



รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

ผลของวานาเดียมที่มีต่อลักษณะสมบัติของซีเมนต์และการวิเคราะห์การชะล้าง

โดย

ผศ.ดร. พวงรัตน์ ขจิตวิยานุกุล

นางสาวสุรชาติพย์ ลินยัง

ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

91 ถนนประชาธิปไตย บางมด ทุ่งครุ กรุงเทพฯ 10140

19 พฤษภาคม 2549

สัญญาเลขที่ RDG4850042

รายงานวิจัยฉบับสมบูรณ์

ผลของวานาเดียมที่มีต่อลักษณะสมบัติของซีเมนต์และการวิเคราะห์การชะล้าง

คณะผู้วิจัย

ผศ.ดร. พวงรัตน์ ขจิตวิษยานุกูล

นางสาวสุรชาติพย์ สิ้นยัง

ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

91 ถนนประชาธิปไตย บางมด ทุ่งครุ กรุงเทพฯ 10140

ชุดโครงการสนับสนุนผู้ปฏิบัติการวิจัยในภาคอุตสาหกรรม

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว.)

และบริษัทปูนซีเมนต์นครหลวง จำกัด (มหาชน) ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

แบบสรุปโครงการวิจัย (Executive Summary)

สัญญาเลขที่ RDG 4850042
ชื่อโครงการ ผลของวานาเดียมที่มีต่อลักษณะสมบัติซีเมนต์และการวิเคราะห์การชะล้าง
หัวหน้าโครงการ ผศ.ดร. พวงรัตน์ ขจิตวิยานุกุล สถาบัน มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
โทรศัพท์ 02-4709163 โทรสาร 02-4709165
E-mail address puangrat.kaj@kmutt.ac.th

ความสำคัญ/ความเป็นมา

วานาเดียมเป็นโลหะชนิดหนึ่ง มีสีขาว-เงินและสามารถนำไปขึ้นรูปได้ง่าย วานาเดียมมักพบในถ่านหิน น้ำมัน และน้ำมันดิบ เมื่อมีการนำถ่านหินมาใช้ กระบวนการผลิตปูนซีเมนต์จะทำให้วานาเดียมเข้าไปสู่เมตริกซ์ของปูนเม็ด และซีเมนต์ซึ่งจะถูกนำไปใช้งานต่อไป นอกจากวานาเดียมจะมีอยู่ในเชื้อเพลิงหลักแล้ว ในการนำของเสียอันตรายมาใช้เป็นเชื้อเพลิงเสริม (hazardous waste fuel) เช่น การนำน้ำมันที่ใช้งานแล้วเป็นเชื้อเพลิง เป็นต้น จะเป็นการเพิ่มวานาเดียมในเมตริกซ์ของปูนเม็ดเช่นเดียวกัน ในการผลิตปูนซีเมนต์แต่ละครั้งจึงมีวานาเดียมปะปนในปริมาณที่ไม่เท่ากัน ซึ่งจะส่งผลต่อลักษณะสมบัติของปูนเม็ดแตกต่างกันไป และยังส่งผลถึงการชะล้างของวานาเดียมสู่สิ่งแวดล้อมในอัตราที่ไม่เท่ากันอีกด้วย วานาเดียมในปริมาณมากอาจส่งผลต่อลักษณะสมบัติของซีเมนต์ได้ เช่น การรับกำลังอัดอาจมากขึ้นหรือลดลง เป็นต้น ในแง่ของการชะล้างวานาเดียมสู่สิ่งแวดล้อมนั้น จากการสำรวจเอกสารขั้นต้นพบว่าวานาเดียมมีความเป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิต ทำให้การชะล้างของวานาเดียมเป็นสิ่งที่ต้องพิจารณาเป็นอย่างยิ่ง ทั้งจากการศึกษางานวิจัยที่มีผู้ดำเนินการศึกษามาก่อนแล้ว พบว่ามีงานวิจัยจำนวนน้อยมากที่ศึกษาเกี่ยวกับผลของวานาเดียมต่อปูนซีเมนต์ ทั้งในแง่ของลักษณะสมบัติ และการชะล้างวานาเดียมจากซีเมนต์

โครงการนี้จึงมีจุดมุ่งหมายที่จะหาผลของวานาเดียมที่มีต่อลักษณะสมบัติของซีเมนต์ รวมไปถึงการชะล้างของวานาเดียมออกจากเมตริกซ์ของซีเมนต์เป็นสำคัญ ทั้งนี้สืบเนื่องจากการนำเชื้อเพลิงไม่ว่าจะอยู่ในรูปของถ่านหิน น้ำมันดิบ หรือน้ำมันนั้น เป็นการยากที่จะสกัดวานาเดียมออกไปจากเชื้อเพลิงได้ ผลของวานาเดียมต่อซีเมนต์จึงเป็นสิ่งที่หลีกเลี่ยงได้ยาก นอกจากนี้ผลของวานาเดียมยังส่งผลต่อสิ่งแวดล้อมได้โดยตรง ผลงานวิจัยในส่วนผลของวานาเดียมที่ได้จากงานวิจัยนี้ จะสามารถนำไปใช้งานทั้งในแง่ของการปรับปรุงลักษณะสมบัติของซีเมนต์ และการศึกษาแนวโน้มของการชะล้างวานาเดียมออกจากซีเมนต์

วัตถุประสงค์โครงการ

1. เพื่อศึกษาผลของวานาเดียมที่มีต่อลักษณะสมบัติของซีเมนต์ ได้แก่ เฟสส่วนประกอบของปูนเม็ด เวลาในการก่อตัว (setting time) และกำลังอัด (compressive strength)
2. เพื่อศึกษาการชะล้างของวานาเดียมที่ถูกชะล้างออกมาจากซีเมนต์ ด้วยการทดสอบด้วยวิธีมาตรฐาน
3. เพื่อศึกษาผลของความเข้มข้นของวานาเดียมเริ่มต้นที่มีต่อลักษณะสมบัติของซีเมนต์และการชะล้าง

ผลที่ได้รับ	บรรลุวัตถุประสงค์	โดยทำให้
1. ได้ลักษณะสมบัติที่เปลี่ยนแปลงไปขององค์ประกอบปูนเม็ดที่มีวานาเดียมปนเปื้อน	<ol style="list-style-type: none"> 1. เพื่อศึกษาผลของวานาเดียมที่มีต่อลักษณะสมบัติของซีเมนต์ 2. เพื่อศึกษาผลของความเข้มข้นของวานาเดียมเริ่มต้นที่มีต่อลักษณะสมบัติของซีเมนต์และการชะล้าง 	ได้ลักษณะสมบัติที่เปลี่ยนแปลงไปขององค์ประกอบปูนเม็ดที่มีวานาเดียมปนเปื้อน โดยเมื่อมีวานาเดียมในปูนเม็ดส่งผลให้ค่าร้อยละของแคลเซียมออกไซด์สูงขึ้น และวานาเดียมมีแนวโน้มที่จะทำปฏิกิริยาทำให้เกิดสารประกอบใหม่ คือ AlV_2O_6 และ CaV_2O_6 และในส่วนของลักษณะโครงสร้างขององค์ประกอบของปูนเม็ดวานาเดียมเมื่อความเข้มข้นมากขึ้นส่งผลให้ปริมาณ alite และ belite ลดลง
2. ได้ผลของวานาเดียมที่มีต่อลักษณะสมบัติของซีเมนต์	<ol style="list-style-type: none"> 1. เพื่อศึกษาผลของวานาเดียมที่มีต่อลักษณะสมบัติของซีเมนต์ 2. เพื่อศึกษาผลของความเข้มข้นของวานาเดียมเริ่มต้นที่มีต่อลักษณะสมบัติของซีเมนต์และการชะล้าง 	ผลของวานาเดียมที่มีต่อลักษณะสมบัติของซีเมนต์ โดย เมื่อความเข้มข้นของวานาเดียมสูง จะทำให้ขนาดของซีเมนต์เปลี่ยนแปลง ส่งผลให้ระยะเวลาก่อตัวของซีเมนต์เฟสตั้งขึ้น ในส่วนกำลังการรับแรงอัดของซีเมนต์มอร์ต้า เมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของวานาเดียมสูงขึ้น ส่งผลให้กำลังการรับแรงอัดลดลง

ผลที่ได้รับ	บรรลุลวัตถุประสงค์	โดยทำให้
1. ได้ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของวานาเดียมต่อการชะล้างของวานาเดียมจากซีเมนต์	<p>1. เพื่อศึกษาการชะล้างของวานาเดียมที่ถูกชะล้างออกมาจากซีเมนต์ ด้วยการทดสอบด้วยวิธีมาตรฐาน</p> <p>2. เพื่อศึกษาผลของความเข้มข้นของวานาเดียมเริ่มต้นที่มีต่อลักษณะสมบัติของซีเมนต์และการชะล้าง</p>	<p>1. ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของวานาเดียม โดยเมื่อความเข้มข้นของวานาเดียมเพิ่มขึ้นทำให้ปริมาณวานาเดียมที่ชะล้างจากซีเมนต์มากขึ้น โดยวานาเดียมมีพฤติกรรมการชะล้างออกมาจากซีเมนต์ได้ยาก</p> <p>2. ได้แนวโน้มในการนำซีเมนต์ที่มีวานาเดียมปนเปื้อนไปใช้งาน เนื่องจากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่า ซีเมนต์ที่มีวานาเดียมเริ่มต้นในปริมาณน้อยกว่าหรือเท่ากับ 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก</p>

การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

1. การนำของเสียอันตรายที่มีวานาเดียมมาใช้ทดแทนเชื้อเพลิงในกระบวนการผลิตซีเมนต์นั้น วานาเดียมในระดับความเข้มข้นเริ่มต้นต่ำกว่า 2% โดยน้ำหนัก จะทำให้ผลิตภัณฑ์ซีเมนต์ที่ได้ไม่จัดว่าเป็นของเสียอันตราย และสามารถนำมาใช้เป็นผลิตภัณฑ์ในการใช้งานได้ โดยการชะล้างของโลหะหนักไม่ก่อให้เกิดอันตรายต่อสิ่งแวดล้อม
2. ทำให้ทราบแนวโน้มในการนำซีเมนต์ที่มีวานาเดียมมาใช้งาน ดังนี้
 - 2.1 วานาเดียมที่มีความเข้มข้นต่ำกว่า 0.5 % โดยน้ำหนัก จะไม่ทำให้การรับกำลังอัด และเวลาที่ใช้ในการก่อตัวของซีเมนต์มอร์ตาร์เปลี่ยนแปลงไปเมื่อเทียบกับซีเมนต์มอร์ตาร์ที่ไม่มีวานาเดียมปนอยู่ แต่หากนำซีเมนต์มอร์ตาร์ที่มีวานาเดียมที่มีความเข้มข้นสูงกว่า 0.5 % จะทำให้การรับกำลังอัดของซีเมนต์มอร์ตาร์นั้นลดลง และใช้เวลาในการก่อตัวของซีเมนต์นานขึ้น
 - 2.2 วานาเดียมที่ปนอยู่ในซีเมนต์มอร์ตาร์สามารถถูกชะล้างออกมาได้ดีเมื่อสัมผัสกับน้ำที่มีค่า pH อยู่ในช่วง 8-10
 - 2.3 ซีเมนต์ที่มีวานาเดียมอยู่ในระดับความเข้มข้นต่ำกว่า 1% จะไม่จัดว่าเป็นของเสียอันตราย

การประชาสัมพันธ์

1. เผยแพร่บทความในการประชุมวิชาการนานาชาติ

P. Kajitvichyanukul, S. Sinyang, Effect of Vanadium on Clinker Phase of Cement Deriving from Co-Burning of Hazardous Waste, Proceeding of International Conference on Hazardous Waste Management for a Sustainable Future, Bangkok, Thailand, January 10-12, 2006

2. เผยแพร่บทความในการประชุมวิชาการแห่งชาติ

พวงรัตน์ ขจิตวิชยานุกูล และ สุรชาติพิย์ สีนัย “ลักษณะสมบัติของปูนเม็ดและซีเมนต์มอร์ต้าที่ได้จากการเผาพร้อมกับวานาเดียม” การประชุมวิชาการวิศวกรรมโยธาแห่งชาติ ครั้งที่ 11, 20-23 เมษายน

2549

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาผลของวานาเดียมที่มีต่อลักษณะสมบัติของซีเมนต์และการวิเคราะห์การชะล้าง โดยวานาเดียมมักจะปรากฏในถ่านหินซึ่งใช้เป็นเชื้อเพลิงและพบในกากของเสียอุตสาหกรรมในกลุ่มของน้ำมันที่ใช้แล้ว ซึ่งนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนในการผลิตซีเมนต์ ในงานวิจัยนี้ได้มีการจำลองการเผาปูนเม็ดในเตาเผา โดยวัตถุดิบของปูนเม็ดเผาพร้อมกับ วานาเดียมออกไซด์ (V_2O_5) ที่ความเข้มข้น 0.01-1.00 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักแล้วนำมาวิเคราะห์ปริมาณของปูนขาวอิสระ และวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD และ SEM ร่วมกับ EDS ในการหาลักษณะและส่วนประกอบของปูนเม็ด จากผลการทดลองพบว่าวานาเดียมที่ความเข้มข้นมากกว่า 0.5 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักจะส่งผลต่อลักษณะและส่วนประกอบของปูนเม็ด โดยพบว่าที่ปริมาณของวานาเดียมสูงทำให้ปริมาณของเฟสไตรแคลเซียม ซิลิเกตและไดแคลเซียมซิลิเกตลดลง นอกจากนี้พบว่าเมื่อวานาเดียมมากขึ้น ระยะเวลาที่ตัวมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น และวานาเดียมได้ส่งผลให้การรับกำลังอัดของซีเมนต์มอร์ต้ามีแนวโน้มลดลง ในส่วนพฤติกรรมกรการชะล้างทดสอบโดยวิธี Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) และตามมาตรฐานของกรมโรงงานอุตสาหกรรม ตามท้ายประกาศกระทรวงฉบับที่ 6 พ.ศ.2540 เพื่อใช้ในการระบุถึงการเป็นของเสียอันตรายของซีเมนต์ ซึ่งพบว่าวานาเดียมชะล้างออกจากซีเมนต์ได้ยากและซีเมนต์ที่มีวานาเดียมปนเปื้อนน้อยกว่าหรือเท่ากับ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซีเมนต์เหล่านั้นไม่จัดเป็นของเสียอันตราย

Abstract

Effect of the addition of vanadium in the clinkering process of cement mortar was studied in this work. Vanadium was selected to study as it is present in the coke commonly burned as fuel and in industrial wastes such as used oil which is used as alternative secondary fuel in cement kilns. The study simulated the burning process in a chamber furnace. Raw meal was burned with vanadium oxide (V_2O_5) in five concentrations from 0.01 to 1.00 % by weight. The resulting clinker was analysed for the content of free lime and X-ray diffraction (XRD) pattern. These samples were also analysed by scanning electron microscope (SEM) connected with an energy-dispersive X-ray-spectrometer (EDS) to detect the compositions of the clinker phase. The results show that only very high intakes of vanadium oxide of higher than 0.50 % by weight had measurable effects on the formation and composition of the clinker. Amounts of C_3S and C_2S decreased with high intakes of vanadium. It was found that vanadium also exerted effects on slower rate of setting and reducing compressive strength of cement mortar. In this research, Toxicity characteristic leaching procedure [TCLP] and Notification of Ministry of Industry No.6 [B.E.2540] were also used to identify whether the cement was hazardous waste or non-hazardous waste. The result showed that raw material doped with vanadium up to 1.00 % by weight, the cement was not classified as hazardous waste.

สารบัญ

	หน้า
แบบสรุปโครงการวิจัย	i
บทคัดย่อภาษาไทย	v
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	vi
กิตติกรรมประกาศ	vii
บทที่ 1 บทนำ	1
1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย	1
1.2 วัตถุประสงค์	2
บทที่ 2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	3
2.1 ทฤษฎีเกี่ยวกับวานาเดียม	3
2.2 การปนเปื้อนของวานาเดียมในซีเมนต์	5
2.3 กระบวนการผลิตปูนซีเมนต์	6
2.3.1 ปฏิกริยาทางเคมีในกระบวนการเผาซีเมนต์	4
2.3.2 การใช้วัตถุดิบและเชื้อเพลิงทดแทนในกระบวนการผลิตซีเมนต์	10
2.4 การทดสอบการชะล้างโลหะหนักจากซีเมนต์	13
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	15
3.1 วัตถุดิบในกระบวนการผลิตซีเมนต์	15
3.2 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ผลการทดลอง	17
3.3 การเตรียมซีเมนต์โดยใช้ของเสียอันตราย	17
3.3.1 การเตรียมปูนเม็ดสำหรับซีเมนต์	18
3.3.2 การเตรียมปูนเม็ดที่มีวานาเดียมผสมอยู่	18
3.3.3 การทดสอบ free lime เพื่อหาสัดส่วนของ calcium oxide (CaO)	19
3.3.4 การนำตัวอย่างของปูนเม็ดไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่อง XRD	20
3.4 การทดสอบระยะเวลาในการก่อตัวของซีเมนต์เพสต์	22
3.5 การทดสอบหาค่ากำลังอัดของซีเมนต์มอร์ต้า	24
3.6 การทดสอบการชะล้างโลหะหนักจากซีเมนต์	26
3.6.1 การทดสอบวิธี Microwave-assisted leach method 3051 A	26
3.6.2 การทดสอบวิธี Availability Leaching Test	27
3.6.3 การทดสอบ Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)	28
3.6.4 การทดสอบตามประกาศกระทรวงอุตสาหกรรมฉบับที่ 6 พ.ศ. 2540	29

สารบัญ(ต่อ)

	หน้า
3.6.5 การทดสอบ pH Static Leach Test	30
3.7 แผนการดำเนินงาน	31
3.8 ผลที่คาดว่าจะได้รับ	32
บทที่ 4 ผลของวานาเดียมที่มีต่อลักษณะสมบัติของซีเมนต์และการวิเคราะห์การชะล้าง	33
4.1 การวิเคราะห์ลักษณะของปูนเม็ดที่ไม่มีวานาเดียม	33
4.2 การวิเคราะห์ลักษณะของปูนเม็ดที่มีวานาเดียมผสมอยู่	37
4.2.1 ผลของวานาเดียมที่มีต่อค่า free lime	37
4.2.2 ผลของวานาเดียมที่มีต่อลักษณะ โครงสร้างของปูนเม็ด	39
4.3 ผลของวานาเดียมที่มีต่อการก่อตัวของซีเมนต์เฟสส์	49
4.4 ผลของวานาเดียมที่มีต่อการรับกำลังอัดของซีเมนต์มอร์ต้า	55
4.5 การชะล้างวานาเดียมจากซีเมนต์	58
4.5.1 การชะล้างวานาเดียมด้วยวิธี Microwave-assisted leach method (3051 A)	58
4.5.2 การชะล้างวานาเดียมด้วยวิธี Toxicity Characteristic Leaching Procedure (US.EPA)	60
4.5.3 การชะล้างวานาเดียมด้วยวิธี Availability Leaching Test	63
4.5.4 การชะล้างด้วยวิธี pH Static Leach Test	65
4.5.5 ภาพรวมของการชะล้างวานาเดียม	67
4.5.6 แนวทางการนำซีเมนต์ไปใช้งาน	69
บทที่ 5 สรุปและข้อเสนอแนะ	71
เอกสารอ้างอิง	72
ภาคผนวก ก.	74
ภาคผนวก ข.	88

สารบัญตาราง

ตารางที่	หน้า
2.1 ลักษณะทางกายภาพและเคมีของวานาเดียม	3
2.2 ค่ามาตรฐานและความเป็นพิษของวานาเดียม	3
2.3 ผลกระทบของวานาเดียมที่มีต่อสุขภาพ	4
2.4 ปริมาณวานาเดียมที่ปรากฏในกระบวนการผลิตซีเมนต์	5
2.5 ตัวอย่างของเสียที่นำมาใช้เป็นวัตถุดิบหรือเชื้อเพลิงทดแทน	12
3.1 ส่วนประกอบของวัตถุดิบในการผลิตปูนเม็ด	15
3.2 เงื่อนไขที่ใช้ในการวิเคราะห์ XRD	21
3.3 แผนการดำเนินงานวิจัย	26
3.4 ผลที่คาดว่าจะได้รับทุก 6 เดือน	
4.1 การหาร้อยละของ free lime ของปูนเม็ดที่ได้จากห้องปฏิบัติการ	33
4.2 ส่วนประกอบของวัตถุดิบในการผลิตปูนเม็ดซึ่งในการทดลอง	37
4.3 ร้อยละของ free lime ของปูนเม็ดเมื่อมีวานาเดียมผสมอยู่ในค่าความเข้มข้น 0-1.0% โดยน้ำหนัก	38
4.4 ส่วนประกอบของปูนเม็ดที่มีโลหะหนักวานาเดียมผสมอยู่ในช่วง 0-1% โดยน้ำหนัก	42
4.5 คุณสมบัติทางกายภาพของปูนซีเมนต์ที่มีวานาเดียมอยู่ในองค์ประกอบ	50
4.6 การเปรียบเทียบเวลาในการก่อตัวของซีเมนต์ เมื่อมีวานาเดียมและไม่มีวานาเดียมที่มีขนาดร้อยละของซีเมนต์ต่างๆ	54
4.7 ผลของการชะล้างวานาเดียมด้วยวิธี Microwave-assisted leach method 3051A	58
4.8 ผลของการชะล้างวานาเดียมด้วยวิธี Toxicity Characteristic Leaching Procedure	61
4.9 ผลของการชะล้างวานาเดียมตามประกาศของกระทรวงอุตสาหกรรมฉบับที่ 6 พ.ศ. 2540	62
4.10 ผลของการชะล้างวานาเดียมด้วยวิธี Availability Leaching Test	64
4.11 ผลของการชะล้างด้วยวิธี pH Static Leach Test	66
4.12 การเปรียบเทียบการชะล้างระหว่าง M3051A และ AVL T	68
4.13 การพิจารณาว่าซีเมนต์จัดเป็นของเสียอันตรายหรือไม่	70

