเป็นตัวแทนของกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล หลังจากนั้นทำการวิเคราะห์ปริมาณแคลเซียมออกไซด์อิสระ (% free lime) ศึกษาปริมาณเฟสที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค X-ray diffraction (XRD) ร่วมกับโปรแกรม TOPAS และตรวจสอบลักษณะทางกายภาพของเฟสไดแคลเซียมซิลิเกตที่สังเคราะห์ขึ้นด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (SEM) ร่วมกับการวิเคราะห์องค์ประกอบของเฟสด้วยเทคนิค EDS ซึ่งมีรายละเอียดดังนี้

4.2.1 การศึกษาร้อยละแคลเซียมออกไซด์อิสระ (%free lime) ของตัวอย่างปูนเม็ดเบสไลต์สังเคราะห์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน

การศึกษาร้อยละแคลเซียมออกไซด์อิสระ (%free lime, %CaO) โดยวิธี ASTM C 114-07 เพื่อศึกษาปริมาณของแคลเซียมออกไซด์อิสระที่ไม่ทำปฏิกิริยาในการเกิดเป็นเฟสต่างๆ ของเม็ดปูน ซึ่งอาจเกิดขึ้นในขั้นตอนการเผาเป็นปูนเม็ดที่เกิดปฏิกิริยาไม่สมบูรณ์ ทำให้แคลเซียมออกไซด์ที่เหลืออยู่ทำปฏิกิริยากับสารตัวอื่นหรือรวมตัวกับน้ำอย่างช้าๆ เกิดสารแคลเซียมไฮดรอกไซด์ที่ส่งผลต่อการก่อตัวของซีเมนต์เฟสได้ โดยจะทำให้เกิดการขยายตัวและแตกร้าวได้ (ปริญญและชัย, 2549) ซึ่งในการทดลองนี้นำตัวอย่างที่ผ่านการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,200 1,300 และ 1,400 องศาเซลเซียส มาทำการศึกษาค่าแคลเซียมออกไซด์อิสระ โดยผลการทดลองแสดงในตารางที่ 4.5

ตารางที่ 4.5 ร้อยละแคลเซียมออกไซด์อิสระ (%free lime) ของตัวอย่างปูนเม็ดเบสไลต์สังเคราะห์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน

ตัวอย่าง	1,200 °C		1,300 °C		1,400 °C	
	Autoclave	Microwave	Autoclave	Microwave	Autoclave	Microwave
NS1+CC	0.14	0.12	0.18	0.16	0.26	0.24
NS1+CN	0.13	0.11	1.35	1.09	1.11	1.02
NS1+CCR	19.52	16.81	10.54	7.77	0.74	0.70
NS2+CC	0.16	0.13	1.99	1.45	1.97	1.20

ตัวอย่าง	1,200 °C		1,300 °C		1,400 °C	
	Autoclave	Microwave	Autoclave	Microwave	Autoclave	Microwave
NS2+CN	1.22	0.10	1.19	0.90	0.96	0.74
NS2+CCR	37.38	35.35	25.54	21.26	3.02	2.48
NS3+CC	0.25	0.22	0.74	0.65	0.18	0.16
NS3+CN	0.30	0.30	0.44	0.44	0.38	0.34
NS3+CCR	7.50	6.89	19.54	17.76	1.81	1.46

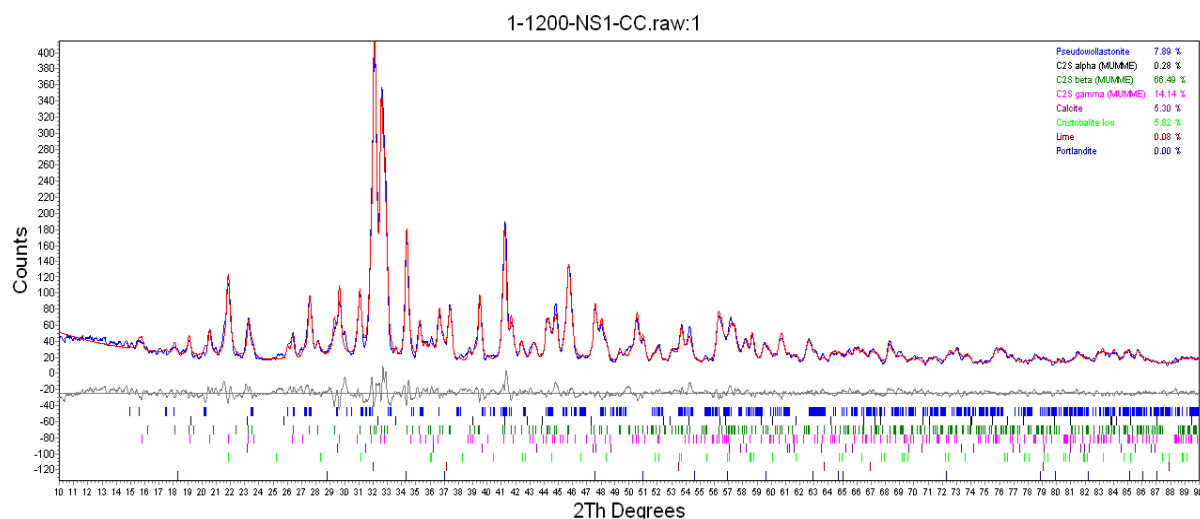
- *NS1 = นาโนซิลิกาสกัดจากเถ้ากลบดำ
 NS2 = นาโนซิลิกาสกัดจากเถ้าขานอ้อย
 NS3 = นาโนซิลิกาสกัดจากเถ้าปาล์มน้ำมัน
 **CC = แคลเซียมคาร์บอเนต
 CN = แคลเซียมไนเตรท
 CCR = กากแคลเซียมคาร์ไบด์

จากผลการทดลองพบว่าตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยนาโนซิลิกาที่สกัดจากเถ้าชีวมวลทั้ง 3 ประเภท ได้แก่ นาโนซิลิกาจากเถ้ากลบดำ (NS1) นาโนซิลิกาจากเถ้าขานอ้อย (NS2) และนาโนซิลิกาจากเถ้าปาล์มน้ำมัน (NS3) เมื่อนำมาสังเคราะห์ร่วมกับแหล่งแคลเซียมแตกต่างกัน ได้แก่ แคลเซียมคาร์บอเนต (CC) แคลเซียมไนเตรท (CN) และแคลเซียมคาร์ไบด์ (CCR) พบว่าตัวอย่างที่สังเคราะห์ด้วยแคลเซียมคาร์ไบด์ (CCR) ให้ค่าร้อยละแคลเซียมออกไซด์อิสระ (%free lime) ที่เหลืออยู่สูงสุดในทุกอุณหภูมิ โดยจะมีค่าลดลงเมื่ออุณหภูมิในการสังเคราะห์สูงขึ้น ในส่วนของตัวอย่างที่สังเคราะห์จากแคลเซียมคาร์บอเนต (CC) และแคลเซียมไนเตรท (CN) พบว่าโดยเฉลี่ยมีค่าต่ำกว่า 1.5 % ในทุกตัวอย่าง โดยเมื่อพิจารณาในแต่ละอุณหภูมิของการสังเคราะห์พบว่าให้ค่าไม่แตกต่างกัน แสดงให้เห็นว่าแคลเซียมในตัวอย่างถูกนำไปทำปฏิกิริยาเกิดเป็นสารประกอบต่างๆ ซึ่งจำเป็นต้องพิจารณาในการทดลองต่อไปว่าเกิดเป็นสารประกอบประเภทใดบ้าง อย่างไรก็ตามในประเด็นของการเปรียบเทียบระหว่างการใช้เทคนิคออโตเครปและเทคนิคไมโครเวฟในการกระตุ้นตัวอย่างก่อนสังเคราะห์ พบว่าตัวอย่างที่ผ่านกระบวนการกระตุ้นจากทั้งสองเทคนิคให้ค่าที่ไม่แตกต่างกัน แต่เมื่อพิจารณาในประเด็นของระยะเวลาและพลังงานที่ใช้ในการกระตุ้นพบว่าเทคนิคออโตเครปใช้ระยะเวลาในการกระตุ้นนานกว่าเทคนิคไมโครเวฟ อย่างไรก็ตามทางผู้วิจัยจำเป็นต้องศึกษาในประเด็นของเฟสต่างๆ ที่เกิดขึ้นหลังจากกระตุ้นเพิ่มเติม นอกเหนือจากการศึกษาค่าร้อยละแคลเซียมออกไซด์อิสระ (%free lime) ของตัวอย่าง เพื่อพิจารณาเลือกใช้เทคนิคในการกระตุ้นที่เหมาะสมและมีประสิทธิภาพสูงสุด

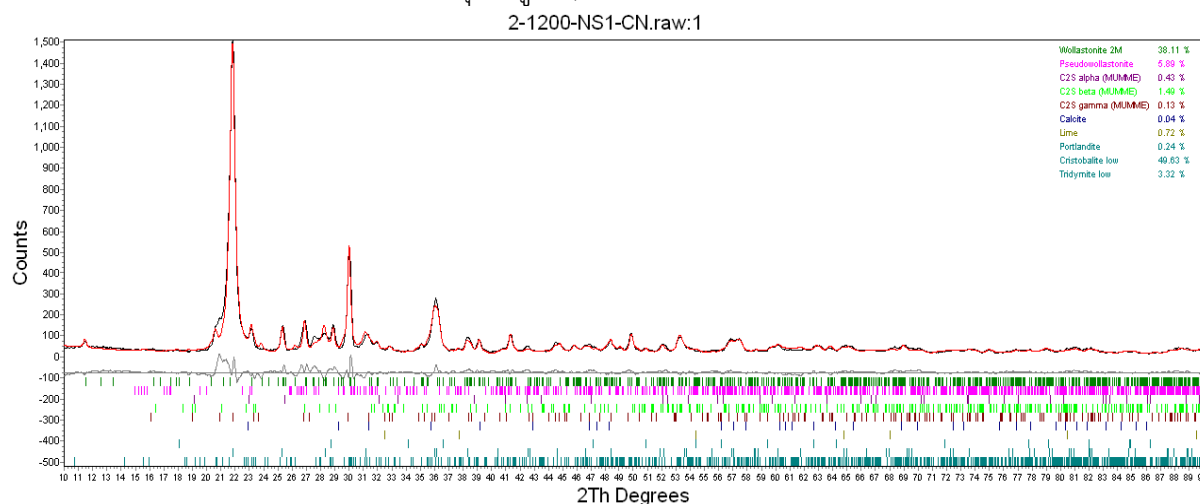
4.2.2 การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างและปริมาณเฟสที่เกิดขึ้นของตัวอย่างที่ถูกกระตุ้นด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลด้วยเทคนิค X-ray Diffraction (XRD) ร่วมกับโปรแกรม TOPAS

การวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างและปริมาณเฟสที่เกิดขึ้นของตัวอย่างที่ถูกกระตุ้นด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล เพื่อวิเคราะห์เฟสของสารประกอบที่เกิดขึ้นและปริมาณแต่ละเฟสที่เกิดขึ้นของแต่ละตัวอย่าง โดยเบื้องต้นก่อนการวิเคราะห์ปริมาณเฟสของสารประกอบ ทางผู้วิจัยจำเป็นต้องศึกษาลักษณะโครงสร้างและเฟสที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค XRD โดยพบว่าที่อุณหภูมิในการสังเคราะห์ 1,200 , 1,300 และ 1,400 องศา

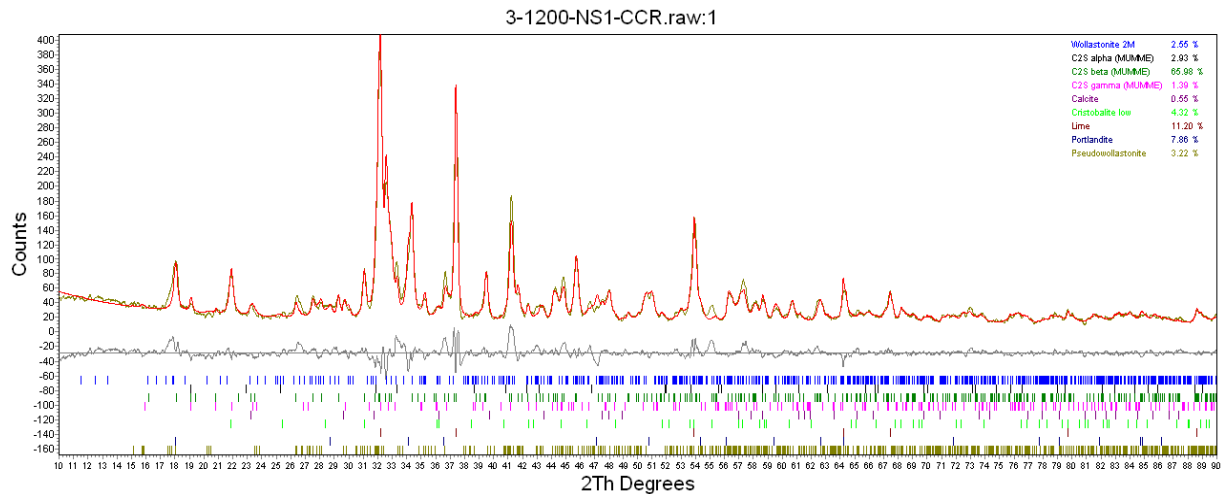
เซลเซียส พบเฟสของสารประกอบที่ไม่ต่างกัน คือ เฟสสารประกอบของไดแคลเซียมซิลิเกตทั้ง 3 รูป ได้แก่ แอลฟาไดแคลเซียมซิลิเกต (α -C₂S), เบต้าไดแคลเซียมซิลิเกต (β -C₂S) หรือเรียกว่าเบสไลต์ซึ่งเป็นเฟสที่ทำปฏิกิริยากับน้ำได้ดีและแกมมาไดแคลเซียมซิลิเกต (γ -C₂S), Pseudowollastonite (CaSiO₃), Wollastonite, Cristobalite low (SiO₂), Tridymite low (SiO₂), Calcite, และ Portlandite ตามลำดับ โดยตัวอย่างในการวิเคราะห์แสดงดังรูปที่ 4.13-4.16 หลังจากทราบประเภทของเฟสสารประกอบที่เกิดขึ้นของแต่ละตัวอย่างทางผู้วิจัยได้นำผลที่ได้วิเคราะห์ในเชิงปริมาณที่เกิดขึ้นโดยใช้โปรแกรม TOPAS ร่วมด้วย



(ก) ตัวอย่างปูนเม็ดเบสไลต์ที่สังเคราะห์จาก NS1-CN ที่ได้รับการกระตุ้นด้วยเทคนิคไมโครเวฟ
ที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส

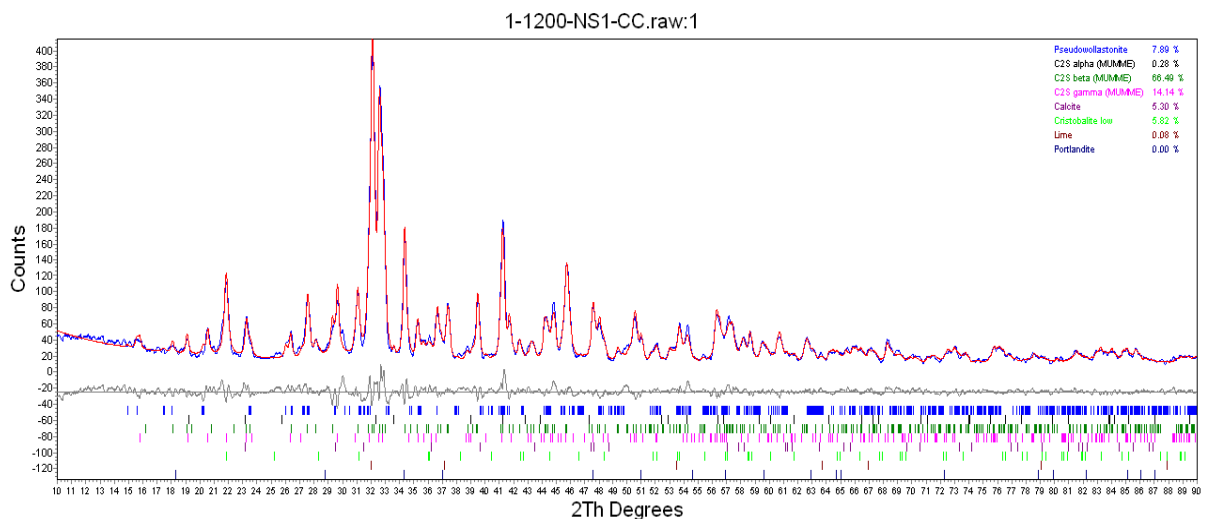


(ข) ตัวอย่างปูนเม็ดเบสไลต์ที่สังเคราะห์จาก NS1-CN ที่ได้รับการกระตุ้นด้วยเทคนิคไมโครเวฟ
ที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส



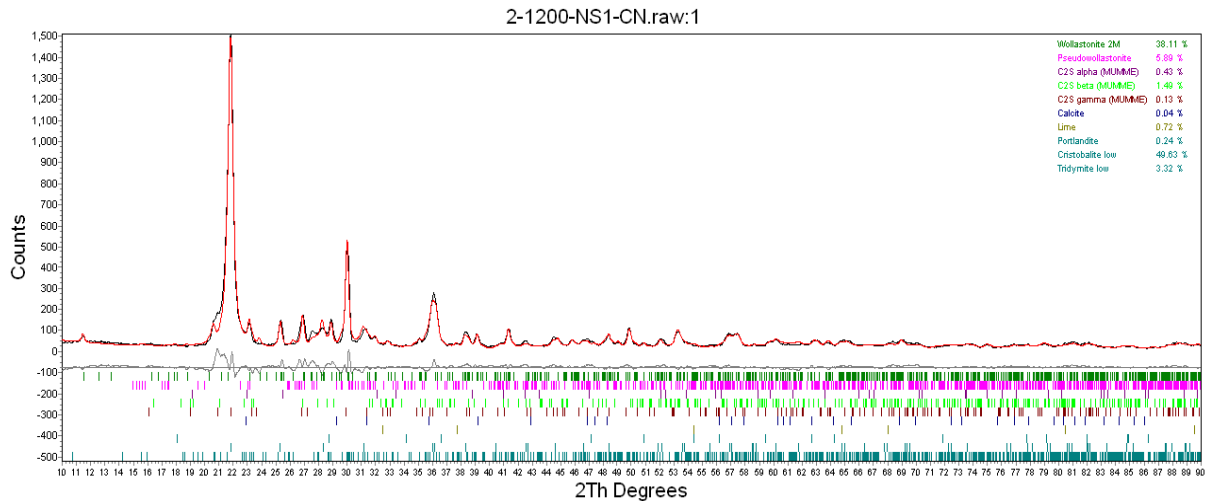
(ค) ตัวอย่างปูนเม็ดเบสไลต์ที่สังเคราะห์จาก NS1-CCR ที่ได้รับการกระตุ้นด้วยเทคนิคอโตเคลป
ที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส

รูปที่ 4.13 ตัวอย่างผลการวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม TOPAS ของตัวอย่างที่ได้รับการกระตุ้นด้วยเทคนิค
ไมโครเวฟ ที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส

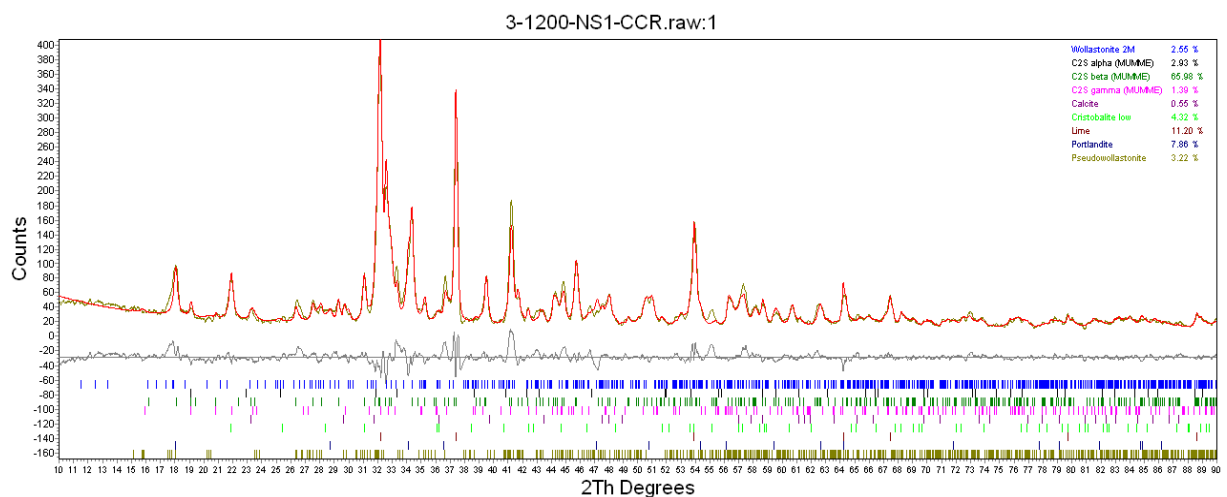


(ก) ตัวอย่างปูนเม็ดเบสไลต์ที่สังเคราะห์จาก NS1-CN ที่ได้รับการกระตุ้นด้วยเทคนิคอโตเคลป
ที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส

โครงการการสังเคราะห์ปูนซีเมนต์เบสไลต์ที่มีความสามารถในการทำปฏิกิริยาสูงจากชีวมวล
และแคลเซียมแหล่งต่างๆ ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและตัวเร่ง



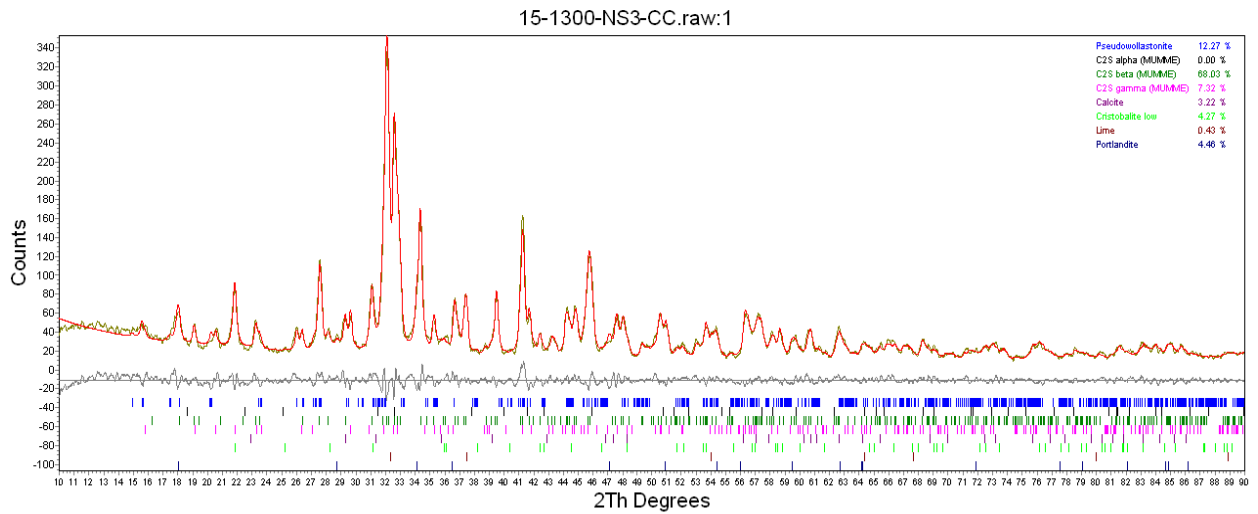
(ข) ตัวอย่างปูนเม็ดเบสไลต์ที่สังเคราะห์จาก NS1-CN ที่ได้รับการกระตุ้นด้วยเทคนิคออตเคลป
ที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส



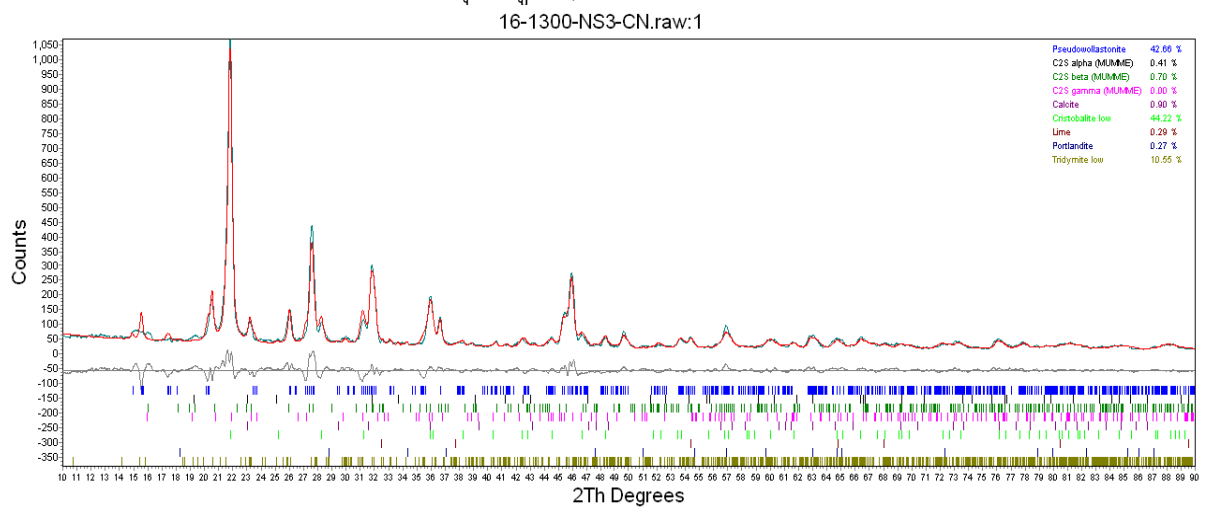
(ค) ตัวอย่างปูนเม็ดเบสไลต์ที่สังเคราะห์จาก NS1-CCR ที่ได้รับการกระตุ้นด้วยเทคนิคไมโครเวฟ
ที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส

รูปที่ 4.14 ตัวอย่างผลการวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม TOPAS ของตัวอย่างที่ได้รับการกระตุ้นด้วยเทคนิคออตเคลป ที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส

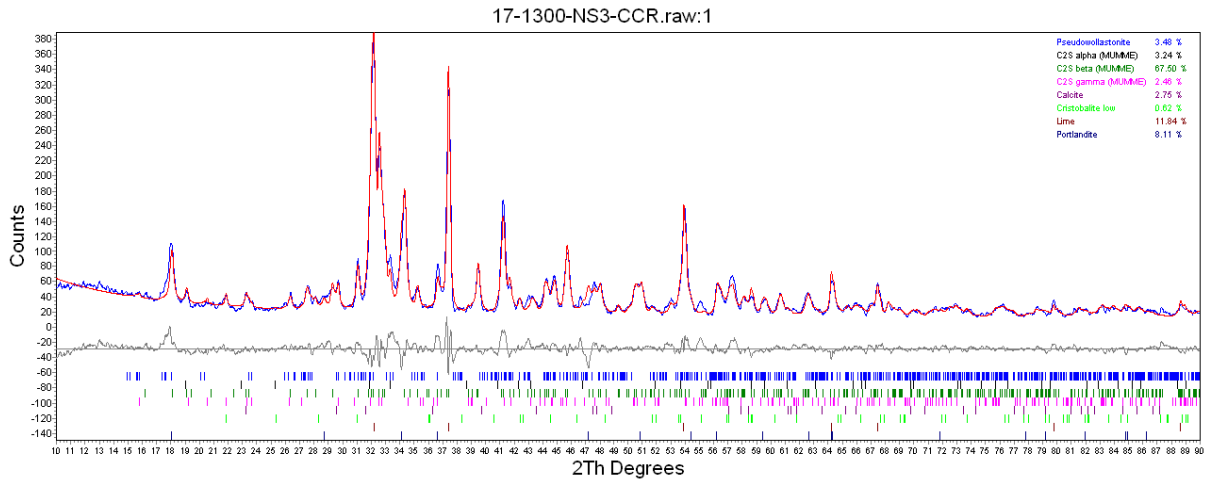
โครงการการสังเคราะห์ปูนซีเมนต์เบสไคต์ที่มีความสามารถในการทำปฏิกิริยาสูงจากชีวมวล
และแคลเซียมแหล่งต่างๆ ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและตัวเร่ง



(ก) ตัวอย่างปูนเม็ดเบสไคต์ที่สังเคราะห์จาก NS3-CC ที่ได้รับการกระตุ้นด้วยเทคนิคไมโครเวฟ
ที่อุณหภูมิ 1,300 องศาเซลเซียส

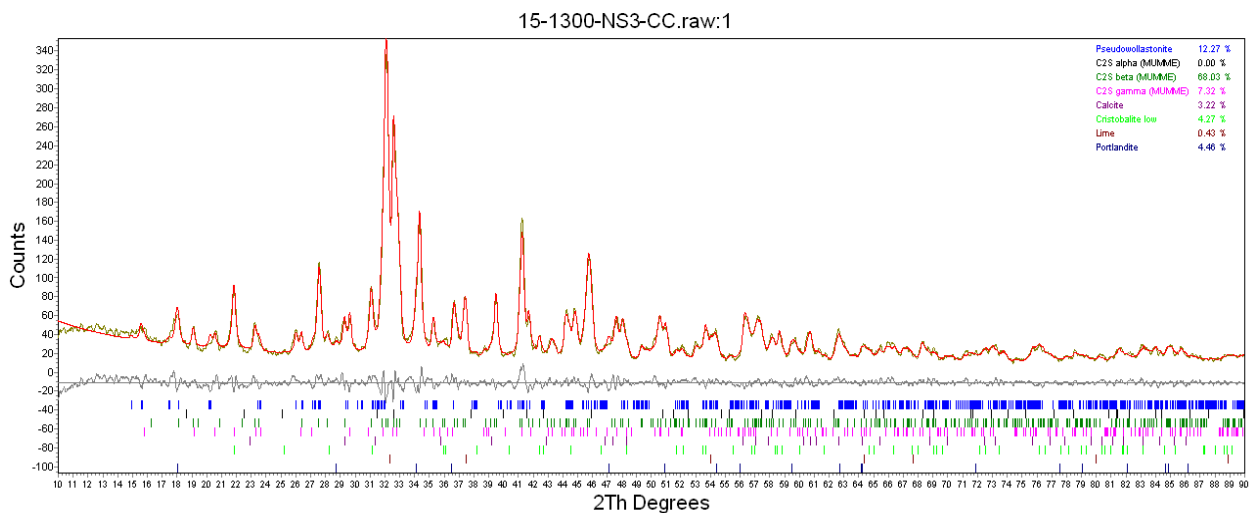


(ข) ตัวอย่างปูนเม็ดเบสไคต์ที่สังเคราะห์จาก NS3-CN ที่ได้รับการกระตุ้นด้วยเทคนิคไมโครเวฟ
ที่อุณหภูมิ 1,300 องศาเซลเซียส



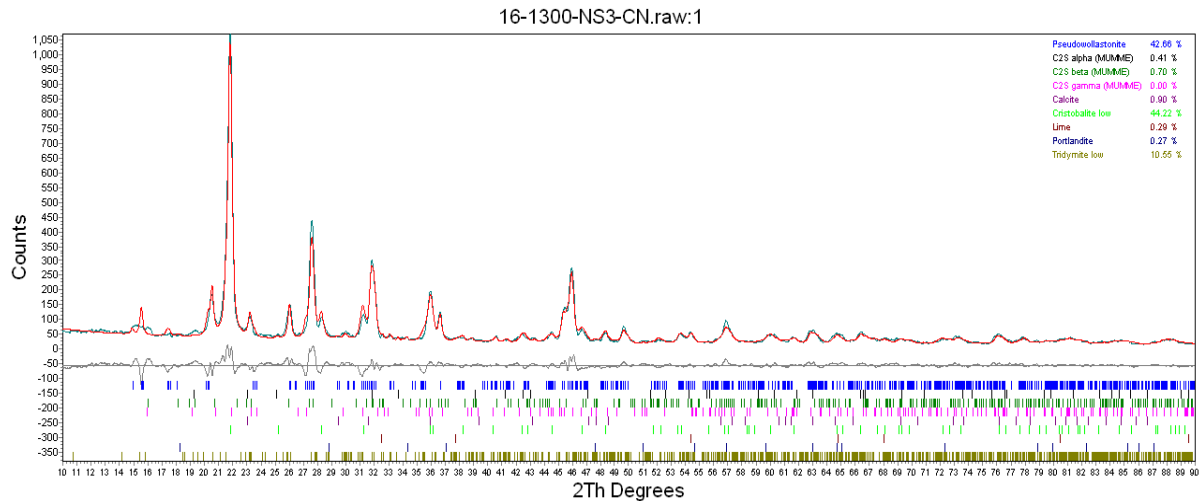
(ค) ตัวอย่างปูนเม็ดเบลต์ที่สังเคราะห์จาก NS3-CN ที่ได้รับการกระตุ้นด้วยเทคนิคไมโครเวฟ
ที่อุณหภูมิ 1,300 องศาเซลเซียส

รูปที่ 4.15 ตัวอย่างผลการวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม TOPAS ของตัวอย่างที่ได้รับการกระตุ้นด้วยเทคนิค
ไมโครเวฟ ที่อุณหภูมิ 1,300 องศาเซลเซียส

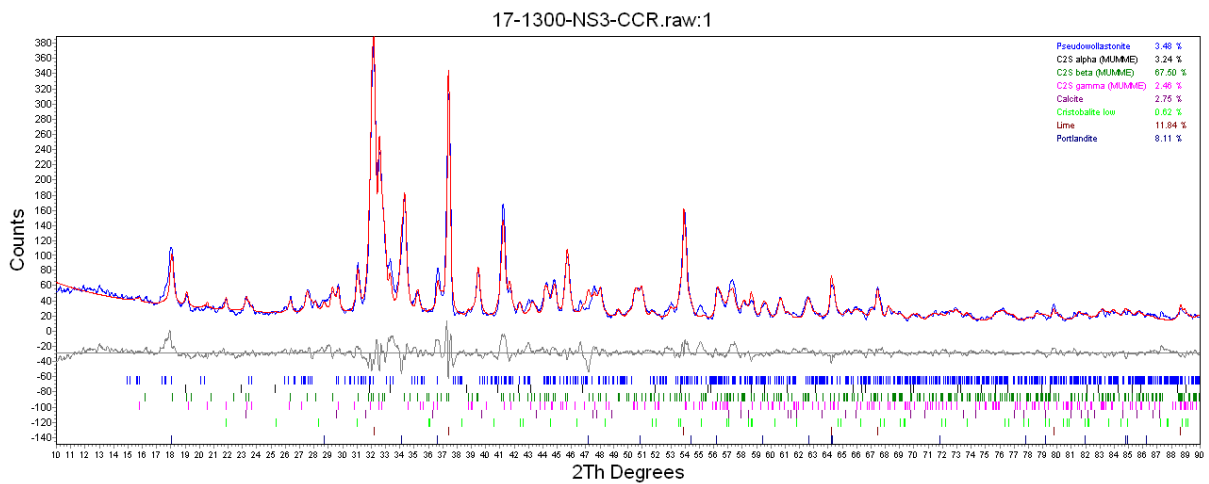


(ก) ตัวอย่างปูนเม็ดเบลต์ที่สังเคราะห์จาก NS3-CC ที่ได้รับการกระตุ้นด้วยเทคนิคคอตเคลป
ที่อุณหภูมิ 1,300 องศาเซลเซียส

โครงการการสังเคราะห์ปูนซีเมนต์เบลต์ที่มีความสามารถในการทำปฏิกิริยาสูงจากชีวมวล
และแคลเซียมแหล่งต่างๆ ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและตัวเร่ง



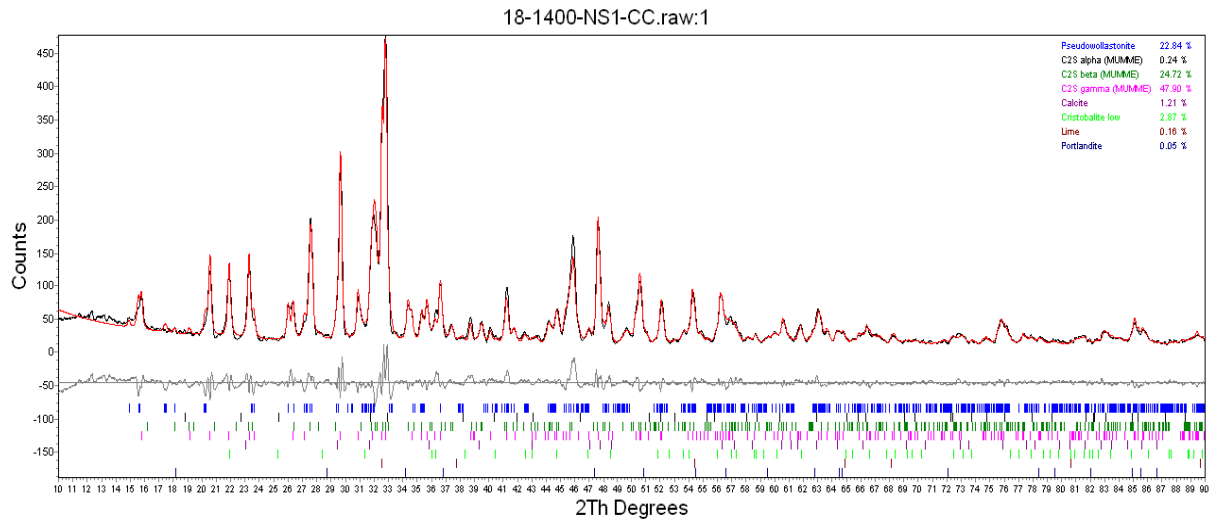
(ข) ตัวอย่างปูนเม็ดเบลต์ที่สังเคราะห์จาก NS3-CN ที่ได้รับการกระตุ้นด้วยเทคนิคคอปโตเคลป ที่อุณหภูมิ 1,300 องศาเซลเซียส



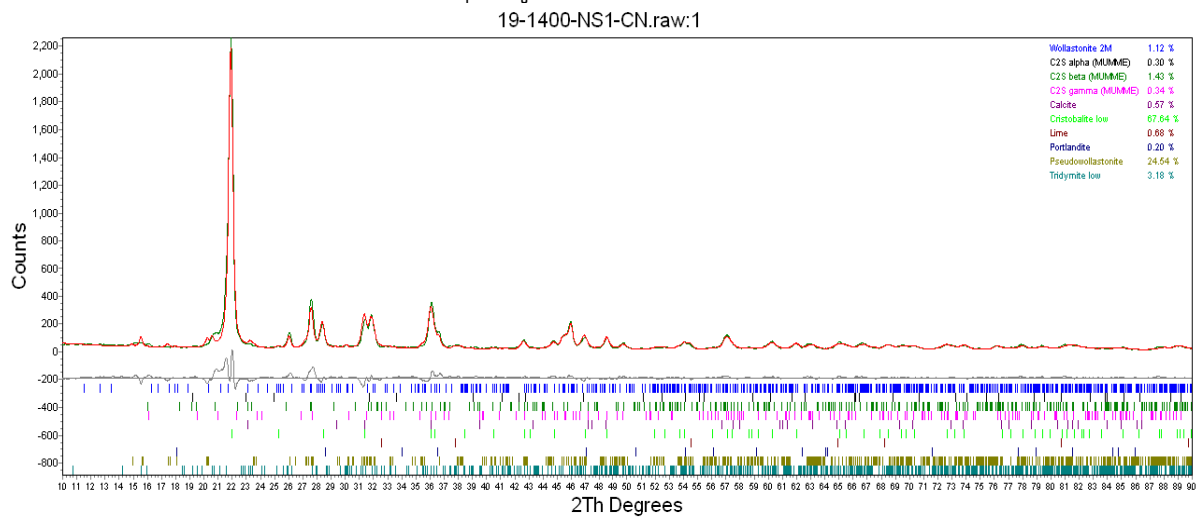
(ค) ตัวอย่างปูนเม็ดเบลต์ที่สังเคราะห์จาก NS3-CN ที่ได้รับการกระตุ้นด้วยเทคนิคคอปโตเคลป ที่อุณหภูมิ 1,300 องศาเซลเซียส

