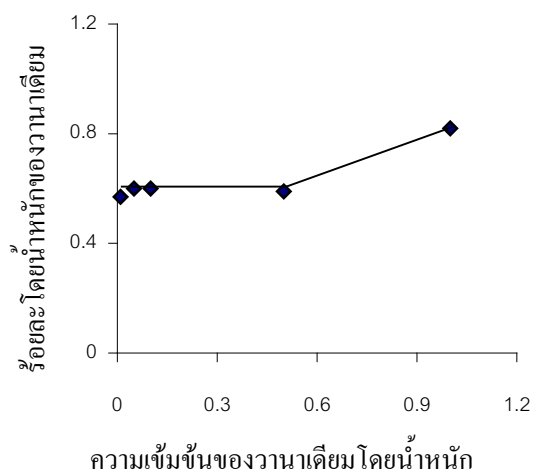
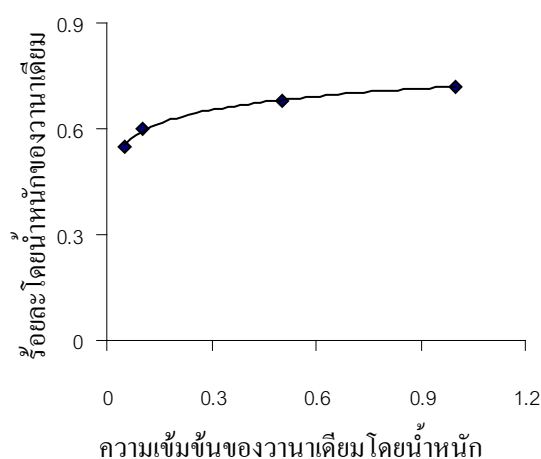


หมายเหตุ: ค่าที่แสดงในตารางแต่ละค่าเป็นค่าเฉลี่ยที่ได้จากการทดสอบทั้งหมด 3 ค่า และค่าที่ได้จาก EDS เป็นค่าที่ได้จากการวิเคราะห์ปริมาณธาตุที่มีอยู่ จึงไม่สามารถใช้อ้างอิงในการทดลองอื่นได้

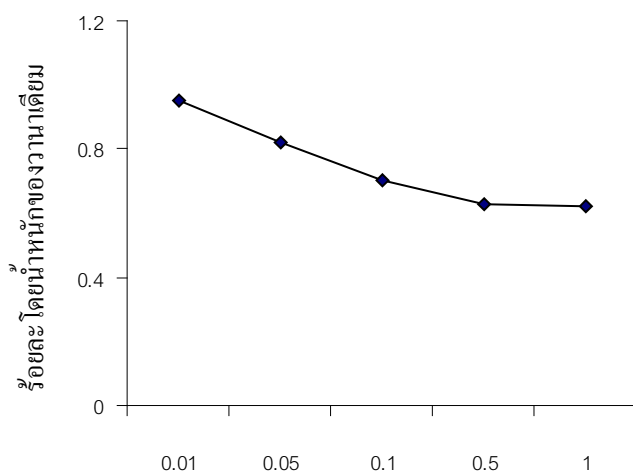
และเมื่อทำการศึกษาข้อมูลที่ได้จากตารางที่ 4.4 พบว่าข้อมูลได้แบ่งออกเป็น 2 ชุด โดยชุดแรกที่มีความเข้มข้นเริ่มต้นของวานาเดียมในปูนเม็ดต่ำกว่า 0.10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของวานาเดียมเท่ากับ 0.10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก วานาเดียมได้ปรากฏในเฟสของไตรแคลเซียมซิลิเกต ไคแคลเซียมซิลิเกตและไตรแคลเซียมอลูมินेट เท่ากับ 0.6 0.6 และ 0.7 ร้อยละโดยน้ำหนัก และเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของวานาเดียมเพิ่มเป็น 1.00 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ปริมาณวานาเดียมที่ปรากฏในเฟสของไตรแคลเซียมซิลิเกต ไคแคลเซียมซิลิเกตและไตรแคลเซียมอลูมินेट เท่ากับ 0.82 0.72 และ 0.62 ร้อยละโดยน้ำหนัก เมื่อนำข้อมูลที่ได้จากตารางมาแสดงเป็นเส้นแนวโน้มได้ดังรูปที่ 4.8



(ก) ร้อยละของวานาเดียมที่ปรากฏในเฟสของ C_3S



(ข) ร้อยละของวานาเดียมที่ปรากฏในเฟสของ C_2S



รูปที่ 4.8 ร้อยละของวานาเดียมที่ปรากฏในเฟสของปูนเม็ดด้วย EDS

จากรูปที่ 4.8 พบว่าที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของวานาเดียมต่ำกว่า 0.10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก วานาเดียมจะเข้าไปทำปฏิกิริยากับปูนเม็ดโดยปรากฏในส่วนของไตรแคลเซียมอลูมินेटเป็นหลัก และปรากฏในส่วนของ ไตรแคลเซียมซิลิเกต และไดแคลเซียมซิลิเกต ในปริมาณที่ต่ำกว่า และเมื่อความเข้มข้นของวานาเดียมเพิ่มสูงขึ้น ปริมาณของวานาเดียมได้ปรากฏในเฟสของ ไตรแคลเซียมซิลิเกต และไดแคลเซียมซิลิเกตเพิ่มขึ้น และปรากฏในเฟสของไตรแคลเซียมอลูมินेटในสัดส่วนที่ลดลง

ข้อมูลในส่วนนี้แสดงให้เห็นว่าที่ความเข้มข้นของวานาเดียมน้อย(น้อยกว่า 0.10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) วานาเดียมจะปรากฏในเฟสของไตรแคลเซียมอลูมินेट เป็นหลัก แต่เมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของวานาเดียมมากขึ้น(มากกว่า 0.10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) วานาเดียมจะปรากฏในเฟสของไตรแคลเซียมอลูมินेटในสัดส่วนที่น้อยลงแต่จะปรากฏในเฟสของไตรแคลเซียมซิลิเกต และ ไดแคลเซียมซิลิเกต ในสัดส่วนที่มากขึ้น

การทดสอบลักษณะโครงสร้างของปูนเม็ดด้วยเครื่อง X-ray diffractometer (XRD) ได้แสดงในรูปที่ 4.9 และ 4.10 โดยในรูปที่ 4.9 แสดงลักษณะโครงสร้างของปูนเม็ดเมื่อมีวานาเดียมเริ่มต้น 0.05 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก และรูปที่ 4.10 แสดงลักษณะโครงสร้างของปูนเม็ดเมื่อมีวานาเดียมเริ่มต้น 1.00 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยทั้งสองกราฟจะนำมาเทียบกับลักษณะโครงสร้างของปูนเม็ดที่ไม่มีวานาเดียมปรากฏอยู่

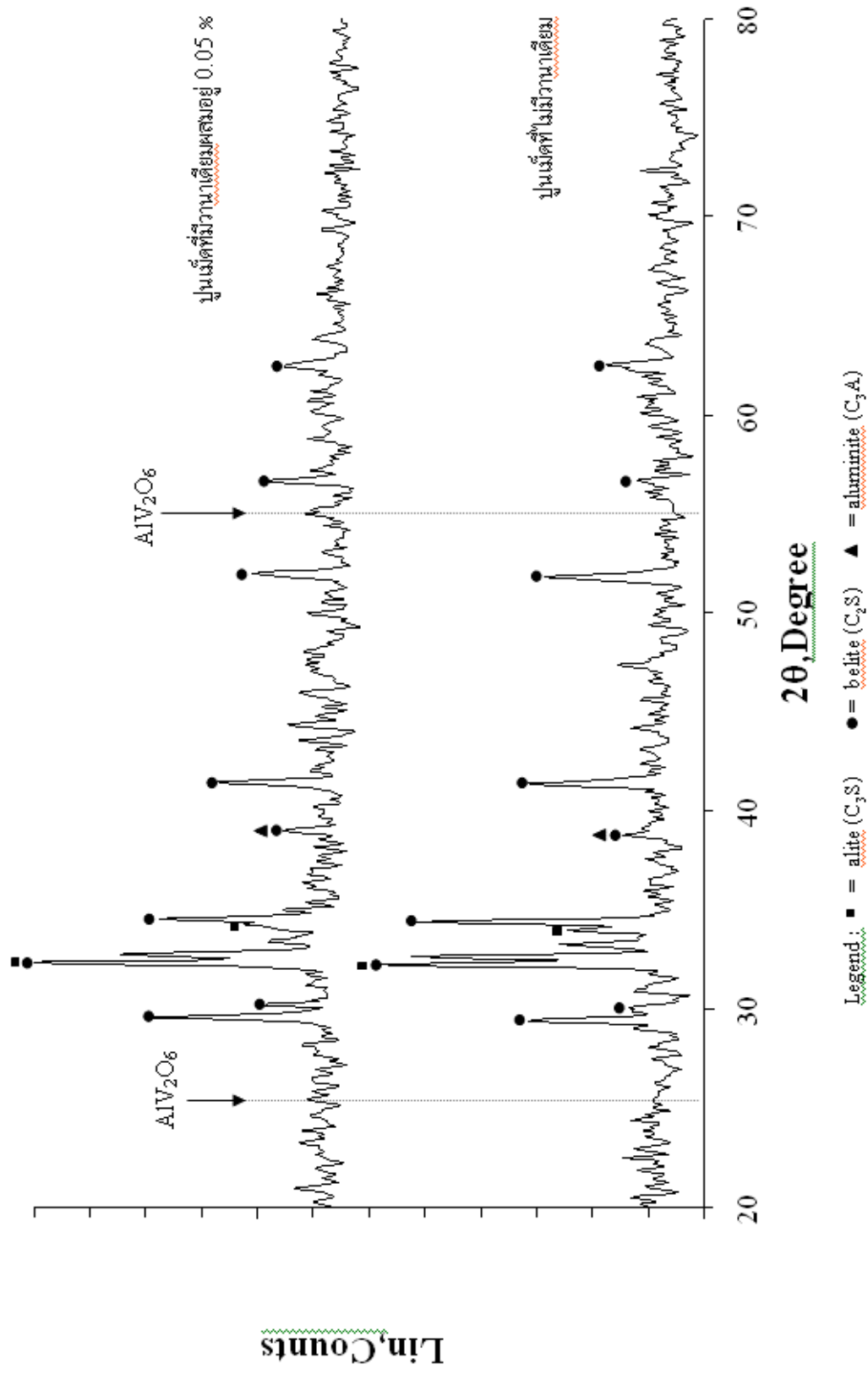
เมื่อมีวานาเดียมเริ่มต้น 0.05 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะเห็นว่าเมื่อพิจารณาลักษณะของพีคที่ได้ในภาพรวมเทียบกับปูนเม็ดที่ได้จากห้องปฏิบัติการ จะพบว่ามิลักษณะไม่แตกต่างกันมากนัก โดยมีระดับความสูงของพีคในภาพรวมและตำแหน่งของไตรแคลเซียมซิลิเกต(C_3S) ไดแคลเซียมซิลิเกต(C_2S) และไตรแคลเซียมอลูมินेट(C_3A) ที่ไม่แตกต่างกัน แสดงให้เห็นว่าวานาเดียมในระดับความเข้มข้นที่ต่ำจะไม่ส่งผลต่อปริมาณของไตรแคลเซียมซิลิเกต(C_3S) และ ไดแคลเซียมซิลิเกต(C_2S) ซึ่งสอดคล้องกับค่าร้อยละของแคลเซียมออกไซด์ที่เหลืออยู่ที่ได้ทดสอบมาข้างต้น ซึ่งผลจากการทดสอบร้อยละของแคลเซียมออกไซด์ที่เหลือได้แสดงให้เห็นว่าที่วานาเดียมความเข้มข้นต่ำ(ต่ำกว่า 0.10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) จะมีค่าร้อยละของแคลเซียมออกไซด์ที่เหลือค่อนข้างคงที่ สิ่งที่น่าสนใจจากกราฟในรูปที่ 4.9 คือ การพบพีคใหม่ ซึ่งแสดงถึงการเกิดสารประกอบชนิดใหม่เกิดขึ้นเมื่อมีวานาเดียมอยู่ในปูนเม็ด จากการวิเคราะห์ตำแหน่งของพีคด้วยเครื่อง XRD จะพบว่า ตำแหน่งของพีคใหม่ที่เกิดขึ้นหลายตำแหน่งสอดคล้องกับตำแหน่งโครงสร้างของสารประกอบออลูมิเนียมวานาเดียมออกไซด์ (AlV_2O_6) โดยพบได้ที่มุม $2\theta = 25.72$ และ 56.60 ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง EDS กล่าวคือ จากผลของ EDS จะพบว่าที่ความเข้มข้นของวานาเดียม 0.05 เปอร์เซ็นต์โดย

น้ำหนัก วานาเดียมจะปรากฏในเฟสของไตรแคลเซียมอลูมินต(C_3A) เป็นหลัก ทำให้ในการตรวจสอบลักษณะโครงสร้างของวานาเดียมที่ระดับความเข้มข้นเริ่มต้นเดียวกันในปูนเม็ด ได้สารประกอบใหม่ในรูปของอลูมิเนียมวานาเดียมออกไซด์เกิดขึ้น ซึ่งเกิดจากการทำปฏิกิริยาของวานาเดียมและอลูมิเนียมในปูนเม็ด

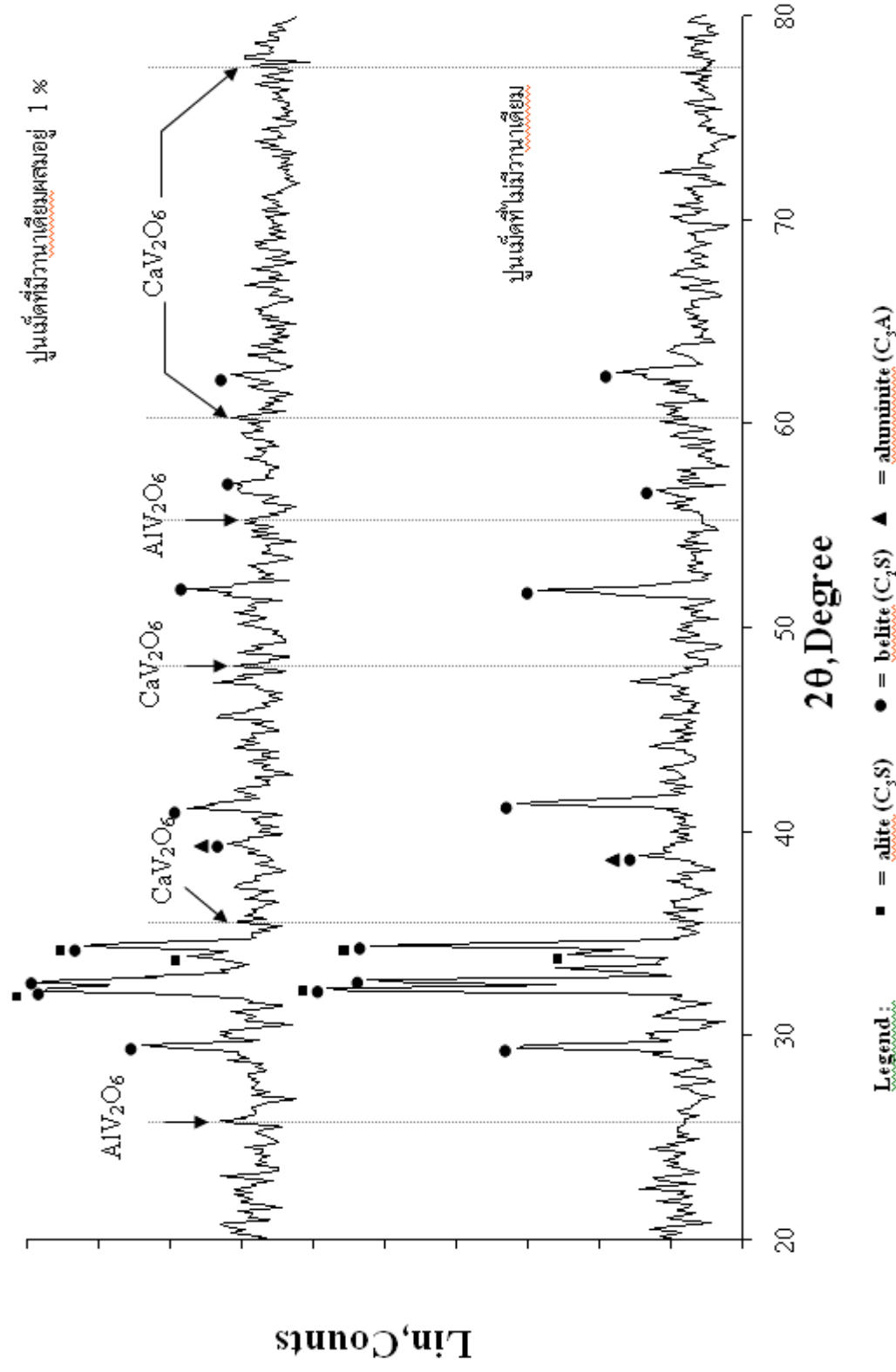
เมื่อพิจารณารูปที่ 4.10 เมื่อวานาเดียมมีความเข้มข้นสูงขึ้น คือ 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะพบว่าเมื่อพิจารณาลักษณะของโครงสร้างของปูนเม็ดในภาพรวมเทียบกับปูนเม็ดที่ไม่มีวานาเดียม จะเห็นการลดลงของฟิกลอย่างชัดเจน การลดลงของฟิกลนี้เริ่มเกิดขึ้นเมื่อมีวานาเดียมระดับความเข้มข้นมากกว่า 0.10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักอยู่ในปูนเม็ด ซึ่งแสดงถึงการลดลงของปริมาณไตรแคลเซียมซิลิเกต(C_3S) และ ไดแคลเซียมซิลิเกต(C_2S) เมื่อมีวานาเดียมในปูนเม็ดในระดับความเข้มข้นที่สูงขึ้น ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จากการทดสอบค่าร้อยละของแคลเซียมออกไซด์ที่เหลือซึ่งมีค่าร้อยละของแคลเซียมออกไซด์ที่เหลือเพิ่มขึ้นจากเดิมเมื่อปูนเม็ดไม่มีวานาเดียมปนอยู่ แสดงให้เห็นถึงการขัดขวางของวานาเดียมที่มีต่อการเปลี่ยนรูปของแคลเซียมออกไซด์ไปเป็นไตรแคลเซียมซิลิเกต(C_3S) และ ไดแคลเซียมซิลิเกต(C_2S) ของปูนเม็ด นอกจากนี้ในการตรวจสอบถึงส่วนประกอบใหม่ที่เกิดขึ้นที่วานาเดียมระดับความเข้มข้น 1.00 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก พบว่านอกจากจะพบฟิกลของ อลูมิเนียมวานาเดียมออกไซด์ (AlV_2O_6) ซึ่งปรากฏมาตั้งแต่ระดับความเข้มข้นของวานาเดียมเป็น 0.05 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักแล้ว ยังพบสารประกอบใหม่ คือ แคลเซียมวานาเดียมออกไซด์ (CaV_2O_6) โดยพบได้ที่มุม $2\theta = 35.55, 60.14$ และ 77.64

จากรูปสังเกตได้ว่าฟิกลของสารประกอบที่เกิดขึ้นใหม่มีลักษณะไม่ชัดเจน ทางผู้วิจัยได้เตรียมปูนเม็ดที่มีความเข้มข้นของวานาเดียมสูงขึ้น โดยเพิ่มเป็น 1.50 และ 2.00 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเพื่อศึกษาถึงการเกิดฟิกลของสารประกอบ อลูมิเนียมวานาเดียมออกไซด์(AlV_2O_6) และแคลเซียมวานาเดียมออกไซด์ (CaV_2O_6) ซึ่งจากการวิเคราะห์พบว่า ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของวานาเดียมเพิ่มขึ้น ฟิกลขององค์ประกอบหลักของปูนเม็ดลดลง และมีสารประกอบใหม่เกิดขึ้น ได้แก่ อลูมิเนียมวานาเดียมออกไซด์($AlVO_4$) และแคลเซียมวานาเดียมออกไซด์(CaV_2O_6) ดังแสดงในรูปที่ 4.11