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
2.1 ภาพวาดโรตารีคิลน์ใช้ในกระบวนการผลิตซีเมนต์	7
2.2 ภาพของโรตารีคิลน์ใช้ในกระบวนการผลิตซีเมนต์	7
2.3 ลักษณะภายนอกและภายในของเตาเผาซีเมนต์ (Rotary kiln)	9
3.1 รายละเอียดการผลิตซีเมนต์และการทดสอบ	16
3.2 ขั้นตอนการเตรียมปูนเม็ด	18
3.3 ขั้นตอนการเตรียมปูนเม็ดที่มีวานาเดียม	19
3.4 ขั้นตอนการหาร้อยละ free lime	20
3.5 หลักการทำงานของ SEM	22
3.6 เครื่องมือทดสอบระยะเวลาการก่อตัวของซีเมนต์	24
3.7 ขั้นตอนการเตรียมซีเมนต์เพื่อทดสอบการชะล้าง	26
3.8 ขั้นตอนการทดสอบด้วยวิธี Microwave-assisted leach method 3051 A	27
3.9 ขั้นตอนการทดสอบด้วยวิธี Availability Leaching Test	28
3.10 ขั้นตอนการทดสอบ Toxicity Characteristic Leaching Procedure	29
3.11 ขั้นตอนการทดสอบตามประกาศของกระทรวงอุตสาหกรรมฉบับที่ 6 พ.ศ. 2540	29
3.12 ขั้นตอนการทดสอบ pH Static Leach Test	30
4.1 การวิเคราะห์โครงสร้างของปูนเม็ดที่ได้จากการเผาด้วยเครื่อง X-ray Diffractometer	35
4.2 ลักษณะทางกายภาพของปูนเม็ดที่กำลังขยาย 350 เท่า	36
4.3 เฟสต่างๆ ของปูนเม็ดที่ได้จากกระบวนการผลิตของโรงงานที่กำลังขยาย 8000 เท่า	38
4.4 แสดง free lime ที่เหลืออยู่เมื่อความเข้มข้นของวานาเดียมเริ่มต้นอยู่ในช่วง 0-0.1%	39
4.5 แสดง free lime ที่เหลืออยู่เมื่อความเข้มข้นของวานาเดียมเริ่มต้นอยู่ในช่วง 0-1.0%	39
4.6 พื้นผิวของปูนเม็ดจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM	40
4.7 ผลของการวิเคราะห์ปูนเม็ดด้วยเครื่อง EDS	41
4.8 ร้อยละของวานาเดียมที่ปรากฏในเฟสของปูนเม็ดด้วย EDS	43
4.9 ผลของการวิเคราะห์ XRD	46
4.10 ผลของการวิเคราะห์ XRD	47
4.11 ผลของการวิเคราะห์ XRD	48
4.12 การเพิ่มร้อยละของซีเมนต์ที่ค้ำบนตะแกรงเมื่อมีวานาเดียมในปูนเม็ดที่ความเข้มข้นต่างๆ	50
4.13 การกระจายขนาดของอนุภาคซีเมนต์	52
4.14 การเปรียบเทียบการกระจายอนุภาคของซีเมนต์ที่ไม่มีวานาเดียม และที่มีวานาเดียม 1%	53

สารบัญรูป

รูปที่	หน้า
4.15 ผลของวานาเดียมที่ความเข้มข้นต่างๆต่อระยะเวลาในการก่อตัวของซีเมนต์	53
4.16 ระยะเวลาในการก่อตัวของซีเมนต์	55
4.17 การรับกำลังอัดของซีเมนต์ตามช่วงระยะเวลาในการบ่มเมื่อมีวานาเดียมอยู่ในปูนเม็ด	56
4.18 การรับกำลังอัดของซีเมนต์ที่ 28 วันของซีเมนต์ที่มีวานาเดียมในปูนเม็ดที่ความเข้มข้นต่างๆ	57
4.19 ค่าเฉลี่ยของวานาเดียมจากการชะล้างด้วยวิธี Microwave-assisted leach method 3051 A	59
4.20 การชะล้างวานาเดียมจากซีเมนต์ด้วยวิธี Toxicity Characteristic Leaching Procedure (US.EPA)	62
4.21 การชะล้างวานาเดียมตามประกาศของกระทรวงอุตสาหกรรมฉบับที่ 6 พ.ศ. 2540	63
4.22 ผลของการชะล้างวานาเดียมด้วยวิธี Availability Leaching Test	65
4.23 ผลของการชะล้างด้วยวิธี pH Static Leach Test	66
4.24 การเปรียบเทียบการชะล้างระหว่าง M3051A และ AVL T	67
4.25 โครงสร้างของซีเมนต์หลังปฏิกิริยาไฮเดรชัน	68

บทที่ 1

บทนำ

1.1 ความสำคัญและที่มาของงานวิจัย

ในปัจจุบันกากของเสียอันตรายจากโรงงานอุตสาหกรรมมีอัตราการเพิ่มสูงขึ้นอย่างมาก ทำให้มีความจำเป็นในการลดปริมาณและกำจัดของเสียอันตรายเพื่อป้องกันมลพิษที่อาจเกิดขึ้นได้ โดยทั่วไปแล้วการลดปริมาณของเสียอันตรายได้หลายวิธี ได้แก่ การดัดแปลงกระบวนการ การคัดแยกของเสีย หรือการนำกลับมาใช้ใหม่ โดยวิธีการที่ทำให้เกิดการกำจัดหรือลดปริมาณของเสียอันตรายที่มีประสิทธิภาพมากที่สุด คือ กระบวนการนำกากของเสียอันตรายกลับมาใช้อีกครั้ง ซึ่งนอกจากจะช่วยลดค่าใช้จ่ายโดยนำกากของเสียอันตรายมาใช้ใหม่แล้ว ยังช่วยลดค่าใช้จ่ายในการกำจัดของเสียอันตรายอีกด้วย วิธีหนึ่งที่เป็นที่นิยมกันมากในปัจจุบัน คือ การนำของเสียอันตรายไปใช้เป็นสารทดแทนวัตถุดิบหรือสารเชื้อเพลิงในการผลิตซีเมนต์ วิธีการดังกล่าวนอกจากจะสามารถกำจัดของเสียอันตรายได้แล้วยังได้รับประโยชน์จากของเสียอันตรายอีกด้วย อย่างไรก็ตามในการนำวิธีการนี้ไปใช้ต้องคำนึงถึงปัจจัยต่างๆ เช่น ความเหมาะสมของชนิดของเสียอันตรายที่จะนำมาเข้าสู่เตาเผา ค่าความร้อนที่ได้จากการเผาเชื้อเพลิง เป็นต้น นอกจากนี้ยังต้องคำนึงถึงการปนเปื้อนของของเสียอันตรายนั้นๆ ต่อสภาพแวดล้อมด้วย ไม่ว่าจะเป็นการเพิ่มของมลพิษในอากาศ หรือการปนเปื้อนต่อผลิตภัณฑ์ โดยเฉพาะอย่างยิ่งการนำของเสียอันตรายที่มีโลหะหนักมาใช้เป็นเชื้อเพลิง ซึ่งมีแนวโน้มสูงที่จะเกิดการปนเปื้อนของโลหะหนักต่อผลิตภัณฑ์นั้นๆ เมื่อผลิตภัณฑ์อยู่ในสภาวะที่เหมาะสมต่อการชะล้าง

ในปัจจุบันรายงานการวิจัยเกี่ยวกับผลการชะล้างโลหะหนักจากผลิตภัณฑ์ซีเมนต์มีน้อยมาก งานวิจัยนี้จึงมีจุดมุ่งหมาย ในการศึกษาผลของวานาเดียมที่มีผลต่อลักษณะสมบัติของซีเมนต์และการวิเคราะห์การชะล้าง โดยวานาเดียมเป็นโลหะชนิดหนึ่งมีสีขาว-เงิน สามารถนำไปขึ้นรูปได้ง่าย มักพบในถ่านหินและน้ำมัน เมื่อมีการนำถ่านหินมาใช้เป็นเชื้อเพลิงในการเผาแบบโรตารีคิลน์ในกระบวนการผลิตปูนซีเมนต์จะทำให้วานาเดียมเข้าไปสู่เมตริกซ์ของปูนเม็ดและซีเมนต์[1] ซึ่งจะถูกนำไปใช้งานต่อไป นอกจากวานาเดียมจะมีอยู่ในเชื้อเพลิงหลักแล้ว ในการนำของเสียอันตรายมาใช้เป็นเชื้อเพลิงเสริม (hazardous waste fuel) เช่น การนำน้ำมันที่ใช้แล้วเป็นเชื้อเพลิง[2] เป็นต้น จะเป็นการเพิ่มวานาเดียมในเมตริกซ์ของปูนเม็ดเช่นเดียวกันในการผลิตปูนซีเมนต์แต่ละครั้งจึงมีวานาเดียมปะปนในปริมาณที่ไม่เท่ากัน ซึ่งจะส่งผลต่อลักษณะสมบัติของปูนเม็ดแตกต่างกันไป และยังส่งผลถึงการชะล้างของวานาเดียมสู่สิ่งแวดล้อมในอัตราที่ไม่เท่ากันอีกด้วย วานาเดียมในปริมาณมากอาจส่งผลต่อลักษณะสมบัติของซีเมนต์ได้ เช่น การรับกำลังอัดอาจมากขึ้นหรือลดลง เป็นต้น ในแง่ของการชะล้างวานาเดียมสู่สิ่งแวดล้อมนั้น จากการสำรวจเอกสารขั้นต้นพบว่าวานาเดียมมีความเป็นพิษต่อสิ่งมีชีวิต[3] การชะล้างของวานาเดียมจึงเป็นสิ่งที่ต้องพิจารณา

เป็นอย่างยิ่ง เพื่อให้ได้ข้อมูลเกี่ยวกับผลของวานาเดียมที่มีต่อลักษณะสมบัติของซีเมนต์และการชะล้างของวานาเดียมลงสู่สิ่งแวดล้อม โดยมุ่งเน้นที่จะให้ข้อมูลดังกล่าวสามารถนำไปประยุกต์ใช้ในการผลิตซีเมนต์ได้ งานวิจัยนี้จึงมีจุดมุ่งหมายที่จะศึกษาผลของวานาเดียมต่อซีเมนต์โดยการแปรเปลี่ยนค่าความเข้มข้นของวานาเดียมเริ่มต้นในการเผาวัตถุดิบเพื่อผลิตปูนเม็ด แล้วนำปูนเม็ดที่ได้มาตรวจลักษณะเฟสและส่วนประกอบที่เปลี่ยนไป พร้อมทั้งนำซีเมนต์ที่ได้มาทดสอบในส่วนของ การก่อตัว(setting time)และกำลังอัด(compressive strength) นอกจากนี้ซีเมนต์มอร์ต้าที่ได้จะนำไปทดสอบการชะล้างโดยการนำมาทดสอบ Microwave-assisted leach method 3051A, TCLP หรือ Toxicity Characteristic Leaching Procedure ตามมาตรฐานขององค์กรพิทักษ์สิ่งแวดล้อม (US. EPA) และประกาศกระทรวงอุตสาหกรรมฉบับที่ 6 พ.ศ. 2540 การทดสอบวิธี Availability Leaching Test ตามมาตรฐาน NEN7341 ของเนเธอร์แลนด์เพื่อทดสอบหาปริมาณมากที่สุดของ โลหะหนักที่สามารถถูกชะล้างออกมาได้ และวิธี pH Static Leaching Test เพื่อทดสอบปริมาณของ โลหะหนักที่สามารถถูกชะล้างออกมาได้เมื่อผลิตภัณฑ์อยู่ในสภาวะที่สัมผัสกับน้ำที่มีค่าพีเอชต่างๆ [4]

จากผลการทดลองขึ้นกับปัจจัยเหล่านี้จะทำให้ทราบได้ว่าของเสียอันตรายที่มีวานาเดียมเจือปนนั้นเหมาะสมในการนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงหรือไม่ตลอดจนผลิตภัณฑ์ที่ได้จากการใช้ของเสียอันตรายที่มีวานาเดียมเจือปน มาเป็นเชื้อเพลิงนั้นจะมีวานาเดียมที่สามารถถูกชะล้างออกมาได้มากน้อยเพียงใด

1.2 วัตถุประสงค์

- 1) เพื่อศึกษาผลของวานาเดียมที่มีต่อลักษณะสมบัติของซีเมนต์ ได้แก่ เฟสส่วนประกอบของปูนเม็ด เวลาในการก่อตัวของซีเมนต์เฟส และกำลังอัดของซีเมนต์มอร์ต้า
- 2) เพื่อศึกษาการชะล้างของวานาเดียมที่ถูกชะล้างออกมาจากซีเมนต์ด้วยการทดสอบด้วยวิธี มาตรฐาน
- 3) เพื่อศึกษาผลของความเข้มข้นของวานาเดียมเริ่มต้นที่มีต่อลักษณะของซีเมนต์และการ ชะล้าง

บทที่ 2

ทฤษฎีและงานวิจัยที่เกี่ยวข้อง

2.1 วานาเดียม

วานาเดียมเป็นโลหะชนิดหนึ่งเกิดขึ้นตามธรรมชาติโดยมักพบในถ่านหิน และน้ำมันดิบในรูปของสารประกอบวานาเดียมเป็นธาตุที่มีเลขอะตอมเป็น 23 และมีหลายชนิดประจุ ได้แก่ +2, +3, +4 และ +5 ในธรรมชาติวานาเดียมมักปะปนมากับแร่ธาตุต่างๆ และเป็นส่วนประกอบหนึ่งของสิ่งมีชีวิต ซึ่งวานาเดียมที่พบนี้จะอยู่ในรูปของเตตระวาเลนที่วานาเดตและเพนตะวาเลนที่วานาเดต ลักษณะเฉพาะของวานาเดียมแสดงในตารางที่ 2.1 ในส่วนของค่ามาตรฐานและความเป็นพิษของวานาเดียมได้แสดงในตารางที่ 2.2 ซึ่งค่ามาตรฐานของหน่วยงานต่างๆ ส่วนใหญ่ยังไม่มีการระบุค่ามาตรฐานที่ชัดเจนและเป็นมาตรฐานเดียวกัน

ตารางที่ 2.1 ลักษณะทางกายภาพและเคมีของวานาเดียม[5]

ลักษณะทางกายภาพและเคมีของวานาเดียม	
สถานะ	ผลึกของแข็ง สีน้ำตาลเหลือง ไม่มีกลิ่น
เลขอะตอม	23
น้ำหนักอะตอม	50.9414 กรัม/โมล
ความหนาแน่น	6.1 กรัม/ลูกบาศก์เซนติเมตร ที่ 20 องศาเซลเซียส
ความสามารถในการละลายน้ำ (กรัม/100 มล.)	0.1 – 1 เปอร์เซนต์

ตารางที่ 2.2 ค่ามาตรฐานและความเป็นพิษของวานาเดียม[5]

ค่ามาตรฐานและความเป็นพิษของวานาเดียม	
LD ₅₀ (มก./กก.)	10(หนู)
LC ₅₀ (มก./ม ³ ./8 ชม.)	226
IDLH (พีพีเอ็ม)	4.55
PEL- TWA (พีพีเอ็ม) 8 ชั่วโมงต่อวัน	0.0067
TLV – TWA (พีพีเอ็ม) 8 ชั่วโมงต่อวัน	0.0065
พรบ. โรงงาน พ.ศ.2535 (พีพีเอ็ม)	—

หมายเหตุ : LD₅₀ คือ ปริมาณของสารเคมีที่ทำให้สัตว์ทดลองที่ได้รับสารนั้นเพียงชนิดเดียวตายไปเป็นจำนวนครึ่งหนึ่งของจำนวนเริ่มต้น

LC₅₀ คือ ความเข้มข้นของสารเคมีในอากาศในซึ่งจะทำให้สัตว์ทดลองที่สุดคมในระยะเวลาที่กำหนดตายไปเป็นจำนวนครึ่งหนึ่งของจำนวนเริ่มต้น

IDLH คือ ค่าความเข้มข้นของสารเคมีสูงสุดเมื่อเกิดความบกพร่องจากอุปกรณ์ป้องกันการหายใจ แล้วสามารถอพยพออกจากบริเวณนั้นภายใน 30 นาที

PEL คือ ค่าความเข้มข้นของสารเคมีในบรรยากาศการทำงานที่อนุญาตให้มีได้ตามกฎหมายความปลอดภัยและอาชีวอนามัยแห่งสหรัฐอเมริกา

TLV คือ ค่าขีดจำกัดความเข้มข้นของสารเคมีในบรรยากาศการทำงาน ที่พนักงานสัมผัสสารเคมีดังกล่าวซ้ำๆ โดยไม่ก่อให้เกิดผลกระทบต่อสุขภาพ

วานาเดียมสามารถเข้าสู่ร่างกายของสิ่งมีชีวิตได้หลายทาง อาทิเช่น การหายใจและการรับประทานอาหารในกลุ่มของน้ำมันจากเมล็ดทานตะวัน น้ำมันถั่วเหลือง แอปเปิล และไข่ การรับวานาเดียมเข้าสู่ร่างกายส่งผลให้เกิดผลกระทบต่อร่างกายได้ซึ่งอาจจะเป็นลักษณะความเป็นพิษเฉียบพลันและสะสม วานาเดียมอาจทำให้เกิดการระคายเคืองในปอด หลอดลม ทางเดินหายใจ ตา และอาจทำให้เกิดโรคทางเดินหายใจและปอดบวมได้ วานาเดียมยังทำให้เกิดการขัดขวางการทำงานของเอนไซม์ ทำให้เกิดผลลบต่อระบบประสาท และทำให้เกิดผลกระทบต่อระบบการทำงานของตับและไตอีกด้วย ดังตารางที่ 2.3[5]

ตารางที่ 2.3 ผลกระทบของวานาเดียมที่มีต่อสุขภาพอนามัย[5]

ผลกระทบของวานาเดียมที่มีต่อสุขภาพอนามัย	
สัมผัสทางหายใจ	การหายใจเข้าไป ละออง ฝุ่น ควัน มีความเป็นพิษสูงจะทำให้เกิดอันตรายต่อปอด และหลอดลม ทำให้เกิดการอักเสบต่อเยื่อ เป็นผลให้เกิดปอดอักเสบ ปอดบวม
สัมผัสทางผิวหนัง	ก่อให้เกิดการระคายเคืองต่อผิวหนัง มีอาการผื่นแดง ปวดแสบปวดร้อน
กินหรือกลืนเข้าไป	สารนี้มีความเป็นพิษสูงอาจเสียชีวิตได้ มีอาการคลื่นไส้ ปวดศีรษะ
สัมผัสลูกตา	ระคายเคือง ตาแดง ตาอักเสบ
การก่อมะเร็งและความผิดปกติอื่นๆ	ส่งผลต่อการเกิดมะเร็งปอด และสารนี้จะมีผลต่อการพัฒนาของทารกในครรภ์

2.2 การปนเปื้อนของวานาเดียมในซีเมนต์

วานาเดียมเป็นโลหะชนิดหนึ่งที่มักพบในส่วนของเชื้อเพลิงในกระบวนการผลิตปูนซีเมนต์ วานาเดียมเกิดขึ้นตามธรรมชาติโดยมักพบในบริเวณที่มีการทำเหมืองถ่านหินนอกจากนี้ยังพบว่า วานาเดียมปะปนในน้ำมันดิบและน้ำมันอีกด้วย เมื่อมีการนำถ่านหินมาใช้เป็นเชื้อเพลิงในเตาเผาแบบโรตารีคิลในกระบวนการผลิตปูนซีเมนต์ วานาเดียมจะตกค้างอยู่ทั้งในส่วนของปูนเม็ดและฝุ่นจากเตา(kiln dust)[6]

จากรายงานการศึกษาของเดวิดและคณะในปี 1990 พบว่าวานาเดียมได้ปรากฏอยู่ในวัตถุดิบและเชื้อเพลิงในกระบวนการผลิตซีเมนต์ดังตารางที่ 2.4 ซึ่งในวัตถุดิบจะมีความเข้มข้นในช่วง 9.6-48 ส่วนในล้านส่วน(พีพีเอ็ม) ในขณะที่วานาเดียมที่มีอยู่ในถ่านหินจะมีค่าความเข้มข้นประมาณ 130-640 ส่วนในล้านส่วน(พีพีเอ็ม) ส่วนการนำน้ำมันที่ใช้งานแล้วมาใช้เป็นเชื้อเพลิงจากของเสียอันตราย (hazardous waste fuel) เพื่อทดแทนเชื้อเพลิงหลักในกระบวนการผลิตปูนซีเมนต์นั้น จะมีความเข้มข้นของวานาเดียมประมาณ 3.4-18 ส่วนในล้านส่วน(พีพีเอ็ม) [6,7]

ตารางที่ 2.4 ปริมาณวานาเดียมที่ปรากฏในกระบวนการผลิตซีเมนต์[6]

องค์ประกอบของกระบวนการผลิต	ปริมาณวานาเดียมที่ปรากฏ(พีพีเอ็ม)
วัตถุดิบ	9.6 – 48
ถ่านหิน	130 – 640
น้ำมันที่ใช้แล้ว(เชื้อเพลิงทดแทน)	3.4 - 18

เมื่อเชื้อเพลิงที่มีวานาเดียมอยู่นั้นผ่านกระบวนการผลิตปูนซีเมนต์ จะทำให้เกิดการตกค้างของวานาเดียมในปูนเม็ดและในละอองฝุ่นที่ออกจากเตาเผา โดยวานาเดียมที่มีในปูนเม็ดจะส่งผลกับลักษณะทางโครงสร้างส่วนประกอบของปูนเม็ดได้ โดยจากการสำรวจงานวิจัยขั้นต้นพบว่า วานาเดียมจะปะปนในส่วนของไคแคลเซียมซัลเฟตหรืออีโพลีไธม์ ในขณะที่บางส่วนปะปนอยู่กับไตรแคลเซียม ซัลเฟตหรือเอโพลีไธม์ แต่มีในปริมาณน้อย ซึ่งจากงานวิจัยดังกล่าวไม่ได้แสดงผลของวานาเดียมที่มีต่อลักษณะสมบัติของซีเมนต์ เช่น เวลาก่อตัวหรือกำลังอัดที่เปลี่ยนไปแต่อย่างใด

ในส่วนของการชะล้างวานาเดียมนั้น เป็นอีกประเด็นหนึ่งที่มีการศึกษาค้นคว้าวิจัย แต่ยังไม่มากนัก โดยเน้นไปในการศึกษาการชะล้างวานาเดียมจากวัสดุอื่นๆ เช่น คะตะลิสต์ เป็นต้น โดยพบว่า การชะล้างวานาเดียมจะแปรผันกับค่าพีเอชของตัวชะล้างเป็นหลัก[8] ส่วนการชะล้างวานาเดียมจาก ปูนซีเมนต์นั้นพบว่าวานาเดียมจะถูกชะล้างได้ดีเมื่อพีเอชอยู่ในช่วง 7-10 โดยพบว่าที่ความเข้มข้นของวานาเดียมในปูนซีเมนต์นั้นถูกชะล้างออกมาอย่างต่อเนื่องและมากขึ้นเมื่อเวลาในการ