รูปที่ 4.16 ตัวอย่างผลการวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม TOPAS ของตัวอย่างที่ได้รับการกระตุ้นด้วยเทคนิคคอปโตเคลป ที่อุณหภูมิ 1,300 องศาเซลเซียส

โครงการการสังเคราะห์ปูนซีเมนต์เบลต์ที่มีความสามารถในการทำปฏิกิริยาสูงจากชีวมวล
และแคลเซียมแหล่งต่างๆ ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและตัวเร่ง

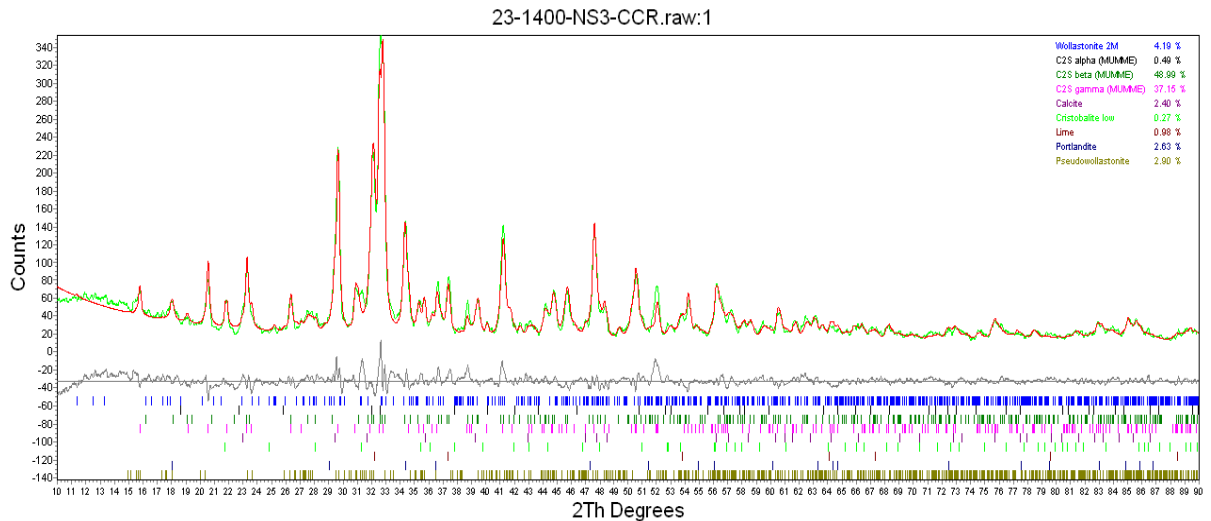


(ก) ตัวอย่างปูนเม็ดเบลต์ที่สังเคราะห์จาก NS1-CC ที่ได้รับการกระตุ้นด้วยเทคนิคไมโครเวฟ
ที่อุณหภูมิ 1,400 องศาเซลเซียส



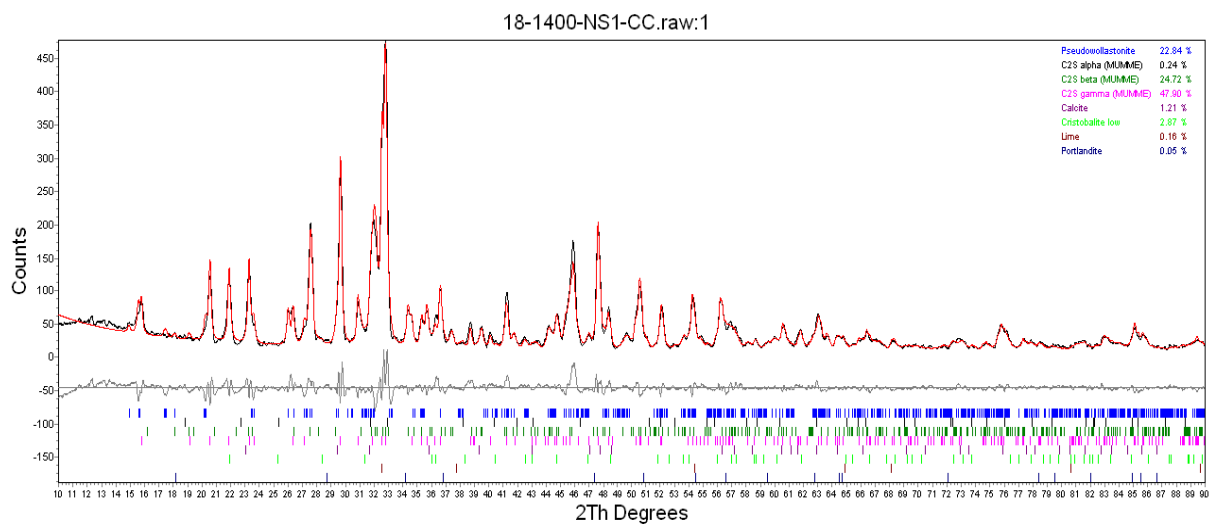
(ข) ตัวอย่างปูนเม็ดเบลต์ที่สังเคราะห์จาก NS1-CN ที่ได้รับการกระตุ้นด้วยเทคนิคไมโครเวฟ
ที่อุณหภูมิ 1,400 องศาเซลเซียส

โครงการการสังเคราะห์ปูนซีเมนต์เบลต์ที่มีความสามารถในการทำปฏิกิริยาสูงจากชีวมวล
และแคลเซียมแหล่งต่างๆ ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและตัวเร่ง



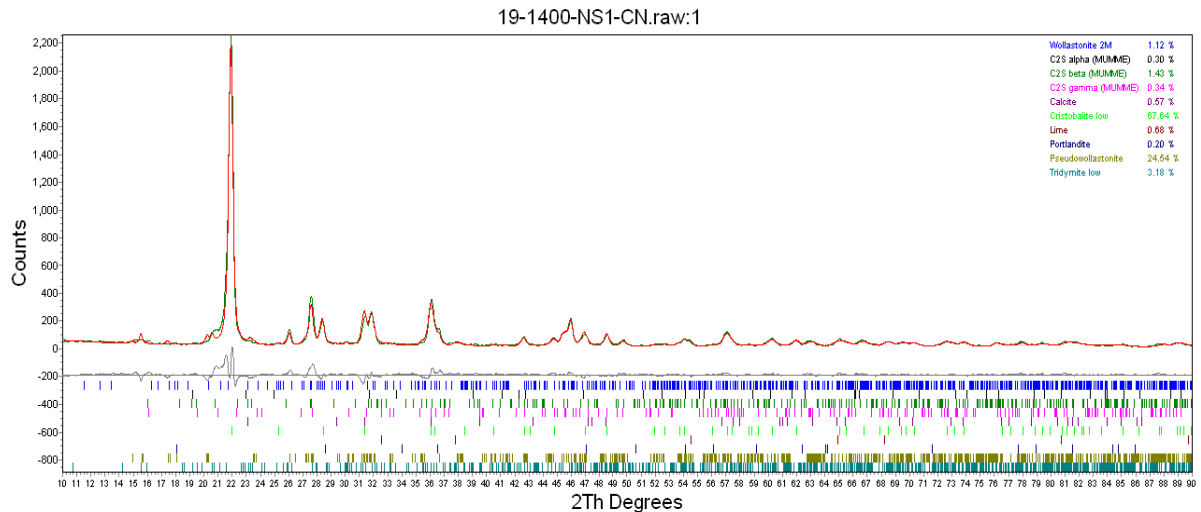
(ค) ตัวอย่างปูนเม็ดเบลต์ที่สังเคราะห์จาก NS3-CCR ที่ได้รับการกระตุ้นด้วยเทคนิคไมโครเวฟ
ที่อุณหภูมิ 1,400 องศาเซลเซียส

รูปที่ 4.17 ตัวอย่างผลการวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม TOPAS ของตัวอย่างที่ได้รับการกระตุ้นด้วยเทคนิค
ไมโครเวฟ ที่อุณหภูมิ 1,400 องศาเซลเซียส

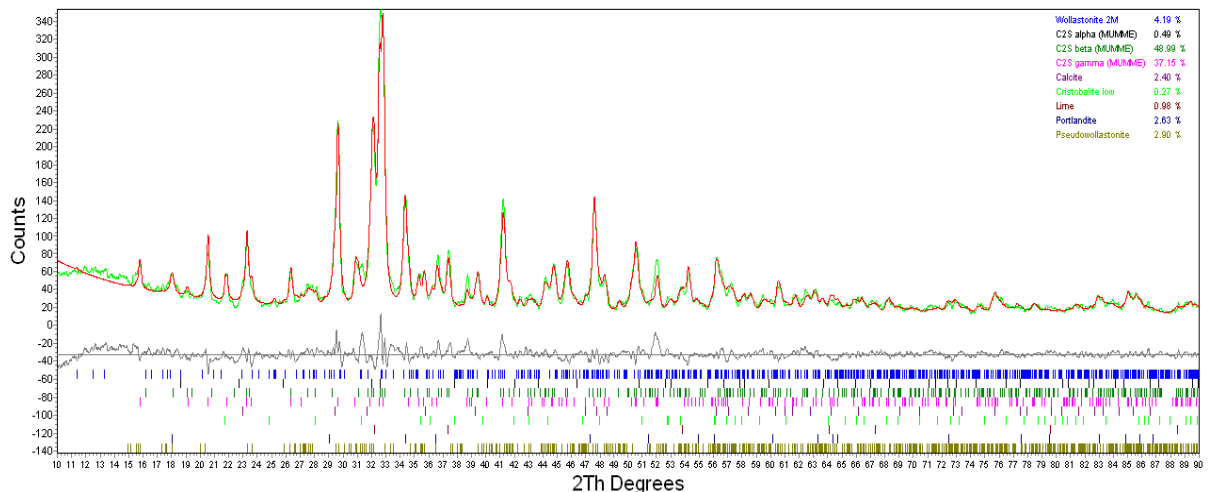


(ก) ตัวอย่างปูนเม็ดเบลต์ที่สังเคราะห์จาก NS1-CC ที่ได้รับการกระตุ้นด้วยเทคนิคคอกโคเตเคลป
ที่อุณหภูมิ 1,400 องศาเซลเซียส

**โครงการการสังเคราะห์ปูนซีเมนต์เบสไคต์ที่มีความสามารถในการทำปฏิกิริยาสูงจากชีวมวล
และแคลเซียมแหล่งต่างๆ ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและตัวเร่ง**



(ข) ตัวอย่างปูนเม็ดเบสไคต์ที่สังเคราะห์จาก NS1-CN ที่ได้รับการกระตุ้นด้วยเทคนิคคอกโคเคลป
ที่อุณหภูมิ 1,400 องศาเซลเซียส
23-1400-NS3-CCR.raw:1



(ค) ตัวอย่างปูนเม็ดเบสไคต์ที่สังเคราะห์จาก NS3-CCR ที่ได้รับการกระตุ้นด้วยเทคนิคคอกโคเคลป
ที่อุณหภูมิ 1,400 องศาเซลเซียส

รูปที่ 4.18 ตัวอย่างผลการวิเคราะห์ด้วยโปรแกรม TOPAS ของตัวอย่างที่ได้รับการกระตุ้นด้วยเทคนิคคอกโคเคลป ที่อุณหภูมิ 1,400 องศาเซลเซียส

จากการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างและปริมาณเฟสที่เกิดขึ้นด้วยเทคนิค XRD ร่วมกับโปรแกรม TOPAS ทางผู้วิจัยได้พิจารณาความน่าเชื่อถือของข้อมูลในการวิเคราะห์ โดยใช้ค่าปัจจัยโปรไฟล์ถ่วงน้ำหนัก (The weighted-profile factor, Rwp.) และดัชนีบ่งชี้ความเที่ยงตรงของตัวอย่างในภาพรวม Goodness of fit,

GOF) โดย Rwp.เป็นตัวบ่งชี้ถึงค่าความคลาดเคลื่อนระหว่างข้อมูลจากการวัดและข้อมูลจากการคำนวณ (Tamer, 2013) กรณีที่ค่า Rwp. มีค่าเข้าใกล้ 0 ยังแสดงถึงค่าความถูกต้องที่เพิ่มขึ้น (Bruker AXS, 2009) ในส่วนของค่า GOF ควรมีค่าใกล้เคียง 1 (Liao et al., 2015) ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงใช้ปัจจัยทั้ง 2 มาพิจารณาความถูกต้องของข้อมูล โดยผลการวิเคราะห์ปริมาณเฟสของตัวอย่างที่กระตุ้นด้วยเทคนิคคอปโตเคลปด้วยรังสีเอ็กซ์ (QXRD) โดยสังเคราะห์ที่อุณหภูมิแตกต่างกันแสดงในตารางที่ 4.6-4.8 สำหรับผลการวิเคราะห์ปริมาณเฟสของตัวอย่างที่กระตุ้นด้วยเทคนิคไมโครเวฟด้วยรังสีเอ็กซ์ (QXRD) โดยสังเคราะห์ที่อุณหภูมิแตกต่างกันแสดงในตารางที่ 4.9-4.11 ตามลำดับ

จากผลการวิเคราะห์ปริมาณเฟสที่เกิดขึ้นจากการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน โดยทำการกระตุ้นตัวอย่างนาโนซิลิกาที่สกัดจากเถ้าชีวมวลและแคลเซียมจากแหล่งต่างๆ ด้วยเทคนิคคอปโตเคลป (1 atm temp.130 °C ระยะเวลา 48 hr) ก่อนสังเคราะห์ โดยพบว่า ทุกตัวอย่างของนาโนซิลิกาที่สกัดจากเถ้าชีวมวลทั้ง 3 ประเภทที่ทำการสังเคราะห์ร่วมกับแคลเซียมคาร์บอเนตและแคลเซียมคาร์ไบด์ที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส ให้ค่าเบสเฟส (β -C₂S) สูงสุด และรองลงคือ เฟส γ -C₂S ยกเว้นการเผาพร้อมกับแคลเซียมไนเตรทที่ให้ค่าเฟสของ C₂S ต่ำ และเมื่อทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,300 องศาเซลเซียส พบว่าเฟสเบสเฟส (β -C₂S) ยังคงมีปริมาณสูงสุด แต่ลดลงกว่าตอนที่สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส โดยเฟสที่มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด ได้แก่ เฟส γ -C₂S และยังเพิ่มปริมาณมากขึ้นเมื่ออุณหภูมิสังเคราะห์เพิ่มสูงขึ้นเป็น 1,400 องศาเซลเซียส โดยผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.6 ซึ่งเฟสดังกล่าวไม่ทำปฏิกิริยากับน้ำ ดังนั้นจึงคาดว่าจะส่งผลโดยตรงต่อปฏิกิริยาได้

ตารางที่ 4.6 ผลการวิเคราะห์ปริมาณเฟสของตัวอย่างที่กระตุ้นด้วยเทคนิคคอปโตเคลปด้วยรังสีเอ็กซ์ (QXRD) โดยสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,200 °C

สารประกอบ (ร้อยละ)	1,200 °C								
	NS1+CC	NS1+CN	NS1+CCR	NS2+CC	NS2+CN	NS2+CCR	NS3+CC	NS3+CN	NS3+CCR
α -C ₂ S	0.282	0.435	2.929	0.331	0.8	1.298	0.44	0.408	0.846
β -C ₂ S	66.491	1.488	65.978	73.147	0.281	55.236	88.134	1.117	63.191
γ -C ₂ S	14.14	0.129	1.392	21.63	0.378	0.855	1.192	0.609	0.343
Pseudowollastonite	7.888	5.893	3.223	1.741	8.321	2.639	3.724	6.625	3.388
Wollastonite		38.108	2.554	1.087	51.633			46.877	
Cristobalite low	5.815	49.633	4.316	0.169	36.886	1.043	2.517	42.69	1.796
Tridymite low		3.318			1.417			1.094	
Calcite	5.303	0.04	0.546	0.616	0.004	4.512	3.725	0	4.593
Lime	0.082	0.716	11.204	0.087	0.064	23.566	0.148	0.197	18.554
Portlandite	0.001	0.239	7.859	1.192	0.217	10.851	0.119	0.484	7.288
Rwp.	10.21	14.24	12.35	9.89	13.34	13.99	8.96	13.69	12.1
GOF	0.62	1.08	0.75	0.6	0.96	0.89	0.55	1.01	0.77

ตารางที่ 4.7 ผลการวิเคราะห์ปริมาณเฟสของตัวอย่างที่กระตุ้นด้วยเทคนิคอโตเคลปด้วยรังสีเอ็กซ์ (QXRD)
โดยสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,300 °C

สารประกอบ (ร้อยละ)	1,300 °C								
	NS1+CC	NS1+CN	NS1+CCR	NS2+CC	NS2+CN	NS2+CCR	NS3+CC	NS3+CN	NS3+CCR
α -C ₂ S	0.901	0.033	2.357	0.896	0.105	0.888	0	0.407	3.242
β -C ₂ S	47.031	2.797	66.617	47.565	1.097	61.711	68.026	0.697	67.496
γ -C ₂ S	40.294	0.054	11.844	33.106	0.085	6.287	7.32	0	2.463
Pseudowollastonite	5.393	44.32	4.156	7.393	42.963	4.836	12.272	42.66	3.48
Wollastonite		2.907			2.072			0.041	
Cristobalite low	1.504	45.695	3.076	1.113	46.963	0.44	4.275	44.224	0.622
Tridymite low		2.451			4.83			10.547	
Calcite	0.671	0.493	2.151	1.644	0.652	3.647	3.22	0.904	2.751
Lime	0.704	0.729	5.179	0.964	0.971	14.172	0.43	0.292	11.84
Portlandite	3.718	0.522	4.62	7.318	0.32	8.019	4.457	0.269	8.105
Rwp.	8.22	14.15	10.42	10.21	12.15	12.03	9.12	13.49	12.11
GOF	0.85	1.05	0.66	0.65	0.95	0.78	0.54	0.99	0.76

ตารางที่ 4.8 ผลการวิเคราะห์ปริมาณเฟสของตัวอย่างที่กระตุ้นด้วยเทคนิคอโตเคลปด้วยรังสีเอ็กซ์ (QXRD)
โดยสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,400 °C

สารประกอบ (ร้อยละ)	1,400 °C								
	NS1+CC	NS1+CN	NS1+CCR	NS2+CC	NS2+CN	NS2+CCR	NS3+CC	NS3+CN	NS3+CCR
α -C ₂ S	0.241	0.298	0	4.761	0.172	0.105	0.613	0.962	0.492
β -C ₂ S	24.725	1.426	27.112	24.816	2.023	25.242	11.443	2.72	48.992
γ -C ₂ S	47.903	0.337	67.389	64.379	0.507	69.001	54.801	0.498	37.146
Pseudowollastonite	22.842	24.542	2.104	0.939	22.742	3.114	21.006	23.082	2.901
Wollastonite		1.124			2.024		6.93	3.072	4.193
Cristobalite low	2.875	67.636	0.257	0.128	68.158	0.107	0.31	65.104	0.273
Tridymite low		3.181			2.951			3.408	
Calcite	1.209	0.574	2.615	1.352	0.404	1.715	3.456	0.294	2.4
Lime	0.16	0.678	0.467	1.651	0.819	0.867	0.104	0.652	0.975
Portlandite	0.045	0.205	0.055	1.975	0.198	0.045	1.337	0.201	2.628
Rwp.	11.73	14.98	12.53	11.51	11.98	11.53	23.02	10.74	11.05
GOF	0.74	1.17	0.82	0.76	0.72	0.92	1.4	0.84	0.7

ในส่วนของการศึกษาจากผลการวิเคราะห์ปริมาณเฟสที่เกิดขึ้นจากการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิแตกต่างกัน โดยทำการกระตุ้นตัวอย่างนาโนซิลิกาที่สกัดจากเถ้าชีวมวลและแคลเซียมจากแหล่งต่างๆ ด้วยเทคนิคไมโครเวฟ โดยทำการกระตุ้นที่ 700 วัตต์ เป็นระยะเวลา 1 ชั่วโมง และนำไปสังเคราะห์ โดยพบว่าทุกตัวอย่างของนาโนซิลิกาที่สกัดจากเถ้าชีวมวลทั้ง 3 ประเภทที่ทำการสังเคราะห์ร่วมกับแคลเซียมคาร์บอเนตและแคลเซียมคาร์ไบด์ที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส ให้ค่าเบสไลต์ (β -C₂S) สูงสุด และรองลงคือ เฟส γ -C₂S ยกเว้นการเผาพร้อมกับแคลเซียมไนเตรทที่ให้ค่าเฟสของ C₂S ต่ำ โดยผลการทดลองให้ผลไม่แตกต่างกับการใช้เทคนิคออโตแครป และเมื่อทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,300 องศาเซลเซียส พบว่าเฟสเบสไลต์ (β -C₂S) ยังคงมีปริมาณสูงสุด แต่ปริมาณที่เกิดขึ้นน้อยกว่าตอนที่สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส โดยปริมาณเฟสที่มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นอย่างเห็นได้ชัด ได้แก่ เฟส γ -C₂S และเมื่อทำการปริมาณยังเพิ่มขึ้นเมื่ออุณหภูมิการสังเคราะห์เพิ่มสูงขึ้นเป็น 1,400 องศาเซลเซียส โดยผลการทดลองแสดงดังตารางที่ 4.9-4.11 ซึ่งเฟสดังกล่าวไม่มีสมบัติไฮดรอลิกหรือไม่ทำปฏิกิริยากับน้ำ (Talor, 1997) ดังนั้นในงานวิจัยนี้จึงไม่ต้องการให้เกิดเฟสดังกล่าวในผลิตภัณฑ์ที่สังเคราะห์ขึ้น ดังนั้น จากการศึกษาพบว่าวิธีการสังเคราะห์ตัวอย่างโดยการกระตุ้นด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลทั้ง 2 เทคนิค ให้ผลของปริมาณเฟสเบสไลต์ (β -C₂S) ที่อุณหภูมิต่ำ ไม่แตกต่างกัน แต่เทคนิคการใช้เครื่องออโตแครปมีข้อเสียในประเด็นค่าใช้จ่ายที่สูงกว่าไม่ว่าจะเป็นตัวทำละลายหรือความร้อนในการกระตุ้นหลายรอบหากเปรียบเทียบกับการใช้เทคนิคไมโครเวฟ

ตารางที่ 4.9 ผลการวิเคราะห์ปริมาณเฟสของตัวอย่างที่กระตุ้นด้วยเทคนิคไมโครเวฟด้วยรังสีเอ็กซ์ (QXRD) โดยสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,200 °C

สารประกอบ (ร้อยละ)	1,200 °C								
	NS1+CC	NS1+CN	NS1+CCR	NS2+CC	NS2+CN	NS2+CCR	NS3+CC	NS3+CN	NS3+CCR
α -C ₂ S	0.204	0.935	1.894	0.931	0.91	2.02	1.02	1.032	1.503
β -C ₂ S	67.235	0.105	65.842	69.482	0.079	55.831	77.429	0.895	60.237
γ -C ₂ S	12.642	0.121	3.073	13.962	0.094	1.642	5.063	0.392	0.085
Pseudowollastonite	6.943	6.021	2.96	4.083	6.341	6.963	4.032	7.301	2.851
Wollastonite		42.854			49.625			47.043	
Cristobalite low	5.035	47.964	6.003	4.271	40.021	5.004	3.852	41	1.063
Tridymite low		2.053			2.381			1.953	
Calcite	7.048	0	0.603	6.721	0.008	0.069	9.034	0	6.042
Lime	0.865	0.563	12.382	0.951	0.703	18.654	0.302	0.089	20.052
Portlandite	0.074	0.364	8.037	0.061	0.217	9.931	0.04	0.501	8.201
Rwp.	9.78	11.23	10.62	10.02	11.93	10.06	8.96	10.64	8.65
GOF	0.62	0.96	0.85	0.74	0.82	0.71	0.55	0.93	0.86

ตารางที่ 4.10 ผลการวิเคราะห์ปริมาณเฟสของตัวอย่างที่กระตุ้นด้วยเทคนิคไมโครเวฟด้วยรังสีเอ็กซ์ (QXRD)
โดยสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,300 °C

สารประกอบ (ร้อยละ)	1,300 °C								
	NS1+CC	NS1+CN	NS1+CCR	NS2+CC	NS2+CN	NS2+CCR	NS3+CC	NS3+CN	NS3+CCR
α -C ₂ S	0.318	0.031	0.103	0.549	0.076	1.041	0.865	0.381	2.941
β -C ₂ S	45.941	2.061	59.034	46.031	2.041	59.054	68.041	0.481	61.042
γ -C ₂ S	38.795	0.104	18.074	34.329	0.095	16.942	11.053	0.073	15.041
Pseudowollastonite	4.031	45.031	5.031	8.041	44.941	3.851	8.041	42.041	3.48
Wollastonite		3.291			3.941			1.049	
Cristobalite low	1.402	45.064	3.975	2.031	40	0.44	5.041	44.224	0.32
Tridymite low		3.021			7.872			10.418	
Calcite	5.984	0.392	3.341	3.163	0.531	1.041	2.031	0.851	1.073
Lime	0.893	0.694	6.074	0.863	0.651	10.052	0.643	0.217	8.043
Portlandite	3.032	0.863	4.98	5.041	0.32	8.019	5.031	0.924	9
Rwp.	8.22	10.63	9.89	9.75	11.03	12.03	9.53	11.74	10.84
GOF	0.85	0.96	0.74	0.65	0.82	0.78	0.67	0.84	0.67

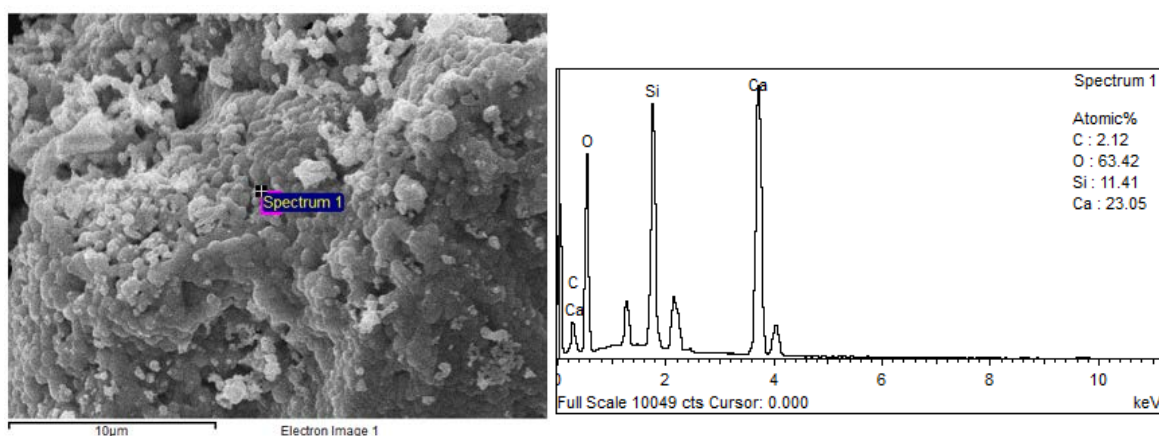
ตารางที่ 4.11 ผลการวิเคราะห์ปริมาณเฟสของตัวอย่างที่กระตุ้นด้วยเทคนิคไมโครเวฟด้วยรังสีเอ็กซ์ (QXRD)
โดยสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,400 °C

สารประกอบ (ร้อยละ)	1,400 °C								
	NS1+CC	NS1+CN	NS1+CCR	NS2+CC	NS2+CN	NS2+CCR	NS3+CC	NS3+CN	NS3+CCR
α -C ₂ S	0.201	0.242	0.087	0.394	0.104	0.105	0.324	0.867	0.381
β -C ₂ S	22.692	1.053	26.429	20.635	0.984	25.242	14.049	2.043	34.386
γ -C ₂ S	45.031	1.083	60.445	48.031	1.503	69.001	50.853	1.84	48
Pseudowollastonite	26.904	24.294	2.401	26.421	21.472	3.114	24.075	20.643	4.281
Wollastonite		2.856			4.047		3.916	5.074	3.923
Cristobalite low	4.362	64.957	4.023	0.128	63.96	0.107	5.049	61.643	3.937
Tridymite low		5.042			7.041			6.842	
Calcite	0.861	0.058	3.742	1.352	0.064	1.715	0.893	0.402	1.054
Lime	0.128	0.476	2.946	1.651	0.769	0.867	0.205	0.531	1.964
Portlandite	0.032	0.304	0.083	1.975	0.198	0.045	1.054	0.204	1.802
Rwp.	9.87	10.53	10.24	11.51	10.49	11.53	10.3	10.25	10.16
GOF	0.86	0.89	0.82	0.76	0.92	0.92	1.4	0.85	0.86

4.2.3 การตรวจสอบลักษณะทางกายภาพของเฟสเบลต์ (β - C_2S) ที่สังเคราะห์ขึ้นด้วยกล้องจุลทรรศน์แบบส่องกราด (SEM) ร่วมกับการวิเคราะห์องค์ประกอบของเฟสด้วยเทคนิค EDS (Scanning electron microscopy with energy dispersive x-ray spectroscopy, SEM with EDS)

จากการสังเคราะห์เบลต์ (β - C_2S) จากเถ้าชีวมวลทั้ง 3 ประเภทและแคลเซียมแหล่งต่างๆ โดยทำการกระตุ้นด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและเผาที่อุณหภูมิแตกต่างกัน เพื่อศึกษาปริมาณเฟสเบลต์ (β - C_2S) ที่เกิดขึ้น จากผลการทดลองในส่วนของการวิเคราะห์โครงสร้างของเฟสและปริมาณเฟสด้วยเทคนิค XRD ร่วมกับโปรแกรม TOPAS ในงานวิจัยนี้ได้ทำการศึกษาลักษณะของเฟสเบลต์ (β - C_2S) ที่เกิดขึ้น ด้วยเทคนิค SEM ร่วมกับการวิเคราะห์องค์ประกอบของเฟสด้วยเทคนิค EDS เพื่อเป็นการยืนยันเฟสเบลต์ (β - C_2S) ที่เกิดขึ้น โดยผลจากการสังเคราะห์พบว่าทุกตัวอย่างที่ทำการสังเคราะห์จากนาโนซิลิกาที่สกัดจากเถ้าแกลบดำ เถ้าชานอ้อย และเถ้าปาล์มน้ำมัน ร่วมกับแคลเซียมคาร์บอเนต แคลเซียมไนเตรท และแคลเซียมคาร์ไบด์ ให้เฟสเบลต์ (β - C_2S) สูงสุดที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส

ดังนั้นผู้วิจัยจึงได้นำตัวอย่างที่สังเคราะห์ได้ศึกษาลักษณะทางกายภาพด้วยเทคนิค SEM โดยผลการศึกษาแสดงดังรูปที่ 4.19 ซึ่งพบการรวมกลุ่มที่มีลักษณะกลมบนพื้นผิวตัวอย่างโดยทั่ว และเมื่อยิง EDS พบว่าเป็นสารประกอบไดแคลเซียมซิลิเกตหรือเฟสเบลต์ เนื่องจากผลของการวิเคราะห์องค์ประกอบของธาตุด้วยเทคนิค EDS พบว่าคิดเป็นสัดส่วนระหว่างแคลเซียมต่อซิลิกา คือ 2.02 ต่อ 1 โดยสอดคล้องกับผลการศึกษาลักษณะโครงสร้างของเฟสด้วยเทคนิค XRD ที่พบเฟสของแอลฟา-ไดแคลเซียมซิลิเกต (α - C_2S), เบต้า-ไดแคลเซียมซิลิเกต (β - C_2S) หรือเรียกว่าเบลต์และแกมมา-ไดแคลเซียมซิลิเกต (γ - C_2S) โดยข้อจำกัดของเทคนิค EDS คือไม่สามารถระบุได้ว่าเป็นเฟสใดของไดแคลเซียมซิลิเกต (C_2S) นอกจากระบุในภาพรวมของทุกเฟสของไดแคลเซียมซิลิเกต (C_2S)



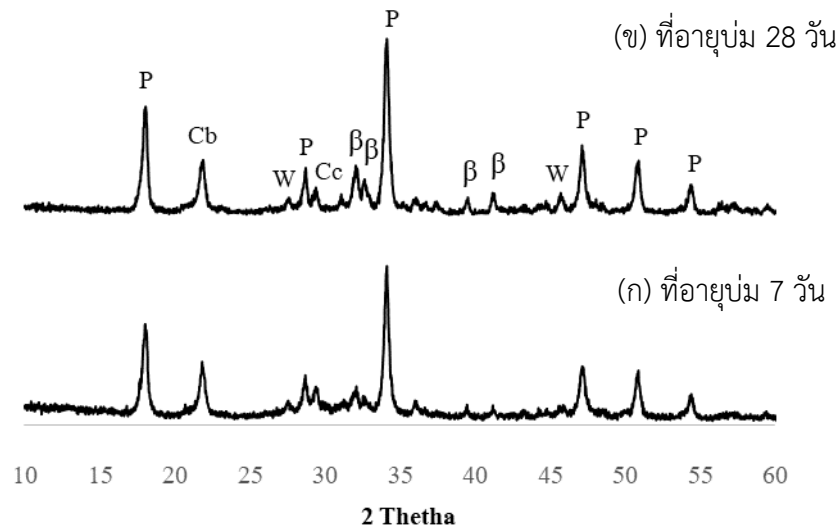
รูปที่ 4.19 ภาพถ่ายด้วยเทคนิค SEM ที่กำลังขยาย 5000 เท่าของตัวอย่างนาโนซิลิกาสกัดจากเถ้าแกลบดำ เปราร่วมกับแคลเซียมคาร์บอเนตที่สังเคราะห์ด้วยอุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส โดยผ่านการกระตุ้นด้วยเทคนิคไมโครเวฟก่อนการสังเคราะห์

ดังนั้นจากการทดลอง 2 ส่วน ได้แก่ ส่วนที่ 1 การศึกษาลักษณะสมบัติ, ค่าคงที่ทางจลนศาสตร์ของนาโนซิลิกาที่สกัดจากชีวมวล และส่วนที่ 2 การศึกษาคุณสมบัติระดับจุลภาคของปูนเม็ดเบสไลต์สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำโดยใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอล ของแผนการดำเนินงานในช่วง 1 ปีแรก พบว่านาโนซิลิกาที่สกัดจากเถาชีวมวลทั้ง 3 ประเภท ได้แก่ เถาเกลบดำ เถาชานอ้อย และเถาปาล์มน้ำมัน มีศักยภาพในการนำไปเป็นวัตถุดิบตั้งต้นทดแทนซิลิกาในการผลิตปูนซีเมนต์ใกล้เคียงกัน ถึงแม้ว่าค่า Activation Energy (E_a) ของเถาเกลบดำจะบ่งบอกว่ามีศักยภาพสูงที่สุดในการนำไปทำปฏิกิริยากับน้ำ แต่เมื่อนำมากระตุ้นด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลพบว่ากลับให้ปริมาณเฟสต่างๆ ใกล้เคียงกัน แต่ในกรณีของแหล่งแคลเซียมพบว่าแหล่งแคลเซียมในเตรทไม่เหมาะกับการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,200-1,400 องศาเซลเซียส เนื่องจากความร้อนจากการสลายตัวของแคลเซียมในเตรทส่งผลให้ไปช่วยเร่งการทำปฏิกิริยาก่อนให้เกิดเฟสอื่นๆ ที่เป็นสารประกอบของ CaSiO_3 ประเภทอื่นมากกว่าเฟสของไดแคลเซียมซิลิเกต ควรทำการศึกษาที่อุณหภูมิต่ำกว่านี้ใน (ช่วง 800-1,100 องศาเซลเซียส) โดยอุณหภูมิที่เหมาะสมที่สุดในการนำไปสังเคราะห์ตัวอย่างเพื่อนำไปศึกษาผลของตัวเร่งในปฏิกิริยาไฮเดรชัน ในงานวิจัยนี้ คือ 1,200 องศาเซลเซียส เนื่องจากเป็นอุณหภูมิที่เกิดปริมาณเฟสเบสไลต์ ($\beta\text{-C}_2\text{S}$) สูงสุด หากเพิ่มอุณหภูมิสูงกว่านี้เฟสดังกล่าวจะเปลี่ยนเป็นเฟส $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ ซึ่งเฟสดังกล่าวไม่มีสมบัติไฮดรอลิกหรือไม่ทำปฏิกิริยากับน้ำ (Talor, 1997) จึงไม่เหมาะกับปฏิกิริยาไฮเดรชัน และในส่วนของการเปรียบเทียบเทคนิคในการกระตุ้นตัวอย่างก่อนการสังเคราะห์ทั้ง 2 เทคนิค ได้แก่ เทคนิคไฮโดรเทอร์มอลและเทคนิคไมโครเวฟ พบว่าให้ผลของปริมาณเฟสเบสไลต์ ($\beta\text{-C}_2\text{S}$) ไม่แตกต่างกัน แต่เทคนิคไมโครเวฟมีขั้นตอนการกระตุ้นที่ง่ายและเร็วกว่า รวมถึงการใช้เครื่องออโตเครปมีข้อเสียในประเด็นค่าใช้จ่ายที่สูงกว่าไม่ว่าจะเป็นตัวทำละลายหรือความร้อนในการกระตุ้นหลายรอบ ดังนั้นในแผนการดำเนินงานส่วนที่ 3 ของงานวิจัยนี้ ในประเด็นการศึกษาผลของแคลเซียมคลอไรด์ต่อการพัฒนากระบวนการไฮเดรชัน ทางผู้วิจัยจึงเลือกตัวอย่างที่เฝ้าร่วมระหว่างซิลิกาที่สกัดจากเถาชีวมวลทั้ง 3 ประเภทเฝ้าร่วมกับแคลเซียมคาร์บอเนตและแคลเซียมคาร์ไบด์ โดยทำการกระตุ้นโดยใช้เทคนิคไมโครเวฟก่อนทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส ก่อนนำมาใช้ในการศึกษา ซึ่งคาดว่าจะทำให้ผลการศึกษาที่ครอบคลุมถึงประสิทธิภาพทั้งในเชิงเทคนิคและจุดคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์

4.3 ส่วนที่ 3 การศึกษาผลของแคลเซียมคลอไรด์ต่อการพัฒนากระบวนการไฮเดรชัน

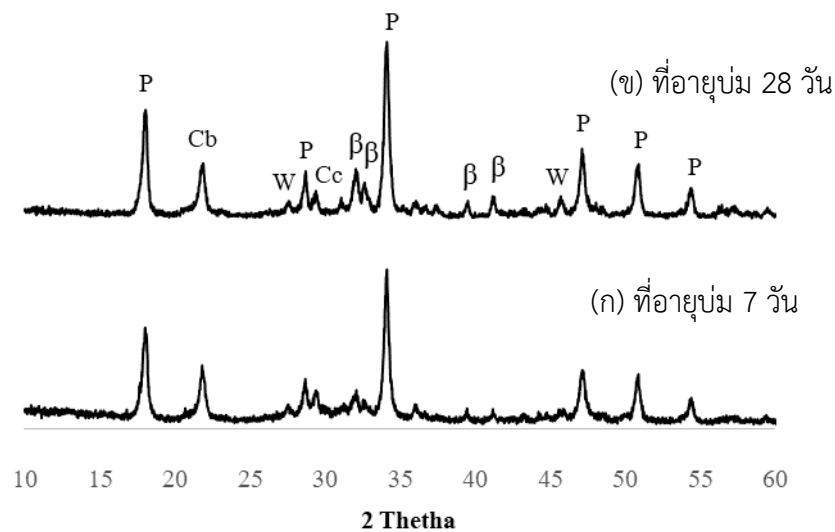
4.3.1 ผลการศึกษาโครงสร้างผลึกของไดแคลเซียมซิลิเกตที่ผ่านการปรับปรุงปฏิกิริยาไฮเดรชัน (XRD)