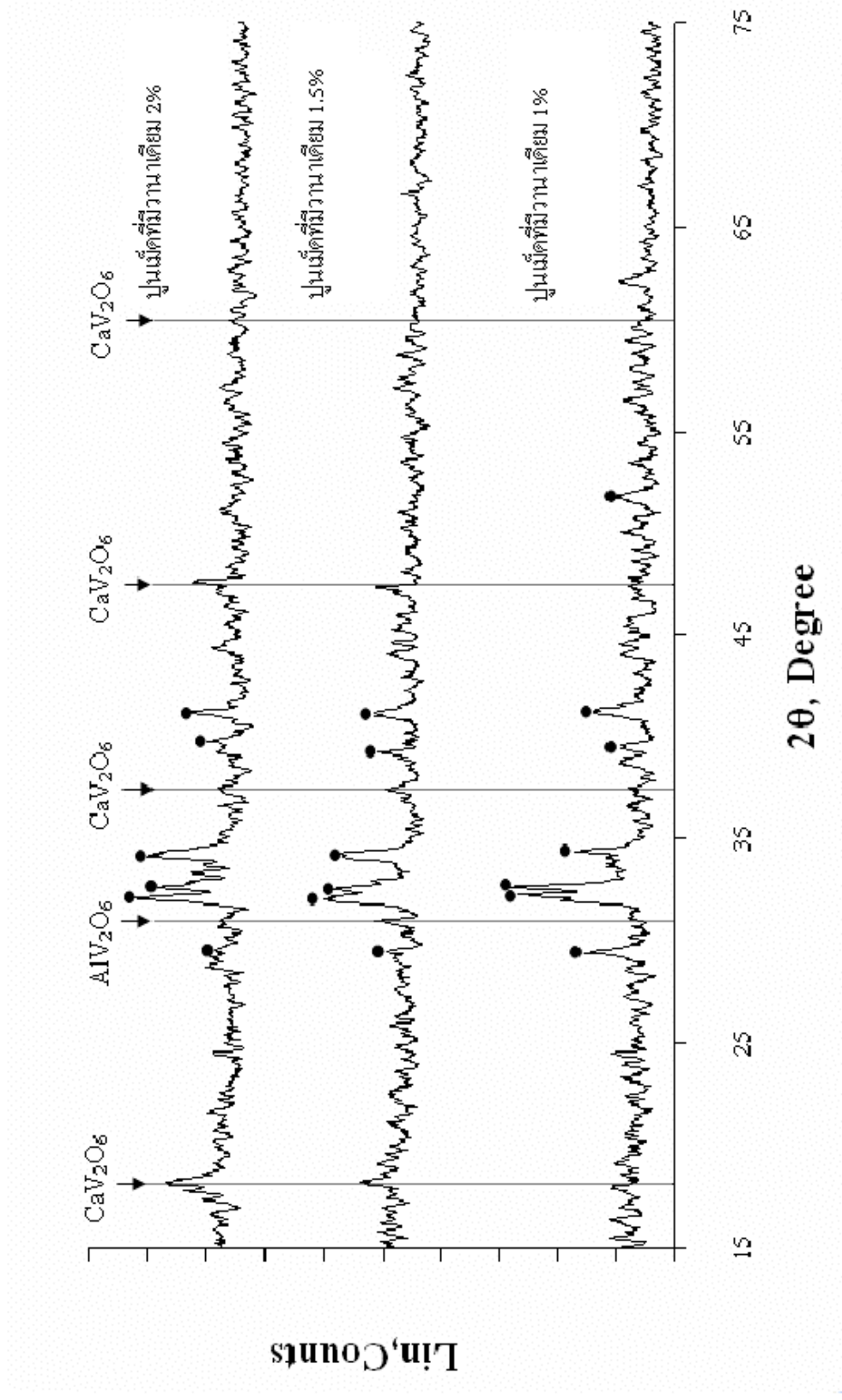
จากข้อมูลเหล่านี้ แสดงให้เห็นว่าเมื่อความเข้มข้นของวานาเดียมเพิ่มขึ้น วานาเดียมได้ไปทำปฏิกิริยากับอลูมิเนียมเกิดเป็นสารประกอบอลูมิเนียมวานาเดียมออกไซด์ และทำปฏิกิริยากับแคลเซียมทำให้เกิดสารประกอบแคลเซียมวานาเดียมออกไซด์ และวานาเดียมยังส่งผลให้ทำให้เกิดการขัดขวางการเกิดไตรแคลเซียมซิลิเกต(C_3S) และ ไดแคลเซียมซิลิเกต(C_2S) อีกด้วย



รูปที่ 4.9 ผลของการวิเคราะห์ XRD โดยเปรียบเทียบระหว่างปูนเม็ดที่ไม่มีวานาเดียมกับปูนเม็ดที่มีวานาเดียม 0.05 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก



รูปที่ 4.10 ผลของการวิเคราะห์ XRD โดยเปรียบเทียบระหว่างปูนเม็ดที่ไม่มีวานาเดียมกับปูนเม็ดที่มีวานาเดียม 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก



รูปที่ 4.11 ผลของการวิเคราะห์ XRD โดยเพิ่มความเข้มข้นของวานาเดียม ในปูนเม็ด

4.3 ผลของวานาเดียมที่มีต่อการก่อตัวของซีเมนต์เฟสค์

การทดลองในส่วนนี้จะเป็นการศึกษาถึงผลของวานาเดียมที่มีต่อเวลาในการก่อตัว(setting time) ของซีเมนต์เฟสค์ โดยดำเนินการทดสอบตามมาตรฐาน ASTM 191 ด้วยการทดสอบแบบ ไว แคต(vicat test) และเปลี่ยนค่าความเข้มข้นเริ่มต้นของวานาเดียมเป็น 0 0.01 0.05 0.10 0.50 และ 1.00 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

ทั้งนี้สืบเนื่องจากปัจจัยที่มีผลต่อการก่อตัวของซีเมนต์ที่สำคัญได้แก่ ขนาดของซีเมนต์ ซึ่งตามทฤษฎีแล้วหากขนาดของซีเมนต์มีขนาดเพิ่มขึ้น จะส่งผลให้เวลาในการก่อตัวของซีเมนต์มากขึ้น การทดลองในส่วนนี้จึงมีการตั้งสมมติฐานไว้ในสองกรณี คือ

สมมติฐานที่ 1 ถ้าปูนเม็ดมีวานาเดียมอยู่ วานาเดียมจะส่งผลต่อการเปลี่ยนแปลงขนาดของซีเมนต์ จึงทำให้เวลาในการก่อตัวของซีเมนต์เปลี่ยนแปลงไป

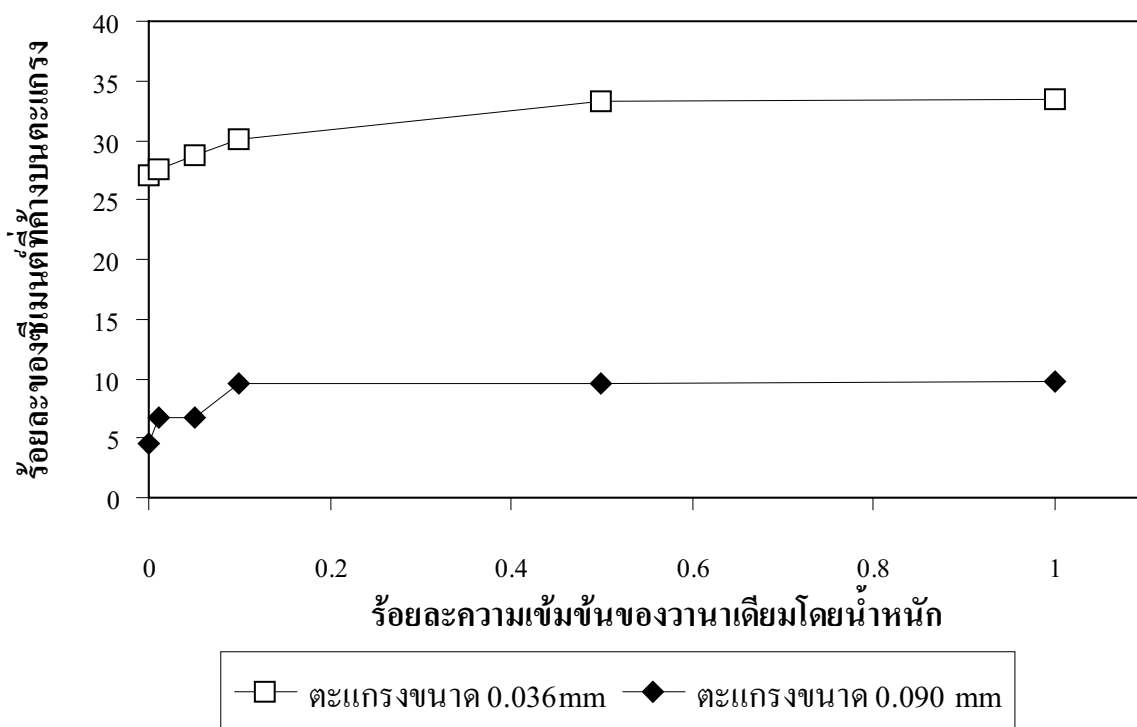
สมมติฐานที่ 2 วานาเดียมส่งผลต่อการก่อตัวของซีเมนต์โดยตรง ซึ่งไม่ขึ้นอยู่กับ การเปลี่ยนแปลงขนาดของซีเมนต์ โดยในการหาผลของวานาเดียมที่มีต่อการก่อตัวของซีเมนต์ในงานวิจัยนี้จึงทำการศึกษาถึงผลของวานาเดียมที่มีต่อขนาดของซีเมนต์ร่วมด้วย

ผลของวานาเดียมที่มีต่อขนาดของปูนเม็ดแสดงในตารางที่ 4.5 และรูปที่ 4.12 โดยในการทดลองนี้ได้กำหนดให้ค่าความละเอียด (Blaine fineness) ของซีเมนต์ที่ได้จากการบดอยู่ระหว่าง 3300-3600 ซม²/กรัม และได้ใช้ค่าของความละเอียดประมาณ 3500 ซม²/กรัม ซึ่งเป็นค่าที่ใช้จริงในการผลิตซีเมนต์สำหรับการผลิตซีเมนต์แบบปอร์ตแลนด์ประเภทที่ 1(ตราอินทรีเพชร) ของบริษัทปูนซีเมนต์นครหลวง(มหาชน) จำกัด จากผลการทดลองในตารางที่ 4.5 พบว่าเมื่อมีวานาเดียมในปูนเม็ดน้อยกว่า 0.05 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะมีร้อยละของซีเมนต์ที่ค้ำบนตะแกรงขนาด 36 และ 90 ไมโครเมตร ที่ไม่แตกต่างจากซีเมนต์ที่ไม่มีวานาเดียมอยู่ โดยซีเมนต์ที่ไม่มีวานาเดียมมีค่าร้อยละที่ค้ำบนตะแกรงขนาด 36 และ 90 ไมโครเมตร เท่ากับ 27 และ 4.6 ตามลำดับ และที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของวานาเดียม 0.01 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะมีร้อยละของซีเมนต์ที่ค้ำบนตะแกรงขนาด 36 และ 90 ไมโครเมตร ในปริมาณ 28.7 และ 6.8 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ แต่เมื่อเพิ่มความเข้มข้นเริ่มต้นของวานาเดียมโดยมากกว่า 0.10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ค่าร้อยละของซีเมนต์ที่ค้ำบนตะแกรงขนาด 36 และ 90 ไมโครเมตรจะมีมากขึ้น ซึ่งที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของวานาเดียม 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีค่าร้อยละที่ค้ำบนตะแกรงขนาด 36 และ 90 ไมโครเมตร เท่ากับ 33.5 และ 9.8 ตามลำดับ เมื่อนำค่าที่ได้จากตารางที่ 4.5 มาแสดงเป็นลักษณะเส้นแนวโน้มได้ดังรูปที่ 4.12 ซึ่งจากรูปแสดงให้เห็นว่าที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของวานาเดียมต่ำกว่า 0.10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ร้อยละของซีเมนต์ที่ค้ำบนตะแกรงขนาด 36 และ 90 ไมโครเมตร มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นแต่เพิ่มขึ้นในปริมาณน้อยเมื่อเทียบกับซีเมนต์ที่ไม่มีวานาเดียม แต่เมื่อพิจารณาที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของวานาเดียมสูงขึ้นแนวโน้มของร้อยละที่ค้ำบนตะแกรงขนาด 36 และ 90 ไมโครเมตร มีปริมาณมากขึ้นเมื่อเทียบกับซีเมนต์ที่ไม่มีวานาเดียม ซึ่งแสดงถึงการเพิ่มของขนาดของซีเมนต์เมื่อมีวานาเดียมมากขึ้นในปูนเม็ด

ตารางที่ 4.5 คุณสมบัติทางกายภาพของปูนซีเมนต์ที่มีวานาเดียมอยู่ในองค์ประกอบ

ร้อยละความเข้มข้น ของ วานาเดียมโดยน้ำหนัก	ความ ละเอียด ($\text{cm}^2/\text{กรัม}$)	ร้อยละของปูนเ มีด ที่ค้ำ ง บนตะแกรง		ร้อยละของ SO_3	LOI
		36 ไมโครเมตร	90 ไมโครเมตร		
0	3548	27.0	4.6	2.48	0
0.01	3504	27.6	6.8	2.56	0
0.05	3554	28.7	6.8	2.48	0
0.10	3463	30.1	9.6	2.67	0
0.50	3457	33.2	9.6	2.51	0
1.00	3552	33.5	9.8	2.54	0

หมายเหตุ: LOI คือมวลสารที่หายไปเนื่องจากการเผา



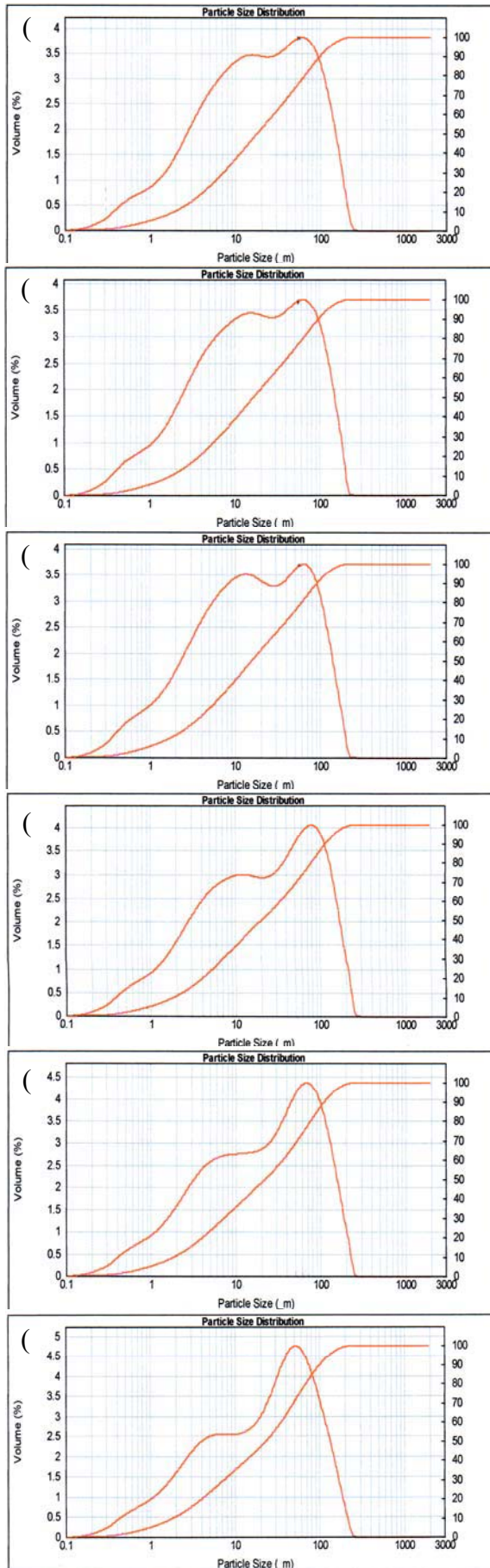
รูปที่ 4.12 ร้อยละของซีเมนต์ที่ค้ำ งบนตะแกรงเมื่อมีวานาเดียมในปูนเมีดที่ความเข้มข้นต่างๆ

นอกจากนี้เพื่อแสดงผลของวานาเดียมที่มีต่อขนาดของซีเมนต์ได้อย่างชัดเจน ทางผู้วิจัยจึงได้ทำการวิเคราะห์การกระจายขนาดอนุภาคของซีเมนต์(size distribution) โดยเปรียบเทียบระหว่างการกระจายขนาดของซีเมนต์เมื่อไม่มีวานาเดียมปะปนอยู่กับการกระจายขนาดของซีเมนต์ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของ วานาเดียมต่างๆ กันซึ่งแสดงผลดังรูปที่ 4.13

โดยจากผลของการกระจายขนาดอนุภาคของซีเมนต์พบว่าเมื่อนำกราฟการกระจายขนาดอนุภาคของซีเมนต์เมื่อไม่มีวานาเดียมเทียบกับการกระจายขนาดอนุภาคของซีเมนต์เมื่อมีวานาเดียมเริ่มต้น 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะเห็นว่ากราฟมีลักษณะที่ไม่แตกต่างกันมากนัก โดยที่วานาเดียมเริ่มต้น 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักการกระจายตัวของอนุภาคของซีเมนต์ลดลงเล็กน้อย ดังแสดงในรูปที่ 4.13 แต่หากพิจารณาถึงขนาดของอนุภาคในภาพรวมดังรูปที่ 4.14 จะพบว่าเมื่อปริมาณของ วานาเดียมในปูนเม็ดเพิ่มขึ้น จะทำให้อนุภาคของซีเมนต์ในภาพรวมที่มีขนาดใหญ่ขึ้นมีปริมาณเพิ่มขึ้น และอนุภาคของซีเมนต์ในภาพรวมที่มีขนาดเล็กน้อยลงอย่างเห็นได้ชัด ซึ่งสอดคล้องกับผลที่ได้จากการร่อนผ่านตะแกรงในตารางที่ 4.5

การเพิ่มปริมาณของวานาเดียมซึ่งส่งผลต่อขนาดที่เพิ่มขึ้นของซีเมนต์นั้น สามารถอธิบายผลได้โดยเมื่อความเข้มข้นของวานาเดียมเพิ่มขึ้น จะส่งผลให้ซีเมนต์มีความแข็งแรงเพิ่มขึ้นทำให้ในการบดต้องใช้เวลามากขึ้น จึงมีร้อยละของซีเมนต์ที่ค้างอยู่บนตะแกรงแต่ละขนาดมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อใช้เวลาในการบดคงที่ซึ่งการทดลองที่ได้นี้สอดคล้องกับผลจากงานวิจัยของ Tsivilis and Kakali, 1997[33]

ผลของวานาเดียมที่ความเข้มข้นต่างๆ ต่อระยะเวลาในการก่อตัวของซีเมนต์แสดงในรูปที่ 4.15 ซึ่งจากกราฟแสดงให้เห็นว่าเมื่อวานาเดียมในปูนเม็ดมีปริมาณเพิ่มขึ้นจะทำให้ระยะเวลาที่ใช้ในการก่อตัวเพิ่มขึ้น โดยซีเมนต์ที่ไม่มีวานาเดียมอยู่จะใช้เวลาในการก่อตัวเริ่มต้น 50 นาที และระยะเวลาในการก่อตัวสุดท้าย 78 นาที จากการทดลองพบว่าวานาเดียมที่ความเข้มข้นต่ำกว่า 0.05 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะไม่ส่งผลมากนักต่อระยะเวลาในการก่อตัว ในขณะที่เมื่อมีวานาเดียมที่ความเข้มข้น 1.00 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก อยู่ในปูนเม็ดจะทำให้ระยะเวลาในการก่อตัวของซีเมนต์ทั้งระยะเวลาในการก่อตัวเริ่มต้น และระยะเวลาในการก่อตัวสุดท้ายนานขึ้นประมาณ 2 เท่าของเวลาที่ใช้ในการก่อตัวเมื่อปูนเม็ดไม่มีวานาเดียมปะปนอยู่ กล่าวคือระยะเวลาในการก่อตัวเริ่มต้นเป็น 108 นาที และระยะเวลาในการก่อตัวสุดท้ายเป็น 155 นาที