สัมพันธ์กับน้ำชะมากขึ้น[6] จาก งานวิจัยที่มีการศึกษามาแล้วนั้นมีข้อมูลที่เกี่ยวข้องกับการชะล้าง ไม่มากนัก ซึ่งไม่สามารถนำไปเป็นข้อมูลพื้นฐานในการประยุกต์ใช้งานในอุตสาหกรรมผลิต ซีเมนต์ได้ นอกจากจะพบวานาเดียมมากในถ่านหินและน้ำมันจากระบวนการผลิตซีเมนต์แล้ว วานาเดียมได้ถูกนำมาใช้ในงานอุตสาหกรรมอื่นๆ ในรูปของวานาเดียมออกไซด์(V_2O_5) โดย วานาเดียมมีลักษณะอ่อนและขึ้นรูปได้ง่าย ต่อต้านการกัดกร่อนจากกรดและด่างได้ดี มักนำมาใช้ ร่วมกับการผลิตเหล็กกล้า อุตสาหกรรมแบตเตอรี่และใช้เป็นตัวเร่งปฏิกิริยาในงานเซรามิก เป็นต้น

โครงการนี้จึงมีจุดมุ่งหมายที่จะหาผลของวานาเดียมที่มีต่อลักษณะสมบัติของซีเมนต์รวม ไปถึงการ ชะล้างของวานาเดียมออกจากเมตริกซ์ของซีเมนต์เป็นสำคัญ ทั้งนี้สืบเนื่องจากในการนำ เชื้อเพลิง ไม่ว่าจะเป็นอยู่ในรูปของถ่านหิน น้ำมันดิบ หรือน้ำมันนั้น เป็นการยากที่จะสกัดวานาเดียม ออกไปจากเชื้อเพลิงได้ ผลของวานาเดียมต่อซีเมนต์จึงเป็นสิ่งที่หลีกเลี่ยงได้ยาก นอกจากนี้ผลของ วานาเดียมยังส่งผลต่อสิ่งแวดล้อมได้โดยตรง ผลงานวิจัยในส่วนผลของวานาเดียมที่ได้จากงาน วิจัยนี้จะสามารถนำไปใช้งานทั้งในแง่ของการปรับปรุงลักษณะสมบัติของซีเมนต์ เพื่อให้เหมาะสม กับการนำซีเมนต์ไปใช้งานต่อไปได้ และยังบอกได้ว่าซีเมนต์ที่มีวานาเดียมในปริมาณสูงนั้น ควรจะ นำไปผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ประเภทใดจึงจะเหมาะสมที่สุด

2.3 กระบวนการผลิตปูนซีเมนต์ (The cement manufacturing process)

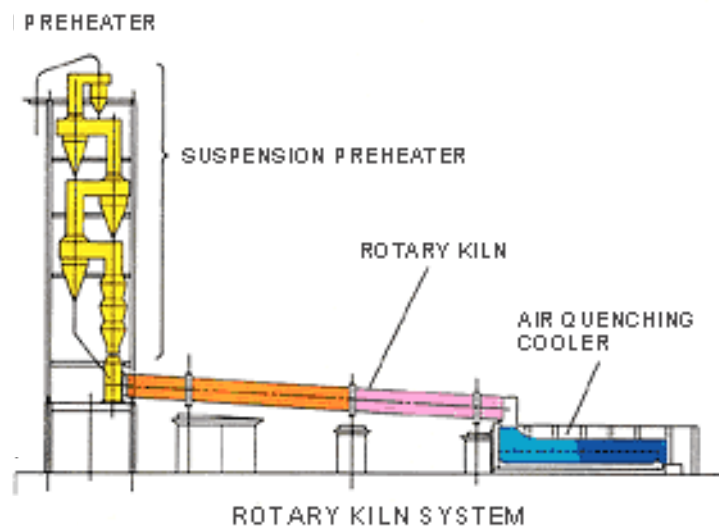
อุตสาหกรรมการผลิตซีเมนต์เป็นอุตสาหกรรมที่ใช้พลังงานสูงโดยพลังงานที่ใช้คิดเป็น 30-40% ของค่าใช้จ่ายในการผลิต ไม่รวมค่าใช้จ่ายในการลงทุน[9] ตั้งแต่ในอดีตที่ผ่านมา เชื้อเพลิง หลักที่ใช้ คือ ถ่านหิน และมีการใช้เชื้อเพลิงอื่นๆ เช่น ปิโตรเลียม ถ่านหิน ก๊าซธรรมชาติ และ น้ำมัน นอกจากเชื้อเพลิงเหล่านี้แล้วในอุตสาหกรรมผลิตซีเมนต์ยังใช้ของเสีย เป็นเชื้อเพลิงด้วย ใน ทวีปยุโรป อุตสาหกรรมผลิตซีเมนต์มีการใช้กากของเสียอุตสาหกรรมประมาณ 12% ของการใช้เชื้อ เพลิงทั้งหมด[9] ในแง่ของวัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตปูนซีเมนต์ วัตถุดิบหลักๆได้แก่ หินปูน หินดิน ดาน ดินลูมินาสสูง ดินลูกรัง และอื่นๆ โดยมีสัดส่วนประมาณ 77.8%, 18.5%, 1.5%, 2.0% และ 0.2% ตามลำดับ

2.3.1 ปฏิกิริยาทางเคมีในกระบวนการเผาซีเมนต์ (Kiln system chemistry)

ปฏิกิริยาทางเคมีในกระบวนการผลิตซีเมนต์โดยทั่วไปเริ่มจากการนำวัตถุดิบมาให้ความ ร้อนในเตาโรตารีคิลน์ (รูปที่ 2.2) ซึ่งทำให้เกิดการสลายตัวของ แคลเซียมคาร์บอเนต($CaCO_3$) ที่ อุณหภูมิ $900^\circ C$ และเปลี่ยนรูปไปเป็นแคลเซียมออกไซด์ หรือปูนขาว (CaO , lime) และก๊าซ คาร์บอนไดออกไซด์(CO_2) กระบวนการนี้เรียกว่า Calcinations หลังจากนั้นจะเข้าสู่กระบวนการ สร้างปูนเม็ดซึ่งปูนขาวจะทำปฏิกิริยาที่ความร้อนสูง(โดยทั่วไปประมาณ $1,400-1,500^\circ C$) กับซิลิ

กาอลูมินา และเฟอรัสออกไซด์โดยจะเปลี่ยนรูปเป็นซิลิเกตอลูมินิต และเฟอร์ไรท์ของ แคลเซียม ซึ่งประกอบเป็นปูนเม็ดแบบปอร์ตแลนด์ และปูนเม็ดนี้จะถูกบดและผสมด้วยยิปซัมและ สารอื่นๆ เพื่อผลิตออกมาเป็นซีเมนต์[9]

ปูนเม็ดอยู่ที่บริเวณปลายซึ่งร้อนของเตาเผา ที่อุณหภูมิประมาณ $1,000^{\circ}\text{C}$ จะเริ่มกลายเป็นปูนเม็ดซึ่งเย็นลงและเคลื่อนที่ผ่านตะกรับในเตาซึ่งบริเวณนี้จะมีการป้อนลมเย็น ปูนเม็ดจะถูกบดผสมกับยิปซัม



รูปที่ 2.1 ภาพวาดโรตารีคิลน์ใช้ในกระบวนการผลิตซีเมนต์



รูปที่ 2.2 ภาพของโรตารีคิลน์ใช้ในกระบวนการผลิตซีเมนต์

ซีเมนต์จะถูกส่งจากเครื่องบดซีเมนต์ (cement mill) ไปยังไซโลเก็บปูนในแนวดิ่ง (vertical storage silos) ในส่วนการบรรจุหรือส่วนการขนส่ง ซีเมนต์จะถูกนำออกจากไซโลเก็บปูน (cement storage silos) โดยเครื่องมือต่างๆ และส่งผ่านสายพานสู่สถานีในโรงงาน หรือส่งตรงสู่รถขนส่ง

วัตถุดิบที่ใช้ในกระบวนการผลิตซีเมนต์ประกอบด้วย

แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3)

ซิลิกา (SiO_2)

อลูมินา (Al_2O_3)

และ ไอรอนออกไซด์ (Fe_2O_3)

โดยทั่วไปแล้วหินปูนจะเป็นวัตถุดิบหลักที่มีแคลเซียมคาร์บอเนตอยู่ ในขณะที่ดินเหนียวจะมีส่วนประกอบของวัตถุดิบที่เหลือ

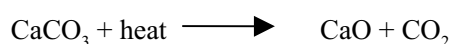
ในกระบวนการผลิตปูนซีเมนต์ หากแบ่งอุณหภูมิที่ใช้ จะแบ่งได้เป็น 3 ช่วงได้แก่

1) ช่วงอุณหภูมิ 15-805 องศาเซลเซียส

เป็นช่วงการทำให้แห้งและให้ความร้อนแก่วัตถุดิบ (drying and preheating zone) ซึ่งในช่วงนี้อุณหภูมิของน้ำอิสระ และน้ำที่อยู่ในวัตถุดิบจะถูกทำให้ระเหย โดยทำให้อุณหภูมิสูงขึ้นจากอุณหภูมิห้อง

2) ช่วงอุณหภูมิ 805-1200 องศาเซลเซียส

เป็นช่วงที่ วัตถุดิบจะถูกให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงขึ้นทำให้แคลเซียมคาร์บอเนตที่มีอยู่จะเปลี่ยนรูปไปเป็นแคลเซียมออกไซด์ (CaO) หรือที่เรียกว่าปูนขาว (lime) และเกิดคาร์บอนไดออกไซด์ขึ้น เรียกว่าแคลซินิง (calcining) ดังสมการ



ในขณะเดียวกันแมกนีเซียมคาร์บอเนต (MgCO_3) ที่มีอยู่บ้างในวัตถุดิบ จะเปลี่ยนรูปไปเป็นแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) และคาร์บอนไดออกไซด์เช่นเดียวกัน กระบวนการที่เกิดขึ้นนี้เรียกว่าแคลซิเนชัน (calcinations)

3) ช่วงอุณหภูมิ 1200-1500 องศาเซลเซียส

เป็นช่วงการให้ความร้อน (burning zone) โดยวัตถุดิบจะถูกให้ความร้อน โดยทำให้เกิดปูนเม็ดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 1450 องศาเซลเซียส



รูปที่ 2.3 ลักษณะภายนอกและภายในของเตาเผาซีเมนต์ (Rotary kiln)

โครงสร้างของปูนเม็ด

ส่วนประกอบหลักของปูนเม็ด ประกอบด้วย

ไตรแคลเซียม ซิลิเกต (tricalcium silicate หรือ alite)	Ca_3SiO_5 (C_3S)
ไดแคลเซียม ซิลิเกต (dicalcium silicate หรือ belite)	Ca_2SiO_4 (C_2S)
ไตรแคลเซียม อลูมินेट (tricalcium aluminate หรือ aluminite)	$\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (C_3A)
เตตระแคลเซียม อลูมิโนเฟอร์ไรท์ (tetracalcium aluminoferrite)	$\text{Ca}_4\text{Al}_2\text{Fe}_2\text{O}_{10}$ (C_4AF)

ไตรแคลเซียมซิลิเกต

ไตรแคลเซียมซิลิเกต(C_3S) มีอยู่มากที่สุดในปูนซีเมนต์ประมาณร้อยละ 45 ถึง 55 มีรูปร่างเป็นเหลี่ยม สีเทาแก่ ที่อุณหภูมิ 1,250 องศาเซลเซียส ไตรแคลเซียมซิลิเกตสามารถสลายตัวได้ ซึ่งการสลายตัวนี้ค่อนข้างช้าและเมื่ออุณหภูมิลดลงต่ำกว่า 700 องศาเซลเซียส ไตรแคลเซียมซิลิเกตจะมีเสถียรภาพและจะไม่เปลี่ยนแปลงสภาพเมื่อผสมไตรแคลเซียมซิลิเกตกับน้ำจะเกิดการก่อตัวและแข็งตัวและให้กำลังค่อนข้างดีโดยเฉพาะในช่วง 7 วันแรก

ไดแคลเซียมซิลิเกต

ไดแคลเซียมซิลิเกต(C_2S) มีอยู่ในปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ประมาณร้อยละ 15-35 ไดแคลเซียมซิลิเกต มีลักษณะเป็นเม็ดกลมและแสดงลักษณะทวินิ่ง เมื่อผสมกับน้ำสามารถทำปฏิกิริยาเกิดความร้อนขึ้นได้ ความร้อนเนื่องจากปฏิกิริยาไฮเดรชันของไดแคลเซียมซิลิเกตค่อนข้างต่ำ การพัฒนากำลังของไดแคลเซียมซิลิเกตค่อนข้างช้าและช้ากว่า ไตรแคลเซียมซิลิเกตมาก คือเริ่มให้กำลังหลังจาก 4 สัปดาห์ขึ้นไป

ไตรแคลเซียมอลูมินเนต

ไตรแคลเซียมอลูมินเนต(C_3A) มีอยู่ในปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ประมาณร้อยละ 7-15 ลักษณะรูปร่างเป็นเหลี่ยม มีสีเทาอ่อน ปฏิกริยากับน้ำรุนแรงมากและทำให้เพสต์ก่อตัวทันที การพัฒนากำลังของไตรแคลเซียมอลูมินเนตจะเร็วมากคือ สามารถพัฒนาได้ภายในวันเดียวดังประลัยที่ได้ค่อนข้างต่ำมากเมื่อเปรียบเทียบกับ ไตรแคลเซียมซิลิเกตหรือไดแคลเซียมซิลิเกต

เตตระแคลเซียมอลูมินโอฟอไรต์

เตตระแคลเซียมอลูมินโอฟอไรต์(C_4AF) มีอยู่ในปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ประมาณร้อยละ 5-10 และอยู่ในสภาพสารละลายแข็ง เมื่อผสมกับน้ำจะทำปฏิกิริยาและทำให้เพสต์ก่อตัวอย่างรวดเร็ว พัฒนากำลังได้เร็วมากเช่นเดียวกับไตรแคลเซียมซิลิเกต แต่กำลังประลัยที่ได้ค่อนข้างต่ำและต่ำกว่าไตรแคลเซียมอลูมินเนต เล็กน้อย

ส่วนประกอบของปูนเม็ดที่ต้องการจะอยู่ในรูปของไตรแคลเซียมซิลิเกตเป็นหลัก โดยควรมีประมาณร้อยละ 60-70 ในขณะที่ไดแคลเซียมซิลิเกต ควรอยู่ในช่วงร้อยละ 20-30 เป็นหลัก โดยมีไตรแคลเซียมอลูมินเนต และเตตระแคลเซียมอลูมินโอฟอไรต์ อย่างละร้อยละ 1-2

อุณหภูมิที่ให้กับวัตถุดิบในแต่ละช่วงจะมีส่วนประกอบของปูนเม็ดที่แตกต่างกัน (Ract et al., 2003) กล่าวคือ

แคลเซียมคาร์บอเนต ($CaCO_3$) จะกลายเป็นแคลเซียมออกไซด์ที่อุณหภูมิประมาณ 901 องศาเซลเซียส ด้วยปฏิกิริยาคูความร้อน

ไดแคลเซียมซิลิเกตหรือ C_2S จะเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาคูความร้อน โดยเปลี่ยนรูปมาจากแคลเซียมออกไซด์ที่อุณหภูมิ 1280 องศาเซลเซียส

ไตรแคลเซียมซิลิเกต หรือ C_3S จะเกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างแคลเซียมออกไซด์และ C_2S โดยเป็นปฏิกิริยาคูความร้อนที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 1352 องศาเซลเซียส โดยจะได้ ไตรแคลเซียมซิลิเกต ในรูปของของเหลว ซึ่งหลังจากการทำปฏิกิริยาแล้วต้องทิ้งไว้ให้เย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว ซึ่งจะทำให้ไตรแคลเซียมซิลิเกต แข็งตัวกลายเป็นของแข็ง

แคลเซียมออกไซด์จึงเป็นวัตถุดิบตั้งต้นของส่วนประกอบของปูนเม็ด ซึ่งทำปฏิกิริยาโดยต่อเนื่องจนเกิดเป็นส่วนประกอบต่างๆ

2.3.2 การใช้วัตถุดิบและเชื้อเพลิงทดแทนในกระบวนการผลิตซีเมนต์

การนำของเสียอันตรายไปเป็นสารทดแทนเชื้อเพลิงในการผลิตซีเมนต์นั้น จัดได้ว่าเป็นวิธีการกำจัดของเสียอันตรายวิธีหนึ่งที่นิยมกันอย่างแพร่หลายในหลายประเทศ โดยทั่วไปแล้ว ของเสียที่สามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงนี้มีทั้งของเสียที่จัดเป็นขยะจากอุตสาหกรรมและของเสียอันตราย อันประกอบด้วย น้ำมันที่ใช้แล้ว ตัวทำละลาย ไม้และของเสียจำพวกเศษไม้จากอุตสาหกรรมไม้ ยางรถยนต์ ของเสียอุตสาหกรรมยาง อุตสาหกรรมพลาสติก ตะกอนจากระบบบำบัดน้ำ

เสีย โดยทำการป้อนเข้าของเสียเหล่านี้สู่กระบวนการเผาภายในเตาเผา ของเสียเหล่านี้มักมีโลหะหนักเจือปนมาด้วยในปริมาณที่แตกต่างกัน เช่น ในน้ำมันที่ผ่านการใช้งานแล้วจะมีวานาเดียม (V) ในน้ำมันและตัวทำละลายที่ใช้แล้วจะมีตะกั่ว (Pb) และสังกะสี (Zn) ในพลาสติกจะมีโลหะหนักได้แก่ โคบอลต์ (Co) แคดเมียม (Cd) ตะกั่ว (Pb) และสังกะสี (Zn) ส่วนยางรถยนต์จะมีสังกะสีอยู่มาก และตะกอนจากระบบบำบัดน้ำเสียมักมีโลหะหนักหลายชนิดเจือปนอยู่ เป็นต้น (Willitsch and Sturm, 2003; Serclerat et al., 2000)

ในการนำของเสียอันตรายที่มีโลหะหนักนี้มาใช้เป็นสารทดแทนเป็นเชื้อเพลิงนี้ นอกจากจะคำนึงถึงปริมาณความร้อนที่จะได้รับจากของเสีย และคุณภาพของผลิตภัณฑ์ที่ได้แล้ว ยังต้องคำนึงถึงผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมทั้งในแง่ของการปล่อยก๊าซเสียสู่บรรยากาศภายนอกเตาเผา และการปนเปื้อนของโลหะหนักในผลิตภัณฑ์อีกด้วย งานวิจัยหลายงานได้มุ่งเน้นในการหาปริมาณก๊าซของเสียที่ปล่อยออกมา เมื่อมีการใช้ของเสียอันตรายที่มีโลหะหนักทดแทนการใช้เชื้อเพลิง (Rauen and Rodlmayer, 2003) ในขณะที่งานวิจัยจำนวนน้อยที่มีการทดสอบการชะล้างโลหะหนักออกจากผลิตภัณฑ์ซีเมนต์

2.3.2.1 วัตถุดิบทดแทน (Alternative raw material)

กากของเสียอุตสาหกรรมซึ่งไม่มีค่าความร้อนและมีองค์ประกอบหลักเหมือนกับวัตถุดิบทั่วไปในการผลิตปูนซีเมนต์ ซึ่งได้แก่ แคลเซียมออกไซด์ ซิลิกา อลูมินา ไอร์รอนออกไซด์ โดยข้อดีในการนำของเสียเข้ามาทดแทนวัตถุดิบได้แก่ การลดการใช้ทรัพยากรธรรมชาติในการผลิตปูนซีเมนต์ เช่น หินปูน หินดินดาน ดินอลูมินา ดินลูกรัง และลดพลังงานที่ใช้ในการระเบิดเหมืองหิน ซึ่งเป็นกระบวนการที่จะได้วัตถุดิบดังกล่าว นอกจากนี้กากของเสียอุตสาหกรรมบางชนิดยังมีสภาพเป็นแคลเซียมออกไซด์ไม่ใช่แคลเซียมคาร์บอเนต ทำให้ไม่มีความจำเป็นจะต้องใช้พลังงานในการแตกตัวของแคลเซียมคาร์บอเนตมาเป็น แคลเซียมออกไซด์อีก ซึ่งถือว่าประหยัดพลังงานเพิ่มขึ้นอีกทางหนึ่ง นอกจากนี้ปริมาณก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ที่เกิดขึ้นจากกระบวนการดังกล่าวยังไม่เกิดขึ้นอีกด้วย ถือเป็นการได้ประโยชน์จากการใช้วัตถุดิบทดแทนในเชิงเชื้อเพลิงทดแทนด้วยเช่นกัน

2.3.2.2 เชื้อเพลิงทดแทน (Alternative fuels)

กระบวนการผลิตปูนเม็ด โดยการเผาในเตาเผาโรตารีคลิน (rotary kiln) มีสถานะที่เหมาะสมสำหรับการนำของเสียมาใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทน ซึ่งสถานะที่เหมาะสมนี้ประกอบด้วย อุณหภูมิที่สูง สภาพบรรยากาศที่มีสถานะเหมาะสมแก่การออกซิไดซ์ (Oxidizing atmosphere) การเผาของเสียทั้งที่เป็นโลหะ (metallic) และอโลหะ (non-metallic) จะได้รับการดูดซับอย่างสมบูรณ์ การมีพื้นที่สำหรับการแลกเปลี่ยนความร้อน (heat-exchange) ซึ่งมากพอ การผสมของแก๊สและผลิตภัณฑ์ที่ดี และเวลาที่เพียงพอมากกว่า 2 วินาทีสำหรับการกำจัดของเสียอันตราย [10]

เพื่อให้การดำเนินการและการเผาไหม้เป็นไปอย่างดีซึ่งเป็นปัจจัยที่สำคัญซึ่งจะต้องพิจารณา ความต้องการให้กระบวนการผลิตที่ทำให้เกิดปูนเม็ด โดยการผสมสิ่งต่างๆเข้าด้วยกันอย่างเป็นเนื้อเดียว และการเผาไหม้เชื้อเพลิงเป็นไปอย่างสมบูรณ์ โดยกระบวนการออกซิเดชัน (oxidation) ของ ส่วนประกอบเชื้อเพลิงจะเป็นไปอย่างรวดเร็ว โดยเฉพาะอย่างยิ่งในกรณีของการใช้เชื้อเพลิงเหลวเมื่อมีการป้อนเข้าจะสามารถใช้ได้ดีกว่าเมื่อพิจารณาเปรียบเทียบกับเชื้อเพลิงแข็ง ซึ่งได้ทำการผสมเป็นเนื้อเดียวกันและใช้ในเวลาเดียวกัน[9]