เพื่อศึกษาผลผลิตภัณฑ์ไฮเดรชันที่เกิดขึ้นของตัวอย่างซีเมนต์เฟสดีที่สังเคราะห์จาก NS1 + CC และตัวอย่าง NS1+CCR ที่ไม่เติมสารกระตุ้นปฏิกิริยาเปรียบเทียบกับตัวอย่างที่เติมสารกระตุ้นแคลเซียมคลอไรด์ที่ปริมาณแตกต่างกัน (ร้อยละ 1, 3 และ 5) โดยนำตัวอย่างที่ทำการกระตุ้นปฏิกิริยาด้วยเทคนิคไมโครเวฟและสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส มาทำปฏิกิริยาไฮเดรชันกับน้ำที่ระยะเวลา 1,7,14 และ 28 วัน พบว่าตัวอย่างซีเมนต์เฟสดีที่ไม่เติมตัวเร่งปฏิกิริยาบ่มที่อายุ 1 และ 7 วัน ไม่เห็นความแตกต่างมากนัก ดังนั้นจึงทำการเปรียบเทียบผลการวิเคราะห์ตัวอย่างที่อายุการบ่ม 7 และ 28 วัน เพื่อให้เห็นความแตกต่างของผลผลิตภัณฑ์ไฮเดรชันที่เกิดขึ้น แสดงดังรูปที่ 4.20 และ 4.21 ตามลำดับ โดยตัวอย่างของซีเมนต์เฟสดีที่ไม่เติมแคลเซียมคลอไรด์ซึ่งเป็นตัวเร่งปฏิกิริยาไฮเดรชันในงานวิจัยนี้ ถือเป็นตัวแปลควบคุมที่ถูกนำมาใช้เปรียบเทียบกับผลของผลผลิตภัณฑ์ไฮเดรชันที่เติมในตัวอย่างซีเมนต์เบสไลต์ที่ร้อยละแตกต่างกัน



(P = Portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), Cb = Cristobalite (SiO_2), Cc = Calcite (CaCO_3), $\beta = \beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$,
W = Pseudowollastonite ($\alpha\text{-Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$))

รูปที่ 4.20 ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของซีเมนต์เฟสท์ NS1 + CC ด้วยเทคนิค XRD



(P = Portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), Cb = Cristobalite (SiO_2), Cc = Calcite (CaCO_3), $\beta = \beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$,
W = Pseudowollastonite ($\alpha\text{-Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$))

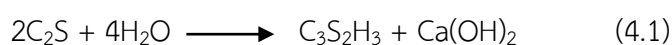
รูปที่ 4.21 ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของซีเมนต์เฟสท์ NS1 + CCR ด้วยเทคนิค XRD

จากผลการทดลองด้วยเทคนิค XRD พบว่าทุกตัวอย่างปรากฏสารประกอบ Portlandite (Ca(OH)_2), Cristobalite, $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, Calcite (CaCO_3) และ Pseudowollastonite ($\alpha\text{-Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$) ที่ตำแหน่งเดียวกัน โดยตำแหน่งที่พบแสดงดังตารางที่ 4.12

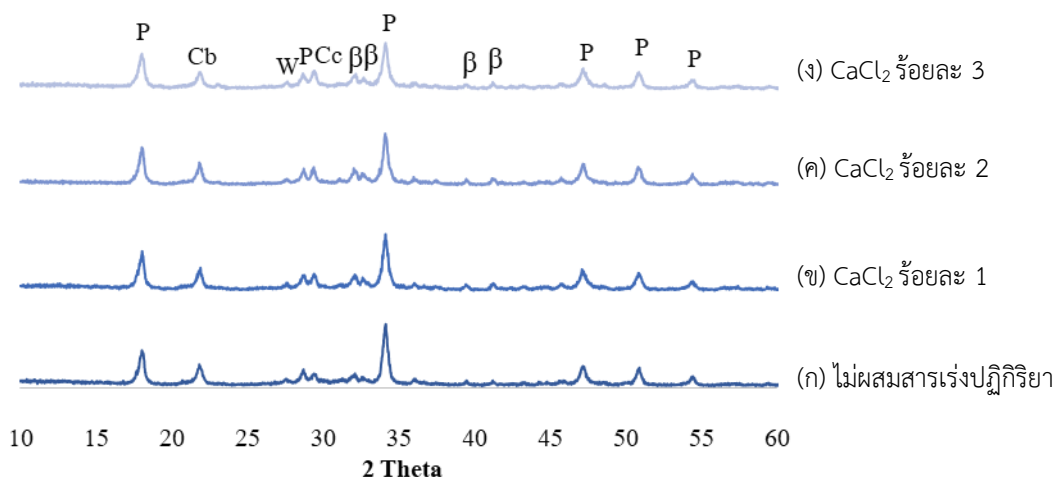
ตารางที่ 4.12 แสดงสารประกอบและตำแหน่งของสารประกอบที่ปรากฏจากการวิเคราะห์ด้วยเทคนิค XRD

สารประกอบ	JCPDs	2 θ
Portlandite (Ca(OH)_2)	44-1481	18°, 29°, 34°, 47°, 51° และ 54.5°
Cristobalite	39-1425	22°
$\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$	49-1673	31, 32.5°, 33° และ 41°
Calcite (CaCO_3)	33-0302	30°
Pseudowollastonite ($\alpha\text{-Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$)	74-0874	28° และ 46°

เมื่อพิจารณาที่อายุในการบ่ม 7 วันของทั้งสองตัวอย่างพบว่าความสูงของ Ca(OH)_2 ไม่แตกต่างกันมาก โดยในตัวอย่าง NS1+CCR มีความสูงของพีคดังกล่าวมากกว่าตัวอย่าง NS1+CC อาจจะมีผลจากปริมาณแคลเซียมออกไซด์อิสระ (CaO) ที่ปรากฏในตัวอย่าง NS1+CC ในขั้นตอนการสังเคราะห์ปูนเม็ด ส่งผลให้มีแคลเซียมอิสระที่พร้อมทำปฏิกิริยากับน้ำทันทีในกระบวนการไฮเดรชัน อย่างไรก็ตามเมื่อเพิ่มระยะเวลาในการบ่มเป็น 28 วันของทั้งสองตัวอย่าง พบว่าให้ความสูงของพีค Ca(OH)_2 สูงกว่าที่อายุในการบ่ม 7 วัน ซึ่งเป็นผลมาจากปฏิกิริยาไฮเดรชันของไดแคลเซียมซิลิเกตที่มีแคลเซียมออกไซด์อิสระสูง ดังสมการที่ (1) คือ เมื่อไดแคลเซียมซิลิเกตทำปฏิกิริยากับน้ำ จะทำให้ภายในระบบมีสภาพความเป็นด่างสูงขึ้น โดยผลจากสภาวะความมีขั้วของ OH^- จะทำลายพันธะของสารประกอบออกไซด์ที่ผิวอนุภาคตัวอย่าง ได้แก่ Ca-O และ Si-O แต่เนื่องจากในอนุภาคของตัวอย่างมีปริมาณแคลเซียมออกไซด์อิสระสูงและพันธะ Ca-O มีความแข็งแรงน้อยกว่าพันธะ Si-O จึงละลายน้ำได้มาก ทำให้ภายในระบบมีความเข้มข้นของ Ca^{2+} และ OH^- สูงพอที่จะทำให้เกิดการตกผลึกและก่อตัวเป็น Ca(OH)_2 ในขณะเดียวกัน Si-O ที่อยู่บริเวณผิวของอนุภาค จะมีความเข้มข้นเพิ่มมากขึ้น และ H^+ จากน้ำจะถูกดูดซับ ทำให้สารละลายมีความเป็นด่างเพิ่มมากขึ้น แต่ไม่มากพอที่จะทำลายพันธะ Si-O ที่อยู่ในอนุภาคได้ จึงเกิดเป็นแคลเซียมซิลิเกตไฮเดรตเคลือบบริเวณผิวของตัวอย่าง หลังจากนั้นปฏิกิริยายังคงดำเนินต่อเนื่อง จากการที่ภายในตัวอย่างมีแรงดันออสโมติก (osmotic pressure) และบริเวณผิวถูกเคลือบด้วยแคลเซียมซิลิเกตไฮเดรต ทำให้เมมเบรนบริเวณผิวหน้าแตกออก ส่งผลให้ Ca^{2+} ที่มีอยู่ปริมาณมากที่อยู่บริเวณภายนอกสามารถเข้าไปทำปฏิกิริยากับ SiO_4^{4-} ที่เหลืออยู่ภายในตัวอย่างก่อตัวเป็นแคลเซียมซิลิเกตไฮเดรตและ Ca(OH)_2 เพิ่มขึ้น ซึ่งปฏิกิริยายังดำเนินต่อไปอย่างช้าๆ แต่เนื่องจากภายในระบบมีปริมาณ Ca^{2+} สูง ทำให้มีไอออนเหลืออยู่ในระบบมาก จากปฏิกิริยาดังกล่าวจึงทำให้พบพีค Ca(OH)_2 ของไดแคลเซียมซิลิเกตซีเมนต์เพสต์ที่อายุ 28 วัน สูงกว่าที่ 7 วัน เมื่อเปรียบเทียบกับภาพรวมพบว่าตัวอย่าง NS1+CCR ให้ผลผลิตไฮเดรชันได้แก่ Ca(OH)_2 สูงกว่าตัวอย่าง NS1+CC

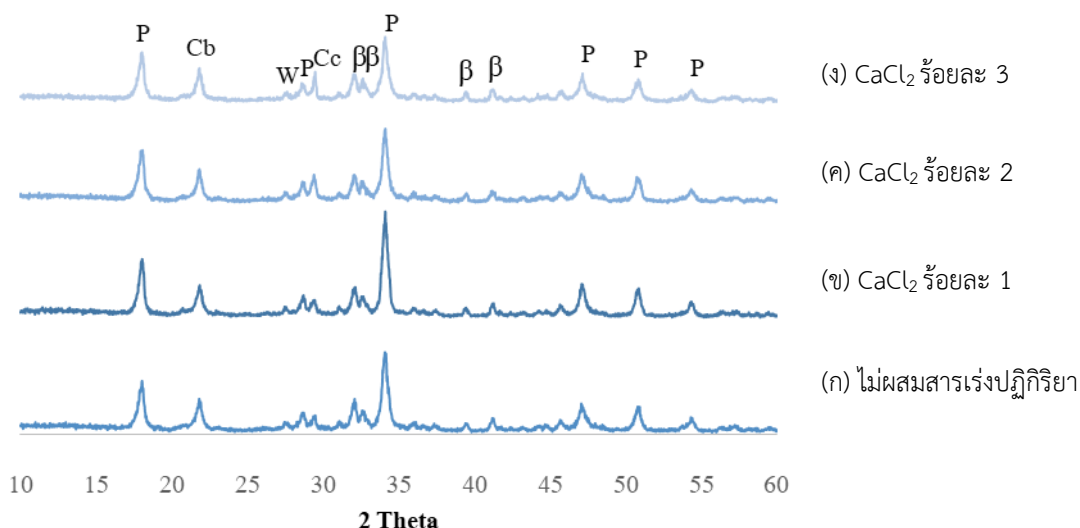


อย่างไรก็ตามเมื่อทำการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของเฟสเบสไลต์ หรือไดแคลเซียมซิลิเกต ซีเมนต์เพสต์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส ที่ผสมสารเร่งแคลเซียมคลอไรด์ (CaCl_2) ปริมาณแตกต่างกัน (ร้อยละ 1, 2 และ 3 ด้วยเทคนิค XRD ที่อายุในการบ่ม 7 และ 28 วัน ได้ผลการทดลองดังรูปที่ 4.22 และ 4.23 สำหรับตัวอย่าง NS1+CC และ NS1+CCR ตามลำดับ



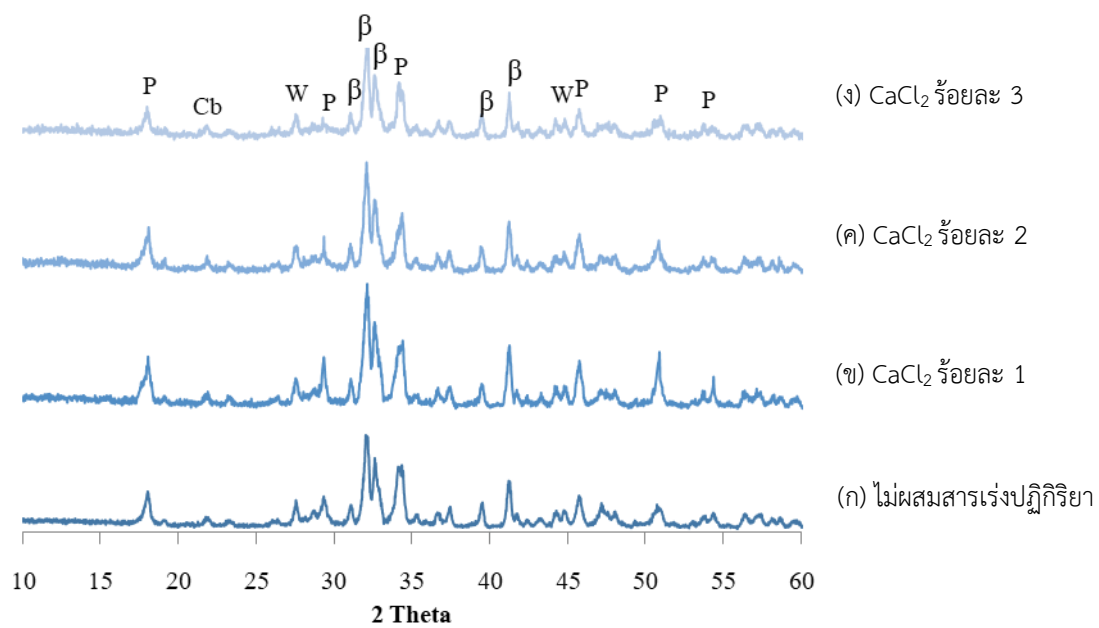
P = Portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), Cb = Cristobalite (SiO_2), β = $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, W = Pseudowollastonite ($\alpha\text{-Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$)

รูปที่ 4.22 ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของซีเมนต์เพสต์ NS1 + CC ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส ที่ผสมสารเร่งปฏิกิริยา CaCl_2 ด้วยเทคนิค XRD ที่อายุ 7 วัน



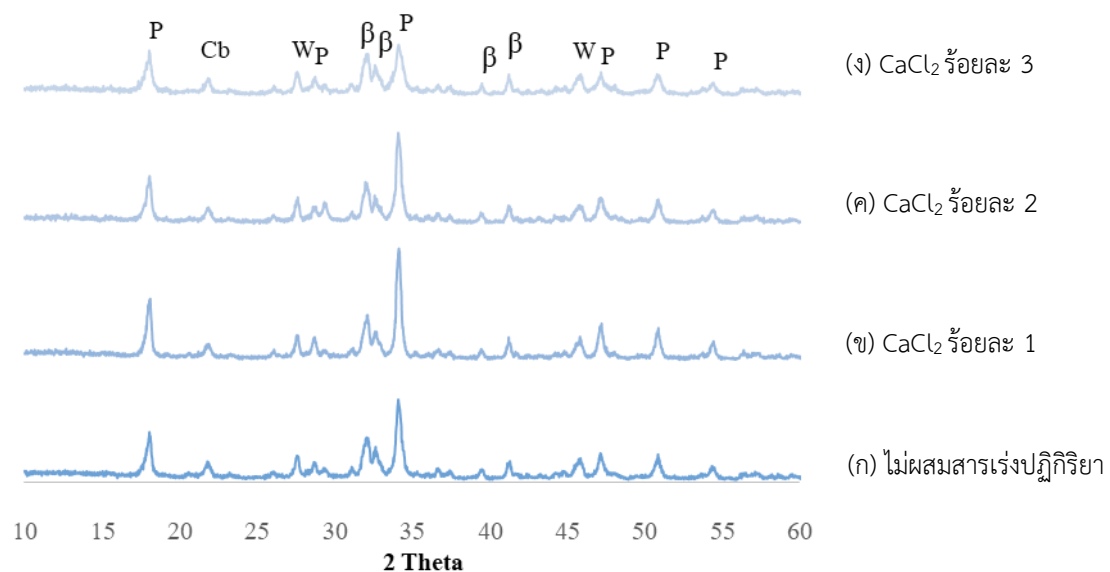
P = Portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), Cb = Cristobalite (SiO_2), β = $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$, W = Pseudowollastonite ($\alpha\text{-Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$)

รูปที่ 4.23 ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของซีเมนต์เพสต์ NS1 + CC ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส ที่ผสมสารเร่งปฏิกิริยา CaCl_2 ด้วยเทคนิค XRD ที่อายุ 28 วัน



P = Portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), Cb = Cristobalite (SiO_2), β = β - Ca_2SiO_4 ,
W = Pseudowollastonite (α - $\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$)

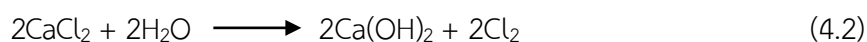
รูปที่ 4.24 ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของซีเมนต์เพสต์ NS1 + CCR ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส ที่ผสมสารเร่งปฏิกิริยา CaCl_2 ด้วยเทคนิค XRD ที่อายุ 7 วัน



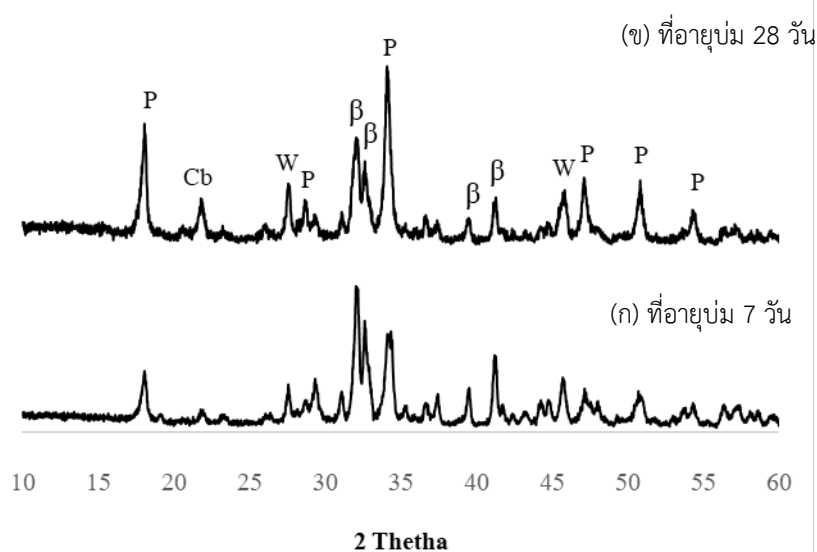
P = Portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), Cb = Cristobalite (SiO_2), β = β - Ca_2SiO_4 ,
W = Pseudowollastonite (α - $\text{Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$)

รูปที่ 4.25 ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของซีเมนต์เพสต์ NS1 + CCR ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส ที่ผสมสารเร่งปฏิกิริยา CaCl_2 ด้วยเทคนิค XRD ที่อายุ 28 วัน

ในกรณีของการศึกษาผลของ CaCl_2 ที่มีผลต่อการปรับปรุงปฏิกิริยาไฮเดรชันของไดแคลเซียมซิลิเกตซีเมนต์เฟสท์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส ที่อายุ 7 และ 28 วัน ดังแสดงในรูปที่ 4.24 และ 4.25 ตามลำดับ พบว่าโครงสร้างผลึกยังคงปรากฏฟีกของสารประกอบเช่นเดียวกับไม่ผสมสารเร่งปฏิกิริยา โดยพบระดับความสูงของฟีก $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาไฮเดรชันเพิ่มขึ้นเมื่อเติมสารเร่งปฏิกิริยา และลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณสารเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้พบว่าเมื่อทำการเพิ่มระยะเวลาในการบ่มจะทำให้ระดับความสูงของฟีกของ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ เพิ่มขึ้น เพราะเมื่อเฟสเบลต์ทำปฏิกิริยากับน้ำจะก่อตัวเป็นสารประกอบแคลเซียมซิลิเกตไฮเดรตและ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ดังสมการที่ 4.1 และเมื่อทำการเติมสารเร่งปฏิกิริยา CaCl_2 ลงในไดแคลเซียมซิลิเกตซีเมนต์เฟสท์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส ซึ่งมีปริมาณ CaO สูง จะทำให้ภายในระบบมีความเป็นด่างสูงขึ้น เพราะมีปริมาณไฮดรอกไซด์ (OH^-) ในระบบเพิ่มขึ้นแสดงดังสมการที่ 4.2 ส่งผลให้แคลเซียมไอออน (Ca^{2+}) และไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) ตกผลึกก่อตัวเป็น $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ได้เร็วขึ้น และในระหว่างที่สารละลายมีสภาพเป็นด่าง จะไปทำลายพันธะ $\text{Si} - \text{O}$ และ $\text{Ca} - \text{O}$ ที่มีอยู่ในตัวอย่างมาทำปฏิกิริยาเกิดเป็นแคลเซียมซิลิเกตไฮเดรตเคลือบบริเวณผิวของตัวอย่างเพิ่มขึ้น จนกระทั่งเมมเบรนที่เคลือบอยู่บนผิวหน้าแตกออก ทำให้ไอออนที่เหลืออยู่สามารถเข้าไปทำปฏิกิริยาได้เร็วขึ้น ซึ่งเมื่อเพิ่มระยะเวลาในการบ่มปฏิกิริยาจะค่อยๆ พัฒนาอย่างต่อเนื่อง จึงทำให้พบฟีกที่เกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันสูงขึ้น



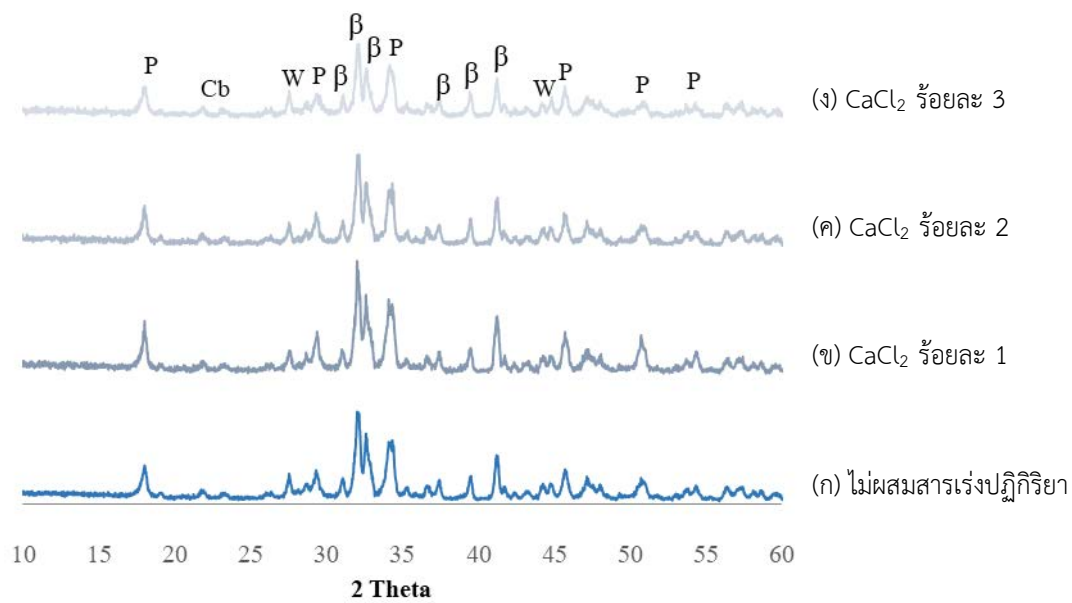
จากรูปที่ 4.25 ลักษณะโครงสร้างของไดแคลเซียมซิลิเกตซีเมนต์เฟสท์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,300 องศาเซลเซียสที่อายุ 7 และ 28 วัน พบว่า โครงสร้างผลึกยังคงปรากฏฟีกเช่นเดียวกับที่ผ่านการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส แต่ไม่พบฟีกของ Calcite หรือ CaCO_3 และพบฟีกของ $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ มากขึ้น โดยที่อายุ 7 วัน พบระดับความสูงของฟีก $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ สูงกว่าที่อายุ 28 วัน และความสูงของฟีก $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ต่ำกว่าที่อายุ 28 วัน จะเห็นได้ว่าเมื่อเพิ่มระยะเวลาการบ่มฟีกของ $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ ลดลงและฟีกของ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ เพิ่มขึ้น ซึ่งเป็นผลมาจากปฏิกิริยาไฮเดรชันของไดแคลเซียมซิลิเกตที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,300 องศาเซลเซียสที่มีปริมาณ $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ สูง ซึ่งการเกิดปฏิกิริยาคลายกับตัวอย่างที่ทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส



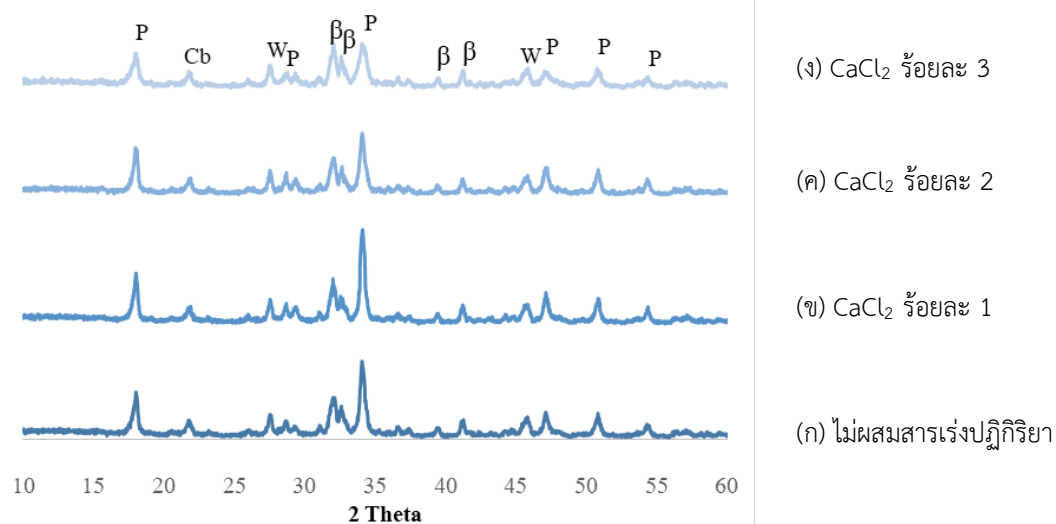
P = Portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), Cb = Cristobalite (SiO_2), β = $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$,
W = Pseudowollastonite ($\alpha\text{-Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$)

รูปที่ 4.26 ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของซีเมนต์เพสต์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,300 องศาเซลเซียส ด้วยเทคนิค XRD (ก) ที่อายุ 7 วัน (ข) ที่อายุ 28 วัน

โดยปฏิกิริยาไฮเดรชันของไดแคลเซียมซิลิเกตที่มี $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ สูง ซึ่งเป็นเฟสของไดแคลเซียมซิลิเกตที่เกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันได้ดี ซึ่งปฏิกิริยาที่เกิดขึ้นแสดงดังสมการที่ 4.4 คือ เมื่อไดแคลเซียมซิลิเกตทำปฏิกิริยากับน้ำ จะก่อให้เกิดแคลเซียมซิลิเกตไฮเดรตและ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ซึ่งบริเวณผิวของอนุภาคจะดูดซับ H^+ จากน้ำทำให้สารละลายมีความเป็นด่างเพิ่มมากขึ้น แต่ไม่มากพอที่จะทำลายพันธะ Si – O ที่อยู่ในอนุภาคได้ จึงเกิดแคลเซียมซิลิเกตไฮเดรตเคลือบบริเวณผิวของตัวอย่างในปริมาณน้อย หลังจากนั้นปฏิกิริยายังคงดำเนินต่อเนื่อง จากการที่ภายในตัวอย่างมีแรงดันออสโมติก (osmotic pressure) และบริเวณผิวถูกเคลือบด้วยแคลเซียมซิลิเกตไฮเดรต ทำให้เมมเบรนบริเวณผิวหน้าแตกออก ส่งผลให้ Ca^{2+} ที่อยู่ในบริเวณภายนอกสามารถเข้าไปทำปฏิกิริยากับ SiO_4^{4-} ที่เหลืออยู่ในภายในตัวอย่างก่อตัวเป็นแคลเซียมซิลิเกตไฮเดรตและ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ซึ่งเมื่อเพิ่มระยะเวลาในการบ่มปฏิกิริยาจะค่อยๆ พัฒนาอย่างต่อเนื่อง จึงทำให้พบฟิสิกส์ที่เกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันสูงขึ้น และปฏิกิริยายังดำเนินต่อไปอย่างช้าๆ จนกระทั่งไอออนในปฏิกิริยาทำปฏิกิริยาพอดีกันและมีไอออนบางตัวเหลืออยู่ในปฏิกิริยา ปฏิกิริยาจึงจะสิ้นสุด จากปฏิกิริยาดังกล่าวจึงทำให้พบฟิสิกส์ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ของปูนซีเมนต์เบสไลต์ที่อายุ 28 วัน (รูปที่ 4.25 (ข)) สูงกว่าที่ 7 วัน

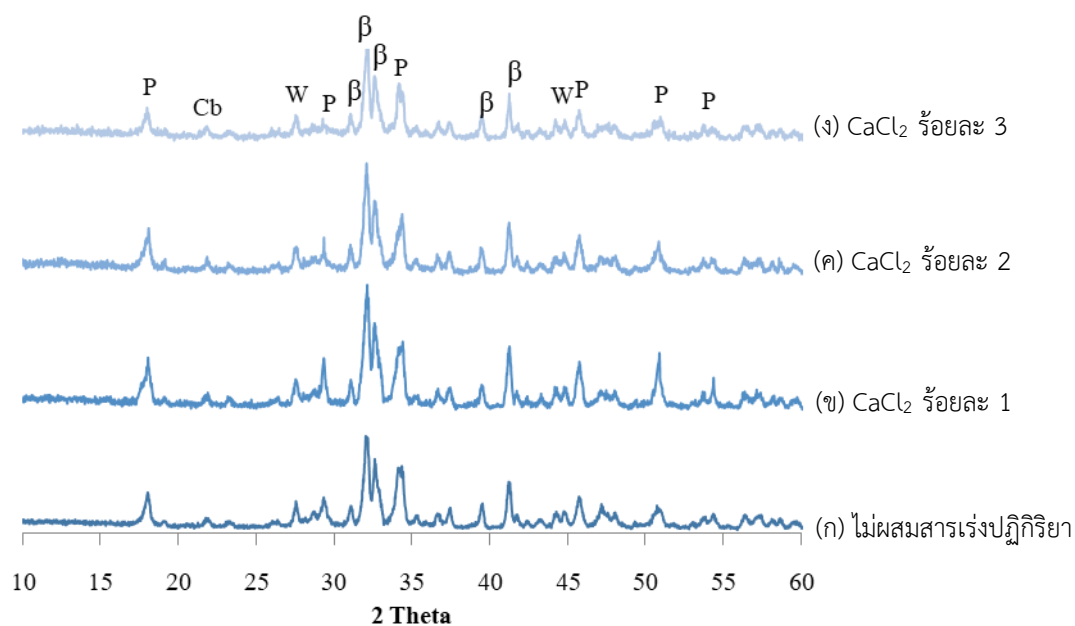


รูปที่ 4.27 ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของซีเมนต์เพสต์ NS1 + CC ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,300 องศาเซลเซียส ที่ผสมสารเร่งปฏิกิริยา CaCl_2 ด้วยเทคนิค XRD ที่อายุ 7 วัน



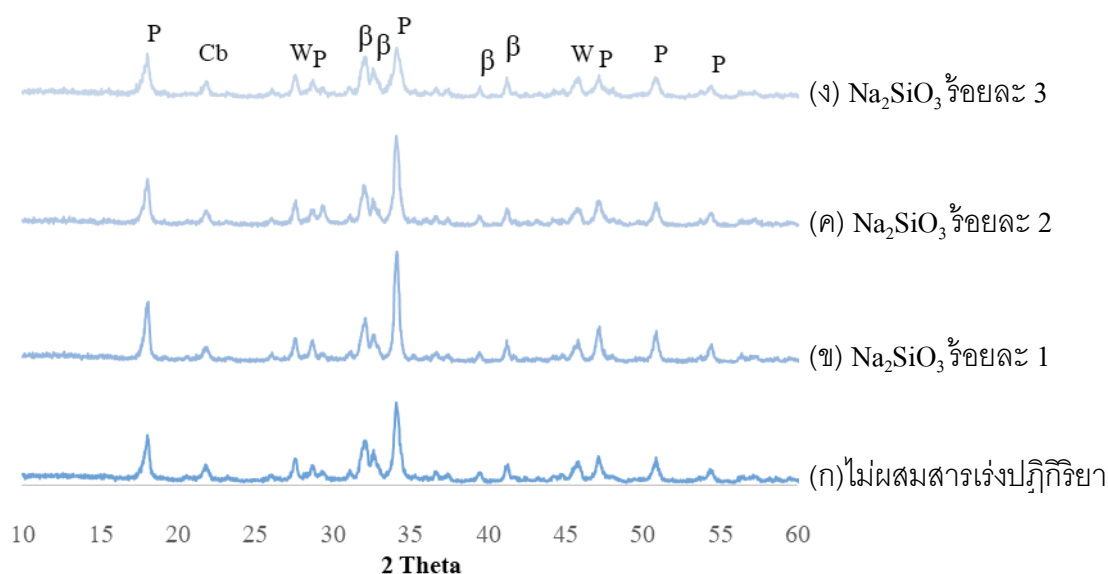
รูปที่ 4.28 ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของซีเมนต์เพสต์ NS1 + CC ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,300 องศาเซลเซียส ที่ผสมสารเร่งปฏิกิริยา CaCl_2 ด้วยเทคนิค XRD ที่อายุ 28 วัน

จากผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของปูนซีเมนต์เบสไลต์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,300 องศาเซลเซียสที่ผสมสารเร่งปฏิกิริยา CaCl_2 ด้วยเทคนิค XRD ที่อายุ 7 และ 28 วัน ดังแสดงในรูปที่ 4.27 - 4.30 พบว่าโครงสร้างผลึกยังคงปรากฏพีกเช่นเดียวกับไม่ผสมสารเร่งปฏิกิริยา โดยมีพีกของ Ca(OH)_2 เพิ่มขึ้นเมื่อเติมสารเร่งปฏิกิริยาและจะลดลงเมื่อเพิ่มปริมาณสารเร่งปฏิกิริยา และเมื่อทำการเพิ่มระยะเวลาในการบ่มจะทำให้พีกของ Ca(OH)_2 ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์จากปฏิกิริยาไฮเดรชันเพิ่มขึ้น และผลเป็นไปในทิศทางเดียวกันกับเบสไลต์ซีเมนต์เฟสท์ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส



P = Portlandite (Ca(OH)_2), Cb = Cristobalite (SiO_2), β = $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$,
W = Pseudowollastonite ($\alpha\text{-Ca}_3(\text{Si}_3\text{O}_9)$)

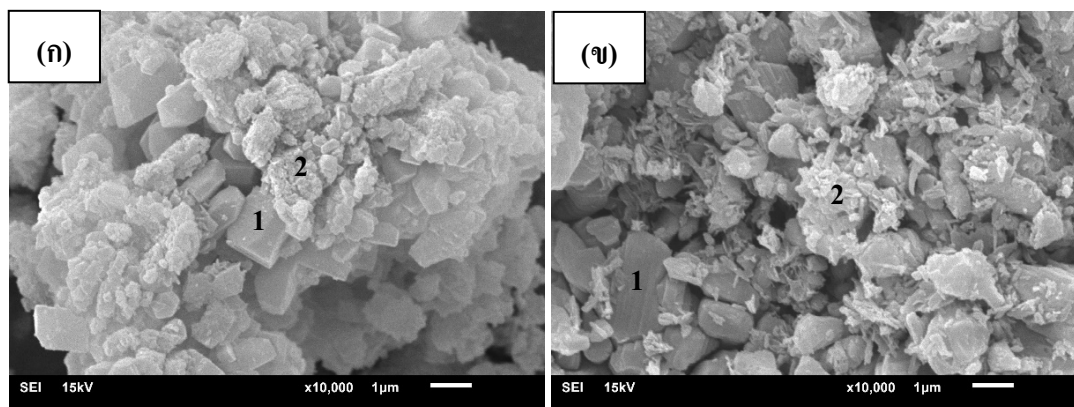
รูปที่ 4.29 ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของซีเมนต์เฟสท์ NS1 + CCR ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,300 องศาเซลเซียส ที่ผสมสารเร่งปฏิกิริยา CaCl_2 ด้วยเทคนิค XRD ที่อายุ 7 วัน



รูปที่ 4.30 ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของซีเมนต์เพสต์ NS1 + CCR ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,300 องศาเซลเซียส ที่ผสมสารเร่งปฏิกิริยา CaCl_2 ด้วยเทคนิค XRD ที่อายุ 28 วัน

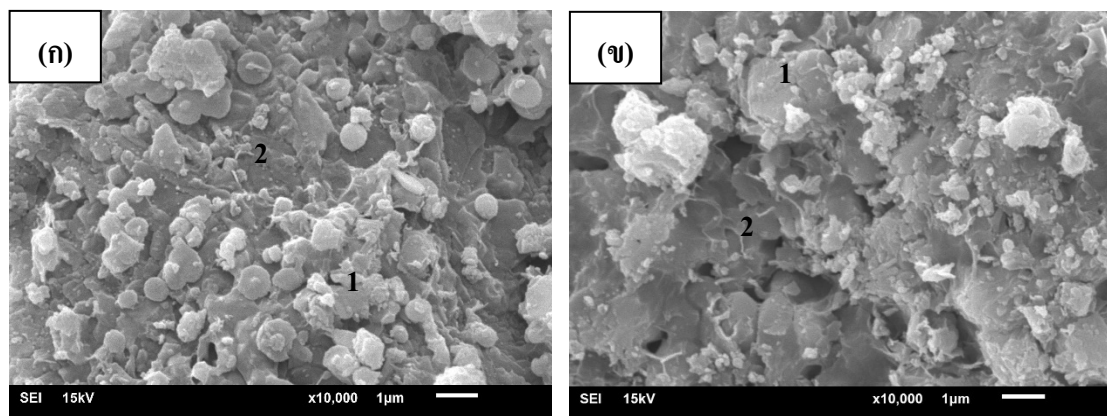
4.3.2 ผลการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของไคแคลเซียมซิลิเกตที่ผ่านการปรับปรุงปฏิกิริยาไฮเดรชัน

การตรวจสอบลักษณะพื้นผิวและองค์ประกอบของธาตุที่มีอยู่ในไคแคลเซียมซิลิเกตที่เกิดจากการปรับปรุงปฏิกิริยาไฮเดรชันด้วยเทคนิคจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด (Scanning Electron Microscope; SEM) ร่วมกับเทคนิค Energy Dispersive X-ray Spectrometer (EDS) โดยทำการศึกษาซีเมนต์เพสต์ที่ผ่านการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,200 และ 1,300 องศาเซลเซียส ที่ไม่ผสมสารเร่งปฏิกิริยาและผสมสารเร่งปฏิกิริยา CaCl_2 ร้อยละ 1, 2 และ 3 โดยน้ำหนัก ที่อายุ 7 และ 28 วัน โดยเลือกตัวอย่างจากการศึกษาลักษณะโครงสร้างผลึกที่พบพืชของ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ สูง ได้แก่ ซีเมนต์เพสต์ที่ผสมสารเร่งปฏิกิริยา CaCl_2 ร้อยละ 3 ซึ่งการศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของปูนซีเมนต์เบสไลต์ที่ผ่านการปรับปรุงปฏิกิริยาไฮเดรชันจะพบลักษณะพื้นผิวและองค์ประกอบของธาตุของการเกิดผลิตภัณฑ์ไฮเดรชัน ได้แก่ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ และแคลเซียมซิลิเกตไฮเดรต โดยโครงสร้างทางจุลภาคของ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ เป็นผลึกที่มีรูปร่างหลายแบบ ทั้งผลึกขนาดเล็กและใหญ่ เป็นแผ่น มีขนาดด้านเท่า หรือเป็นผลึกบางยาว สำหรับโครงสร้างทางจุลภาคของแคลเซียมซิลิเกตไฮเดรตมีหลายรูปแบบ ที่นิยมนำมาใช้อธิบายสมบัติของซีเมนต์เพสต์คือ โครงสร้างที่เป็นอนุภาคเล็กๆ ซึ่งยึดเกาะกันอยู่อย่างไม่เป็นระเบียบ หรือประกอบด้วยแผ่นที่บางๆ ที่เกาะอยู่อย่างไม่เป็นระเบียบ (ปริญาและชัย, 2549)