รูปที่ 4.13 การกระจายขนาดของ
อนุภาคซีเมนต์เมื่อ

(ก) ไม่มีวานาเดียม

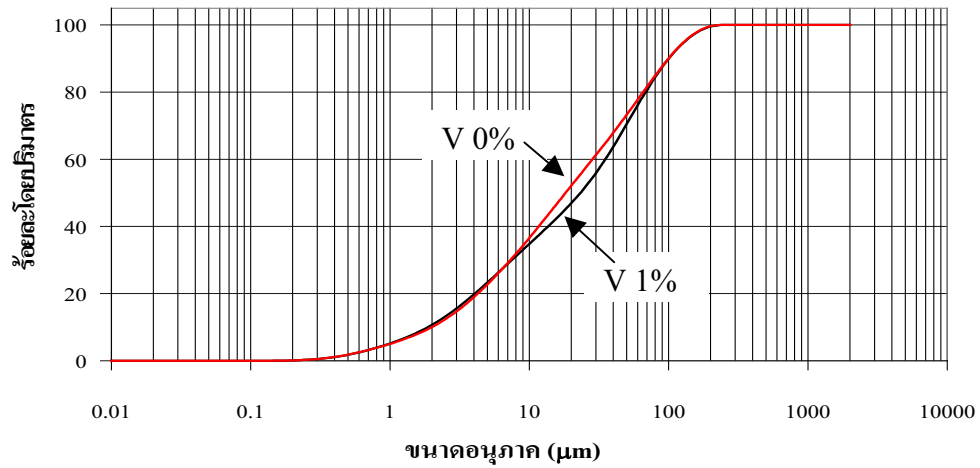
(ข) มีวานาเดียมที่ 0.01 เปอร์เซ็นต์

(ค) มีวานาเดียมที่ 0.05 เปอร์เซ็นต์

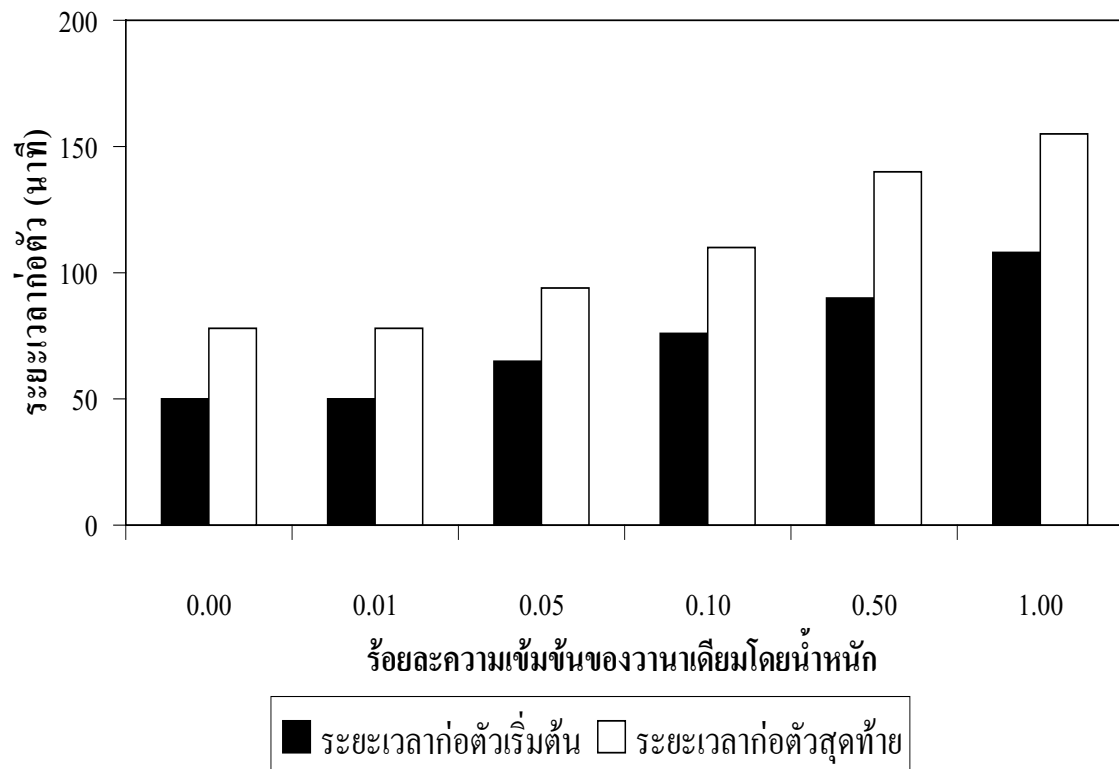
(ง) มีวานาเดียมที่ 0.10 เปอร์เซ็นต์

(จ) มีวานาเดียมที่ 0.50 เปอร์เซ็นต์

(ฉ) มีวานาเดียมที่ 1.00 เปอร์เซ็นต์



รูปที่ 4.14 การเปรียบเทียบการกระจายอนุภาคของซีเมนต์ที่ไม่มีวานาเดียมและที่มีวานาเดียม 1.00 เปอร์เซ็นต์โดย น้ำ หนัก

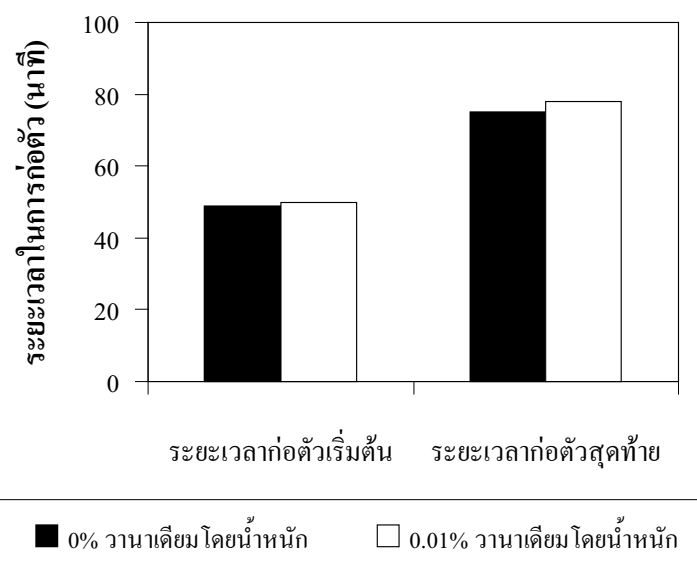


รูปที่ 4.15 ผลของวานาเดียมที่ความเข้มข้นต่างๆต่อระยะเวลาในการก่อตัวของซีเมนต์

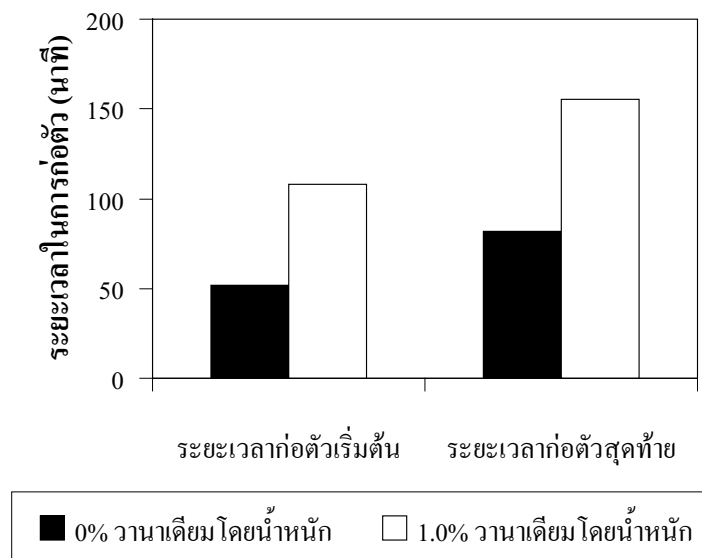
จากผลการทดลองในรูปที่ 4.12 ได้แสดงว่าปริมาณของวานาเดียมส่งผลต่อขนาดของซีเมนต์ซึ่งอาจส่งผลต่อระยะเวลาก่อตัวของซีเมนต์ที่เป็นผลดังรูปที่ 4.15 ได้ตามสมมติฐานที่ 1 ในงานวิจัยนี้จึงได้ทำการศึกษาค้นหาขนาดของซีเมนต์ที่ไม่มีวานาเดียมแต่มีร้อยละของซีเมนต์ในขนาดต่างๆที่ใกล้เคียงกับซีเมนต์ที่มีวานาเดียมที่ 0.01 เปอร์เซ็นต์โดย น้ำ ๑ หน่วย(ชุด การทดลอง A) และ 1.00 เปอร์เซ็นต์โดย น้ำ ๑ หน่วย (ชุดการทดลอง B) มาทดสอบ เพื่อใช้หาระยะเวลาในการก่อตัวและนำมาเปรียบเทียบกับระยะเวลาที่ใช้ในการก่อตัวของซีเมนต์เมื่อมีวานาเดียมอยู่ โดยแสดงผลของการทดสอบดังตารางที่ 4.6 และรูปที่ 4.16 (ก) และ (ข)

ตารางที่ 4.6 การเปรียบเทียบเวลาในการก่อตัวของซีเมนต์ เมื่อมีวานาเดียมและไม่มีวานาเดียมที่มีขนาดร้อยละของซีเมนต์ต่างๆ

ชุดการทดลองที่	ร้อยละความเข้มข้นของวานาเดียมโดยน้ำหนัก	ร้อยละของปูนเม็ดที่ค้ำบนตะแกรง		ระยะเวลาก่อตัวเริ่มต้น (นาท)	ระยะเวลาก่อตัวสุดท้าย (นาท)
		36 ไมโครเมตร	90 ไมโครเมตร		
A-1	0	27.8	6.8	49	75
A-2	0.01	27.6	6.8	50	78
B-1	0	33.5	9.8	52	82
B-2	1.0	33.5	9.8	108	155



(ก) สัดส่วนของซีเมนต์ตามการทดลองชุด A



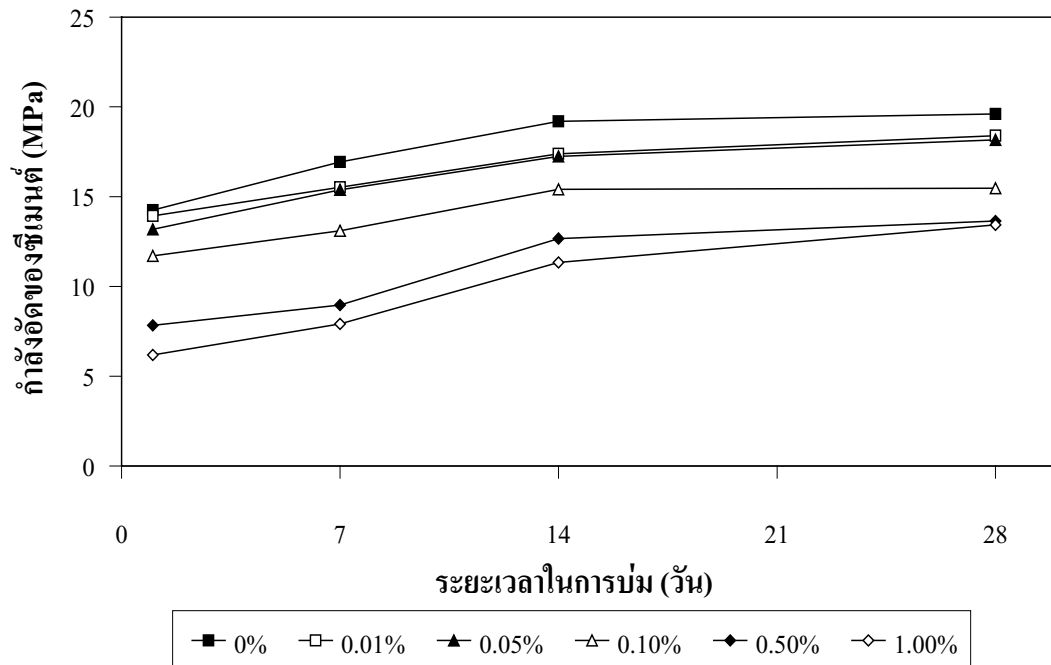
(ข) สัดส่วนของซีเมนต์ตามการทดลองชุด B

รูปที่ 4.16 ระยะเวลาในการก่อตัวของซีเมนต์เปรียบเทียบระหว่างการใช้ปูนเม็ดที่วนาเดียม และไม่มีวนาเดียม

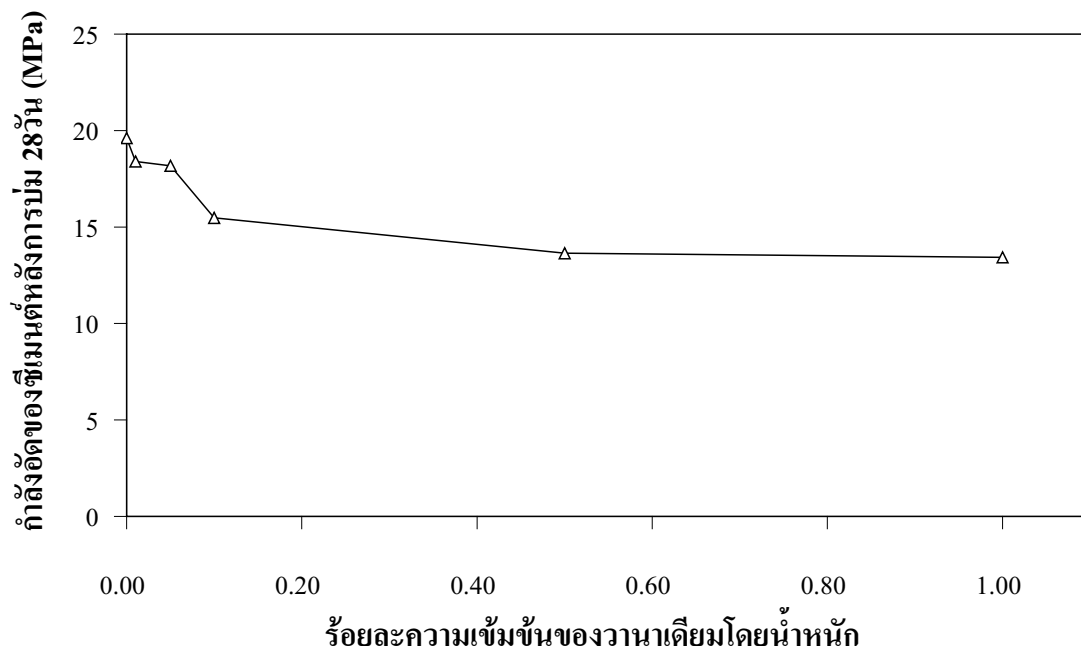
จากผลในรูปที่ 4.16 พบว่าแม้ว่าขนาดของอนุภาคซีเมนต์จะอยู่ในสัดส่วนที่ใกล้เคียงกันมาก แต่ระยะเวลาในการก่อตัวนั้นแตกต่างกัน โดยพบว่าเมื่อมีวนาเดียมปริมาณน้อยๆ อยู่ในปูนเม็ด (0.01 เปอร์เซ็นต์โดย น้ำ หนัก) จะทำให้ได้ค่าระยะเวลาในการก่อตัวเริ่มต้นและสุดท้ายที่ไม่แตกต่างกันในทีนี้ค่าการก่อตัวเริ่มต้นและสุดท้ายประมาณ 50 และ 75 นาที ตามลำดับ แต่เมื่อมีวนาเดียมในปริมาณ 1.00 เปอร์เซ็นต์โดย น้ำ หนัก จะพบว่าระยะเวลาในการก่อตัวเริ่มต้น และเวลาในการก่อตัวสุดท้ายต่างกันอย่างเห็นได้ชัดซึ่งค่าระยะเวลาในการก่อตัวเริ่มต้นและสุดท้ายเท่ากับ 108 และ 155 นาที ตามลำดับ ซึ่งเป็นไปตามสมมติฐานที่ 2 ที่ว่าวนาเดียมไม่เพียงแต่ส่งผลต่อขนาดของซีเมนต์เท่านั้น ยังส่งผลโดยตรงต่อระยะเวลาในการก่อตัวอีกด้วย

4.4 ผลของวานาเดียมที่มีต่อการรับกำลังอัดของซีเมนต์มอร์ต้า

ผลที่ได้จากการทดสอบการรับกำลังอัดของซีเมนต์เมื่อมีวานาเดียมอยู่ในปูนเม็ดที่ค่าความเข้มข้นต่างๆ แต่ละความเข้มข้นทำการทดลอง 3 ตัวอย่างแสดงในรูปที่ 4.17 โดยในการทดลองนี้ได้ทำการวัดค่าการรับกำลังอัดของซีเมนต์ที่ 1 7 14 และ 28 วัน ซึ่งพบว่าค่าการรับกำลังอัดของซีเมนต์ที่ไม่มีวานาเดียมอยู่มีค่าสูงสุด โดยค่าการรับกำลังอัดเพิ่มขึ้นตามระยะเวลาที่ใช้ในการบ่ม และเริ่มจะคงที่เมื่อระยะเวลาที่ใช้ในการบ่มเป็น 14 วันเป็นต้นไป แต่เมื่อมีวานาเดียมปรากฏอยู่ในซีเมนต์ การรับกำลังอัดในแต่ละช่วงระยะเวลาที่ใช้ในการบ่มจะลดลงอย่างชัดเจนตามความเข้มข้นของวานาเดียมที่เพิ่มขึ้นในปูนเม็ด จากกราฟในรูปที่ 4.18 ซึ่งเป็นการนำค่าการรับกำลังอัดในวันที่ 28 ของซีเมนต์ที่มีวานาเดียมที่ปนอยู่ในปูนเม็ดในความเข้มข้น 0 0.01 0.05 0.10 0.50 และ 1.00 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มาเปรียบเทียบ จากกราฟจะเห็นได้ชัดว่าเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของวานาเดียมมากขึ้นค่าการรับกำลังอัดของซีเมนต์มีแนวโน้มลดลงและเมื่อพิจารณาถึงปูนเม็ดที่ไม่มีวานาเดียมค่าการรับกำลังอัดในวันที่ 28 มีค่าเป็น 19.61 Mpa แต่เมื่อมี วานาเดียมอยู่ในปูนเม็ดค่าการรับกำลังอัดในวันที่ 28 ของปูนเม็ดที่มีวานาเดียมที่ความเข้มข้น 0.01 0.05 0.10 0.50 และ 1.00 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักเป็น 18.40 18.17 15.47 13.64 และ 13.43 Mpa



รูปที่ 4.17 การรับกำลังอัดของซีเมนต์ตามช่วงระยะเวลาในการบ่มเมื่อมีวานาเดียมอยู่ในปูนเม็ด



รูปที่ 4.18 การรับกำลังอัดวันที่ 28 ของซีเมนต์ที่มีวานาเดียมในปูนเม็ดที่ความเข้มข้นต่างๆ

การลดลงของการรับกำลังอัดของซีเมนต์เมื่อมีวานาเดียม นั้น อาจอธิบายได้จากการลดลงของปริมาณของไตรแคลเซียมซิลิเกต และไดแคลเซียมซิลิเกต และการเพิ่มขึ้นของร้อยละของแคลเซียมออกไซด์ ซึ่งเห็นได้ชัดเจนจากกราฟที่วิเคราะห์ด้วย X-ray diffraction ซึ่งแสดงในรูปที่ 4.9 นอกจากนี้ หากพิจารณาถึงผลของวานาเดียมที่มีต่อขนาดของซีเมนต์ซึ่งทำให้ปูนเม็ดมีขนาดใหญ่ขึ้นนั้นดังแสดงในตารางที่ 4.5 โดยผลของขนาดของซีเมนต์ต่อการรับกำลังอัดนั้นอธิบายโดย Tavares and Cerqueira, 2005[34] ว่าการรับกำลังอัดจะเพิ่มขึ้นเมื่อซีเมนต์มีขนาดอนุภาคลดลง ในขณะที่เดียวกันการรับกำลังอัดของซีเมนต์จะลดลงเมื่อซีเมนต์มีขนาดอนุภาคเพิ่มขึ้น ทั้งนี้เมื่อซีเมนต์มีขนาดอนุภาคเพิ่มขึ้น อนุภาคที่มีขนาดใหญ่ ซึ่งมักมีขนาดไม่สม่ำเสมอ และมีความพรุนมากนั้นจะเป็นตัวควบคุมการรับกำลังอัดของซีเมนต์

4.5 การชะล้างวานาเดียมจากซีเมนต์

4.5.1 การชะล้างวานาเดียมด้วยวิธี Microwave-assisted leach method 3051 A

การชะล้างโลหะหนักจากซีเมนต์ด้วยวิธีนี้ จะบอกถึงปริมาณของโลหะหนักทั้งหมดที่สามารถถูกชะล้างออกมาได้ ซึ่งในการทดสอบด้วยวิธี Microwave-assisted leach method 3051 A นี้ เป็นการสกัดโลหะหนักจากซีเมนต์ด้วยกรดไนตริกเข้มข้นร่วมกับให้ความร้อนในการสกัด ซึ่งจะสามารถสกัดโลหะหนักที่ไม่ถูกกักขังในเมตริกซ์ซีเมนต์ให้ออกมาได้ โดยวิธีการนี้จะใช้ในการวัดถึงปริมาณของโลหะหนักทั้งหมดที่สามารถถูกชะล้างออกมาได้ โดยการใช้อกรดไนตริกเข้มข้นนี้จะไม่ใช่การจำลองสภาวะที่เกิดขึ้นจริงในธรรมชาติ แต่เป็นการสกัดโดยอาศัยปฏิกิริยาทางเคมีเป็นหลักเพื่อให้ได้ปริมาณของโลหะหนักทั้งหมด

ผลของการสกัดวานาเดียมด้วยวิธีนี้ แสดงในตารางที่ 4.7 โดยในการทดลองนี้ได้ทำการทดลอง 3 ครั้ง ซึ่งได้ค่าใกล้เคียงกันทั้ง 3 ครั้ง โดยปริมาณวานาเดียมเริ่มต้นที่มีในปูนเม็ดจะแตกต่างกัน คือ 0.01 0.05 0.10 0.50 และ 1.00 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ตามลำดับ

ตารางที่ 4.7 ผลของการชะล้างวานาเดียมด้วยวิธี Microwave-assisted leach method 3051A

ร้อยละความเข้มข้นของ วานาเดียมเริ่มต้นโดยน้ำหนัก	ปริมาณวานาเดียมที่ถูกชะล้าง (มก./กก.)			
	ตัวอย่างที่ 1	ตัวอย่างที่ 2	ตัวอย่างที่ 3	เฉลี่ย
0	0	0	0	0
0.01	18	22	21	20
0.05	60	69	70	66
0.10	116	91	92	100
0.50	703	734	736	724
1.00	1628	1810	1803	1747