การนำของเสียมาใช้เป็นวัตถุดิบหรือเชื้อเพลิงทดแทนมีข้อดีอื่นๆ ดังนี้

- 1) การบำบัดของเสียไม่ต้องการแหล่งความร้อนเพิ่มเติม
- 2) ไม่มีการเพิ่มสารมลภาวะแก่บรรยากาศเนื่องจากคุณสมบัติการทำให้เป็นกลาง (neutralize) ของปูนเม็ด และกระบวนการดักฝุ่นของการเผาปูนซีเมนต์
- 3) ค่าใช้จ่ายของการเผาของเสียในเตาปูนซีเมนต์สามารถทำให้ถูกกว่าการสร้างโรงงานเตาเผาใหม่
- 4) กระบวนการเผาปูนเม็ดสามารถเผาของเสียอันตรายและทำให้ผ่านมาตรฐานของกลุ่มประเทศยุโรป (EU)
- 5) แก๊สที่เกิดจากการเผาไม่ก่อให้เกิดของเสียเพิ่มขึ้น (secondary waste)

ของเสียซึ่งนำมาใช้เป็นวัตถุดิบหรือเชื้อเพลิงทดแทนมีด้วยกันหลายชนิด ลักษณะและตัวอย่างของเสียซึ่งนำมาใช้เป็นวัตถุดิบหรือเชื้อเพลิงทดแทนดังตารางที่ 2.5

ตารางที่ 2.5 ตัวอย่างของเสียที่นำมาใช้เป็นวัตถุดิบหรือเชื้อเพลิงทดแทน

วัตถุดิบทดแทน	เชื้อเพลิงทดแทน
วัตถุที่มีปริมาณซิลิกาสูง	น้ำมันใช้แล้ว, ตัวทำละลาย, น้ำมันทินเนอร์
กากตะกอนน้ำเสีย	กากสี
สารดูดซับ	วัตถุที่ปนเปื้อนน้ำมัน
เถ้า	ขี้ผึ้ง, ยางเหนียว
เศษโลหะ	เรซิน
ผงเหล็ก	เศษยางธรรมชาติ, พลาสติก, ยางรถยนต์
อื่นๆ	เศษไม้, ขี้เลื่อย, อื่นๆ

เตาเผาปูนซีเมนต์ซึ่งรับกำจัดของเสียในเชิงพาณิชย์รับของเสียจากผู้กำเนิดของเสียในการใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนในการผลิตปูนซีเมนต์ประเภทพอร์ตแลนด์ ของเสียเหลวปกติจะป้อนเข้าบริเวณส่วนปลายของเตาซึ่งมีอุณหภูมิสูง ของเสียของแข็งอาจจะป้อนเข้าบริเวณแคลซินิ่ง (calcining zone) ด้วยเครื่องมือต่างๆ สำหรับเตาเผาที่มีความยาว ของเสียของแข็งสามารถนำเข้าทางบริเวณส่วนกลางของเตาเผา (mid-kiln) และเข้าบริเวณชุดให้ความร้อนเบื้องต้น (pre-heater/pre-calciner kiln) ซึ่งจะทำให้การป้อนบริเวณชั้นที่มีอุณหภูมิสูง [9]

ในกรณีที่ป้อนของเสียอันตราย จะต้องทำให้มั่นใจว่าได้ทำการสลายสารพิษจำพวก สารอินทรีย์ที่มีธาตุหมู่แฮโลเจนเป็นองค์ประกอบ (halogenated organic) โดยของเสียอันตรายจะป้อนเข้าบริเวณจุดเผาหลัก (main burner) และถูกทำลายบริเวณที่เผาขั้นต้น (primary burning zone) ที่อุณหภูมิสูงกว่า $2,000^{\circ}\text{C}$ ของเสียซึ่งป้อนเข้าบริเวณจุดเผาขั้นที่สอง (secondary burner, Pre-heater หรือ pre-calciner) จะถูกเผาด้วยอุณหภูมิต่ำอย่างช้าๆ แต่จะถูกเผาไหม้อย่างเร็วบริเวณที่ให้ความร้อน (burning zone) ที่อุณหภูมิภายในเตาเผาประมาณ $1,000\text{--}2,000^{\circ}\text{C}$

ส่วนของเสียซึ่งมีสารประกอบประเภทที่ระเหยได้ง่าย (Volatile) ที่ป้อนเข้าบริเวณส่วนบนของปลายเตาหรือใช้ในรูปแบบเชื้อเพลิงก่อนที่สามารถระเหยได้ สารประกอบเหล่านี้จะไม่ผ่านบริเวณที่เผาขั้นแรก และอาจจะไม่ได้ถูกทำลายหรือประกอบเป็นปูนเม็ด ดังนั้นการใช้ของเสียซึ่งมีส่วนประกอบของโลหะที่ระเหยได้ง่าย (Volatile metals) เช่น สารปรอท(Hg), แคลเลียม(Tl) หรือ สารประกอบประเภทสารอินทรีย์ที่ระเหยง่ายอาจจะเป็นผลในการเพิ่มปริมาณสารมลพิษของ สารปรอท(Hg), แคลเลียม(Tl) หรือ สารประกอบประเภทสารอินทรีย์ที่ระเหยง่ายซึ่งไม่เหมาะสมในการนำไปใช้ [9]

2.4 การทดสอบการชะล้างโลหะหนักจากซีเมนต์

ในส่วนของการชะล้างในประเด็นของผลที่มีต่อสิ่งแวดล้อมนั้น ได้มีวิธีทดสอบมาตรฐานที่ได้ถูกจัดตั้งขึ้น เพื่อใช้ในการหาปริมาณโลหะหนักที่ถูกชะล้างออกมาได้จากของแข็งในกระบวนการหล่อแข็งด้วยซีเมนต์ (Solidification) เช่น การทดสอบ TCLP หรือ Toxicity Characteristic Leaching Procedure ตามมาตรฐานขององค์การพิทักษ์สิ่งแวดล้อม (US. EPA) ซึ่งตั้งขึ้นเพื่อทดสอบว่าการหล่อแข็งนั้นได้มาตรฐานที่กำหนดไว้ในการกำจัดของเสียอันตรายหรือไม่ รวมทั้งใช้ในการทดสอบว่าของเสียนั้นๆจัดเป็นของเสียอันตรายหรือไม่ เป็นต้น (U.S. EPA, 1976) ในขณะเดียวกันมีงานวิจัยบางงานได้นำเอามาตรฐานการทดสอบจากหลายแหล่งมาใช้ในการทดสอบการชะล้างของโลหะหนัก เช่น วิธี Availability Leaching Test ตามมาตรฐาน NEN7341 ของเนเธอร์แลนด์เพื่อทดสอบหาปริมาณมากที่สุดของโลหะหนักที่สามารถถูกชะล้างออกมาได้ หรือวิธี pH Static Leach Test เพื่อทดสอบหาปริมาณของโลหะหนักที่สามารถถูกชะล้างออกมาได้เมื่อผลิตภัณฑ์อยู่ใน

สภาวะที่สัมผัสกับน้ำที่มีค่า pH ต่างๆ [4] เป็นต้น นอกจากนี้ยังมีการทดสอบโดยใช้วิธีอื่นๆ อีกแล้วแต่จุดมุ่งหมายในการทดสอบเพื่อนำไปใช้งานที่แตกต่างกัน

ในส่วนของการศึกษานี้ เพื่อบรรลุวัตถุประสงค์ในการหาปริมาณของโลหะหนักที่สามารถถูกชะล้างออกมาได้ ทางคณะผู้วิจัยได้เลือกใช้วิธีการในการทดสอบการชะล้างมาตรฐานทั้งสามวิธีดังที่กล่าวมาแล้ว เพื่อนำข้อมูลที่ได้จากการวิจัยสามารถนำไปใช้พิจารณาถึงความเหมาะสมในการนำผลิตภัณฑ์ซีเมนต์ไปใช้งาน โดยมุ่งเน้นศึกษาในประเด็นของการปนเปื้อนโลหะหนักที่มีต่อสิ่งแวดล้อมเป็นหลัก ซึ่งการวิจัยนี้นอกจากจะเป็นการนำผลที่ได้ไปใช้งานได้โดยตรงแล้ว ยังจัดได้ว่าเป็นงานวิจัยในแง่ของการศึกษาการชะล้างของโลหะหนักจากซีเมนต์ซึ่งได้มาจากการนำของเสียอันตรายมาเป็นเชื้อเพลิงซึ่งมีลักษณะของงานวิจัยนี้ในจำนวนน้อยมาก อันเนื่องมาจากการชะล้างนั้นมักจะใช้ในการทดสอบซีเมนต์ที่ได้จากวิธีการผลิตมาตรฐานเป็นหลักหรือ เป็นการชะล้างของโลหะหนักจากการหล่อซีเมนต์เพื่อประโยชน์ในการหล่อแข็งซึ่งเป็นวิธีการหนึ่งในการกำจัดของเสียอันตรายเป็นหลัก งานวิจัยนี้จึงมีแนวโน้มที่จะสามารถพัฒนาให้เป็นบรรทัดฐานในการทดสอบชะล้างโลหะหนักที่อาจปนเปื้อนมากับผลิตภัณฑ์ซีเมนต์ได้เป็นอย่างดี

บทที่ 3

วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 วัตถุดิบในกระบวนการผลิตซีเมนต์

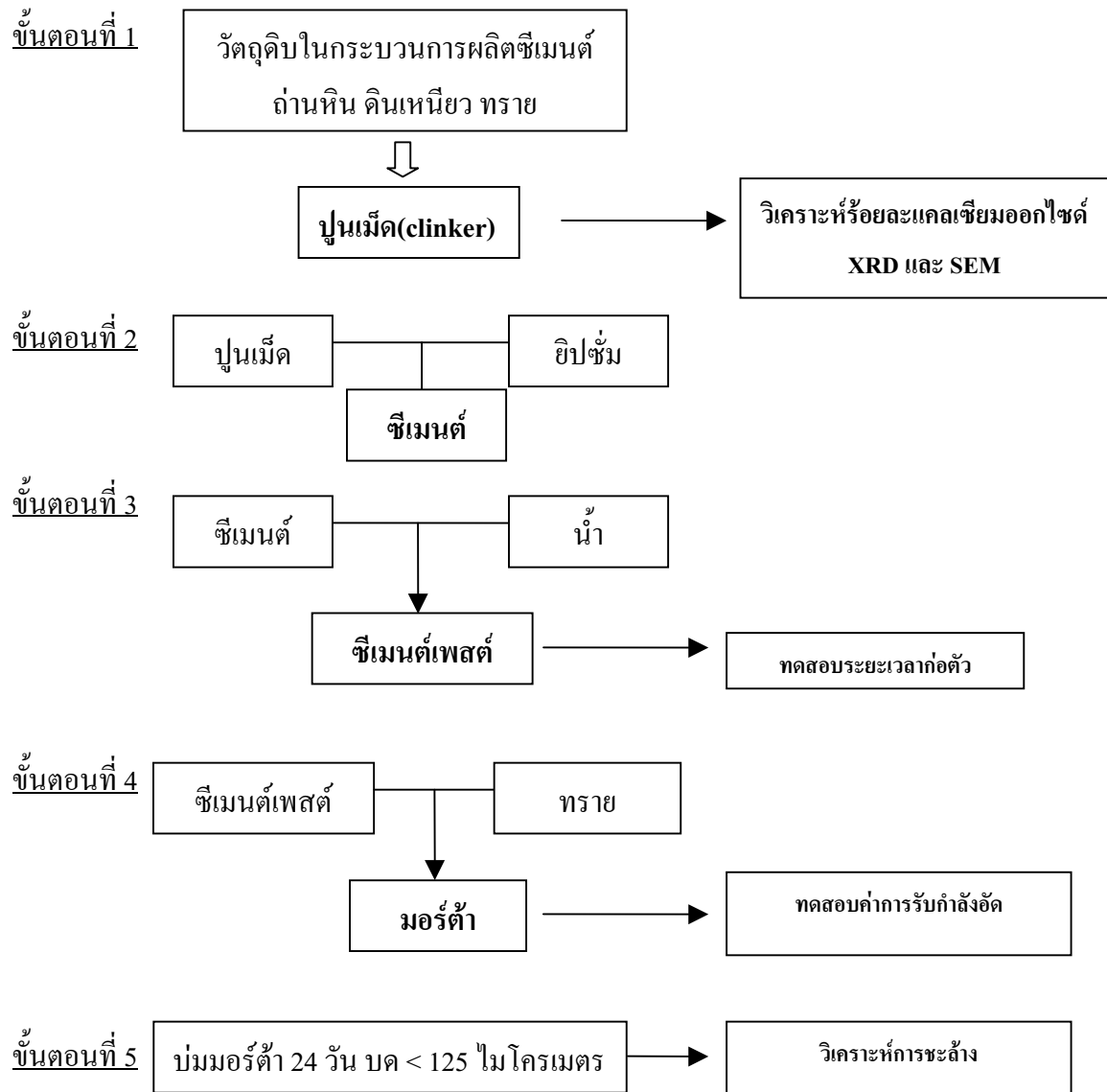
วัตถุดิบที่ใช้ในงานวิจัยได้มาจากบริษัท ปูนซีเมนต์นครหลวง จำกัด (มหาชน) โดยส่วนประกอบของวัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตปูนเม็ดแสดงในตารางที่ 3.1 ส่วนวานาเดียมที่ใช้ในการทดลองอยู่ในรูป V_2O_5 มีความเข้มข้นเริ่มต้นเป็นร้อยละ 0.01 0.05 0.10 0.50 และ 1.00 โดยน้ำหนัก โดยทำการทดลองที่ละค่าความเข้มข้น และศึกษาลักษณะสมบัติของปูนเม็ดที่ได้จากการวานาเดียมเริ่มต้นที่ค่าต่างๆ กัน

ตารางที่ 3.1 ส่วนประกอบของวัตถุดิบในการผลิตปูนเม็ดซึ่งในการทดลองนี้

สารประกอบ	ปริมาณ (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก)
SiO_2	14.25
Al_2O_3	3.33
Fe_2O_3	2.21
CaO	43.08
MgO	1.22
K_2O	0.46
Na_2O	0.00
SO_3	0.26
LOI	35.37
รวม	100

หมายเหตุ : LOI = การสูญเสียมวลสารจากการเผา

งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาผลของวานาเดียมที่มีต่อลักษณะสมบัติของซีเมนต์และการทดสอบการชะล้างของวานาเดียมออกจากซีเมนต์ โดยมีรายละเอียดในการทดลองดังนี้



รูปที่ 3.1 รายละเอียดการผลิตซีเมนต์และการทดสอบ

3.2 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ผลการทดลอง

3.2.1 X-ray Diffractometer (XRD)

เครื่องมือวิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างขององค์ประกอบปูนเม็ด เพื่อพิจารณาปริมาณขององค์ประกอบของปูนเม็ด

3.2.2 Scanning Electron Microscope (SEM)

เครื่องมือวิเคราะห์ลักษณะทางโครงสร้างของปูนเม็ดที่ได้ เช่น ลักษณะพื้นผิวของปูนเม็ดที่ได้ ไปจนถึงลักษณะพื้นผิวของเฟสต่างๆ ที่ปรากฏอยู่ในปูนเม็ด

3.2.3 Energy-Dispersive X-ray Spectrometer (EDS)

วิเคราะห์เทียบเคียงร้อยละของโลหะหนักที่ปรากฏอยู่ในปูนเม็ดหลังจากการเผาด้วยอุปกรณ์ Energy-Dispersive X-ray Spectrometer(EDS) ซึ่งเป็นอุปกรณ์เสริมสำหรับการวิเคราะห์ในเชิงปริมาณของเครื่อง SEM

3.2.4 Inductively Coupled Plasma Spectrometer (ICP)

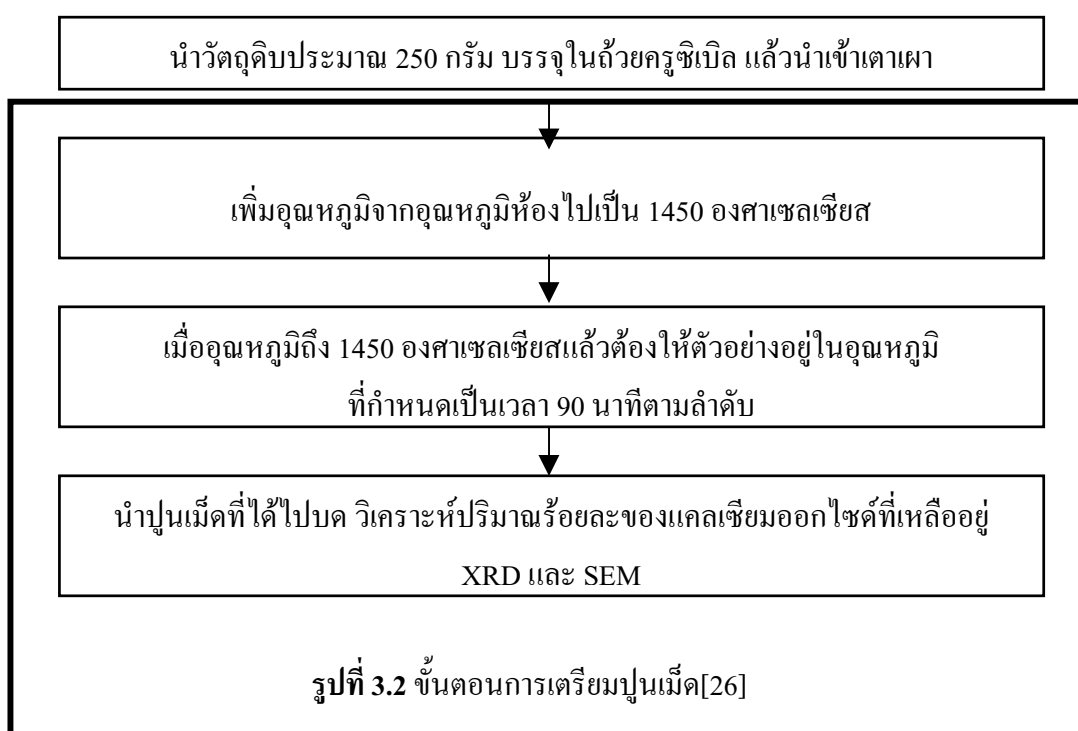
เป็นเครื่องมือที่ใช้สำหรับวิเคราะห์ปริมาณความเข้มข้นของโลหะหนักที่ชะล้างออกมาจากซีเมนต์

3.3 การเตรียมซีเมนต์ที่มีของเสียอันตรายที่มีโลหะหนัก

จากการทบทวนงานวิจัยที่มีผู้ศึกษามาก่อนหน้านี้ [11,12] พบว่าสถานะที่นิยมใช้ในการเตรียมปูนเม็ด(clinker) ในระดับห้องปฏิบัติการโดยใช้เตาเผาอุณหภูมิสูง(electric furnace)ได้แก่ การเผาวัตถุดิบจากอุณหภูมิห้องไปจนถึงอุณหภูมิ 1450 องศาเซลเซียส โดยมีรอบการเผาไหม้อยู่ในช่วง 10-30 องศาเซลเซียสต่อนาที โดยวัตถุดิบจะถูกเผาที่อุณหภูมิ 1450 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 90 นาที แล้วจึงนำปูนเม็ดที่ได้มาทำให้เย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว ซึ่งผลที่ได้จากการเผาจะทำให้ได้ปูนเม็ดที่มีลักษณะสมบัติใกล้เคียงกับปูนเม็ดที่ได้จากกระบวนการผลิตปูนซีเมนต์มากที่สุด เพื่อให้แน่ใจได้ว่าปูนเม็ดที่ได้มีลักษณะสมบัติที่สามารถเทียบเคียงได้จริง จึงมีการทดสอบคุณภาพของปูนเม็ดด้วยวิธีการวัดปริมาณร้อยละของแคลเซียมออกไซด์ที่เหลืออยู่โดยปริมาณร้อยละของแคลเซียมออกไซด์ที่เหลืออยู่ที่วัดได้นี้จะเป็นสิ่งที่ชี้ถึงขั้นของการเผาไหม้ (degree of burning) ที่เกิดขึ้นจริงในเตาเผา โดยการเผาที่ดีที่อุณหภูมิที่เหมาะสมจะทำให้ ไตรแคลเซียมซิลิเกตอยู่ในช่วงร้อยละ 40-70 ไดแคลเซียมซิลิเกตอยู่ในช่วงร้อยละ 20-30 โดยมี ไตรแคลเซียมอะลูมิเนต และเตตระแคลเซียม อะลูมิโนเฟอร์ไรท์ อย่างละร้อยละ 1-2 โดยค่าปริมาณร้อยละของแคลเซียมออกไซด์ที่เหลืออยู่โดยที่วัดได้ในสภาวะดังกล่าวจะอยู่ในช่วงร้อยละ 1.0 – 2.5 โดยน้ำหนัก

