รายงานฉบับสมบูรณ์

ผลของแคดเมียมที่มีต่อลักษณะสมบัติของซีเมนต์และการวิเคราะห์การชะล้าง

โดย

ผศ.ดร. พวงรัตน์ ขจิตวิชยานุกูล

นางสาวอริสรา ทองศรีนุ่น

ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

126 ถนนประชาอุทิศ บางมด ทุ่งครุ กรุงเทพ 10140

30 มีนาคม 2550

สัญญาเลขที่ RDG4950004

รายงานฉบับสมบูรณ์

ผลของแคดเมียมที่มีต่อลักษณะสมบัติของซีเมนต์และการวิเคราะห์การชะล้าง

คณะผู้วิจัย

ผศ.ดร. พวงรัตน์ ขจิตวิชยานุกูล

นางสาวอริสรา ทองศรีนุ่น

ภาควิชาวิศวกรรมสิ่งแวดล้อม มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี

126 ถนนประชาอุทิศ บางมด ทุ่งครุ กรุงเทพ 10140

ชุดโครงการสนับสนุนผู้ปฏิบัติการวิจัยในภาคอุตสาหกรรม

สนับสนุนโดยสำนักงานกองทุนสนับสนุนการวิจัย (สกว.)

(ความเห็นในรายงานนี้เป็นของผู้วิจัย สกว.
และบริษัทปูนซีเมนต์นครหลวง จำกัด (มหาชน) ไม่จำเป็นต้องเห็นด้วยเสมอไป)

แบบสรุปโครงการวิจัย (Executive Summary)

สัญญาเลขที่	**RDG4950004**
ชื่อโครงการ	ผลของแคดเมียมที่มีต่อลักษณะสมบัติของซีเมนต์และการวิเคราะห์การชะล้าง
หัวหน้าโครงการ	ผศ.ดร.พวงรัตน์ ขจิตวิชยานุกูล **สถาบัน** มหาวิทยาลัยเทคโนโลยีพระจอมเกล้าธนบุรี
โทรศัพท์	02-4709193 โทรศัพท์ 02-4709165
E-mail address	puangrat@kmutt.ac.th

ความสำคัญ/ความเป็นมา

แคดเมียมเป็นโลหะหนักชนิดหนึ่ง ซึ่งมักเป็นส่วนประกอบในกากของเสียอุตสาหกรรมหลายชนิด เช่น ขี้โลหะ เรซิ่น ฝุ่นเหล็ก กากสี ตะกอนจากการบำบัดน้ำเสีย กากของเสียเหล่านี้จัดเป็นกากของเสียหลักที่มีการกำจัดด้วยการเผาร่วมกับซีเมนต์ โดยจากงานวิจัยที่ผ่านมาทั้งในประเทศและต่างประเทศ พบว่ามีงานวิจัยจำนวนน้อยมากที่มีการศึกษาถึงผลกระทบของแคดเมียมต่อลักษณะสมบัติซีเมนต์ และการชะล้างแคดเมียมออกจากซีเมนต์ โดยแคดเมียมจัดเป็นโลหะหนักที่มีความเป็นพิษสูง และเป็นหนึ่งในโลหะหนักที่ใช้ในการระบุว่ากากของเสียอุตสาหกรรมนั้นจัดว่าเป็นของเสียอันตรายโดยการทดสอบการชะล้างด้วยวิธี Toxicity Characteristic Leaching Procedure(TCLP) ตามมาตรฐานที่กำหนดโดยองค์กรพิทักษ์สิ่งแวดล้อมของประเทศสหรัฐอเมริกา(US.EPA) ซึ่งได้ระบุค่าความเข้มข้นของแคดเมียมจากการชะล้างควรต่ำกว่า 1.0 มก./ล.

งานวิจัยนี้มุ่งเน้นที่ศึกษาถึงผลกระทบของแคดเมียมที่มีต่อลักษณะสมบัติของซีเมนต์รวมไปถึงการชะล้างของแคดเมียมออกจากเมตริกซ์ของซีเมนต์เป็นสำคัญ ทั้งนี้สืบเนื่องจากแคดเมียมเป็นโลหะหนักที่เป็นส่วนประกอบของกากของเสียอุตสาหกรรมหลายชนิดที่นำมากำจัดโดยการเผาร่วมกับการผลิตปูนซีเมนต์ ผลของแคดเมียมต่อซีเมนต์จึงเป็นสิ่งที่หลีกเลี่ยงได้ยาก นอกจากนี้การชะล้างแคดเมียมออกจากซีเมนต์ยังส่งผลต่อสิ่งแวดล้อมโดยตรง ผลที่ได้จากงานวิจัยนี้ จะสามารถนำไปใช้งานทั้งในแง่การปรับปรุงลักษณะสมบัติของซีเมนต์เพื่อให้เหมาะสมกับการนำซีเมนต์ไปใช้งานต่อไป และบอกถึงแนวทางในการนำซีเมนต์ที่มีแคดเมียมในปริมาณสูงไปใช้งานเป็นผลิตภัณฑ์ในรูปแบบที่เหมาะสมอีกด้วย

วัตถุประสงค์โครงการ

1.เพื่อศกษาผลของแคดเมียมที่มีต่อลักษณะสมบัติของซีเมนต์ ได้แก่ เฟสส่วนประกอบของปูนเม็ด และกำลังอัด(compressive strength)

2.เพื่อศึกษาการชะล้างของแคดเมียมที่ถูกชะล้างออกจากซีเมนต์ ด้วยการทดสอบด้วยวิธีมาตรฐาน

3.เพื่อศึกษาผลของความเข้มข้นของแคดเมียมเริ่มต้นที่มีต่อลักษณะสมบัติของซีเมนต์และการชะล้าง

ผลที่ได้รับ	**บรรลุวัตถุประสงค์**	**โดยได้ทำ**
1.ได้ลักษณะสมบัติที่เปลี่ยนแปลงไปขององค์ประกอบปูนเม็ดที่มีแคดเมียมปนเปื้อน	1.เพื่อศึกษาผลของแคดเมียมที่มีต่อลักษณะสมบัติของซีเมนต์ 2.เพื่อศึกษาผลของความเข้มข้นของแคดเมียมเริ่มต้นที่มีต่อลักษณะสมบัติของซีเมนต์และการชะล้าง	ได้ลักษณะสมบัติที่เปลี่ยนแปลงไปขององค์ประกอบปูนเม็ดที่มีแคดเมียมปนเปื้อน โดยเมื่อมีแคดเมียมในปูนเม็ดส่งผลให้ค่าร้อยละแคลเซียมออกไซด์ที่เหลืออยู่สูงขึ้น และแคดเมียมมีแนวโน้มที่จะทำปฏิกิริยาทำให้เกิดสารประกอบใหม่คือ $CdAl_2O_4$ และ $CdSO_3$ และในส่วนของลักษณะโครงสร้างขององค์ประกอบของปูนเม็ดแคดเมียมเมื่อความเข้มข้นมากขึ้นส่งผลให้ปริมาณ alite และ belite ลดลง
2.ได้ผลของแคดเมียมที่มีต่อลักษณะสมบัติของซีเมนต์	1.เพื่อศึกษาผลของแคดเมียมที่มีต่อลักษณะสมบัติของซีเมนต์ 2.เพื่อศึกษาผลของความเข้มข้นของแคดเมียมเริ่มต้นที่มีต่อลักษณะสมบัติของซีเมนต์และการชะล้าง	ผลของแคดเมียมที่มีต่อลักษณะของซีเมนต์ โดยเมื่อความเข้มข้นของแคดเมียมสูงส่งผลให้ความสามารถในการรับกำลังอัดของซีเมนต์มอร์ต้า เมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของแคดเมียมสูงขึ้น ส่งผลให้ค่าความสามารถในการรับกำลังอัดลดลง
3.ได้ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของแคดเมียมต่อการชะล้างของแคดเมียมจากซีเมนต์	1.เพื่อศึกษาการชะล้างของแคดเมียมที่ถูกชะล้างออกมาจากซีเมนต์ด้วยการทดสอบด้วยวิธีมาตรฐาน	1.ผลของความเข้มข้นเริ่มต้นของแคดเมียม โดยเมื่อความเข้มข้นของแคดเมียมเพิ่มขึ้นทำให้ปริมาณแคดเมียมที่ชะล้างจากซีเมนต์มากขึ้น โดยแคดเมียมมีพฤติกรรมการชะล้างออกจากซีเมนต์ได้ง่าย 2.ได้แนวโน้มในการนำซีเมนต์ที่มีแคดเมียมปนเปื้อนไปใช้งาน เนื่องจากผลการทดลอง

ผลที่ได้รับ	บรรลุวัตถุประสงค์	โดยได้ทำ
		แสดงให้เห็นว่า ซีเมนต์ที่มีแคดเมียมเริ่มต้นในปริมาณมากกว่าหรือเท่ากับ 0.1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีปริมาณการชะล้างสูงกว่ามาตรฐาน ไม่เหมาะสมที่จะนำไปใช้งาน

การนำผลงานวิจัยไปใช้ประโยชน์

1. การนำกากของเสียอุตสาหกรรมที่มีแคดเมียมมาใช้ทดแทนเชื้อเพลิงในกระบวนการผลิตซีเมนต์นั้น แคดเมียมในระดับความเข้มข้นเริ่มต้นตั้งแต่ 0.1-2.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะทำให้ผลิตภัณฑ์ซีเมนต์ที่ได้ไม่จัดว่าเป็นของเสียอันตราย เมื่อทดสอบด้วยวิธี Toxicity Characteristic Leaching Procedure(TCLP) ตามมาตรฐานที่กำหนดโดยองค์กรพิทักษ์สิ่งแวดล้อมของประเทศสหรัฐอเมริกา(US.EPA) แต่เมื่อทำการทดสอบการชะล้างตามประกาศกระทรวงอุตสาหกรรม เรื่องการกำจัดสิ่งปฏิกูลหรือวัสดุที่ไม่ใช้แล้ว พ.ศ. 2548 พบว่าซีเมนต์ที่มีแคดเมียมเริ่มต้นในปริมาณมากกว่าหรือเท่ากับ 0.1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก มีปริมาณการชะล้างสูงกว่ามาตรฐาน ไม่เหมาะสมที่จะนำไปใช้งาน
2. ทำให้ทราบแนวโน้มในการนำซีเมนต์ที่มีแคดเมียมมาใช้งาน ดังนี้

2.1 แคดเมียมที่มีความเข้มข้นต่ำกว่าหรือเท่ากับ 0.5% โดยน้ำหนัก จะไม่ทำให้ความสามารถในการรับกำลังอัดของซีเมนต์มอร์ต้าต่ำกว่าค่ามาตรฐานที่กำหนดไว้คือ 28 MPa แต่แนวโน้มในการรับกำลังอัดของซีเมนต์พบว่าเมื่อความเข้มข้นเริ่มต้นของแคดเมียมเพิ่มสูงขึ้นจะส่งผลให้ความสามารถในการรับกำลังอัดของซีเมนต์มอร์ต้าลดลง

2.2 แคดเมียมที่ปนอยู่ในซีเมนต์มอร์ต้าสามารถถูกชะล้างออกมาได้ดีเมื่อสัมผัสกับน้ำที่มีค่า pH อยู่ในช่วง 4-6

2.3 ซีเมนต์ที่มีแคดเมียมอยู่ในระดับมากกว่าหรือเท่ากับ 0.1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จะไม่จัดว่าเป็นของเสียอันตราย แต่เมื่อทำการทดสอบการชะล้างตามประกาศกระทรวงอุตสาหกรรม เรื่องการกำจัดสิ่งปฏิกูลหรือวัสดุที่ไม่ใช้แล้ว พ.ศ. 2548

การประชาสัมพันธ์

1. เผยแพร่บทความในการประชุมวิชาการนานาชาติ

P.Kajitvichyanukul, S. Sinyoung and A. Tongsrinoon, “Microstructure Study of Clinker Contaminate
with Cadmium from Clinkerization Process”, Proceeding of International Forum on Natural Treatmen
and Hazardous Substance Management, Khonkaen, May 29-30, 2006

บทคัดย่อ

กระบวนการผลิตปูนซีเมนต์ได้เข้ามามีส่วนร่วมในการแก้ปัญหาการจัดการด้านกากของเสียมากขึ้น โดยการกำจัดกากของเสียที่มาจากอุตสาหกรรมแหล่งต่างๆ สามารถนำมาใช้เป็นวัตถุดิบหรือเชื้อเพลิงทดแทนในกระบวนการผลิตปูนซีเมนต์ได้ งานวิจัยนี้เป็นการศึกษาถึงผลของแคดเมียมในปูนเม็ดสำหรับการผลิตซีเมนต์ ซึ่งในงานวิจัยนี้แคดเมียมที่ใช้อยู่ในรูปของแคดเมียมออกไซด์(CdO) ความเข้มข้นตั้งแต่ 0.1-2.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยผสมลงในวัตถุดิบแล้วทำการเผาร่วมในการผลิตปูนเม็ด วิธีการดังกล่าวเพื่อศึกษาถึงพฤติกรรมของแคดเมียมโดยตรง และทำการวิเคราะห์โดยใช้เครื่อง X-ray diffraction(XRD) Scanning electron microscope(SEM) และ Energy dispersive X-ray spectrometer(EDS) ในการหาลักษณะและส่วนประกอบของปูนเม็ด จากการวิเคราะห์พบว่าแคดเมียมจะไปยับยั้งในการเกิดองค์ประกอบหลักของปูนเม็ดคือไตรแคลเซียมซิลิเกต(C_3S) และไดแคลเซียมซิลิเกต(C_2S) แคดเมียมที่ตกค้างมีแนวโน้มทำให้เกิดสารประกอบชนิดใหม่ได้แก่ แคดเมียมซัลไฟต์($CdSO_3$) และแคดเมียมอลูมิเนียมออกไซด์($CdAl_2O_4$) นอกจากนี้ยังพบว่า แคดเมียมยังส่งผลให้การรับกำลังอัดของซีเมนต์มอร์ต้าลดลง จากการศึกษาการชะล้างด้วยวิธี Toxicity Characteristic Leaching Procedure(US.EPA) พบว่ามอร์ต้าที่มีความเข้มข้นของแคดเมียมสูงถึง 2 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ไม่จัดว่าเป็นของเสียอันตรายเนื่องจากผลการชะล้างแคดเมียมจากมอร์ต้ามีค่าเท่ากับ 0.07 มก./ล. ซึ่งต่ำกว่ามาตรฐานกำหนดที่ 1 มก./ล. แต่เมื่อทำการทดสอบตามประกาศกระทรวงอุตสาหกรรม พ.ศ.2548 ด้วยวิธี Waste Extraction Test พบว่าวัสดุมอร์ต้าที่มีส่วนผสมของแคดเมียมมากกว่าหรือเท่ากับ 0.1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก จัดว่าเป็นของเสียอันตรายเนื่องจากแคดเมียมถูกชะล้างมากกว่าค่าที่มาตรฐานกำหนดเป็น 1.0 มก./ล.

Abstract

Cement industry has been participated in the waste management by using different kinds of industrial wastes as alternative fuel or raw materials in manufacturing process. In this work, cadmium was introduced into the raw material with the variation of initial concentrations of CdO ranging from 0.1-2.0% by weight. The clinker characteristics were analyzed by X-ray diffraction(XRD) and scanning electron microscope(SEM) with energy dispersive X-ray spectrometer(EDS). Results showed that cadmium inhibited the formation of C_3S and C_2S which are the major phases of clinker. The new compounds of cadmium as $CdSO_3$ and $CdAl_2O_4$ were identified in the composition of clinker. It was found that cadmium affected on the clinker properties by decreasing the compressive strengths. In the study of cadmium leaching behavior, using Toxicity Characteristic Leaching Procedure Test(US.EPA), cement mortars doped with cadmium up to 2.0% by weight was not classified as hazardous waste, as the concentration of cadmium leached from the mortar was 0.07 mg/L which is lower than the regulated value(1 mg/L). However, with Waste Extraction Test following were Thailand regulation, mortars with concentration of cadmium equal or higher than 0.1% by weight were classified as hazardous waste, as the concentration of cadmium leached from mortar was higher than 1.0 mg/L which is the regulated value.