รูปที่ 4.31 โครงสร้างระดับจุลภาคของซีเมนต์เพสต์ NS1 + CC ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส ที่ไม่ผสมสารเร่งปฏิกิริยา (ก) ที่อายุ 7 วัน (ข) ที่อายุ 28 วัน

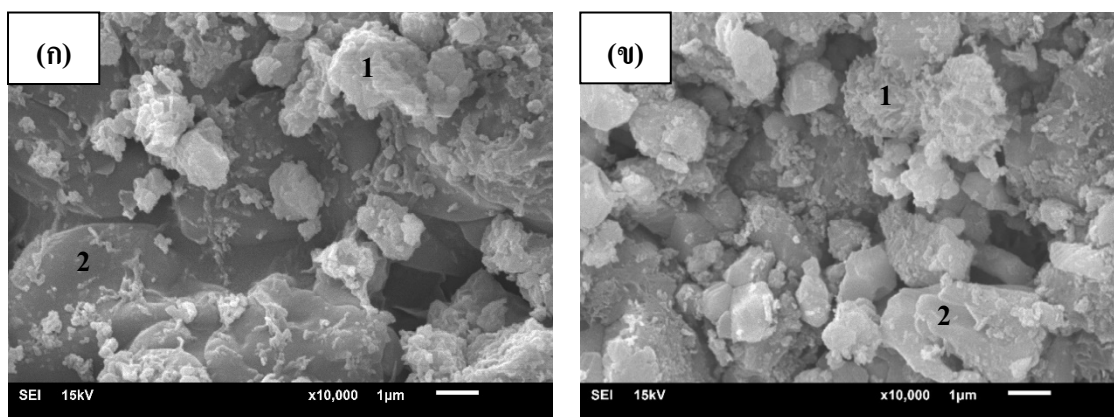
จากรูปที่ 4.31 โครงสร้างระดับจุลภาคของซีเมนต์เพสต์ที่ผ่านการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส พบว่า ที่อายุ 7 วัน (รูปที่ 4.30 (ก)) ลักษณะพื้นผิวมีรูปร่างไม่แน่นอนและบางส่วนเป็นผลึกสี่เหลี่ยมเกาะกันเป็นอนุภาค และที่อายุ 28 วัน (รูปที่ 4.31 (ข)) ลักษณะพื้นผิวมีรูปร่างไม่แน่นอนเกาะกันเป็นอนุภาค บางส่วนเป็นผลึกเป็นแผ่นขนาดใหญ่และมีความหนาแน่นมากกว่าที่อายุ 7 วัน ซึ่งอาจเป็นผลจากการเพิ่มระยะเวลาในการสังเคราะห์ที่ไดแคลเซียมซิลิเกตจึงทำให้พบผลึกมีขนาดเล็กลง และเมื่อทำการวิเคราะห์สารประกอบโดยเทคนิค EDS พบสารประกอบที่มี Ca, Si และ O คาดว่าน่าจะเป็นสารประกอบของ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ และสารประกอบของ CSH



รูปที่ 4.32 โครงสร้างระดับจุลภาคของซีเมนต์เพสต์ NS1 + CC ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส ที่ผสมสารเร่งปฏิกิริยา CaCl_2 ร้อยละ 3 (ก) ที่อายุ 7 วัน (ข) ที่อายุ 28 วัน

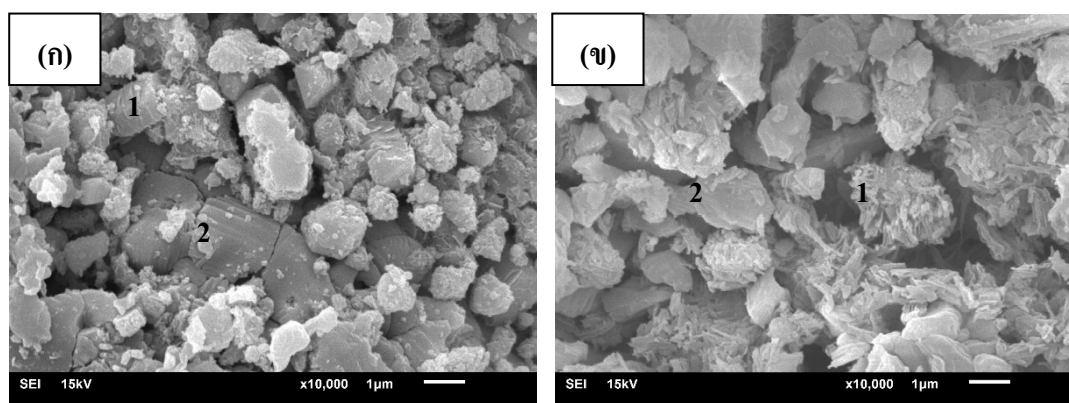
จากรูปที่ 4.32 โครงสร้างระดับจุลภาคของซีเมนต์เพสต์ NS1 + CC ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส ที่ผสมสารเร่งปฏิกิริยา CaCl_2 ร้อยละ 3 พบว่า ที่อายุ 7 วัน (รูปที่ 4.32 (ก)) ลักษณะพื้นผิว

ของผลึกเป็นแผ่นวงกลมอยู่บนผลึกที่มีรูปร่างไม่แน่นอนเกาะเป็นผลึกที่มีความหนาแน่น และที่อายุ 28 วัน (รูปที่ 4.32 (ข)) พบผลึกขนาดเล็กที่มีรูปร่างไม่แน่นอนอยู่บนผลึกที่เกาะกลุ่มกันเป็นร่างแห ภายในผลึกมีความพรุนเล็กน้อย และเมื่อทำการวิเคราะห์สารประกอบโดยเทคนิค EDS พบสารประกอบที่มี Ca, Si และ O คาดว่าน่าจะเป็นสารประกอบของ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ สารประกอบของ CSH



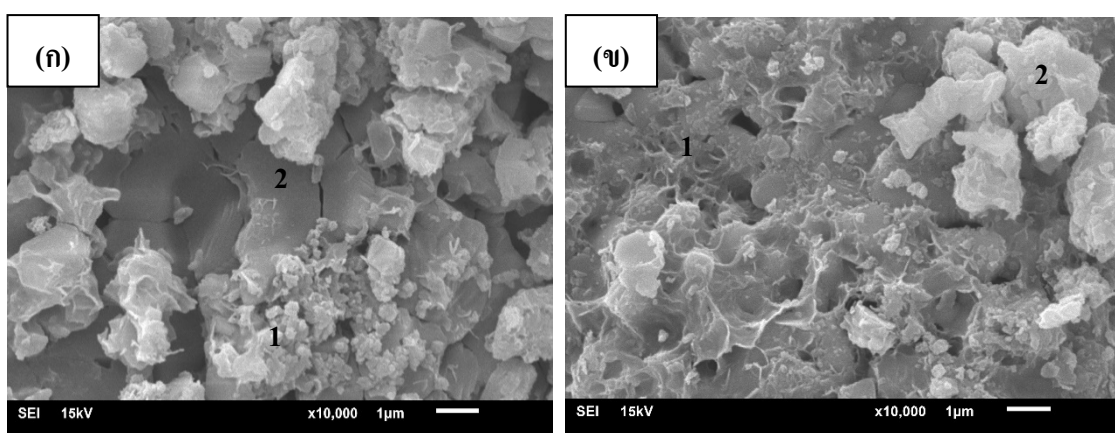
รูปที่ 4.33 โครงสร้างระดับจุลภาคของซีเมนต์เพสต์ NS1 + CCR ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส ที่ผสมสารเร่งปฏิกิริยา CaCl_2 ร้อยละ 3 (ก) ที่อายุ 7 วัน (ข) ที่อายุ 28 วัน

จากรูปที่ 4.33 โครงสร้างระดับจุลภาคของซีเมนต์เพสต์เบลต์ที่ผ่านการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียสและผสมสารเร่งปฏิกิริยา CaCl_2 ร้อยละ 3 พบว่า ที่อายุ 7 วัน (รูปที่ 4.33 (ก)) ผลึกมีขนาดใหญ่และค่อนข้างหนาแน่น ลักษณะพื้นผิวมีรูปร่างไม่แน่นอนเกาะกันเป็นอนุภาค และที่อายุ 28 วัน (รูปที่ 4.33 (ข)) ผลึกเริ่มมีความหนาแน่นมากกว่าที่อายุ 7 วัน ลักษณะผลึกมีขนาดเล็กที่มีรูปร่างไม่แน่นอนและบางส่วนมีลักษณะการตกผลึกของสารประกอบ และเมื่อทำการวิเคราะห์สารประกอบโดยเทคนิค EDS พบสารประกอบที่มี Ca, Si และ O คาดว่าน่าจะเป็นสารประกอบของ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ สารประกอบของ CSH



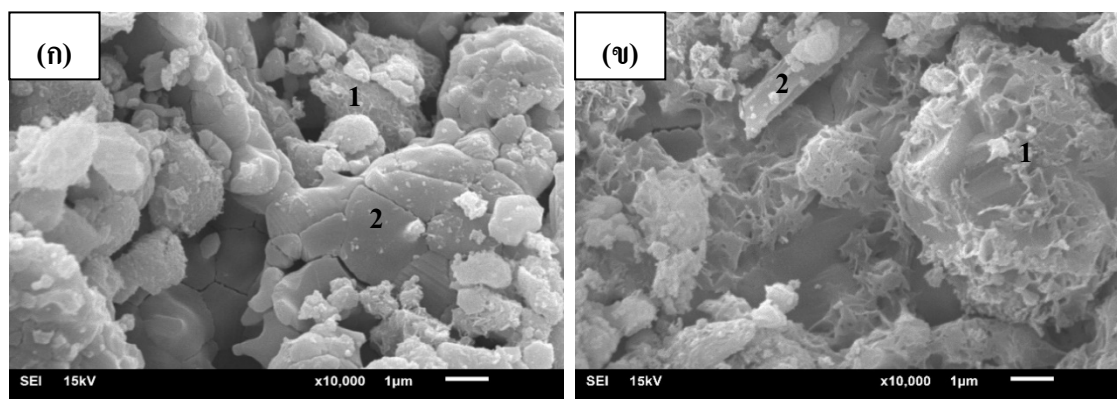
รูปที่ 4.34 โครงสร้างระดับจุลภาคของซีเมนต์เพสต์ NS1 + CC ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,300 องศาเซลเซียส ที่ไม่ผสมสารเร่งปฏิกิริยา (ก) ที่อายุ 7 วัน (ข) ที่อายุ 28 วัน

จากรูปที่ 4.33 โครงสร้างระดับจุลภาคของซีเมนต์เพสต์เบสไคต์ที่ผ่านการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,300 องศาเซลเซียส พบว่า ที่อายุ 7 วัน (รูปที่ 4.34 (ก)) ผลึกมีลักษณะเป็นก้อนๆ เกาะกันค่อนข้างหนาแน่น ลักษณะพื้นผิวมีรูปร่างไม่แน่นอนและบางส่วนเป็นผลึกสี่เหลี่ยมเกาะกันเป็นอนุภาค และที่อายุ 28 วัน (รูปที่ 4.34 (ข)) ลักษณะพื้นผิวมีรูปร่างไม่แน่นอนเกาะกันเป็นอนุภาค และบางส่วนเป็นเส้นผลึกอยู่บนผิว มีความหนาแน่นของผลึกค่อนข้างมาก อาจเป็นผลจากการเพิ่มระยะเวลาในการเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชัน จึงทำให้เกิดการตกผลึกของสารประกอบ และเมื่อทำการเปรียบเทียบกับที่อุณหภูมิ 1,300 องศาเซลเซียส พบว่า มีลักษณะผลึกคล้ายกัน และเมื่อทำการวิเคราะห์สารประกอบโดยเทคนิค EDS พบสารประกอบที่มี Ca, Si และ O คาดว่าน่าจะเป็นสารประกอบของ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ สารประกอบของ CSH



รูปที่ 4.35 โครงสร้างระดับจุลภาคของซีเมนต์เพสต์ NS1 + CC ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,300 องศาเซลเซียส ที่ผสมสารเร่งปฏิกิริยา CaCl_2 ร้อยละ 3 (ก) ที่อายุ 7 วัน (ข) ที่อายุ 28 วัน

จากรูปที่ 4.35 โครงสร้างระดับจุลภาคของซีเมนต์เพสต์ของไดแคลเซียมซิลิเกตที่ผ่านการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1200 องศาเซลเซียส ที่ผสมสารเร่งปฏิกิริยา CaCl_2 ร้อยละ 3 พบว่า ที่อายุ 7 วัน (รูปที่ 4.35 (ก)) ผลึกเกาะกันเป็นกลุ่มหลวมๆ ลักษณะพื้นผิวของผลึกมีรูปร่างไม่แน่นอนเกาะอยู่บนผลึกที่เป็นแผ่น และที่อายุ 28 วัน (รูปที่ 4.35 (ข)) พบผลึกมีความพรุน ลักษณะผลึกมีรูปร่างไม่แน่นอนอยู่บริเวณผิวของผลึกที่เกาะกันเป็นร่างแห และเมื่อทำการวิเคราะห์สารประกอบโดยเทคนิค EDS พบสารประกอบที่มี Ca, Si และ O คาดว่าน่าจะเป็นสารประกอบของ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ สารประกอบของ CSH



รูปที่ 4.36 โครงสร้างระดับจุลภาคของซีเมนต์เพสต์ NS1 + CCR ที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,300 องศาเซลเซียส ที่ผสมสารเร่งปฏิกิริยา CaCl_2 ร้อยละ 3 (ก) ที่อายุ 7 วัน (ข) ที่อายุ 28 วัน

จากรูปที่ 4.36 โครงสร้างระดับจุลภาคของซีเมนต์เพสต์ของไดแคลเซียมซิลิเกตที่ผ่านการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,300 องศาเซลเซียสที่ผสมสารเร่งปฏิกิริยา CaCl_2 ร้อยละ 3 พบว่า ที่อายุ 7 วัน (รูปที่ 4.36 (ก)) ผลึกมีขนาดเล็กเกาะกลุ่มกัน มีความหนาแน่นของผลึกมาก ลักษณะพื้นผิวของผลึกมีรูปร่างไม่แน่นอน และบางส่วนเป็นทรงกลมเกาะกันเป็นอนุภาค และที่อายุ 28 วัน (รูปที่ 4.36 (ข)) ผลึกมีความหนาแน่นค่อนข้างมาก ลักษณะพื้นผิวเป็นร่างแหอยู่บนผลึกที่มีรูปร่างไม่แน่นอน และเมื่อทำการวิเคราะห์สารประกอบโดยเทคนิค EDS พบสารประกอบที่มี Ca, Si และ O คาดว่าน่าจะเป็นสารประกอบของ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ สารประกอบของ CSH

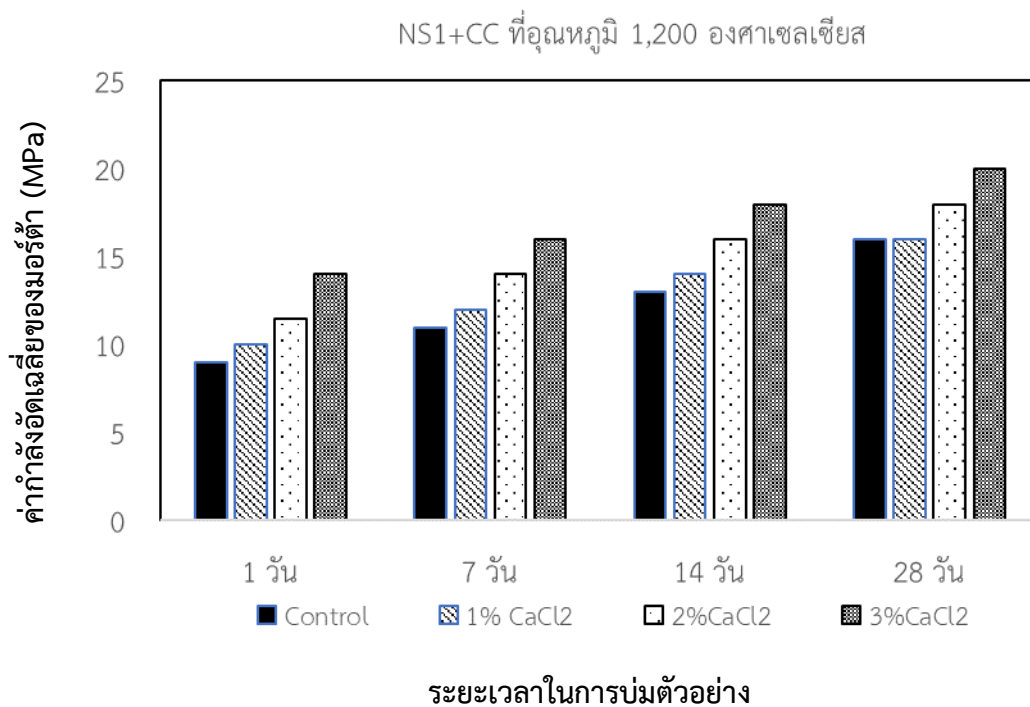
จากผลการวิเคราะห์ข้างต้นสอดคล้องกับงานวิจัยของ S. M. Ramirez and A. Palomo (2001) ทำการศึกษาลักษณะทางกายภาพของซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ที่มีสารประกอบอัลคาไลน์เป็นส่วนผสม พบว่า ลักษณะทางกายภาพของแคลเซียมไฮดรอกไซด์เป็นแผ่นทรงหกเหลี่ยมเกาะอยู่รวมกัน ลักษณะของซีเมนต์ที่ผสมสารอัลคาไลน์ปริมาณมากจะมีลักษณะเป็นทรงกลมเชื่อมต่อกัน และสอดคล้องกับงานวิจัยของ S. Goni et al., (2012) ศึกษาลักษณะทางกายภาพของแคลเซียมซิลิเกตไฮเดรตจากซีเมนต์ที่มีตะกอนเยื่อกระดาษและเถ้าลอย พบว่า ลักษณะทางกายภาพของแคลเซียมซิลิเกตไฮเดรตมี 2 ลักษณะ คือ เป็นทรงกลมเกาะกันเป็นเม็ดเล็กๆภายในตัวอย่างและรูปร่างเป็นเส้นๆ บริเวณผิวของตัวอย่าง

4.3.3 ผลการศึกษาการพัฒนากำลังอัดของซีเมนต์เบสไลต์

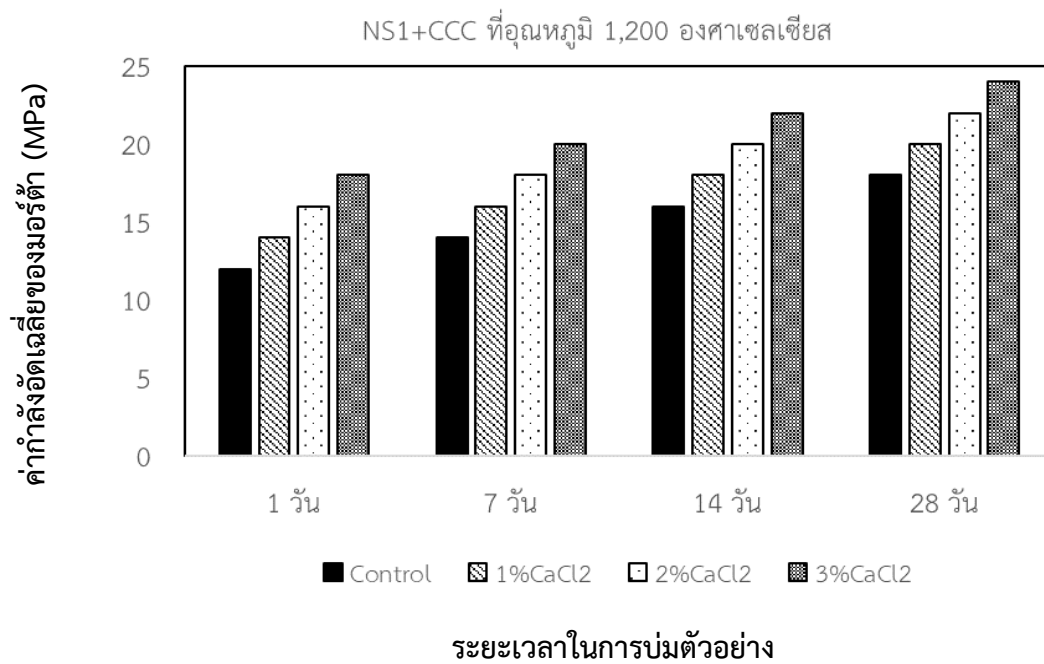
การศึกษาผลของสารเร่งปฏิกิริยา CaCl_2 ต่อการพัฒนากำลังอัดของซีเมนต์มอร์ต้าเบสไลต์ NS1+CC และ NS1+CCR ที่ทำการกระตุ้นด้วยเทคนิคไมโครเวฟ และสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,200 และ 1,300 องศาเซลเซียส โดยผลของการพัฒนาการกำลังอัดของตัวอย่างที่ไม่ผสมสารเร่งปฏิกิริยา และผสมสารเร่งปฏิกิริยา CaCl_2 ในอัตราส่วนร้อยละ 1, 2 และ 3 โดยน้ำหนัก ที่อายุบ่ม 1,7,14 และ 28 วัน แสดงดังรูปที่ 4.37-4.40 จากผลการทดลองพบว่ากำลังอัดของตัวอย่าง NS1+CC และ NS1+CCR ที่ทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส และไม่ผสม CaCl_2 ที่อายุบ่ม 1,7,14 และ 28 วัน เท่ากับ 9 และ 12, 11 และ 14, 13 และ 16, 16 และ 18 Mpa ตามลำดับ และเมื่อทำการผสมตัวอย่างด้วย CaCl_2 ที่ร้อยละ 1, 2 และ 3

พบว่าทุกตัวอย่างให้ค่ากำลังอัดเพิ่มขึ้นกว่าตัวอย่างที่ไม่ได้ผสมสารกระตุ้น โดยกำลังอัดมีแนวโน้มพัฒนาขึ้นเมื่อระยะเวลาในการบ่มมากขึ้น และมีการผสมสารเร่ง CaCl_2 ในตัวอย่าง โดยพบว่า การเพิ่ม CaCl_2 ในปริมาณร้อยละ 3 ให้ผลต่อการพัฒนากำลังในระยะต้นมากที่สุด

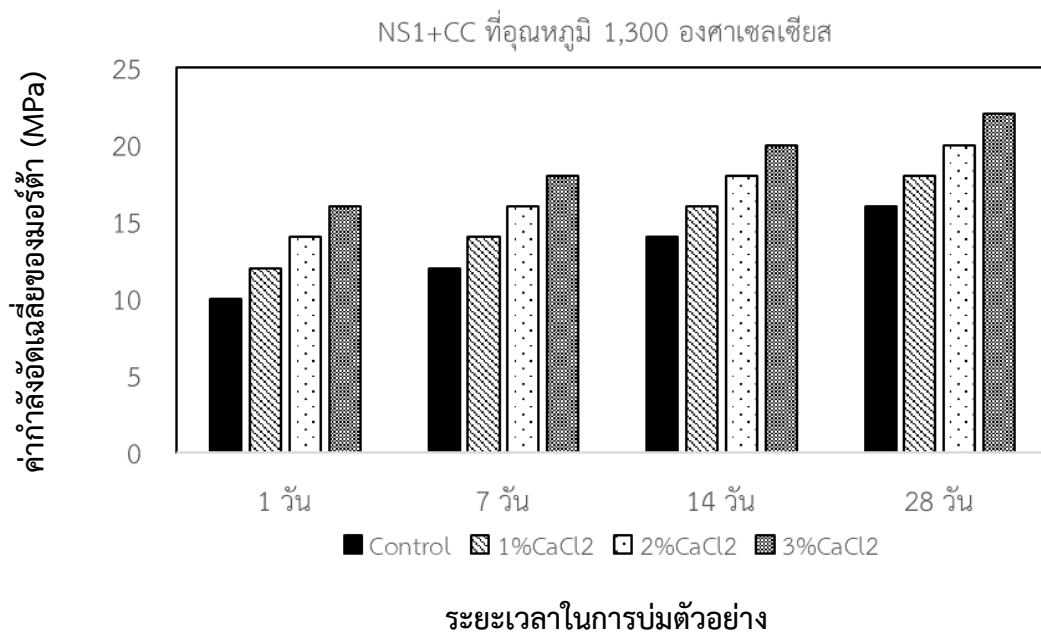
ในส่วนของการเปรียบเทียบตัวอย่าง NS1+CC และ NS1+CCR พบว่าตัวอย่าง NS1+CCR มีแนวโน้มในการพัฒนากำลังได้ดีกว่า NS1+ CC อาจเป็นผลมาจากกากแคลเซียมคาร์ไบด์ มีองค์ประกอบทางเคมีเป็นต่างของ Ca(OH)_2 ซึ่งพร้อมที่จะทำปฏิกิริยาไฮเดรชัน จึงส่งผลต่อการพัฒนากำลังที่ดีกว่า CC หรือแคลเซียมคาร์บอเนต



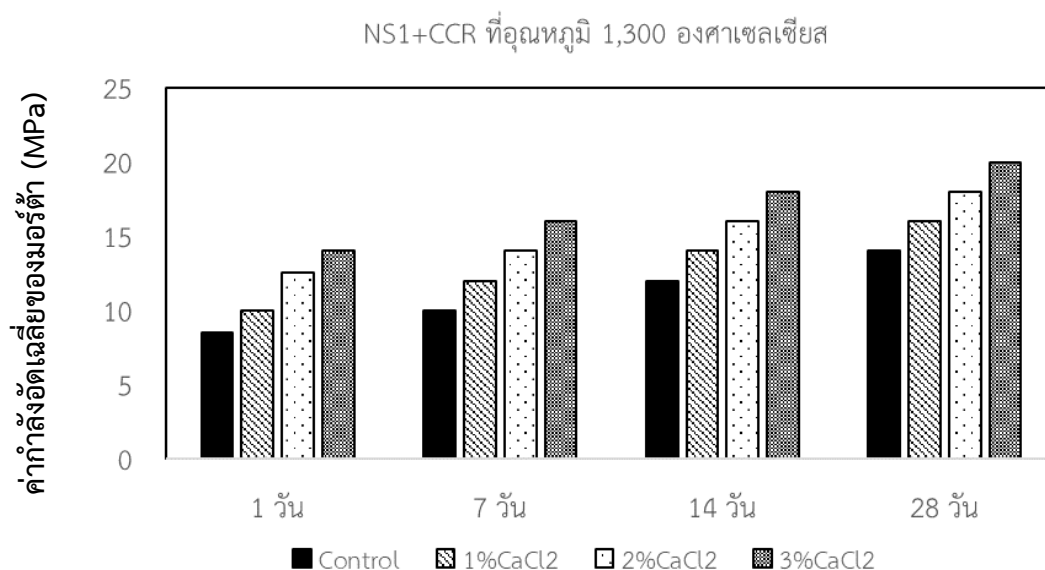
รูปที่ 4.37 การพัฒนากำลังรับแรงอัดของซีเมนต์มอร์ต้า NS1+CC กระตุ้นด้วยไมโครเวฟสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.38 การพัฒนากำลังรับแรงอัดของซีเมนต์มอร์ต้า NS1+CCR กระตุ้นด้วยไมโครเวฟสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.39 การพัฒนากำลังรับแรงอัดของซีเมนต์มอร์ต้า NS1+CC กระตุ้นด้วยไมโครเวฟสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,300 องศาเซลเซียส

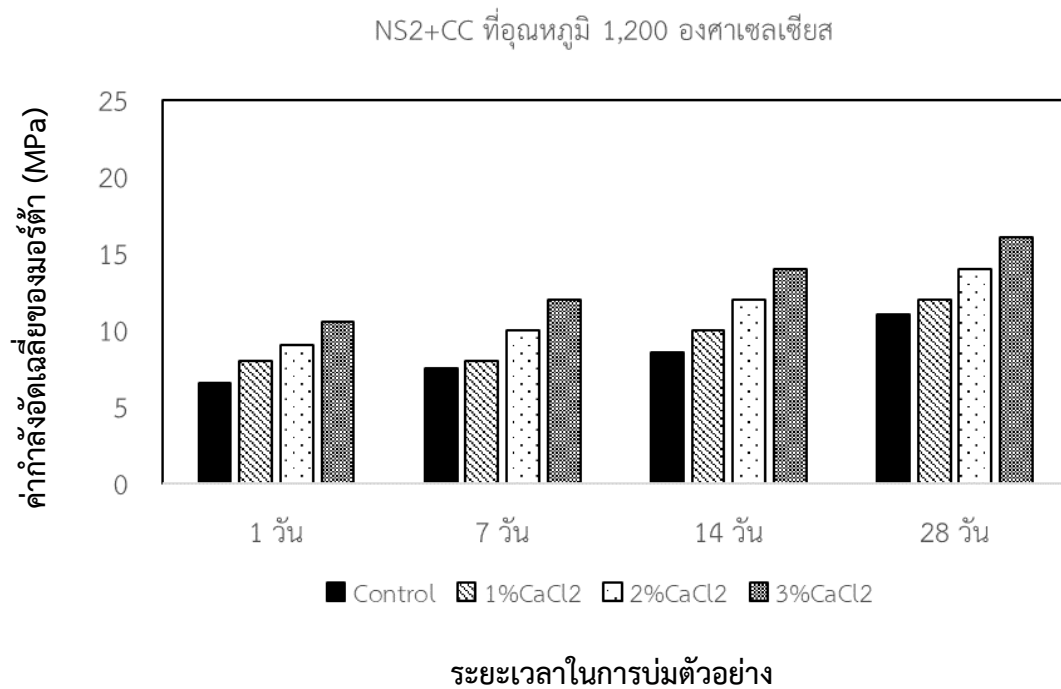


ระยะเวลาในการบ่มตัวอย่าง

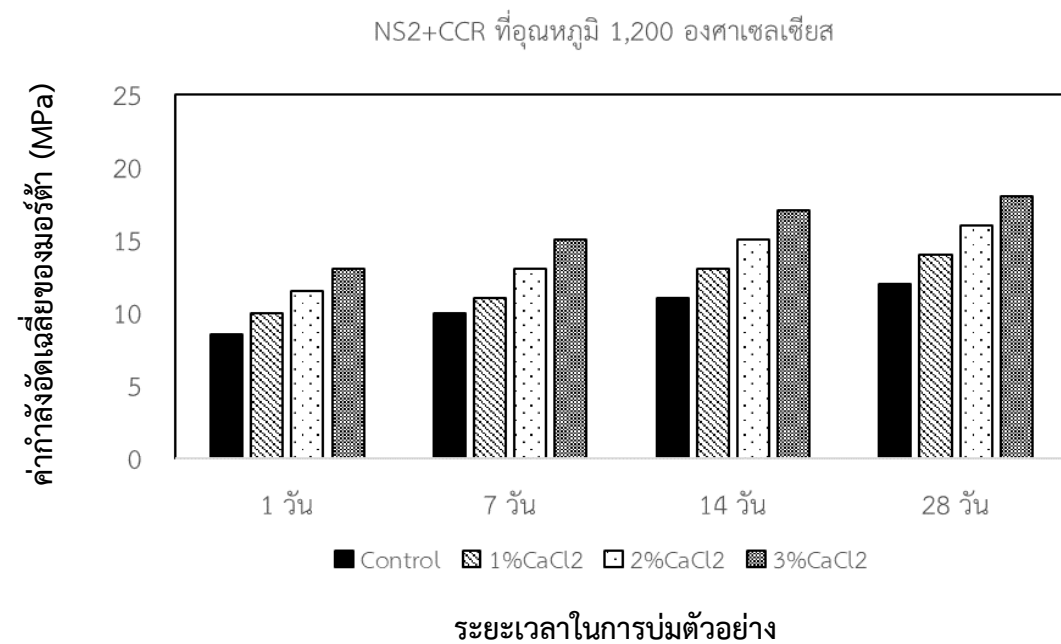
รูปที่ 4.40 การพัฒนากำลังรับแรงอัดของซีเมนต์มอร์ต้า NS1+CCR กระตุ้นด้วยไมโครเวฟสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,300 องศาเซลเซียส

อย่างไรก็ตามเมื่อทำการสังเคราะห์ตัวอย่าง NS1+CC และ NS1+CCR ที่อุณหภูมิ 1,300 องศาเซลเซียส พบว่าค่าการพัฒนากำลังรับแรงอัดของซีเมนต์เบสไลต์มีแนวโน้มลดลงหากเปรียบเทียบกับตัวอย่างที่ทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส โดยแสดงดังรูปที่ 4.37-4.38 ซึ่งพบว่าการพัฒนากำลังอัดของตัวอย่าง NS1+CC และ NS1+CCR ที่ไม่ผสม CaCl_2 ที่อายุบ่ม 1,7,14 และ 28 วัน เท่ากับ 10 และ 8.5, 12 และ 10, 14 และ 12, 16 และ 14 Mpa ตามลำดับ และเมื่อทำการผสมตัวอย่างด้วย CaCl_2 ที่ร้อยละ 1, 2 และ 3 พบว่าทุกตัวอย่างให้ค่ากำลังอัดเพิ่มขึ้นกว่าตัวอย่างที่ไม่ได้ผสมสารกระตุ้น โดยกำลังอัดมีแนวโน้มพัฒนาขึ้นเมื่อระยะเวลาในการบ่มมากขึ้น และมีการผสมสารเร่ง CaCl_2 ในตัวอย่าง โดยพบว่าการเพิ่ม CaCl_2 ในปริมาณร้อยละ 3 ให้ผลต่อการพัฒนากำลังในระยะต้นมากที่สุด ในส่วนของการเปรียบเทียบตัวอย่าง NS1+CC และ NS1+CCR พบว่าที่อุณหภูมิ 1,300 องศาเซลเซียส ตัวอย่าง NS1+CC มีแนวโน้มในการพัฒนากำลังได้ดีกว่า NS1+ CCR

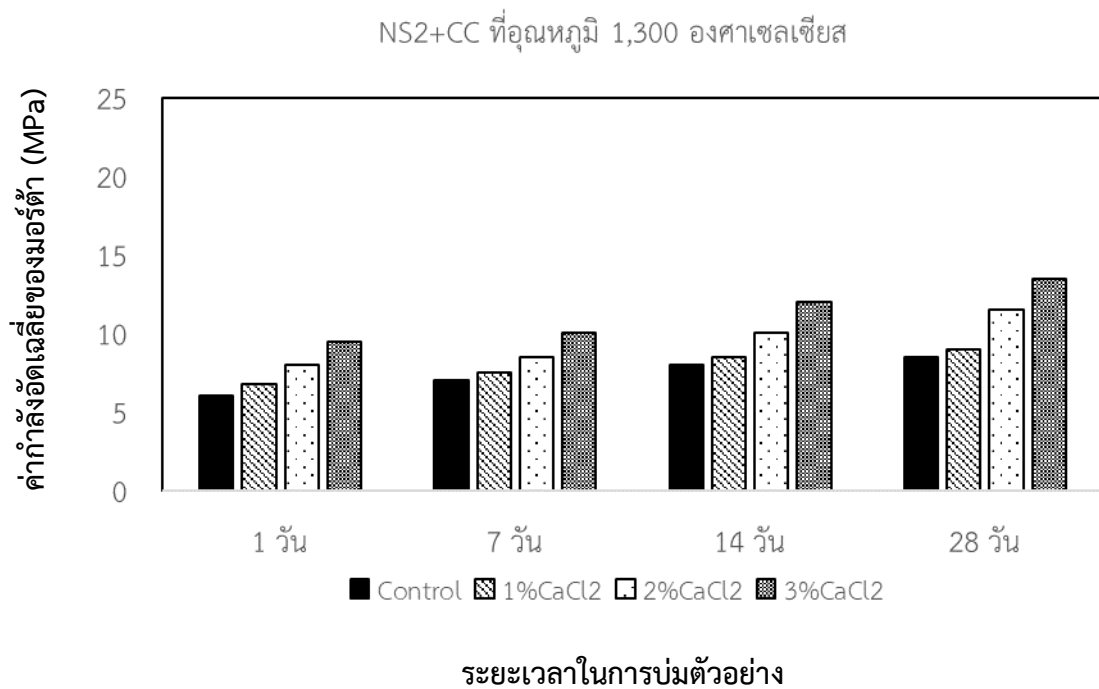
ในส่วนของการศึกษาผลของสารเร่งปฏิกิริยา CaCl_2 ต่อการพัฒนากำลังอัดของซีเมนต์มอร์ต้าเบสไลต์ NS2+CC และ NS2+CCR ที่ทำการกระตุ้นด้วยเทคนิคไมโครเวฟ และสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,200 และ 1,300 องศาเซลเซียส แสดงดังรูปที่ 4.41-4.44 จากผลการทดลองพบว่าการพัฒนากำลังอัดของตัวอย่าง NS1+CC และ NS1+CCR ที่ทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส และไม่ผสม CaCl_2 ที่อายุบ่ม 1,7,14 และ 28 วัน เท่ากับ 6.5 และ 8.5, 7.5 และ 10, 8.5 และ 11, 11 และ 12 Mpa ตามลำดับและเมื่อทำการผสมตัวอย่างด้วย CaCl_2 ที่ร้อยละ 1, 2 และ 3 พบว่าทุกตัวอย่างให้ค่ากำลังอัดเพิ่มขึ้นกว่าตัวอย่างที่ไม่ได้ผสมสารกระตุ้น โดยกำลังอัดมีแนวโน้มพัฒนาขึ้นเมื่อระยะเวลาในการบ่มมากขึ้น และมีการผสมสารเร่ง CaCl_2 ในตัวอย่าง โดยพบว่าการเพิ่ม CaCl_2 ในปริมาณร้อยละ 3 ให้ผลต่อการพัฒนากำลังในระยะต้นมากที่สุด



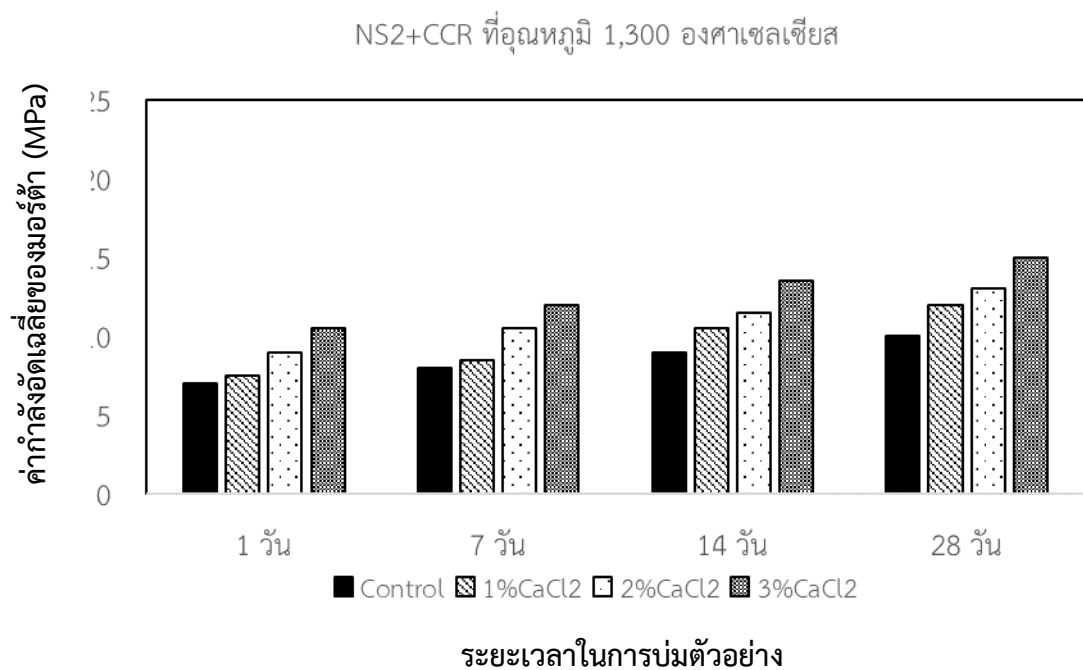
รูปที่ 4.41 การพัฒนากำลังรับแรงอัดของซีเมนต์มอร์ต้า NS2+CC กระตุ้นด้วยไมโครเวฟสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.42 การพัฒนากำลังรับแรงอัดของซีเมนต์มอร์ต้า NS2+CCR กระตุ้นด้วยไมโครเวฟสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.43 การพัฒนากำลังรับแรงอัดของซีเมนต์มอร์ต้า NS2+CC กระตุ้นด้วยไมโครเวฟสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,300 องศาเซลเซียส