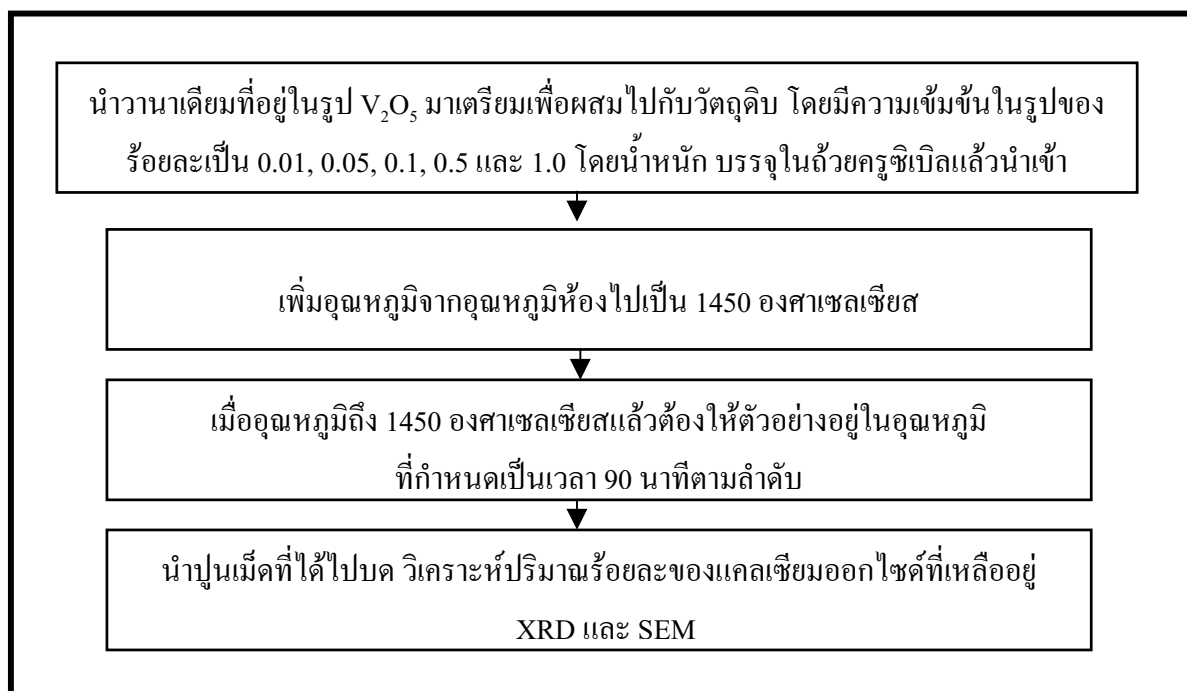
3.3.1 การเตรียมปูนเม็ด[11]

นำวัตถุดิบมาบดให้ละเอียด จากนั้นนำมาบรรจุลงในถ้วยครุชเชิล แล้วนำเข้าเตาเผาเพิ่มอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องให้ไปเป็น 1450 องศาเซลเซียส โดยมีอัตราการเพิ่มเป็น 10 องศาเซลเซียส ภายในเวลา 1 นาทีเมื่ออุณหภูมิห้องถึง 1450 องศาเซลเซียสแล้ว จะต้องให้ตัวอย่างอยู่ในอุณหภูมิ 90 นาที หลังจากการเผาให้ได้ปูนเม็ดตามที่ต้องการแล้ว นำปูนเม็ดออกจากเตาเผาเพื่อให้เกิดการเย็นตัวอย่างรวดเร็ว ซึ่งจะทำให้ไครสเทิลเคมีซัลเฟต ซึ่งเกิดในรูปของเหลวนั้น กลายเป็นของแข็ง และอยู่ในรูปของปูนเม็ดตามต้องการนำปูนเม็ดที่ได้ไปบดและวิเคราะห์หาค่าปริมาณร้อยละของแคลเซียมออกไซด์ที่เหลืออยู่ วิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD และ SEM ขั้นตอนการเตรียมปูนเม็ดแสดงดังรูป 3.2



3.3.2 การเตรียมปูนเม็ดที่มีวานาเดียมผสมอยู่

ในส่วนของการผสมโลหะหนักที่มีความเข้มข้นต่างๆ กันเข้าไปในวัตถุดิบในการผลิตปูนเม็ด และเข้าสู่เตาเผาพร้อมกับวัตถุดิบนั้น โลหะหนักที่นำมาใช้ในงานวิจัยนี้ได้แก่ วานาเดียม ขั้นตอนการเตรียม ปูนเม็ดที่มีวานาเดียมแสดงดังรูป 3.3



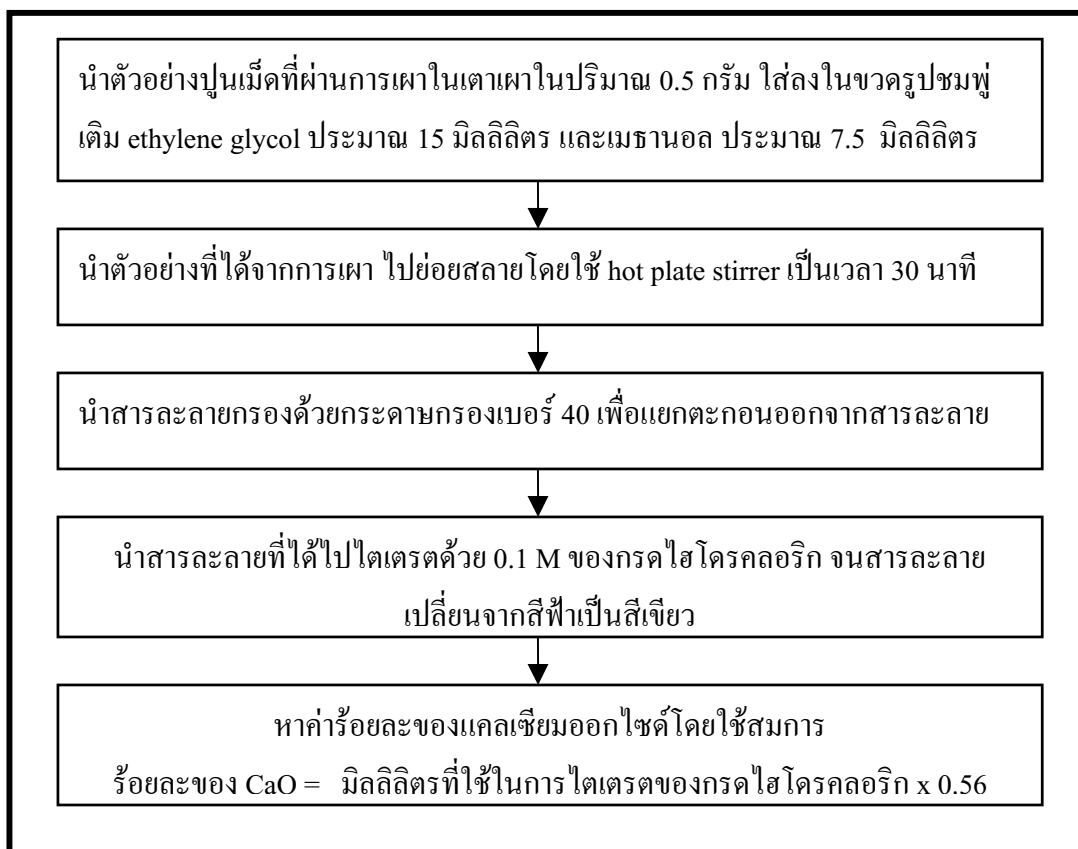
รูปที่ 3.3 ขั้นตอนการเตรียมปูนเม็ดที่มีวานาเดียม

3.3.3 การวิเคราะห์ปริมาณร้อยละของแคลเซียมออกไซด์ที่เหลืออยู่ (free lime)

การวิเคราะห์ปริมาณร้อยละของแคลเซียมออกไซด์ที่เหลืออยู่เป็นการหาสัดส่วนของ แคลเซียมออกไซด์ที่เหลืออยู่จากการทำปฏิกิริยาในการเกิดเป็นไตรแคลเซียมซิลิเกตและไดแคลเซียม ซิลิเกต โดยค่าที่ได้จะนำไปเปรียบเทียบกับค่า ร้อยละของแคลเซียมออกไซด์ในช่วงร้อยละ 1-1.5 ซึ่งเป็นค่าที่เหมาะสมในการผลิตปูนเม็ดของโรงงานผลิตปูนซีเมนต์ รายละเอียดในการทดสอบ มีดังนี้

นำตัวอย่างปูนเม็ดที่ผ่านการเผาในเตาเผาในปริมาณ 0.5 กรัม ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ แล้วเติม ethylene glycol ประมาณ 15 มิลลิลิตร และเมทานอล ประมาณ 7.5 มิลลิลิตรนำตัวอย่างที่ได้จากการ เผา ไป ย่อยสลายโดยใช้ hot plate stirrer เป็นเวลา 30 นาทีจากนั้นนำสารละลายที่ได้มากรองด้วย กระดาษกรอง เพื่อแยกตะกอนออกจากสารละลายนำสารละลายที่ได้ไปไทเทรตด้วย 0.1 M ของกรด ไฮโดรคลอริก จนสารละลายเปลี่ยนจากสีฟ้าเป็นสีเขียวนำมาหาค่าร้อยละของแคลเซียมออกไซด์ที่ เหลืออยู่โดยใช้สมการที่ 3.1 และขั้นตอนการหา ร้อยละของแคลเซียมออกไซด์ที่เหลืออยู่แสดงดังรูป 3.4

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



รูปที่ 3.4 ขั้นตอนการหาร้อยละของแคลเซียมออกไซด์ที่เหลืออยู่

3.3.4 การนำตัวอย่างของปูนเม็ดไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่อง XRD SEM และEDS

นอกจากการทดสอบด้วยการหาค่าร้อยละของแคลเซียมออกไซด์ที่เหลืออยู่เพื่อใช้เป็นอินดิเคเตอร์ของปูนเม็ดที่ได้ว่ามีลักษณะสมบัติที่สามารถเทียบเคียงกับปูนเม็ดที่ผลิตได้จริงจากกระบวนการผลิตปูนซีเมนต์ ทางผู้วิจัยยังได้นำปูนเม็ดที่ได้จากกระบวนการผลิตปูนซีเมนต์ของบริษัทปูนซีเมนต์นครหลวงจำกัด และปูนเม็ดที่ได้จากการทดลองในห้องปฏิบัติการทั้งในส่วนที่ไม่มีวานาเดียมและมีวานาเดียมไปวิเคราะห์โครงสร้างโดยใช้ เครื่อง XRD และ SEM เพื่อเปรียบเทียบถึงเฟสที่เกิดขึ้นของปูนเม็ด

1. การวิเคราะห์ X-ray Diffractometer (XRD)

การศึกษาโครงสร้างของสารและวัสดุโดยใช้การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เนื่องจากความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์มีขนาดในช่วงเดียวกับระยะห่างระหว่างระนาบของอะตอมของสารแทบทุกชนิด ในกรณีที่ใช้ศึกษาโครงสร้างผลึก รูปแบบการเรียงตัวที่ซ้ำๆ กันของผลึกทำหน้าที่

เหมือนกับเป็นเกรตติงให้กับรังสีเอกซ์ที่ผ่านเข้าไป ทำให้ได้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ซึ่งเป็นพื้นฐานในการศึกษาทางด้านฟิสิกส์

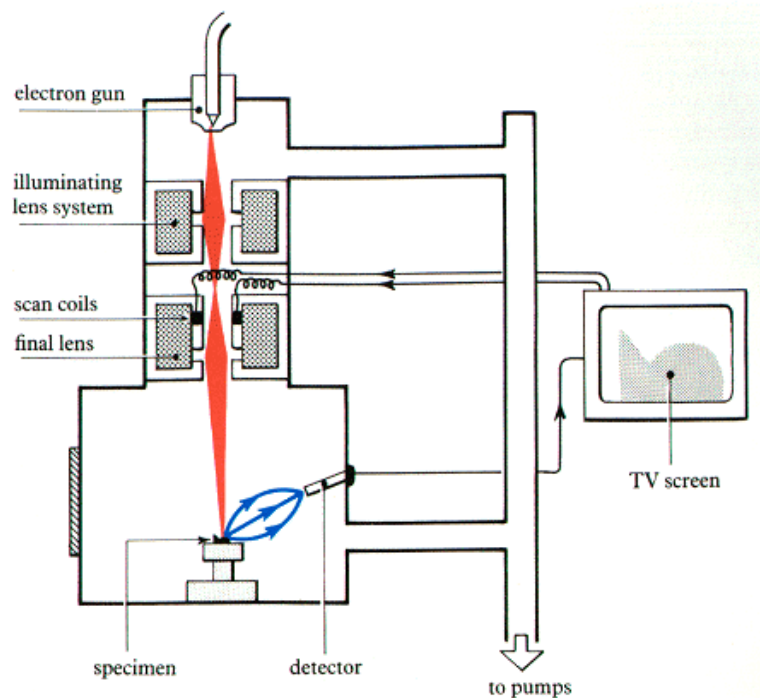
โดยในการศึกษานี้จะใช้เครื่อง XRD แสดงถึงเฟสต่างๆ ที่เกิดขึ้นในปูนเม็ดจากทั้งสองแหล่ง ได้แก่ ไตรแคลเซียมซิลิเกต ไดแคลเซียมซิลิเกต ไตรแคลเซียมออลูมิเนต เตตระแคลเซียมออลูมิโนเฟอร์ไรต์ และเฟสของวานาเดียมเมื่ออยู่ในปูนเม็ด ซึ่งเงื่อนไขที่ใช้ในการวิเคราะห์ XRD แสดงในตาราง 3.2

ตารางที่ 3.2 เงื่อนไขที่ใช้ในการวิเคราะห์ XRD

พารามิเตอร์	เงื่อนไขที่ใช้
มุม(2θ)	5-80 องศา
สเตปไซส์(step size)	0.02 องศา
สเตปไทม์(step time)	1 วินาที
ค่าความต่างศักย์	30 กิโลโวลต์
กระแสไฟฟ้า	30 มิลลิแอมแปร์
อุณหภูมิ	25 องศาเซลเซียส

2. การวิเคราะห์ Scanning Electron Microscope (SEM)

หลักการทำงานของ SEM คือ การใช้ปืนอิเล็กตรอนเป็นตัวให้กำเนิดลำอิเล็กตรอนเพื่อยิงลงไปบนแผ่นเวเฟอร์ อิเล็กตรอนจะถูกเร่งจากแหล่งกำเนิดเคลื่อนที่ลงมาตามคอลัมน์ด้วยความต่างศักย์ในช่วง 1-30 กิโลโวลต์ โดยการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจะควบคุมโดยเลนส์คอนเดนเซอร์ (illuminating lens) ซึ่งจะทำหน้าที่บีบลำอิเล็กตรอนให้มีขนาดของหน้าตัดเล็กลงและปริมาณของอิเล็กตรอนจะถูกควบคุมโดยแอฟเฟอร์เจอร์(final lens) ซึ่งเป็นช่องเปิดที่มีขนาดต่างกัน จากนั้นเลนส์วัตถุจะปรับโฟกัสลำอิเล็กตรอนให้ไปตกกระทบที่เป้าหมายโดยใช้คอยล์กวาดภาพ(scan coil) ทำหน้าที่กวาดลำอิเล็กตรอนบนผิวของแผ่นเวเฟอร์ แล้วนำสัญญาณที่ได้มาแปลงและแสดงผลทางจอภาพดังรูปที่ 3.5



รูปที่ 3.5 หลักการทำงานของ SEM

ในการศึกษาวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM เพื่อบอกถึงลักษณะทางโครงสร้างของปูนเม็ดที่ได้ เช่น ลักษณะพื้นผิวของปูนเม็ดที่ได้ ไปจนถึงลักษณะพื้นผิวของเฟสต่างๆ ที่ปรากฏอยู่ในปูนเม็ด

นอกจากนี้ทางผู้วิจัยยังได้นำปูนเม็ดไปวิเคราะห์เทียบเคียงร้อยละของโลหะหนักที่ปรากฏอยู่ในปูนเม็ดหลังจากการเผาด้วยอุปกรณ์ Energy-Dispersive X-ray Spectrometer(EDS) ซึ่งเป็นอุปกรณ์เสริมสำหรับการวิเคราะห์ในเชิงปริมาณของเครื่อง SEM

3.4 การทดสอบเวลาในการก่อตัว (setting time) ของซีเมนต์เพสต์

3.4.1 การทดสอบหาความชื้นเหลวปกติ ASTM C187[13]

1. ชั่งซีเมนต์จำนวน 400 กรัม และใส่ลงในภาดสำหรับผสม
2. เกลี่ยซีเมนต์ให้มีลักษณะเป็นรูปกรวยภูเขาไฟ แล้วเทน้ำที่ทราบปริมาณที่แน่นอนลงไป (ในการทดสอบครั้งแรกอาจใช้อัตราส่วนน้ำต่อซีเมนต์เท่ากับ 0.27) และในขณะที่เทน้ำนั้นให้ใช้เกรียงเกลี่ยซีเมนต์ด้านนอกเข้าไปด้านในด้วยเพื่อกันการระเหยของน้ำ ให้เทน้ำให้หมดภายในระยะเวลา 30 วินาที
3. ปลดยกทิ้งไว้ให้ซีเมนต์ดูดซึมน้ำอีกเป็นเวลา 30 วินาที จากนั้นบิบนวดซีเมนต์เพสต์อย่างแรง เพื่อให้ น้ำกับซีเมนต์ผสมเข้ากันอย่างทั่วถึงเป็นระยะเวลา 90 วินาที และปั้นซีเมนต์เพสต์ที่ได้

ให้เป็นก้อนกลมๆอย่างรวดเร็ว แล้วโยนจากมือหนึ่งไปอีกมือหนึ่งสลับกันไป จำนวน 10 ครั้ง โดยให้มือทั้งสองห่างกันประมาณ 15 เซนติเมตร

4. อัดซีเมนต์เพสต์เข้าไปทางด้านใหญ่ของแบบวงแหวนรูปกรวยของเครื่องมือไวแคตปาดซีเมนต์เพสต์ที่เกิดขึ้นอยู่ทางด้านใหญ่ของแบบออกโดยใช้มือเลื่อนเพียงครั้งเดียวเท่านั้น

5. วางแบบด้านใหญ่ลงบนแผ่นแก้ว แล้วปาดซีเมนต์เพสต์ที่เกิดขึ้นอยู่ทางด้านเล็กออกโดยใช้เกรียงตัดเฉียงๆ กับด้านบนของแบบ จากนั้นให้ตกแต่งผิวหน้าให้เรียบร้อย โดยใช้ปลายเกรียงแตะๆ เท่านั้น ห้ามมิให้มีการอัดซีเมนต์เพสต์ด้วยแรงใดๆทั้งสิ้น

6. วางซีเมนต์เพสต์ให้อยู่ได้เต็มขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 มิลลิเมตรของเครื่องมือไวแคตเลื่อนปลายเข็มให้แตะกับผิวของเพสต์ตรงกลางแบบ จากนั้นอ่านสเกลหน้าปัทม์ให้ปล่อยเข็มทันทีเมื่อผสมซีเมนต์เสร็จแล้ว 30 วินาที

7. อ่านสเกลหน้าปัทม์อีกครั้งหนึ่งหลังจากที่ปล่อยเข็มไปได้ 30 วินาที ซึ่งจะช่วยให้ทราบได้ว่าเข็มจมลงไปเท่าใด

8. ให้เขียนกราฟแสดงความสัมพันธ์ระหว่างร้อยละปริมาณน้ำที่ใช้ กับระยะที่เข็มจม (หน่วยเป็นมิลลิเมตร)

9. ให้ทำการทดลองซ้ำๆ หลายครั้ง (จากข้อ 1 ถึงข้อ 13) โดยใช้ซีเมนต์ใหม่ทุกครั้งโดยเพิ่มปริมาณน้ำอีกร้อยละ 2 ต่อครั้ง จนกระทั่งสามารถหาความสัมพันธ์ระหว่างปริมาณน้ำที่ใช้กับส่วนที่เข็มจมลงไป 10 มิลลิเมตร ได้จากกราฟ ปริมาณน้ำที่หาได้ก็คือ ความชื้นเหลือปกติของซีเมนต์นั้นๆ

3.4.2 การทดสอบหาระยะเวลาก่อตัว ASTM C191[14]

1. ปฏิบัติตามขั้นตอนที่ 1 – 8 ของการทดสอบหาค่าความชื้นเหลือปกติของซีเมนต์ โดยใช้ปริมาณน้ำที่ทำให้ซีเมนต์มีความชื้นเหลือปกติ

2. ให้ทำการทดสอบหาระยะที่เข็ม (Vicat needle) จมลงไปเมื่อปล่อยเข็มขนาด 1 มิลลิเมตรเมื่อเวลาผ่านไปหลังจากที่เตรียมตัวอย่างเสร็จเรียบร้อยแล้ว 30 นาที และให้ทำการทดสอบซ้ำทุกๆ 15 นาที หลังจากนั้น (ทุก 10 นาที สำหรับซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ประเภทสาม) จนกระทั่งได้ระยะเข็มจมน้อยกว่า 25 มิลลิเมตร

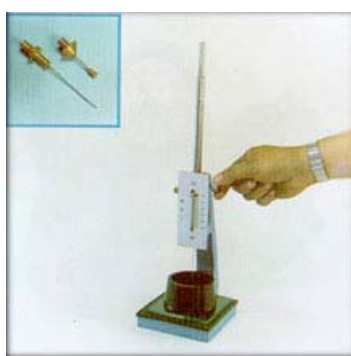
3. ในการทดสอบแต่ละครั้งให้เลื่อนปลายเข็มให้แตะกับผิวของเพสต์จากนั้นให้อ่านสเกลหน้าปัทม์ (หรืออาจตั้งสเกลให้อ่านที่ศูนย์กลางก็ได้) แล้วปล่อยเข็มให้เลื่อนลงทันทีเป็นระยะเวลา 30 วินาที จากนั้นจึงอ่านสเกลอีกครั้งหนึ่ง ซึ่งจะช่วยให้ทราบว่าเข็มจมลงไปเท่าใด (ในกรณีที่เพสต์เหลวมาก อาจใช้มือช่วยเพื่อป้องกันเข็มงอก็ได้)

4. ในการทดสอบแต่ละครั้งไม่ควรทดสอบใกล้กว่า 6.4 มิลลิเมตรจากจุดเดิมหรือ 9.5 มิลลิเมตร จากขอบด้านในของแบบรูปวงแหวน

5. หาความสัมพันธ์ระหว่างเวลาที่ผ่านไปในขณะที่เข็มจมลงไป 25 มิลลิเมตร ได้จากกราฟ ระยะเวลาที่หาได้คือระยะเวลาก่อตัวของซีเมนต์นั้นๆ

หมายเหตุ

- ระยะเวลาก่อตัวที่หาได้จากการทดลองครั้งนี้เป็นระยะเวลาก่อตัวเบื้องต้น(Initial Setting Time) เท่านั้นส่วนระยะเวลาก่อตัวขั้นสุดท้าย(Final Setting Time) นั้น หมายถึงระยะเวลาที่ผ่านไปเมื่อปล่อยเข็มไม่จมลงเลย
- ในการทดลองแต่ละครั้งควรทำความสะอาดเข็ม และคัดเข็มให้ตรงอยู่เสมอ



รูปที่ 3.6 เครื่องมือทดสอบการก่อตัวของซีเมนต์

3.5 การทดสอบหาค่ากำลังอัดของมอร์ต้า (ASTM C109-95) [15]