สารบัญ

	หน้า
แบบสรุปโครงการวิจัย	i
บทคัดย่อภาษาไทย	v
บทคัดย่อภาษาอังกฤษ	vi
บทที่ 1 บทนำ	**1**
1.1 บทนำ	1
1.2 วัตถุประสงค์	2
1.3 ประโยชน์ที่คาดว่าจะได้รับ	2
1.4 ขอบเขตของงานวิจัย	2
บทที่ 2 ทฤษฎีที่เกี่ยวข้อง	**3**
2.1 แนวความคิดการปลดปล่อยมลพิษที่เป็นศูนย์	3
2.2 กระบวนการผลิตปูนซีเมนต์	4
2.2.1 ความหมายของปูนซีเมนต์	5
2.2.2 วัตถุดิบที่ใช้ในกระบวนการผลิตซีเมนต์	5
2.2.3 กรรมวิธีในการผลิตปูนซีเมนต์	6
2.2.4 คุณสมบัติทางเคมีของปูนซีเมนต์	11
2.2.5 คุณสมบัติของสารประกอบหลัก	12
2.2.6 ประเภทของปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์	13
2.3 คุณสมบัติและการทดสอบซีเมนต์	16
2.3.1 ปูนซีเมนต์	16
2.3.2 การทดสอบซีเมนต์เพสต์	17
2.4 การใช้วัตถุดิบและเชื้อเพลิงทดแทนในกระบวนการผลิตซีเมนต์	17
2.5 ลักษณะของวัตถุดิบทดแทนและเชื้อเพลิงทดแทน	18
2.5.1 วัตถุดิบทดแทน	18
2.5.2 เชื้อเพลิงทดแทน	18
2.6 แคดเมียม	20
2.6.1 การปนเปื้อนของแคดเมียมในซีเมนต์	24
2.7 การปนเปื้อนของแคดเมียมในซีเมนต์	24
บทที่ 3 วิธีการดำเนินงานวิจัย	**26**
3.1วัตถุดิบที่ใช้ในงานวิจัย	26

สารบัญ (ต่อ)

	หน้า
3.2 เครื่องมือที่ใช้ในการทดลอง	28
3.3 การเตรียมซีเมนต์โดยมีของเสียอันตรายที่เป็นดลหะหนัก	28
3.3.1 การเตรียมปูนเม็ดสำหรับซีเมนต์	28
3.3.2 การเตรียมปูนเม็ดที่มีแคดเมียมผสมอยู่	28
3.3.3 การวิเคราะห์ปริมาณร้อยละของแคลเซียมออกไซด์ที่เหลืออยู่	29
3.3.4 การนำตัวอย่างของปูนเม็ดไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่อง XRD	30
3.4 การทดสอบหาค่ากำลังอัดของซีเมนต์มอร์ต้า	31
3.4.1 การเตรียมวัสดุทดสอบ	31
3.5 การทดสอบการชะล้างแคดเมียมจากซีเมนต์มอร์ต้า	32
3.5.1 การทดสอบวิธี Microwave-assisted leach method 3051 A	33
3.5.2 การทดสอบวิธี Availability Leaching Test	33
3.5.3 การทดสอบ Toxicity Characteristic Leaching Procedure (US.EPA)	33
3.5.4 การทดสอบการชะล้างตามประกาศกระทรวงอุตสาหกรรม เรื่องการกำจัดสิ่งปฏิกูลหรือวัสดุที่ไม่ใช้แล้ว พ.ศ. 2548	34
3.5.5 การทดสอบ pH Static Leach Test	36
3.6 แผนการดำเนินการวิจัย	37
3.7 ผลที่คาดว่าจะได้รับ	38
บทที่ 4 ผลของแคดเมียมที่มีต่อลักษณะสมบัติของซีเมนต์และการวิเคราะห์การชะล้าง	**39**
4.1 การวิเคราะห์ลักษณะของปูนเม็ดที่ไม่มีแคดเมียม	39
4.2 การวิเคราะห์ลักษณะของปูนเม็ดที่มีแคดเมียมผสมอยู่	43
4.2.1 ผลของแคดเมียมที่มีต่อค่า free lime	43
4.2.2 ผลของแคดเมียมที่มีต่อลักษณะโครงสร้างของปูนเม็ด	45
4.3 ผลของแคดเมียมที่มีต่อการรับกำลังอัดของซีเมนต์มอร์ต้า	55
4.4 การชะล้างแคดเมียมจากซีเมนต์	59
4.4.1 การทดสอบการชะล้างวิธี Microwave Assisted Leach Method 3051A	59
4.4.2 การทดสอบการชะล้างวิธี Availability Leaching Test (NEN 7341)	61
4.4.3 การทดสอบการชะล้างวิธี Toxicity characteristic leaching procedure(US.EPA)	64

สารบัญ(ต่อ)

4.5.4 การทดสอบการชะล้างตามประกาศกระทรวงอุตสาหกรรม เรื่องการกำจัดสิ่งปฏิกูล หรือวัสดุที่ไม่ใช้แล้ว พ.ศ. 2548 66

4.4.5 การทดสอบการชะล้างวิธี pH Static Leach Test 71

4.5.6 แนวทางการนำซีเมนต์ที่ได้จากการเผาร่วมกับแคดเมียมไปใช้งาน **73**

บทที่ 5 สรุปและข้อเสนอแนะ **76**

เอกสารอ้างอิง **78**

ภาคผนวก **80**

รายการตาราง

ตาราง		หน้า
2.1	ส่วนประกอบ (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) ของวัตถุดิบบางชนิดในกระบวนการผลิตซีเมนต์	6
2.2	องค์ประกอบทางเคมีของปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์	11
2.3	โครงสร้างหลักของปูนเม็ด	11
2.4	คุณสมบัติของสารประกอบหลักในปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์	13
2.5	ตัวอย่างกากอุตสาหกรรมที่นำมาใช้เป็นวัตถุดิบหรือเชื้อเพลิงทดแทน	19
2.6	ลักษณะทั่วไปของแคดเมียม	21
2.7	คุณสมบัติทางกายภาพของแคดเมียม	21
2.8	ค่ามาตรฐานและความเป็นพิษของแคดเมียม	21
3.1	ส่วนประกอบของวัตถุดิบในขั้นตอนการผลิตปูนเม็ดของงานวิจัยนี้	26
3.2	แผนการดำเนินงานวิจัย	37
3.3	ผลที่คาดว่าจะได้รับทุก 6 เดือน	38
4.1	การหาค่าร้อยละของแคลเซียมออกไซด์ที่เหลืออยู่ของปูนเม็ดจากห้องปฏิบัติการ	39
4.2	ส่วนประกอบของวัตถุดิบในการผลิตปูนเม็ดซึ่งในการทดลองนี้	43
4.3	ร้อยละของค่าร้อยละของแคลเซียมออกไซด์ที่เหลืออยู่ของปูนเม็ดเมื่อมีแคดเมียมผสมอยู่ในค่าความเข้มข้น 0-2.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก	44
4.4	ส่วนประกอบของปูนเม็ดที่ได้จากการเผาร่วมกับโลหะหนักแคดเมียมผสมอยู่ในช่วง 0-2.0เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก	48
4.5	ตารางแสดงค่าเปอร์เซ็นต์ของกำลังที่ลดลงต่อปริมาณแคดเมียมที่เพิ่มสูงขึ้น	57
4.6	ผลการชะล้างโลหะหนักจากซีเมนต์มอร์ต้าที่มีโลหะหนักแคดเมียมผสมอยู่ด้วยวิธีการทดสอบแบบ Microwave assisted leach method 3051A	59
4.7	ผลการชะล้างโลหะหนักจากซีเมนต์มอร์ต้าที่มีโลหะหนักแคดเมียมผสมอยู่ด้วยวิธีการทดสอบแบบ Availability leaching test NEN 7341(AVLT)	61
4.8	การชะล้างแคดเมียมด้วยวิธี Microwave assisted leach method 3051A(M 3051A)เปรียบเทียบกับวิธี Availability leaching test NEN 7341(AVLT)	64
4.9	ผลการชะล้างโลหะหนักจากซีเมนต์มอร์ต้าที่มีโลหะหนักแคดเมียมผสมอยู่ด้วยวิธีการทดสอบแบบ Toxicity Characteristic Leaching Procedure(US.EPA)	65

รายการตาราง(ต่อ)

ตาราง		หน้า
4.10	ผลการทดสอบการชะล้างโลหะหนักจากซีเมนต์มอร์ต้าด้วยวิธีการทดสอบแบบ acid digestion of sediments, sludges and soils(Method 3050B)	67
4.11	ผลการชะล้างโลหะหนักจากซีเมนต์มอร์ต้าที่มีโลหะหนักแคดเมียมผสมอยู่ด้วยวิธี Waste Extraction Test(WET)	69
4.12	ผลการชะล้างโลหะหนักจากซีเมนต์มอร์ต้าที่ได้จากการเผาร่วมกับแคดเมียมผสมอยู่ด้วยวิธีการทดสอบแบบ pH static leach test	71
4.13	เปรียบเทียบผลการชะล้างของแคดเมียมจากซีเมนต์มอร์ต้าด้วยวิธี Toxicity Characteristic Leaching Procedure(TCLP) ตามมาตรฐาน US.EPA และตามประกาศกระทรวงอุตสาหกรรม เรื่องการกำจัดสิ่งปฏิกูลหรือวัสดุที่ไม่ใช้แล้ว พ.ศ. 2548	74
4.14	การเปรียบเทียบผลการชะล้างแคดเมียมด้วยวิธี pH Static Leach Test กับค่ามาตรฐานต่างๆ โดยพิจารณาซีเมนต์ที่ได้จากการเผาร่วมโดยมีความเข้มข้นเริ่มต้นแคดเมียมน้อยกว่าหรือเท่ากับ 0.1 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก	75

รายการรูปประกอบ

รูป		หน้า
2.1	แนวความคิดการปลดปล่อยมลพิษที่เป็นศูนย์(Zero emissions)	3
2.2	ตัวอย่างการส่งกากของเสียอุตสาหกรรมจากโรงงานหนึ่งไปยังอีกโรงงานหนึ่ง	4
2.3	ตัวอย่างวัตถุดิบที่ใช้ในกระบวนการผลิต	5
2.4	ขั้นตอนการผลิตปูนซีเมนต์	7
2.5	การเตรียมกองวัตถุดิบสำหรับกระบวนการผลิตปูนซีเมนต์	8
2.6	การนำกองวัตถุดิบเข้าเผาสำหรับกระบวนการผลิตปูนซีเมนต์	8
2.7	แสดงกระบวนการผลิตโดยทั่วไปและขอบเขตระบบการผลิตซีเมนต์	9
2.8	ลักษณะเตาเผาโรตารีคิลน์	9
3.1	รายละเอียดการผลิตซีเมนต์และการทดสอบ	27
3.2	ขั้นตอนการเตรียมปูนเม็ดที่มีแคดเมียมผสม	29
3.3	ขั้นตอนการเตรียมซีเมนต์มอร์ต้าเพื่อทดสอบการชะล้างแคดเมียม	32
3.4	ขั้นตอนการทดสอบการชะล้างด้วยวิธี Waste Extraction Test(WET)	36
4.1	กราฟจากการวิเคราะห์โครงสร้างของปูนเม็ดที่ได้จากการเผาด้วยเครื่อง XRD	40
4.2	ภาพเปรียบเทียบลักษณะทางกายภาพของปูนเม็ดที่กำลังขยาย 350 เท่า	42
4.3	ภาพแสดงเฟสต่างๆ ของปูนเม็ดที่ได้จากกระบวนการผลิตของโรงงาน	42
4.4	กราฟแสดงค่าร้อยละของแคลเซียมออกไซด์ที่เหลืออยู่	44
4.5	แสดงพื้นผิวของปูนเม็ดจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM	45
4.6	แสดงพื้นผิวของปูนเม็ดจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM	46
4.7	ร้อยละของแคดเมียมที่ปรากฏในเฟสของปูนเม็ดด้วย EDS	49
4.8	ผลการวิเคราะห์เฟสของปูนเม็ดที่มีแคดเมียมที่ความเข้มข้นต่างๆ ด้วย XRD	52
4.9	เฟสต่างๆของปูนเม็ดในการวิเคราะห์ด้วย XRD	53
4.10	สารประกอบใหม่ของแคดเมียมที่ปรากฏในการวิเคราะห์ปูนเม็ดด้วย XRD	54
4.11	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างกำลังอัดของซีเมนต์มอร์ต้าที่ไม่มีส่วนผสมของแคดเมียมที่ ระยะเวลาในการบ่มที่ 1 7 14 และ 28 วัน	55
4.12	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างกำลังอัดของซีเมนต์มอร์ต้าที่มีส่วนผสมของความเข้มข้นเริ่มต้นแคดเมียมที่ต่างๆ กันกับระยะเวลาในการบ่มที่ 1 7 14 และ 28 วัน	56

รายการรูปประกอบ(ต่อ)

รูป		หน้า
4.13	แสดงความสัมพันธ์ระหว่างกำลังอัดของซีเมนต์มอร์ต้าที่มีส่วนผสมของความเข้มข้นเริ่มต้นของแคดเมียมที่ต่างๆกัน กับระยะเวลาในการบ่มที่ 28 วัน	57
4.14	ค่าเฉลี่ยปริมาณของแคดเมียมที่สามารถถูกชะล้างออกมาได้จากซีเมนต์มอร์ต้าด้วยวิธี Microwave assisted leach method 3051A	60
4.15	ปริมาณของแคดเมียมที่สามารถถูกชะล้างออกมาได้จากซีเมนต์มอร์ต้าต์ด้วยวิธี Availability leaching test NEN 7341(AVLT)	62
4.16	การเปรียบเทียบการชะล้างแคดเมียมด้วยวิธี Microwave assisted leach method 3051A (M 3051A) และ Availability leaching test NEN 7341(AVLT)	63
4.17	การชะล้างแคดเมียมด้วยวิธี Toxicity Characteristic Leaching Procedure(US.EPA)	66
4.18	การชะล้างแคดเมียมด้วยวิธี acid digestion of sediments, sludges and soils (M 3050B)	69
4.19	การชะล้างแคดเมียมด้วยวิธี Waste Extraction Test(WET)	70
4.20	การชะล้างแคดเมียมออกจากซีเมนต์ที่ได้จากการเผาร่วมกับแคดเมียมด้วยวิธี pH static leach test	72

บทที่ 1
บทนำ

1.1 บทนำ

ในสภาวะปัจจุบัน กระแสการตื่นตัวทางด้านสิ่งแวดล้อมโลก ได้ถูกนำมาพิจารณาเป็นประเด็นสำคัญในการกำหนดแนวทางในการพัฒนาประเทศกันอย่างกว้างขวาง จึงเกิดแนวคิดในการการนำเอากากของเสียจากอุตสาหกรรมมาใช้ในกระบวนการผลิตปูนซีเมนต์ ทั้งในแง่ของการใช้เป็นเชื้อเพลิงหรือเป็นวัตถุดิบทดแทน เช่น การนำน้ำมันหล่อลื่นที่ใช้แล้ว หรือน้ำมันเครื่องที่ใช้แล้ว ยางรถยนต์เก่าๆ ตลอดจนสารทำละลายใช้แล้ว (Spent solvents) นำกลับมาใช้เป็นแหล่งพลังงานความร้อนทดแทนการใช้เชื้อเพลิงฟอสซิล หรือทรัพยากรธรรมชาติด้านเชื้อเพลิง เช่น น้ำมันเตา ถ่านหิน และลิกไนต์ ในกระบวนการผลิตปูนซีเมนต์ อีกทั้งช่วยลดปริมาณการปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ และมลพิษทางอากาศอื่นๆ ได้อีกด้วย ดังนั้นเตาเผาปูนซีเมนต์จึงเป็นแนวทางเลือกหนึ่งที่นับว่ามีความเหมาะสมในด้านสิ่งแวดล้อม ในการนำกากของเสียอุตสาหกรรม มาใช้ร่วมในกระบวนการผลิตปูนซีเมนต์ (Waste Co-processing) ทั้งนี้ เนื่องจากประเทศไทยมีปริมาณกากของเสียอุตสาหกรรมจำนวน ซึ่งส่วนใหญ่ยังขาดการจัดการที่เป็นระบบ และส่งผลกระทบต่อ สิ่งแวดล้อมเป็นอย่างมาก ดังนั้นการนำกากของเสียอุตสาหกรรมดังกล่าวมาใช้ในกระบวนการผลิต สามารถช่วยในการแก้ไขปัญหาการจัดการการของเสียอุตสาหกรรมได้อย่างครบวงจร และช่วยลดปัญหาสิ่งแวดล้อมที่เกิดจากการกำจัดกากของเสียด้วยวิธีการฝังกลบและการเผาแบบดั้งเดิม ซึ่งประโยชน์ที่จะเกิดแก่ สังคม สิ่งแวดล้อม และผลดีในเชิงเศรษฐศาสตร์ นานัปการ

แนวคิดการปล่อยมลพิษเป็นศูนย์ หรือ zero emission concept เป็นแนวคิดที่ได้นำมาใช้กันอย่างกว้างขวางในภาคอุตสาหกรรม โดยตั้งในหลักการที่ว่า กากอุตสาหกรรมจากโรงงานอุตสาหกรรมแห่งหนึ่ง สามารถนำมาใช้เป็นวัตถุดิบหรือเชื้อเพลิงทดแทนในโรงงานอุตสาหกรรมอื่นๆได้ จากแนวความคิดนี้เอง ได้ทำให้อุตสาหกรรมหลายประเภท ได้นำกากของเสียมากำจัดด้วยการเผาร่วมกับกระบวนการผลิตปูนซีเมนต์ โดยกากของเสียเหล่านี้ กลายเป็นวัตถุดิบหรือเชื้อเพลิงทดแทน ตัวอย่างของกากของเสียเหล่านี้ เช่น กากตะกอนจากการบำบัดน้ำเสีย กากสี กากตะกรันอลูมิเนียม ขี้โลหะ แผงวงจรยาง เป็นต้น[1] โดยกากของเสียหลายชนิด มักมีโลหะหนักเป็นส่วนประกอบ ซึ่งโลหะหนักเหล่านี้อาจส่งผลต่อ ลักษณะสมบัติของซีเมนต์ และการชะล้างโลหะหนักออกจากซีเมนต์เมื่อมีการนำซีเมนต์ไปใช้งาน

แคดเมียม เป็นโลหะหนักชนิดหนึ่ง ซึ่งมักเป็นส่วนประกอบในกากของเสียอุตสาหกรรมหลายชนิด เช่น กากตะกอนจากการบำบัด กากสี ผลิตภัณฑ์เรซิ่น ขี้โลหะ ฝุ่นเหล็ก เป็นต้น กากของเสียเหล่านี้จัดได้ว่าเป็นกากของเสียหลักที่มีการนำมากำจัดด้วยการเผาร่วมกับซีเมนต์ โดยจากงานวิจัยที่ผ่านมา ทั้งในประเทศและต่างประเทศ พบว่ามีงานวิจัยจำนวนน้อยมากที่มีการศึกษาถึงผลกระทบของแคดเมียมต่อลักษณะสมบัติของซีเมนต์ และการชะล้างโลหะหนักออกจากซีเมนต์ โดยแคดเมียมจัดว่าเป็น

โลหะหนักที่มีความเป็นพิษสูง และเป็นหนึ่งในโลหะหนักที่ใช้ในการระบุว่า กากของเสียอุตสาหกรรมนั้นจัดว่าเป็นของเสียอันตราย โดยการทดสอบการชะล้างด้วยวิธี Toxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP) ตามมาตรฐานที่กำหนดโดยองค์กรพิทักษ์สิ่งแวดล้อมของประเทศสหรัฐอเมริกา (US.EPA) ซึ่งได้ระบุค่าความเข้มข้นของแคดเมียมจากการชะล้าง ควรต่ำกว่า 1.0 มก./ล.