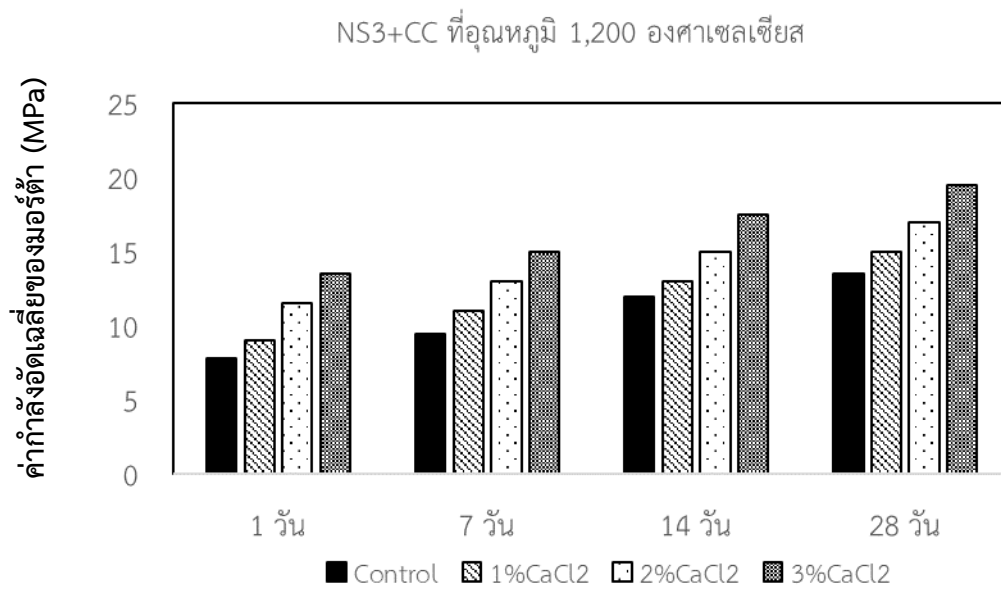


รูปที่ 4.44 การพัฒนากำลังรับแรงอัดของซีเมนต์มอร์ต้า NS2+CCR กระตุ้นด้วยไมโครเวฟสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,300 องศาเซลเซียส

อย่างไรก็ตามเมื่อทำการสังเคราะห์ตัวอย่าง NS2+CC และ NS2+CCR ที่อุณหภูมิ 1,300 องศาเซลเซียส พบว่าค่าการพัฒนากำลังรับแรงอัดของซีเมนต์เบสไลต์มีแนวโน้มลดลงหากเปรียบเทียบกับตัวอย่างที่ทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส แสดงดังรูปที่ 4.43-4.44 โดยผลการทดลองสอดคล้องกับกรณีของตัวอย่าง NS1+CC และ NS1+CCR ผลการทดลองพบว่ากำลังอัดของตัวอย่าง NS2+CC และ NS2+CCR ที่ไม่ผสม CaCl_2 ที่อายุบ่ม 1,7,14 และ 28 วัน เท่ากับ 6 และ 7, 7 และ 8, 8 และ 9, 8.5 และ 10 Mpa ตามลำดับ และเมื่อทำการผสมตัวอย่างด้วย CaCl_2 ที่ร้อยละ 1, 2 และ 3 พบว่าทุกตัวอย่างให้ค่ากำลังอัดเพิ่มขึ้นกว่าตัวอย่างที่ไม่ได้ผสมสารกระตุ้น โดยกำลังอัดมีแนวโน้มพัฒนาขึ้นเมื่อระยะเวลาในการบ่มมากขึ้น และมีการผสมสารเร่ง CaCl_2 ในตัวอย่าง โดยพบว่าการเพิ่ม CaCl_2 ในปริมาณร้อยละ 3 ให้ผลต่อการพัฒนากำลังในระยะต้นมากที่สุด ในส่วนของการเปรียบเทียบตัวอย่าง NS1+CC และ NS1+CCR พบว่าที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส ตัวอย่าง NS1+CC มีแนวโน้มในการพัฒนากำลังได้ดีกว่า NS1+ CCR

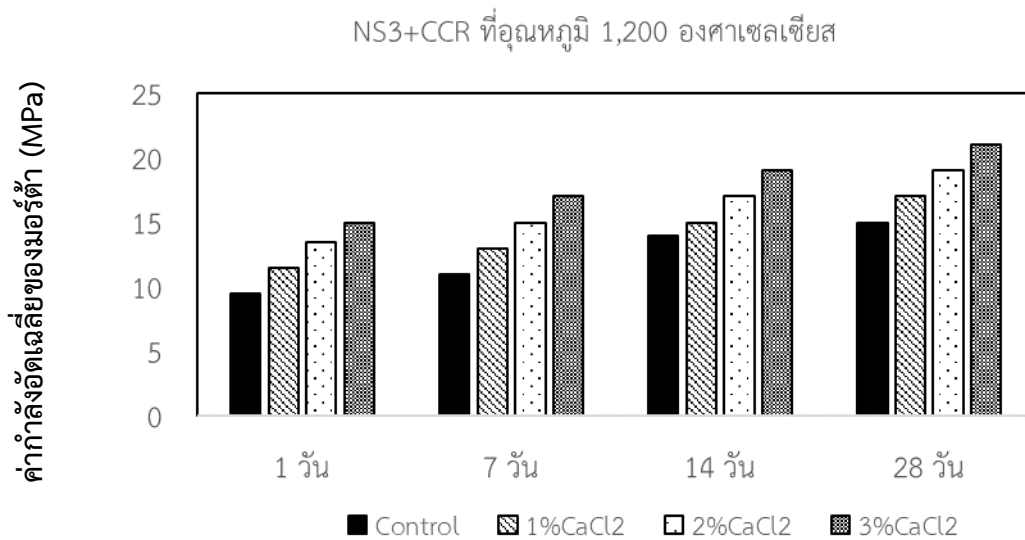
การศึกษาผลของสารเร่งปฏิกิริยา CaCl_2 ต่อการพัฒนากำลังอัดของซีเมนต์มอร์ต้าเบสไลต์ NS3+CC และ NS3+CCR ที่ทำการกระตุ้นด้วยเทคนิคไมโครเวฟ และสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,200 และ 1,300 องศาเซลเซียส โดยผลของการพัฒนากำลังอัดของตัวอย่างที่ไม่ผสมสารเร่งปฏิกิริยา และผสมสารเร่งปฏิกิริยา CaCl_2 ในอัตราส่วนร้อยละ 1, 2 และ 3 โดยน้ำหนัก ที่อายุบ่ม 1,7,14 และ 28 วัน แสดงดังรูปที่ 4.45-4.48 จากผลการทดลองพบว่ากำลังอัดของตัวอย่าง NS3+CC และ NS3+CCR ที่ทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส และไม่ผสม CaCl_2 ที่อายุบ่ม 1,7,14 และ 28 วัน เท่ากับ 7.8 และ 9.5, 9.5 และ 11, 12 และ 14, 13.5 และ 15 Mpa ตามลำดับ และเมื่อทำการผสมตัวอย่างด้วย CaCl_2 ที่ร้อยละ 1, 2 และ 3 พบว่าทุกตัวอย่างให้ค่ากำลังอัดเพิ่มขึ้นกว่าตัวอย่างที่ไม่ได้ผสมสารกระตุ้น โดยกำลังอัดมีแนวโน้มพัฒนาขึ้นเมื่อระยะเวลาในการบ่มมากขึ้น และมีการผสมสารเร่ง CaCl_2 ในตัวอย่าง โดยพบว่าการเพิ่ม CaCl_2 ในปริมาณร้อยละ 3 ให้ผลต่อการพัฒนากำลังในระยะต้นมากที่สุด

ในส่วนของเปรียบเทียบตัวอย่าง NS3+CC และ NS3+CCR พบว่าตัวอย่าง NS3+CCR มีแนวโน้มในการพัฒนากำลังได้ดีกว่า NS3+CC อาจเป็นผลมาจากกากแคลเซียมคาร์ไบด์ มีองค์ประกอบทางเคมีเป็นต่างของ Ca(OH)_2 ซึ่งพร้อมที่จะทำปฏิกิริยาไฮเดรชัน จึงส่งผลต่อการพัฒนากำลังที่ดีกว่า CC หรือ แคลเซียมคาร์บอเนต



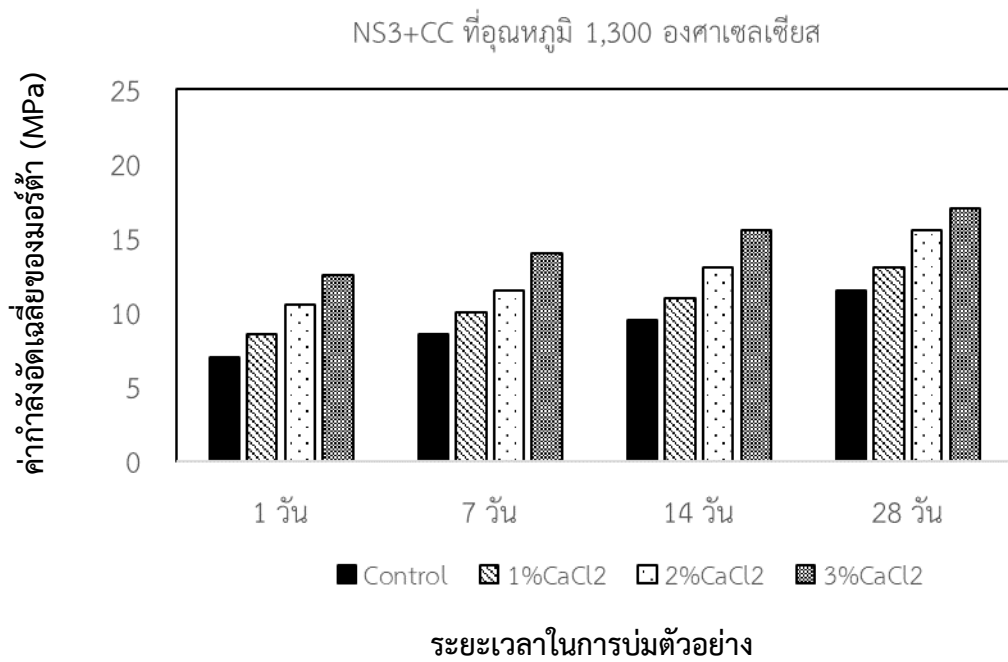
ระยะเวลาในการบ่มตัวอย่าง

รูปที่ 4.45 การพัฒนากำลังรับแรงอัดของซีเมนต์มอร์ต้า NS3+CC กระตุ้นด้วยไมโครเวฟสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส

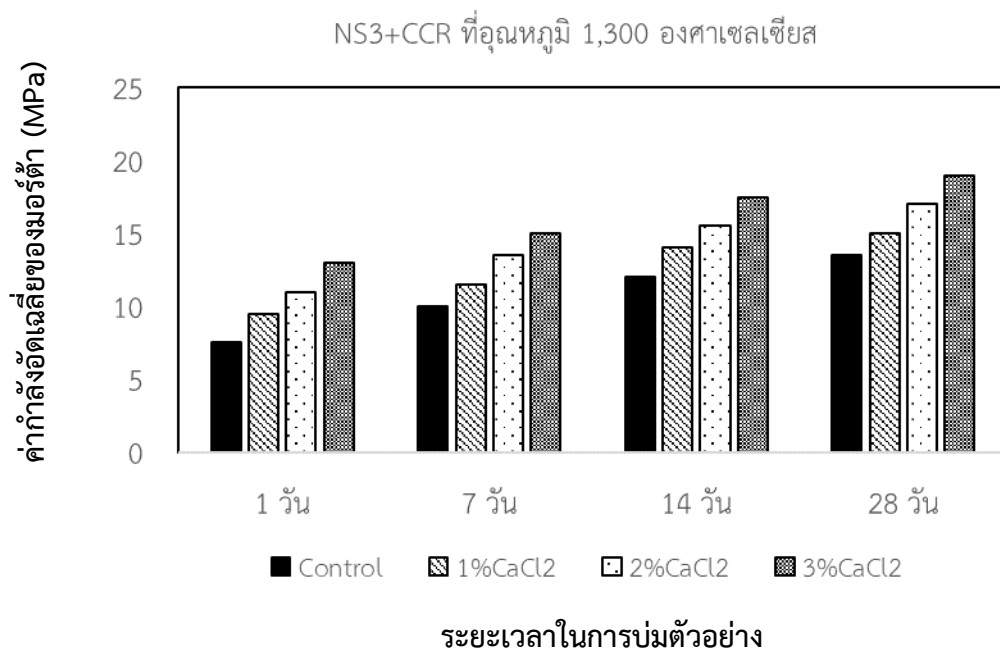


ระยะเวลาในการบ่มตัวอย่าง

รูปที่ 4.46 การพัฒนากำลังรับแรงอัดของซีเมนต์มอร์ต้า NS3+CCR กระตุ้นด้วยไมโครเวฟสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.47 การพัฒนากำลังรับแรงอัดของซีเมนต์มอร์ต้า NS3+CC กระตุ้นด้วยไมโครเวฟสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,300 องศาเซลเซียส



รูปที่ 4.48 การพัฒนากำลังรับแรงอัดของซีเมนต์มอร์ต้า NS3+CCR กระตุ้นด้วยไมโครเวฟสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,300 องศาเซลเซียส

อย่างไรก็ตามเมื่อทำการสังเคราะห์ตัวอย่าง NS3+CC และ NS3+CCR ที่อุณหภูมิ 1,300 องศาเซลเซียสพบว่าค่าการพัฒนากำลังรับแรงอัดของซีเมนต์เบสไลต์มีแนวโน้มลดลงหากเปรียบเทียบกับตัวอย่างที่ทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส แสดงดังรูปที่ 4.47-4.48 โดยผลการทดลองสอดคล้องกับกรณีของตัวอย่าง NS1+CC, NS1+CCR, NS2+CC และ NS2+CCR ผลการทดลองพบว่ากำลังอัดของตัวอย่าง NS3+CC และ NS3+CCR ที่ไม่ผสม CaCl_2 ที่อายุบ่ม 1, 7, 14 และ 28 วัน เท่ากับ 7 และ 7.5, 8.5 และ 10, 9.5 และ 12, 11.5 และ 13.5 Mpa ตามลำดับ และเมื่อทำการผสมตัวอย่างด้วย CaCl_2 ที่ร้อยละ 1, 2 และ 3 พบว่าทุกตัวอย่างให้ค่ากำลังอัดเพิ่มขึ้นกว่าตัวอย่างที่ไม่ได้ผสมสารกระตุ้น โดยกำลังอัดมีแนวโน้มพัฒนาขึ้นเมื่อระยะเวลาในการบ่มมากขึ้น และมีการผสมสารเร่ง CaCl_2 ในตัวอย่าง โดยพบว่าการเพิ่ม CaCl_2 ในปริมาณร้อยละ 3 ให้ผลต่อการพัฒนากำลังในระยะต้นมากที่สุด ในส่วนของการเปรียบเทียบตัวอย่าง NS1+CC และ NS1+CCR พบว่าที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส ตัวอย่าง NS3+CCR มีแนวโน้มในการพัฒนากำลังได้ดีกว่า NS1+ CC ในทุกระยะเวลาในการบ่ม

จากการทดลองในส่วนที่ 3 การศึกษาผลของแคลเซียมคลอไรด์ต่อการพัฒนากระบวนการไฮเดรชัน พบว่าการเติมสารเร่งปฏิกิริยา CaCl_2 ให้ค่ากำลังรับแรงสูงกว่าการไม่เติมสารเร่งปฏิกิริยา เนื่องจากการเติมสารเร่งเป็นการเพิ่มความเข้มข้นของ Ca^{2+} และ OH^- เพิ่มขึ้น และเพิ่มปริมาณ Ca^{2+} ให้แก่ระบบ เมื่อในระบบมีความเข้มข้นของไอออนสูงมากพอจะทำให้ตกผลึกเป็น Ca(OH)_2 ได้เร็วขึ้น และยังมีส่วนช่วยในการทำลายพันธะ Si - O ที่มีอยู่ในไดแคลเซียมซิลิเกตมาทำปฏิกิริยาก่อตัวเป็นแคลเซียมซิลิเกตไฮเดรตที่มีสมบัติเป็นตัวเชื่อมประสาน ส่งผลให้ปูนที่สังเคราะห์มีความแข็งแรง ซึ่งเมื่อบริเวณรอบๆ อนุภาคในตัวอย่างเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันมากประกอบกับภายในอนุภาคมีแรงดันออสโมติก จะทำให้อนุภาคแตกออก ไอออนที่เหลือยู่สามารถเข้าไปทำปฏิกิริยาได้เพิ่ม ส่งผลให้ปฏิกิริยาไฮเดรชันดำเนินต่อไป จึงทำให้พบค่ากำลังอัดของการเติมสารเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าไม่เติมสารเร่งปฏิกิริยา นอกจากนี้ Ca^{2+} และ CO_3^{2-} ที่เกิดขึ้นจากการเติมสารเร่งปฏิกิริยาจะรวมตัวเป็น CaCO_3 เข้าไปทำปฏิกิริยาเติมเต็มภายในช่องว่างของอนุภาคสำหรับซีเมนต์มอร์ต้าของไดแคลเซียมซิลิเกตที่สังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส และผสมสารเร่งปฏิกิริยา CaCl_2 ในอัตราส่วนร้อยละ 1, 2 และ 3 พบว่าค่ากำลังรับแรงอัดของซีเมนต์เบสไลต์มอร์ต้าสูงกว่าการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,300 องศาเซลเซียส เนื่องจากจากการศึกษาปริมาณโครงสร้างผลึกของการสังเคราะห์ไดแคลเซียมซิลิเกตพบว่า ที่อุณหภูมิการสังเคราะห์ที่ 1,300 องศาเซลเซียส เนื่องจากปรากฏเฟสอื่นๆ ที่ไม่เสถียรและไม่ทำปฏิกิริยากับน้ำ ดังนั้นจากผลการศึกษา พบว่า อุณหภูมิการสังเคราะห์ที่ 1,200 องศาเซลเซียสเป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมต่อการสังเคราะห์ปูนซีเมนต์เบสไลต์สำหรับงานวิจัยนี้ เนื่องจากมีปริมาณ $\beta\text{-Ca}_2\text{SiO}_4$ สูงและให้ค่าการรับแรงอัดของการผสมและไม่ผสมสารเร่งปฏิกิริยาสูงกว่าตัวอย่างที่ทำการสังเคราะห์ที่สภาวะอื่น

บทที่ 5 สรุปผลการศึกษาและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

งานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ในการศึกษาผลการสังเคราะห์ปูนซีเมนต์เบสไลต์ที่มีความสามารถในการทำปฏิกิริยาสูงจากชีวมวลและแคลเซียมแหล่งต่างๆ ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและตัวเร่ง โดยในงานวิจัยได้แบ่งการดำเนินงานหลักออกเป็น 3 ส่วน ได้แก่ ส่วนที่ 1 การศึกษาลักษณะสมบัติ และค่าคงที่ทางจลนศาสตร์ของนาโนซิลิกาที่สกัดจากชีวมวล ส่วนที่ 2 การศึกษาคุณสมบัติระดับจุลภาคของปูนเม็ดเบสไลต์สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำโดยใช้ กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลในการกระตุ้น และส่วนที่ 3 การศึกษาผลของแคลเซียมคลอไรด์ต่อการพัฒนากระบวนการไฮเดรชัน โดยจากผลการทดลองสามารถสรุปภาพรวมได้ดังนี้

5.1.1 การศึกษาลักษณะสมบัติ และค่าคงที่ทางจลนศาสตร์ของนาโนซิลิกาที่สกัดจากชีวมวล

การดำเนินงานเพื่อศึกษาลักษณะสมบัติ ปฏิกิริยาและค่าทางจลนศาสตร์ของนาโนซิลิกาที่สกัดจากแถ้ากลบดำ แถ้าชานอ้อย และแถ้าปาล์มน้ำมัน ทางผู้วิจัยได้ทำการสกัดซิลิกาจากแถ้ากลบดำ แถ้าชานอ้อย และแถ้าปาล์มน้ำมันด้วยกระบวนการตกผลึก ทำการวิเคราะห์คุณสมบัติด้วยเทคนิคต่างๆ หลังจากนั้นนำไปศึกษา ค่าทางจลนศาสตร์เพื่อคาดการณ์แนวโน้มความว่องไวของการทำปฏิกิริยาด้วยเทคนิค DTA และทำการคำนวณค่าพลังงานในการเกิดปฏิกิริยาหรือค่า Activation Energy (E_a) ของซิลิกาที่สกัดจากชีวมวลทั้ง 3 ประเภท โดยพบว่า

- ผลการวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างด้วยเทคนิค XRD แถ้าทั้ง 3 ประเภทก่อนทำการสกัดด้วยวิธีการตกตะกอนประกอบด้วยโครงสร้างที่มีลักษณะเป็นผลึกของสัณฐาน (Crystalline) และเมื่อทำการสกัดซิลิกาและนำไปวิเคราะห์โครงสร้างพบว่าปรากฏพีคฐานกว้างระหว่างมุม (2 theta) 22-23 องศา ตำแหน่งดังกล่าว คือ โครงสร้างของซิลิกาหรือซิลิกอนไดออกไซด์ ซึ่งบ่งบอกถึงความเป็นอสัณฐาน และส่งผลให้ซิลิกาดังกล่าวมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยามากขึ้น
- การวิเคราะห์ขนาดอนุภาคและการกระจายของขนาดอนุภาคของแถ้าชีวมวล พบว่าเปอร์เซ็นต์ไทล์ที่ 50 (P_{50}) ของแถ้าชานอ้อย แถ้ากลบดำ และแถ้าปาล์มน้ำมัน มีขนาดอนุภาคเท่ากับ 15.37, 18.2 และ 34.07 ไมโครเมตร ตามลำดับ โดยแถ้าชานอ้อยมีการกระจายของขนาดอนุภาคใกล้เคียงกัน และในส่วนของแถ้าปาล์มน้ำมันพบว่ามีลักษณะการกระจายของขนาดอนุภาคแคบกว่าแถ้าประเภทอื่น
- ในส่วนของลักษณะพื้นผิวของแถ้าชีวมวลทั้ง 3 ประเภทก่อนทำการสกัดมีลักษณะใกล้เคียงกัน โดยมีลักษณะไม่แน่นอน ผิวขรุขระและเป็นโพรงอยู่ภายใน และเมื่อผ่านขั้นตอนการสกัดนาโนซิลิกาด้วยเทคนิคการตกตะกอนพบว่าซิลิกาที่สกัดจากแถ้าชีวมวลทั้ง 3 ประเภท ให้ขนาดที่ใกล้เคียงกัน โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 20 ถึง 50 นาโนเมตร ซึ่งมีขนาดอนุภาคสม่ำเสมอ
- ค่า E_a ของซิลิกาที่สกัดจากแถ้ากลบดำมีค่าต่ำสุด โดยมีค่าเท่ากับ 276.8 ± 19.2 kJ/mol ดังนั้นซิลิกาที่สกัดจากแถ้ากลบดำมีแนวโน้มในการเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่สุด กรณีที่เทียบกับแถ้าชานอ้อยและแถ้าปาล์มน้ำมัน

5.1.2 การศึกษาคุณสมบัติระดับจุลภาคของปูนเม็ดเบสไลต์สังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำโดยใช้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลในการกระตุ้น

ผลการศึกษาคุณสมบัติของปูนเม็ดและปูนซีเมนต์เบสไลต์ ที่ทำการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำ โดยทดแทนวัตถุดิบด้วยซิลิกาจากเถ้าแกลบดำ เถ้าชานอ้อย และเถ้าปาล์มน้ำมัน นอกจากนั้นได้มีการแทนที่แหล่งแคลเซียมคาร์บอเนตด้วย แคลเซียมไนเตรทและกากแคลเซียมคาร์ไบด์ ภายใต้กระบวนการไฮโดรเทอร์มอลพบว่า

- การแทนที่แคลเซียมคาร์บอเนต ด้วยแคลเซียมไนเตรท และแคลเซียมคาร์ไบด์ ในการสังเคราะห์ปูนเม็ดและปูนซีเมนต์เบสไลต์ พบว่าแคลเซียมไนเตรทไม่เหมาะกับการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,200-1,400 องศาเซลเซียส เนื่องจากความร้อนจากการสลายตัวของแคลเซียมไนเตรทส่งผลให้ไปช่วยเร่งการทำปฏิกิริยาก่อให้เกิดเฟสอื่นๆ ที่เป็นสารประกอบของ CaSiO ประเภทอื่นมากกว่าเฟสของไดแคลเซียมซิลิเกตหรือเบสไลต์ หากเทียบกับแคลเซียมคาร์บอเนต และแคลเซียมคาร์ไบด์ ที่มีความเหมาะสมมากกว่าสำหรับอุณหภูมิการสังเคราะห์ในช่วง 1,200-1,400 องศาเซลเซียส โดยพบว่าซิลิกาที่สกัดจากเถ้าปาล์มน้ำมันและสังเคราะห์โดยใช้กากแคลเซียมคาร์ไบด์ที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส ให้เฟสเบสไลต์ ($\beta\text{-C}_2\text{S}$) สูงสุด ซึ่งเป็นเฟสที่ทำปฏิกิริยาได้ดีกับน้ำ ทุกแหล่งของแคลเซียมพบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงกว่านี้เฟสเบสไลต์ ($\beta\text{-C}_2\text{S}$) ดังกล่าวจะเปลี่ยนเป็นเฟส $\gamma\text{-C}_2\text{S}$ ซึ่งเฟสดังกล่าวไม่มีคุณสมบัติไฮดรอลิก หรือไม่ทำปฏิกิริยากับน้ำ
- ในส่วนของการเปรียบเทียบเทคนิคในการกระตุ้นตัวอย่างก่อนการสังเคราะห์ทั้ง 2 เทคนิค ได้แก่ เทคนิคไฮโดรเทอร์มอลและเทคนิคไมโครเวฟ พบว่าให้ผลของปริมาณเฟสต่างๆ โดยเฉพาะเฟสเบสไลต์ ($\beta\text{-C}_2\text{S}$) ไม่แตกต่างกัน แต่เทคนิคไมโครเวฟมีขั้นตอนการกระตุ้นที่ง่ายและเร็วกว่า รวมถึงการใช้เครื่องอัตโนมัติมีข้อเสียในประเด็นค่าใช้จ่ายที่สูงกว่าไม่ว่าจะเป็นตัวทำลายละลายหรือความร้อนในการกระตุ้น

5.1.3 การศึกษาผลของแคลเซียมคลอไรด์ต่อการพัฒนากระบวนการไฮดรชัน

การศึกษาผลของแคลเซียมคลอไรด์ต่อการพัฒนากระบวนการไฮดรชันของงานวิจัยนี้ได้เลือกเทคนิคไมโครเวฟในการกระตุ้นตัวอย่างเพื่อศึกษาผลของตัวเร่งที่มีต่อปฏิกิริยาไฮดรชัน โดยผลการศึกษาพบว่า ทุกตัวอย่างที่มีการเติมแคลเซียมคลอไรด์ร้อยละ 1, 2 และ 3 โดยน้ำหนัก ให้ค่าการรับกำลังอัดที่ดีกว่าตัวอย่างที่ไม่เติม และทุกตัวอย่างที่ทำการผสม CaCl_2 ที่ร้อยละ 3 ให้ผลการพัฒนากำลังอัดสูงสุด ดังนั้นการเพิ่มแคลเซียมคลอไรด์เข้าไปในระบบมีส่วนช่วยในการเกิดปฏิกิริยาไฮดรชันของปูนซีเมนต์เบสไลต์ ซึ่งแตกต่างกับปูนซีเมนต์เบสไลต์โดยทั่วไปที่พบว่าพัฒนากำลังค่อยข้างต่ำในวันที่ 1, 7, และ 14 วัน โดยพบว่าตัวอย่างปูนซีเมนต์ที่ทำการสังเคราะห์ด้วยการแทนที่ซิลิกาด้วยเถ้าแกลบดำ และเถ้าปาล์มน้ำมัน และแทนที่แคลเซียมคาร์บอเนตด้วยกากแคลเซียมคาร์ไบด์ มีแนวโน้มในการพัฒนากำลังอัดได้ดีกว่าตัวอย่างอื่นๆ

5.2 ข้อเสนอแนะ

1) งานวิจัยนี้ทำการศึกษาโดยใช้เตาเผาในห้องปฏิบัติการโดยเตาเผาดังกล่าวมีลักษณะที่แตกต่างกับเตาเผาในกระบวนการผลิตจริงซึ่งมีการหมุนตลอดเวลาในกระบวนการเผา ดังนั้นในการผลิตที่อุณหภูมิเดียวกันกับการทดสอบในห้องปฏิบัติการอาจส่งผลให้เกิดสารประกอบของปูนเม็ดที่ต่างกันเล็กน้อย เนื่องจากความร้อนของเตาเผาที่มีลักษณะหมุนได้สามารถสัมผัสได้ทั่วถึงมากกว่าการเผาในห้องปฏิบัติการปกติ ดังนั้นจึงควรมีการศึกษาโดยใช้เตาเผาแบบหมุนซึ่งใช้ทั่วไปในอุตสาหกรรมซีเมนต์ เพื่อเป็นแนวทางการลดพลังงานในระดับอุตสาหกรรมเพื่อยืนยันผลที่ได้

2) ในการประเมินการใช้งานควรนำปัจจัยอื่น ณ สภาพแวดล้อมที่ใช้งานร่วมประกอบในการพิจารณาด้วย อาทิเช่น การใช้งานที่ต้องการความทนต่อสภาพการเป็นกรดต่าง การทนต่อสภาพซัลเฟตและคลอไรด์ เป็นต้น เนื่องจากมีผลต่อคุณสมบัติของผลิตภัณฑ์

3) ควรมีการส่งเสริมให้มีการนำเถ้าแกลบดำ และเถ้าปาล์มน้ำมันมาใช้เป็นวัตถุดิบทดแทนในกระบวนการผลิตซีเมนต์สำหรับแหล่งผลิตในพื้นที่ใกล้เคียงกับแหล่งก่อกำเนิดเถ้าดังกล่าว เพื่อลดต้นทุนในการขนส่งและลดผลกระทบในการบริหารจัดการทางสิ่งแวดล้อมของแต่ละโรงงาน

บรรณานุกรม

1. บริษัทปูนซีเมนต์นครหลวง จำกัด มหาชน, การนำกากของเสียมา ร่วมกับการเผา [Online], Available:[http://www.siamcitycement.com/about/environmental/ecosiam/ecosiam.aspx?lag=th\[2549,สิงหาคม 19\]](http://www.siamcitycement.com/about/environmental/ecosiam/ecosiam.aspx?lag=th[2549,สิงหาคม 19])
2. กรมโรงงานอุตสาหกรรม, 2538, การกำจัดของเสียโดยการเผา ร่วมในหม้อเผาปูนซีเมนต์ในประเทศไทย, บริษัทปูนซีเมนต์ไทย(แก่งคอย) จำกัด หน้า 1-8.
3. เจตพล เอम्मณี ,2547, การจัดการกากอุตสาหกรรม : การจัดการประเภทกากอุตสาหกรรมในมุมมองของการกำจัดในอุตสาหกรรมซีเมนต์, วิทยานิพนธ์ปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม คณะวิศวกรรมศาสตร์ มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี หน้า ๓
4. บุญรักษ์ กาญจนวรวณิชย์, 2556, ถ้ำกลบ ของเหลือสารพัดประโยชน์ [ออนไลน์], Available : [http://www.mtec.or.th/index.php\[5 มกราคม 2558\]](http://www.mtec.or.th/index.php[5 มกราคม 2558]).
5. Office of Cane and Sugar Board, 2010, Report on total cane crushing and sugar production 2009/2010, Thailand: Ministry of Industry.
6. Office of Cane and Sugar Board, 2010, Report on total cane crushing and sugar production 2009/2010, Thailand: Ministry of Industry.
7. Cordeiro, G.C., Filijp, R.D.T., Fairbairt, E.M.R., Luis, M.M.T., and Oliver, C.H., 2004, “Influence of mechanical grind on the pozzolanic activity of residual sugarcane bagasse ash”, proceedings of the international conference on use of recycled materials in building and
8. Martirena Hernandez, J.F., Middendorf, B., Gehrke, M., and Budelmann, H., 1998, “Use of waste of sugar industry as pozzolana in lime-pozzolana binders: Study of the reaction”, Cement and Concrete Research, Vol. 28, No. 11, pp. 1525-1536.
9. Singh, N.B., Singh, V.D., and Rai, S., 2000, “Hydration of bagasse ash-blended Portland cement”, Cement and Concrete Research, Vol. 30, No. 9, pp. 1485-1488.
10. Paya, J., Monzo, J., Borrachero, M.V., Diaz-Pinzon, L., and Ordonez, L.M., 2002, “Sugar-cane bagasse ash (SCBA): studies on its properties for reusing in concrete production”, Journal of Chemical Technology and Biotechnology, Vol. 77, No. 3, pp. 321-325.
11. Cordeiro, G.C., Toledo Filho, R.D., Tavares, L.M., and Fairbairn, E.M.R., 2008, “Pozzolanic activity and filler effect of sugar cane bagasse ash in Portland cement and lime mortars”, Cement and Concrete Composites, Vol. 30, No. 5, pp. 410-418.
12. Villar-Cocina, E., Frias, M., and Valencia-Morales, E., 2008, “Sugar cane wastes as pozzolanic materials: Application of mathematical model”, ACI Materials Journal, Vol. 105, No. 3, pp. 258-264.

13. Chusilp, N., Jaturapitakkul, C., and Kiattikomol, K., 2009, "Effects of LOI of ground bagasse ash on the compressive strength and sulfate resistance of mortars", *Construction and Building Materials*, Vol. 23, No. 12, pp. 3523-3531.
14. Chusilp, N., Jaturapitakkul, C., and Kiattikomol, K., 2009, "Utilization of bagasse ash as a pozzolanic material in concrete", *Construction and Building Materials*, Vol. 23, No. 12, pp. 3532-3541.
15. ปริญญา จินดาประเสริฐ, ชัย จาตุรพิทักษ์กุล, 2547, ปูนซีเมนต์ ปอซโซลาน และ คอนกรีต, พิมพ์ครั้งที่ 1 สมาคมคอนกรีตไทย (ส.ค.ท.).
16. ชัชวาลย์ เศรษฐบุตร, 2540, คอนกรีตเทคโนโลยี, คอนกรีตผสมเสร็จซีแพค, พิมพ์ครั้งที่ 3, กรุงเทพฯ, หน้า 9-24.
17. วินิต ช่อวิเชียร, 2539, คอนกรีตเทคโนโลยี, พิมพ์ครั้งที่ 8 , ป.สัมพันธ์พานิชย์, หน้า 6-16.
18. ธิติพันธุ์ ทองเต็ม, 2557, การสังเคราะห์วัสดุนาโนโดยวิธีไมโครเวฟ, ศูนย์วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
19. ธิติพันธุ์ ทองเต็ม, 2557, การสังเคราะห์วัสดุนาโนโดยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล, ศูนย์วิทยาศาสตร์และเทคโนโลยี คณะวิทยาศาสตร์ มหาวิทยาลัยเชียงใหม่.
20. อนุสรณ์ ธรรมใจ, 2558, แนวโน้มการส่งออกและทิศทางอุตสาหกรรมไทยปี 2557 , [ออนไลน์]<http://www.bangkokbiznews.com/blog/detail/549612>.
20. Office of Cane and Sugar Board, 2010, *Report on total cane crushing and sugar production 2009/2010*, Thailand: Ministry of Industry.
21. Cordeiro, G.C., Filijp, R.D.T., Fairbairt, E.M.R., Luis, M.M.T., and Oliver, C.H., 2004, "Influence of mechanical grind on the pozzolanic activity of residual sugarcane bagasse ash", *Proceedings of the international conference on use of recycled materials in building and structure*, Barcelona; pp. 342.
22. Martirena Hernandez, J.F., Middendorf, B., Gehrke, M., and Budelmann, H., 1998, "Use of waste of sugar industry as pozzolana in lime-pozzolana binders: Study of the reaction", *Cement and Concrete Research*, Vol. 28, No. 11, pp. 1525-1536.
23. Singh, N.B., Singh, V.D., and Rai, S., 2000, "Hydration of bagasse ash-blended Portland cement", *Cement and Concrete Research*, Vol. 30, No. 9, pp. 1485-1488.
24. Paya, J., Monzo, J., Borrachero, M.V., Diaz-Pinzon, L., and Ordonez, L.M., 2002, "Sugar-cane bagasse ash (SCBA): studies on its properties for reusing in concrete production", *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, Vol. 77, No. 3, pp. 321-325.
25. Cordeiro, G.C., Toledo Filho, R.D., Tavares, L.M., and Fairbairn, E.M.R., 2008, "Pozzolanic activity and filler effect of sugar cane bagasse ash in Portland cement and lime mortars", *Cement and Concrete Composites*, Vol. 30, No. 5, pp. 410-418.

26. Villar-Cocina, E., Frias, M., and Valencia-Morales, E., 2008, "Sugar cane wastes as pozzolanic materials: Application of mathematical model", *ACI Materials Journal*, Vol. 105, No. 3, pp. 258-264.
27. Chusilp, N., Jaturapitakkul, C., and Kiattikomol, K., 2009, "Effects of LOI of ground bagasse ash on the compressive strength and sulfate resistance of mortars", *Construction and Building Materials*, Vol. 23, No. 12, pp. 3523-3531.
28. Chusilp, N., Jaturapitakkul, C., and Kiattikomol, K., 2009, "Utilization of bagasse ash as a pozzolanic material in concrete", *Construction and Building Materials*, Vol. 23, No. 11, pp. 3352-3358.
29. Singh, N.B., Singh, V.D., and Rai, S., 2000, "Hydration of bagasse ash-blended portland cement", *Cement and Concrete Research*, Vol.30, pp. 1485- 1488.
30. Cordeiro, G.C., Filho, R.D.T., Tavares, L.M., Fairbairn, E.M.R., 2008, "Pozzolanic activity and filler effect of sugar cane bagasse ash in Portland cement and lime mortars", *Cement and Concrete Composites*, Vol.30, pp. 410-418.
31. Catia, F., Gerhard E., Guiherme, F.B., Joao, B.F., Fernando, J.G., Ricardo, L. and Tiago R., 2014, "An analysis of Brazilian sugarcane bagasse ash behavior under thermal gasification", *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*, pp.1-9.
32. Jaturapitakkul, C. and Cheerarot, R., 2003, "Development of Bottom Ash as Pozzolanic Material", *Journal of Materials in civil Engineering : ASCE*, Vol. 15, pp. 48-54
33. วีรชาติ ตั้งจิรภัทร, วลัยลักษณ์ สาระจันทร์, ชัย จาตุรพิทักษ์กุล และเอกชัย ภัทรวงศ์ไพบูลย์, 2550, "ผลกระทบของความละเอียดและอัตราการแทนที่ของเถ้าแกลบ-เปลือกไม้ต่อกำลังอัดและอัตราการซึมของน้ำผ่านคอนกรีต", การประชุมวิชาการวิศวกรรมโยธาแห่งชาติ ครั้งที่ 12, 2-4 พฤษภาคม, จ. พิษณุโลก, หน้า MAT 55-60.