จากผลการทดลองจะเห็นว่าที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของวานาเดียม 0.01 0.05 0.10 0.50 และ 1.00 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก วานาเดียมทั้งหมดที่ถูกชะล้างออกมาเท่ากับ 20 66 100 724 และ 1747 มก./กก. โดยปริมาณวานาเดียมที่สามารถถูกสกัดออกมาได้จากซีเมนต์คิดเป็น ค่าเฉลี่ยประมาณ 10-15 เปอร์เซ็นต์ของปริมาณวานาเดียมเริ่มต้นที่มีอยู่ในปูนเม็ด โดยส่วนใหญ่จะยังถูกกักขังอยู่ในโครงสร้างของซีเมนต์ ทั้งนี้จากการศึกษาในส่วนโครงสร้างของซีเมนต์เมื่อมีวานาเดียมปนอยู่ในรูปที่ 4.9 พบว่าเมื่อความเข้มข้นวานาเดียมน้อยกว่า 0.10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก วานาเดียมได้เข้าไปแทรกอยู่

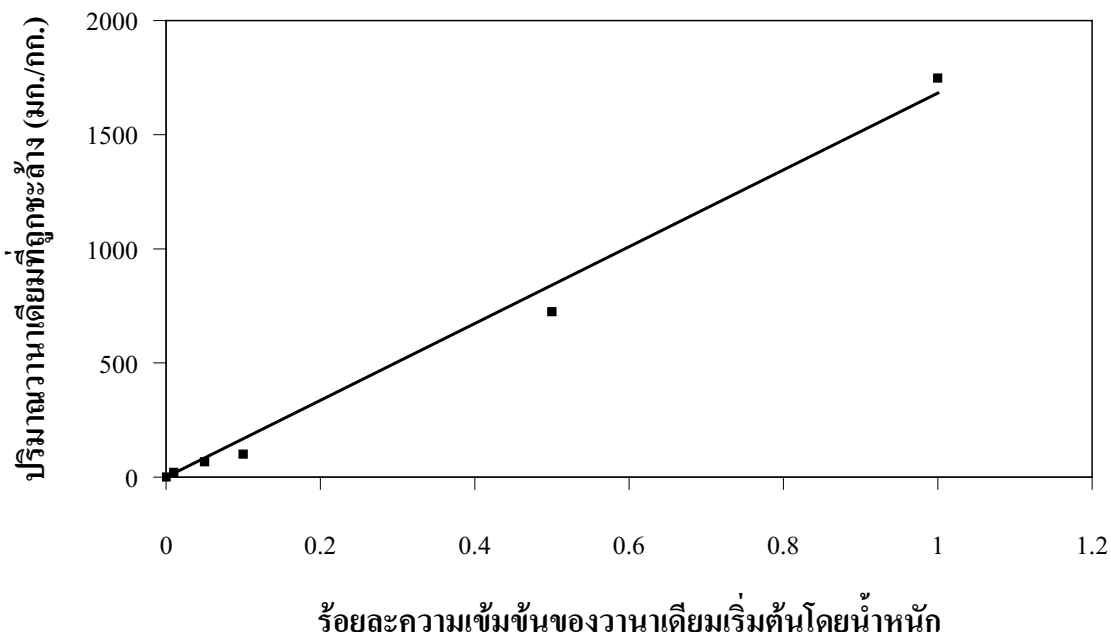
ในโครงสร้างของไตรแคลเซียมออลูมิเนต เป็นหลัก และเมื่อความเข้มข้นของวานาเดียมมากกว่า 0.10 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก (รูปที่ 4.10) วานาเดียมจะอยู่ในโครงสร้างของไตรแคลเซียมซิลิเกต เป็นหลัก โดยบางส่วนปนอยู่ในโครงสร้างของไดแคลเซียมซิลิเกต ซึ่งพบว่าวานาเดียมจำนวนมากอยู่ในรูปของสารประกอบ AlV_2O_6 และ CaV_2O_6 ซึ่งจากการเข้าไปเป็นส่วนประกอบของปูนเม็ดนี้เองทำให้วานาเดียมส่วนใหญ่จะถูกกักขังอยู่ในเมตริกซ์ของซีเมนต์ เป็นหลัก เมื่อพิจารณาถึงปริมาณของวานาเดียมที่สามารถถูกชะล้างออกมาได้พบว่า เมื่อปริมาณของวานาเดียมในปูนเม็ดมากขึ้น ปริมาณของวานาเดียมที่สกัดได้มากขึ้นตามลำดับ โดยปริมาณของวานาเดียมที่สกัดได้โดยเฉลี่ยนั้นแสดงในรูปที่ 4.19 โดยปริมาณวานาเดียมที่สกัดได้มีความสัมพันธ์กับปริมาณวานาเดียมเริ่มต้นในปูนเม็ดในลักษณะของสมการเส้นตรงโดยมีสมการดังนี้

$$y = 1681.8x \quad (4.1)$$

โดยที่ y คือปริมาณวานาเดียมที่ถูกชะล้าง (มก./กก.)

x คือร้อยละความเข้มข้นของวานาเดียมเริ่มต้นโดยน้ำหนัก

สมการดังกล่าวสามารถใช้ในการทำนายปริมาณของวานาเดียมที่สกัดด้วยกรดไนตริกได้เมื่อปริมาณวานาเดียมเริ่มต้นในปูนเม็ดเพิ่มขึ้น



รูปที่ 4.19 ค่าเฉลี่ยของวานาเดียมจากการชะล้างด้วยวิธี Microwave-assisted leach method 3051 A

4.5.2 การชะล้างวานาเดียมด้วยวิธี Toxicity Characteristic Leaching Procedure

วิธีการนี้เป็นมาตรฐานที่ได้รับการยอมรับในการนำมาชะล้างโลหะหนักออกจากซีเมนต์ ทั้งในส่วนของซีเมนต์ที่เป็นปูนเม็ดและซีเมนต์ที่ได้จากกระบวนการ Solidification/Stabilization เพื่อใช้ในการทดสอบว่าเมื่อน้ำของเสียหรือซีเมนต์ที่มีการปนเปื้อนไปฝังในหลุมฝังกลบและถูกชะล้างโลหะหนักในเมตริกซ์ของซีเมนต์จะถูกชะล้างมาน้อยเพียงใด เมื่อเทียบกับมาตรฐานของ US.EPA โดยหากค่าที่ได้สูงกว่ามาตรฐานของเสียหรือซีเมนต์ที่มีการปนเปื้อนนั้นจะถูกจัดว่าเป็นของเสียอันตราย ซึ่งต้องนำไปกำจัดอย่างถูกต้องซึ่งหมายความว่าไม่ควรนำวัสดุนั้นๆ มาใช้งาน

ในการทดสอบการชะล้างวานาเดียมด้วยวิธี TCLP ตามมาตรฐาน US.EPA และประกาศของกระทรวงอุตสาหกรรมฉบับที่ 6 พ.ศ. 2540 แสดงผลดังตารางที่ 4.8 และ 4.9 ตามลำดับ โดยในการทดลองนี้ได้ทำการทดลอง 3 ครั้ง โดยเครื่อง ICP ที่ใช้มีค่าต่ำสุดที่สามารถวัดได้(detection limit)เป็น 0.001 มก./ล. ซึ่งพบว่าค่าของวานาเดียมที่ได้จากการทดสอบด้วยวิธี TCLP ตามมาตรฐาน US.EPA เมื่อมีความเข้มข้นเริ่มต้นของวานาเดียมในปูนเม็ดเป็น 0.01 0.05 0.10 0.30 0.50 0.80 และ 1.00 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก นั้นมีค่าเท่ากับ 0.018 0.029 0.088 0.174 0.364 0.495 และ 0.716 ตามลำดับ และตามประกาศของกระทรวงอุตสาหกรรมฉบับที่ 6 พ.ศ. 2540 มีค่าเท่ากับ 0.005 0.006 0.008 0.018 0.051 0.091 และ 0.137 ตามลำดับ เมื่อนำข้อมูลมาแสดงเป็นกราฟเพื่อดูเส้นแนวโน้มได้ดังรูปที่ 4.20 และ 4.21 กราฟแสดงค่าเฉลี่ยของวานาเดียมที่ถูกชะล้างด้วยวิธีมาตรฐาน TCLP ตามมาตรฐาน US.EPA แสดงในรูปที่ 4.20 ซึ่งกราฟมีแนวโน้มเป็นเส้นตรง โดยปริมาณวานาเดียมที่ถูกชะล้างมีปริมาณมากขึ้นเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของวานาเดียมเพิ่มขึ้น โดยพบว่าที่ความเข้มข้นเริ่มต้นสูงสุดคือ 1.00 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก วานาเดียมที่ถูกชะล้างมีค่าเท่ากับ 0.716 มก./ล.

ในส่วนของรูปที่ 4.21 ซึ่งแสดงเส้นแนวโน้มของปริมาณการชะล้างตามประกาศของกระทรวง อุตสาหกรรมฉบับที่ 6 พ.ศ.2540 ปรากฏว่ากราฟมีลักษณะเป็นเส้นตรงโดยปริมาณวานาเดียมที่ถูกชะล้างมีปริมาณมากขึ้นเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของวานาเดียมเพิ่มขึ้น และพบว่าที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของวานาเดียม 1.00 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก วานาเดียมที่ถูกชะล้างมีค่าเท่ากับ 0.137 มก./ล.

ตารางที่ 4.8 ผลของการชะล้างวานาเดียมด้วยวิธี TCLP ตามมาตรฐาน US.EPA
(ความเข้มข้นในหน่วย มก./ล.)

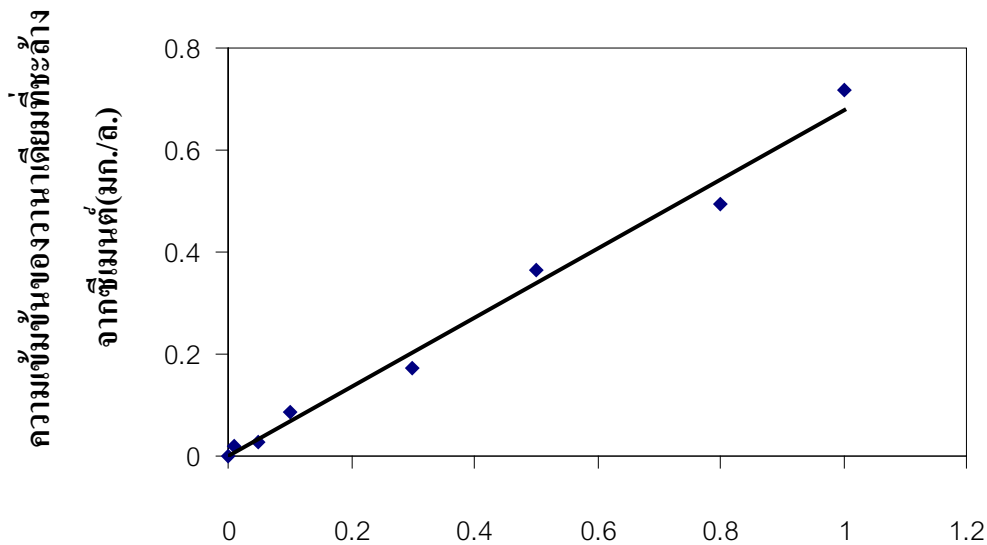
ร้อยละความเข้มข้นของ วานาเดียมเริ่มต้น โดยน้ำหนัก	ปริมาณวานาเดียมที่ถูกชะล้าง (มก./ล.)			
	ตัวอย่างที่ 1	ตัวอย่างที่ 2	ตัวอย่างที่ 3	เฉลี่ย
0.00	0.000	0.000	0.000	0.000
0.01	0.022	0.026	0.024	0.018
0.05	0.026	0.022	0.04	0.029
0.10	0.086	0.091	0.088	0.088
0.30	0.164	0.185	0.172	0.174
0.50	0.361	0.383	0.348	0.364
0.80	0.389	0.575	0.521	0.495
1.00	0.709	0.725	0.713	0.716

โดยปริมาณวานาเดียมที่ถูกชะล้างมีความสัมพันธ์กับปริมาณวานาเดียมเริ่มต้นในปูนเม็ดในลักษณะของสมการเส้นตรงโดยมีสมการดังนี้

$$y = 0.681x \quad (4.2)$$

โดยที่ y คือปริมาณวานาเดียมที่ถูกชะล้าง (มก./ล.)

x คือร้อยละความเข้มข้นของวานาเดียมเริ่มต้นโดยน้ำหนัก

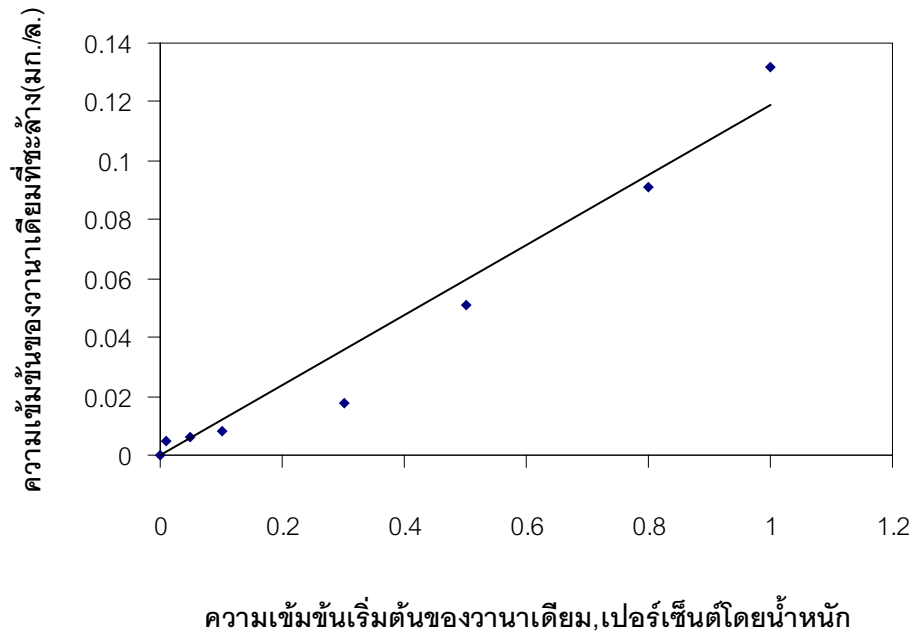


ความเข้มข้นเริ่มต้นของวานาเดียม,เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

รูปที่ 4.20 การชะล้างวานาเดียมจากซีเมนต์ด้วยวิธี TCLP ตามมาตรฐาน US.EPA

ตารางที่ 4.9 ผลของการชะล้างตามประกาศกระทรวงอุตสาหกรรม ฉบับที่ 6 พ.ศ.2540
(ความเข้มข้นในหน่วย มก./ล.)

ร้อยละความเข้มข้นของ วานาเดียมเริ่มต้น โดยน้ำหนัก	ปริมาณวานาเดียมที่ถูกชะล้าง (มก./ล.)			
	ตัวอย่างที่ 1	ตัวอย่างที่ 2	ตัวอย่างที่ 3	เฉลี่ย
0.00	0.000	0.000	0.000	0.000
0.01	0.005	0.004	0.005	0.005
0.05	0.005	0.008	0.005	0.006
0.10	0.006	0.009	0.009	0.008
0.30	0.016	0.021	0.017	0.018
0.50	0.029	0.034	0.036	0.033
0.80	0.087	0.094	0.092	0.091
1.00	0.117	0.279	0.135	0.132



รูปที่ 4.21 การชะล้างวานาเดียมตามประกาศกระทรวงอุตสาหกรรม ฉบับที่ 6 พ.ศ.2540

โดยปริมาณวานาเดียมที่ถูกชะล้างมีความสัมพันธ์กับปริมาณวานาเดียมเริ่มต้นในปูนเม็ดในลักษณะของสมการเส้นตรงโดยมีสมการดังนี้

$$y = 0.119x \quad (4.3)$$

โดยที่ y คือปริมาณวานาเดียมที่ถูกชะล้าง (มก./ล.)

x คือร้อยละความเข้มข้นของวานาเดียมเริ่มต้นโดยน้ำหนัก

4.5.3 การชะล้างวานาเดียมด้วยวิธี Availability leaching test procedure

การทดสอบนี้เพื่อหาปริมาณของวานาเดียมที่มากที่สุดที่สามารถถูกชะล้างออกมาได้ โดยการทดสอบ Availability Leaching Test นี้ ได้จำลองกรณีที่โลหะหนักสามารถถูกชะล้างออกมาได้มากที่สุด การทดสอบนี้จึงเป็นการหาปริมาณที่มากที่สุดที่โลหะหนักจะถูกชะล้างออกมาได้

การทดสอบนี้มีวิธีทดสอบคือ นำตัวอย่างที่ต้องการทดสอบมาบดละเอียดแล้วนำมาสกัดด้วยการเติมตัวสกัด ในอัตราส่วน $L/S = 50$ โดยตัวสกัดในที่นี้คือน้ำบริสุทธิ์ที่ไม่ไอออนไดอยู่ (deionwater) โดยการสกัดประกอบด้วยการสกัดสองขั้นตอน โดยขั้นตอนแรกทำที่พีเอช เท่ากับ 7 และขั้นตอนที่สองทำที่พีเอช เท่ากับ 4 โดยใช้เวลาในการสกัด 3 ชั่วโมง จากนั้นนำสารละลายที่ได้จากการสกัดทั้งสองขั้นรวมกันเพื่อนำมาวิเคราะห์หาปริมาณวานาเดียมด้วยเครื่อง Inductively Coupled

Plasma (ICP) ผลของการสกัดวานาเดียมด้วยวิธีนี้ แสดงในตารางที่ 4.10 โดยในการทดลองนี้ได้ทำการทดลอง 3 ครั้ง ซึ่งได้ค่าใกล้เคียงกันทั้ง 3 ครั้ง

ตารางที่ 4.10 ผลของการชะล้างวานาเดียมด้วยวิธี Availability leaching test procedure

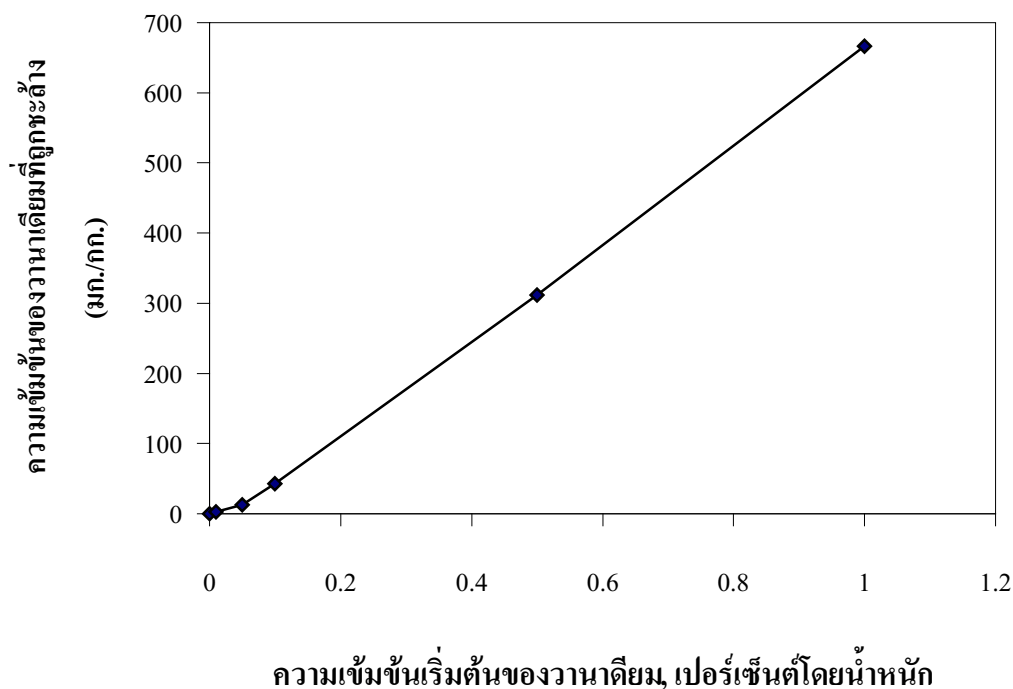
ความเข้มข้นเริ่มต้น, เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก	ปริมาณวานาเดียมที่ถูกชะล้าง (มก./กก.)			
	ตัวอย่างที่ 1	ตัวอย่างที่ 2	ตัวอย่างที่ 3	เฉลี่ย
0.00	0	0	0	0
0.01	3	2	3	3
0.05	12	13	13	13
0.10	43	42	42	42
0.50	272	334	327	311
1.00	656	649	692	666