งานวิจัยนี้ จึงมุ่งเน้นที่จะศึกษาถึง ผลกระทบของแคดเมียมที่มีต่อลักษณะสมบัติของซีเมนต์ รวมไปถึงการชะล้างของแคดเมียมออกจากเมตริกซ์ของซีเมนต์เป็นสำคัญ ทั้งนี้สืบเนื่องจาก แคดเมียมเป็นโลหะหนักที่เป็นส่วนประกอบของกากของเสียอุตสาหกรรมหลายชนิดที่ได้นำมากำจัดโดยการเผาร่วมกับการผลิตปูนซีเมนต์ ผลของแคดเมียมต่อซีเมนต์จึงเป็นสิ่งที่หลีกเลี่ยงได้ยาก นอกจากนี้การชะล้างแคดเมียมออกจากซีเมนต์ยังส่งผลต่อสิ่งแวดล้อมโดยตรง ผลที่ได้จากงานวิจัยนี้ จะสามารถนำไปใช้งานทั้งในแง่ของการปรับปรุงลักษณะสมบัติของซีเมนต์ เพื่อให้เหมาะสมกับการนำซีเมนต์ไปใช้งานต่อไป และบอกถึงแนวทางในการนำซีเมนต์ที่มีแคดเมียมในปริมาณสูงไปใช้งานเป็นผลิตภัณฑ์ในรูปแบบที่เหมาะสมอีกด้วย

1.2 วัตถุประสงค์ของงานวิจัย

(1) เพื่อศึกษาผลของแคดเมียมที่มีต่อลักษณะสมบัติของซีเมนต์ ได้แก่ เฟสส่วนประกอบของปูนเม็ด และกำลังอัดของซีเมนต์มอร์ต้า

(2) เพื่อศึกษาการชะล้างของแคดเมียมที่ถูกชะล้างออกมาจากซีเมนต์ด้วยการทดสอบการชะล้างโลหะหนักด้วยวิธีมาตรฐาน

(3) เพื่อศึกษาผลของความเข้มข้นของแคดเมียมเริ่มต้น ที่มีต่อลักษณะสมบัติของซีเมนต์ และการชะล้าง

1.3 ประโยชน์ที่คาดหวังว่าจะได้รับจากงานวิจัย

(1) แนวโน้มของแคดเมียมที่มีต่อลักษณะสมบัติของซีเมนต์ ได้แก่ เฟสส่วนประกอบของปูนเม็ด และกำลังอัดของซีเมนต์มอร์ต้า

(2) พฤติกรรมการชะล้างของแคดเมียมที่ถูกชะล้างออกมาจากซีเมนต์ ด้วยการทดสอบโดยวิธีมาตรฐาน

(3) ผลของความเข้มข้นของแคดเมียมเริ่มต้น ที่มีต่อลักษณะสมบัติของซีเมนต์และการชะล้างแคดเมียมจากซีเมนต์

1.4 ขอบเขตของงานวิจัย

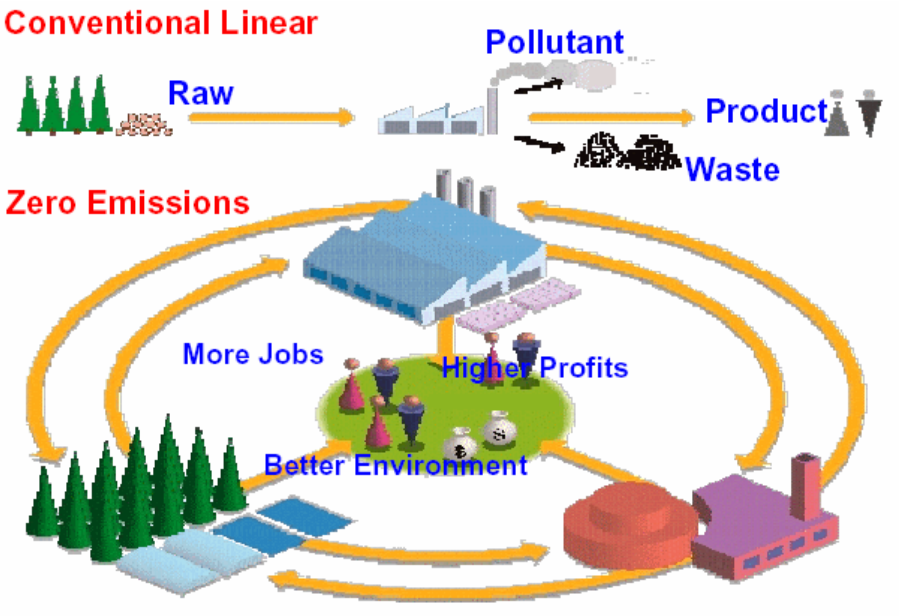
(1) ปูนเม็ดที่ใช้ในงานวิจัยเป็นปูนเม็ดที่สังเคราะห์ได้จากห้องปฏิบัติการ โดยใช้เตาเผาไฟฟ้า

(2) แคดเมียมที่ใช้ในงานวิจัยอยู่ในรูป CdO และการเปลี่ยนแปลงค่าความเข้มข้นเริ่มต้นตั้งแต่ร้อยละ 0.1, 0.5, 1.0, 1.5 และ 2.0 โดยน้ำหนัก ตามลำดับ

บทที่ 2
ทฤษฎี

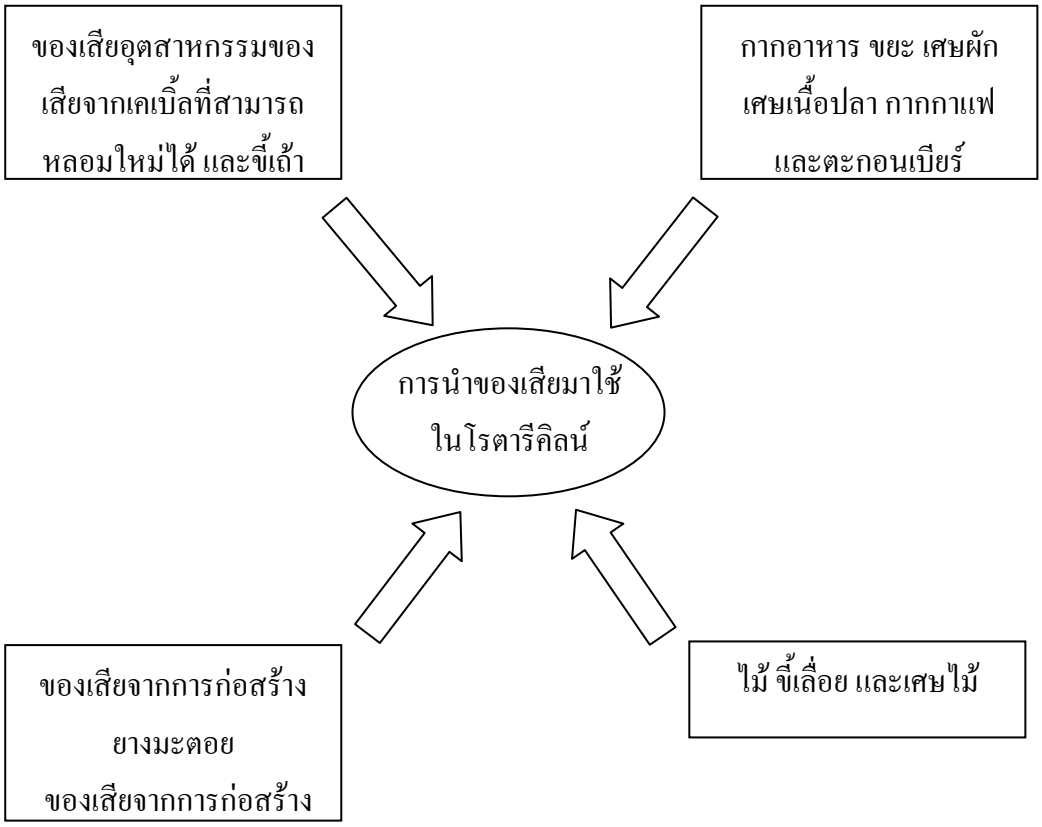
2.1 แนวความคิดการปลดปล่อยมลพิษที่เป็นศูนย์ (Zero Emission Concept)

แนวความคิดการปล่อยมลพิษที่เป็นศูนย์หรือ Zero emission concept คือ การทำให้กลุ่มอุตสาหกรรมมีลักษณะที่เป็นวงจรปิด โดยที่กากของเสียอุตสาหกรรมจากโรงงานอุตสาหกรมหนึ่งจะสามารถนำมาใช้เป็นวัตถุดิบหรือเชื้อเพลิงทดแทนในโรงงานอุตสาหกรรมอื่นได้ ซึ่งทำให้ไม่เกิดการปล่อยกากของเสียออกจากวงจร ดังรูปที่ 2.1 แนวความคิดนี้ได้อธิบายถึงประโยชน์ที่แต่ละองค์กรหรือหน่วยงานจะได้รับ อาทิเช่น ประโยชน์ทางด้านการคัดเลือกวัตถุดิบในการผลิตที่ก่อให้เกิดของเสียในปริมาณที่น้อย การลดปริมาณกากของเสียอุตสาหกรรมที่ปล่อยออกสู่สิ่งแวดล้อม โดยส่งต่อให้เป็นเชื้อเพลิงหรือวัตถุดิบของอีกอุตสาหกรรมหนึ่ง การลดปริมาณการปล่อยมลพิษทางอากาศและทางน้ำ การสร้างงานหรือธุรกิจในเชิงติดต่อประสานงานจัดการกากของเสียอุตสาหกรรม นำมาสู่การเพิ่มรายได้ให้แก่ชุมชน เป็นต้น[2,3]



รูปที่ 2.1 แนวความคิดการปลดปล่อยมลพิษที่เป็นศูนย์(Zero emissions)

ด้วยแนวความคิดนี้ การนำของเสียมาเผาร่วมกับกระบวนการผลิตปูนซีเมนต์จึงเกิดขึ้นตั้งแต่ในปีค.ศ.1970 โดยได้มีการนำกากของเสียมาเผาร่วมในเตาเผาซีเมนต์ (Co-incineration) ครั้งแรกในประเทศสหรัฐอเมริกา หลังจากนั้นได้มีการนำเทคนิคนี้ไปใช้ในทวีปยุโรปและเอเชีย ดังตัวอย่างที่แสดงในรูปที่ 2.2



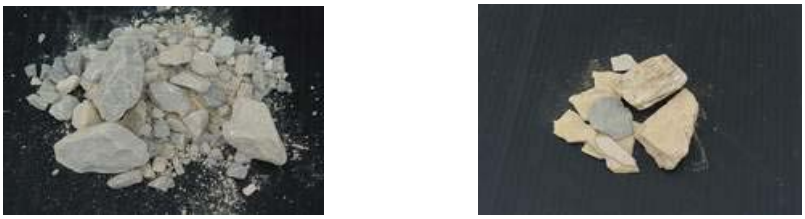
รูปที่ 2.2 ตัวอย่างการส่งกากของเสียอุตสาหกรรมจากโรงงานหนึ่งไปยังอีกโรงงานหนึ่ง [5]

ส่วนในประเทศไทยในปี พ.ศ. 2538 ได้มีการเริ่มนำกากของเสียมาเผาร่วมในเตาเผาปูนซีเมนต์ซึ่งสามารถเป็นทางเลือกในการกำจัดของเสียจาก Zero concept emission นำมาให้เกิดแนวปฏิบัติในการจัดการกากของเสียอุตสาหกรรมตามลำดับ

2.2 กระบวนการผลิตปูนซีเมนต์

อุตสาหกรรมการผลิตซีเมนต์เป็นอุตสาหกรรมที่ใช้พลังงานสูงโดยพลังงานที่ใช้คิดเป็น 30-40 เปอร์เซ็นต์ของค่าใช้จ่ายในการผลิต ไม่รวมค่าใช้จ่ายในการลงทุน ตั้งแต่ในอดีตที่ผ่านมา เชื้อเพลิงหลักที่ใช้ คือ ถ่านหิน และมีการใช้เชื้อเพลิงอื่นๆ เช่น Petroleum coke แก๊สธรรมชาติและน้ำมัน นอกจากเชื้อเพลิงเหล่านี้แล้วในอุตสาหกรรมผลิตซีเมนต์ยังใช้ของเสียเป็นเชื้อเพลิงด้วยในทวีปยุโรป อุตสาหกรรมผลิตซีเมนต์มีการใช้กากของเสียอุตสาหกรรมประมาณ 12 เปอร์เซ็นต์ของการใช้เชื้อเพลิง

ทั้งหมด ในแง่ของวัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตปูนซีเมนต์ วัตถุดิบหลักๆได้แก่ หินปูน หินดินดาน ดินอลูมินาสูง ดินลูกรัง และ อื่นๆโดยมีสัดส่วนประมาณ 77.8, 18.5, 1.5, 2.0 และ 0.2 เปอร์เซ็นต์ ตามลำดับ



ก.หินปูน (Lime Stone) ข.หินดินดาน (Shale)

รูปที่ 2.3 ตัวอย่างวัตถุดิบที่ใช้ในกระบวนการผลิต
ก.หินปูน (Lime Stone)
ข.หินดินดาน (Shale)

2.2.1 ความหมายของปูนซีเมนต์

ปูนซีเมนต์ เป็นวัสดุประสานที่ได้จากการบดปูนเม็ดซึ่งเกิดจากการเผาส่วนผสมต่างๆ ได้แก่ หินปูน (Lime Stone) หรือดินปูนขาว(Marl) กับดินเหนียว(Clay) หรือหินดินดาน(Shale)ในสัดส่วนที่เหมาะสมเป็นวัตถุดิบที่สำคัญในการผลิตโดยอาจมีการเติมแร่เหล็ก หรือยิปซัม ตามความจำเป็น เพื่อปรับปรุงให้มีคุณสมบัติตามความต้องการ ปูนซีเมนต์เมื่อผสมกับน้ำและวัสดุผสมอื่น ๆ จำพวกหินย่อยหรือทรายจะเกิดความแข็งและมีความทนทานคล้ายหิน จึงเป็นที่นิยมใช้กันมากในงานก่อสร้างต่างๆ หรือเมื่อผสมกับน้ำ ทราย และปูนขาวจะสามารถใช้เป็นปูนก่อ หรือปูนฉาบ ที่ใช้ในงานก่ออิฐ และฉาบปูน ปูนซีเมนต์ที่ผลิตใช้กันมากที่สุดในปัจจุบันได้แก่ ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์

2.2.2 วัตถุดิบที่ใช้ในกระบวนการผลิตซีเมนต์

วัตถุดิบที่ใช้ในกระบวนการผลิตซีเมนต์แบ่งเป็น 2 ประเภทหลัก คือ

1. วัสดุธาตุปูน(Calcareous materials) เป็นออกไซด์ของธาตุแคลเซียม(Calcium) ได้แก่ หินปูน และหินชอล์ก
2. วัสดุอาจิลลาเซียส(Argillaceous material) เป็นออกไซด์ของธาตุซิลิกอน(Silicon) และอลูมิเนียม(Aluminium) ได้แก่ ดินเหนียว หินเชลล์ หรือหินดินดาน และหินชนวน

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

ตารางที่ 2.1 ส่วนประกอบ (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก) ของวัตถุดิบบางชนิดในกระบวนการผลิตซีเมนต์[4]