ภาคผนวก

ผลงานวิจัยที่เผยแพร่ในวารสารและกำลังจะรอผลการประเมินจากวารสาร



Research article

Synthesis of belite cement from nano-silica extracted from two rice husk ashes



Suthatip Sinyoung^{a,*}, Kittipong Kunchariyakun^b, Suwimol Asavapisit^{c,**},
Kenneth J.D. MacKenzie^d

^a Division of Engineering, Mahidol University Kanchanaburi Campus, Kanchanaburi, Thailand

^b School of Engineering and Resources, Walailuk University, Nakhonsithammarat, Thailand

^c School of Energy, Environment and Materials, King Mongkut's University of Technology Thonburi, Bangkok, Thailand

^d MacDiarmid Institute for Advanced Materials and Nanotechnology, School of Chemical and Physical Science, Victoria University of Wellington, Wellington, New Zealand

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 September 2016

Received in revised form

14 November 2016

Accepted 6 December 2016

Keywords:

Nano-silica

Belite

Rice husk ash

Cement

ABSTRACT

Nano-silicas extracted from a pure rice husk ash calcined in the laboratory (RHA) and ash from an impure industrial rice husk waste (BRHA), were used to form belite cement by firing with two different calcium sources (calcium carbonate and calcium nitrate). The nano-silica extracted from RHA was highly reactive due to its high pore volume and low activation energy of dehydration. The formation of belite cement from both nano-silicas was studied by firing with two different calcium sources, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and CaCO_3 at 800–1100 °C. Both nano-silicas formed the principal phase in belite cement (larnite or $\beta\text{-C}_2\text{S}$) at temperatures as low as 800 °C, especially with calcium nitrate as the calcium source. Thus, highly impure BRHA is shown to be very suitable as a starting material for the low-temperature production of belite cement, especially in conjunction with calcium nitrate as the calcium source.

© 2016 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Portland cement clinker manufacture requires a large amount of energy (3100 MJ/ton clinker) and produces large amounts of CO_2 (Hendriks et al., 2004; Norchem, 2011). Some of the strategies that have been developed to solve these problems include the use of alternative fuels and supplementary cementitious materials (Bentz et al., 2011; Chen et al., 2010; Matschei et al., 2007; Mineral Products Association (MPA), 2012; OECD/IEA and the World Business Council for Sustainable Development, 2009). Recently, the synthesis of belite cement (Ca_2SiO_4 or C_2S) has received attention as a means of saving energy and raw materials. The theoretical of energy necessary to produce belite is about 1350 kJ/kg, whereas alite (Ca_3SiO_5 or C_3S) requires approximately 1810 kJ/kg (Kurdowski et al., 1997). However, a major disadvantage of belite cement is its low reactivity and very poor strength in the early ages of hydration due to its high thermodynamic stability and dense

structure which hinders its attack by water (Diamond and Lopez-Flores, 1981).

Numerous methods and raw materials have been proposed to produce highly reactive belite cement at low temperature. Hydrothermal methods have often been considered for preparing highly reactive belite cement from low-cost raw materials such as rice husk ash, aerosols and fly ash (Pimraksa et al., 2009; Singh, 2006; Singh et al., 2002). El-Didamony et al. (2012) reported the use of nano-materials such as nano-calcium and nano-silica, and compared these with conventional raw materials (calcium carbonate and quartz) to produce belite cement by a non-hydrothermal method. They showed that smaller particle size of the starting material reduced the calcination temperature compared with the conventional process.

Nano-silica is known to have high porosity and surface area, making it widely useful as fillers, pharmaceuticals, catalysts, chromatography, and fiber-cement composites (Bakaev and Pantano, 2009; Cabrillac and Malou, 2000; Ge et al., 2008; Morpurgo et al., 2010; Hamzeh et al., 2013). Traditionally, nano-silica is produced from sodium silicate, a product of reacting quartz sand and sodium carbonate at 1300 °C (Affandi et al., 2009). This process requires a large amount of energy. Thus, nano-silica produced from biomass waste such as rice husk ash has many

* Corresponding author.

** Co-Corresponding author.

E-mail addresses: suthatip.sin@mahidol.ac.th (S. Sinyoung), suwimol.asa@kmutt.ac.th (S. Asavapisit).

economic and environmental advantages. Recent studies have shown that rice husk ash (RHA) can be used as a precursor for the preparation of nano-silica with a porous structure and a particle diameter of 5–60 nm (Liou, 2004; Liou and Yang, 2011). However, the RHA from which this nano-silica was prepared was calcined in the laboratory, and did not contain the impurities such as K_2O , CaO , MgO , etc. (Houston, 1972) that occur in industrial rice husk ashes (designated BRHA) which are black in color due to the presence of a high carbon content. Since these impurities might affect the purity and reactivity of the extracted nano-silica. Some researchers focus on the application of BRHA on cement and concrete technology (Chatveera and Lertwattanaruk, 2009, 2011, 2014). However, the aim of the present research is to compare the reactivity of nano-silica extracted from pure RHA prepared in the laboratory with black rice husk ash (BRHA) and investigate their suitability for producing belite cement by reaction with $Ca(NO_3)_2$ and $CaCO_3$. The effect of the surface area and reactivity of the two calcium sources was also studied to provide important information for the improvement of belite cement synthesis from waste materials.

2. Experimental

2.1. Extraction of nano-silica from RHA and BRHA

Rice husk (RH) and black rice husk ash (BRHA) were obtained from the Thanakij Rice Mill, Thailand. Rice husk ash (RHA) was produced in the laboratory by calcining rice husks in air at 650 °C for 1 h. Commercially-produced black rice husk ash (BRHA) was pretreated with hot HCl and washed with distilled water. Both the RHA and pretreated BRHA were then used as precursors to extract nano-silica by the precipitation method as follows: the RHA precursors were added to 1.5 M NaOH solution in a solid/liquid ratio (S:L) of 1:6, with constant stirring and heating at 100 °C for 1 h. The resulting sodium silicate solution was then centrifuged to remove any solid residue and filtered several times to obtain a clear and colorless solution. This sodium silicate solution was adjusted to pH 7 ± 0.1 by the addition of 1.0M HCL and the resulting aquagels were cured at 50 °C for 12 h, centrifuged with distilled water to remove salts and dried at 80 °C for 48 h. The dried solids were ground and screened to pass a 200 sieve mesh to obtain the nano-silica grains.

The compositions of the nano-silicas extracted from RHA and BRHA were investigated by X-ray fluorescence using a Philips model WDXRF PW2400 spectrometer. The crystalline phases of all the samples were characterized by X-ray diffraction using a Miniflex diffractometer with $Cu K\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) at a voltage of 40 kV and 40 mA and a step size of $0.02^\circ 2\theta$, scanning rate of $3^\circ/\text{min}$, from 10° to $90^\circ 2\theta$. In view of the nanometric size of these silicas, they were investigated by transmission electron microscopy (TEM) using a JEM2100 microscope at an accelerating voltage of 80 kV. The samples were prepared by ultrasonically dispersing 0.2 g in ethanol, placing a drop of the suspension on a copper grid and coating with a carbon film. The surface area and porosity were measured by the BET method using a Quantachrome autosorb automated gas sorption analyzer, on 5 replicates of the N_2 adsorption isotherms. The thermal decomposition kinetics of both nano-silicas were determined by thermogravimetric analysis (Pyris 1 TGA, Perkin Elmer, USA) at heating rates of 10, 15 and 20 °C/min under N_2 and O_2 atmospheres. At each heating rate, the samples were first heated to 110 °C, held at 110 °C for 10 min, then heated to 900 °C and held at this temperature for 10 min before cooling. The activation energy of the thermal decomposition was determined by the Ozawa method (Ozawa, 1965, 1970).

2.2. Preparation of belite cement

Belite cement was prepared from the nano-silicas extracted

Table 1

Compositions of the belite cement mixes.

Sample	Mixtures (g)			
	Nano-silica		$Ca(NO_3)_2$	$CaCO_3$
	RHA	BRHA		
R1	16.3	—	83.7	—
R2	31.5	—	—	68.5
B1	—	16.3	83.7	—
B2	—	31.5	—	68.5

from RHA and BRHA (section 2.1) by reaction with laboratory grade $Ca(NO_3)_2$ and $CaCO_3$ at a Ca/Si ratio of 2:1, (Table 1). The dry ingredients were mechanically mixed for 5 min, placed in an alumina crucible and fired in air for 60 min at 800, 900, 1000 and 1100 °C. The resulting belite cements were analyzed by XRD for crystalline belite using a step size 0.02° , scan rate of 3° per min and scan range of 10° – $60^\circ 2\theta$. Free lime was determined by the chemical method as follow ASTM C114-07 (American Society for testing and Materials, 2007).

3. Results and discussion

3.1. Characteristics of nano-silica extracted from RHA and BRHA

3.1.1. Physical and chemical properties

Table 2 presents the chemical compositions of raw rice husk ashes RHA and BRHA and the nano-silicas extracted them. SiO_2 is the major component of both nano-silicas, but the LOI of raw BRHA is relatively high compared with RHA, which was determined as followed ASTM C311 (American Society for testing and Materials, 2012), due to the presence of carbon impurities resulting from incomplete firing; these impurities are removed by the nano-silica extraction process which also removes K_2O and CaO and carbon (Table 2) (Kamath and Proctor, 1998; Liou and Yang, 2011). This result is consistent with Monshizadeh et al. (2011), who reported that the LOI is removed by extraction with NaOH.

The XRD patterns (Fig. S1) show that the SiO_2 ($2\theta \approx 22^\circ$) in raw RHA is amorphous, whereas in raw BRHA it occurs as cristobalite (JCPDS file number 82-1403) resulting from burning the rice husk at high temperature (900–1000 °C). However, this crystalline silica becomes amorphous after alkaline extraction.

The crystalline size of the nano-silicas extracted from both siliceous materials, determined by TEM analysis, were 20–50 nm

Table 2

Chemical composition of nano-silica extracted from RHA and BRHA.

Compound	% weight			
	RHA		BRHA	
	Raw	Nano-silica	Raw	Nano-silica
SiO_2	92.80	97.10	93.70	98.90
Na_2O	0.08	2.26	0.03	0.63
K_2O	3.35	0.21	2.55	0.13
Al_2O_3	0.15	0.06	0.40	0.15
CaO	0.70	0.08	0.92	0.06
Fe_2O_3	0.17	0.02	0.28	0.02
Cl	—	0.19	—	0.01
TiO	—	—	0.02	—
SO_3	—	—	0.40	—
MgO	0.79	—	—	—
P_2O_5	1.07	—	—	—
LOI*	2.44	—	4.40	—

LOI*: Loss on ignition, which was determined as followed ASTM C311 (American Society for testing and Materials, 2012).

Table 3

Surface area, porous properties and thermal decomposition activation energy at different values of α of nano-silica extracted from RHA and BRHA.

Parameter	Extracted nano-silica	
	RHA	BRHA
Surface area (m ² /g)	211.3	312.4
Total pore volume (cc/g)	1.114	1.094
Average pore diameter (Å)	210.8	140.1
Activation energy (kJ/mol)		
$\alpha = 1\%$	138.8	256.0
$\alpha = 2\%$	135.3	272.0
$\alpha = 3\%$	135.6	302.3
Average	136.6 $\pm$ 1.6	276 $\pm$ 19.2

(Fig. S2), and possessed high surface areas (211.3 and 312.4 m²/g for RHA and BRHA, respectively). Liou and Yang (2011) indicated that the surface area of nano-silica extracted by the dissolution-precipitation method is related to the pore size and pore volume. Thus, the relatively low surface area of the nano-silica extracted from RHA can be related to the larger pore size and high pore volume, compared to the nano-silica extracted from BRHA (Table 3). Pore volume reduction in the nano-silica extracted from BRHA may result from pore blocking by impurities which adhere to the interior of the gel matrix after gelation (Hun Yun et al., 2003; Liou and Yang, 2011) and are not washed out from the gels. Previous research has revealed that the surface area of nano-silica extracted from RHA is 200–650 m²/g depending on the extraction method, type of acid treatment, sodium silicate concentration, gelation pH, aging time and temperature (Le et al., 2013; Liou and Yang, 2011; Witton et al., 2008).

3.1.2. Thermal decomposition kinetics

The thermal behavior of nano-silicas extracted from RHA and BRHA was investigated by TGA, as shown in Fig. 1. The initial weight loss at <150 °C of all the samples is due to desorption of physically bound water (Liou and Yang, 2011; Witton et al., 2008). At higher temperature, a further weight loss occurs at 631–653 °C in RHA and 683–691 °C in BRHA, due to the loss of more tightly bound hydroxyl water with the conversion of amorphous nano-silica to crystalline cristobalite. Previous researchers have reported that cristobalite can form from some amorphous silica materials such as diatomaceous earth at temperatures <800 °C (International Agency for Research on Cancer (IARC), 1997; Wahl et al., 1961).

TGA analyses at various heating rates (β) were used to determine the kinetics of thermal decomposition of the nano-silicas and the activation energy of the process, as follows:

The degree of reaction α at a constant heating rate β can be written

$$f(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_0^T \exp\left(\frac{-E}{RT}\right) dT \quad (1)$$

Where A is pre-exponential factor or constant in Arrhenius equation

α is the extent of reaction

β is dT/dt

T is the absolute temperature

R is the universal gas constant

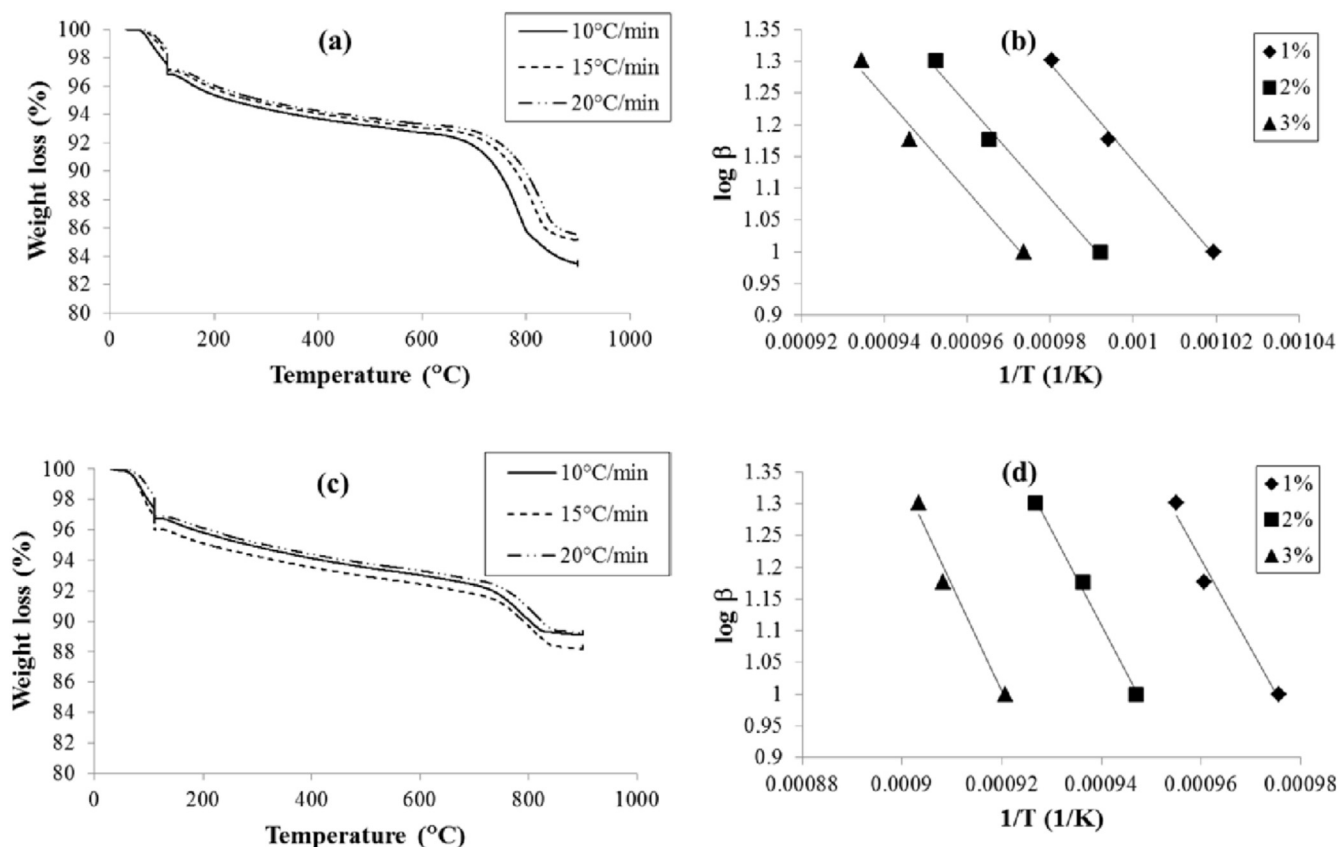


Fig. 1. TGA curves and plots of log β versus $1/T$; (a) and (b) nano-silica extracted from RHA, (c) and (d) nano-silica extracted from BRHA.

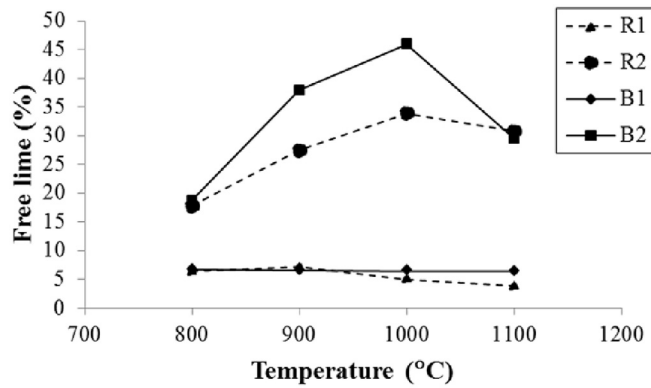


Fig. 2. Free lime contents at various firing temperatures.

Applying Doyle's approximation (Doyle, 1961) to Eq. (1), Ozawa (1965, 1970) derived an equation for the activation energy E_a :

$$\text{Log } \beta = -0.4567 \left(\frac{E_a}{RT} \right) + \left(\text{Log} \left(\frac{AE_a}{R} \right) - \text{Log } f(\alpha) - 2.315 \right) \quad (2)$$

According to Eq. (1), if the reaction mechanism is independent of the heating rate, $f(\alpha)$ should be a constant, giving the further approximation:

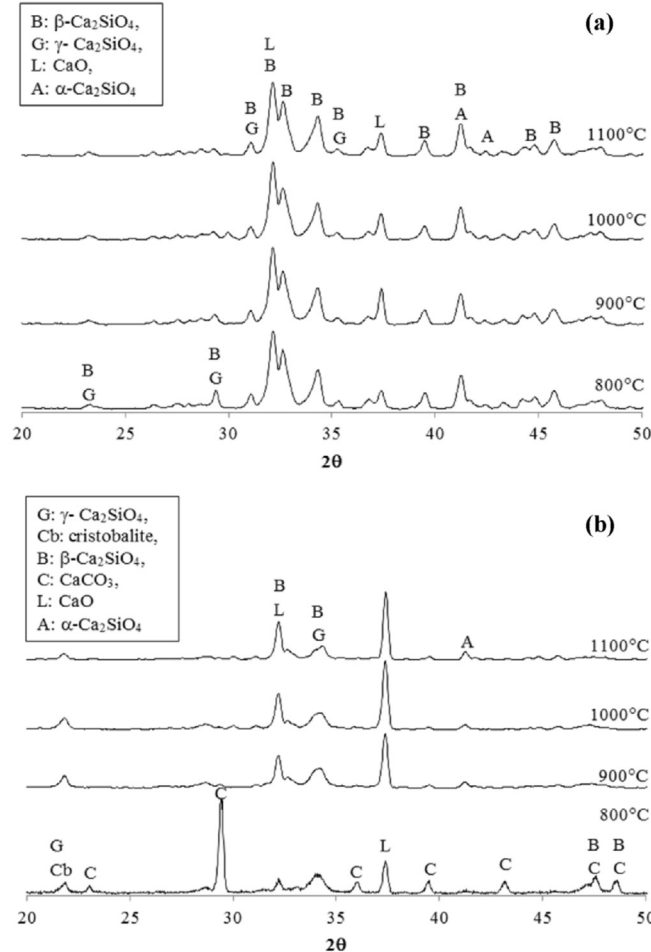


Fig. 3. XRD patterns of belite cement prepared from nano-silica extracted from RHA with (a) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and (b) CaCO_3 .

$$\text{Log } \beta = -0.4567 \left(\frac{E_a}{RT} \right) + \text{Constant} \quad (3)$$

Eq. (3) can be used to determine the activation energy by plotting ($\text{Log } \beta$) versus $1/T$, as shown in Fig. 1b and d. Here, T_0 is taken as the temperature at which the weight loss corresponding to the thermal conversion process of nano-silica to cristobalite begins, and values of the weight losses corresponding to 1, 2 and 3% conversion were used to calculate the activation energies for each case. The resulting plots (Fig. 1b, d) are satisfactorily linear ($R^2 = 0.97$), and show that the activation energies are independent of the degree of conversion for both RHA and BRHA. However, the mean activation energies for the two nano-silicas are significantly different (136.6 ± 1.6 kJ/mol for RHA and 276.8 ± 19.2 kJ/mol for BRHA, Table 3). Previously reported activation energies for the thermal degradation of rice husk with or without pretreatment, determined by TGA, are in the range 120–165 kJ/mol (Carmona et al., 2013), similar to the present value for nano-silica extracted from RHA. The much higher activation energies determined here for nano-silica extracted from BRHA are probably related to its relatively high surface area and the blocking of the pores by impurities, requiring a higher activation energy for both the conversion of the nano-silica and the decomposition of the impurities.

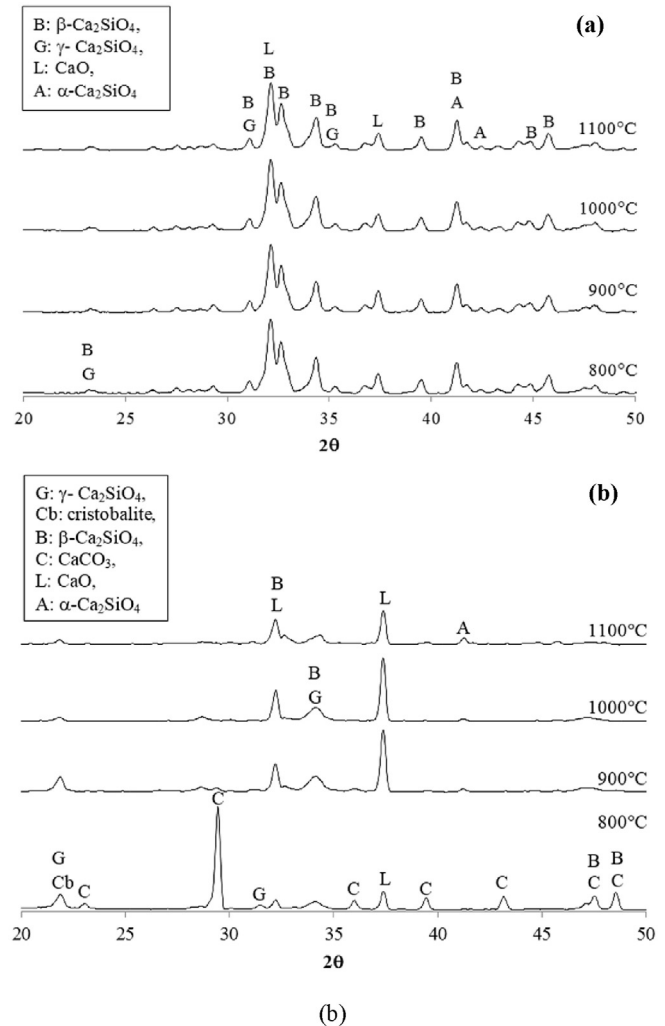
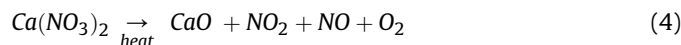


Fig. 4. XRD patterns of belite cement prepared from nano-silica extracted from BRHA with (a) $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and (b) CaCO_3 .

3.2. Formation of belite cement from the nano-silicas

3.2.1. Free lime

Free lime is defined as the residual calcium oxide in the system, which can be related to the concentration of the final products or the concentration of the CaO from the decomposition of the calcium source. The concentration of free lime as a function of firing temperature (Fig. 2) shows in the case of mix R1 a decrease with increasing temperature, reflecting the low decomposition temperature of calcium nitrate (563 °C) (Ettarh and Galwey, 1996), as shown in Eq. (4).



The availability of CaO at this low temperature increases the rate of reaction with highly reactive nano-silica to produce dicalcium silicate (Eq. (5)).



By contrast, the free lime content of R2 increases with increasing temperature up to 1000 °C and decreases thereafter. The decomposition of calcium carbonate to CaO begins at 700 °C (Taylor, 1997), and is complete at 1000 °C. Consequently, the reaction between CaO and nano-silica is slow at lower temperatures (800–1000 °C), as reflected in the high concentration of unreacted CaO even at increasing temperature. Since the necessary amount of CaO required to form the clinker phases C₃S and C₂S is >57% wt. CaO (Taylor, 1997), only at 1100 °C sufficient unreacted CaO is present to form the final product (dicalcium silicate) resulting in the observed decrease of free lime.

In the case of the reaction of nano-silica extracted from BRHA with calcium nitrate (sample B1), the free lime content followed a similar trend to sample R1, remaining constant from 800 °C. By contrast, the free lime content of sample B2 containing calcium carbonate followed a similar trend to sample R2. It appears that the

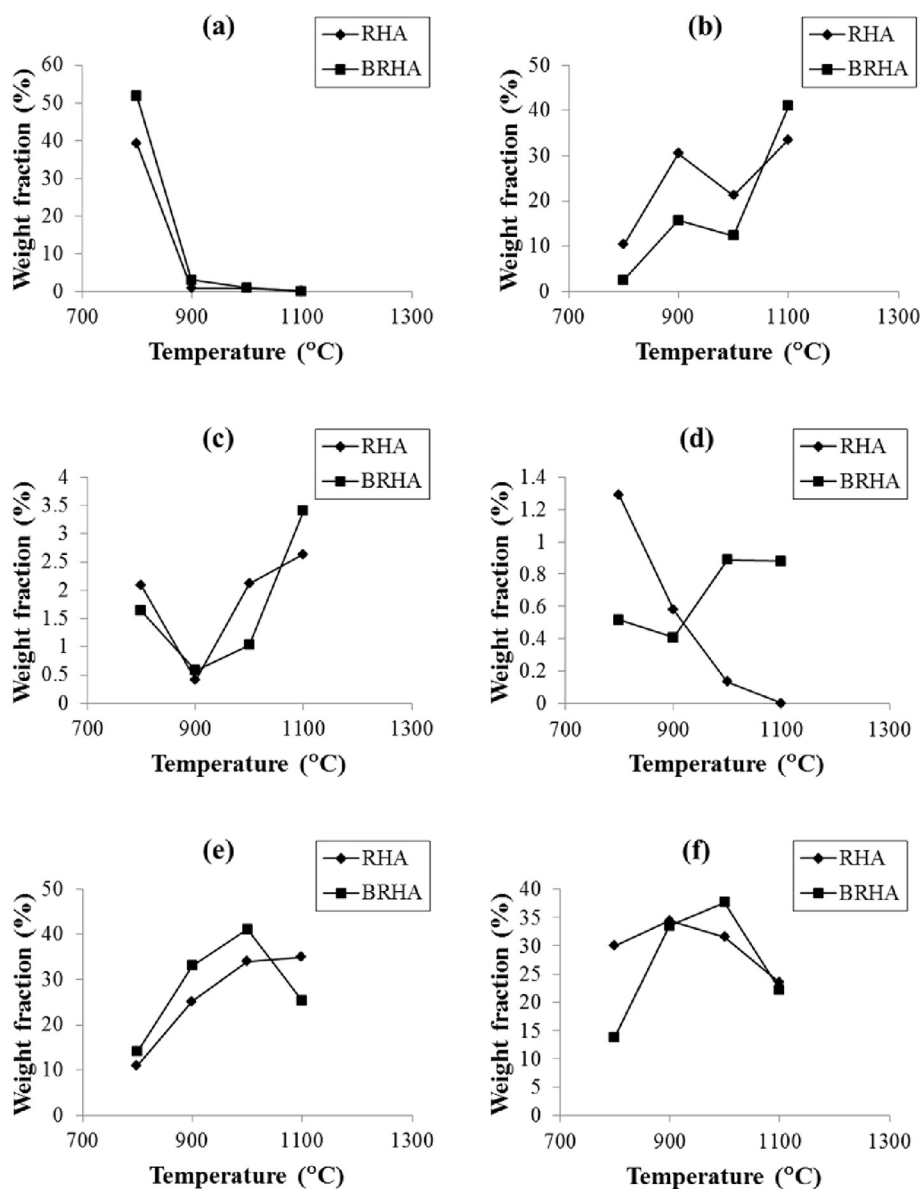


Fig. 5. Weight fractions of the various phases formed in belite cements prepared from CaCO₃ and nano-silica extracted from RHA and BRHA. (a) CaCO₃, (b) β-C₂S, (c) γ-C₂S, (d) α-C₂S, (e) lime, (f) portlandite.

relatively higher free lime content of B2 compared with R2 results from the lower reactivity of nano-silica extracted from BRHA, as revealed by the TGA results. However, at the higher firing temperature of 1100 °C, the free lime contents of B2 and R2 have become similar. The activation energy of the nano-silica extracted from BRHA is more than double that of the nano-silica extracted from RHA (section 3.1.2), indicating a low reaction rate of the nano-silica extracted from BRHA at low firing temperatures (800–1000 °C); this is particularly apparent in sample B2 containing calcium carbonate. Firing at higher temperatures (1100 °C) increases the rate of reaction (Atkins and de Paua, 2006), resulting in similar free lime values of samples R2 and B2 (Fig. 2).

3.2.2. X-ray diffraction (XRD)

3.2.2.1. Formation of crystalline phases. The mineralogical compositions of the final clinker products formed at various temperatures were determined by XRD analyses (Fig. 3a–b). It is noteworthy that in the case of nano-silica extracted from RHA, the formation of β -

dicalcium silicate, larnite (JCPDS file number 33-0302) was observed at 800 °C in mix R1 (Fig. 3a). Other phases present at this temperature are CaO (JCPDS file number 37-1497), γ -dicalcium silicate (JCPDS file number 49-1672) and α -dicalcium silicate (JCPDS file number 23-1042). Increasing the firing temperature has no effect on these phases. By contrast, the major phase observed in sample R2 fired at 800 °C is unreacted calcite (JCPDS file number 05-0586) (Fig. 3b). At higher temperatures, the calcite is replaced by CaO and the reaction products larnite, γ -dicalcium silicate and α -dicalcium silicate.

Theory indicates that crystal growth is facilitated in solution, or in this case the molten state. Previous research indicates that the presence of many unsaturated bonds in materials, in this case the nano-silica and calcium nitrate, results in a thermodynamically unstable system (Qing et al., 2007). Thus, if the surface-to-volume ratio of the nano-material is much greater than in the bulk material, the melting temperature should be depressed, speeding up the reaction kinetics at lower temperatures. Furthermore, the slow

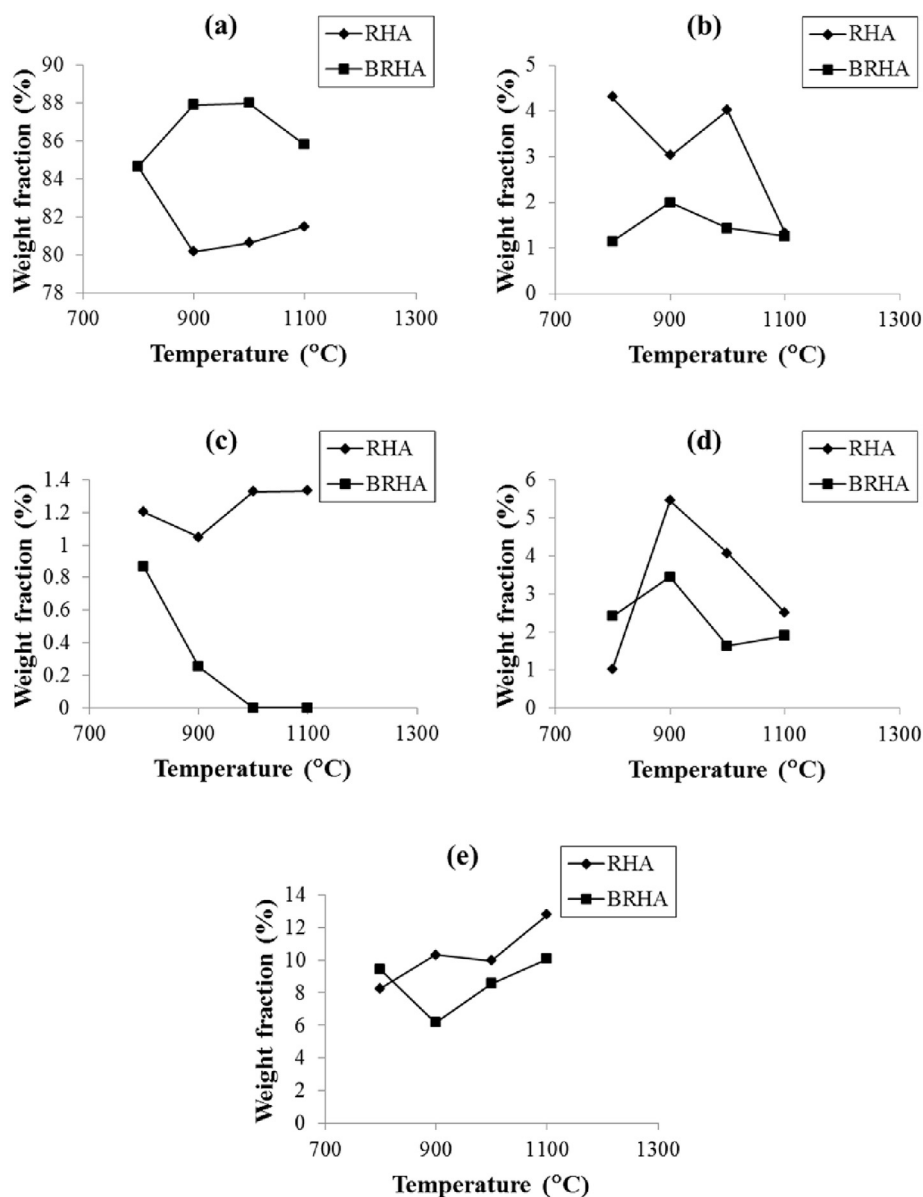


Fig. 6. Weight fractions of the various phases formed in belite cements prepared from $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and nano-silica extracted from RHA and BRHA. (a) β -C₂S, (b) γ -C₂S, (c) α -C₂S, (d) lime, (e) portlandite.

decomposition reaction of calcium carbonate reflects its relatively high activation energy E_a (167.5–3768 kJ/mol depending on the experimental conditions) (Halikia et al., 2001) compared with the decomposition of calcium nitrate (229 ± 10 kJ/mol) (Ettarh and Galwey, 1996). This is consistent with the free lime analyses.

Reaction of the nano-silica extracted from BRHA (mixes B1 and B2) gives rise to a similar variety of phases as those formed at different temperatures in mixes R1 and R2; these include calcite, CaO, larnite, γ -dicalcium silicate and α -dicalcium silicate (Fig. 4a–b). The larnite peak at $2\theta \approx 34^\circ$ in the sample fired at 800 °C, is of lower intensity in sample B2 than in sample R2 (Fig. 4b). This reflects the higher impurity content and lower reactivity of the nano-silica extracted from BRHA requiring more energy to produce larnite than from the nano-silica extracted from RHA. However, at higher firing temperatures, the larnite peak intensity became similar to that of mix R2. Where calcium nitrate is the Ca source the firing temperature has little or no effect on the phase formation in sample B1 compared with sample R1, suggesting that nano-silica extracted from BRHA could constitute a useful starting material for belite cement production.

3.2.2.2. Quantitative analysis of the crystalline phases. Quantitative analysis of the crystalline phases was carried out on the X-ray data using the computer program TOPAS 2.1 which implements a wide variety of instrumental, profile and structural parameters and a robust convergence procedure to fit the data from complex multiphase crystalline systems. The goodness-of-fit is indicated by the weight-profile R_{wp} , which is deemed to be satisfactory at values < 15 . The R_{wp} values of all the fits to the present sample data (12.09–14.95) indicate good agreement between the experimental and computed X-ray diffractograms.

The results, shown in Fig. 5a–f, indicate that in the mix of CaCO_3 and nano-silica extracted from RHA (sample R2), the highest weight fraction at 800 °C is CaCO_3 , followed by portlandite, CaO, β - C_2S , cristobalite, γ - C_2S and α - C_2S . At 900 °C, less CaCO_3 is present, having been transformed into other products (β - C_2S , CaO or portlandite which results from atmospheric re-hydration). The weight fraction of β - C_2S increases with the increasing burning temperature, except at 1000 °C (Fig. 5b). By comparison with sample R2, sample B2 forms less β - C_2S at 800 °C, but by 1100 °C it has formed more β - C_2S than sample R2. The reactivity of both nano-silicas from RHA and BRHA with calcium nitrate is even more pronounced, with about 84 wt% β - C_2S formed in both nano-silicas at 800 °C, and by 1100 °C, β - C_2S formation in the BRHA-derived nano-silica system has exceeded that in RHA nano-silica (Fig. 6).

These results indicate that nano-silica derived from impure industrial waste BRHA is a very suitable source material for the low-temperature formation of belite cement, especially when used in conjunction with calcium nitrate as the Ca source, in which case the reaction could be carried out at temperatures as low as 800 °C. Although the present experiments were carried out with laboratory-grade $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, a possible waste source of this starting material might be from acid digestion of mollusk shells or egg shells from the fishing or food manufacturing industries.

4. Conclusions

Nano-silicas extracted from a pure rice husk ash calcined in the laboratory (RHA) and ash from impure industrial rice husk w3.2.2.1aste (BRHA), were used to form belite cement by firing with two different calcium sources (calcium carbonate and calcium nitrate). The nano-silica extracted from RHA was highly reactive due to its high pore volume and low activation energy of dehydration. Extraction of nano-silica from BRHA transformed the crystalline impurities (principally cristobalite) to amorphous SiO_2 with a high

surface area, the activation energy of dehydration was relatively high compared with RHA. However, the nano-silica extracted from both ashes was sufficiently reactive to form belite cement, since the principal phase (larnite or β - C_2S) was formed at temperatures as low as 800 °C, especially with calcium nitrate as the calcium source. Thus, highly impure BRHA is very suitable as a starting material to convert to nano-silica with good reactivity for the low-temperature production of belite cement, especially in conjunction with calcium nitrate as the calcium source. It is the management of waste generated from agriculture and adds value to the waste more efficiently.

Acknowledgement

The authors acknowledge the financial support provided by King Mongkut's University of Technology Thonburi through the “KMUTT 55th Anniversary Commemorative” and the Thailand Research Fund (GRANT No.: MRG5980201) for financial support. Also, the authors would like to thank the Siam City Cement Public Company, Limited, for their assistance in the sample preparation.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data related to this article can be found at <http://dx.doi.org/10.1016/j.jenvman.2016.12.016>.