3.5.1 การเตรียมวัสดุทดสอบ

1. การเตรียมแบบหล่อ

1. ทาแบบหล่อด้วยน้ำมัน ให้ทั่วด้านในแบบหล่อต่างๆ
2. ประกอบแบบหล่อ เมื่อประกอบเสร็จแล้ว เช็ดน้ำมันส่วนเกินที่ไหลเยิ้มบริเวณผิวด้านในตามขอบและก้นแบบหล่อทุกอัน
3. วางแบบหล่อบนแผ่นวัสดุที่ได้ระนาบ และไม่ดูดซึมน้ำ ซึ่งทาน้ำมันไว้แล้ว
4. ใช้ซีเมนต์หรือน้ำมันพาราฟิน 3 ส่วน ต่อ น้ำมันสน 5 ส่วน โดยน้ำหนัก ทาอุดแนวรอยต่อด้านนอกของแบบหล่อและแผ่นรอง

2. การเตรียมซีเมนต์มอร์ต้าและทดสอบการรับกำลังอัด

1. ส่วนผสมของซีเมนต์มอร์ต้า ประกอบด้วยปูนซีเมนต์ 1 ส่วนต่อทรายมาตรฐาน 2.75 ส่วน โดยน้ำหนัก และใช้อัตราส่วนน้ำต่อซีเมนต์ เท่ากับ 0.485
2. การผสมมอร์ต้า ให้ผสมด้วยเครื่องผสม (Mixer) โดยมีขั้นตอนดังนี้

- 2.1 ทำความสะอาดใบพาย หม้อผสม แล้วทำให้แห้งใสน้ำที่คำนวณได้เทลงในหม้อผสม
- 2.2 ใส่ปูนซีเมนต์ที่ชั่งไว้แล้วลงในน้ำ แล้วเปิดเครื่องผสมด้วยความเร็วต่ำ(140 รอบ/นาทิจ) เป็นเวลา 30 วินาที
- 2.3 ในขณะที่เปิดเครื่องผสมความเร็วต่ำ ค่อยๆเติมทรายที่เตรียมไว้ลงในหม้อผสมอย่างช้าๆจนหมดภายในเวลา 30 วินาที
- 2.4 ปิดเครื่องผสม แล้วปรับความเร็วในระดับความเร็วปานกลาง (285 รอบ/นาทิจ) เป็นเวลา 30 วินาที
- 2.5 ปิดเครื่องผสมเป็นเวลา 1 นาที 30 วินาที ระหว่างนี้ให้ปาดซีเมนต์ที่ติดอยู่ข้างๆ หม้อผสม และใบพาย ให้มารวมกันอยู่ตรงกลางให้เสร็จภายในเวลา 15 วินาที แล้วนำฝ่าภาชนะมาปิดหม้อผสมไว้จนครบเวลาที่กำหนด
- 2.6 เปิดเครื่องผสมในระดับความเร็วปานกลาง อีกเป็นเวลา 1 นาที เสร็จแล้วปิดเครื่อง
3. ให้เริ่มหล่อก่อนทดสอบภายในเวลาไม่เกิน 4 นาที นับตั้งแต่ผสมเสร็จ เอาซีเมนต์ใส่ลงในแบบหล่อโดยแบ่งเป็น 2 ชั้น
 4. กระทุ้งด้วยแท่งกระทุ้งชั้นละ 32 ครั้ง ในเวลา 10 วินาที โดยการกระทุ้งจะแบ่งชั้นตัวอย่างเป็น 8 ส่วน กระทุ้งวนในแต่ละส่วนจนครบ 4 รอบ
 5. ใช้เกรียงปาดหน้ามอร์ต้าส่วนที่เกินออกให้เสมอขอบเขตของแบบหล่อเพียง 1 ครั้ง ในลักษณะเหมือนการเลื่อย แล้วแต่งหน้ามอร์ต้าให้เรียบ
 6. หลังจากหล่อขึ้นตัวอย่างเสร็จเรียบร้อยแล้ว ให้บ่อนทดสอบทั้งแบบในห้องขึ้นเป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยปล่อยให้ผิวหน้าด้านบนสัมผัสกับอากาศขึ้น แต่อย่าให้ถูกหยดน้ำเมื่อครบ 24 ชั่วโมง ถอดแบบออกนำไปบ่มในน้ำตามระยะเวลาที่ต้องการ
 7. เช็ดผิวก่อนตัวอย่างทดสอบแต่ละก้อนให้แห้ง
 8. วางก้อนตัวอย่างทดสอบไว้ในเครื่องกดให้อยู่ได้ศูนย์กลางเป็นกด ในระหว่างทำการทดสอบจะต้องไม่ทำการปรับแท่งกลไกควบคุมการทำงานของเครื่องทดสอบ

คำนวณหาค่าความต้านทานแรงอัดของซีเมนต์จากสมการ 3.2

$$F = P/A \quad (3.2)$$

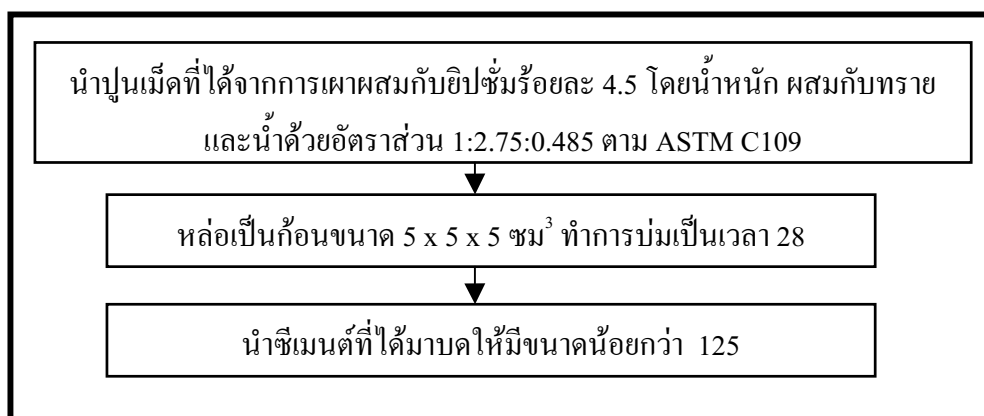
F = ค่าความต้านทานแรงอัดประลัยหรือหน่วยแรงอัดประลัย, N./mm²

P = แรงอัดประลัย, N.

A = พื้นที่ภาคตัดขวางของชั้นตัวอย่างทดสอบ, mm²

3.6 การทดสอบการชะล้างวานาเดียมจากซีเมนต์มอร์ต้า

นำซีเมนต์มอร์ต้าที่ผ่านการทดสอบกำลังอัดโดยระยะเวลาในการบ่ม 28 วัน มาบดให้มีขนาดน้อยกว่า 125 ไมโครเมตร เพื่อนำไปทดสอบการชะล้างของวานาเดียมจากซีเมนต์ ขั้นตอนแสดงดังรูป 3.7 โดยแบ่งการทดลองเป็นทั้งสิ้น 4 ส่วน โดยมีจุดมุ่งหมายและวิธีการที่แตกต่างกัน ดังนี้

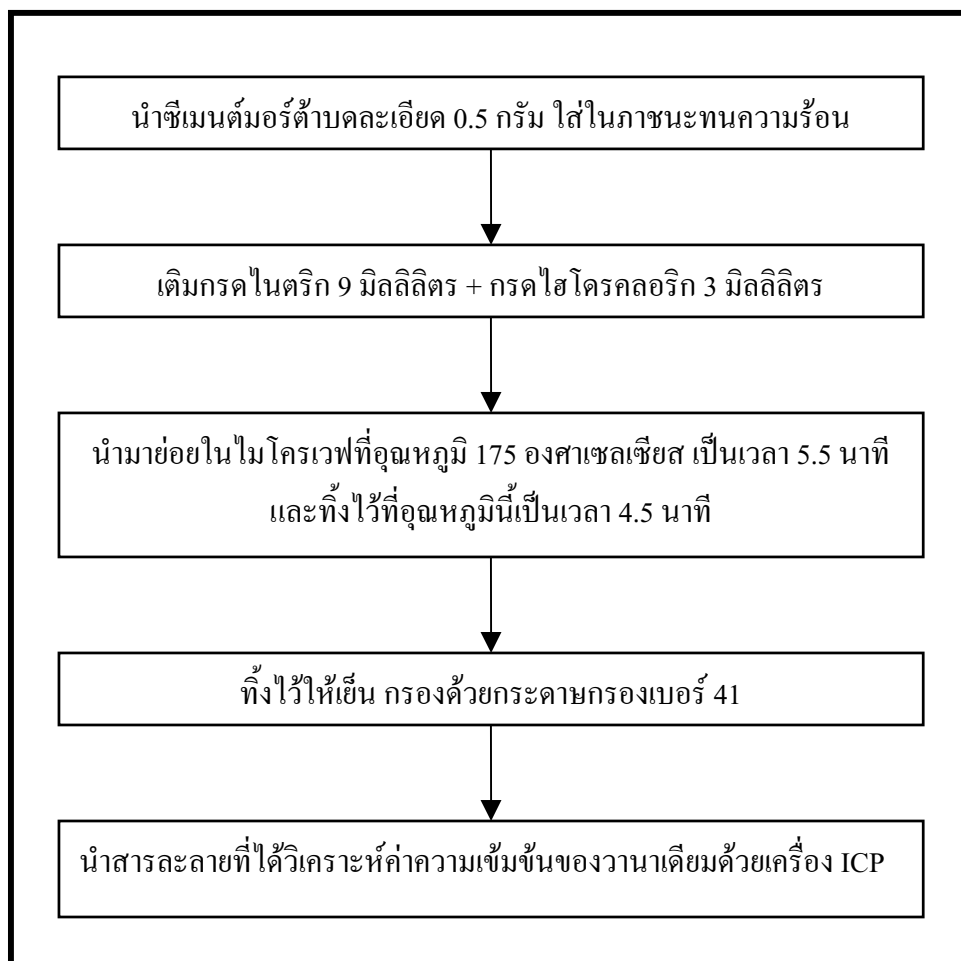


รูปที่ 3.7 ขั้นตอนการเตรียมซีเมนต์มอร์ต้าเพื่อทดสอบการชะล้าง

3.6.1 การทดสอบวิธี Microwave-assisted leach method 3051 A

การหาโลหะหนักที่มีโอกาสถูกชะล้างออกมาได้นั้น ทำได้โดยวิธี Microwave-assisted leach method 3051 A เพื่อหาสัดส่วนของการชะล้างโลหะหนักด้วยกรดเมื่อเทียบกับปริมาณโลหะหนักที่มีทั้งหมดในซีเมนต์ โดยวิธีการทดสอบได้ปฏิบัติตามมาตรฐานของ US.EPA คือ Microwave-assisted leach method 3051 A โดยมีรายละเอียด คือ นำซีเมนต์มอร์ต้าบดละเอียดมาย่อยสลายในกรดไนตริกเข้มข้นในไมโครเวฟที่อุณหภูมิ 175 องศาเซลเซียส เป็นเวลาสี่นาทีครึ่ง แล้วตั้งทิ้งไว้ให้เย็น จากนั้นกรองสารละลายที่ได้เพื่อไปหาค่าความเข้มข้นของโลหะหนักในสารละลาย แล้วเทียบกลับมาเป็นปริมาณโลหะหนักต่อปริมาณซีเมนต์ ขั้นตอนการทดลองแสดงในรูปที่ 3.8

ในขั้นตอนนี้ โลหะหนักจากตะกอนจะถูกวิเคราะห์เพื่อหาปริมาณของโลหะหนักที่มีอยู่ในซีเมนต์ที่สามารถถูกชะล้างออกมาได้ โดยเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณโลหะหนักนี้คือ Inductively Coupled Plasma Spectrometer (ICP)



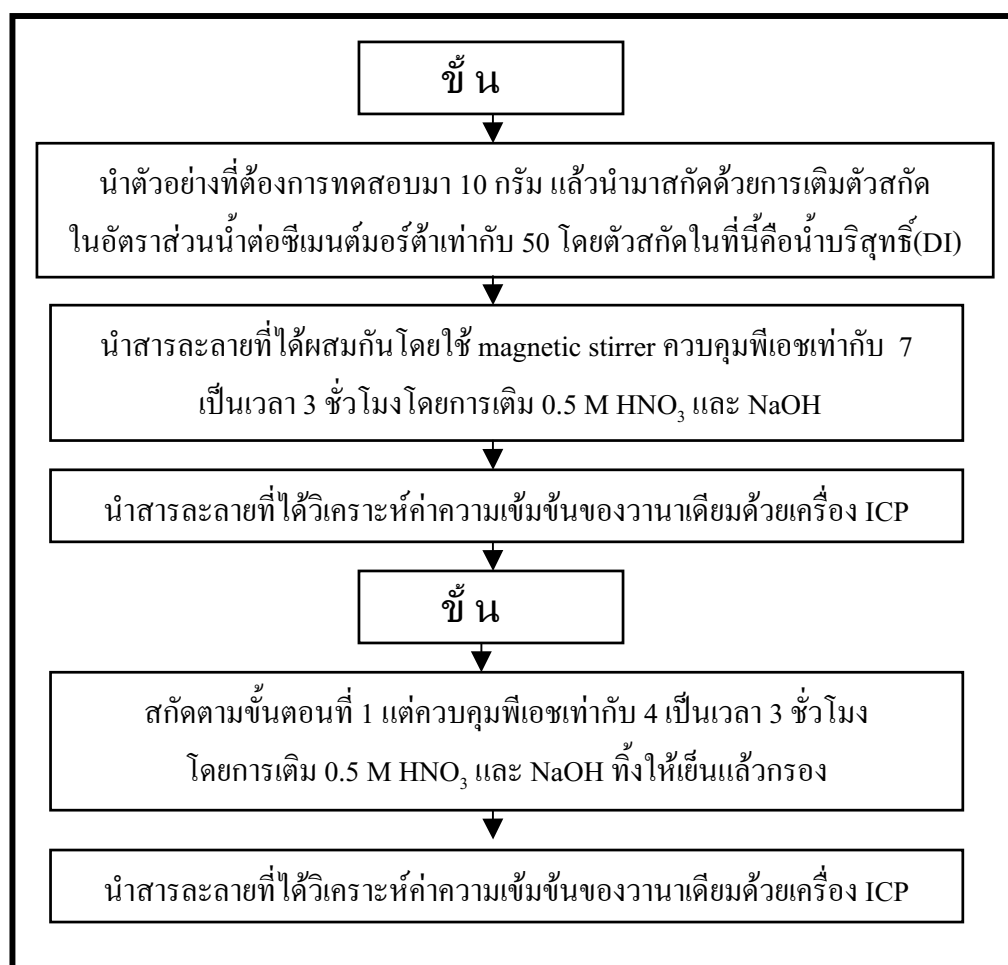
รูปที่ 3.8 ขั้นตอนการทดสอบด้วยวิธี Microwave-assisted leach method 3051 A

3.6.2 การทดสอบวิธี Availability Leaching Test

การทดสอบนี้เพื่อหาปริมาณของโลหะหนักที่มากที่สุดที่สามารถถูกชะล้างออกมาได้ โดยการทดสอบ Availability Leaching Test นี้ ได้จำลองกรณีที่โลหะหนักสามารถถูกชะล้างออกมาได้มากที่สุด การทดสอบนี้จึงเป็นการหาปริมาณที่มากที่สุดที่โลหะหนักจะถูกชะล้างออกมาได้

การทดสอบนี้มีวิธีทดสอบคือ นำตัวอย่างที่ต้องการทดสอบมาบดละเอียดแล้วนำมาสกัดด้วยการเติมตัวสกัด ในอัตราส่วนน้ำต่อซีเมนต์(L/S) เท่ากับ 50 โดยตัวสกัดในที่นี้คือน้ำบริสุทธิ์ที่ไม่มีไอออนใดอยู่(deionized water) โดยการสกัดประกอบด้วยการสกัดสองขั้นตอน โดยขั้นตอนแรกทำที่พีเอชเท่ากับ 7 และขั้นตอนที่สองทำที่พีเอชเท่ากับ 4 โดยใช้เวลาในการสกัด 3 ชั่วโมง จาก

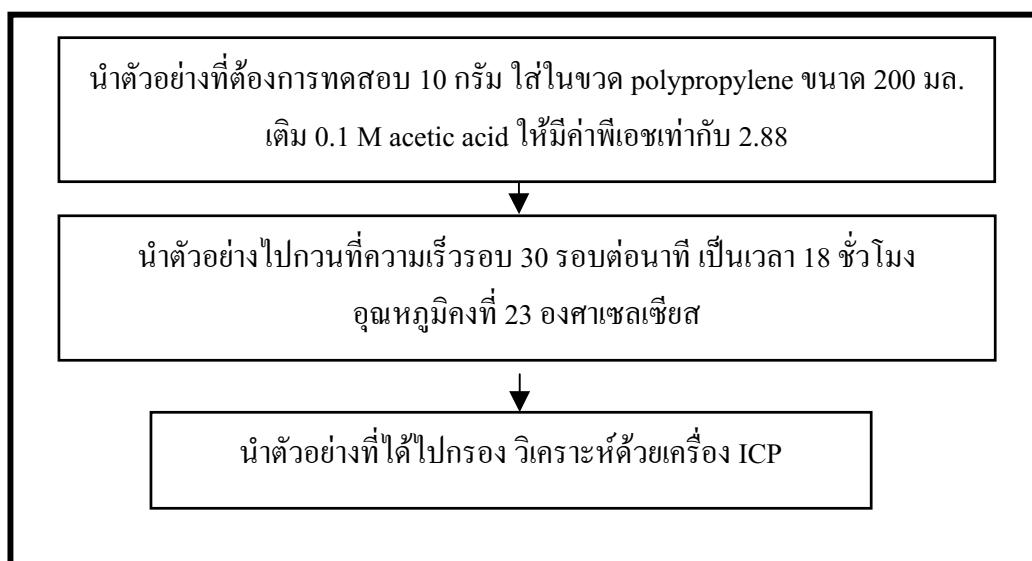
นํานําสารละลายที่ได้จากการสกัดทั้งสองขั้นรวมกันเพื่อนํามาวิเคราะห์หาปริมาณโลหะหนักด้วยเครื่อง Inductively Coupled Plasma (ICP) ขั้นตอนการทดลองแสดงดังรูปที่



รูปที่ 3.9 ขั้นตอนการทดสอบด้วยวิธี Availability Leaching Test

3.6.3 การทดสอบ Toxicity Characteristic Leaching Procedure (US.EPA)

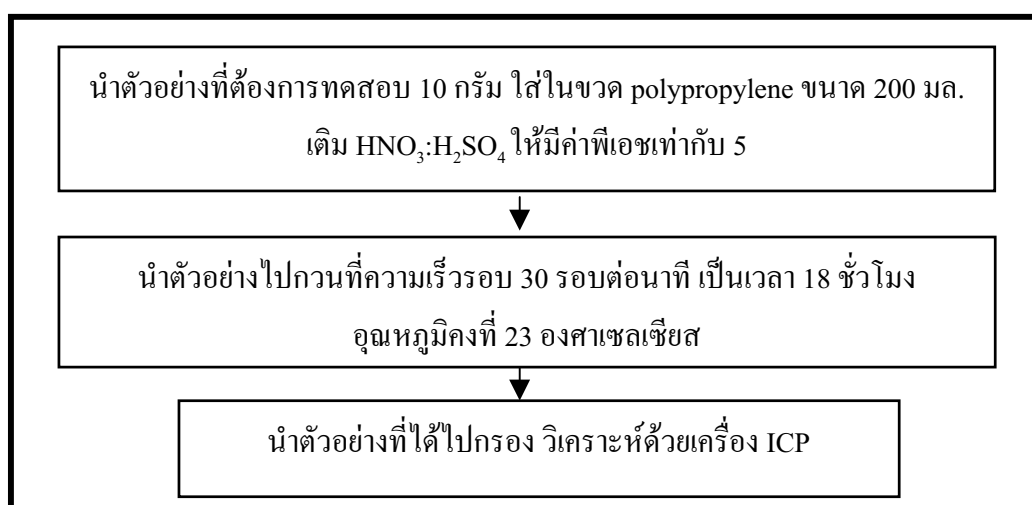
การทดสอบนี้เพื่อตรวจสอบว่าปริมาณโลหะหนักที่ถูกชะล้างด้วยวิธี TCLP นั้นมีค่ามากกว่าที่มาตรฐานของ US. EPA กำหนดหรือไม่ ในการทดสอบ TCLP ประกอบด้วย การนำซีเมนต์มอร์ต้าบดมาใส่ในขวดทดลอง เติมกรดอะซิติกให้มีค่าพีเอชประมาณ 2.88 แล้วนำตัวอย่างไปกวนที่ความเร็วรอบประมาณ 30 รอบต่อนาที โดยมีอุณหภูมิคงที่ที่ 23 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 18 ชั่วโมง จากนั้นจึงนำไปกรอง โดยสารละลายที่ได้ให้เติมกรดไนตริกเพื่อให้ค่าพีเอชต่ำกว่า 2 จากนั้นจึงนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Inductively Coupled Plasma (ICP) แสดงขั้นตอนการทดลองดังรูปที่ 3.10



รูปที่ 3.10 ขั้นตอนการทดสอบ Toxicity Characteristic Leaching Procedure(US.EPA)