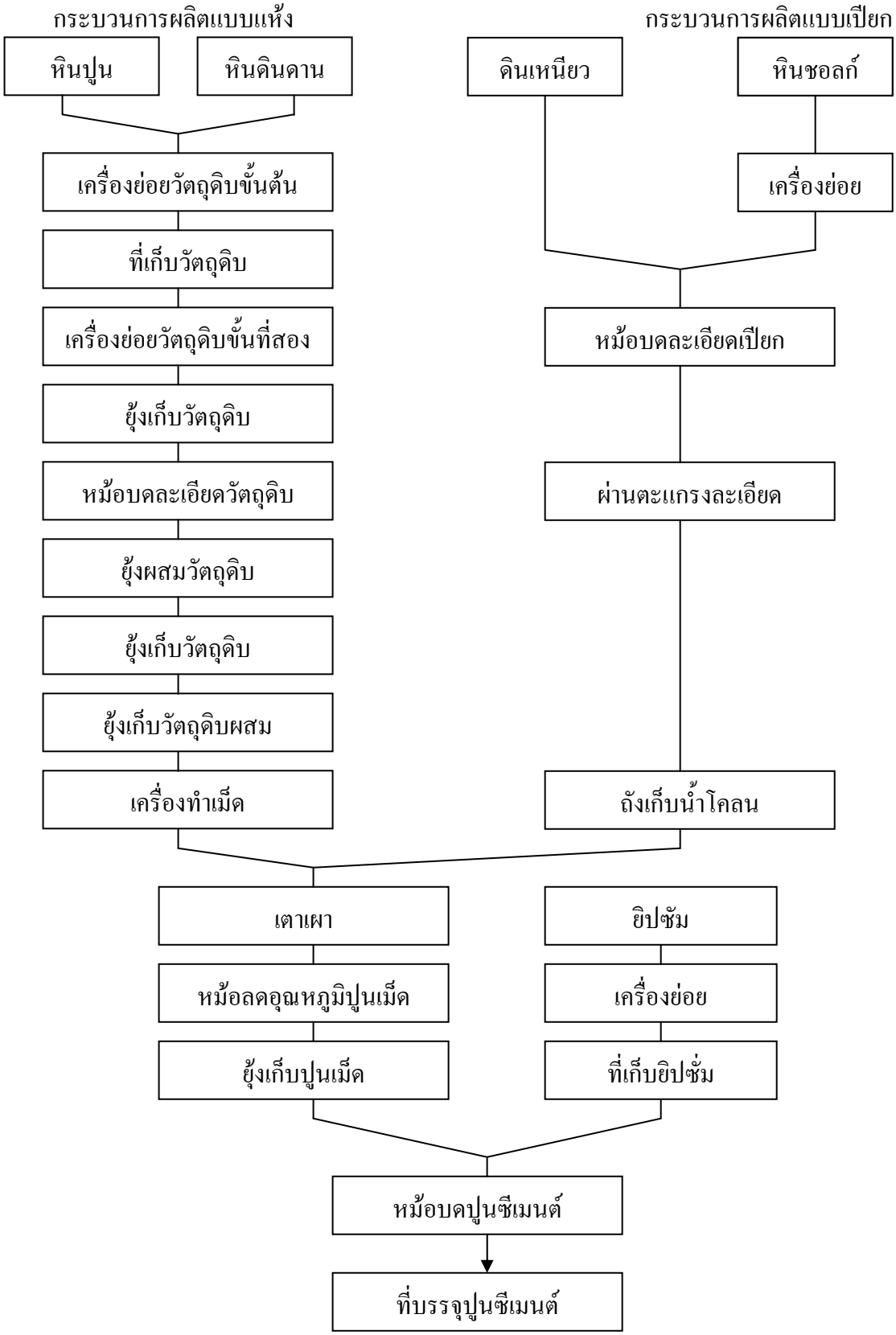
ส่วนประกอบ	หินปูน	ดินร่วน	ดินเหนียว	ดินทราย	สินแร่บอกไซด์	สินแร่
LOI	40.38	24.68	7.19	0.2	15-20	5-12
SiO_2	3.76	27.98	67.29	99.2	16-22	20-25
Al_2O_3	1.10	10.87	8.97	-	44-58	3-9
Fe_2O_3	0.66	3.08	4.28	0.5	10-16	45-60
CaO	52.46	30.12	7.27	-	2-4	0.5-2.5
MgO	1.23	1.95	1.97	-	0.2-1.0	1.5-7
K_2O	0.18	0.20	1.20	-	-	0.3-0.6
Na_2O	0.22	0.33	1.51	-	-	-
SO_3	0.01	0.70	0.32	-	-	-
รวม	100.0	99.91	100	99.9	-	-

- LOI คือ ปริมาณที่สูญเสียไปเนื่องจากการเผา

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

2.2.3 กรรมวิธีในการผลิตปูนซีเมนต์

กระบวนการผลิตปูนซีเมนต์แบ่งออกเป็น 2 แบบ คือ กระบวนการผลิตแบบเปียก (Wet process) และกระบวนการผลิตแบบแห้ง (Dry process) ดังแสดงในรูปที่ 2.4 การเลือกกระบวนการผลิตแบบใดขึ้นอยู่กับความชื้นของวัตถุดิบในสภาพธรรมชาติ ความแข็งของวัตถุดิบ และชนิดของวัตถุดิบ ที่ความชื้นช่วงหนึ่งการบดวัตถุดิบจะทำได้ยาก จำเป็นต้องขจัดความชื้นที่มีอยู่หรือเพิ่มน้ำให้มีปริมาณมากขึ้น ถ้าวัตถุดิบเป็นดินเหนียวจะมีความชื้นสูง ดังนั้นจึงใช้กระบวนการผลิตแบบเปียก หากวัตถุดิบเป็นหินปูนและหินเชลจะมีความชื้นค่อนข้างต่ำจึงควรใช้กระบวนการผลิตแบบแห้ง



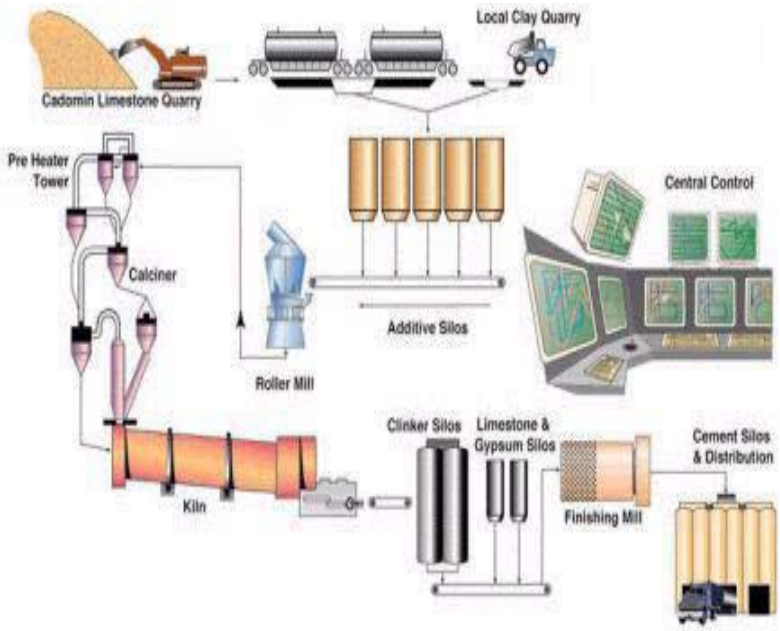
รูปที่ 2.4 ขั้นตอนการผลิตปูนซีเมนต์[4]

ในปัจจุบันนิยมใช้กระบวนการผลิตแบบแห้งเพราะค่าใช้จ่ายถูกกว่ากระบวนการผลิตแบบเปียกมาก เตาเผาของระบบแห้งมีขนาดเล็กกว่าระบบเปียก และพลังงานที่ใช้ในการเผาจะน้อยกว่าของระบบเปียกมาก

ในกระบวนการผลิตแบบเปียก วัตถุดิบจะผสมกับน้ำตามสัดส่วนที่กำหนด โดยปกติถ้าใช้ ดินเหนียวและหินชอล์กจะใช้อัตราส่วนวัตถุดิบต่อน้ำประมาณ 1:3 จากนั้นจะบดส่วนผสมให้ละเอียดในหม้อบดละเอียดเปียก(Wash mill) น้ำโคลนข้น(Slurry) ที่ได้จะนำไปผ่านตะแกรงละเอียดแล้วส่งเข้าเตาเผา วัตถุดิบที่ป้อนเข้าเตาเผาจะมีความชื้นประมาณร้อยละ 35 ถึง 50

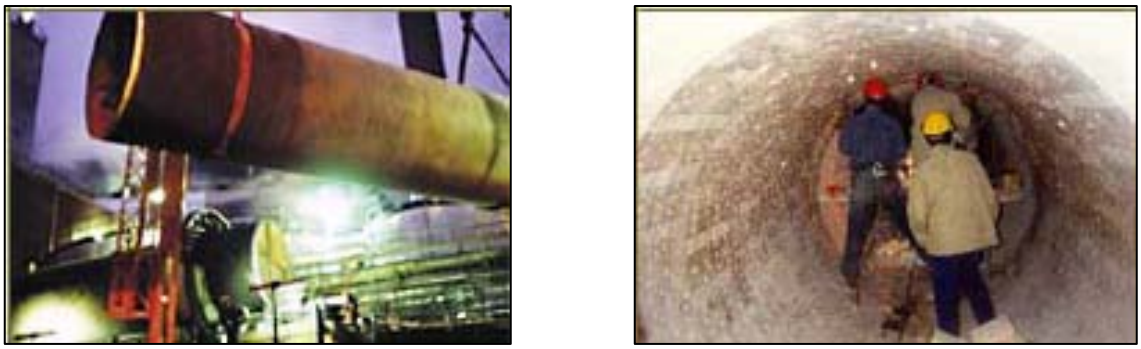
รูปที่ 2.5 การเตรียมกองวัตถุดิบสำหรับกระบวนการผลิตปูนซีเมนต์

รูปที่ 2.6 การนำกองวัตถุดิบเข้าเผาสำหรับกระบวนการผลิตปูนซีเมนต์



รูปที่ 2.7 แสดงกระบวนการผลิตโดยทั่วไปและขอบเขตระบบการผลิตซีเมนต์

ในกระบวนการผลิตแบบแห้ง วัตถุดิบที่ระเบิดมาจากเหมืองจะนำมาย่อยให้เล็กลงในเครื่องย่อยขั้นต้น(primary crusher) และเครื่องย่อยขั้นที่สอง(secondary crusher) ตามลำดับ จากนั้นจึงนำวัสดุไปบดละเอียดในหม้อบดวัตถุดิบ(raw mill) แล้วผสมกันตามสัดส่วนที่ต้องการในไซโลผสมวัตถุดิบ (blending silo) จากนั้นเพิ่มความร้อนของวัตถุดิบด้วยลมร้อนก่อนส่งเข้าเตาเผา ในกรณีของการผลิตแบบกึ่งแห้ง (semi-dry process) จะนำวัตถุดิบไปทำเป็นเม็ดโดยการเติมน้ำเล็กน้อยและผ่านเข้าไปในเครื่องทำเม็ด (granulator) วัตถุดิบจะจับกันเป็นก้อนกลมขนาดประมาณ 12 มิลลิเมตร ทั้งนี้เพื่อทำให้การป้อนวัตถุดิบเข้าสู่เตาเผาสะดวกขึ้น วัตถุดิบจะมีความชื้นประมาณร้อยละ 12 ดังนั้นเตาเผาของกระบวนการผลิตแบบแห้งและกึ่งแห้งจึงมีขนาดเล็กกว่าเตาเผาในกรณีกระบวนการผลิตแบบเปียก



รูปที่ 2.8 ลักษณะเตาเผาโรตารีคิลน์

เตาเผาโรงงานปูนซีเมนต์เป็นเตาเผาแบบหมุน(rotary kiln) ทำด้วยเหล็กกล้ารูปทรงกระบอกข้างในบุด้วยอิฐทนไฟ เตาเผาแบบหมุนมีความเอียงจากแนวราบเล็กน้อยประมาณ 3-5 เปอร์เซ็นต์ และหมุนรอบแกนของทรงกระบอกอย่างช้าๆ ประมาณ 1-3 รอบต่อนาที เชื้อเพลิงที่ใช้ในการเผาเป็น ถ่านหิน น้ำมัน หรือก๊าซธรรมชาติ วัตถุดิบจะป้อนเข้าทางส่วนบนของเตา สำหรับกระบวนการผลิตแบบเปียกวัตถุดิบอยู่ในเตาเผาเป็นเวลา 2 ถึง 2 ชั่วโมงครึ่ง และเป็นเวลาครึ่งชั่วโมงถึง 1 ชั่วโมงสำหรับกรณีการผลิตแบบแห้ง

กระบวนการที่เกิดขึ้นในเตาเผาสามารถแบ่งออกได้เป็น 4 ขั้น[5,6] คือ

1. การขจัดน้ำอิสระโดยการระเหย(evaporation)
2. การขจัดน้ำและคาร์บอนไดออกไซด์(calcination)
3. การทำปฏิกิริยาเป็นปูนเม็ด(clinkering)
4. การลดอุณหภูมิ(cooling)

ในกระบวนการผลิตปูนซีเมนต์หากแบ่งอุณหภูมิที่ใช้ จะแบ่งได้เป็น 3 ช่วงได้แก่

1) ช่วงอุณหภูมิ 15-805 องศาเซลเซียส
   เป็นช่วงที่เรียกว่า drying and preheating zone ซึ่งในช่วงนี้อนุมูลของน้ำอิสระ และน้ำที่อยู่ในวัตถุดิบจะถูกทำให้ระเหย โดยทำให้อุณหภูมิสูงขึ้นจากอุณหภูมิห้อง
2) ช่วงอุณหภูมิ 805-1200 องศาเซลเซียส
   เป็นช่วงที่เรียกว่า calcining โดยวัตถุดิบจะถูกให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงขึ้นไปอีก ทำให้แคลเซียมคาร์บอเนตที่มีอยู่จะเปลี่ยนรูปไปเป็นแคลเซียมออกไซด์(CaO) หรือที่เรียกว่าปูนขาว(lime) และเกิดคาร์บอนไดออกไซด์ขึ้น ดังสมการ

   $$CaCO_3 + \text{heat} \rightarrow CaO + CO_2$$

   ในขณะเดียวกันแมกนีเซียมคาร์บอเนต($MgCO_3$)ที่มีอยู่บ้างในวัตถุดิบ จะเปลี่ยนรูปไปเป็นแมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) และคาร์บอนไดออกไซด์เช่นเดียวกัน กระบวนการที่เกิดขึ้นนี้เรียกว่า calcinations
3) ช่วงอุณหภูมิ 1200-1500 องศาเซลเซียส
   เป็นช่วงที่เรียกว่า burning zone โดยวัตถุดิบจะถูกให้ความร้อน โดยทำให้เกิดปูนเม็ดขึ้นที่อุณหภูมิประมาณ 1450 องศาเซลเซียส

ปูนเม็ดที่ออกจากส่วนล่างของเตาเผาจะยังคงร้อนมาก และจะลดอุณหภูมิปูนเม็ด ซึ่งอัตราการลดลงของอุณหภูมิมีผลต่อความเป็นผลึกของปูนเม็ด ต่อจากนั้นนำปูนเม็ดมาบดร่วมกับยิปซั่มในหม้อบดปูนซีเมนต์(cement mill) ปริมาณยิปซั่มที่ใช้ประมาณร้อยละ 2.5 ถึง 3 โดยน้ำหนักของปูนซีเมนต์ เพื่อหน่วงการก่อตัวอย่างรวดเร็วของปูนซีเมนต์

2.2.4 คุณสมบัติทางเคมีของปูนซีเมนต์

1. องค์ประกอบทางเคมี

ตารางที่ 2.2 แสดงถึงองค์ประกอบของปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ ซึ่งออกไซด์หลัก(major oxides) ได้แก่ แคลเซียมออกไซด์(CaO) ซิลิกา(SiO_2) อลูมินา(Al_2O_3) และเฟอร์ริกออกไซด์(Fe_2O_3) ออกไซด์ทั้ง 4 องค์ประกอบนี้รวมกันได้ร้อยละกว่า 90 ของปูนซีเมนต์ส่วนที่เหลือเป็นออกไซด์รอง(minor oxides) ซึ่งได้แก่ แมกนีเซียมออกไซด์(MgO) ออกไซด์ของอัลคาไล(Na_2O และ K_2O) และซัลเฟอร์ ไตรออกไซด์(SO_3) และมีส่วนประกอบของออกไซด์อื่น ผสมอยู่บ้าง เช่น ไทเทเนียมออกไซด์(TiO_2) และฟอสฟอรัส-เพนทอกไซด์(P_2O_5) นอกจากนี้ยังมีสิ่งแปลกปลอมและส่วนประกอบอื่นซึ่งจะจัดรวมอยู่ในรูปของการสูญเสียน้ำหนักเนื่องจากการเผา(loss on ignition) และกากที่ไม่ละลายในกรดและด่าง(insoluble residue) ออกไซด์เหล่านี้จะทำปฏิกิริยากันและรวมตัวกันอยู่ในรูปของสารประกอบ สารประกอบที่สำคัญมีอยู่ 4 อย่างแสดงในตารางที่ 2.3

ตารางที่ 2.2 องค์ประกอบทางเคมีของปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์

องค์ประกอบเคมี	ร้อยละโดยน้ำหนัก
แคลเซียมออกไซด์	60-67
ซิลิกา	17-25
อลูมินา	3-8
เฟอร์ริกออกไซด์	0.5-6.0
แมกนีเซียมออกไซด์	0.1-4.0
ออกไซด์ของอัลคาไล	0.1-1.8
ซัลเฟอร์ไตรออกไซด์	0.5-3.0
สารประกอบอื่นๆ	0.5-3.0
การสูญเสียน้ำหนักเนื่องจากการเผา	0.1-3.0
กากที่ไม่ละลายในกรดและด่าง	0.20-0.75