เมื่อนำค่าที่ได้แสดงเป็นเส้นแนวโน้มดังรูปที่ 4.22 จากรูปสังเกตได้ว่าเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของวานาเดียมเพิ่มขึ้นปริมาณวานาเดียมที่ถูกชะล้างจากซีเมนต์มีแนวโน้มเพิ่มขึ้นด้วย โดยที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของวานาเดียม 0.01 0.05 0.10 0.50 และ 1.00 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ปริมาณวานาเดียมที่ถูกชะล้างจากซีเมนต์เท่ากับ 3 13 42 311 และ 666 มก./กก. โดยปริมาณวานาเดียมที่สามารถถูกชะล้างออกมาได้จากซีเมนต์คิดเป็น ค่าเฉลี่ยประมาณ 3-10 เปอร์เซ็นต์ของปริมาณวานาเดียมเริ่มต้นที่มีอยู่ในปูนเม็ด และปริมาณวานาเดียมที่ชะล้างจากซีเมนต์มีความสัมพันธ์กับปริมาณวานาเดียมเริ่มต้นในปูนเม็ดในลักษณะของสมการเส้นตรงโดยมีสมการดังนี้

$$y = 654.77x \quad (4.4)$$

โดยที่ y คือปริมาณวานาเดียมที่ถูกชะล้าง (มก./กก.)

x คือร้อยละความเข้มข้นของวานาเดียมเริ่มต้นโดยน้ำหนัก



รูปที่ 4.22 การชะล้างวานาเดียมจากซีเมนต์ด้วยวิธี Availability leaching test procedure

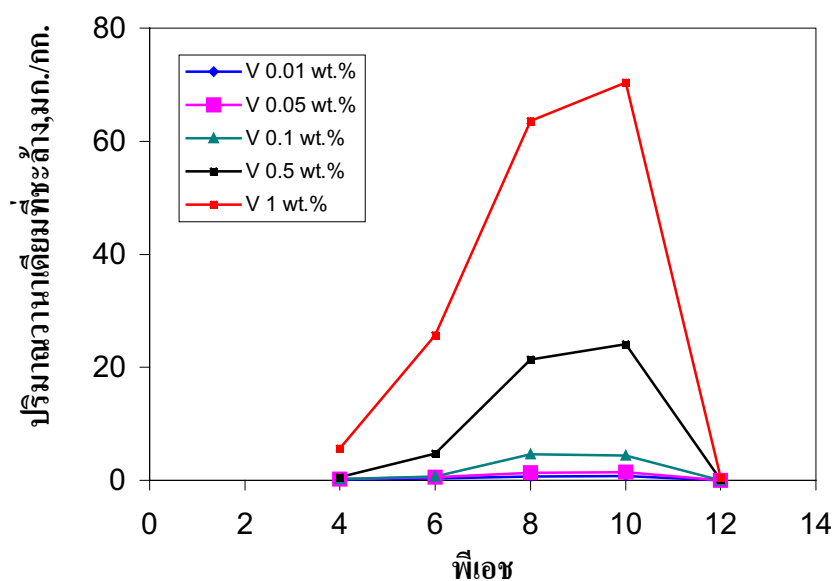
4.5.4 การชะล้างวานาเดียมด้วยวิธี pH static leach test

การทดสอบนี้เพื่อหาปริมาณของโลหะหนักที่สามารถถูกชะล้างเมื่อผลิตภัณฑ์ซีเมนต์นั้นๆ สัมผัสกับน้ำที่มีค่าพีเอชต่างกัน การทดสอบประกอบด้วย การนำตัวอย่างที่ต้องการทดสอบมาสกัด ด้วยการเติมตัวสกัดในอัตราส่วน $L/S = 10$ โดยตัวสกัดในที่นี้คือน้ำบริสุทธิ์ที่ไม่ไอออน (deionized water) ค่าพีเอชของน้ำจะแปรเปลี่ยนให้อยู่ในช่วงพีเอช 4 ถึง 12 โดยใช้เวลาในการสกัด 24 ชั่วโมง จากนั้นนำสารละลายที่ได้จากการสกัดมาวิเคราะห์หาปริมาณโลหะหนักด้วยเครื่อง Inductively Coupled Plasma (ICP) ซึ่งผลที่ได้แสดงดังตารางที่ 4.11

ตารางที่ 4.11 ผลของการชะล้างวานาเดียมด้วยวิธี pH static leach test

ความเข้มข้นเริ่มต้น, เปอร์เซ็นต์โดยน้ำ	ปริมาณวานาเดียมที่ถูกชะล้าง (มก./กก.)				
	พีเอช 4	พีเอช 6	พีเอช 8	พีเอช 10	พีเอช 12
0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
0.01	0.08	0.29	0.65	0.78	0.00
0.05	0.24	0.52	1.38	1.48	0.02
0.10	0.25	0.70	4.67	4.39	0.02
0.50	0.56	4.75	21.41	24.08	0.09
1.00	5.63	25.66	63.61	70.33	0.57

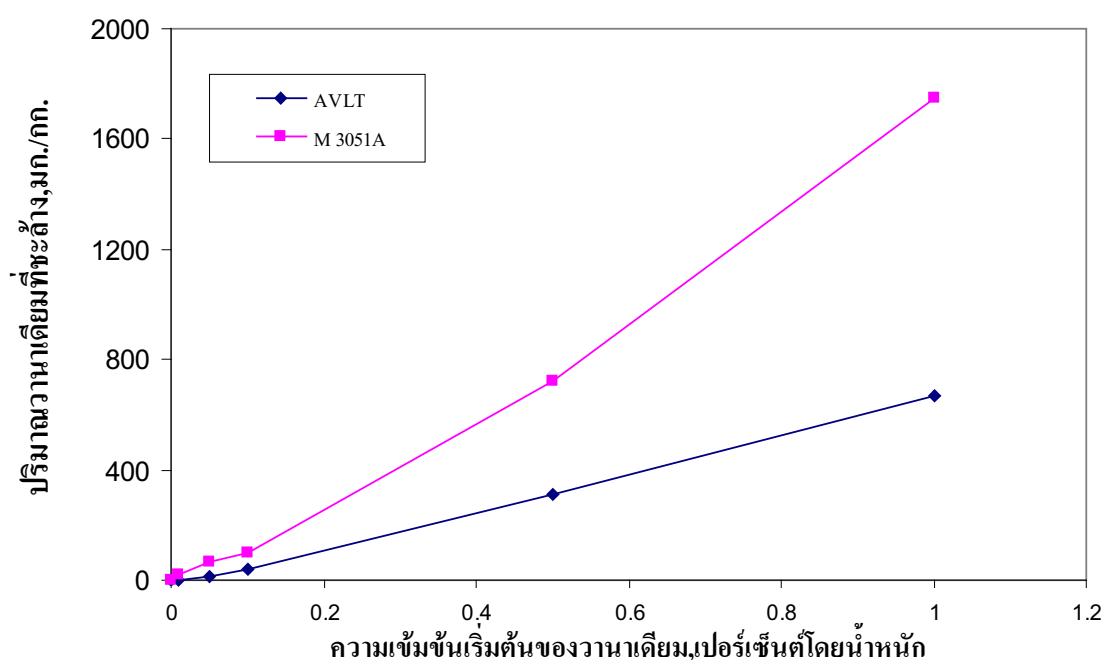
เมื่อนำผลที่ได้จากตารางมาแสดงเป็นเส้นแนวโน้มได้ผลดังรูปที่ 4.23 ซึ่งจากรูปสังเกตได้ว่าในช่วงพีเอช 8-10 ปริมาณวานาเดียมที่ถูกชะล้างมีค่าสูงสุด โดยพีเอช 8 และพีเอช 10 ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของวานาเดียม 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก วานาเดียมชะล้างออกมาเท่ากับ 63.61 และ 70.33 มก./กก. ตามลำดับ จากผลการทดลองในส่วนนี้แสดงให้เห็นว่าเมื่อซีเมนต์ที่มีวานาเดียมปนเปื้อนอยู่สัมผัสกับน้ำในช่วงพีเอช 8-10 จะส่งผลให้ปริมาณวานาเดียมที่ถูกชะล้างออกมามีค่าสูงสุดซึ่งสอดคล้องกับการทดลองของ Hillier, et al., 1999[36] ที่รายงานไว้ว่าช่วงพีเอช 7-10 จะส่งผลให้วานาเดียมชะออกจากซีเมนต์ได้มากที่สุด



รูปที่ 4.23 การชะล้างวานาเดียมจากซีเมนต์ด้วยวิธี pH static leach test

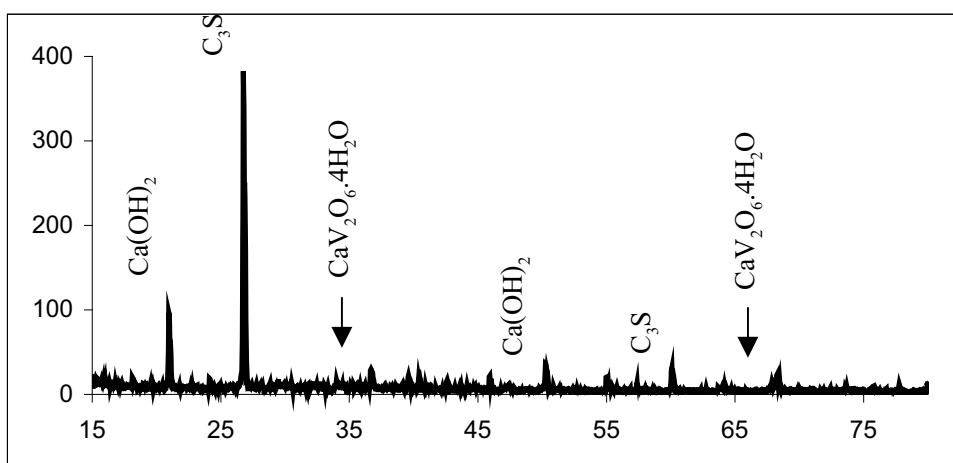
4.5.5 ภาพรวมของการชะล้างวานาเดียมจากซีเมนต์

การวิเคราะห์การชะล้างวานาเดียมจากซีเมนต์โดยใช้วิธี Microwave-assisted leach method 3051A มีวัตถุประสงค์เพื่อจะทราบปริมาณวานาเดียมมากที่สุดที่ถูกสกัดออกมาได้ส่วนการวิเคราะห์ด้วยวิธี Availability leaching test นั้นมีวัตถุประสงค์เพื่อจะวิเคราะห์ปริมาณวานาเดียมที่สามารถชะล้างออกมาได้โดยธรรมชาติ เมื่อนำผลจากการวิเคราะห์ทั้ง 2 วิธีมาทำการเปรียบเทียบเพื่อจะศึกษาถึงภาพรวมของการชะล้างวานาเดียมออกจากซีเมนต์ โดยผลที่ได้แสดงดังรูปที่ 4.24



รูปที่ 4.24 เปรียบเทียบการชะล้างระหว่างวิธี M 3051A และ AVLT

จากรูปแสดงให้เห็นว่าปริมาณวานาเดียมที่สกัดด้วยวิธี Microwave-assisted leach method 3051A นั้นมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของวานาเดียมเพิ่มขึ้นและปริมาณวานาเดียมที่สามารถชะล้างออกมาได้ซึ่งทดสอบด้วยวิธี Availability leaching test นั้นมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นเหมือน Microwave-assisted leach method 3051A แต่เพิ่มขึ้นในสัดส่วนที่น้อยกว่า Microwave-assisted leach method 3051A โดยวานาเดียมที่สามารถชะล้างออกมาได้คิดเป็นร้อยละ 15-40 ของวานาเดียมที่สกัดได้ ดังแสดงในตารางที่ 4.11 ซึ่งค่าต่างๆ เหล่านี้ได้แสดงถึงพฤติกรรมในการชะล้างวานาเดียมออกจากซีเมนต์ได้ โดยวานาเดียมมีแนวโน้มในการถูกชะล้างออกจากซีเมนต์ได้ค่อนข้างต่ำ ทั้งนี้เนื่องจากวานาเดียมส่วนใหญ่ที่ทำปฏิกิริยากับโครงสร้างเฟสของปูนเมื่อนั้นจะทำให้เกิดสารประกอบชนิดใหม่ คือ $\text{Al}_2\text{V}_2\text{O}_6$ และ CaV_2O_6 โดยหลังจากปฏิกิริยาไฮเดรชันได้เปลี่ยนเป็นสารประกอบที่มีน้ำรวมด้วย $\text{CaV}_2\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ซึ่งมีลักษณะอิมมัวด้วยน้ำ ยืนยันได้จากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD ดังรูปที่ 4.25



รูปที่ 4.25 โครงสร้างของซีเมนต์ที่มีวานาเดียม 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก หลังปฏิกิริยาไฮโดรชั่น วิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD

ตารางที่ 4.12 การชะล้างวานาเดียมด้วยวิธี Microwave-assisted leach method 3051A เปรียบเทียบกับ วิธี Availability leaching test procedure (ความเข้มข้นในหน่วย มก./กก.)

ความเข้มข้นเริ่มต้น ของวานาเดียม, %โดยน้ำหนัก	ปริมาณวานาเดียม ที่ได้จากวิธี M 3051A (มก./กก.) (1)	ปริมาณวานาเดียม ที่ได้จากวิธี AVLТ (มก./กก.) (2)	วานาเดียมที่ชะล้างออกมา ต่อวานาเดียมที่สกัดได้ (เปอร์เซ็นต์) (3)
0.01	20.67	3.07	14.85
0.05	66.83	13.15	19.67
0.1	100.13	42.50	42.44
0.5	724.67	327.67	45.21
1.0	1747.50	692	39.60

หมายเหตุ : 1 ได้จากการทดลองวิธี Microwave-assisted leach method 3051A

2 ได้จากการทดลองวิธี Availability leaching test procedure

3 $(3) = \{(2) / (1)\} \times 100 \%$

และเมื่อวิเคราะห์ค่าการชะล้างด้วยวิธี Toxicity Characteristic Leaching Procedure จะเห็นได้ชัดว่า วานาเดียมที่มีปริมาณเริ่มต้นในปูนเม็ดต่ำกว่า 0.50 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะถูกชะล้างออกมา

ต่ำมากซึ่งต่ำกว่าความเข้มข้นต่ำสุดที่สามารถวิเคราะห์ได้โดยเครื่อง ICP นั้นคือ 0.001 มก./ล. แต่เมื่อปริมาณความเข้มข้นเริ่มต้นของวานาเดียมเพิ่มขึ้นนั้นคือเพิ่มเป็น 1.00 เปอร์เซ็นต์โดย น้ำหนัก วานาเดียมถูกชะล้างออกมาประมาณ 0.717 มก./ล. แต่ค่ามาตรฐานของการชะล้าง วานาเดียมโดยวิธีของ US EPA และมาตรฐานของกรมโรงงานอุตสาหกรรม ประเทศไทยนั้น ไม่ได้มีการกำหนดไว้ อย่างไรก็ตามได้มีการกำหนดการจำแนกของเสียนั้นว่าเป็นอันตรายหรือไม่โดยกำหนดให้จากค่าโลหะหนักในน้ำ ชะล้างจากวิธีการทดสอบมาตรฐาน TCLP นั้นจะต้องมีค่าไม่เกิน 100 เท่าของค่า Maximum concentration level(MCLs)[37] ซึ่งค่าดังกล่าวของการชะล้างวานาเดียมยังคงอยู่ในมาตรฐานสำหรับการวิเคราะห์ผล TCLP ของ US.EPA คือมีค่าต่ำกว่า 5 มก./ลิตร ดังแสดงในตารางที่ 4.13 จะพบว่าค่าการชะล้างวานาเดียมนี้มีค่าต่ำกว่าค่าที่กำหนด

4.5.6 แนวทางการนำซีเมนต์ที่ปนเปื้อนวานาเดียมไปใช้งาน

จากการนำเชื้อเพลิงทดแทนซึ่งมีวานาเดียมปนเปื้อนไปใช้ในกระบวนการผลิตซีเมนต์นั้น ในการพิจารณาถึงการนำซีเมนต์ไปใช้งาน ซึ่งสิ่งที่จำเป็นต้องคำนึงถึง คือ ผลลัพท์นั้นถูกจัดเป็นของเสียอันตรายหรือไม่ โดยในงานวิจัยนี้วิธีที่ใช้ทดสอบเพื่อศึกษาถึงประเด็นนี้ คือ Toxicity Characteristic Leaching Procedure ซึ่งเป็นการทดสอบตามมาตรฐานของ US.EPA และประกาศของกระทรวงอุตสาหกรรมฉบับที่ 6 พ.ศ. 2540 โดยผลการทดสอบด้วยวิธีดังกล่าวและผลการจัดประเภทว่าเป็นของเสียอันตรายหรือไม่แสดงในตารางที่ 4.13 แต่ในส่วนของค่ามาตรฐานของ วานาเดียมในน้ำชะล้างไม่ได้มีการกำหนดไว้ อย่างไรก็ตามได้มีการกำหนดการจำแนกของเสียว่าเป็นอันตรายหรือไม่โดยกำหนดได้จากค่าโลหะหนักในน้ำชะล้างจากวิธีการทดสอบมาตรฐาน Toxicity Characteristic Leaching Procedure นั้นจะต้องมีค่าไม่เกิน 100 เท่าของค่า Maximum concentration level (MCLs) ซึ่งที่ความเข้มข้นของวานาเดียมต่ำกว่าหรือเท่ากับ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ปริมาณการชะล้างต่ำมากและต่ำกว่าค่ามาตรฐานที่กำหนดไว้ ซึ่งต่ำกว่า 5 มก./ล. ดังนั้นซีเมนต์ดังกล่าวจึงไม่จัดว่าเป็นของเสียอันตรายและสามารถนำไปใช้งานได้

ตารางที่ 4.13 เปรียบเทียบผลการชะล้างของวานาเดียมด้วยวิธี Toxicity Characteristic Leaching Procedure ตามมาตรฐาน US.EPA และตามประกาศของกระทรวงอุตสาหกรรมฉบับที่ 6 พ.ศ.2540 เพื่อพิจารณาว่าปูนซีเมนต์ที่ได้จัดเป็นของเสียอันตรายหรือไม่

ความเข้มข้นของ วานาเดียม (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก)	ค่า TCLP US.EPA (มก./ล.)	ประกาศของกระทรวง อุตสาหกรรมฉบับที่ 6 พ.ศ.2540 (มก./ล.)	การจัดเป็น ของเสียอันตราย
0.01	0.018	0.005	X
0.05	0.029	0.006	X
0.10	0.084	0.008	X
0.30	0.174	0.018	X
0.50	0.364	0.033	X
0.80	0.495	0.091	X
1.00	0.716	0.132	X

X = ไม่เป็นของเสียอันตราย

บทที่ 5

สรุปและข้อเสนอแนะ

5.1 สรุปผลการทดลอง

5.1.1 ผลของวานาเดียมที่มีต่อลักษณะสมบัติของซีเมนต์

1. จากการวิจัยพบว่า วานาเดียมที่ความเข้มข้นเริ่มต้นมากกว่า 0.1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะส่งผลให้ ร้อยละของแคลเซียมคาร์บอเนตมีแนวโน้มสูงขึ้นโดยเพิ่มจาก 1.38 เปอร์เซ็นต์ ไปเป็น 1.82 เปอร์เซ็นต์ แสดงให้เห็นว่าวานาเดียมอาจมีผลต่อการจัดวางการเปลี่ยนรูปของ แคลเซียม ออกไซด์ไปเป็นไตรแคลเซียมซิลิเกต และ ไดแคลเซียมซิลิเกต โดยสอดคล้องกับผลจากการวิเคราะห์ ด้วย XRD ที่แสดงให้เห็นถึงการลดลงของฟิสิกส์ไตรแคลเซียมซิลิเกต และไดแคลเซียม ซิลิเกต นอกจากนี้ยังปรากฏสารประกอบชนิดใหม่ ได้แก่ AlV_2O_6 และ CaV_2O_6

2. ในส่วนของการทดสอบระยะเวลาการก่อตัว พบว่าเมื่อความเข้มข้นของวานาเดียมเพิ่มขึ้น ระยะเวลาก่อตัวมีแนวโน้มเพิ่มขึ้น โดยที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของวานาเดียม 1 เปอร์เซ็นต์โดย น้ำหนัก ระยะเวลาการก่อตัวเริ่มต้นและสุดท้ายมีค่าเท่ากับ 108 และ 155 นาที ตามลำดับ

3. ผลของการรับกำลังอัดของซีเมนต์มอร์ตาร์ที่มีวานาเดียมผสมอยู่นั้น แสดงให้เห็นว่าเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของวานาเดียมมากขึ้น จะส่งผลให้ค่าการรับกำลังอัดของซีเมนต์มอร์ตาร์มีแนวโน้มลดลง โดยที่ความเข้มข้นเริ่มต้นของวานาเดียม 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนักมีค่าการรับกำลังอัดเท่ากับ 13.43 MPa

5.1.2 ผลของวานาเดียมที่มีต่อลักษณะสมบัติการชะล้าง

1. วานาเดียมมีพฤติกรรมการชะล้างออกมาจากซีเมนต์ได้ยาก ซึ่งอาจส่งผลมาจากการเกิดสารประกอบขึ้นใหม่ นั่นคือ CaV_2O_6 เนื่องจากสารประกอบชนิดนี้มีคุณสมบัติที่อมตัวด้วยน้ำ

2. จากการศึกษาค่าพีเอชที่ส่งให้ซีเมนต์ที่มีวานาเดียมผสมอยู่เมื่อสัมผัสกับน้ำชะออกมา ปรากฏว่าที่ พีเอช 8-10 ปริมาณวานาเดียมที่ชะล้างออกมามากที่สุด