3.6.4 การทดสอบตามประกาศกระทรวงอุตสาหกรรม ฉบับที่ 6 พ.ศ. 2540

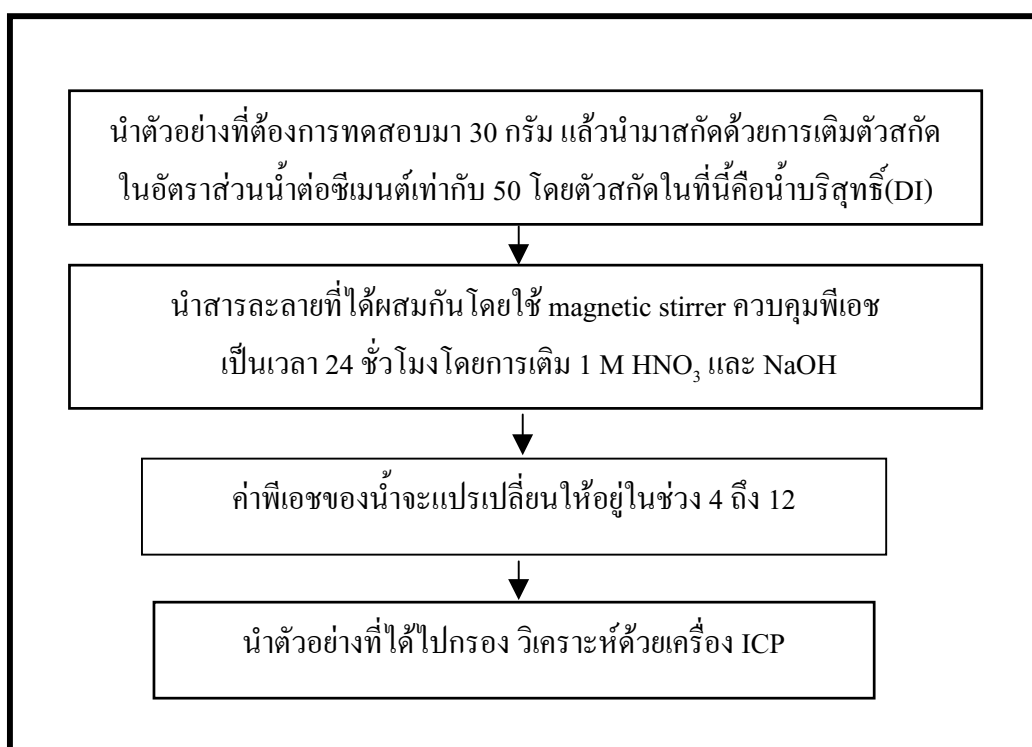
การทดสอบนี้เพื่อตรวจสอบว่าปริมาณโลหะหนักที่ถูกชะล้างด้วยวิธี TCLP นั้นมีค่ามากกว่ามาตรฐานตามประกาศกระทรวงอุตสาหกรรม ฉบับที่ 6 พ.ศ. 2540 หรือไม่ ประกอบด้วย การนำซีเมนต์มอร์ต้าบดมาใส่ในขวดทดลอง เติมนกรดไนตริกและกรดซัลฟริกเป็นอัตราส่วน 80:20 ให้มีค่าพีเอชเท่ากับ 5 แล้วนำตัวอย่างไปกวนที่ความเร็วรอบประมาณ 30 รอบต่อนาที โดยมีอุณหภูมิคงที่ที่ 23 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 18 ชั่วโมง จากนั้นจึงนำไปกรอง โดยสารละลายที่ได้นำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Inductively Coupled Plasma (ICP) แสดงขั้นตอนการทดสอบดังรูปที่ 3.11



รูปที่ 3.11 ขั้นตอนการทดสอบตามประกาศกระทรวงอุตสาหกรรม ฉบับที่ 6 พ.ศ. 2540

3.6.5 การทดสอบ pH Static Leach Test

การทดสอบนี้เพื่อหาปริมาณของโลหะหนักที่สามารถถูกชะล้างเมื่อผลิตภัณฑ์ซีเมนต์นั้นๆ สัมผัสกับน้ำที่มีค่าพีเอชต่างๆ กัน การทดสอบประกอบด้วยการนำตัวอย่างที่ต้องการทดสอบมาสกัดด้วยการเติมตัวสกัดในอัตราส่วนน้ำต่อซีเมนต์(L/S) เท่ากับ 10 โดยตัวสกัดในที่นี้คือน้ำบริสุทธิ์ที่ไม่ไอออนไดอยู่ (deionized water) ค่าพีเอชของน้ำจะแปรเปลี่ยนให้อยู่ในช่วง 4 ถึง 12 โดยใช้เวลาในการสกัด 24 ชั่วโมง จากนั้นนำสารละลายที่ได้จากการสกัดมาวิเคราะห์หาปริมาณโลหะหนักด้วยเครื่อง Inductively Coupled Plasma (ICP) แสดงขั้นตอนการทดสอบดังรูปที่ 3.12



รูปที่ 3.12 ขั้นตอนการทดสอบ pH Static Leach Test

ในการวิเคราะห์หาค่าโลหะหนักแต่ละชนิดในการศึกษานี้จะใช้การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Inductively Coupled Plasma Spectrometer (ICP) เป็นหลัก ซึ่งอาจมีการพิจารณาใช้เครื่อง Atomic Absorption Spectrophotometer (AA) ร่วมด้วย

3.7 แผนการดำเนินการวิจัย

ตารางที่ 3.3 แผนการดำเนินการวิจัย

กิจกรรม	เดือนที่								
	1-2	3-4	5-6	7-8	9-10	11-12	13-14	15-16	17-18
1. การเตรียมปูนเม็ด	←→								
2. การทดสอบหาลักษณะสมบัติของปูนเม็ดเมื่อมีวานาเดียม			←→						
3. การทดสอบหาเวลาในการก่อตัว (setting time) ของซีเมนต์			←→						
4. การทดสอบหาค่ากำลังอัด (compressive strength) ของซีเมนต์				←→					
5. การทดสอบ Microwave-assisted leach method 3051 A					←→				
6. การทดสอบ Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)						←→			
7. การทดสอบ Availability Leaching Test							←→		
8. การทดสอบ pH Static Leach Test								←→	
9. การจัดทำรายงานฉบับสมบูรณ์									←→

3.8 ผลที่คาดว่าจะได้รับ

ตารางที่ 3.4 ผลที่คาดว่าจะได้รับทุก 6 เดือน

กิจกรรม	ผลที่คาดว่าจะได้รับ
เดือนที่ 1-6 1. การเตรียมปูนเม็ด 2. การทดสอบหาลักษณะสมบัติของปูนเม็ดเมื่อมีวานาเดียม 3. การทดสอบหาเวลาในการก่อตัว (setting time) ของซีเมนต์	1. ได้ปูนเม็ดที่มีวานาเดียมปนอยู่เพื่อนำไปทดสอบต่อไป 2. ได้ลักษณะสมบัติของปูนเม็ดเมื่อมีวานาเดียมปนอยู่ 3. ได้เวลาในการก่อตัวของซีเมนต์
เดือนที่ 7-12 1. การทดสอบหาค่ากำลังอัด (compressive strength) ของซีเมนต์ 2. การทดสอบ Microwave-assisted leach method 3051 A 3. การทดสอบ Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)	1. ได้ผลของกำลังอัด (compressive strength) ของซีเมนต์ 2. ได้ผลของปริมาณวานาเดียมที่มีทั้งหมดในซีเมนต์ 3. ได้ผลจากการชะล้างด้วยวิธี TCLP เพื่อระบุถึงความเสี่ยงของวานาเดียมที่สามารถถูกชะล้างออกมาได้ตามมาตรฐานของ EPA
เดือนที่ 13-18 1. การทดสอบ Availability Leaching Test 2. การทดสอบ pH Static Leach Test 3. การจัดทำรายงานฉบับสมบูรณ์	1. ได้ปริมาณมากที่สุดของวานาเดียมที่สามารถถูกชะล้างออกมาได้ 2. ผลของการชะล้างวานาเดียมเมื่อซีเมนต์นั้นๆ สัมผัสกับน้ำที่สภาวะค่า pH ต่างๆ 3. ได้รายงานฉบับสมบูรณ์ของโครงการนี้ ซึ่งรวมผลงานวิจัยทุกส่วนไว้

บทที่ 4

ผลการทดลองและวิจารณ์

4.1 การวิเคราะห์ลักษณะของปูนเม็ดที่ไม่มีวานาเดียม

ในงานวิจัยนี้ได้ใช้สถานะที่เหมาะสมในการเผาปูนเม็ดในห้องปฏิบัติการจากรายงานการศึกษาการชะล้างโลหะหนักจากซีเมนต์ที่ใช้กากของเสียอุตสาหกรรมในกระบวนการผลิต[11] ซึ่งจากรายงานดังกล่าวได้รายงานว่าลักษณะของปูนเม็ดที่เผาในห้องปฏิบัติการโดยใช้อุณหภูมิ 1450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 90 นาทีนั้น จะมีลักษณะเหมือนกับปูนเม็ดที่ได้จากกระบวนการผลิต การทดลองนี้จึงได้นำ ข้อมูลส่วนนี้มาใช้ในการเผาปูนเม็ด และได้เปรียบเทียบลักษณะสมบัติของปูนเม็ดที่ได้จากการทดลองนี้กับปูนเม็ดที่ได้จากกระบวนการผลิตซึ่งประกอบด้วย การหาร้อยละของแคลเซียมออกไซด์ที่เหลืออยู่ การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD และการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM ผลของการหาร้อยละของแคลเซียมออกไซด์ที่เหลืออยู่(free lime) ของปูนเม็ดที่ได้จากห้องปฏิบัติการจากการทดลองทั้งสิ้น 3 ครั้ง แสดงในตารางที่ 4.1

ตารางที่ 4.1 การหาร้อยละของแคลเซียมออกไซด์ที่เหลืออยู่ของปูนเม็ดที่ได้จากห้องปฏิบัติการ

การเผา ปูนเม็ด ครั้งที่	% free lime ตัวอย่างที่ 1	% free lime ตัวอย่างที่ 2	% free lime ตัวอย่างที่ 3	% free lime เฉลี่ย
1	1.30	1.40	1.46	1.38
2	1.43	1.42	1.45	1.43
3	1.46	1.31	1.34	1.37
				Avg = 1.39

หมายเหตุ: ค่าร้อยละของแคลเซียมออกไซด์ที่เหลืออยู่(free lime) ที่ต้องการอยู่ในช่วง 1-1.5

การวิเคราะห์ค่าร้อยละของแคลเซียมออกไซด์ที่เหลืออยู่ นี้แสดงให้เห็นถึงปริมาณของแคลเซียมออกไซด์(CaO) ที่ไม่ได้ทำปฏิกิริยาและไม่เปลี่ยนรูปไปเป็นไตรแคลเซียมซิลิเกต และไดแคลเซียมซิลิเกต ซึ่งเป็นส่วนประกอบของซีเมนต์ จากผลการทดสอบ เมื่อใช้อุณหภูมิ 1450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 90 นาที ให้ผลของร้อยละแคลเซียมออกไซด์ที่เหลืออยู่เป็น 1.39 ซึ่งค่าดังกล่าวนี้อยู่ในช่วงของค่าแคลเซียมออกไซด์ที่เหลืออยู่ที่เกิดขึ้นเมื่อทดสอบกับปูนเม็ดที่ได้จากกระบวนการผลิต

ในการตรวจสอบลักษณะโครงสร้างของปูนเม็ดที่ได้จากการเผาด้วยเครื่อง X-ray Diffractometer โดยเปรียบเทียบระหว่างปูนเม็ดที่ได้จากกระบวนการผลิตเทียบกับปูนเม็ดที่ได้จากห้องปฏิบัติการที่เวลาในการเผาปูนเม็ดที่เวลา 90 นาที โดยแสดงในรูปที่ 4.1

จากกราฟในการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD พบว่าเฟสที่ได้ของปูนเม็ดจากห้องปฏิบัติการมีลักษณะเดียวกันกับปูนเม็ดที่ได้จากกระบวนการผลิต โดยพิจารณาเฟสโครงสร้างหลักของปูนเม็ดที่ปรากฏจากตำแหน่งของพีคของ XRD ที่เกิดขึ้น โดยตำแหน่งหลักของพีคของเฟสหลักของปูนเม็ด มีดังนี้

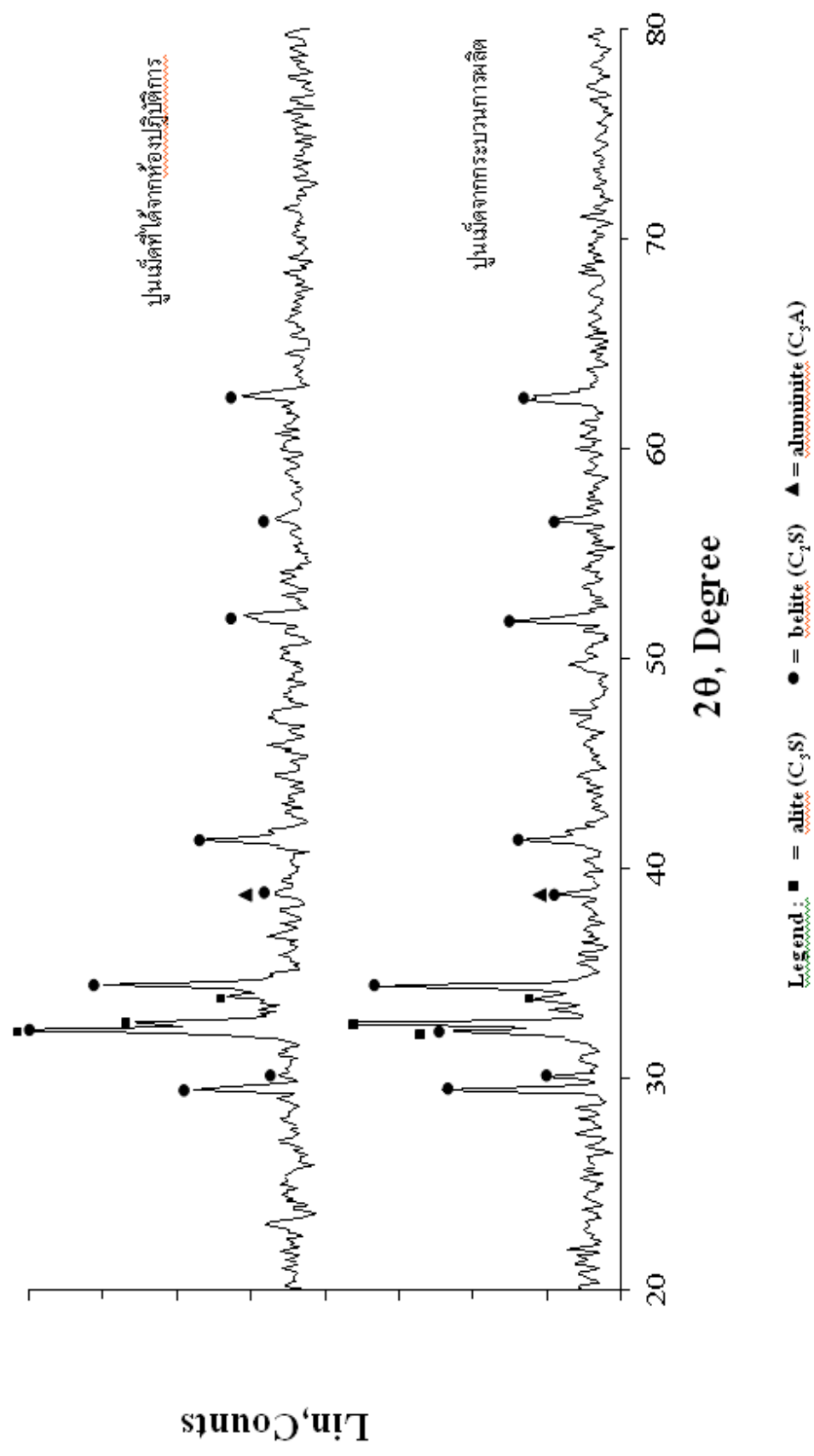
ไตรแคลเซียมซิลิเกต ตำแหน่งพีคหลักจะอยู่ที่มุม $2\theta = 32.24, 32.66$ และ 33.92

ไดแคลเซียมซิลิเกต ตำแหน่งพีคหลักจะอยู่ที่มุม $2\theta = 29.35, 30.44, 32.24, 34.16, 38.57, 41.40, 51.61$ และ 62.69

ไตรแคลเซียมอลูมิเนต ตำแหน่งพีคหลักจะอยู่ที่มุม $2\theta = 38.575$

จากกราฟ XRD พบว่าเฟสของปูนเม็ดที่ได้จากทั้งการเตรียมในห้องปฏิบัติการและจากกระบวนการผลิตปูนซีเมนต์มีความสอดคล้องกันคือ มีโครงสร้างในรูปของไตรแคลเซียมซิลิเกต(C_3S) เป็นหลัก โดยมีโครงสร้างของไดแคลเซียมซิลิเกต(C_2S) ปะปนอยู่ และมีโครงสร้างของไตรแคลเซียมอลูมิเนต (C_3A) เล็กน้อย ในขณะที่เตตระแคลเซียมอลูมิโนเฟอร์ไรต์(C_4AF) ไม่ปรากฏในการวิเคราะห์ XRD ของปูนเม็ด หากพิจารณาถึงปริมาณของเฟสโครงสร้างของปูนเม็ดที่ได้จากห้องปฏิบัติการเทียบกับ ปูนเม็ดที่ได้จากกระบวนการผลิตซึ่งแสดงโดยความสูงในภาพรวมในพีคกราฟ XRD จะพบว่าปริมาณของเฟสของปูนเม็ดทั้งในส่วน of ไตรแคลเซียมซิลิเกต(C_3S) ไดแคลเซียมซิลิเกต(C_2S) และ ไตรแคลเซียมอลูมิเนต (C_3A) จะมีปริมาณที่ใกล้เคียงกัน

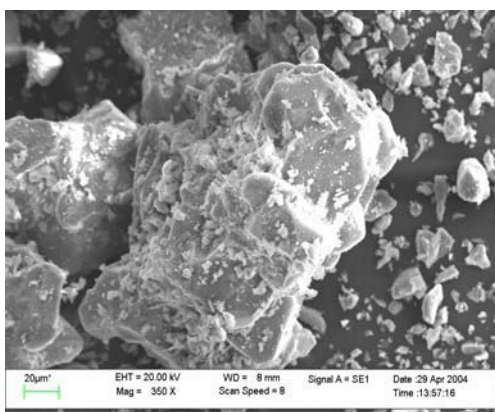
ผลของการวิเคราะห์โดยใช้เครื่อง Scanning Electron Microscope(SEM) เพื่อดูลักษณะพื้นผิวของ ปูนเม็ดและลักษณะของเฟสต่างๆ เพื่อเปรียบเทียบระหว่างปูนเม็ดที่ได้จากห้องปฏิบัติการเทียบกับ ปูนเม็ดที่ได้จากกระบวนการผลิตของโรงงาน แสดงในรูปที่ 4.2 จากภาพของปูนเม็ด จะเห็นได้ชัดเจนว่าลักษณะของเฟสที่เกิดขึ้นของปูนเม็ดที่ได้จากห้องปฏิบัติการมีลักษณะใกล้เคียงกับลักษณะของ ปูนเม็ดที่ได้จากกระบวนการผลิตของโรงงาน ทั้งนี้หากเพิ่มกำลังขยายของการใช้เครื่อง SEM เพื่อพิจารณาลักษณะของเฟสต่างๆที่เกิดในปูนเม็ดจะได้ลักษณะโครงสร้างของเฟสของปูนเม็ด ดังแสดงในภาพที่ 4.3 ซึ่งมีลักษณะของเฟสต่างๆ ดังนี้



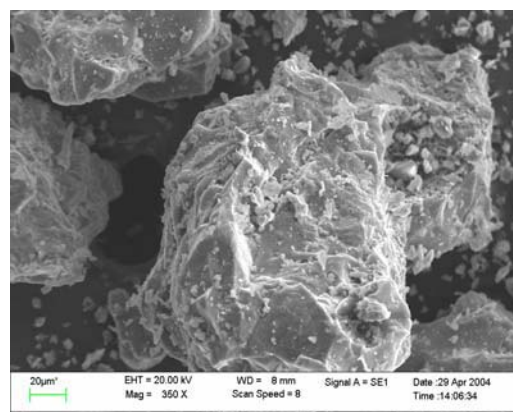
รูปที่ 4.1 การวิเคราะห์โครงสร้างของปูนเม็ดที่ได้จากการเผาด้วยเครื่อง XRD

ไตรแคลเซียมซัลเฟต(C_3S) จะมีลักษณะเป็นแท่งเหลี่ยม ซึ่งเป็นเฟสที่พบได้มากที่สุด ไตรแคลเซียมซัลเฟต(C_2S) จะมีลักษณะกลมมนเป็นเฟสที่พบได้รองลงมาจากไตรแคลเซียมซัลเฟต และ ไตรแคลเซียมอัลูมิเนต(C_3A) มีลักษณะเป็นเกล็ดยาว มักแทรกตามเฟสปูนเม็ด

จากผลข้างต้น สภาวะที่ใช้ในการเผาปูนเม็ดในการศึกษานี้ คือการเผาปูนเม็ดที่อุณหภูมิ 1450 องศาเซลเซียส โดยมีอัตราการเพิ่มเป็น 1 องศาเซลเซียส ภายในเวลา 10 นาทีและเผาเป็นเวลานาน 90 นาที จากนั้น ปล่อยให้ปูนเม็ดเย็นตัว ซึ่งกระบวนการดังกล่าวสามารถนำมาใช้ในการเตรียมปูนเม็ดแล้วได้ลักษณะใกล้เคียงกับปูนเม็ดที่ได้จากกระบวนการผลิต นอกจากนี้ปูนเม็ดที่ได้จะนำไปใช้ในการทดสอบเวลาในการก่อตัวของซีเมนต์ การทดสอบกำลังอัดของซีเมนต์และการชะล้างวานาเดียมต่อไป โดยคาดว่าจะให้ผลที่เทียบเคียงกับผลที่เกิดขึ้นจริง

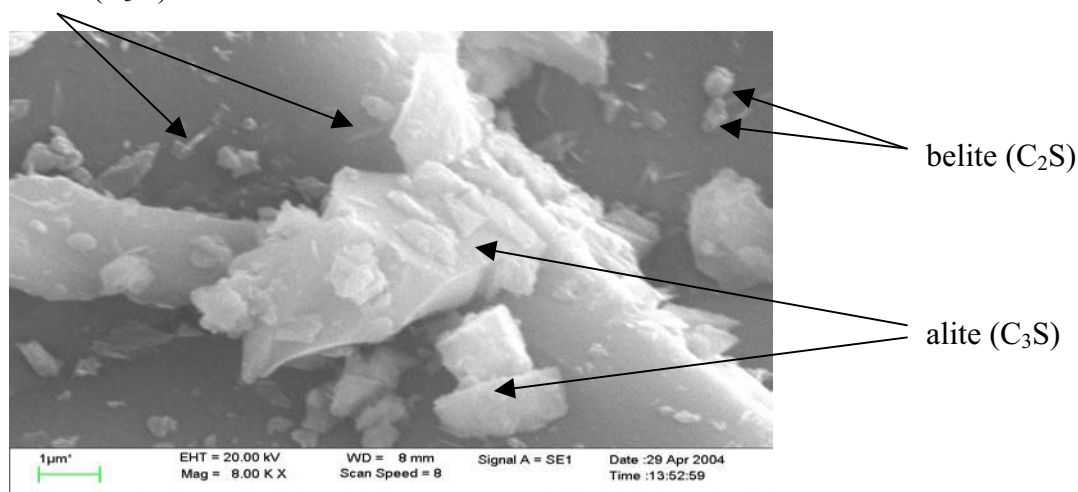


(ก) ปูนเม็ดจากกระบวนการผลิตของโรงงาน



(ข) ปูนเม็ดจากห้องปฏิบัติการ

รูปที่ 4.2 เปรียบเทียบลักษณะทางกายภาพของปูนเม็ดที่กำลังขยาย 350 เท่า
aluminite (C_3A)