ตารางที่ 2.3 โครงสร้างหลักของปูนเม็ด

โครงสร้างหลักของปูนเม็ด	สูตรโมเลกุล	ชื่อย่อ
ไตรแคลเซียมซิลิเกต	Ca_3SiO_5	C_3S (alite)
ไดแคลเซียมซิลิเกต	Ca_2SiO_4	C_2S (belite)
ไตรแคลเซียมอลูมิเนต	$Ca_3Al_2O_6$	C_3A (aluminite)
เตตระแคลเซียมอลูมิโนเฟอร์ไรท์	$Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$	C_4AF (ferrite)

โดยแคลเซียมออกไซด์เป็นวัตถุดิบตั้งต้นของส่วนประกอบของปูนเม็ด ซึ่งทำปฏิกิริยาโดยต่อเนื่องจนเกิดเป็นส่วนประกอบต่างๆ

$$CaCO_3 \longrightarrow CaO + CO_2 \quad (2.1)$$

$$2CaO + SiO_2 \longrightarrow 2CaO.SiO_2 \quad (2.2)$$

$$2CaO.SiO_2 + CaO \longrightarrow 3CaO.SiO_2 \quad (2.3)$$

$$CaO + Al_2O_3 \longrightarrow CaO.Al_2O_3 \quad (2.4)$$

$$CaO.Al_2O_3 + 2CaO \longrightarrow 3CaO.Al_2O_3 \quad (2.5)$$

$$2CaO + Fe_2O_3 \longrightarrow 2CaO.Fe_2O_3 \quad (2.6)$$

$$CaO + CaO.Al_2O_3 + 2CaO.Fe_2O_3 \longrightarrow 4CaO.Al_2O_3.Fe_2O_3 \quad (2.7)$$

ส่วนประกอบของปูนเม็ดที่ต้องการจะอยู่ในรูปของไตรแคลเซียมซิลิเกต เป็นหลัก โดยควรมีประมาณร้อยละ 45-50 ในขณะที่ไดแคลเซียม ซิลิเกต ควรอยู่ในช่วงร้อยละ15-35 เป็นหลัก โดยมีไตรแคลเซียม อะลูมิเนต และเตตระแคลเซียม อะลูมิโนเฟอร์ไรท์อย่างละร้อยละ 7-15 อุณหภูมิที่ให้กับวัตถุดิบในแต่ละช่วงจะให้ส่วนประกอบของปูนเม็ดที่แตกต่างกัน กล่าวคือ

- แคลเซียมคาร์บอเนต จะกลายเป็นแคลเซียมออกไซด์ที่อุณหภูมิประมาณ 901 องศาเซลเซียส ด้วยปฏิกิริยาดูดความร้อน
- ไดแคลเซียมซิลิเกตจะเกิดขึ้นจากปฏิกิริยาคายความร้อน โดยเปลี่ยนรูปมาจากแคลเซียมออกไซด์ที่อุณหภูมิ 1280 องศาเซลเซียส
- ไตรแคลเซียมซิลิเกตจะเกิดจากการทำปฏิกิริยาระหว่างแคลเซียมออกไซด์และไดแคลเซียม-ซิลิเกต โดยเป็นปฏิกิริยาดูดความร้อนที่เกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 1352 องศาเซลเซียส โดยจะได้ไตรแคลเซียมซิลิเกตในรูปของของเหลว ซึ่งหลังจากการทำปฏิกิริยาแล้วต้องทิ้งไว้ให้เย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว ซึ่งจะทำให้ไตรแคลเซียมซิลิเกตแข็งตัวกลายเป็นของแข็ง

2.2.5 คุณสมบัติของสารประกอบหลัก

สารประกอบหลักของปูนซีเมนต์คือ C_3S, C_2S, C_3A และ C_4AF เนื่องจากมีปริมาณมากถึงกว่าร้อยละ 90 จึงเป็นตัวกำหนดคุณสมบัติและคุณภาพของปูนซีเมนต์ คุณสมบัติที่สำคัญได้สรุปไว้ในตารางที่ 2.4

ตารางที่ 2.4 คุณสมบัติของสารประกอบหลักในปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์

คุณสมบัติ	สารประกอบ			
	C_3S	C_2S	C_3A	C_4AF
อัตราการทำปฏิกิริยาไฮเดรชั่น	เร็ว (ชม.)	ช้า (วัน)	ทันทีทันใด	เร็วกว่า(นาที)
การพัฒนากำลัง	เร็ว (วัน)	ช้า(สัปดาห์)	เร็วมาก(1 วัน)	เร็วมาก(1วัน)
กำลังประลัย	สูง	สูง	ต่ำ	ต่ำ
ความร้อนเนื่องจากปฏิกิริยาไฮเดรชั่น	ปานกลาง	ต่ำ	สูง	ปานกลาง

1. ไตรแคลเซียมซิลิเกต

C_3S มีอยู่มากที่สุดในปูนซีเมนต์ประมาณร้อยละ 45 ถึง 55 มีรูปร่างเป็นเหลี่ยมสีเทาแก่ ที่อุณหภูมิ 1,250 องศาเซลเซียส C_3S สามารถสลายตัวได้ ซึ่งการสลายตัวนี้ค่อนข้างช้าและเมื่ออุณหภูมิลดลงต่ำกว่า 700 องศาเซลเซียส C_3S จะมีเสถียรภาพและจะไม่เปลี่ยนแปลงสภาพเมื่อผสม C_3S กับน้ำจะเกิดการก่อตัวและแข็งตัวและให้กำลังค่อนข้างดีโดยเฉพาะในช่วง 7 วันแรก

2. ไดแคลเซียมซิลิเกต

C_2S มีอยู่ในปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ประมาณร้อยละ 15-35 C_2S มีลักษณะเป็นเม็ดกลมและแสดงลักษณะทวินนิ่งเมื่อผสมกับน้ำสามารถทำปฏิกิริยาเกิดความร้อนขึ้นได้ ความร้อนเนื่องจากปฏิกิริยาไฮรเดชันของ C_2S ค่อนข้างต่ำ การพัฒนากำลังของ C_2S ค่อนข้างช้าและช้ากว่า C_3S มาก คือเริ่มให้กำลังหลังจาก 4 สัปดาห์ขึ้นไป

3. ไตรแคลเซียมอลูมิเนต

C_3A มีอยู่ในปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ประมาณร้อยละ 7-15 ลักษณะรูปร่างเป็นเหลี่ยม มีสีเทาอ่อน ปฏิกิริยากับน้ำรุนแรงมากและทำให้เพสต์ก่อตัวทันที การพัฒนากำลังของ C_3Aจะเร็วมากคือ สามารถพัฒนาได้ภายในวันเดียวตังประลัยที่ได้ค่อนข้างต่ำมากเมื่อเปรียบเทียบกับ C_3S หรือ C_2S

4. เตตระแคลเซียมอลูมิโนเฟอร์ไรต์

C_4AF มีอยู่ในปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ประมาณร้อยละ 5-10 และอยู่ในสภาพสารละลายแข็ง เมื่อผสมกับน้ำจะทำปฏิกิริยาและทำให้เพสต์ก่อตัวอย่างรวดเร็ว พัฒนากำลังได้เร็วมากเช่นเดียวกับ C_3S แต่กำลังประลัยที่ได้ค่อนข้างต่ำและต่ำกว่า C_3A เล็กน้อย

2.2.6 ประเภทของปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์และประโยชน์ในการใช้งาน

1) ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์(Portland Cement)

ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ โดยทั่วไปเป็นปูนซีเมนต์ที่นิยมใช้งานกันมากที่สุด สามารถจำแนกตามมาตรฐานอุตสาหกรรม มอก. 15 ได้ 5 ประเภทด้วยกันคือ

-ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ธรรมดา หรือปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ประเภทที่หนึ่ง จัดเป็นปูนซีเมนต์มาตรฐาน เหมาะกับงานก่อสร้างทั่วๆไป ที่ไม่ต้องการคุณสมบัติ นอกเหนือไปกว่าปกติ ส่วนใหญ่ใช้ในงานคอนกรีตเสริมเหล็ก เช่น งานก่อสร้างเสา คาน พื้นของอาคารต่างๆ สะพาน ถังน้ำ บ่อน้ำ ท่อระบายน้ำ คอนกรีตทางเท้า เป็นต้น ปูนซีเมนต์ประเภทนี้ไม่เหมาะกับงานที่ต้องสัมผัสกับซัลเฟตที่มีความเข้มข้นสูง หรืองานที่ไม่ต้องการให้เกิดความร้อน จากปฏิกิริยาระหว่างปูนซีเมนต์กับน้ำมาก จนเป็นสาเหตุทำให้คอนกรีตเสียหาย ปูนซีเมนต์ประเภทนี้ที่ผลิตและมีจำหน่ายทั่วไปในประเทศไทย ได้แก่ ปูนซีเมนต์ตราช้าง ตราเพชรเม็ดเดียว ตราพญานาคเศียรเดียวสีเขียว ตราทีพีไอ สีแดง ตราภูเขา และตราดาวเทียม เป็นต้น

-ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ดัดแปลงหรือปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ประเภทที่สอง จัดเป็นปูนซีเมนต์ดัดแปลง เพื่อให้มีความต้านทานต่อซัลเฟตปานกลาง เกิดความร้อนจากปฏิกิริยาระหว่าง ปูนซีเมนต์กับน้ำต่ำและค่อยๆ เพิ่มขึ้นในอัตราช้ากว่าปูนประเภทที่หนึ่ง ดังนั้นจึงสามารถช่วยลดอุณหภูมิของคอนกรีต ในอากาศร้อนได้ดี ปูนซีเมนต์ประเภทนี้เหมาะกับงานโครงสร้างขนาดใหญ่ เช่น ตอม่อขนาดใหญ่ สะพานเทียบเรือ เขื่อนหรือกำแพงกันดิน รวมทั้งในบริเวณที่สัมผัสกับน้ำเค็มหรือน้ำทะเลเป็นครั้งคราว ปูนซีเมนต์ประเภทนี้ที่เคยผลิตในประเทศไทย ได้แก่ ปูนซีเมนต์ตราพญานาค 7 เศียร

-ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์แข็งตัวเร็วหรือปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ประเภทที่สาม ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ประเภทนี้ จะมีเนื้อปูนละเอียดกว่าปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ประเภทที่ 1 เป็นผลทำให้แข็งตัวและรับแรงได้เร็วกว่าปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ประเภทที่ 1 โดยปกติจะสามารถรับแรงที่อายุ 7 วัน เท่ากับที่อายุ 28 วัน ของปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ประเภทที่ 1 นอกจากนั้นยังนิยมนำไปใช้กับงานที่ต้องถอดแบบเร็วๆ เช่น คอนกรีตสำเร็จรูป หรืองานซ่อมแซมถนน หรืออาคารต่างๆ เพื่อให้สามารถใช้งานได้อย่างรวดเร็ว ปูนซีเมนต์ประเภทนี้ที่ผลิตในประเทศไทย ได้แก่ ปูนซีเมนต์ตราเอราวัญ ตราพญานาคเศียรเดียวสีแดง ตราสามเพชร และตราทีพีไอ สีดำ เป็นต้น

-ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ความร้อนต่ำหรือปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ประเภทที่สี่ เป็นซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ ที่มีคุณสมบัติเหมาะกับงาน ซึ่งต้องการควบคุมทั้งปริมาณ และอัตราความร้อนที่เกิดขึ้นในคอนกรีตให้น้อยที่สุด เท่าที่จะทำได้ ดังนั้นอัตราการเกิดกำลังของคอนกรีตที่มีส่วนผสมของปูนซีเมนต์ประเภทนี้ จะเป็นไปอย่างช้าๆ จึงนิยมใช้กับงานคอนกรีตขนาดใหญ่ เช่น เขื่อนกั้นน้ำ ซึ่งความร้อนที่เกิดขึ้นในคอนกรีต ถ้ามากเกินไปจะเป็นอันตรายกับตัวโครงสร้างเขื่อน เนื่องจากจะทำให้เกิดขยายตัว เนื่องจากความแตกต่างของอุณหภูมิ และทำให้คอนกรีตเกิดการแตกร้าวขึ้นได้

-ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ต้านทานซัลเฟตได้สูงหรือปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ประเภทที่ห้า เป็นปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ที่มีคุณสมบัติในการต้านทานซัลเฟตสูงจึงเหมาะกับงานก่อสร้างใน

บริเวณดินหรือน้ำที่มีส่วนประกอบของซัลเฟตเข้มข้นสูงปูนซีเมนต์ประเภทนี้ที่ผลิตในประเทศไทย ได้แก่ ตราปลาฉลาม ตราช้างพื้นสีฟ้า และตราทีพีไอ สีฟ้า ฯลฯ

2) ปูนซีเมนต์ผสม (Mixed Cement)

ปูนซีเมนต์ผสมหรือเรียกอีกอย่างหนึ่งว่า ปูนซีเมนต์ซิลิก้า (Silica Cement) ได้จากการนำเอาทรายหรือหินปูนบดละเอียด ผสมกับปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ประเภทที่ 1 ในอัตราร้อยละ 25 ถึง 30 เพื่อให้มีปริมาณมากขึ้นและราคาถูกลง และลดการยืดหดตัวของปูนซีเมนต์เมื่อแข็งตัวแล้ว เนื่องจากคอนกรีตที่ทำจากปูนซีเมนต์ชนิดนี้มีกำลังต่ำลงกว่าปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ประเภทที่หนึ่งดังนั้นจึงเหมาะกับงานโครงสร้างที่ไม่สำคัญและไม่ต้องรับแรงมาก และเนื่องจากมีคุณสมบัติแข็งตัวช้าและไม่ยืดหดตัวมากนักจึงนิยมใช้ในงานปูนก่อ ปูนฉาบและปูนตกแต่งทั่วๆไป เนื่องจากสามารถช่วยลดการแตกร้าวของผิวได้ ปูนซีเมนต์ประเภทนี้ที่ผลิตในประเทศไทย ได้แก่ ตราเสือ ตราจูเห่า ตรานกอินทรีย์และ ตราทีพีไอสีเขียว เป็นต้น

3) ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์พิเศษอื่นๆที่มีการใช้งานอยู่ทั่วไป ได้แก่

-ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ปอซโลซาน

ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ประเภทนี้ ผลิตจากการนำเอาวัสดุปอซโซลาน เช่น เถ้าลอยจากถ่านหินบดผสมกับปูนซีเมนต์ประเภทที่หนึ่ง ส่วนใหญ่ใช้กับงานโครงสร้างใต้น้ำ ทั้งในน้ำจืดและน้ำเค็ม เช่น งานสะพาน เขื่อน ท่าเทียบเรือ เนื่องจากมีคุณสมบัติทนซัลเฟตได้ดี

-ปูนซีเมนต์ขาว

เป็นปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ ที่มีออกไซด์ของเหล็กและแมงกานีส อยู่ในปริมาณที่ต่ำจึงทำให้มีสีขาวจึงสามารถผสมกับสีฝุ่นต่างๆ เพื่อทำให้ปูนซีเมนต์มีสีเขียว แดง เหลือง ฯลฯ ได้ตามต้องการ ดังนั้นจึงนิยมใช้ในงานตกแต่งต่าง ๆ เช่น งานหินขัด งานปูกระเบื้อง และงานสถาปัตยกรรมอื่น ๆ ปูนซีเมนต์ประเภทนี้ที่ผลิตในประเทศไทย ได้แก่ ตราช้างเผือก ตราเสือเผือกและตรามังกร เป็นต้น

-ปูนซีเมนต์บ่อน้ำมัน

เป็นปูนซีเมนต์ไฮโดรลิกชนิดหนึ่ง ใช้ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ประเภททนซัลเฟตได้สูง ผสมกับสารหน่วงปฏิกิริยาไฮเดรชั่น ซึ่งคุณสมบัติจะแตกต่างไปจากปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์แบบธรรมดาตรงที่ปูนซีเมนต์บ่อน้ำมันจะสามารถก่อตัวได้ในที่อุณหภูมิสูง ๆ นิยมใช้งานก่อสร้างขุดเจาะบ่อน้ำมันลึก ๆ

2.3 คุณสมบัติและการทดสอบ

มาตรฐานเกณฑ์คุณภาพของปูนซีเมนต์เป็นการกำหนดคุณสมบัติของตัวปูนซีเมนต์และคุณสมบัติของปูนซีเมนต์เมื่อได้นำไปผสม ซึ่งได้แก่ คุณสมบัติบางอย่างของซีเมนต์เพสต์และมอร์ต้า

2.3.1 ปูนซีเมนต์

คุณสมบัติของปูนซีเมนต์ทั้งทางเคมีและกายภาพมีผลต่อคุณสมบัติและการใช้งานของคอนกรีต คุณสมบัติที่สำคัญ ได้แก่ องค์ประกอบทางเคมี ความละเอียด ความถ่วงจำเพาะ การสูญเสียน้ำหนักเนื่องจากการเผาและกากที่ไม่ละลายในกรดและด่าง

1) ความละเอียด

ปูนซีเมนต์ผงเป็นวัสดุที่มีอนุภาคเล็กมากใน 1 กิโลกรัมจะมีอนุภาคมากถึง $1.1x \quad 10^{12}$ อนุภาค เนื่องจากการทำปฏิกิริยาไฮเดรชันเริ่มจากผิวหน้าของปูนซีเมนต์ ดังนั้นการทำปฏิกิริยาระหว่างปูนซีเมนต์และน้ำจึงขึ้นอยู่กับความละเอียดของปูนซีเมนต์ ปูนซีเมนต์ที่ละเอียดจะมีพื้นที่ผิวมาก มีความว่องไวในการทำปฏิกิริยาและมีอัตราการเพิ่มของกำลังเร็วขึ้น วิธีวัดความละเอียดของปูนซีเมนต์ที่นิยมกันได้แก่ การร่อนด้วยตะแกรงหรือแร่งการทดสอบด้วยเทอร์บิดิเตอร์และการทดสอบด้วยวิธีแอร์เพอร์มีอะบิลิดี เป็นต้น