3. จากการวิเคราะห์การชะล้างด้วยวิธี TCLP เพื่อศึกษาว่าเมื่อวานาเดียมปนเปื้อนในซีเมนต์จะส่งผล ให้ซีเมนต์เหล่านี้จัดเป็นของเสียอันตรายหรือไม่ ปรากฏว่าตามมาตรฐานของ US.EPA และ ประกาศกระทรวงอุตสาหกรรมฉบับที่ 6 พศ. 2540 ซีเมนต์ที่มีวานาเดียมเริ่มต้นน้อยกว่าหรือเท่ากับ 1.00 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ไม่จัดว่าเป็นของเสียอันตราย (เมื่อเทียบกับค่าความเข้มข้นสูงสุดที่ยอมรับได้(MCLs) ตามมาตรฐานน้ำดื่มของสหรัฐอเมริกา

เอกสารอ้างอิง

1. David, G., Black, M., and Ward, M., The Fate of Trace Metals in the Wet Process Cement Kiln, Proceedins from Speciality Conference on Waste Combustion in Boilers and Industrial Furnaces, April, 1990.
2. กรมโรงงานอุตสาหกรรม, 2538, “การกำจัดของเสียโดยการเผาไหม้ในหม้อเผาปูนซีเมนต์ในประเทศไทย”, บ.ปูนซีเมนต์ไทย (แก่งคอย) จำกัด
3. Amer, A. M., 2002, “Processing of Egyptian boiler-ash for extraction of vanadium and nickel”, **Waste Management**, Vol. 22, pp. 515-520.
4. Hohberg, I., Groot, G. J., Van der Veen, A. M. H. and Wassing, W., 2000, “Development of a Leaching Protocol for concrete”, **Waste Management**, Vol. 20, pp. 177-184.
5. เอกสารข้อมูลความปลอดภัยเคมีภัณฑ์(MSDS), กรมควบคุมมลพิษ, กรุงเทพฯ
6. Ract P.G., Espinosa, D.C.R., Tenorio, J.A.S., 2003, Determination of Cu and Ni incorporation ratios in Portland cement clinker, **Waste Management**, Vol.23, pp. 281-285.
7. Andrade, F. R. D., V. Maringolo, Y. Kihara, 2003, “Incorporation of V, Zn, and Pb into the crystalline phases of Portland clinker”, **Cement and Concrete Research**, Vol. 33, pp. 63-71.
8. Lai, Y. D., and Liu, J. C., 1997, “Leaching behaviors of Ni and V from spent catalyst”, **Journal of Hazardous Materials**, Vol.53, pp. 213-224.
9. Karl, U. and Richter, S., 2004, Guidance by source category : Annex C, Part II SourceCategories Cement kilns firing hazardous waste[Online], Available : http://www.pops.int/documents/meetings/bat_bep/2nd_session/egb2_followup/draftguide/5BCementkilnsDRAFT.pdf [2004, September 1].
10. Mokrzycki, E. and Bochenczyk, U.A., 2003, “Alternative fuels for the cement industry”, **Applied Energy**, Vol. 74, No. 1-2, pp. 95-100.
11. Ekkachai, 2004, Leaching behavior of heavy metals from cement derived from the co-burning of hazardous waste, Chulalongkorn University, pp. 26.
12. Trezza M. A., A. N. Scian, 2000, “Burning wastes as an industrial resource their effect on Portland cement clinker”, **Cement and Concrete Research**, Vol. 30, pp. 137-144.
13. American Society for Testing and Materials, ASTM C187-98 : Standard Test Method for Normal Consistency of Hydraulic Cement, Annual Book of ASTM Standard, 2001, Vol.04.01, Philadelphia, pp. 177-178.

14. American Society for Testing and Materials, ASTM C191-99 : Standard Test Method for Time of Setting of Hydraulic Cement by Vicat Needle, Annual Book of ASTM Standard, 2001, Vol.04.01, Philadelphia, pp. 181-183.
15. Sandra Vitolo, Maurizia Seggiani, Sara Filippi and Cristina Brocchini, 2000, "Recovery of vanadium from heavy oil and Orimulsion fly ashes", **Hydrometallurgy**, Vol.57, Issue 2, pp. 141-149.

ภาคผนวก ก-บทความสำหรับการเผยแพร่

1. 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. พวงรัตน์ ขจิตวิชยานุกูล และ สุรชาติพย์ สีนัย “ลักษณะสมบัติของปูนเม็ดและซีเมนต์มอร์ต้าที่ได้จากการเผาพร้อมกับวานาเดียม” การประชุมวิชาการวิศวกรรมโยธาแห่งชาติ ครั้งที่ 11, 20-23 เมษายน 2549

Influence of Vanadium on Cement Properties and Leaching Analysis

Puangrat Kajitvichyanukul* and Suthatip Sinyang

Environmental Nanomaterial Research and Development Unit,
Department of Environmental Engineering,
King Mongkut's University of Technology Thonburi
91 Pracha-Utid Rd., Tungkru, Bangkok, 10140

(* Corresponding Author, E-mail: kpuangrat@yahoo.com)

ABSTRACT

Nowadays, industrial wastes are widely used as an alternative fuel or raw material in the cement industry owing to the advantage of waste removal and gaining economic incomes from preserving non-renewable energy resources. In the present work, the effect of the addition of small amounts of vanadium in the clinkering process of cement mortar was studied. Vanadium was chosen 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 four concentrations from 0.01 to 1% by weight. The resulting clinker was analysed for the content of free lime and X-ray diffraction (XRD) analysis was done. These samples were also analysed by scanning electron microscope (SEM) connected with an energy-dispersive X-ray-spectrometer (EDS) to detect the composition of the clinker phase. The results show that only very high intakes of vanadium oxide higher than 0.5% by weight have measurable effects on the formation and composition of the clinker. Amounts of C_3S and C_2S were decreased with high intakes of vanadium. To study the leaching behavior, the microwave-assisted leach method 3051A. Result showed that vanadium was likely to be leached from cement that 15-20% of them can be leached to the environment. In case, TCLP (US. EPA) test the result showed that raw material doped with vanadium up to 1 wt.%, the cement was not classified as hazardous waste.

KEYWORDS: clinker, vanadium, leaching, leaching analysis, cement

1. INTRODUCTION

Low-waste or waste-free technologies are widely used in the developed countries. These countries also keep searching for waste treatment methods that would be friendly to the environment and helpful in recovering energy from waste[1]. Disposing of hazardous waste in the kiln of cement production is the new technology based on waste-derived and alternative fuels. This waste might be substituted the material or the fuel in the production process or it can present as the adding material for cement manufacturing without any advantage for process. To utilize waste in cement factory for the disposal purpose, effect of each type of waste on the cement product both in civil works and environmental aspects must be known. This disposal method can be applied if the contaminant either dose not appear in the emission from stack or leach from cement product to environment. With these considerations, any cement product derived from the co-burning of hazardous waste especially heavy metal has to be tested. There are many

works study on emission of heavy metal from stack but there are a few work studied on leaching of heavy metal from cement.

The vanadium was chosen to use by the following criteria. Vanadium is present in relatively large amounts in oil and petcoke; the major fuels in rotary kilns; and extensively used as an alternative fuel in cement industry[2].

The major purpose of this study was to investigate effect of vanadium on the leaching behavior of cement product. In this study, vanadium was injected to the raw material to produce clinker. After clinker preparation process, the leaching tests were performed to examine the leach ability of vanadium from cement product. The leaching tests included microwave-assisted leach method 3051A and Toxicity characteristics leaching procedures. Results from these tests were used to evaluate the leaching behavior of vanadium.

2. MATERIAL AND METHODS

Raw meal which is not mixed with vanadium was taken from Siam City Cement, Co., Ltd. The compositions of raw meal are shown in table 1. The vanadium used was vanadium oxide(V_2O_5)

Table 1. Composition of raw material

COMPONENTS	Quantity(% by weight)
SiO ₂	14.25
Al ₂ O ₃	3.33
Fe ₂ O ₃	2.21
CaO	43.08
MgO	1.22
K ₂ O	0.46
Na ₂ O	0.00
SO ₃	0.26
LOI	35.37
Total	100

Raw meal was mixed with vanadium oxides to separate concentrations to 0.01, 0.05, 0.1, 0.5 and 1 wt.%. The raw meal was burnt in a crucible in furnace. The temperature heated up to 1450°C for 90 min[3]. After burning, the clinker was taken out from furnace immediately for rapidly cooling by air, then it was ground to smaller size before analyzing the residual free lime in the clinker. The analysis methods, X-ray diffraction(XRD) and Scanning Electron Microscopy(SEM), were used to analyze the clinker matrix phase. The cement was molded by mixing with sand and water by according to the ratio from ASTM C109[4]. The size of mold was 5x5x5 cm³.

The cement mortars were cured in water for 28 days. After that, the cement were ground to < 125 µm before used in the leaching tests. The leaching tests in this study consisted of 2 methods. The microwave-assisted leach method 3051A[5] and the TCLP. The leaching solution for M3051A prepared by adding 10 ml of concentrated HNO₃ and

digestion in microwave at 175°C for 5.5 min and hold at 175°C for 4.5 min. The solution was analyzed by ICP and the leaching solution for TCLP test[6,7] except that the leaching was continued for 18 h. The leaching solution was prepared by adding 0.1 M of acetic acid and diluting with deionized water to a volume of 1 L. The pH of this solution was 2.88±0.5. During the TCLP test[8], samples were collected and centrifuged at a speed of 30 rpm for 18 h. The solution was analyzed by ICP.

3. RESULT AND DISCUSSION

3.1 Effect of Vanadium on free lime

To obtain effect of vanadium on clinker composition, the first analysis is to determine the free lime percentage. The free lime content in the clinker is a good indicator of the burning. This value would decrease when CaO takes place in a reaction that leads to a new compound such as alite (C_3S), belite (C_2S), aluminite (C_3A), and etc. Therefore, decreasing of free lime contents means an improvement in the burnability. In contrast a rising of free lime contents means deterioration in the burnability. The analyzed content of free lime in the clinker doped with vanadium is shown in Figures 2 and 3.

As the concentration of vanadium less than 0.1wt.%, the free lime content was in between 1.34-1.39%. When the concentration of vanadium increased to 1 wt.%, the free lime content increased to 1.82%. It showed that vanadium with concentration higher than 1 wt.% exerts negative effect on free lime content in clinker. Vanadium might inhibit the reaction in transforming CaO to form alite and belite.

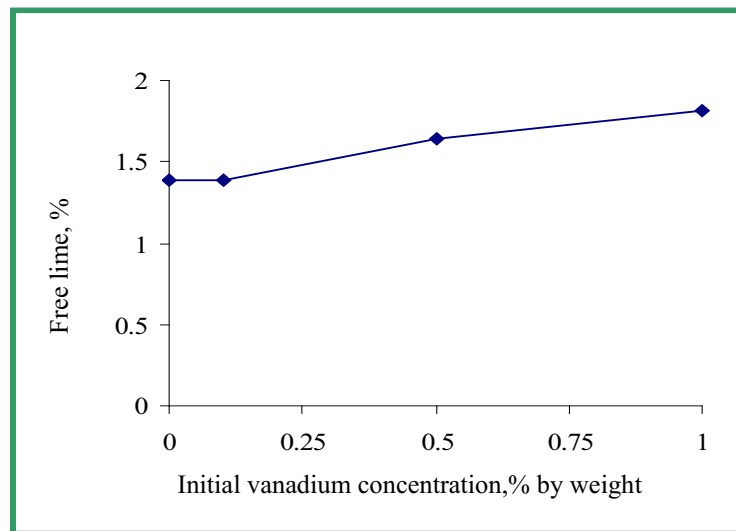


Figure 1. Free lime content of clinker doped with vanadium

3.2 XRD and SEM studies

XRD was used to study changing in the crystalline phases of clinker with and without vanadium. Figure 2 shows the structure analyzed by XRD at the concentration of vanadium less than 0.05 wt.% compared with those from the real clinker. The results showed that the most prominent peaks were not different. The new compound with a composition of aluminium, vanadium and oxygen in form of AlV_2O_6 was formed and also detected at 2θ of 25.72° and 56.6° .

The XRD patterns for clinker with concentration of vanadium 1 wt.% is shown in Figure 3. The new compound with a composition of calcium, vanadium and oxygen in form of CaV_2O_6 was identified at 2θ of 35.55° , 60.14° , and 77.64° . However, the compound of AlV_2O_6 was also detected in this clinker.

Considering amount of alite and belite presented in the clinker doped with vanadium, the XRD-pattern shows that the peak intensity of alite (C_3S) and belite (C_2S) decreased in the presence of vanadium with the concentration higher than 1.0 wt.%. Less concentration of vanadium does not effect on the alite (C_3S) and belite (C_2S) formation. The information obtain from XRD analysis here is in a good agreement with those acquiring from the free lime analysis as shown earlier.

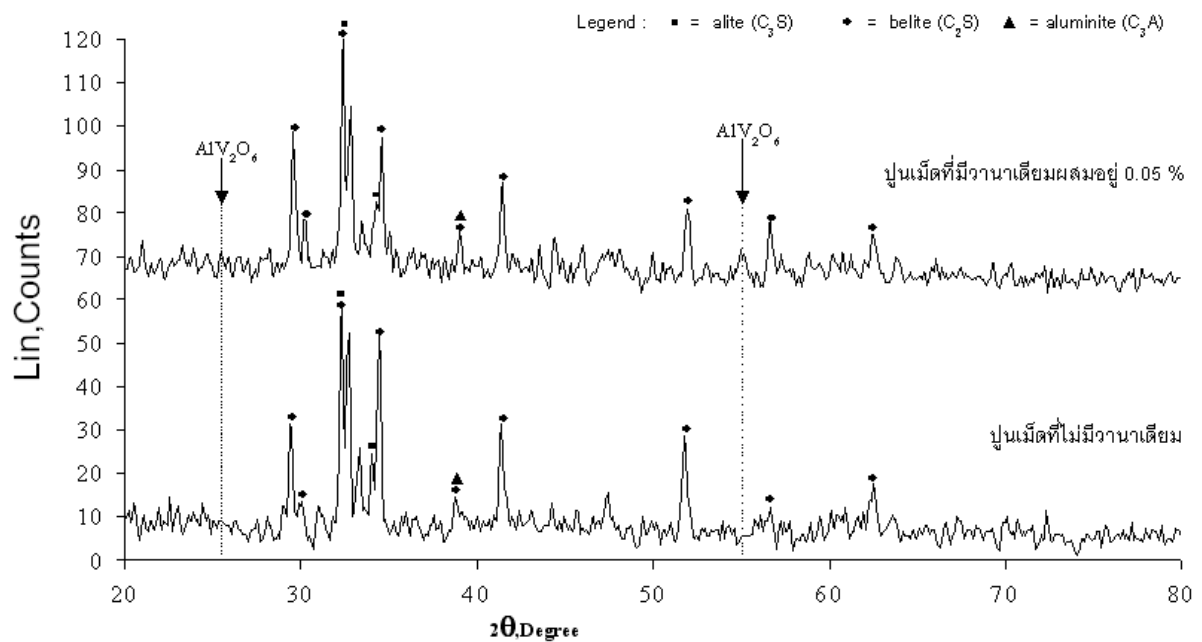


Figure 2. XRD pattern of clinker without vanadium and with concentration of vanadium 0.05 wt.%

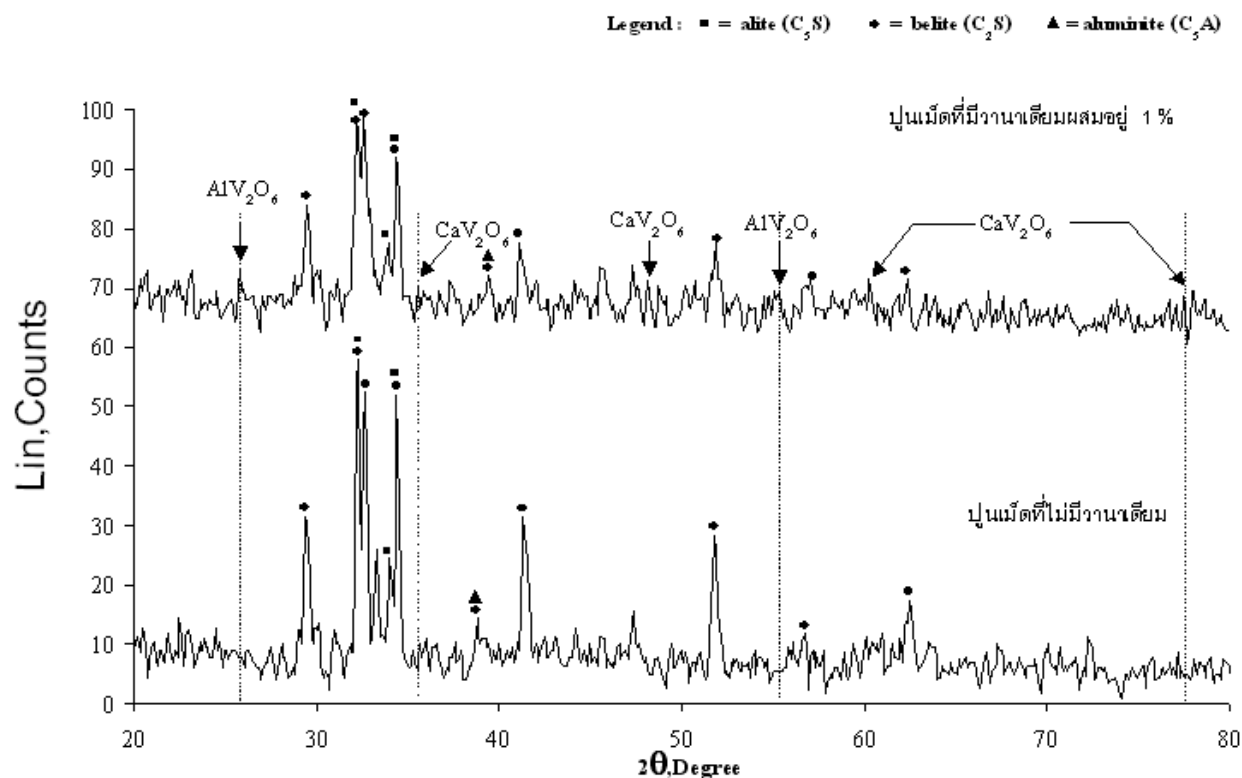


Figure3. XRD pattern of clinker without vanadium and with concentration of vanadium 1 wt.%

3.3 Leachability

The leaching behavior of vanadium in this study was considered from the maximum concentration of vanadium that can be leach out from cement as compare with the total vanadium in the cement. Microwave assisted acid digestion was used to find the total vanadium in cement that can be extracted and tends to leach out to the environment and Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) were applied in order to identify this cement as hazardous waste or non-hazardous waste.

3.3.1 Microwave-assisted leach method 3051A

Figure 4 shows the leaching test results, which are the representative values of the total extracted concentration of vanadium without vanadium in siliceous matrices. From the result, it was shown that the total extracted concentration of vanadium without vanadium in siliceous matrices was a function of initial concentration of vanadium presented in cement. As the initial concentration of vanadium was increased, the amounts of vanadium detected from 0.01,0.05,0.1,0.5 and 1 wt.% of initial concentrations of vanadium were 20.67, 66.82, 100.13, 724.67 and 1747.50 mg/kg, respectively. The average percentage of extracted vanadium from each conditions in comparison to the total vanadium in cement is approximately 17%. This information provides the knowledge in that the maximum percentage of vanadium tends to be leach out from the cement is about 17%. Vanadium tends to bind with the cement matrix and hard to leach

from the cement even in a harsh condition (for example in the presence of acid in this leaching method).

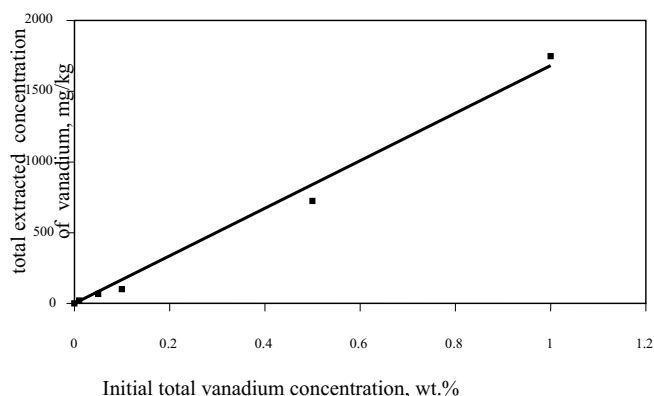


Figure 4 Average extracted concentration of vanadium from M3051A

3.3.2 Toxicity characteristics leaching procedures

The results from Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) were shown in figure 5. It was found that after 18 hours of leaching test, the leaching of vanadium from the cement was found when using the cement doped with vanadium at initial concentration higher than 1.0 wt. %. The detected amounts of leached vanadium in the extraction fluid was 0.717 mg/l. The information obtaining from this experiment set shows that vanadium is strong binding with cement matrix comparing to other heavy metals such as chromium and zinc [9]. The leaching of vanadium could be found from the cement with initial vanadium concentration higher than 1.0 wt.%.