References

- American Society for testing and Materials, 2012. ASTM C311–11b, Standard Test Methods for Sampling and Testing Fly Ash or Natural Pozzolans for Use in Portland-Cement Concrete. Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia.
- Affandi, S., Setyawan, H., Winardi, S., Purwanto, A., Balgis, R., 2009. A facile method for production of high-purity silica xerogels from bagasse ash. *Adv. Powder Technol.* 20, 468–472. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apt.2009.03.008>.
- American Society for testing and Materials, 2007. ASTM C114–07, Standard Test Methods for Chemical Analysis of Hydraulic Cement. Annual Book of ASTM Standards, Philadelphia.
- Atkins, P., de Pauw, J., 2006. *Physical Chemistry for the Life Sciences*. Oxford University Press, New York.
- Bakae, V.A., Pantano, C.G., 2009. Inverse reaction chromatography. 2. hydrogen/deuterium exchange with silanol groups on the surface of fumed silica. *J. Phys. Chem. C* 113, 13894–13898. <http://dx.doi.org/10.1021/jp810984r>.
- Bentz, D.P., Hansen, A.S., Guynn, J.M., 2011. Optimization of cement and fly ash particle sizes to produce sustainable concretes. *Cem. Concr. Compos.* 33, 824–831. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2011.04.008>.
- Cabrillac, R., Malou, Z., 2000. Mechanical modeling of anisotropic porous materials with a homogenization method. Application to aerated concretes. *Constr. Build. Mater.* 14, 25–33. [http://dx.doi.org/10.1016/S0950-0618\(00\)00004-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0950-0618(00)00004-0).
- Carmona, V.B., Oliveira, R.M., Silva, W.T.L., Mattoso, L.H.C., Marconcini, J.M., 2013. Nanosilica from rice husk: extraction and characterization. *Ind. Crops Prod.* 43, 291–296. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2012.06.050>.
- Chatveera, B., Lertwattanakul, P., 2009. Evaluation of sulfate resistance of cement mortars containing black rice husk ash. *J. Environ. Manag.* 90, 1435–1441.
- Chatveera, B., Lertwattanakul, P., 2011. Durability of conventional concretes containing black rice husk ash. *J. Environ. Manag.* 92, 59–66.
- Chatveera, B., Lertwattanakul, P., 2014. Evaluation of nitric and acetic acid resistance of cement mortars containing high-volume black rice husk ash. *J. Environ. Manag.* 133, 365–373.
- Chen, Y.-L., Chang, J.-E., Shih, P.-H., Ko, M.-S., Chang, Y.-K., Chiang, L.-C., 2010. Reusing pretreated desulfurization slag to improve clinkerization and clinker grindability for energy conservation in cement manufacture. *J. Environ. Manag.* 91, 1892–1897.
- Diamond, S., Lopez-Flores, F., 1981. *Effect of Fly Ash Incorporation in Cement and Concrete*. Materials Research Society, Boston.
- Doyle, C.D., 1961. Kinetic analysis of thermogravimetric data. *J. Appl. Polym. Sci.* 5, 285–292.
- El-Didamony, H., Khalil, A., Ahmed, K.A., Heikal, I., 2012. Preparation of β -dicalcium silicate (β - C_2S) and calcium sulfoaluminate phases using non-traditional nano-materials. *Constr. Build. Mater.* 35, 77–83. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.02.064>.
- Ettarh, C., Galwey, A.K., 1996. A kinetic and mechanistic study of the thermal decomposition of calcium nitrate. *Thermochem. Acta* 288, 203–219.
- Ge, J., Huynh, T., Hu, Y., Yin, Y., 2008. Hierarchical magnetite/silica nanoassemblies as magnetically recoverable catalyst-supports. *Nano Lett.* 8, 931–934. <http://dx.doi.org/10.1021/nl080020f>.
- Halikia, I., Zoumpoulakis, L., Christodoulou, E., Prattis, D., 2001. Kinetic study of the

- thermal decomposition of calcium carbonate by isothermal methods of analysis. *Eur. J. Mine. Process. Environ. Prot.* 1, 89–102.
- Hamzeh, Y., Ziabari, K.P., Torkaman, J., Ashori, A., Jafari, M., 2013. Study on the effects of white rice husk ash and fibrous materials additions on some properties of fiber-cement composites. *J. Environ. Manag.* 117, 263–267.
- Hendriks, C.A., Worrell, E., de Jager, D., Blok, K., Riemer, P., 2004. Emission reduction of greenhouse gases from the cement industry. In: IEA Greenhouse Gas Control Technologies Conference.
- Houston, D.F., 1972. Rice chemistry and Technology. American Association of Cereal Chemists Inc, Saint Pual, Minnesota.
- Hun Yun, C., Heum Park, Y., Hwan Oh, G., Rae Park, C., 2003. Contribution of inorganic components in precursors to porosity evolution in biomass-based porous carbons. *Carbon* 41, 2009–2012. [http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223\(03\)00154-4](http://dx.doi.org/10.1016/S0008-6223(03)00154-4).
- International Agency for Research on Cancer (IARC), 1997. SILICA: crystalline silica - inhaled in the form of quartz or cristobalite from occupational sources (Group 1) Amorphous silica (Group 3). IARC 68, 41.
- Kamath, S.R., Proctor, A., 1998. Silica gel from rice hull ash: preparation and characterization. *Cereal Chem.* 75, 484–487. <http://dx.doi.org/10.1094/cchem.1998.75.4.484>.
- Kurdowski, W., Duszak, S., Trybalska, B., 1997. Belite produced by means of low temperature synthesis. *Cem. Concr. Res.* 27, 57–62.
- Le, V., Thuc, C., Thuc, H., 2013. Synthesis of silica nanoparticles from Vietnamese rice husk by sol-gel method. *Nanoscale Res. Lett.* 8 (58), 1–10. <http://dx.doi.org/10.1186/1556-276x-8-58>.
- Liou, T.-H., 2004. Preparation and characterization of nano-structured silica from rice husk. *Mater. Sci. Eng. A* 364, 313–323. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2003.08.045>.
- Liou, T.-H., Yang, C.-C., 2011. Synthesis and surface characteristics of nanosilica produced from alkali-extracted rice husk ash. *Mater. Sci. Eng. B* 176, 521–529. <http://dx.doi.org/10.1016/j.mseb.2011.01.007>.
- Matschei, T., Lothenbach, B., Glasser, F.P., 2007. The role of calcium carbonate in cement hydration. *Cem. Concr. Res.* 37, 551–558. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.10.013>.
- Mineral Products Association (MPA), 2012. Novel Cements: Low Energy, Low Carbon Cements. http://cement.mineralproducts.org/downloads/fact_sheets.php.
- Monshizadeh, M., Rajabi, M., Ahmadi, M.H., Mohammadi, V., 2011. Synthesis and Characterization of nano SiO₂ from Rice Husk Ash by Precipitation Method, 3rd National Conference on Modern Researches in Chemistry and Chemical Engineering. Mahshahr University, Iran (Persian).
- Morpurgo, M., Teoli, D., Pignatto, M., Attrezzi, M., Spadaro, F., Realdon, N., 2010. The effect of Na₂CO₃, NaF and NH₄OH on the stability and release behavior of sol-gel derived silica xerogels embedded with bioactive compounds. *Acta Biomater.* 6, 2246–2253. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actbio.2009.12.021>.
- Norchem, 2011. Silica Fumes Applications in Sustainability. <http://www.norchem.com/applications-sustainability.html>.
- OECD/IEA and the World Business Council for Sustainable Development, 2009. Cement Technology Roadmap.
- Ozawa, T., 1965. A new method of analyzing thermogravimetric data. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 38, 1881–1886. <http://dx.doi.org/10.1246/bcsj.38.1881>.
- Ozawa, T., 1970. Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis. *J. Therm. Anal.* 2, 301–324.
- Pimraksa, K., Hanjitsuwan, S., Chindaprasirt, P., 2009. Synthesis of belite cement from lignite fly ash. *Ceram. Int.* 35, 2415–2425. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ceramint.2009.02.006>.
- Qing, Y., Zenan, Z., Deyu, K., Rongshen, C., 2007. Influence of nano-SiO₂ addition on properties of hardened cement paste as compared with silica fume. *Constr. Build. Mater.* 21, 539–545. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2005.09.001>.
- Singh, N.B., 2006. Hydrothermal synthesis of β-dicalcium silicate (β-Ca₂SiO₄). *Prog. Cryst. Growth Charact. Mater.* 52, 77–83.
- Singh, N.B., Rai, S., Singh, N., 2002. Highly reactive β-dicalcium silicate. *J. Am. Ceram. Soc.* 85, 2171–2176. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.2002.tb00430.x>.
- Taylor, H.F.W., 1997. Cement Chemistry, second ed. Thomas Telford Publishing, London.
- Wahl, F.M., Grim, R.E., Graf, R.B., 1961. Phase transformation in silica as examined by continuous X-ray diffraction. *Am. Mineral.* 46, 196–208.
- Witoon, T., Chareonpanich, M., Limtrakul, J., 2008. Synthesis of bimodal porous silica from rice husk ash via sol-gel process using chitosan as template. *Mater. Lett.* 62, 1476–1479. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2007.09.004>.

In situ X-ray diffraction of belite cement prepared from different nano-silica and calcium sources

Kittipong Kunchariyakun, Suwimol Asavapisit , Suthatip Sinyong

a School of Engineering and Resources, Walailuk University, Nakhonsithammarat, Thailand

b School of Energy, Environment and Materials, King Mongkut's University of Technology Thonburi, Thailand

c Division of Engineering, Mahidol University Kanchanaburi Campus, Kanchanaburi, Thailand

1. Introduction

Silica is well known as an abundance in agriculture wastes, such as rice husk ash, bagasse ash and palm oil fly ash. These wastes were mostly disposed of in landfill, which may cause a major environmental sustainable issue. From this reason, these wastes were used in various application such as for ceramic product [1], clay brick [2, 3] and additive in cement and concrete [4-9]. Extraction of nano-silica from agriculture wastes has been considered for many years, which has more potential in various applications. The precipitation method is mostly and powerful technique used for extraction of nano-silica from these wastes due to low easily process and low energy requirement. However, it has been reported that the yields of nano-silica extracted by such method were dependence on a kind of agriculture waste because of the components in its own [10].

Recently, the nanotechnology in cement and concrete has been more attention in term of good enhancement on their properties, such as compressive strength, durability and workability, due to 4 major effects: size effect, surface effect, quantum effect and interface effect [11-13]. Among various nano-materials, nano-silica has been widely observed due to it is a major component in cement and concrete, and has directly affected on cement and concrete properties. Previous researches recommended that the use of nano-silica in cement and concrete phases could improve the mechanical and microstructure properties, as well as has higher pozzolanic reactivity than silica fume [14-17]. Due to its high reactivity and fine particles, this makes the scientific idea to use of nano-silica as raw material for belite (dicalcium silicate) cement production.

The forced by economic and environment in cement production leads to create a new novel for solving such problems. Belite cement is one method for this due to its low energy requirement (approximately 1350 kJ kg^{-1}) [18] and low CO_2 emission, comparing to tricalcium silicate phase. However, the major adverse of belite cement is slow reaction and a little strength development at early age of hydration. There are several researches in belite cement that prepared from various methods to improve its properties, such as, gel and spray

drying technique [19], use of very reactive calcium and silica sources [20, 21], and pretreated by hydrothermal technique [22-24]. In our research, belite cement was successfully prepared by nano-silica extracted from both synthesis and real rice husk ashes at temperature as low as 800°C, especially combined with calcium nitrate. Using traditional calcium source (calcium carbonate, CaCO_3), however, found low proportion of larnite (>50%) even through 1100°C [21]. This indicated that the belite cement prepared from traditional calcium source or high molecule calcium should be firing above 1100°C. The achievement and drawback of our work could be opened the door for further investigation.

Thus, this study aims to investigate the preparation of belite cement from different nano-silica sources that extracted from industrial wastes, i.e. black rice husk ash (BRHA), bagasse ash (BA) and palm oil fly ash (POFA), by reaction with calcium carbonate (CaCO_3) and calcium carbide (CaC_2) residue. The mechanisms of belite formation from different nano-silica and calcium sources at high temperatures are determined and discussed by an in-situ X-ray diffraction.

2. Methodology

2.1 Preparation and characterization of nano-silica

Black rice husk ash (BRHA), bagasse ash and palm oil fly ash (POFA) were obtained from Thanakit rice mill, Banpong Sugar Co., Ltd., Chumporn Palm Oil Industry, respectively. These residues were pretreated with hot HCl and washed with distilled water. Pretreated residues were soaked in 1.5 M NaOH solution with a solid/liquid ratio of 1:6, subsequent constant stirred and heated at 100°C for 1 hour. After that, the solid solutions were centrifuged to remove any solid residue and filtered several times to obtain a clear and colorless solution. The solutions obtained were adjusted to pH 7.0±0.1 by addition of 1.0 M HCl, then cured at 50°C for 12 hour. Aquagels that obtained from curing were centrifuged with distilled water to remove salts and dried at 80°C for 48 h. Dried solids were ground and screened through sieve No. 200 to obtain the nano-silica powders.

The chemical compositions of both raw and extracted powder samples that characterized by X-ray fluorescence (XRF; a Philips model WDXRF PW2400 spectrometer), are pronounced in Table 1. The crystalline phases of all samples were investigated by X-ray diffraction using a Miniflex diffractometer with $\text{Cu K}\alpha$ radiation ($\lambda=1.5406 \text{ \AA}$) at a voltage of 40 kV and 40 mA and a step size of $0.02^\circ 2\theta$, scanning rate of $3^\circ/\text{min}$, from $10^\circ - 90^\circ 2\theta$. The surface area and porosity were measured by the BET method using a

Quantachrome autosorb automated gas sorption analyzer, on 5 replicates of the N₂ adsorption isotherms, as shown in Table 1.

2.2 Synthesis of belite cement

Belite cement in this study was synthesized with Ca/Si ratio of 2:1. The calcium sources are laboratory grade calcium carbonate (CaCO₃, CC) and calcium carbide (CaC₂, CCR) residues that obtained from xxx. The mineralogical property of CCR consists of calcium aluminium oxide carbonate sulfide hydrate (Ca₄Al₂O₆(CO₃)_{0.67}(SO₃)_{0.33}·11H₂O), quartz, CaCO₃ and portlandite, as illustrated in Fig. 1. While, the nano-silica extracted from three difference sources are used as silica sources, which the mixture and symbols are summarized in Table 2. The solid ingredients were mechanically mixed for 5 min and then pretreated by autoclaved with a constant temperature of 200±3°C for 5 h. The pretreated samples were then firing in electric furnace at temperatures of 1200, 1300 and 1400°C for 1 hour. After firing, the samples were ground to pass sieve No. 200 and then determined by XRD using a step size 0.02°, scan rate of 3° per min and scan range of 10° to 60° 2θ, including free lime as follow ASTM C 114-07 [25]. In addition, X-ray data that obtained from XRD technique was used to determine the quantitative of crystalline phases using computer program TOPAS 2.1.

Table 1 Characterizations of raw and extracted silica.

Details	BRHA		BA		POFA	
	Raw	Extracted	Raw	Extracted	Raw	Extracted
SiO ₂	93.70	94.46	68.60	94.23	29.13	89.44
Na ₂ O	0.03	4.43	1.07	3.01	0.38	2.24
K ₂ O	2.55	0.90	3.92	0.43	25.41	4.21
Al ₂ O ₃	0.40	0.15	3.97	2.11	1.00	3.86
CaO	0.92	0.04	7.85	0.10	11.90	0.02
Fe ₂ O ₃	0.28	0.02	3.16	0.10	1.38	0.03
Cl	-	-	0.95	-	7.57	-
P ₂ O ₅	-	-	1.71	-	5.76	-
MgO	-	-	1.69	-	4.02	-
TiO ₂	0.02	-	0.27	-	0.07	-
MnO	-	-	0.14	-	0.77	-
SO ₃	0.04	-	1.44	-	9.52	-
LOI*	4.40	-	5.22	-	3.10	-
Surface area (S, m ² /g)	5.157	312.4	14.79	403.9	5.095	323

Total Pore volume (V, cm ³ /g)	0.01652	1.094	0.0335	0.5927	0.0087	0.7808
V/S (10 ⁻⁶ cm)	0.320	0.350	0.227	0.147	0.171	0.242

Remark: *Loss of Ignition.

Table 2 Mixtures in this study.

Symbols	Details
NSC1	CC+sBRHA
NSC2	CC+sBA
NSC3	CC+sPOFA
NSR1	CCR+sBRHA
NSR2	CCR+sBA
NSR3	CCR+sPOFA

Remark: sBRHA, sBA and sPOFA are nano-silica extracted from BRHA, BA and POA, respectively.

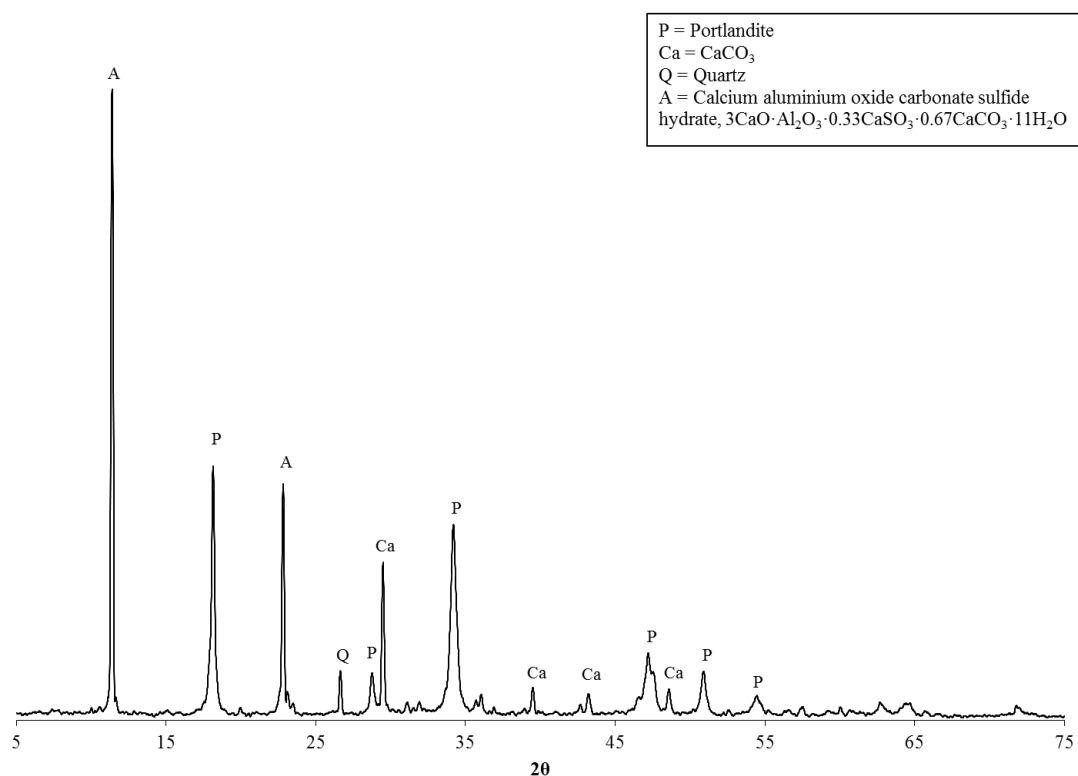


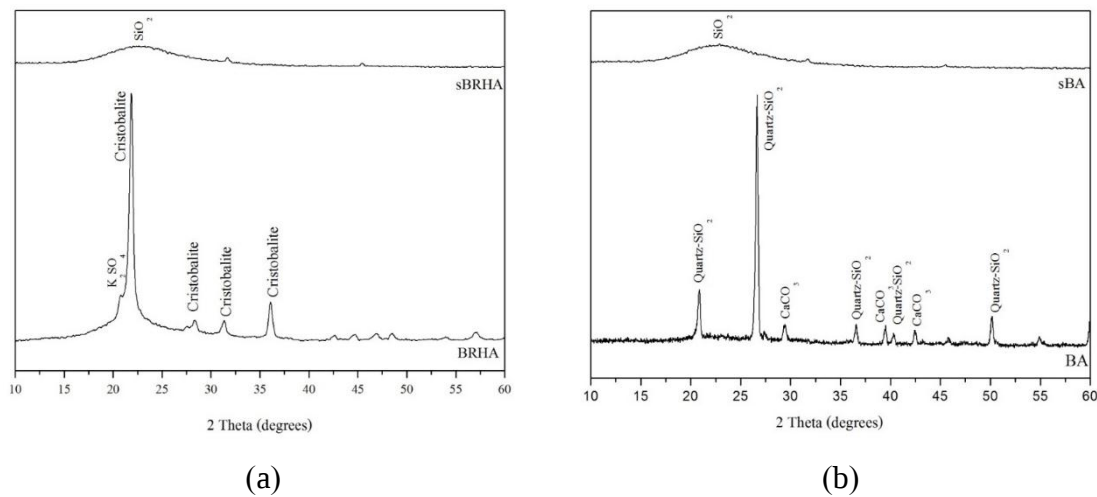
Fig. 1 XRD pattern of CaC₂ residue.

3. Results

3.1 Mineralogical and physical properties of raw and extracted silica

Mineralogical property of raw and extracted silica from 3 sources in this study are illustrated in Fig.2. Raw BRHA shows a cristobalite as a main peak (Fig. 2a), whereas quartz is apparently pronounced in raw BA and POFA (Fig. 2b-c). Subsequent phases are K_2SO_4 for raw BRHA and POFA, and $CaCO_3$ for raw BA, which probably associated with potassium-rich field-spars or fertilizers or the collective method. The difference in silica polymorphs were depending on the operation temperatures, as well as rate of temperature increased and cooled down [26]. After extraction process, the amorphous silica appeared at $\approx 23^\circ 2\theta$ instead crystalline silica for all residues. The purity of nano-silica extracted from different sources were approximately 89-94% (Table 1).

The surface area of nano-silica extracted from 3 residues were in range of 312-404 m^2/g , and total pore volume of 0.5927-1.094 cm^3/g , as given in Table 1. The difference in surface area and total pore volume of nano-silica were occurred from their impurities, which adheres in gel matrix [21, 27]. From these results, total pore volume/surface area (V/S) ratios of nano-silica were calculated as 0.350, 0.147 and 0.242 ($10^{-6} cm$), for BRHA, BA and POFA, respectively. Sinyoung et.al. (2017) [21] revealed that the proportion between pore volume and surface area of nano-silica might responds to its reactivity. The high V/S ratio represented relatively high reactivity, comparing low V/S ratio.



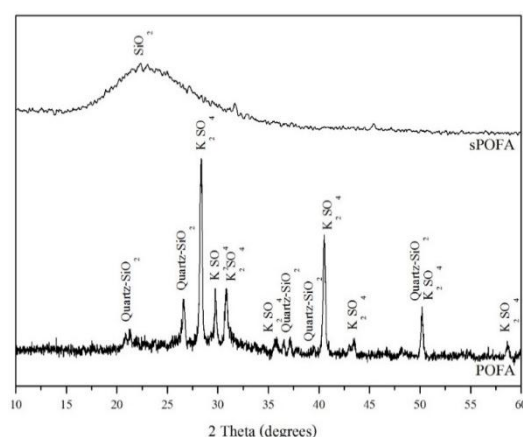


Fig. 2 XRD patterns of raw and extracted silica. (a) BRHA, (b) BA and (c) POFA.

3.2 Phases evolution

Phases evolution in this study were investigated by XRD, as represented in Fig. 3-5. In all mixtures, relative high intensity of larnite or β -C₂S (JCPDS file NO. 33-0302) was observed at the first firing temperature (1200°C), as represented in Fig. 2. The following peaks consist of CaCO₃ (JCPDS file NO. 05-0586), CaO (JCPDS file NO. 37-1497), cristobalite (JCPDS file NO. 39-1425) and calcium silicate or Ca₂SiO₄ in form of orthorhombic (JCPDS file NO. 49-1672). The crystallographic parameters of such Ca₂SiO₄ (C₂S) have a cell parameters of 0.50821 (a), 1.12237 (b) and 0.67638 (c) and a space group of Pbnm, in which that pronounced as γ -polymorph [28]. As increased firing temperature to 1300°C (Fig. 3), the pseudowollastonite was revealed and apparently increased as the firing proceeded (Fig. 4). At 1400°C, the peaks of larnite (β -C₂S), γ -C₂S, cristobalite were remained in all mixtures, whereas disappeared or slightly intensity for CaCO₃ and CaO peaks, as given in Fig. 4.

For these results, it should be noted that the competition of phases evolution between β and γ -C₂S at $\approx 32^\circ$ and 32.5° 2θ from 1200°C to 1400°C . Relative low intensity of γ -C₂S has been found at 1200°C . As firing temperature reached to 1400°C , γ -phases was become to predominate over the β -phase. The transformation in cement chemistry β to γ depends on many factors, such as cooling rate, and the contents of calcium and silica. One of the most important factors came from the fineness β crystal. The previous researches reported that β crystal smaller than $5\text{ }\mu\text{m}$ is stabilizing this phase when firing below 1150°C , even without stabilizers [29, 30]. However, at higher firing temperature and cooled slowly, then the mixture of β and γ is obtained [31]. In the nano-materials, it has been reported that

nanoparticles favor the formation of small-sized crystal [32]. Thus, using nano-silica might affected to the formation of small β -C₂S crystal, consequently could be stabilized at this phase, especially at 1200°C. As the firing above 1200°C, a monoclinic structure of β -C₂S was recrystallized and transformed to rhombic structure of olivine type (γ -phase).

During β -phase recrystallized to γ -phase, pseudowollastonite was also formed, especially the mixture of CaCO₃. This indicated that β -C₂S not only transformed to γ -phase, but also might decomposed to pseudowollastonite at high temperature (>1200°C). El-Diamony et. al. (2012) [20] also noted that wollastonite (CaSiO₃) is formed from the reaction of 2 moles of β -C₂S to form some C₃S and wollastonite at the firing temperature of 1250°C. In nature, the ideal composition of wollastonite has a 48.3% CaO and 51.7% SiO₂, and forms as 3 phases; β -CaSiO₃, wollastonite-2M and α -wollastonite or pseudowollastonite. Among wollastonite polymorphs, α -phase (pseudowollastonite) is strongly stable at temperature above 1125±10°C [33, 34]. As the firing temperature proceeded (>1200°C) of this study, the decomposition of some β -C₂S, including the low content of remaining CaO, lead to form pseudowollastonite.

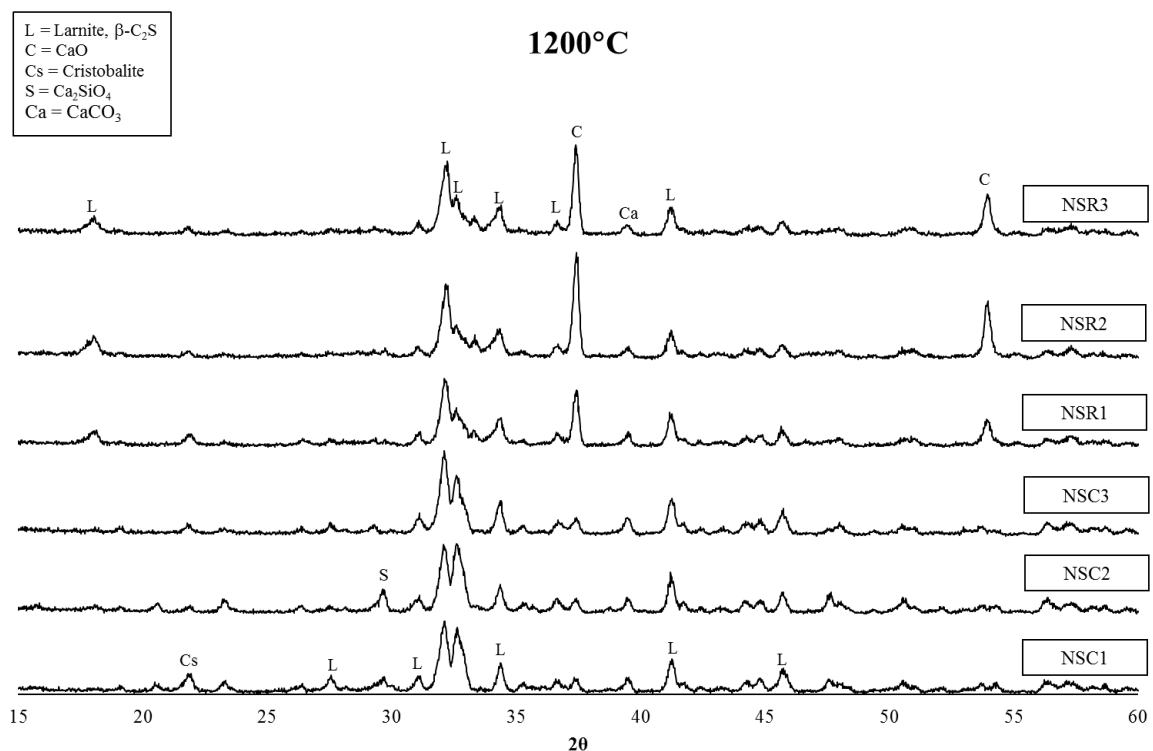


Fig. 3 XRD patterns of belite cement at temperature of 1200°C.

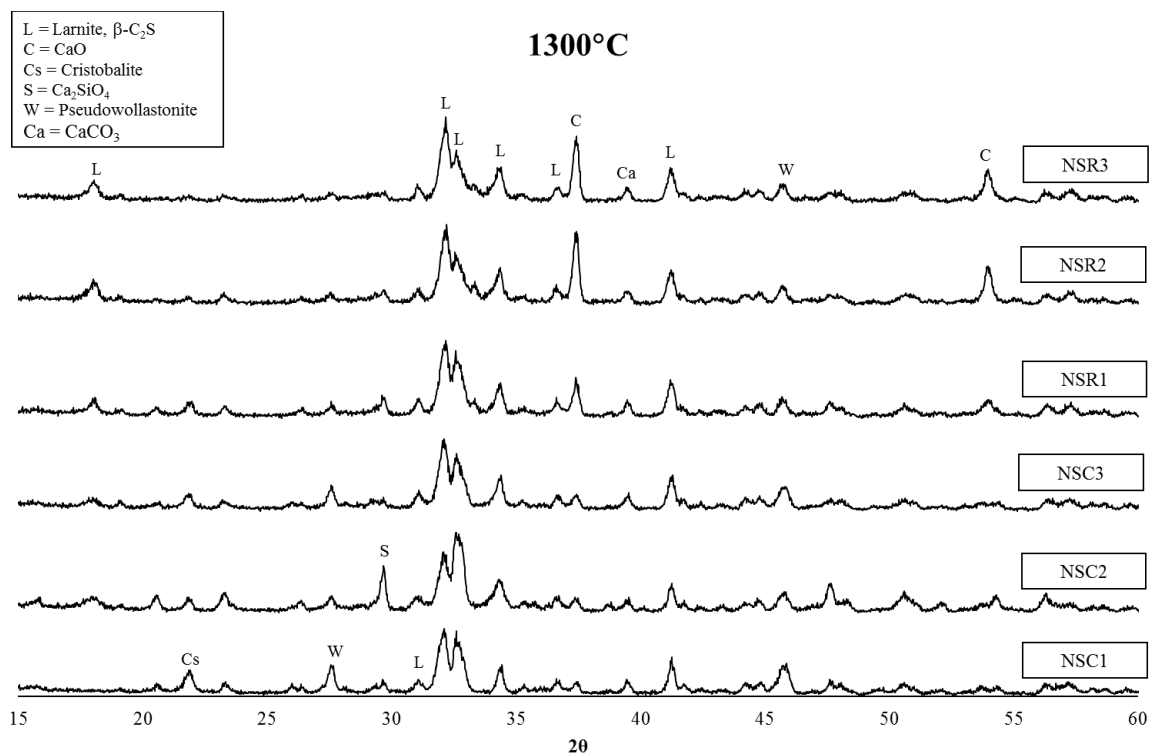


Fig. 4 XRD patterns of belite cement at temperature of 1300°C.

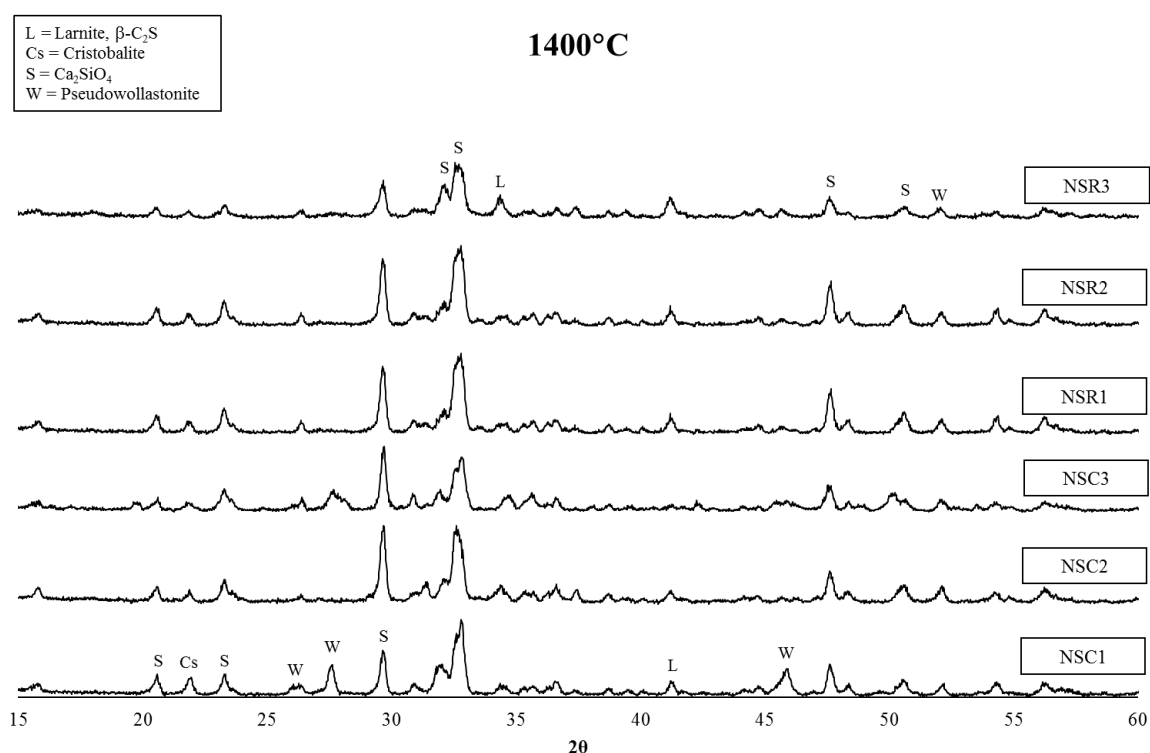


Fig. 5 XRD patterns of belite cement at temperature of 1400°C.

3.3 Formation of belite cement from different nano-silica sources

In order to understand the effect of different nano-silica sources on belite formation, the XRD patterns from various firing temperature and mixtures were used to calculate the weight fraction of phases by TOPAS 2.1 program, and are plotted in Fig. 6. The weight fraction of β -C₂S of all mixtures present over 50% as the initial firing temperature (1200°C), and consequent continuously decreases with the increasing temperature (Fig 6a). At 1400°C, γ -C₂S becomes a predominant, containing over 50% (Fig. 6b). While, pseudowollastonite shows relative low weight fraction (>10%) at all firing temperatures, except the mixtures of CaCO₃ at 1400°C (Fig. 6C). In addition, CaO and CaCO₃ (except CaCO₃ from the mixtures of CaC₂) also decrease as the further firing temperature similar β -C₂S, as given in Fig. 6d-e. These findings agreed with the XRD patterns results.

From Fig. 6a, the β -C₂S in the mixtures of nano-silica extracted from POFA, except NSC3 at 1400°C, has relatively high weight fraction at all firing temperatures. The change in weight fractions of β -C₂S at various firing temperatures corresponding to γ -phase increments (Fig. 6b). It is well known that β -C₂S is unstable at high temperature, but could be stabilized by various techniques, i.e. prepared by small crystal size, rapid cooling and addition of stabilizers, for example, Cr₂O₃, B₂O₃, Na₂O and K₂O [31, 35]. Previous research noted that the small amounts of 0.3% Na₂O and 0.3% K₂O were sufficient for stabilizing the C₂S in β phase [36]. As chemical compositions (Table 1), it represented that nano-silica extracted from POFA has relative low purity of silica than the other residues, and also contains some impurities, i.e. 2.24% Na₂O, 4.21% K₂O and 3.86% Al₂O₃. Thus, these impurities could retard the transformation of β -phase to γ -phase as the firing temperature proceeded. The mixture that easily transformed from β to γ phase is nano-silica extracted from BA mixtures, due to its properties were low impurities and coarser particle size.

In the decomposition of CaCO₃ (the mixtures of CaCO₃), it found that the weight fraction of CaCO₃ from nano-silica extracted from BRHA still high even though the firing temperature reached to 1300°C (Fig. 6d). This was because the very fine particle of silica coated on the surface of CaCO₃, subsequently acted as the barrier for CO₂ diffusion and increased the activation energy [37]. As the finest particle of nano-silica extracted from BRHA, the coating might become denser than the rest, resulting to slowed the decomposition of CaCO₃. However, the finest particle of nano-silica extracted from BRHA has beneficial on rapidly consumed CaO to produce the cement products, especially at 1200°C, as represented in the mixture of CaC₂ (Fig. 6d).

Regarding Fig. 6c, the formation of pseudowollastonite found slightly changed at all mixtures and firing temperatures, except at the mixtures of CaCO_3 for 1400°C . This indicated that the different nano-silica sources have no effect on the formation of pseudowollastonite, but depends on the calcium sources. The effect of calcium sources on the formation of β and γ - C_2S and pseudowollastonite, including the remaining CaO and CaCO_3 , therefore, were discussing in the next section.