2) ความถ่วงจำเพาะ

ค่าความถ่วงจำเพาะของปูนซีเมนต์ใช้ในการออกแบบส่วนผสมของคอนกรีต และเป็นค่าที่ใช้ประกอบการควบคุมคุณภาพของปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ด้วย หาได้โดยวิธีแทนที่ด้วยน้ำมันก๊าดด้วยปูนซีเมนต์จำนวนหนึ่งที่รู้น้ำหนักแน่นอน ขวดแก้วสำหรับบรรจุน้ำมันก๊าดเป็นขวดแก้วเลอชาเตอลิเอร์ รายละเอียดทกสอบมีอยู่ในมาตรฐาน มอก. 15 เล่ม 2 และ ASTM C188

3) การสูญเสียน้ำหนักเนื่องจากการเผา

การสูญเสียน้ำหนักเนื่องจาการเผา เป็นการวัดปริมาณคาร์บอนและความชื้นในปูนซีเมนต์ขึ้นจากการทำปฏิกิริยากับอากาศ มาตรฐาน มอก. 15 เล่ม 1 และ ASTM C150 กำหนดค่าการสูญเสียน้ำหนักเนื่องจากการเผาสูงสุดไม่เกินร้อยละ 3 สำหรับปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ประเภทที่ 1

4) กากที่ไม่ได้ละลายในกรดและด่าง

เป็นการวัดสิ่งแปลกปลอมในปูนซีเมนต์ซึ่งส่วนมากเป็นสารที่เจือปนมากับยิปซัมและวัตถุดิบที่เหลือจากการเผาไหม้ที่ไม่สมบูรณ์ กากที่ไม่ละลายในกรดและด่างมากเกินไปทำให้กำลังของมอร์ต้าร์หรือกำลังของคอนกรีตต่ำลงเนื่องจากปริมาณของปูนซีเมนต์ในส่วนผสมมีน้อยลงโดยมาตรฐาน มอก. 15 เล่ม 1 และ ASTM C150 ได้กำหนดค่าสูงสุดไม่เกินร้อยละ 0.75

2.3.2 การทดสอบซีเมนต์เพสต์

ซีเมนต์เพสต์เป็นส่วนผสมที่ได้จากการผสมปูนซีเมนต์กับน้ำ คุณสมบัติหลายๆ อย่างของซีเมนต์เพสต์จะสะท้อนถึงคุณสมบัติของปูนซีเมนต์ที่นำไปใช้ทำมอร์ต้าหรือคอนกรีตดังนั้นการทดสอบคุณสมบัติของซีเมนต์เพสต์จึงเป็นสิ่งที่จำเป็น การทดสอบซีเมนต์เพสต์ที่สำคัญ ได้แก่

1) ความข้นเหลวปกติ

ในการทดสอบคุณสมบัติของซีเมนต์เพสต์ เช่น เวลาก่อตัว(setting time) และการก่อตัว จะใช้ซีเมนต์เพสต์มาตรฐานที่ความข้นเหลวปกติ(normal consistency) รายละเอียดของการทดสอบความข้นเหลวปกติมีอยู่ในมารตฐาน มอก. 15 เล่ม 8 และ ASTM C187 โดยใช้เครื่องมือไวเคต ซีเมนต์เพสต์จะถือว่าอยู่ในเกณฑ์ความข้นเหลวปกติเมื่อเข้มไวแคตขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 10 มม. น้ำหนัก 300 กรัม สามารถจมลงในซีเมนต์เพสต์ 10 มม. ในเวลา 30 วินาที โดยทั่วไปอัตราส่วนโดยน้ำหนักระหว่างปริมาณน้ำต่อปูนซีเมนต์สำหรับความเข้นเหลวปกติจะอยู่ในช่วง 0.24 ถึง 0.33

2) เวลาก่อตัว

ภายหลังจากการผสมปูนซีเมนต์กับน้ำแล้ว หากถึงไว้สักพักหนึ่งจะถึงเวลาที่ซีเมนต์เพสต์เริ่มก่อตัว(initial set) และทำให้คุณสมบัติเหลวปั้นได้หมดไป เรียกระยะเวลานี้ว่าเวลาก่อตัวเริ่มต้น(initial setting time) ซีเมนต์เพสต์จะก่อตัวไปเรื่อยจนกระทั่งกลายเป็นก้อนแข็งซึ่งเป็นระยะสุดท้ายของการก่อตัว เรียกว่า เวลาก่อตัวสุดท้าย(final setting time) หลังจากนี้เป็นการแข็งตัว(hardening) ซึ่งซีเมนต์เพสต์จะมีกำลังเพิ่มขึ้นตามลำดับ การทดสอบเวลาการก่อตัวสามารถวัดได้โดยการทดสอบแบบไวแคตตามมาตรฐาน มอก.15 เล่ม 9 และ ASTM C191 หรือการทดสอบแบบกิลโมร์ ตามมาตรฐาน มอก. 15 เล่ม 10 และ ASTM C266

2.4 การใช้วัตถุดิบและเชื้อเพลิงทดแทนในกระบวนการผลิตซีเมนต์

การนำของเสียอันตรายไปเป็นสารทดแทนเชื้อเพลิงในการผลิตซีเมนต์นั้น จัดได้ว่าเป็นวิธีการกำจัดของเสียอันตรายวิธีหนึ่งที่นิยมกันอย่างแพร่หลายในหลายประเทศ โดยทั่วไปแล้วของเสียที่สามารถนำมาใช้เป็นเชื้อเพลิงนี้มีทั้งของเสียที่จัดเป็นขยะจากอุตสาหกรรมและของเสียอันตรายอันประกอบด้วย น้ำมันที่ใช้แล้ว ตัวทำละลาย ไม้และของเสียจำพวกเศษไม้จากอุตสาหกรรมไม้ ยางรถยนต์ ของเสียอุตสาหกรรมยาง อุตสาหกรรมพลาสติก ตะกอนจากระบบบำบัดน้ำเสีย โดยของเสียเหล่านี้จะมีการป้อนเข้าไปในเตาเผาดังแสดงในรูปที่ 2.8 ของเสียเหล่านี้มักมีโลหะหนักเจือปนมาด้วยในปริมาณที่แตกต่างกัน เช่น ในน้ำมันและตัวทำละลายที่ใช้แล้วจะมีตะกั่ว (Pb) และสังกะสี (Zn) ในพลาสติกจะมีโลหะหนักได้แก่ โคบอลต์ (Co) แคดเมียม (Cd) ตะกั่ว (Pb) และสังกะสี (Zn) ส่วนยางรถยนต์จะมีสังกะสีอยู่มาก และตะกอนจากระบบบำบัดน้ำเสียมักมีโลหะหนักหลายชนิดเจือปนอยู่เป็นต้น

เตาเผาปูนซีเมนต์ซึ่งรับกำจัดของเสียในเชิงพาณิชย์รับของเสียจากผู้กำเนิดของเสียในการใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทนในการผลิตปูนเม็ดในกระบวนการผลิตซีเมนต์ (Portland cement clinker) ของเสียเหลวปกติจะป้อนเข้าบริเวณส่วนปลายของเตาซึ่งมีอุณหภูมิสูง ของเสียของแข็งอาจจะป้อนเข้าบริเวณ แคลซินิ่ง (Calcining zone) ด้วยเครื่องมือต่างๆ สำหรับเตาเผาที่มีความยาว ของเสียของแข็งสามารถนำเข้าทางบริเวณกลางเตาเผา (Mid-kiln) และเข้าบริเวณชุดให้ความร้อนเบื้องต้น (Pre-heater/Pre-calciner kiln) ซึ่งจะทำการป้อนบริเวณชั้นที่มีอุณหภูมิสูง

ในการนำของเสียอันตรายที่มีโลหะหนักนี้มาใช้เป็นสารทดแทนเป็นเชื้อเพลิงนี้ นอกจากจะคำนึงถึงปริมาณความร้อนที่ของเสียจะให้ได้ และคุณภาพของผลิตภัณฑ์ที่ได้แล้ว ยังต้องคำนึงถึงผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อมทั้งในแง่ของการปล่อยก๊าซเสียสู่บรรยากาศภายนอกเตาเผา และการปนเปื้อนของโลหะหนักในผลิตภัณฑ์อีกด้วย

2.5 ลักษณะของวัตถุดิบทดแทนและเชื้อเพลิงทดแทน

2.5.1 วัตถุดิบทดแทน (Alternative raw material)

กากของเสียอุตสาหกรรมซึ่งไม่มีค่าความร้อนและมีองค์ประกอบหลักเหมือนกับวัตถุดิบทั่วไปในการผลิตปูนซีเมนต์ ซึ่งได้แก่ แคลเซียมออกไซด์(CaO) ซิลิกาออกไซด์(SiO_2) อลูมิเนียมออกไซด์(Al_2O_3) และเฟอร์ไรท์(Fe_2O_3)โดยข้อดีในการนำของเสียเข้ามาทดแทนวัตถุดิบได้แก่ การลดการใช้ทรัพยากรธรรมชาติในการผลิตปูนซีเมนต์ เช่น หินปูน หินดินดาน ดินอลูมินา ดินลูกรัง และลดพลังงานที่ใช้ในการระเบิดเหมืองหินซึ่งเป็นกระบวนการที่จะได้วัตถุดิบดังกล่าวมา นอกจากนี้กากของเสียอุตสาหกรรมบางชนิดยังมีสภาพเป็นแคลเซียมออกไซด์ไม่ใช่แคลเซียมคาร์บอเนต ทำให้ไม่มีความจำเป็นจะต้องใช้พลังงานในการแตกตัวของแคลเซียมคาร์บอเนต มาเป็นแคลเซียมออกไซด์อีก ซึ่งถือว่าประหยัดพลังงานเพิ่มขึ้นทางหนึ่ง นอกจากนี้ปริมาณคาร์บอนไดออกไซด์ที่จะเกิดขึ้นจากกระบวนการดังกล่าวไม่เกิดขึ้นด้วย ถือเป็นการได้ประโยชน์จากการใช้วัตถุดิบทดแทนในเชิงเชื้อเพลิงทดแทนด้วยเช่นกัน

2.5.2 เชื้อเพลิงทดแทน (Alternative fuels)

กระบวนการผลิตปูนเม็ดโดยการเผาในโรตารีคิลน์มีสภาวะที่เหมาะสำหรับการนำของเสียมาใช้เป็นเชื้อเพลิงทดแทน ซึ่งสภาวะที่เหมาะสมนี้ประกอบด้วย อุณหภูมิที่สูง สภาพความเป็น Oxidizing atmosphere การเผาของเสียทั้งที่เป็นโลหะ(Metallic) และอโลหะ(Non-metallic) จะได้รับการดูดซับอย่างสมบูรณ์ การมีพื้นที่สำหรับแลกเปลี่ยนความร้อนซึ่งมากพอ การผสมของแก๊สและผลิตภัณฑ์ที่ดี และเวลาที่เพียงพอมากกว่า 2 วินาที สำหรับการกำจัดของเสียอันตราย

เพื่อให้การดำเนินการและการเผาไหม้เป็นไปอย่างดีซึ่งเป็นปัจจัยที่สำคัญซึ่งจะต้องพิจารณาความต้องการให้กระบวนการผลิตที่ทำให้เกิดปูนเม็ด โดยการผสมสิ่งต่างๆเข้าด้วยกันอย่างเป็นเนื้อเดียว

และการเผาไหม้เชื้อเพลิงเป็นไปอย่างสมบูรณ์ โดยกระบวนการออกซิเดชั่นของส่วนประกอบเชื้อเพลิงจะเป็นไปอย่างรวดเร็ว โดยเฉพาะอย่างยิ่งในกรณีของการใช้เชื้อเพลิงเหลวเมื่อมีการป้อนเข้าจะสามารถใช้ได้ดีกว่า เมื่อพิจารณาเปรียบเทียบกับเชื้อเพลิงแข็งซึ่งได้ทำการผสมเป็นเนื้อเดียวกันและใช้ในเวลาเดียวกัน

การนำของเสียมาใช้เป็นวัตถุดิบหรือเชื้อเพลิงทดแทนมีข้อดีอื่นๆ ดังนี้

1) การบำบัดของเสียไม่ต้องการแหล่งความร้อนเพิ่มเติม
2) ไม่มีการเพิ่มสารมลภาวะแก่บรรยากาศเนื่องจากคุณสมบัติ Neutralize ของปูนเม็ดและกระบวนการดักฝุ่นของการเผาปูนซีเมนต์
3) ค่าใช้จ่ายของการเผาของเสียในเตาปูนซีเมนต์สามารถทำให้ถูกกว่าการสร้างโรงงานเตาเผาใหม่
4) กระบวนการเผาปูนเม็ดสามารถเผาของเสียอันตรายและทำให้ผ่านมาตรฐานของ EU
5) เถ้าที่เกิดจากการเผาไม่ก่อให้เกิดของเสียต่อเนื่อง
6) อาจช่วยลดวัตถุดิบบางประเภทได้

ตารางที่ 2.5 ตัวอย่างกากอุตสาหกรรมที่นำมาใช้เป็นวัตถุดิบหรือเชื้อเพลิงทดแทน

ตัวอย่างกากที่ใช้เป็นวัตถุดิบทดแทน	ตัวอย่างกากที่ใช้เป็นพลังงานทดแทน
• ตะกรันจากงานหลอมโลหะ • ขี้เถ้าลอย ขี้เถ้าหนัก • ทรายหล่อแบบ • อิฐทนไฟเสื่อมสภาพ • สารโพลีเมอร์ • ผลิตภัณฑ์เซรามิคชำรุด • แม่พิมพ์เซรามิค • กากตะกอนจากโรงบำบัดน้ำเสีย • ดินและโคลนปนเปื้อนสารเคมี • สารดูดความชื้นเสื่อมสภาพ	• สารเร่งปฏิกิริยาประเภทต่างๆ • พลาสติกและผ้าปนเปื้อน • กากสีและตะกอนสี • สินค้าและวัตถุดิบหมดอายุหรือไม่ได้คุณภาพ • เมลามีนหรือกระเบื้องเสื่อมสภาพ • เศษยางหรือผลิตภัณฑ์จากยางที่ไม่ใช้แล้ว • ยางรถยนต์เก่า • ผงคาร์บอน • ตัวทำละลายต่างๆ • น้ำมันใช้แล้ว หรือวัสดุปนเปื้อนน้ำมัน • น้ำหล่อเย็น น้ำเสีย และน้ำจากกระบวนการทำความสะอาด • เศษไม้ ขี้เลื่อย แกลบ และวัสดุเหลือใช้ทางการเกษตรอื่นๆ • พลาสติกเรซิน และเรซินจากระบบบำบัดน้ำเสีย

ในกรณีที่เป็นของเสียอันตราย จะต้องทำให้มั่นใจว่าได้ทำการสลายสารพิษจำพวกธาตุอโลหะ โดยของเสียอันตรายจะป้อนเข้าบริเวณจุดเผาหลัก และถูกทำลายบริเวณที่เผาขั้นต้นที่อุณหภูมิสูงกว่า 2,000 องศาเซลเซียส ของเสียซึ่งป้อนเข้าบริเวณจุดเผาขั้นที่สอง(Secondary burner Pre-heater หรือ Pre-calciner) จะถูกเผาด้วยอุณหภูมิต่ำอย่างช้าๆ แต่จะถูกเผาไหม้อย่างเร็วที่อุณหภูมิใน Pre-calciner ประมาณ 1,000 - 2,000 องศาเซลเซียส ส่วนของเสียซึ่งมีสารประกอบประเภทที่ระเหยได้ง่ายที่ป้อน เข้าบริเวณส่วนบนของปลายเตาหรือใช้ในรูปแบบเชื้อเพลิงก้อนที่สามารถระเหยได้ สารประกอบเหล่านี้จะไม่ผ่านบริเวณที่เผานั้นช่วงแรกและอาจจะไม่ได้ถูกทำลายหรือประกอบ เป็นปูนเม็ด ดังนั้นการใช้ของเสียซึ่งมีส่วนประกอบของโลหะที่ระเหยง่าย เช่น ปรอท หรือสารประกอบประเภทสารอินทรีย์ที่ระเหยง่าย อาจจะเป็นผลในการเพิ่มปริมาณสารมลพิษของปรอทหรือสารประกอบประเภทสารอินทรีย์ที่ระเหยง่าย ซึ่งไม่เหมาะสมในการนำไปใช้

2.6 แคดเมียม[7]