According to the Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP), U.S. EPA, and Notification of Ministry of Industry No.6 B.E. 2540, Thailand, the allowable of vanadium in the leachate was not regulated. However, in an attempt to quantify the hazard, the U.S. EPA established the guidance that if metal concentrations in the extracts do not exceed the 100 times the maximum concentration levels (MCLs), the waste would not be considered hazardous waste. Currently, no MCL exists for vanadium; however, the Superfund Removal Action Level for vanadium is regulated as 250 ug/l. This number is used in quantify vanadium level in groundwater instead of the MCL level [10]. Thus, referring to the U.S. EPA guidance, the vanadium extracted by TCLP method with the leached concentration higher than 25 mg/L is considered as hazardous waste. From this study, at 1.0 wt. % of initial vanadium concentration, the leach of concentration from this method were lower than 25 mg/l. It could be indicated that this cement was likely to be classified as non-hazardous waste.

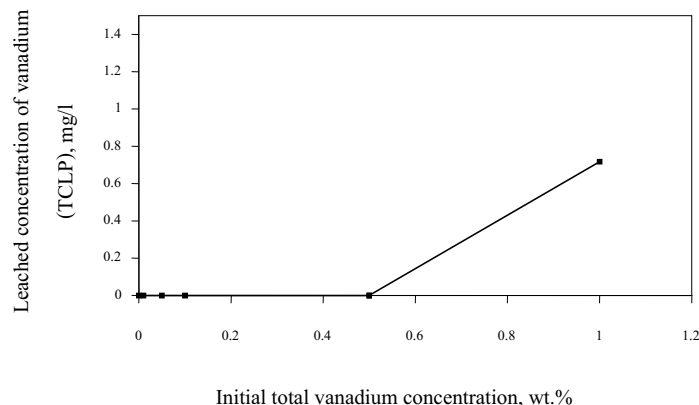


Figure 5. Average leached concentration of vanadium from TCLP

4. CONCLUSIONS

Vanadium exerts the significant effect on clinker compositions. The CaO is less transformed to be alite (C_3S) and belite (C_2S) in the presence of 1 wt. % vanadium as determined by free lime analysis. The original value of free lime content of clinker without vanadium was 1.39 %. The value of free lime content in addition of vanadium 1 wt.% increased to 1.82%. The XRD analysis showed that the concentration of vanadium 1wt.% at the peaks of alite and belite decreased, the new compounds were also identified as AlV_2O_6 and CaV_2O_6 .

Vanadium tends to bind with matrix of cement and difficult to leach out from the cement to environment. As the raw material was doped with concentration of vanadium up to 1 wt.%, the leachate from TCLP did not exceed the allowable value of US EPA. Therefore, the obtained cement that come from addition of vanadium with lower or equal concentration to 1wt.% in raw material could be used as a product.

5. REFERENCES

- [1] Mokrzycki, E. and Bochenczyk, U.A., 2003, Alternative fuels for the cement industry, *Applied Energy*, Vol. 74, No. 1-2, 95-100
- [2] Vitolo, S., Seggiani, M., Filippi, S. and Brocchini, C., Italy, 2000, Recovery of vanadium from heavy oil and Orimulsion fly ashes, *Hydrometallurgy*, Vol. 57, 141-149
- [3] Kajitvichyanukul, P. and Taweekitvanich, E., Effect of Heavy Metal on Clinker Phase of Cement Deriving from Co-burning of Hazardous Waste, *Proceeding of the Tenth National Convention on Civil Engineering*, Chonburi, Thailand, May 2-4, 2005
- [4] Standard method of test for compressive strenght, American society for testing and material.
- [5] US EPA method 3051A, Microwave-assisted leach method 3051A
- [6] Cary Hardaway, Kermit Gauthreaux, Joseph Sneddon, James, N.Beck 1999, Evaluation of contaminated sediments by toxicity characteristic leaching procedure extraction techniques, *Microchemical Journal* 63:398-404.

- [7] Ministry of Industry. 2003b. Notification of Ministry of Industry No. 6 B.E. 2540 (1997) [Online]. Available from: http://www.diw.go.th/w_law13.html, [2003 January 11].
- [8] US EPA 1990c. "Toxicity characteristic leaching procedure", Federal register, Vol.55, No.61 Mar., pp. 11798-11877.
- [9] Murat M., F. Sorrentino, 1996, Effect of large additions of Cd, Pb, Cr, Zn, to cement raw metal on the composition and the properties of the clinker and the cement, Cement and Concrete Research, 26, 377-385
- [10] U.S. EPA, State road 114 Ground water plume superfund site, Levelland, Texas, Publication report EPA region 6, May 2005.

ลักษณะสมบัติของปูนเม็ดและซีเมนต์มอร์ตาร์ที่ได้จากการเผาร่วมกับวานาเดียม (Properties of Clinker and Cement Mortar Derived from Co-burning Process with Vanadium Ion)

ผศ.ดร.พวงรัตน์ ขจิตวิชัยานุกุล* (Puangrat Kajitvichyanukul*)

สุธาทิพย์ สินยัง* (Suthatip Sinyoung)

* หน่วยวิจัยและพัฒนาวัสดุนาโนเพื่อสิ่งแวดล้อม ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

91 ถนนประชากรทิศ แขวงบางมด เขตทุ่งครุ กรุงเทพฯ 10140 (kpuangrat@yahoo.com)

บทคัดย่อ : ในปัจจุบันกากของเสียอุตสาหกรรมได้ถูกนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงหรือวัสดุทดแทนในการผลิตซีเมนต์ โดยวิธีการนี้นอกจากเป็นการกำจัดของเสียแล้วยังได้รับความคุ้มค่าทางเศรษฐศาสตร์จากการอนุรักษ์ทรัพยากรอีกด้วย งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาผลของการเติมวานาเดียมในปูนเม็ดสำหรับการผลิตซีเมนต์ โดยวานาเดียมมักจะปรากฏในถ่านหินซึ่งใช้เป็นเชื้อเพลิงและพบในกากของเสีย อุตสาหกรรมในกลุ่มของน้ำมันที่ใช้แล้วซึ่งนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนในการผลิตซีเมนต์ ในงานนี้ได้มีการจำลองการเผาปูนเม็ดในเตาเผา โดยวัตถุดิบของปูนเม็ดเผาร่วมกับวานาเดียมออกไซด์ (V_2O_5) ที่ความเข้มข้น 0.01-1% โดยมีการวิเคราะห์ปริมาณของปูนขาวอิสระ และการวิเคราะห์โดยใช้เครื่อง XRD และ SEM ร่วมกับ EDS ในการหาลักษณะและส่วนประกอบของปูนเม็ด จากผลการทดลองพบว่าวานาเดียมออกไซด์ที่ความเข้มข้นมากกว่า 0.5 wt.% ส่งผลต่อลักษณะและส่วนประกอบของปูนเม็ด โดยพบว่าที่ปริมาณของ วานาเดียมสูงทำให้ปริมาณของเฟส C_3S และ C_2S ลดลง นอกจากนี้พบว่าวานาเดียม 1 wt.% มีแนวโน้มส่งผลให้ระยะเวลาก่อตัวนานขึ้น โดยเวลาก่อตัวเริ่มต้นและสุดท้ายเท่ากับ 108 และ 155 นาทีตามลำดับ ในส่วนของค่าการรับกำลังอัดของซีเมนต์มอร์ตาร์พบว่าที่ วานาเดียม 1 wt.% ส่งผลให้ค่าการรับกำลังอัดลดลง ซึ่งค่าที่ได้เท่ากับ 13.43 Mpa

ABSTRACT: Nowadays, industrial wastes are widely used as an alternative fuel or raw material in the cement industry owing to the advantage of waste removal and gaining economic incomes from preserving non-renewable energy resources. In the present work, the effect of the addition of small amounts of vanadium in the clinkering process of cement mortar was studied. Vanadium was chosen 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 four concentrations from 0.01 to 1% by weight. The resulting clinker was analysed for the content of free lime and X-ray diffraction (XRD) analysis was done. These samples were also analysed by scanning electron microscope (SEM) connected with an energy-dispersive X-ray-spectrometer (EDS) to detect the composition of the clinker phase. The results show that only very high intakes of vanadium oxide higher than 0.5% by weight have measurable effects on the formation and composition of the clinker. Amounts of C_3S and C_2S were decreased with high intakes of vanadium. It was found that vanadium also exerted effects on slower rate of setting time and reducing compressive strength of cement mortar.

KEYWORDS: Clinker, cement mortar, vanadium

1. บทนำ

ปัจจุบันกากของเสียอุตสาหกรรมมีแนวโน้มที่จะเพิ่มปริมาณมากขึ้น ส่งผลให้มีความจำเป็นที่จะต้องลดปริมาณและกำจัดของเสียเหล่านี้เพื่อป้องกันปัญหามลพิษที่อาจเกิดขึ้น ซึ่งวิธีการกำจัดหรือลดปริมาณของเสียที่มีประสิทธิภาพมากที่สุด คือ กระบวนการนำของเสียมาใช้ใหม่ โดยทางเลือกหนึ่งที่น่าสนใจในปัจจุบัน คือการนำของเสียเหล่านี้ไปใช้เป็นวัตถุดิบหรือเชื้อเพลิงทดแทนในกระบวนการผลิตซีเมนต์ โดยวิธีนี้นอกจากจะสามารถกำจัดของเสียอันตรายได้แล้วยังได้รับประโยชน์จากของเสียเหล่านี้อีกด้วย อย่างไรก็ตามในการนำวิธีการนี้ไปใช้ ต้องคำนึงปัจจัยต่างๆที่เหมาะสม พร้อมทั้งการปนเปื้อนของของเสียอันตรายที่จะมีต่อภาวะแวดล้อมและต่อผลิตภัณฑ์

โดยงานวิจัยนี้มีจุดมุ่งหมายในการศึกษาผลของวานาเดียมที่มีต่อลักษณะสมบัติของซีเมนต์และการชะล้าง ซึ่ง วานาเดียมเป็นโลหะชนิดหนึ่งที่พบได้ในถ่านหิน ซึ่งเป็นเชื้อเพลิงในกระบวนการผลิตซีเมนต์ และนอกจากนี้ยังพบว่า วานาเดียมได้ปะปนอยู่ในน้ำมันดิบและน้ำมันที่ใช้แล้วอีกด้วย[1,2] ส่งผลให้ วานาเดียมอาจตกค้างอยู่ทั้งในส่วนของปูนเม็ดและฝุ่นจากเตา [2] ซึ่งข้อมูลจากงานวิจัยนี้ทำให้ทราบว่าของเสียอันตรายที่มีวานาเดียมปนเปื้อนนั่น จะส่งผลต่อลักษณะสมบัติของซีเมนต์อย่างไร โดยลักษณะสมบัติของซีเมนต์ที่ศึกษาในงานนี้ได้แก่ ลักษณะโครงสร้างและปริมาณองค์ประกอบหลักของ ปูนเม็ด ได้แก่ C_3S (alite) C_2S (belite) C_3A (aluminite) และ C_2AF (ferrite) ค่าร้อยละของแคลเซียมออกไซด์ที่เหลือจากการทำปฏิกิริยา (free lime) ระยะเวลาการก่อตัวและค่าการรับกำลังอัด ของซีเมนต์

2. วิธีการทดลอง

2.1. วัตถุดิบที่ใช้ในงานวิจัย

วัตถุดิบที่ใช้ในงานวิจัยถูกเตรียมมาจากบริษัท ปูนซีเมนต์นครหลวง จำกัด(มหาชน) โดยส่วนประกอบของวัตถุดิบแสดงดังตารางที่ 1 และวานาเดียมที่ใช้ในการทดลองอยู่ในรูป V_2O_5 (vanadium oxide) ที่ความเข้มข้นเริ่มต้นเป็น 0.01, 0.05, 0.1, 0.5 และ 1 wt.% ซึ่งเป็นค่าที่ครอบคลุมค่าที่ใช้จริงในกระบวนการผลิตซีเมนต์ โดยค่าที่ใช้คือไม่เกิน 0.1 wt.%

2.2 วิธีการเตรียมปูนเม็ดที่มีวานาเดียมและการทดลอง

นำวัตถุดิบประมาณ 250 กรัม ผสมกับวานาเดียมที่มีความเข้มข้นต่างๆ จนกระทั่งเป็นเนื้อเดียวกัน บรรจุในถ้วยครุชีเบล นำเข้าเตาเผาโดยเพิ่มจากอุณหภูมิห้องจนกระทั่ง $1450^{\circ}C$ โดยอัตราการเพิ่มอุณหภูมิ $10^{\circ}C / นาที$ [3,4] เป็นเวลา 90 นาที หลังจากนั้นนำออกจากเตาเผาเพื่อให้เกิดการเย็นตัวอย่างรวดเร็ว นำปูนเม็ดที่ได้วิเคราะห์ค่าร้อยละแคลเซียมออกไซด์ที่เหลืออยู่ (free lime) วิเคราะห์ลักษณะโครงสร้างของส่วนประกอบและลักษณะพื้นผิวของปูนเม็ดด้วยเครื่อง X-ray Diffractometer (XRD) และ Scanning Electron Microscopy (SEM) และใช้อุปกรณ์เสริมคือ Energy-Dispersive X-ray Spectrophotometer (EDS) เพื่อวิเคราะห์ในเชิงปริมาณของสารประกอบของปูนเม็ด

2.3 การทดสอบระยะเวลาก่อตัวและกำลังอัดของซีเมนต์

หลังจากนั้นนำซีเมนต์ที่ได้มาทดสอบในส่วนระยะเวลาการก่อตัวของซีเมนต์ (ASTM C191) [5] และกำลังอัดของซีเมนต์ (ASTM C109) [6] ที่ระยะเวลาในการบ่ม 1, 7, 14 และ 28 วันตามลำดับ

ตารางที่ 1 ส่วนประกอบของวัตถุดิบในการผลิตปูนเม็ดซึ่งในการทดลองนี้

สารประกอบ	ปริมาณ (%) โดยน้ำหนัก
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	100.00

* LOI = การสูญเสียจากการเผา

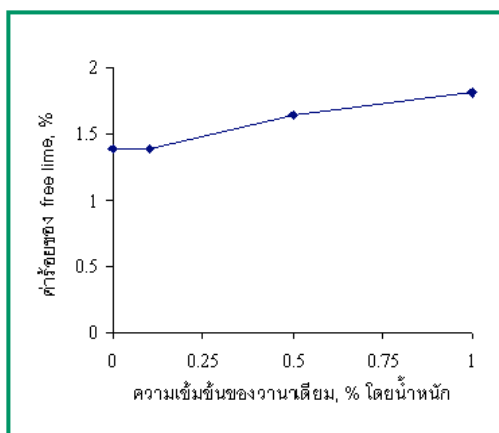
3. วิเคราะห์การทดลอง

3.1 วิเคราะห์ลักษณะของปูนเม็ดที่มีวานาเดียม

3.1.1 ผลของวานาเดียมที่มีต่อร้อยละ free lime

ผลจากการทดสอบร้อยละ free lime ของปูนเม็ดเป็นค่าหนึ่งที่แสดงให้เห็นถึงปริมาณแคลเซียมออกไซด์ที่ไม่ได้ทำปฏิกิริยาและไม่เปลี่ยนไปเป็น alite และ belite ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของปูนเม็ด โดยค่าที่ใช้ในงานอุตสาหกรรมซีเมนต์มีค่าอยู่ในช่วง 1-1.5 % [7] จากผลการทดสอบที่ความเข้มข้นของวานาเดียมเริ่มต้นที่ค่าต่างๆ ลักษณะกราฟที่ได้จะแบ่งเป็น 2 ช่วง ดังรูปที่ 1 คือ

กราฟของร้อยละ free lime เมื่อมีความเข้มข้นของวานาเดียมในช่วง 0.00-0.01 wt.% และ 0.01-1.00 wt.% ซึ่งจากรูปจะสังเกตได้ว่า เมื่อวานาเดียมมีความเข้มข้นน้อยกว่า 0.10 wt.% จะส่งผลต่อค่าร้อยละ free lime น้อยมาก โดยใกล้เคียงกับค่าของปูนเม็ดที่จากกระบวนการผลิตซึ่งมีค่าเท่ากับ 1.38 % และอยู่ในช่วงที่ยอมรับได้ในกระบวนการผลิต แต่เมื่อความเข้มข้นมากกว่า 0.10 wt.% ค่าร้อยละ free lime มีแนวโน้มเพิ่มขึ้น โดยที่วานาเดียม 1 wt.% ค่าร้อยละ free lime เท่ากับ 1.82 % จากผลการทดลองแสดงให้เห็นว่าวานาเดียมที่มีความเข้มข้นสูงอาจมีผลต่อการขัดขวางการเปลี่ยนรูปของแคลเซียมออกไซด์ไปเป็น alite และ belite

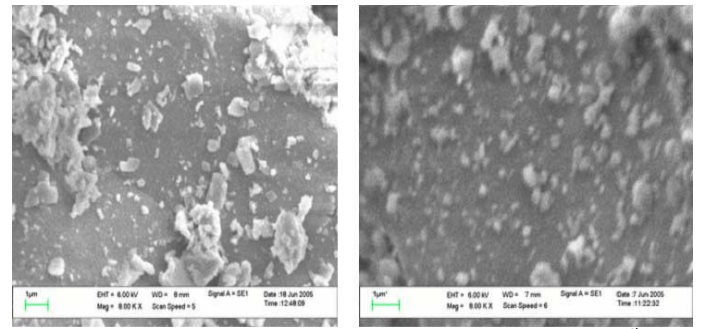


รูปที่ 1 กราฟแสดงร้อยละ free lime ที่เหลืออยู่เมื่อความเข้มข้นของวานาเดียมเริ่มต้นอยู่ในช่วง 0.00-1.00%

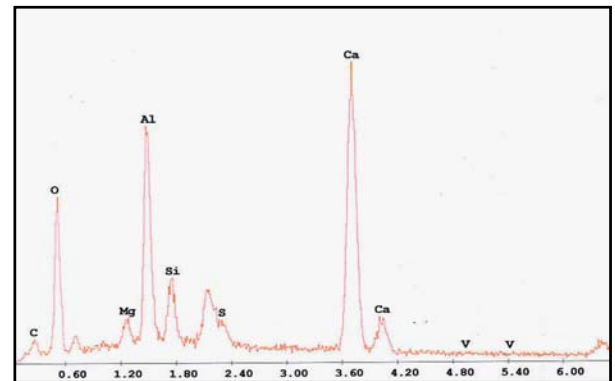
3.1.2 ผลของวานาเดียมที่มีต่อลักษณะโครงสร้างของปูนเม็ด

การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของปูนเม็ดที่มีวานาเดียมผสมอยู่เปรียบเทียบกับปูนเม็ดที่ไม่มีวานาเดียมด้วยเครื่อง SEM ที่กำลังขยาย 8000 เท่า ดังรูปที่ 2 ซึ่งจากรูปจะพบว่าเมื่อมีวานาเดียมที่ความเข้มข้นแตกต่างกัน ลักษณะพื้นผิวทางกายภาพมีลักษณะค่อนข้างใกล้เคียงกับพื้นผิวของปูนเม็ดที่ไม่มีวานาเดียม

และจากการวิเคราะห์ด้วยอุปกรณ์เสริมเครื่อง SEM ที่เรียกว่า EDS แสดงให้เห็นว่าวานาเดียมได้ปรากฏอยู่ในปูนเม็ดจริงดังรูปที่ 3 ซึ่งจากการทดลองในส่วนนี้ทำให้ทราบว่าเมื่อวานาเดียมความเข้มข้นเริ่มต้นต่ำกว่า 0.1% โดยน้ำหนัก วานาเดียมจะปรากฏในเฟสของ aluminite เป็นหลัก และปรากฏในส่วน of alite และ belite ในปริมาณที่ต่ำกว่า แต่เมื่อวานาเดียมความเข้มข้นสูงขึ้น วานาเดียมจะปรากฏในเฟสของ alite เป็นหลัก ดังตารางที่ 2



(ก) ปูนเม็ดที่ไม่มีวานาเดียม (ข) ปูนเม็ดที่มีวานาเดียม 1% โดยน้ำหนัก
รูปที่ 2 เปรียบเทียบลักษณะทางกายภาพของปูนเม็ดที่กำลังขยาย 8000 เท่า