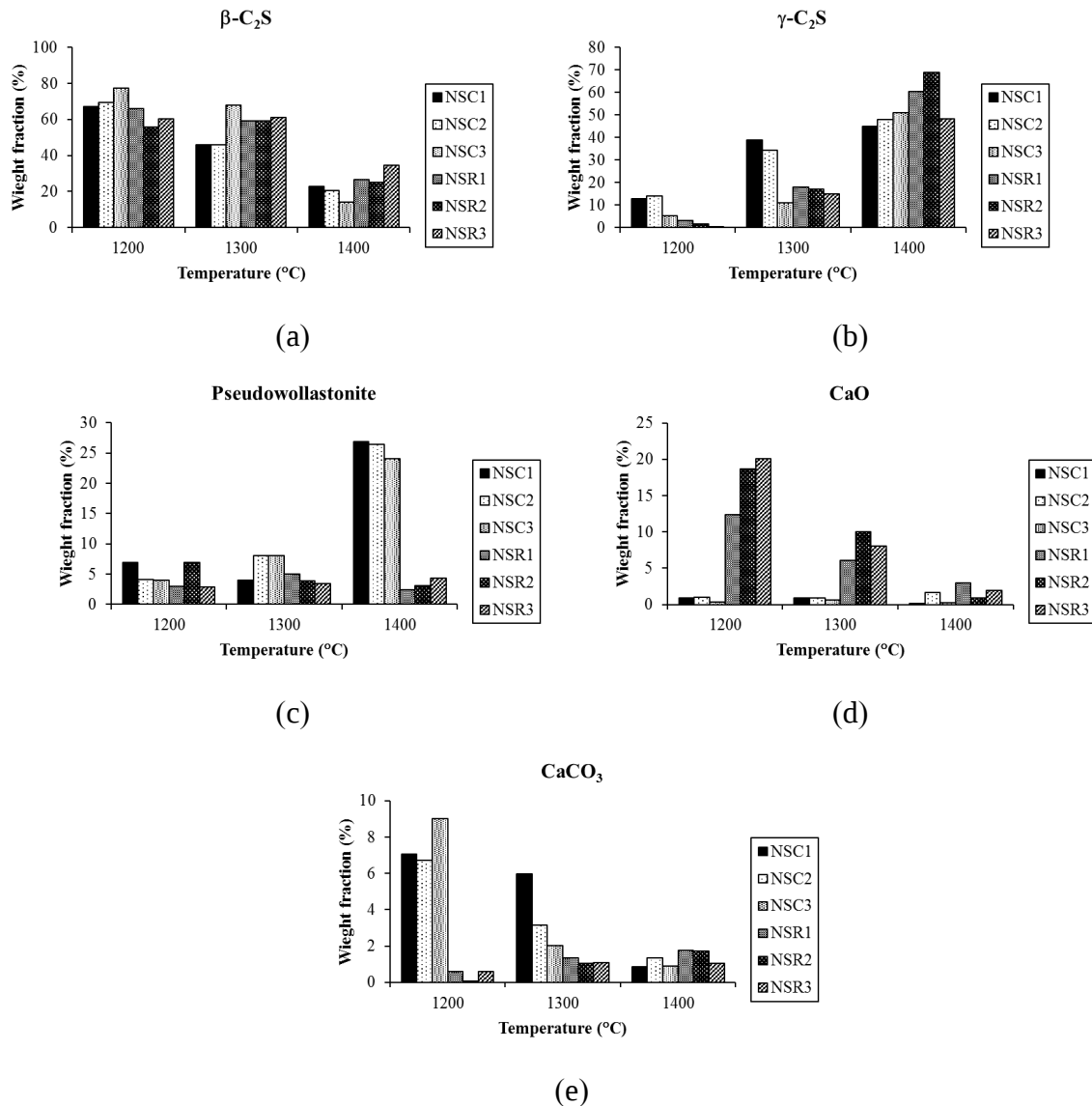


Fig. 6 Weight fraction of phases in various mixtures. (a) β - C_2S , (b) γ - C_2S , (c) Pseudowollastonite, (d) CaO and (e) CaCO_3

3.3 Formation mechanism of belite cement from different calcium sources

As this part, the mixtures of NSC1 and NSR1 were used to explain the effect of calcium sources on the formation of belite cement, as illustrated in Fig. 7 and 8. Results found that β -C₂S and γ -C₂S of both mixtures has gradually decreased and increased with the firing temperatures, respectively. The remarkable at 1300°C represented the higher weight fraction of β -C₂S in NSR1 mixture, and also corresponded to γ -C₂S development. Due to CaC₂ contained calcium aluminium oxide carbonate sulfide hydrate, 3CaO·Al₂O₃·0.33CaSO₃·0.67CaCO₃·11H₂O, and then could decomposed and obtained [SO₄]²⁻. The most known are the substitution of silicate anions in C₂S matrix by various anions components, including [SO₄]²⁻ [ref]. The presence of such minor components could be stabilized C₂S in β -phase [ref]. However, the stabilization also decomposed and recrystallized to γ -phase at 1400°C, similar NSC1 mixture.

The theoretical C₂S is formed from CaO and SiO₂ at the ratio of 2:1. In traditional process, CaO is obtained from the decomposition of CaCO₃, liked the NSC1 mixture. Nevertheless, portlandite or Ca(OH)₂ was the most component in the CaC₂ residue. This is well known that portlandite has easier decomposed rather than CaCO₃, which lead to remain more CaO in the system at 1200°C (Fig. 8). In addition, the slow decomposition of CaCO₃ is also causing the formation of pseudowollastonite at the late stage (1400°C), as given in Fig. 7. Normally, pseudowollastonite is formed at CaO:SiO₂ of 1:1 and became stable at over 1300°C [ref]. Therefore, under 1300°C, the reaction was not fully complete, the β and γ -C₂S were obtained. As the firing temperature increased, the rest CaCO₃ was decomposed and resulting to suitable formed the pseudowollastonite phase (Fig.7) [ref].

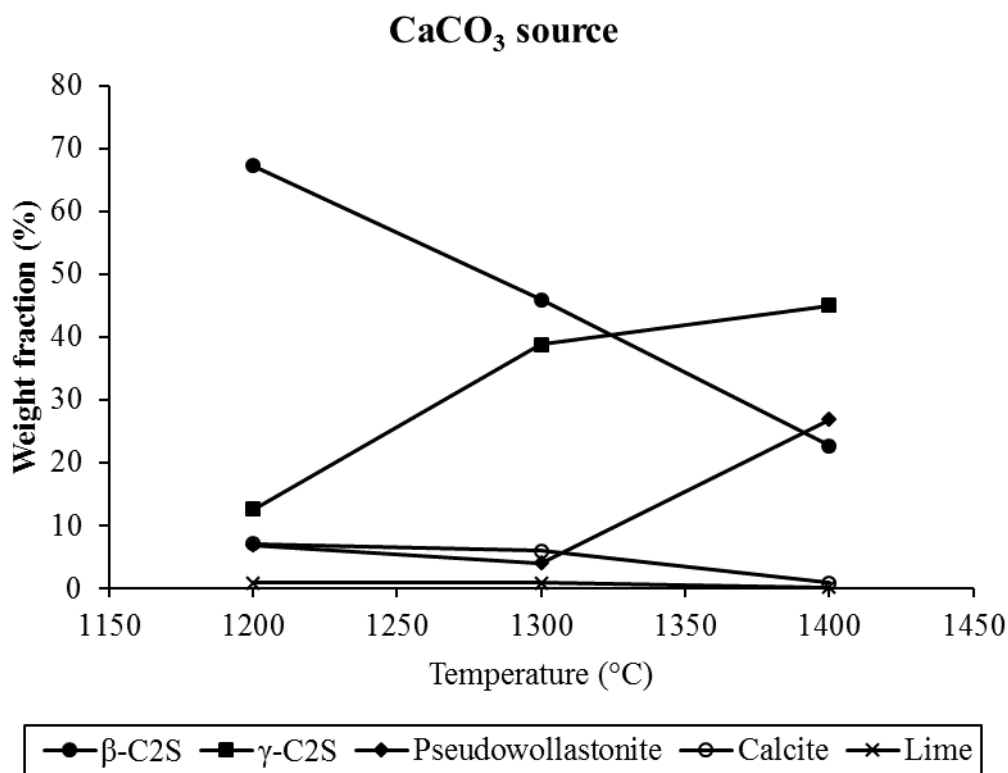


Fig. 7 Phases evolution of belite cement from nano-silica extracted from BRHA and CaCO₃.

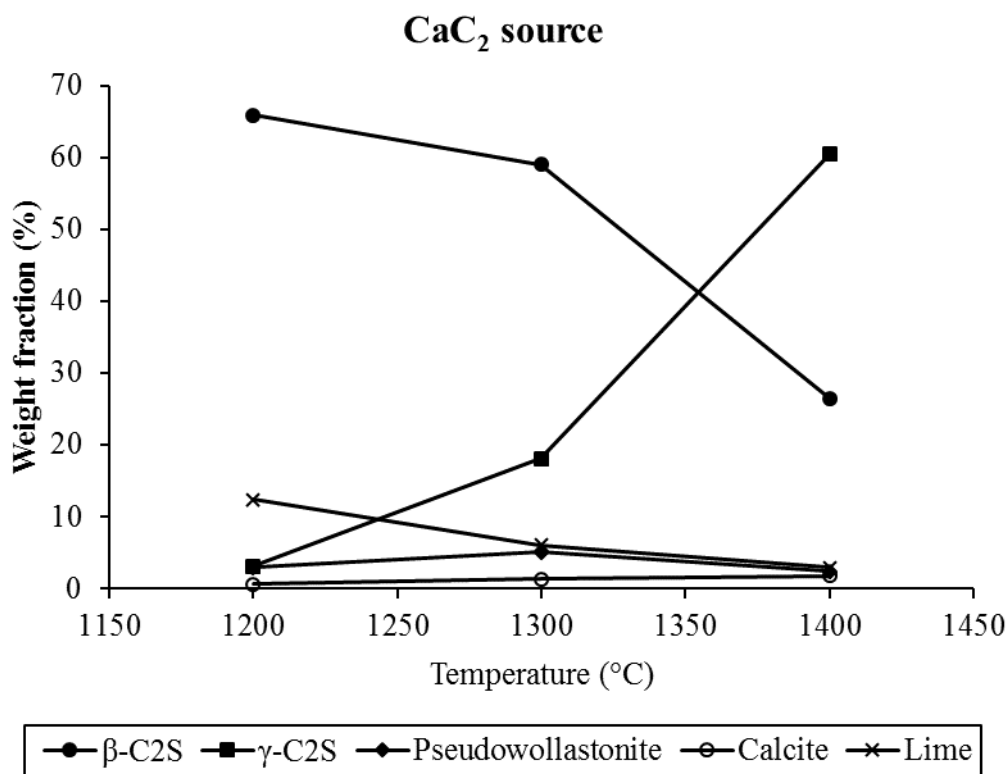


Fig. 8 Phases evolution of belite cement from nano-silica extracted from BRHA and CaC₂.

4. Conclusion

This study focused on the mechanism of belite formation from different nano-silica and calcium sources, which was studied by in-situ X-ray diffraction. From overall results, the conclusion can be drawn:

- The starting surface areas and impurities contents of raw materials has affected to the surface area and pore volume and purity of nano-silica, respectively.
- The synthesized C_2S at high temperature revealed the recrystalline and transformation from β to γ -phase.
- The impurities in nano-silica extracted from POFA could stabilize the C_2S in β -phase and subsequently help to delayed the transformation to γ -phase.
- The very fine particles of nano-silica extracted from BRHA could be covered the $CaCO_3$ particles, which slowed the decomposition of $CaCO_3$.
- CaC_2 residue exhibited to be as excellent material for preparation of belite cement.
- The slow decomposition of $CaCO_3$ was directly effect on the formation of pseudowollastonite at $1400^\circ C$.

5. Acknowledgement

The Thailand Research Fund (GRANT No.: MRG5980201) for financial support. Also, the authors would like to thank the Siam City Cement Public Company, Limited, for their assistance in the sample preparation.

References

1. Teixeira, S.R., et al., *Valorization of sugarcane bagasse ash: Producing glass-ceramic materials*. Journal of Environmental Management, 2014. **134**: p. 15-19.
2. Faria, K.C.P., R.F. Gurgel, and J.N.F. Holanda, *Recycling of sugarcane bagasse ash waste in the production of clay bricks*. Journal of Environmental Management, 2012. **101**: p. 7-12.
3. Madurwar, M.V., S.A. Mandavgane, and R.V. Ralegaonkar, *Development and Feasibility Analysis of Bagasse Ash Bricks - See more at: <http://ascelibrary.org/doi/10.1061/%28ASCE%29EY.1943-7897.0000200#sthash.Zit87WXY.dpuf>*. Journal of Energy Engineering, 2015. **141**(3).
4. Kunchariyakun, K., S. Asavapisit, and K. Sombatsompop, *Properties of autoclaved aerated concrete incorporating rice husk ash as partial replacement for fine aggregate*. Cement and Concrete Composites, 2015. **55**: p. 11-16.
5. Villar-Cociña, E., et al., *Kinetics of the pozzolanic reaction between lime and sugar cane straw ash by electrical conductivity measurement: A kinetic–diffusive model*. Cement and Concrete Research, 2003. **33**(4): p. 517-524.

6. Cordeiro, G.C., R.D. Toledo Filho, and E.M.R. Fairbairn, *Effect of calcination temperature on the pozzolanic activity of sugar cane bagasse ash*. Construction and Building Materials, 2009. **23**(10): p. 3301-3303.
7. Abbas, S., S.M.S. Kazmi, and M.J. Munir, *Potential of rice husk ash for mitigating the alkali-silica reaction in mortar bars incorporating reactive aggregates*. Construction and Building Materials, 2017. **132**: p. 61-70.
8. Van, V.-T.-A., et al., *Pozzolanic reactivity of mesoporous amorphous rice husk ash in portlandite solution*. Construction and Building Materials, 2014. **59**: p. 111-119.
9. Van, V.-T.-A., et al., *Mesoporous structure and pozzolanic reactivity of rice husk ash in cementitious system*. Construction and Building Materials, 2013. **43**: p. 208-216.
10. Vaibhav, V., U. Vijayalakshmi, and S.M. Roopan, *Agricultural waste as a source for the production of silica nanoparticles*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2015. **139**: p. 515-520.
11. Antonović, V., et al., *A review of the possible applications of nanotechnology in refractory concrete*. Journal of Civil Engineering and Management, 2010. **16**(4): p. 595-602.
12. Hosseini, P., et al., *Toward green revolution in concrete industry: the role of nanotechnology (a review)*. Australian Journal of Basic and Applied Sciences, 2011. **5**(12): p. 2768-2782.
13. Pacheco-Torgal, F., et al., *Targeting HPC with the help of nanoparticles: An overview*. Construction and Building Materials, 2013. **38**: p. 365-370.
14. Jo, B.-W., et al., *Characteristics of cement mortar with nano-SiO₂ particles*. Construction and Building Materials, 2007. **21**(6): p. 1351-1355.
15. Singh, L.P., et al., *Beneficial role of nanosilica in cement based materials – A review*. Construction and Building Materials, 2013. **47**: p. 1069-1077.
16. Santra, A.K., P. Boul, and X. Pang, *Influence of Nanomaterials in Oilwell Cement Hydration and Mechanical Properties*. 2012, Society of Petroleum Engineers.
17. Korpa, A., et al., *Pozzolanic reactivity of nanoscale pyrogene oxides and their strength contribution in cement-based systems*. Advances in Cement Research, 2008. **20**(1): p. 35-46.
18. Kurdowski, W., S. Duszak, and B. Trybalska, *Belite produced by means of low-temperature synthesis*. Cement and Concrete Research, 1997. **27**(1): p. 51-62.
19. Roy, D.M. and S.O. Oyefesobi, *Preparation of Very Reactive Ca₂SiO₄ Powder*. Journal of the American Ceramic Society, 1977. **60**(3-4): p. 178-180.
20. El-Didamony, H., et al., *Preparation of β -dicalcium silicate (β -C₂S) and calcium sulfoaluminate (C₃A₃CS⁻) phases using non-traditional nano-materials*. Construction and Building Materials, 2012. **35**: p. 77-83.
21. Sinyoung, S., et al., *Synthesis of belite cement from nano-silica extracted from two rice husk ashes*. Journal of Environmental Management, 2017. **190**: p. 53-60.
22. Rungchet, A., et al., *Hydrothermal synthesis of calcium sulfoaluminate–belite cement from industrial waste materials*. Journal of Cleaner Production, 2016. **115**: p. 273-283.
23. Pimraksa, K., S. Hanjitsuwan, and P. Chindaprasirt, *Synthesis of belite cement from lignite fly ash*. Ceramics International, 2009. **35**(6): p. 2415-2425.
24. Singh, N.B., *Hydrothermal synthesis of β -dicalcium silicate (β -Ca₂SiO₄)*. Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials, 2006. **52**(1): p. 77-83.
25. American Society for Testing Materials, *ASTM C114: Standard Test Methods for Chemical Analysis of Hydrualic Cement*. 2015: Philadelphia PA.

26. Arif, E., M.W. Clark, and N. Lake, *Sugar cane bagasse ash from a high efficiency co-generation boiler: Applications in cement and mortar production*. Construction and Building Materials, 2016. **128**: p. 287-297.
27. Liou, T.-H. and C.-C. Yang, *Synthesis and surface characteristics of nanosilica produced from alkali-extracted rice husk ash*. Materials Science and Engineering: B, 2011. **176**(7): p. 521-529.
28. Taylor, H.F.W., *Cement chemistry*. 2nd ed. 1998, London: Thomas Telford Services Ltd.
29. Yannaquis, N. and A. Guinier, *Polymorphic B-Y transition of calcium orthosilicate*. Bull. Soc. Franc. Miner. Crist., 1959. **82**: p. 126.
30. Gawlicki, M., *Studies of calcium orthosilicate polymorphism by differential thermal analysis*. Journal of thermal analysis, 1987. **32**(6): p. 1723-1725.
31. Kurdowski, W., *Cement and Concrete Chemistry*. 2014, Springer: Netherlands.
32. The American Ceramics Society, *Progress in Nanotechnology Applications*. 2010, New Jersey: A John Wiley & Son, Inc.
33. Ewais, E.M.M., et al., *Cement kiln dust–quartz derived wollastonite ceramics*. Journal of the Ceramic Society of Japan, 2015. **123**(1439): p. 527-536.
34. Abd Rashid, R., et al., *Low temperature production of wollastonite from limestone and silica sand through solid-state reaction*. Journal of Asian Ceramic Societies, 2014. **2**(1): p. 77-81.
35. Pontikes, Y., et al., *Options to Prevent Dicalcium Silicate-Driven Disintegration of Stainless Steel Slags*. 2010. p. 1167.
36. Thilo, E. and H. Funk, *Chemische Untersuchungen von Silicaten. XVI. Über die ausschlaggebende Bedeutung kleiner Mengen von Alkali bei der $\beta \rightarrow \gamma$ -Umwandlung des Ca_2SiO_4* . Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 1953. **273**(1-2): p. 28-40.
37. Kumar, D., S.C. Maiti, and C. Ghoroi, *Decomposition kinetics of CaCO_3 dry coated with nano-silica*. Thermochemica Acta, 2016. **624**(Supplement C): p. 35-46.

แบบสรุปปิดโครงการวิจัย

สัญญาเลขที่	MRG5980201
ชื่อโครงการ	การสังเคราะห์ปูนซีเมนต์เบลต์ที่มีความสามารถในการทำปฏิกิริยาสูงจากชีวมวลและ แคลเซียมแหล่งต่างๆ ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและตัวเร่ง
หัวหน้าโครงการ	ดร.สุทธาทิพย์ สินยัง หน่วยงาน มหาวิทยาลัยมหิดล วิทยาเขตกาญจนบุรี
โทรศัพท์	092-2476226
E-mail address	suthatip.sin@gmail.com
สถานะผลงาน	ปกปิด

ความสำคัญ / ความเป็นมา

ปัจจุบัน ผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมที่สำคัญ ได้แก่ การลดลงของทรัพยากรธรรมชาติ และภาวะโลกร้อนอันเนื่องมาจากการปลดปล่อยมลพิษที่มีแนวโน้มสูงขึ้น โดยพบว่าอุตสาหกรรมปูนซีเมนต์นับว่าเป็นอุตสาหกรรมหนึ่งที่มีความต้องการวัตถุดิบจากธรรมชาติ และพลังงานจำนวนมากในการขั้นตอนการเตรียมวัตถุดิบและขั้นตอนการผลิต ไม่รวมถึงขั้นตอนการขนส่ง ในส่วนของความต้องการพลังงานพบว่าการผลิตปูนซีเมนต์มีความต้องการพลังงานจำนวนมาก และในขั้นตอนการผลิตก็มีการปลดปล่อยปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์สูง ดังนั้นได้มีการพยายามศึกษาแนวทางการลดการใช้พลังงานและลดปริมาณการปล่อยคาร์บอนไดออกไซด์ออกสู่สิ่งแวดล้อม อาทิเช่น พัฒนาระบบการผลิตให้ใช้พลังงานน้อยลง การนำวัสดุมาทดแทนเชื้อเพลิงและวัตถุดิบในกระบวนการผลิต รวมถึงการพยายามค้นคว้าวิจัยวัสดุอื่นทดแทนปูนซีเมนต์ เป็นต้น

การสังเคราะห์ปูนซีเมนต์เฟสเบลต์ (Ca_2SiO_4 , C_2S) พบว่าได้รับความสนใจในปัจจุบัน เนื่องจากใช้พลังงานในการสังเคราะห์ต่ำกว่าเฟสเอไลต์ โดยการสังเคราะห์ปูนซีเมนต์เฟสเบลต์ใช้พลังงานประมาณ 1350 กิโลจูล/กิโลกรัม ในขณะที่การสังเคราะห์ปูนซีเมนต์เฟสเอไลต์ (Ca_3SiO_5) ใช้พลังงานประมาณ 1810 กิโลจูล/กิโลกรัม อย่างไรก็ตามปัญหาที่พบ คือ เฟสเบลต์มีสมบัติในการพัฒนากำลังค่อนข้างต่ำในช่วงต้น แต่เมื่อระยะเวลาผ่านไปกำลังจะพัฒนาได้ดีใกล้เคียงกับซีเมนต์ไตรแคลเซียมซิลิเกต เพราะฉะนั้นซีเมนต์ไตรแคลเซียมซิลิเกตจึงเหมาะกับงานก่อสร้างที่ไม่ต้องการความแข็งแรงตัวเร็ว ดังนั้นจึงมีนักวิจัยได้พยายามที่จะพัฒนาปูนซีเมนต์เฟสเบลต์ อาทิเช่น การปรับปรุงประสิทธิภาพให้เทียบเท่าปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ที่ใช้ในปัจจุบัน การพยายามศึกษาแนวทางการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำ และการปรับปรุงปฏิกิริยาไฮเดรชันโดยการใช้ตัวกระตุ้นต่างๆ เพื่อช่วยพัฒนากำลังในระยะแรก เป็นต้น จากผลการศึกษาแสดงให้เห็นว่า ปูนซีเมนต์เฟสเบลต์มีแนวโน้มในการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิต่ำกว่าเดิม โดยทำการกระตุ้นด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลในช่วงแรกก่อนนำไปเข้ากระบวนการเผาเพื่อผลิตปูนเม็ด นอกจากนั้นพบว่าวัสดุที่สามารถทดแทนวัตถุดิบหลักที่มาจากธรรมชาติในการผลิตปูนซีเมนต์เบลต์ อาทิเช่น เถ้าแกลบข้าว เถ้าลอย และกากของเสียจากอุตสาหกรรมบางประเภท เป็นต้น

ในการพัฒนาศักยภาพในการทำปฏิกิริยาของวัสดุพบว่า ปัจจัยที่สำคัญหนึ่งปัจจัย คือ ขนาดพื้นที่ผิว โดย El-didamony et al. ได้ทำการศึกษาผลของวัตถุดิบขนาดนาโนที่มีผลต่ออุณหภูมิในการผลิตปูนซีเมนต์เฟสเบลต์ ซึ่งพบว่าวัตถุดิบที่มีขนาดนาโน ได้แก่ นาโนแคลเซียมและนาโนซิลิกา มีผลต่อการลดอุณหภูมิในการสังเคราะห์ปูนซีเมนต์เฟสเบลต์ โดยไม่ต้องผ่านกระบวนการไฮโดรเทอร์มอล เป็นที่ทราบกันดีว่านาโนซิลิกามีความพรุนและมีพื้นที่ผิวสูง ดังนั้นได้ถูกนำมาใช้เป็นวัสดุต่างๆ อาทิเช่น ตัวฟิลเลอร์ ตัวเร่งปฏิกิริยา และงานทางด้านโครมาโตกราฟีได้ โดยปกติแล้วนาโนซิลิกาผลิตจากสารละลายโซเดียมซิลิเกตซึ่งเป็นผลพลอยได้จากการถลุงทรายควอตซ์และโซเดียมคาร์บอเนต โดยกระบวนการดังกล่าวต้องใช้พลังงานเป็นจำนวนมาก ดังนั้นการสกัดนาโนซิลิกาจากชีวมวลโดยเฉพาะเถ้าแกลบดำ เถ้าขานอ้อย และเถ้ามันปาล์ม เป็นปัจจัยสำคัญในด้านต้นทุนทางเศรษฐกิจและสิ่งแวดล้อม นอกจากการใช่วัสดุนาโนมาช่วยเพิ่มประสิทธิภาพในการเร่งปฏิกิริยาการสังเคราะห์เพื่อลดอุณหภูมิในการสังเคราะห์แล้ว อย่างไรก็ตามการใช้สารเติมแต่งบางตัวลงไปในช่วงขั้นตอนไฮเดรชันของปูนซีเมนต์ นับเป็นวิธีที่มีประสิทธิภาพมากสำหรับการปรับปรุงปฏิกิริยาไฮเดรชันของซีเมนต์และคอนกรีตในปัจจุบัน โดยพบว่ามีการวิจัยหลายชิ้นได้แนะนำให้ใช้แคลเซียมคลอไรด์ (CaCl_2) เพื่อปรับปรุงปฏิกิริยาไฮเดรชันในช่วงแรกที่ค่อนข้างต่ำหากเปรียบเทียบกับปูนซีเมนต์เอไลต์และปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ ประเภทที่ 1 ทั่วไป

ดังนั้น เป้าหมายหลักของงานวิจัยนี้คือการการสังเคราะห์ปูนซีเมนต์เบลต์ที่มีความสามารถในการทำปฏิกิริยาสูงจากชีวมวลที่อุณหภูมิต่ำ

และพัฒนาศักยภาพในการทำปฏิกิริยาไฮโดรเจนในระยะต้นด้วยด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและตัวเร่ง รวมถึงการศึกษาลผลของการแทนที่แคลเซียมคาร์บอเนตด้วยแคลเซียมไนเตรตและคาร์ไบด์แคลเซียมคาร์ไบด์ เพื่อช่วยลดการใช้พลังงานในการสลายตัวแคลเซียมคาร์บอเนตไปเป็นแคลเซียมออกไซด์อิสระและลดปริมาณการปลดปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO₂) ดังนั้นผลที่ได้จากงานวิจัยนี้ คือ ความรู้พื้นฐานของโครงสร้างระดับจุลภาคของแหล่งซิลิกา แหล่งแคลเซียม สมบัติทางกายภาพของปูนซีเมนต์เบโลต์ และประสิทธิภาพที่เกิดขึ้นของผลิตภัณฑ์ไฮโดรเจนในช่วงต้น เพื่อเป็นข้อมูลในการปรับปรุงเทคโนโลยีการสังเคราะห์ซีเมนต์เบโลต์ และแนวทางการปรับปรุงกระบวนการผลิตของอุตสาหกรรมปูนซีเมนต์ในอนาคต

วัตถุประสงค์โครงการ

วัตถุประสงค์หลักของงานวิจัยนี้คือการพัฒนาปูนซีเมนต์เบสโพลีที่มีความสามารถในการทำปฏิกิริยาสูงจากชีวมวล และแคลเซียมแหล่งต่างๆ ด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลและตัวเร่ง โดยในงานวิจัยนี้มีวัตถุประสงค์ย่อย 4 ข้อ ได้แก่

1. เพื่อศึกษาความสามารถในการเกิดปฏิกิริยาและจลนพลศาสตร์ของนาโนซิลิกาที่สกัดจากเถาวัลย์เปรียง เถาวัลย์เปรียงและเถาวัลย์เปรียง
2. เพื่อศึกษาผลของแคลเซียมไนเตรตและกาบคาร์ไบด์แคลเซียมในการแทนที่แคลเซียมคาร์บอเนตต่อสมบัติของปูนเม็ดซีเมนต์เบสไลต์
3. เพื่อศึกษาโครงสร้างระดับจุลภาคของเฟสเบสไลต์ที่ได้รับการกระตุ้นด้วยกระบวนการไฮโดรเทอร์มอลโดยใช้เทคนิคเอกซเรย์และไมโครเวฟ
4. เพื่อปรับปรุงผลิตภัณฑ์ในระยะแรกของปฏิกิริยาไฮเดรชันของปูนซีเมนต์เบสไลต์โดยใช้ตัวเร่งปฏิกิริยา

ผลการวิจัย (สั้น ๆ ที่บ่งชี้ประเด็นข้อค้นพบ กระบวนการ ผลผลิต และการเรียนรู้)

1. ผลจากการสกัดซิลิกาจากเถ้าแกลบดำ เถ้าขานอ้อย และเถ้าปาล์มน้ำมัน พบว่าปรากฏพีคฐานกว้างระหว่างมุม (2θ) 22-23 องศา ซึ่งตำแหน่งดังกล่าว คือ โครงสร้างของซิลิกาหรือซิลิกอนไดออกไซด์ บ่งบอกถึงความเป็นอสัณฐาน และส่งผลให้ซิลิกาดังกล่าวมีความว่องไวในการทำปฏิกิริยามากขึ้น
2. ผลจากการวิเคราะห์ขนาดอนุภาคและการกระจายของขนาดอนุภาคของเถ้าชีวมวล พบว่าเปอร์เซ็นต์ไทล์ที่ 50 (P_{50}) ของเถ้าขานอ้อย เถ้าแกลบดำ และเถ้าปาล์มน้ำมัน มีขนาดอนุภาคเท่ากับ 15.37, 18.2 และ 34.07 ไมโครเมตร ตามลำดับ โดยเถ้าขานอ้อยมีการกระจายของขนาดอนุภาคใกล้เคียงกัน และในส่วนของเถ้าปาล์มน้ำมันพบว่ามีลักษณะการกระจายของขนาดอนุภาคแคบกว่าเถ้าประเภทอื่น
3. ลักษณะพื้นผิวของเถ้าชีวมวลทั้ง 3 ประเภทก่อนทำการสกัดมีลักษณะใกล้เคียงกัน โดยมีลักษณะไม่แน่นอน ผิวขรุขระและเป็นโพรงอยู่ภายใน และเมื่อผ่านขั้นตอนการสกัดนาโนซิลิกาด้วยเทคนิคการตกตะกอนพบว่าซิลิกาที่สกัดจากเถ้าชีวมวลทั้ง 3 ประเภท ให้ขนาดที่ใกล้เคียงกัน โดยมีเส้นผ่านศูนย์กลางอยู่ในช่วง 20 ถึง 50 นาโนเมตร ซึ่งมีขนาดอนุภาคสม่ำเสมอ
4. ค่า E_a ของซิลิกาที่สกัดจากเถ้าแกลบดำมีค่าต่ำสุด โดยมีค่าเท่ากับ 276.8 ± 19.2 kJ/mol ดังนั้นซิลิกาที่สกัดจากเถ้าแกลบดำมีแนวโน้มในการเกิดปฏิกิริยาได้ดีที่สุด กรณีที่เทียบกับเถ้าขานอ้อยและเถ้าปาล์มน้ำมัน
5. การแทนที่แคลเซียมคาร์บอเนต ด้วยแคลเซียมไนเตรท และแคลเซียมคาร์ไบด์ ในการสังเคราะห์ปูนเม็ดและปูนซีเมนต์เบลต์ พบว่าแคลเซียมไนเตรทไม่เหมาะกับการสังเคราะห์ที่อุณหภูมิ 1,200-1,400 องศาเซลเซียส เนื่องจากความร้อนจากการสลายตัวของแคลเซียมไนเตรทส่งผลให้ไปช่วยเร่งการทำปฏิกิริยาก่อให้เกิดเฟสอื่นๆ ที่เป็นสารประกอบของ $CaSiO$ ประเภทอื่นมากกว่าเฟสของไดแคลเซียมซิลิเกตหรือเบลต์ หากเทียบกับแคลเซียมคาร์บอเนตและแคลเซียมคาร์ไบด์ ที่มีความเหมาะสมมากกว่าสำหรับอุณหภูมิการสังเคราะห์ในช่วง 1,200-1,400 องศาเซลเซียส โดยพบว่าซิลิกาที่สกัดจากเถ้าปาล์มน้ำมันและสังเคราะห์โดยใช้กากแคลเซียมคาร์ไบด์ที่อุณหภูมิ 1,200 องศาเซลเซียส ให้เฟสเบลต์ ($\beta-C_2S$) สูงสุด ซึ่งเป็นเฟสที่ทำปฏิกิริยาได้ดีกับน้ำ ทุกแหล่งของแคลเซียมพบว่าเมื่อเพิ่มอุณหภูมิสูงกว่านี้เฟสเบลต์ ($\beta-C_2S$) ดังกล่าวจะเปลี่ยนเป็นเฟส $\gamma-C_2S$ ซึ่งเฟสดังกล่าวไม่มีคุณสมบัติไฮดรอลิก หรือไม่ทำปฏิกิริยากับน้ำ
6. ในส่วนของการเปรียบเทียบเทคนิคในการกระตุ้นตัวอย่างก่อนการสังเคราะห์ทั้ง 2 เทคนิค ได้แก่ เทคนิคไฮโดรเทอร์มอลและเทคนิคไมโครเวฟ พบว่าให้ผลของปริมาณเฟสต่างๆ โดยเฉพาะเฟสเบลต์ ($\beta-C_2S$) ไม่แตกต่างกัน แต่เทคนิคไมโครเวฟมีขั้นตอนการกระตุ้นที่ง่ายและเร็วกว่า รวมถึงการใช้เครื่องออโตเครปมีข้อเสียในประเด็นค่าใช้จ่าย

ที่สูงกว่าไม่ว่าจะเป็นตัวทำลายหรือความร้อนในการกระตุ้น

7. ตัวอย่างที่มีการเติมแคลเซียมคลอไรด์ร้อยละ 1, 2 และ 3 โดยน้ำหนัก ให้ค่าการรับกำลังอัดที่ดีกว่าตัวอย่างที่ไม่เติม และทุกตัวอย่างที่ทำการผสม CaCl_2 ที่ร้อยละ 3 ให้ผลการพัฒนากำลังอัดสูงสุด ดังนั้นการเพิ่มแคลเซียมคลอไรด์เข้าไปในระบบมีส่วนช่วยในการเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันของปูนซีเมนต์เบลิต์ ซึ่งแตกต่างกับปูนซีเมนต์เบลิต์โดยทั่วไปที่พบว่าการพัฒนากำลังค่อยข้างต่ำในวันที่ 1, 7, และ 14 วัน โดยพบว่าตัวอย่างปูนซีเมนต์ที่ทำการสังเคราะห์ด้วยการแทนที่ซิลิกาด้วยเถ้าแกลบดำ และเถ้าปาล์มน้ำมัน และแทนที่แคลเซียมคาร์บอเนตด้วยกากแคลเซียมคาร์ไบด์ มีแนวโน้มในการพัฒนากำลังอัดได้ดีกว่าตัวอย่างอื่นๆ

คำสืบค้น (Keywords)

เบลิต์; ชีวมวล; แหล่งแคลเซียม; ตัวเร่ง

belite; biomass; calcium source; catalyze

การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์ (ดูคำจำกัดความ และตัวอย่างด้านหลังแบบฟอร์ม)

☐ ด้านนโยบาย โดยใคร (กรุณาให้ข้อมูลเจาะจง).....

มีการนำไปใช้อย่างไร

.....

☐ ด้านสาธารณะ โดยใคร (กรุณาให้ข้อมูลเจาะจง)

มีการนำไปใช้อย่างไร

.....

☐ ด้านชุมชนและพื้นที่ โดยใคร (กรุณาให้ข้อมูลเจาะจง)

มีการนำไปใช้อย่างไร

.....

☐ ด้านพาณิชย์ โดยใคร (กรุณาให้ข้อมูลเจาะจง)

มีการนำไปใช้อย่างไร

.....

☐ ด้านวิชาการ โดยใคร (กรุณาให้ข้อมูลเจาะจง)

มีการนำไปใช้อย่างไร (กรุณาให้ข้อมูลเจาะจง)

.....

☒ ยังไม่มีการนำไปใช้ (โปรดกรอกในกรอบถัดไป)

(กรณีที่ยังไม่มีการใช้ประโยชน์) ผลงานวิจัยมีศักยภาพในการนำไปใช้ประโยชน์

☐ ด้านนโยบาย ☐ ด้านสาธารณะ ☐ ด้านชุมชนและพื้นที่ ☒ ด้านพาณิชย์ ☒ ด้านวิชาการ

ขอเสนอแนะเพื่อให้ผลงานถูกนำไปใช้ประโยชน์

.....

.....

การเผยแพร่/ประชาสัมพันธ์ (กรุณาให้รายละเอียด พร้อมแนบหลักฐาน)

1. สิ่งพิมพ์ หรือสื่อทั่วไป

☐ หนังสือพิมพ์ ☐ วารสาร ☐ โทรศัพท์ ☐ วิทยุ ☐ เว็บไซต์ ☐ คู่มือ/แผ่นพับ ☐ จัดประชุม/อบรม ☐ อื่น ๆ

2. สิ่งพิมพ์ทางวิชาการ (วารสาร, การประชุม ให้ระบุรายละเอียดแบบการเขียนเอกสารอ้างอิง เพื่อการค้นหาคitations ซึ่งควรประกอบด้วย ชื่อผู้แต่ง ชื่อเรื่อง แหล่งพิมพ์ ปี พ.ศ. (ค.ศ.) ฉบับที่ หน้า)

2.1 **Suthatip Sinyoung*** , Kittipong Kunchariyakun, Suwimol Asavapisit, Kenneth J.D. MacKenzie, 2017, “ Synthesis of belite cement from nano-silica extracted from two rice husk ashes” Journal of Environmental Management, Vol 190, pp.53-60.

ผลงานอยู่ในฐานข้อมูล Web of Science, Journal Quartile Score (Q1), Impact Factor: 4.005

(เอกสารแนบ ก)

คำอธิบายและตัวอย่างการนำไปใช้ประโยชน์ในแต่ละด้าน

1. การใช้ประโยชน์ด้านนโยบาย

คำจำกัดความ : การนำความรู้จากงานวิจัยไปใช้ในกระบวนการกำหนดนโยบาย ซึ่งนโยบายหมายถึง หลักการ แนวทาง กลยุทธ์ ในการดำเนินงานเพื่อให้บรรลุวัตถุประสงค์ อาจเป็นนโยบายระดับประเทศ ระดับภูมิภาค ระดับจังหวัด ระดับท้องถิ่น หรือระดับหน่วยงาน นโยบายที่ดีจะต้องประกอบด้วย วัตถุประสงค์ แนวทาง และกลไกในการดำเนินงานที่ชัดเจน สอดคล้องกับปัญหาและความต้องการ การใช้ประโยชน์ด้านนโยบายจะรวมทั้งการนำองค์ความรู้ไปสังเคราะห์เป็นนโยบายหรือทางเลือกเชิงนโยบาย (policy options) แล้วนำนโยบายนั้นไปสู่ผู้ใช้ประโยชน์

2. การใช้ประโยชน์ด้านสาธารณะ

คำจำกัดความ : การดำเนินงานเพื่อนำผลงานวิจัยและนวัตกรรม ไปใช้ในวงกว้างเพื่อประโยชน์ของสังคม และประชาชนทั่วไป ให้มีความรู้ความเข้าใจ เกิดความตระหนัก รู้เท่าทันการเปลี่ยนแปลง ซึ่งนำไปสู่การเปลี่ยนวิถีคิด พฤติกรรม เพื่อเพิ่มคุณภาพชีวิตของประชาชน สร้างสังคมคุณภาพ และส่งเสริมคุณภาพสิ่งแวดล้อม

3. การใช้ประโยชน์ด้านพาณิชย์

คำจำกัดความ : การนำนวัตกรรม เทคโนโลยี ผลิตภัณฑ์ใหม่ พันธุ์พืช พันธุ์สัตว์ ไปสู่การผลิตในเชิงพาณิชย์ การสร้างมูลค่าเพิ่มของผลิตภัณฑ์ การแปรรูป การสร้างตราสินค้า การเพิ่มประสิทธิภาพในกระบวนการผลิต และการลดต้นทุนการผลิต การสร้างอาชีพ และทางเลือกให้กับผู้ประกอบการ เกษตรกรหรือผู้ประกอบการอาชีพอื่น ๆ

4. การใช้ประโยชน์ด้านชุมชนและพื้นที่

คำจำกัดความ : การนำกระบวนการ วิธีการ องค์ความรู้ การเปลี่ยนแปลง การเสริมพลัง อันเป็นผลกระทบ ที่เกิดจากการวิจัยและพัฒนาชุมชน ท้องถิ่น พื้นที่ ไปใช้ให้เกิดประโยชน์การขยายผลต่อชุมชน ท้องถิ่น และสังคมอื่น

5. การใช้ประโยชน์ด้านวิชาการ

คำจำกัดความ : การนำองค์ความรู้จากผลงานวิจัยที่ตีพิมพ์ในรูปแบบต่าง ๆ เช่น ผลงานตีพิมพ์ในวารสารระดับนานาชาติ ระดับชาติ หนังสือ ตำรา บทเรียน ไปเป็นประโยชน์ด้านวิชาการ การเรียนรู้ การเรียนการสอน ในวงวิชาการและผู้นำด้านวิชาการ รวมถึงการนำผลงานวิจัยไปวิจัยต่อยอด หรือการนำไปสู่ product และ process ไปใช้ในการเสริมสร้างนวัตกรรม และเทคโนโลยี