เป็นโลหะทรานซิชัน สีเงินวาว เป็นธาตุที่มีเลขอะตอมเป็น 48 และมีประจุหลายชนิด เช่น 106, 108, 109, 110, 111, 112, 113, 114 และ 116 ซึ่งเป็นธาตุที่ค่อนข้างหายากในธรรมชาติ และพบในรูปผลึกหกเหลี่ยม (Hexagonal) แคดเมียมมักอยู่รวมกับกำมะถันเป็น แคดเมียมซัลไฟด์ (CdS) มีสีเหลือง และมักปนอยู่ในแร่สังกะสีซัลไฟด์ (ZnS) และจากกากอุตสาหกรรมที่มีปริมาณแคดเมียมมากที่สุด มาจากตะกอนระบบบำบัดน้ำเสียเป็นส่วนใหญ่ และจากกากสี หรือจากผลิตภัณฑ์เรซิ่นก็มีปริมาณแคดเมียมมปนอยู่ในกากอุตสาหกรรมดังกล่าวเช่นกัน การนำเอาแคดเมียมมาใช้ประโยชน์ เช่น เป็นวัตถุดิบในอุตสาหกรรมแบตเตอรี่ การผลิตสีผสมพลาสติก สีทาบ้าน อุปกรณ์ไฟฟ้า โลหะผสม อะไหล่รถยนต์ เป็นสาเหตุให้โลหะแคดเมียม เข้ามาเจือปนอยู่ในสิ่งแวดล้อม โดยเฉพาะอย่างยิ่งแหล่งที่มีการทำเหมืองแร่สังกะสี (รวมทั้งตะกั่ว ทองแดง) การเผาไหม้สิ่งของที่เป็นพวกพลาสติกและยาง โรงงานทำโลหะเจือและชุบโลหะ จึงเกิดการปนเปื้อนของแคดเมียมในสิ่งแวดล้อมโดยเข้าไปปนอยู่ในน้ำ และในดิน ตัวอย่างเช่น จะมีโลหะแคดเมียมถูกชะลงมาตามน้ำและสะสมในดิน เมื่อปลูกข้าวในบริเวณนั้นจะพบปริมาณของแคดเมียมในข้าวสูงมาก จนทำให้คนที่รับประทานข้าวจากบริเวณนั้นป่วยเป็นโรคพิษจากแคดเมียมกันมากมาย เพราะฉะนั้นน้ำจึงเป็นตัวพาแคดเมียมไปสะสมในที่ต่างๆ ถ้ายิ่งน้ำฝนที่เป็นกรดด้วยก็จะเพิ่มปริมาณการสะสมแคดเมียมในดิน พืชจึงดูดไปสะสมได้มากขึ้น ลักษณะเฉพาะของแคดเมียม แสดงในตารางที่ 2.6 ในส่วนของค่ามาตรฐานและความเป็นพิษของแคดเมียมได้แสดงในตารางที่ 2.7 ซึ่งค่ามาตรฐานของหน่วยงานต่างๆ ส่วนใหญ่ยังไม่มีการระบุค่ามาตรฐานที่ชัดเจนและเป็นมาตรฐานเดียวกัน

ตารางที่ 2.6 ลักษณะทั่วไปของแคดเมียม [8]

ลักษณะทั่วไป	
ชื่อ, สัญลักษณ์, หมายเลข	แคดเมียม, Cd, 48
CAS.No	1306-19-0
มวลอะตอม	128.411 กรัม/โมล

ตารางที่ 2.7 คุณสมบัติทางกายภาพของแคดเมียม[8]

คุณสมบัติทางกายภาพของแคดเมียม	
สถานะ	ผง, ผลึกของแข็ง
ความหนาแน่น	8150 กิโลกรัม/ลูกบาศก์เมตร
จุดเดือด	1559 องศาเซลเซียส
จุดหลอมเหลว	1500 องศาเซลเซียส
ความสามารถในการละลายน้ำ (กรัม/100 มล.)	0.005 ที่ 20 องศาเซลเซียส

ตารางที่ 2.8 ค่ามาตรฐานและความเป็นพิษของแคดเมียม[8]

ค่ามาตรฐานและความเป็นพิษของแคดเมียม	
LD_{50} (มก./กก.)	12 (หนู)
LC_{50} (มก./$ม^3$.)	780 / 10 ชั่วโมง
IDLH (พีพีเอ็ม)	1.71
PEL- TWA (พีพีเอ็ม) 8 ชั่วโมงต่อวัน	0.00095
TLV – TWA (พีพีเอ็ม) 8 ชั่วโมงต่อวัน	0.019042056
พรบ.โรงงาน พ.ศ.2535 (พีพีเอ็ม)	-

หมายเหตุ : LD_{50} (Mean Lethal Dose 50) คือ ปริมาณของสารพิษ เป็นมิลลิกรัมต่อกิโลกรัมของน้ำหนักทำให้สัตว์ทดลองที่ได้รับสารนั้นเพียงชนิดเดียวตายร้อยละ 50 ของจำนวนสัตว์ทดลองทั้งหมด

LC_{50} (Mean Lethal Concentration) คือ ค่าความเข้มข้นของสารเคมีในอากาศหรือในน้ำที่ทำให้สัตว์ทดลองตายไปเป็นจำนวนครึ่งหนึ่งของสัตว์ทดลองทั้งหมด ในระยะเวลาของสัตว์ทดลองหายใจเอาสารเคมีเข้าไป หรือระยะเวลาที่สัตว์น้ำอยู่ในน้ำที่มีสารเคมีละลายอยู่

IDLH คือ ค่าความเข้มข้นของสารเคมีสูงสุดเมื่อเกิดความบกพร่องจากอุปกรณ์ป้องกันการหายใจ แล้วสามารถอพยพออกจากบริเวณนั้นภายใน 30 นาที

PEL คือ ค่าความเข้มข้นของสารเคมีในบรรยากาศการทำงานที่อนุญาตให้มีได้ตามกฎหมายความปลอดภัยและอาชีวอนามัยแห่งสหรัฐอเมริกา

TLV (Threshold Limit Value) คือ ความเข้มข้นสูงสุดของสารมลพิษอากาศชนิดหนึ่ง โดยเชื่อว่าคนในภาคอุตสาหกรรมที่มีสุขภาพสมบูรณ์ สามารถรับได้ทุกๆวัน ไม่เกิน 8 ชั่วโมง โดยไม่ก่อให้เกิดผลกระทบต่อสุขภาพ เมื่อนำความเข้มข้นของสารปนเปื้อนมาคำนวณหาค่าเฉลี่ยโดยน้ำหนักเวลา จะได้เป็นค่า Time Weighted Average (TWA) ด้วยการกำหนดว่าได้ทำงาน 8 ชั่วโมง ถ้าต้องการพิจารณาว่าพื้นที่ของการกำจัดขยะอันตรายปลอดภัยต่อชุมชนหรือไม่ โดยเปรียบเทียบค่า TLV – TWA กับค่าผลรวมของความเข้มข้นของสารปนเปื้อน ถ้าผลรวมของค่าความเข้มข้นของสารปนเปื้อน มีมากกว่าค่า TLV – TWA จะหมายความว่าพื้นที่นี้ไม่ปลอดภัย และในทางกลับกัน ถ้าผลรวมของความเข้มข้นของสารปนเปื้อนน้อยกว่าค่า TLV – TWA จะหมายความว่าพื้นที่นี้ปลอดภัย

แคดเมียมอยู่ในร่างกายได้นานสิบปี มักไปสะสมที่ตับและไต การสะสมของแคดเมียมในร่างกายทำให้เกิดโรคอิไต-อิไต (Itai- Itai) เกิดอาการปวดกระดูกตามน่อง ซี่โครงและสันหลัง ซึ่งส่วนมากเป็นเพศหญิง โดยเฉพาะหญิงที่มีบุตรหลายคนและวัยหมดประจำเดือน ซึ่งต่อมามีการค้นพบว่าสาเหตุมาจากการบริโภคข้าวที่ปนเปื้อนสารแคดเมียมเป็นเวลานาน 30 ปีขึ้นไป

เมื่อ แคดเมียมเข้าสู่ร่างกายจะสะสมในร่างกายและปริมาณการสะสมเพิ่มขึ้นกับอายุ การสะสมแคดเมียมในร่างกายในปริมาณที่สูงทำให้คนและสัตว์เป็นหมันและเป็นมะเร็งได้ นอกจากนี้แล้วยังทำให้เกิดโรคความดันโลหิตสูง ก่อความเสียหายต่อตับและไต[9]

อาการและอาการแสดงของโรคอิไต-อิไต ได้แก่ ปวดสะโพก (Hip pain), ปวดแขน ขา (extremity pain), มีวงแหวนแคดเมียม (yellow ring), ปวดกระดูก (Bone pain), ปวดข้อ (joint pain), มีความผิดปกติที่กระดูก สันหลัง ทำให้มีลักษณะเตี้ย หลังค่อม อาการระยะสุดท้าย ได้แก่ เบื่ออาหาร น้ำหนักลด มีความผิดปกติของ เมตาบอลิซึม โดยส่วนใหญ่ เสียชีวิตจากภาวะไตวาย และ และการเสียสมดุลของเกลือแร่ (Electrolyte Imbalance) เริ่มแรกผู้ป่วยจะปวดบริเวณสะโพก แขนขา อาการนี้จะหายเมื่อประคบหรือแช่น้ำร้อน บริเวณฟันติดกับเหงือกจะมีสีเหลืองเรียกว่า วงแหวนแคดเมียม ต่อมาจะปวดกระดูกตามข้อ โดยเฉพาะกระดูกเชิงกรานและหัวหน่าวคล้ายมีวัตถุแหลมมาทิ่มแทงทั่วร่างกาย แคลเซียมจะสลายตัวออกจากกระดูก ผู้ป่วยเดินถ่างขาคล้ายเป็ด ระยะหลังผู้ป่วยจะเจ็บปวดมากจนเดินไม่ไหวร่างกายเตี้ยค่อม กระดูกหักมากขึ้น กระดูกสะโพกขาดความแข็งแกร่ง ระยะนี้กินเวลานาน 20-30 ปี ในการได้รับสารระยะสุดท้ายผู้ป่วยจะกินไม่ได้ นอนไม่หลับ เบื่ออาหาร น้ำหนักลด อ่อนเพลีย หมดแรง และเสียชีวิตในที่สุด การรักษาพิษของแคดเมียม โดยการใช้ BAL จะไม่ได้ผลเหมือนโลหะตัวอื่น กลับจะเป็นพิษมากขึ้นเพราะสารแคดเมียมจะจับกับสาร BAL จะผ่านไตและแคดเมียมจะแยกตัวออกมาจับกันเซลล์ที่ไตได้อีก จึงเป็นการยากในการขับสารพิษแคดเมียมออกจากร่างกายทางที่ดีควรป้องกันการปนเปื้อนของสารแคดเมียมในสิ่งแวดล้อมมากเกินขีดอันตรายระดับและขีดความปลอดภัย การได้รับสารแคดเมียม 1300 ไมโครกรัม/วัน

จะเป็นพิษ เกิดการกลายพันธุ์ และทำให้เป็นโรคโลหิตจาง ความดันโลหิตสูง อายุสั้นลง กรณีที่เกิดการระบาดของโรคอิไต-อิไต เพราะมีแคดเมียมปะปนในน้ำ 0.4-3.36 ส่วน ต่อล้านส่วน

พิษของแคดเมียมและโรคที่เกิดขึ้น

การได้รับแคดเมียมจำนวนมากอาจทำให้เกิดพิษฉับพลันได้ แต่ส่วนใหญ่โรคที่เกิดจากแคดเมียมมักเป็นชนิดเรื้อรัง โดยการได้รับแคดเมียมติดต่อกันเป็นเวลานาน โรคที่เกิดอาจแบ่งเป็นกลุ่มได้ดังนี้

1. โรคปอดเรื้อรัง การได้รับแคดเมียมนานๆ และในปริมาณมากโดยเฉพาะจากการหายใจ จะทำให้เกิดการอุดตันภายในปอด ซึ่งเป็นเพราะมีการอักเสบของหลอดลม มีพังผืดจับในทางเดินหายใจส่วนล่าง และมีการทำลายของถุงลมซึ่งจะกลายเป็นโรคถุงลมโป่งพองในที่สุด ผู้ที่มีความเสี่ยงมากคือคนทำงานกับผงแคดเมียมโดยตรง เช่น โรงงานแบตเตอรี่ขนาดเล็ก

2. โรคไตอักเสบ จะแสดงออกโดยมีการอักเสบของไต โดยเฉพาะอย่างยิ่งที่ท่อในไตซึ่งจะพบแคดเมียมในปัสสาวะสูง มีโปรตีน กลูโคสสูงในปัสสาวะ การทำงานทางท่อในไตเสียการทำงาน พบว่ามีการสะสมของแคดเมียมที่หมวกไตก่อให้เกิดการอักเสบและเป็นอันตรายต่อไป และอาจเป็นไตวายได้ในที่สุดการเกิดโรคไตอักเสบนี้จะเป็นแบบถาวร แม้ว่าจะไม่ได้รับแคดเมียมต่อไปแล้ว แต่ไตก็ยังไม่สามารถฟื้นคืนกลับมาดังเดิมได้

3. โรคกระดูก แคดเมียมทำให้เกิดการสูญเสียแคลเซียมออกมาในปัสสาวะสูง และอาจมีแคดเมียมเข้าไปสะสมในกระดูกทำให้กระดูกพรุน และมีอาการปวดกระดูกอย่างมาก โดยเฉพาะอย่างยิ่ง อาการปวดกระดูกสะโพก เช่นที่เกิดกับชาวญี่ปุ่นที่เมืองฟูซู ในช่วงก่อนและระหว่างสงครามโลกครั้งที่ 2 ซึ่งเรียกโรคนี้ว่า อิไตอิไต (itai itai) หรือ เอาซ์ เอาซ์ (ouch ouch) ชื่อโรคมาจากเสียงร้องอย่างเจ็บปวดในภาษาญี่ปุ่น ซึ่งได้รับแคดเมียมมากเป็นเวลานานจากการกินข้าวที่ปนเปื้อนด้วยแคดเมียมมาก คนกลุ่มนี้จะมีกระดูกเปราะ แตกหักง่าย และอาจมีความสูงลดลงได้ เพราะการสูญเสียแคลเซียมทำให้เป็นโรคกระดูกพรุน

4.โรคความดันโลหิตสูงและโรคหัวใจ พบว่าแคดเมียมทำให้ความดันโลหิตสูงขึ้นมากและมีโอกาสเป็นโรคหัวใจสูงขึ้นด้วย ซึ่งอาจจะเป็นการร่วมกันกับโรคไตดังที่กล่าวมาแล้ว

5. โรคมะเร็ง มีข้อมูลการศึกษาติดตามคนงานที่ทำงานสัมผัสกับแคดเมียม เช่น โรงงานทำแบตเตอรี่แห้งขนาดเล็ก พบว่ามีความเสี่ยงต่อการเป็นโรคมะเร็งปอด สูงกว่าคนทั่วไปและอาจมีผลต่อการเสี่ยงเป็นโรคมะเร็งของต่อมลูกหมาก

2.6.1 การปนเปื้อนของแคดเมียมในซีเมนต์

แคดเมียมเป็นโลหะหนักชนิดหนึ่งที่มักพบในส่วนของเชื้อเพลิงในกระบวนการผลิตปูนซีเมนต์ แคดเมียมมักอยู่รวมกับกำมะถันเป็น แคดเมียมซัลไฟด์ และมักปนอยู่ในแร่สังกะสีซัลไฟด์ มักพบในบริเวณที่มีการทำเหมืองแร่สังกะสี (รวมทั้งตะกั่ว ทองแดง) รวมไปถึงแคดเมียมในกากอุตสาหกรรมต่างๆ เช่น กากตะกอนระบบบำบัดน้ำเสีย กากสี และผลิตภัณฑ์เรซิ่น เมื่อมีการนำกากอุตสาหกรรมต่างๆ มาใช้เป็นเชื้อเพลิงในเตาเผาแบบโรตารีคิลในกระบวนการผลิตปูนซีเมนต์ แคดเมียมจะตกค้างอยู่ทั้งในส่วนของปูนเม็ดและฝุ่นจากเตา(kiln dust)

โครงการนี้จึงมีจุดมุ่งหมายที่จะหาผลของแคดเมียมที่มีต่อลักษณะสมบัติของซีเมนต์รวมไปถึงการ ชะล้างของแคดเมียมออกจากเมตริกซ์ของซีเมนต์เป็นสำคัญ นอกจากนี้ ผลของแคดเมียมยังส่งผลต่อสิ่งแวดล้อมได้โดยตรง ผลงานวิจัยในส่วนผลของแคดเมียมที่ได้จากงานวิจัยนี้จะสามารถนำไปใช้งานทั้งในแง่ของการปรับปรุงลักษณะสมบัติของซีเมนต์ เพื่อให้เหมาะสมกับการนำซีเมนต์ไปใช้งานต่อไปได้ และยังบอกได้ว่าซีเมนต์ที่มีแคดเมียมในปริมาณสูงนั้น ควรจะนำไปผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ประเภทจึงจะเหมาะสมที่สุด

2.7 การทดสอบการชะล้างโลหะหนักจากซีเมนต์

ในส่วนของการชะล้างในประเด็นของผลที่มีต่อสิ่งแวดล้อมนั้นได้มีวิธีทดสอบมาตรฐานที่ได้ถูกจัดตั้งขึ้น เพื่อใช้ในการหาปริมาณโลหะหนักที่ถูกชะล้างออกมาได้จากของแข็ง ได้แก่

1) การทดสอบวิธี Microwave-assisted leach method 3051 A[10]