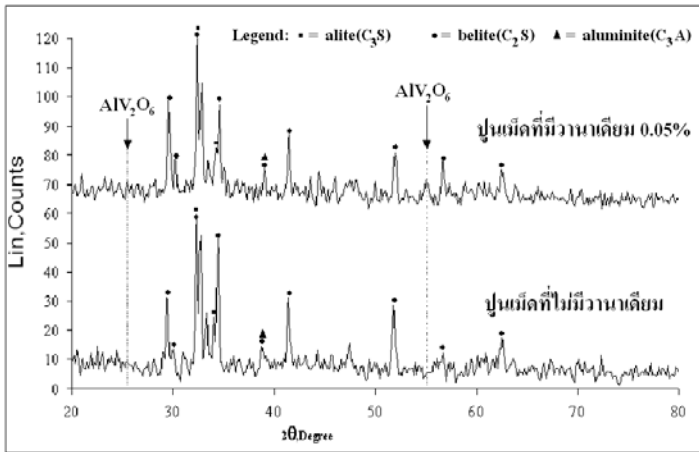


รูปที่ 3 วิเคราะห์สารประกอบในปูนเม็ดด้วยเครื่อง EDS

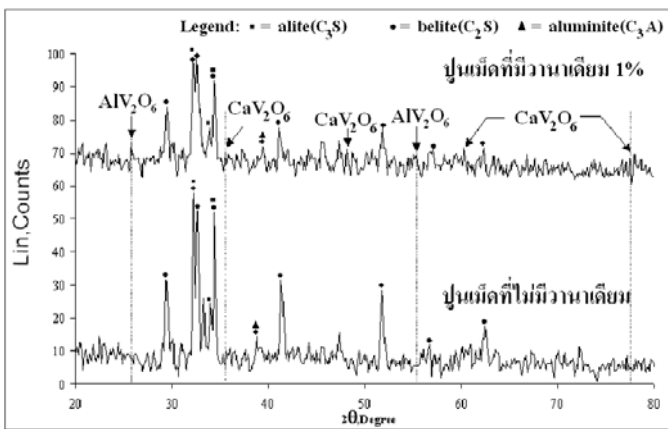
ตารางที่ 2 ส่วนประกอบของปูนเม็ดที่มีวานาเดียมผสมอยู่
วิเคราะห์ด้วย EDS

ปริมาณของ วานาเดียม	ร้อยละของวานาเดียมที่มีในแต่ละเฟส ของปูนเม็ดเทียบกับธาตุทั้งหมด(%)		
	alite	belite	aluminite
0.00%	0	0	0
0.01%	0.57	0.32	0.95
0.10%	0.60	0.60	0.70
1.00%	0.82	0.72	0.62

ในส่วนของการวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่อง XRD ซึ่งแสดงในรูปที่ 4 และ 5 โดยทั้ง 2 รูปทำการเปรียบเทียบกับลักษณะโครงสร้างของปูนเม็ดที่ไม่มีวานาเดียม ซึ่งจากรูปที่ 4 แสดงให้เห็นว่าเมื่อวานาเดียมความเข้มข้นน้อย (0.05 wt.%) ลักษณะของพีคและตำแหน่งของ alite, belite และ aluminite ซึ่งเป็นองค์ประกอบหลักของปูนเม็ดมีลักษณะที่ไม่แตกต่างกัน แต่จากการวิเคราะห์พบว่ามีการประกอบใหม่เกิดขึ้น คือ $\text{Al}_2\text{V}_2\text{O}_6$



รูปที่ 4 กราฟแสดงผลของการวิเคราะห์ XRD โดยเปรียบเทียบระหว่าง ปูนเม็ดที่ไม่มีวานาเดียมกับปูนเม็ดที่มีวานาเดียม 0.05 wt. %



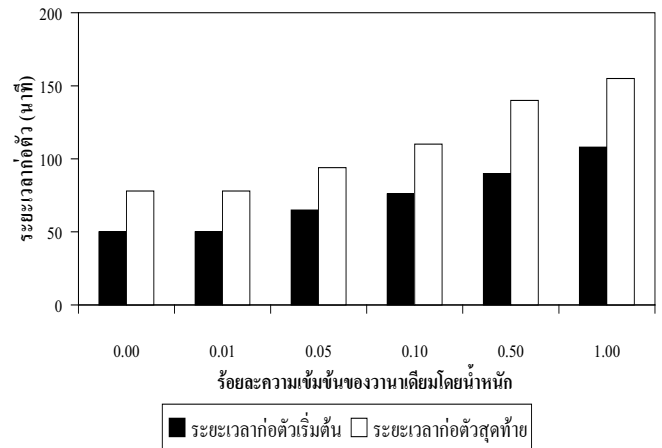
รูปที่ 5 กราฟแสดงผลของการวิเคราะห์ XRD โดยเปรียบเทียบระหว่าง ปูนเม็ดที่ไม่มีวานาเดียมกับปูนเม็ดที่มีวานาเดียม 1 wt. %

ส่วนในรูปที่ 5 เมื่อวานาเดียมความเข้มข้นสูงขึ้น (1 wt. %) ลักษณะของพีคหลักได้แก่ alite และ belite ลดลงอย่างชัดเจน และนอกจากจะปรากฏสารประกอบของ Al_2O_3 แล้วยังปรากฏ สารประกอบของ CaV_2O_6 อีกด้วย จากการทดลองแสดงให้เห็น ว่าวานาเดียมอาจไปขัดขวางการทำปฏิกิริยาของแคลเซียม ออกไซด์ไปเป็น alite และ belite ในปูนเม็ด

3.2 ผลของวานาเดียมที่มีต่อการก่อตัวของซีเมนต์

จากการทดลองในส่วนของวานาเดียมที่ความเข้มข้นเริ่มต้น ต่างๆ กันต่อระยะเวลาการก่อตัวของซีเมนต์ดังรูปที่ 6 พบว่าเมื่อมี วานาเดียมปริมาณมากขึ้นจะส่งผลให้ระยะเวลาก่อตัวเริ่มต้นและ สิ้นสุดท้ายเพิ่มขึ้น โดยการทดลองพบว่าเมื่อวานาเดียมความเข้มข้น ต่ำกว่า 0.05 wt. % จะไม่ส่งผลต่อระยะเวลาการก่อตัวมากนัก ในขณะที่วานาเดียมความเข้มข้น 1 wt. % จะทำระยะเวลาการก่อตัว

นานขึ้น โดยเวลาก่อตัวเริ่มต้นเท่ากับ 108 นาที และเวลาก่อตัวสุด ท้ายเท่ากับ 155 นาที

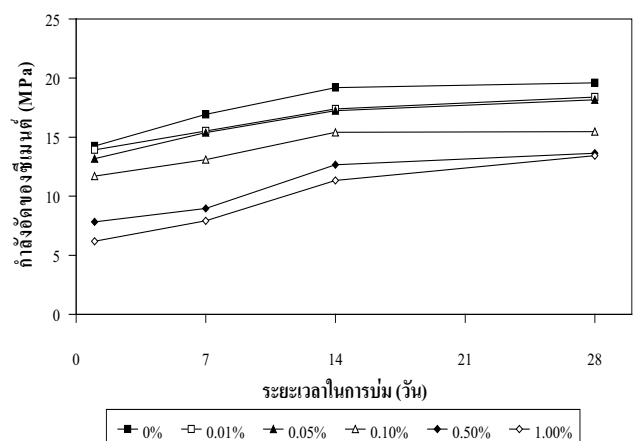


รูปที่ 6 ผลการก่อตัวเริ่มต้นและการก่อตัวสุดท้ายของปูนซีเมนต์ที่มี วานาเดียมอยู่ในองค์ประกอบ

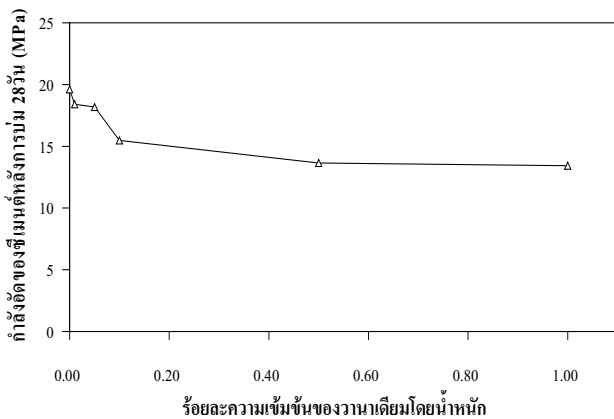
3.3 ผลของวานาเดียมที่มีต่อกำลังอัดของซีเมนต์

จากผลการทดลองในรูปที่ 7 พบว่าค่าการรับกำลังอัดของ ซีเมนต์ที่ไม่มีวานาเดียมมีค่าสูงสุด โดยค่าการรับกำลังอัดเพิ่มขึ้น ตามระยะเวลาที่บ่ม และเริ่มคงที่เมื่อระยะเวลาที่ใช้ในการบ่มเป็น 14 วัน เป็นต้นไป แต่เมื่อมีวานาเดียมปรากฏอยู่ในซีเมนต์ การรับ กำลังอัดในแต่ละช่วงระยะเวลาที่ใช้ในการบ่มจะลดลงอย่างชัดเจนตามความเข้มข้นของวานาเดียมที่เพิ่มในซีเมนต์ โดยรูปที่ 7 แสดงให้เห็นว่าการรับกำลังอัดในวันที่ 28 ของซีเมนต์ที่มี วานาเดียมในแต่ละความเข้มข้นจะมีค่าลดลงเมื่อความเข้มข้นของ วานาเดียมเพิ่มขึ้น

ซึ่งการลดลงของการรับกำลังเมื่อมีวานาเดียมอาจส่งผลมาจากการลดลงของ alite และ belite ของปูนเม็ด ดังรูปที่ 5 และการ เพิ่มขึ้นของร้อยละ free lime จากการทดลองที่แสดงไปแล้วใน หัวข้อ 3.1 เนื่องจาก alite และ belite เป็นองค์ประกอบที่มีคุณสมบัติในการรับกำลังอัดของซีเมนต์[8]



รูปที่ 7 การรับกำลังอัดของซีเมนต์ตามช่วงระยะเวลาในการบ่มเมื่อมี วานาเดียมอยู่ในปูนเม็ด



รูปที่ 8 การรับกำลังอัดของซีเมนต์ที่ 28 วันของซีเมนต์ที่มีวานาเดียม ในปูนเม็ดที่ความเข้มข้นต่างๆ

4.สรุปผลการทดลอง

จากการวิจัยนี้พบว่า วานาเดียมที่ความเข้มข้นเริ่มต้นมากกว่า 0.1 wt.% จะส่งผลให้ร้อยละ free lime มีแนวโน้มสูงขึ้นและการทดลอง แสดงให้เห็นว่าวานาเดียมอาจมีผลต่อการขัดขวางการเปลี่ยนรูปของ แคลเซียมออกไซด์ไปเป็น alite และ belite โดยสอดคล้องกับผลจากการวิเคราะห์ด้วย XRD ที่แสดงให้เห็นการลดลงของพีค alite และ belite นอกจากนี้ยังปรากฏสารประกอบชนิดใหม่ ได้แก่ $\text{Al}_2\text{V}_2\text{O}_7$ และ CaV_2O_6

ในส่วนของการทดสอบระยะเวลาการก่อตัวของซีเมนต์ พบว่าเมื่อ ความเข้มข้นของวานาเดียมเพิ่มขึ้น ระยะเวลาการก่อตัวเริ่มต้นและสุดท้ายมีแนวโน้มเพิ่มขึ้นและส่งผลให้กำลังอัดของซีเมนต์มีแนวโน้มลดลงอีกด้วย

กิตติกรรมประกาศ

ผู้วิจัยขอขอบคุณสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย และบริษัท ปูนซีเมนต์นครหลวง(มหาชน) จำกัด ในการให้ทุนสนับสนุน และความช่วยเหลือในการทำวิจัย

5.เอกสารอ้างอิง

[1] Andrade, F. R. D., V. Maringolo, Y. Kihara, 2003, Incorporation of V, Zn, and Pb into the crystalline phases of Portland clinker, *Cement and Concrete Research*, 33, 63-71

[2] Mokrzycki, E. and Bochenczyk, U.A., 2003, Alternative fuels for the cement industry, *Applied Energy*, Vol. 74, No. 1-2, 95-100

[3] David, G., Black, M., and Ward, M., The Fate of Trace Metals in the Wet Process Cement Kiln, *Proceedins from Speciality Conference on Waste Combustion in Boilers and Industrial Furnaces*, April, 1990

[4] Ekkachai, 2004, Leaching behavior of heavy metals from cement derived from the co-burning of hazardous waste, Chulalongkorn University, pp. 26.

[5] American Society for Testing and Materials, ASTM C191-99 : Standard Test Method for Time of Setting of Hydraulic Cement by Vicat Needle, *Annual Book of ASTM Standard*, 2001, Vol.04.01, Philadelphia, pp. 181-183.

[6] American Society for Testing and Materials, ASTM C109-95 : Standard Test Method for, Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars(Using 2-in. or [50-mm] Cube Specimens), *Annual Book of ASTM Standard*, 2001, Vol.04.01, Philadelphia.

[7] Trezza M. A., A. N. Scian, 2000, Burning wastes as an industrial resource their effect on Portland cement clinker, *Cement and Concrete Research*, 30, 137-144

[8] รศ.ดร.ปริญญ์ จินดาประเสริฐ และ รศ.ดร.ชัย จาตุรพิทักษ์กุล, 2547, ปูนซีเมนต์ ปอซโซลาน และคอนกรีต, พิมพ์ครั้งที่ 1, สมาคมคอนกรีตไทย, กรุงเทพฯ.

ภาคผนวก ข.- ตารางเปรียบเทียบวัตถุประสงค์ กิจกรรมที่วางแผนไว้ กิจกรรมที่ได้ดำเนินการ และผลที่ได้ตลอดโครงการ

ตารางที่ ข.1 ตารางเปรียบเทียบวัตถุประสงค์ และผลที่ได้รับตลอดโครงการ

วัตถุประสงค์	ผลที่ได้รับตลอดโครงการ
1. ศึกษาผลของวานาเดียมที่มีต่อลักษณะสมบัติของปูนเม็ด	ได้ลักษณะสมบัติที่เปลี่ยนแปลงไปขององค์ประกอบปูนเม็ดที่มีวานาเดียมปนเปื้อน เช่น เมื่อมีวานาเดียมในปูนเม็ดส่งผลให้ค่าร้อยละของแคลเซียมออกไซด์สูงขึ้น และวานาเดียมมีแนวโน้มที่จะทำปฏิกิริยาทำให้เกิดสารประกอบใหม่คือ AlV_2O_6 และ CaV_2O_6 และในส่วนของคุณลักษณะโครงสร้างขององค์ประกอบของปูนเม็ด วานาเดียมเมื่อความเข้มข้นมากขึ้นส่งผลให้ปริมาณ alite และ belite ลดลง
2. ศึกษาผลของวานาเดียมที่มีต่อลักษณะสมบัติของซีเมนต์	ผลของวานาเดียมที่มีต่อลักษณะสมบัติของซีเมนต์ เช่น เมื่อความเข้มข้นของวานาเดียมสูง จะทำให้ขนาดของซีเมนต์เปลี่ยนแปลง ส่งผลให้ระยะเวลาก่อตัวของซีเมนต์เพสต์ช้าขึ้น ในส่วนกำลังการรับแรงอัดของซีเมนต์มอร์ต้า เมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของวานาเดียมสูงขึ้น ส่งผลให้ค่ากำลังการรับแรงอัดลดลง
3. ศึกษาความปริมาณความเข้มข้นเริ่มต้นของวานาเดียมที่ชะล้างออกมาจากซีเมนต์	1. ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของวานาเดียม เช่น เมื่อความเข้มข้นของวานาเดียมเพิ่มขึ้นทำให้ปริมาณวานาเดียมที่ชะล้างจากซีเมนต์มากขึ้น โดยวานาเดียมมีพฤติกรรมการชะล้างออกมาจากซีเมนต์ได้ยาก 2. ได้แนวโน้มในการนำซีเมนต์ที่มีวานาเดียมปนเปื้อนไปใช้งาน เนื่องจากผลการทดลองแสดงว่า

	ซีเมนต์ที่มีวานาเดียมเริ่มต้นในปริมาณน้อยกว่าหรือเท่ากับ 1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะไม่ทำให้เกิดการชะล้างในระดับที่เป็นอันตรายกับ สิ่งแวดล้อมได้ ทั้งนี้ในการพิจารณาผลที่ได้จากการรายงานนี้เพื่อนำไปใช้งาน มีประเด็นที่ควรคำนึงถึง คือ 1) ข้อมูลที่น่าเสนอนี้เป็นเพียงแนวโน้มของการชะล้าง และการนำซีเมนต์ไปใช้งานโดยเกิดจากการทดลองโดยใช้เตาเผาของห้องปฏิบัติการ ไม่ใช่ผลที่เกิดจากการใช้เตาเผาที่ใช้จริงในกระบวนการผลิตปูนซีเมนต์ของอุตสาหกรรมจริง อย่างไรก็ตามวิธีการทดลองโดยใช้เตาเผาของอุตสาหกรรมนั้นเป็นการทดลองที่มีความเสี่ยงสูง การทดลองโดยใช้เตาเผาในห้องปฏิบัติการจึงเป็นทางเลือกหนึ่งในการศึกษาประเด็นของโลหะหนักต่อการชะล้างจากซีเมนต์
--	--

ตารางที่ ข.2 ตารางเปรียบเทียบกิจกรรมที่วางแผนไว้ และกิจกรรมที่ได้ดำเนินการ และผลที่ได้รับจากการดำเนินการ

กิจกรรม (ตามแผน)	ผลที่คาดว่าจะได้รับ (ตามแผน)	กิจกรรมที่ได้ดำเนินการ	ผลที่ได้รับจากการดำเนินการ
1. การเตรียมปูนเม็ดที่มีวานาเดียม	1. ได้ปูนเม็ดที่มีวานาเดียมผสมอยู่	1. การเตรียมปูนเม็ดที่มีวานาเดียม	1. ได้ปูนเม็ดที่มีวานาเดียมผสมอยู่
2. การทดสอบหาลักษณะสมบัติของปูนเม็ดเมื่อมีวานาเดียม	2. ผลของลักษณะสมบัติของปูนเม็ดเมื่อมีวานาเดียม	2. การทดสอบหาลักษณะสมบัติของปูนเม็ดเมื่อมีวานาเดียม	2. ผลของลักษณะสมบัติของปูนเม็ดเมื่อมีวานาเดียม
3. การทดสอบหาค่าลั่งอัดของซีเมนต์เมื่อมีวานาเดียม	3. ได้ผล การทดสอบหาค่าลั่งอัดของซีเมนต์เมื่อมีวานาเดียม	3. การทดสอบหาค่าลั่งอัดของซีเมนต์เมื่อมีวานาเดียม	3. ได้ผลการทดสอบหาค่าลั่งอัดของซีเมนต์เมื่อมีวานาเดียม ซึ่งพบว่าค่าลั่งอัดของซีเมนต์ลดลงเมื่อมีวานาเดียมอยู่ในปูนเม็ดมากกว่า 0.5 % โดยน้ำหนัก
4. การทดสอบหาเวลาที่ใช้ในการก่อตัวของซีเมนต์เมื่อมีวานาเดียม	4. ได้ผลการทดสอบหาเวลาที่ใช้ในการก่อตัวของซีเมนต์เมื่อมีวานาเดียม	4. การทดสอบหาเวลาที่ใช้ในการก่อตัวของซีเมนต์เมื่อมีวานาเดียม	4. ได้ผลการทดสอบการหาเวลาที่ใช้ในการก่อตัวของซีเมนต์เมื่อมีวานาเดียม ซึ่งพบว่าเมื่อมีวานาเดียมมากกว่า 0.5 % โดยน้ำหนักจะทำให้เวลาในการก่อตัวนานขึ้น
5. การทดสอบ Microwave-assisted leach method	5. ได้ผลของวานาเดียมที่มีต่อการชะล้างวานาเดียมจากซีเมนต์	5. การทดสอบ Microwave-assisted leach method	5. ได้ผลของวานาเดียมที่สามารถสกัดได้ และผลการชะล้างวานาเดียมจากซีเมนต์

ตารางที่ ข.2 ตารางเปรียบเทียบกิจกรรมที่วางแผนไว้ และกิจกรรมที่ได้ดำเนินการ และผลที่ได้รับจากการดำเนินการ (ต่อ)

กิจกรรม (ตามแผน)	ผลที่คาดว่าจะได้รับ (ตามแผน)	กิจกรรมที่ได้ดำเนินการ	ผลที่ได้รับจากการดำเนินการ
6. การทดสอบ Toxicity characteristic leaching procedure (TCLP)	6. ได้ผลจากการชะล้างด้วยวิธี TCLP เพื่อระบุขั้นต้นว่าซีเมนต์ที่มีวานาเดียมอยู่จัดเป็นของเสียอันตรายหรือไม่	6. การทดสอบ Toxicity characteristic leaching procedure (TCLP)	6. ได้ผลจากการชะล้างด้วยวิธี TCLP โดยพบว่าซีเมนต์ที่มีความเข้มข้นของวานาเดียมที่มีอยู่ในปูนเม็ดต่ำกว่า 1 % ไม่จัดว่าเป็นของเสียอันตราย
7. การทดสอบ pH static leaching test	7. ได้ปริมาณมากที่สุดของวานาเดียมที่สามารถถูกชะล้างออกมาได้เมื่อสัมผัสกับน้ำที่ค่า pH ต่างๆ	7. การทดสอบ pH static leaching test	7. ได้ปริมาณมากที่สุดของวานาเดียมที่สามารถถูกชะล้างออกมาได้เมื่อสัมผัสกับน้ำที่ค่า pH ต่างๆ โดยพบว่าวานาเดียมจะถูกชะล้างออกมามากที่สุดในช่วงค่า pH 6 - 10