รูปที่ 4.3 เฟสต่างๆ ของปูนเม็ดที่ได้จากกระบวนการผลิตของโรงงานที่กำลังขยาย 8000 เท่า[26]

4.2 การวิเคราะห์ลักษณะของปูนเม็ดที่มีวานาเดียมผสมอยู่

การทดลองในส่วนนี้เป็นการเติมวานาเดียมในรูปของ V_2O_5 ลงไปในวัตถุดิบที่นำมาศึกษา โดยส่วนประกอบของวัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตปูนเม็ดแสดงในตารางที่ 4.2 ส่วนวานาเดียมที่ใช้ในการทดลองจะมีความเข้มข้นเริ่มต้นเป็นร้อยละ 0.01 0.05 0.10 0.50 และ 1.00 โดยน้ำหนัก โดยทำการทดลองที่ละค่าความเข้มข้น และศึกษาลักษณะสมบัติของปูนเม็ดที่ได้จากการวานาเดียมเริ่มต้นที่ค่าต่างๆ กัน

ตารางที่ 4.2 ส่วนประกอบของวัตถุดิบในการผลิตปูนเม็ดซึ่งในการทดลองนี้

สารประกอบ	ปริมาณ (ร้อยละโดยน้ำหนัก)
SiO_2	14.25
Al_2O_3	3.33
Fe_2O_3	2.21
CaO	43.08
MgO	1.22
K_2O	0.46
Na_2O	0.00
SO_3	0.26

4.2.1 ผลของวานาเดียมที่มีต่อค่าร้อยละของแคลเซียมออกไซด์ที่เหลืออยู่ของปูนเม็ด

ผลของการทดสอบร้อยละของแคลเซียมออกไซด์ที่เหลืออยู่ของปูนเม็ดที่มีวานาเดียมผสมที่ค่าความเข้มข้นเริ่มต้นที่ 0.01 0.05 0.10 0.50 และ 1.00 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งเป็นค่าเฉลี่ยจากการทดสอบในสถานะเดียวกัน 3 ค่าซึ่งได้จากการเผาปูนเม็ดในห้องปฏิบัติการแสดงในตารางที่ 4.3 และกราฟแสดงแนวโน้มในการเพิ่มหรือลดของร้อยละแคลเซียมออกไซด์ที่เหลืออยู่ ที่ความเข้มข้นของวานาเดียมที่ค่าต่างๆ ได้นำมาแสดงเป็นสองช่วง คือ กราฟของร้อยละแคลเซียมออกไซด์ที่เหลืออยู่เมื่อมีความเข้มข้นของวานาเดียมในช่วง 0-0.10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก แสดงในรูปที่ 4.4 และความเข้มข้นของวานาเดียมในช่วง 0.10-1.00 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก แสดงในรูปที่ 4.5

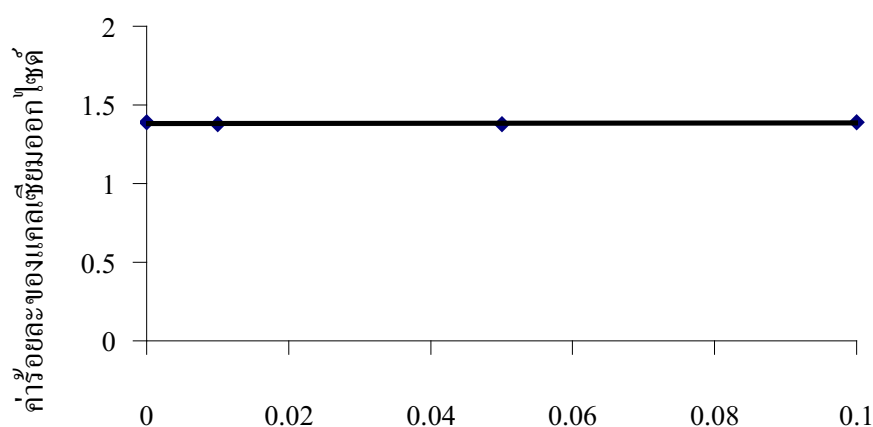
จากกราฟรูปที่ 4.4 ผลของการทดสอบร้อยละของแคลเซียมออกไซด์ที่เหลืออยู่ที่ช่วงความเข้มข้นของวานาเดียมน้อยกว่า 0.10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ลักษณะกราฟมีแนวโน้มเป็นเส้นตรง โดยที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของวานาเดียม 0.01 0.05 และ 0.10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ค่าของร้อยละของ

แคลเซียมออกไซด์ที่เหลืออยู่เท่ากับ 1.38 1.38 และ 1.34 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าค่าที่ได้ค่อนข้างคงที่เมื่อเทียบกับค่าร้อยละของแคลเซียมออกไซด์ที่ได้จากการวิเคราะห์ปูนเม็ดที่ไม่มีวานาเดียม ซึ่งค่าที่ได้ประมาณ 1.39 เปอร์เซ็นต์ ผลการทดลองส่วนนี้แสดงว่าวานาเดียมที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นน้อยมีแนวโน้มที่จะไม่ส่งผลต่อปฏิกิริยาในการนำแคลเซียมออกไซด์(free lime)ไปเป็นไตรแคลเซียมซิลิเกตและไดแคลเซียมซิลิเกต

ตารางที่ 4.3 ร้อยละของแคลเซียมออกไซด์ของปูนเม็ดเมื่อมีวานาเดียมผสมอยู่ในค่าความเข้มข้น 0-1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

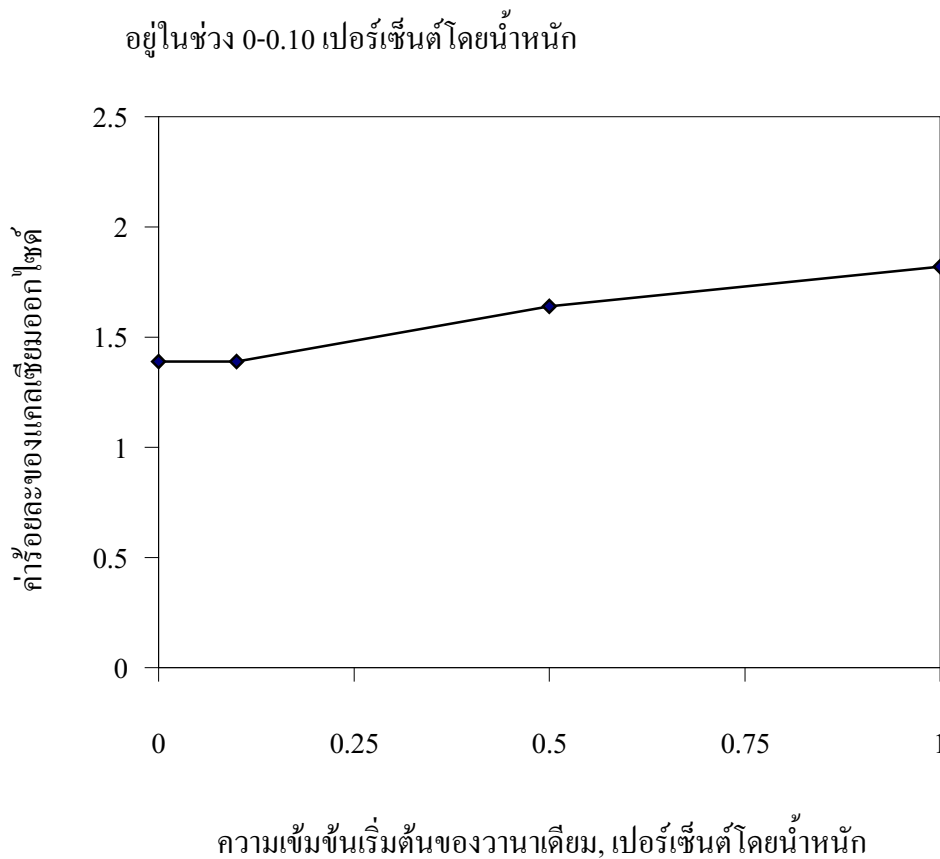
ความเข้มข้นเริ่มต้น ของวานาเดียมในปูนเม็ด (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก)	ค่าเฉลี่ยของ ร้อยละแคลเซียมออกไซด์
0	1.39
0.01	1.38
0.05	1.38
0.10	1.34
0.50	1.64
1.00	1.82

หมายเหตุ: ค่าเฉลี่ยของร้อยละของแคลเซียมออกไซด์นี้ได้มาจากการทดลองในสถานะเดียวกัน 3 ค่า



ความเข้มข้นเริ่มต้นของวานาเดียม, เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

รูปที่ 4.4 แสดงร้อยละของแคลเซียมออกไซด์ที่เหลืออยู่เมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของวานาเดียม



รูปที่ 4.5 แสดงร้อยละของแคลเซียมออกไซด์ที่เหลืออยู่เมื่อความเข้มข้นของวานาเดียมเริ่มต้นอยู่ในช่วง 0-1.00 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

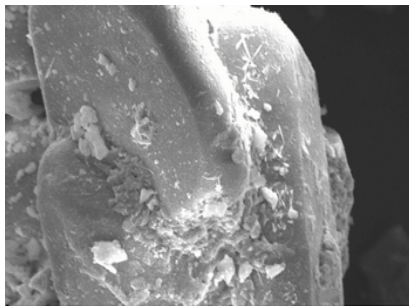
รูปที่ 4.5 สังเกตได้ว่าเมื่อมีวานาเดียมปรากฏอยู่ในปูนเม็ดสูงกว่า 0.10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ค่าร้อยละของแคลเซียมออกไซด์ที่เหลืออยู่มีแนวโน้มสูงขึ้นอย่างต่อเนื่อง โดยที่ความเข้มข้นของวานาเดียม 0.50 และ 1.00 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักจะได้ค่าร้อยละของแคลเซียมออกไซด์ที่เหลืออยู่เท่ากับ 1.64 และ 1.82 เปอร์เซ็นต์ตามลำดับ จากผลการทดลองในส่วนนี้แสดงให้เห็นว่าวานาเดียมที่ค่าความเข้มข้นสูง (ในที่นี้มากกว่า 0.10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) อาจมีผลต่อการขัดขวางการเปลี่ยนรูปของแคลเซียมออกไซด์ไปเป็นไตรแคลเซียมซัลเฟตหรือไดแคลเซียมซัลเฟต ทำให้มีแคลเซียมออกไซด์เหลือจากการทำปฏิกิริยามากกว่าเมื่อเทียบกับปูนเม็ดที่ไม่มีวานาเดียม

4.2.2 ผลของวานาเดียมที่มีต่อลักษณะโครงสร้างของปูนเม็ด

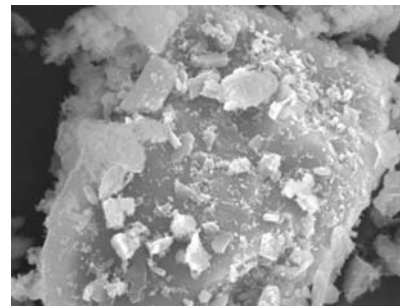
การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของปูนเม็ดที่มีวานาเดียมเจือปนอยู่เปรียบเทียบกับปูนเม็ดที่ไม่มีวานาเดียมอยู่ด้วยเครื่อง SEM ที่กำลังขยาย 8000 เท่า แสดงในรูปที่ 4.6 จากรูปจะพบว่า เมื่อมีวานาเดียมที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 0.01 ถึง 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ลักษณะของพื้นผิวทางกายภาพจะมีลักษณะค่อนข้างใกล้เคียงกับพื้นผิวของปูนเม็ดที่ไม่มีวานาเดียมอยู่ ซึ่งจากการ

วิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของปูนเม็ดที่มีวานาเดียมด้วยเครื่อง SEM นั้นปรากฏว่าไม่สามารถทำการวิเคราะห์ได้ว่าวานาเดียมได้เข้าไปอยู่ในองค์ประกอบของปูนเม็ดหรือไม่ ดังนั้นจึงได้นำอุปกรณ์เสริมของเครื่อง SEM นั่นคือ EDS มาช่วยในการวิเคราะห์

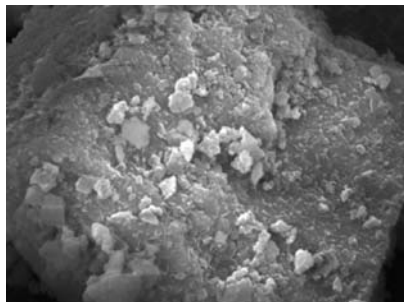
จากการวิเคราะห์ด้วย Energy-Dispersive X-ray Spectrophotometer (EDS) ร่วมกับการวิเคราะห์ด้วย SEM ได้แสดงให้เห็นว่าวานาเดียมได้เข้าไปแทรกตัวอยู่ในปูนเม็ด โดยแสดงได้ดังรูปที่ 4.7



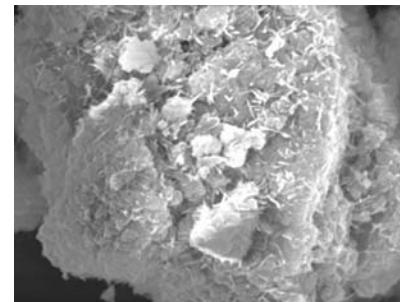
(ก) ปูนเม็ดที่ไม่มีวานาเดียม



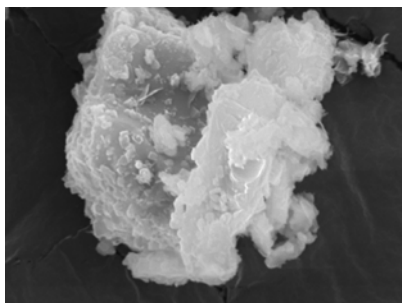
(ข) ปูนเม็ดที่มีวานาเดียม 0.01 เปอร์เซ็นต์



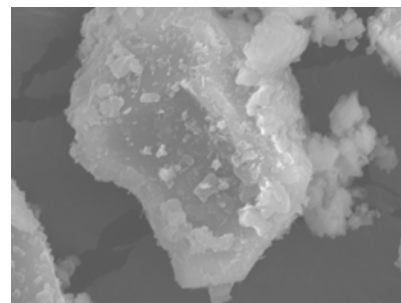
(ค) ปูนเม็ดที่มีวานาเดียม 0.05 เปอร์เซ็นต์



(ง) ปูนเม็ดที่มีวานาเดียม 0.10 เปอร์เซ็นต์

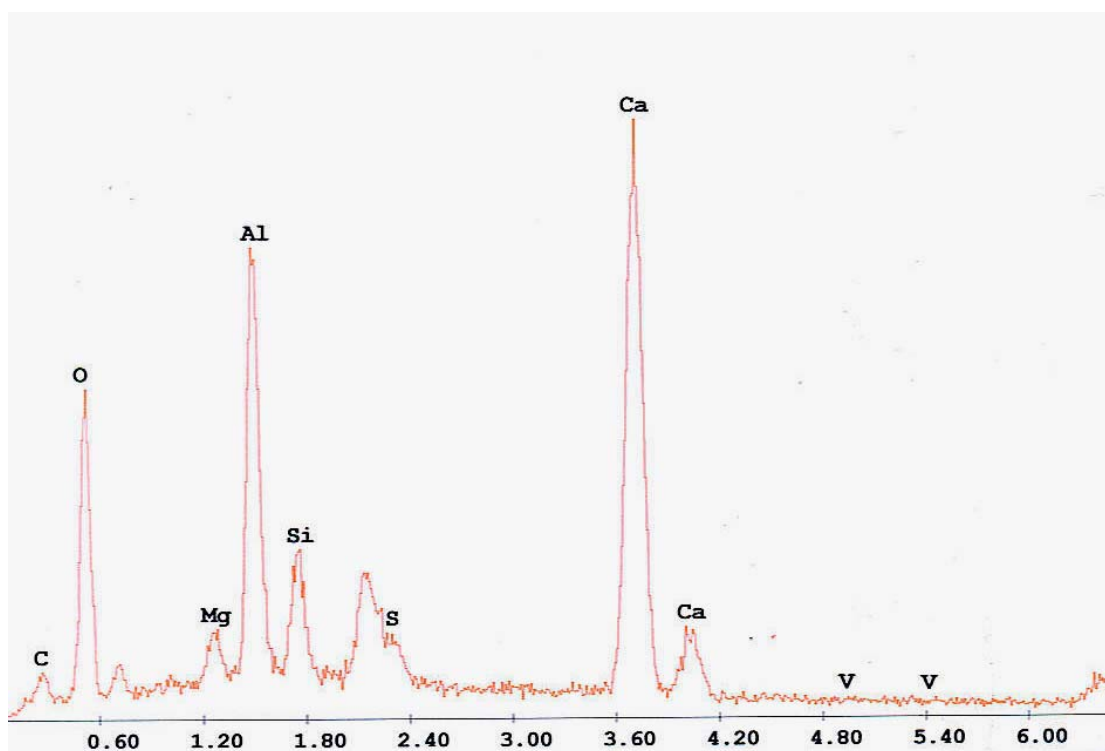


(จ) ปูนเม็ดที่มีวานาเดียม 0.50 เปอร์เซ็นต์



(ฉ) ปูนเม็ดที่มีวานาเดียม 1.00 เปอร์เซ็นต์

รูปที่ 4. 6 พื้นผิวของปูนเม็ดจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM ที่กำลังขยาย 8000 เท่า



รูปที่ 4.7 ผลของการวิเคราะห์ปูนเม็ดด้วยเครื่อง Energy-Dispersive X-ray Spectrophotometer

ซึ่งผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วย EDS นี้จะแสดงในรูปของร้อยละของธาตุต่างๆ ที่มีอยู่ในปูนเม็ด ซึ่งจะแตกต่างกันไปตามตัวอย่างที่ใช้วิเคราะห์ ในการทดสอบนี้เพื่อศึกษาว่าวานาเดียมที่แทรกอยู่ในปูนเม็ดนั้น ได้เข้าไปอยู่ในเฟสโครงสร้างใดของปูนเม็ด จึงได้ทำการวิเคราะห์หาร้อยละของวานาเดียมโดยละเอียด โดยวิเคราะห์ถึงร้อยละของวานาเดียมที่ปรากฏในเฟสของไตรแคลเซียมซิลิเกต ไดแคลเซียมซิลิเกต และไตรแคลเซียมอลูมินेट ตามลำดับ ซึ่งแต่ละตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์จะทำการสุ่มตำแหน่งที่ใช้วิเคราะห์ทั้งหมด 3 ตำแหน่งต่อ 1 ตัวอย่าง โดยผลการทดสอบแสดงในตารางที่ 4.4

จากข้อมูลที่แสดงในตารางจะพบว่า ในปูนเม็ดที่มีวานาเดียมความเข้มข้นต่ำกว่า 0.10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก วานาเดียมจะเข้าไปทำปฏิกิริยากับปูนเม็ดโดยปรากฏในส่วนของไตรแคลเซียมอลูมินेटเป็นหลัก และปรากฏอยู่ในส่วนของไตรแคลเซียมซิลิเกต และไดแคลเซียมซิลิเกตในปริมาณที่ต่ำกว่า และเมื่อความเข้มข้นของวานาเดียมเพิ่มเป็น 0.50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ปริมาณของวานาเดียมที่ปรากฏในเฟสไตรแคลเซียมอลูมินेट จะลดลงอย่างชัดเจน และปรากฏในเฟสไตรแคลเซียมซิลิเกต และไดแคลเซียมซิลิเกต แตกต่างไปจากเดิม จากข้อมูลดังกล่าวแสดงว่า วานาเดียมมีแนวโน้มในการทำปฏิกิริยากับไตรแคลเซียมอลูมินेट และไม่ส่งผลต่อไตรแคลเซียมซิลิเกต และไดแคลเซียมซิลิเกต มากนัก ผลจากการทดลองนี้แสดงให้เห็นว่าวานาเดียมได้แทรกเข้า

ไปในส่วนประกอบหลักของปูนเม็ด โดยเข้าไปแทรกใน ไตรแคลเซียมซิลิเกต ไดแคลเซียมซิลิเกต ไตรแคลเซียมอลูมินา และ เตตระแคลเซียม อลูมิโนเฟอร์ไรท์ โดยผลจากการวิเคราะห์ XRF ได้แสดงให้เห็นว่าวานาเดียมส่วนใหญ่ (> 90%) ได้ค้างอยู่ในปูนเม็ด และไม่ได้ระเหยไปเมื่อมีการเผาพร้อมกับวัตถุดิบของการผลิตปูน ซึ่งสอดคล้องกับผลของการวิเคราะห์ด้วย EDS ดังกล่าวข้างต้น

ตารางที่ 4.4 ส่วนประกอบของปูนเม็ดที่มีวานาเดียมผสมอยู่ในช่วง 0-1เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

ร้อยละของ วานาเดียม โดยน้ำหนัก	เฟสของ ปูนเม็ด	ร้อยละโดยน้ำหนัก								
		C	O	Mg	Al	Si	S	Ca	V	รวม
0.01	alite	6.71	34.17	0.70	0.98	10.17	2.11	44.59	0.57	100
	belite	4.25	29.63	0.69	0.92	11.35	2.99	49.43	0.78	100
	aluminite	3.76	26.33	1.69	11.5	4.87	3.00	47.9	0.95	100
0.05	alite	4.38	28.75	0.56	1.23	11.08	2.48	50.74	0.60	100
	belite	5.32	28.47	0.95	1.14	13.4	2.25	47.92	0.55	100
	aluminite	4.91	26.22	3.21	12.81	7.21	3.28	41.42	1.04	100
0.10	alite	8.74	31.84	0.50	1.02	10.78	1.91	44.74	0.60	100
	belite	6.87	28.80	0.89	1.08	10.47	1.01	50.44	0.60	100
	aluminite	4.79	33.80	6.63	9.42	6.51	1.88	36.28	0.70	100
0.50	alite	6.46	38.45	1.21	2.18	8.46	2.19	40.55	0.59	100
	belite	5.30	36.93	0.68	1.29	11.31	0.92	42.89	0.68	100
	aluminite	4.31	35.40	0.70	0.81	10.09	2.51	45.55	0.63	100
1.00	alite	6.88	39.95	1.15	1.71	9.73	1.29	38.47	0.82	100
	belite	6.11	39.44	1.08	0.95	10.42	1.69	39.59	0.72	100
	aluminite	4.82	43.14	2.52	5.97	4.09	5.01	33.84	0.62	100