การทดลองนี้เพื่อหาปริมาณเริ่มต้นของโลหะหนักที่มีอยู่ในซีเมนต์เพื่อใช้เปรียบเทียบกับการทดสอบการชะล้างอื่นๆ ที่จะได้จัดทำขึ้นเป็นการหาสัดส่วนของการชะล้างโลหะหนักด้วยกรดเมื่อเทียบกับปริมาณโลหะหนักที่มีทั้งหมดในซีเมนต์ โดยวิธีการทดสอบได้ปฏิบัติตามมาตรฐานของ US.EPA

2) การทดสอบวิธี Availability Leaching Test

การทดสอบนี้เพื่อหาปริมาณของโลหะหนักทั้งหมดที่สามารถถูกชะล้างออกมาได้ โดยการทดสอบ Availability Leaching Test นี้ ได้จำลองกรณีที่โลหะหนักสามารถถูกชะล้างออกมาได้มากที่สุด การทดสอบนี้จึงเป็นการหาปริมาณที่มากที่สุดที่โลหะหนักจะถูกชะล้างออกมาได้

3) การทดสอบวิธี Toxicity Characteristic Leaching Procedure (US.EPA)

การทดสอบนี้เพื่อตรวจสอบว่าปริมาณโลหะหนักแต่ละชนิดที่ถูกชะล้างด้วยวิธี TCLP นั้นมีค่ามากกว่าที่มาตรฐานของ US. EPA กำหนดหรือไม่ ซึ่งหากมีค่ามากกว่าแล้ว แม้ว่าของเสียอันตรายที่มีโลหะหนักนั้นถูกกำจัดด้วยการเผาแล้วก็ตาม แต่โลหะหนักที่มีอยู่นั้นยังปนอยู่ในซีเมนต์และสามารถถูกชะล้างออกมาได้ในปริมาณที่สูงกว่าที่กำหนด ซึ่งจะทำให้ผลิตภัณฑ์ซีเมนต์นั้นๆถูกจัดว่าเป็นของเสียอันตรายด้วย ซึ่งไม่ควรนำมาใช้งานโดยเด็ดขาด

3) การทดสอบการชะล้างตามประกาศกระทรวงอุตสาหกรรม เรื่องการกำจัดสิ่งปฏิกูลหรือวัสดุที่ไม่ใช้แล้ว พ.ศ. 2548[11]

ในการทดสอบการชะล้างโลหะหนักออกจากสิ่งปฏิกูลหรือวัสดุที่ไม่ใช้แล้วได้แบ่งการทดสอบออกเป็นสองส่วนโดยวิธีการแรกเป็นการทดสอบหาค่าความเข้มข้นทั้งหมดของสิ่งเจือปน โดยจะมีองค์ประกอบของสารอนินทรีย์อันตรายและสารอินทรีย์อันตราย ในหน่วยมิลลิกรัมของสารต่อหนึ่งกิโลกรัมของสิ่งปฏิกูลหรือวัสดุที่ไม่ใช้แล้วเท่ากับหรือมากกว่าค่า Total Threshold Limit Concentration(TTLC)[40] ที่กำหนดให้ปริมาณแคดเมียมหรือสารประกอบแคดเมียมในปริมาณ 100 มก./กก.ในงานวิจัยนี้ได้ทำการทดสอบหาค่าความเข้มข้นทั้งหมดของสารอันตรายโดยวิธี acid digestion of sediments, sludges, and soils(Method 3050B)[12] เนื่องจากเป็นการหาปริมาณของโลหะหนักและสารประกอบต่างๆ

การทดสอบที่สองเป็นการทดสอบสิ่งปฏิกูลที่ไม่ใช้แล้ว โดยนำมาสกัดด้วยวิธี Waste Extraction Test(WET) การทดสอบนี้จะกระทำต่อเมื่อ ค่าความเข้มข้นของสารอันตรายใดๆมีค่าไม่เกินค่า Total Threshold Limit Concentration(TTLC) แต่มีค่าเท่ากับหรือมากกว่าค่า Soluble Threshold Limit Concentration(STLC) ของสารนั้นที่กำหนดไว้ให้ปริมาณของแคดเมียม 1.0 มก./ล

4) การทดสอบวิธี pH Static Leach Test

การทดสอบนี้เพื่อหาปริมาณของโลหะหนักที่สามารถถูกชะล้างเมื่อผลิตภัณฑ์ซีเมนต์นั้นๆ สัมผัสกับน้ำ ที่มีค่าพีเอชต่างๆกัน โดยทั่วไปแล้วการชะล้างของโลหะหนักนั้นจะทำให้มีปริมาณโลหะหนักมากหรือน้อยจะขึ้นอยู่กับค่าพีเอชของน้ำเป็นสำคัญ โดยโลหะหนักแต่ละชนิดจะให้ปริมาณโลหะหนักมากที่สุดที่ค่าพีเอชแตกต่างกันไปการทดสอบนี้นอกจากจะบอกถึงปริมาณโลหะหนักที่ชะล้างออกมาแล้วยังสามารถบอกถึงพฤติกรรมในการถูกชะล้างของโลหะหนักแต่ละชนิดด้วย

บทที่ 3
วิธีการดำเนินงานวิจัย

3.1 วัตถุดิบในกระบวนการผลิตซีเมนต์

วัตถุดิบที่ใช้ในงานวิจัยมาจากบริษัท ปูนซีเมนต์นครหลวง จำกัด (มหาชน) โดยส่วนประกอบของวัตถุดิบที่ใช้ในขั้นตอนการผลิตปูนเม็ดแสดงในตารางที่ 3.1 ส่วนแคดเมียมที่ใช้ในการทดลองอยู่ในรูป CdO มีความเข้มข้นเริ่มต้นในรูปร้อยละ 0.1, 0.5, 1.0, 1.5 และ 2.0 โดยน้ำหนัก ซึ่งทำการทดลองทีละค่าความเข้มข้นดังกล่าว เพื่อศึกษาผลของแคดเมียมที่มีต่อลักษณะสมบัติของปูนเม็ดที่ได้จากค่าเริ่มต้นที่ค่าต่างๆ กัน[13]

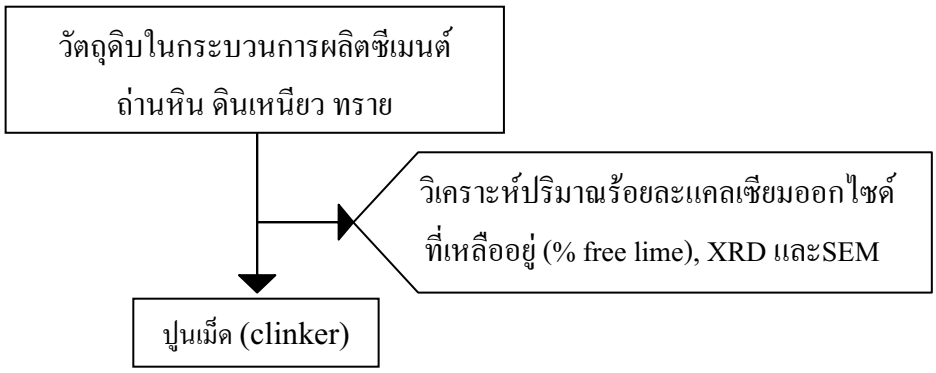
ตารางที่ 3.1 ส่วนประกอบของวัตถุดิบในขั้นตอนการผลิตปูนเม็ดของงานวิจัยนี้

สารประกอบ	ปริมาณ (เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก)
SiO_2	13.99
Al_2O_3	3.18
Fe_2O_3	2.15
CaO	43.41
MgO	1.02
K_2O	0.50
Na_2O	0.07
SO_3	0.30
LOI	35.38
รวม	**100**

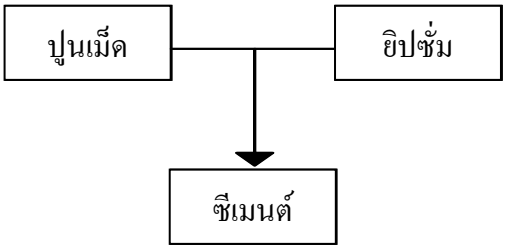
หมายเหตุ : LOI (Loss On Ignition) = การสูญเสียน้ำหนักเนื่องจากการเผา

การศึกษางานวิจัยในโครงการนี้เป็นการศึกษาผลของแคดเมียมที่มีต่อลักษณะสมบัติของซีเมนต์และการทดสอบการชะล้างของแคดเมียมที่ออกจากซีเมนต์ที่ได้ โดยรายละเอียดในการทดลองมีดังนี้

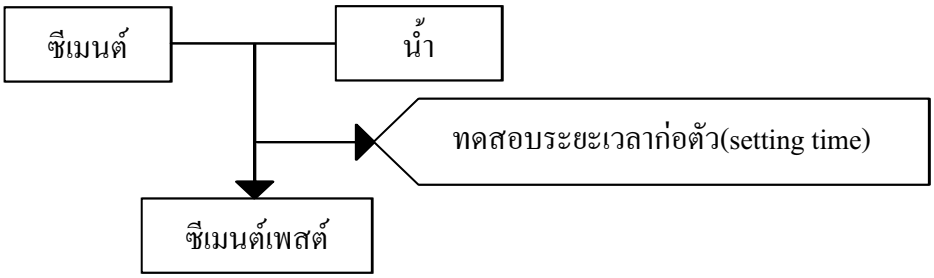
ขั้นตอนที่ 1 ขั้นตอนการผลิตปูนเม็ด (clinker) แล้วนำไปทดสอบคุณสมบัติของปูนเม็ดที่ได้



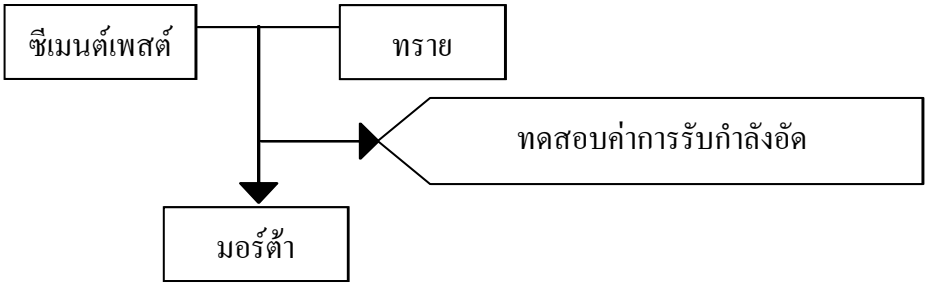
ขั้นตอนที่ 2 ขั้นตอนการผลิตซีเมนต์



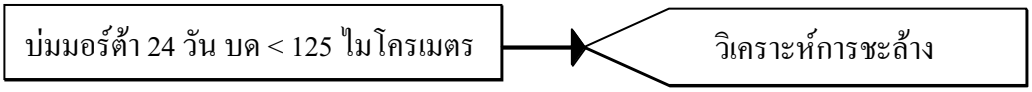
ขั้นตอนที่ 3 ขั้นตอนการทดสอบระยะเวลาก่อตัวของซีเมนต์ (setting time of cement)



ขั้นตอนที่ 4 ขั้นตอนการทดสอบค่าการรับกำลังอัด (compressive strength)



ขั้นตอนที่ 5 ขั้นตอนการทดสอบการชะล้าง



รูปที่ 3.1 รายละเอียดการผลิตซีเมนต์และการทดสอบ

3.2 เครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์ผลการทดลอง

3.2.1 X-ray Diffractometer (XRD)

3.2.2 Scanning Electron Microscope (SEM)

3.2.3 Energy-Dispersive X-ray Spectrometer (EDS)

3.2.4 Inductively Couple Plasma Spectrometer (ICP)

3.3 การเตรียมซีเมนต์โดยมีของเสียอันตรายที่เป็นโลหะหนัก

จากการทบทวนงานวิจัยที่มีผู้ศึกษามาก่อนหน้านี้ พบว่า สภาวะที่นิยมใช้ในการเตรียมปูนเม็ด (clinker) ในระดับห้องปฏิบัติการ โดยใช้เตาเผาอุณหภูมิสูง (electric furnace) ได้แก่ การเผาวัตถุดิบจากอุณหภูมิห้อง ไปจนถึงอุณหภูมิ 1450 องศาเซลเซียส โดยมีรอบการเผาไหม้อยู่ในช่วง 10-30 องศา-เซลเซียสต่อนาที โดยวัตถุดิบจะถูกเผาที่อุณหภูมิ 1450 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 90 นาที แล้วจึงนำปูนเม็ดที่ได้มาทำให้เย็นตัวลงอย่างรวดเร็ว ซึ่งผลที่ได้จากการเผา จะทำให้ได้ปูนเม็ดที่มีลักษณะสมบัติใกล้เคียงกับปูนเม็ดที่ได้จากกระบวนการผลิตปูนซีเมนต์มากที่สุด เพื่อให้แน่ใจได้ว่าปูนเม็ดที่ได้มีลักษณะสมบัติที่สามารถเทียบเคียงได้จริง จึงมีการทดสอบคุณภาพของปูนเม็ดด้วยวิธีการวัดปริมาณ ร้อยละของแคลเซียมออกไซด์ที่เหลืออยู่ โดยค่าที่วัดได้นี้จะเป็นสิ่งที่ชี้นำถึง ขั้นของการเผาไหม้ (degree of burning) ที่เกิดขึ้นจริงในเตาเผา โดยการเผาที่ดีที่อุณหภูมิที่เหมาะสมจะทำให้ ไตรแคลเซียมซิลิเกตอยู่ในช่วงร้อยละ 40-70 ไดแคลเซียมซิลิเกตอยู่ในช่วงร้อยละ 20-30 โดยมี ไตรแคลเซียมอะลูมิเนต และเตตระแคลเซียม อะลูมิโน-เฟอร์ไรท์ อย่างละร้อยละ 1-2 โดยค่าปริมาณร้อยละของแคลเซียมออกไซด์ที่เหลืออยู่ โดยที่วัดได้ในสภาวะดังกล่าวจะอยู่ในช่วงร้อยละ 1.0 – 2.5 โดยน้ำหนัก

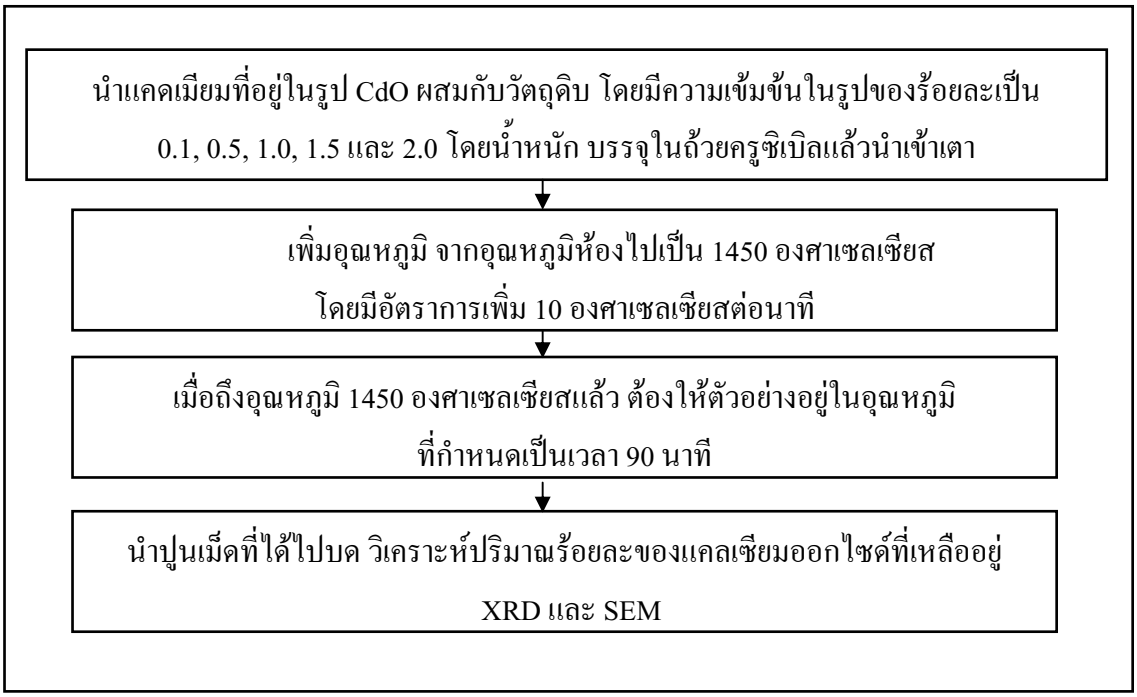
3.3.1 การเตรียมปูนเม็ด

นำวัตถุดิบมาบดให้ละเอียด จากนั้นนำมาบรรจุลงในถ้วยครูซิเบิล แล้วนำเข้าเตาเผา เพิ่มอุณหภูมิจากอุณหภูมิห้องไปเป็น 1450 องศาเซลเซียส โดยมีอัตราการเพิ่มเป็น 10 องศาเซลเซียส ในเวลา 1 นาที เมื่ออุณหภูมิห้องถึง 1450 องศาเซลเซียสแล้ว จะต้องให้ตัวอย่างอยู่ในอุณหภูมิที่กำหนดเป็นเวลา 90 นาที หลังจากการเผาให้ได้ปูนเม็ดตามที่ต้องการแล้ว นำปูนเม็ดออกจากเตาเผาเพื่อให้เกิดการเย็นตัวอย่างรวดเร็ว ซึ่งจะทำให้ไตรแคลเซียมซิลิเกต ซึ่งเกิดในรูปของเหลวนั้น กลายเป็นของแข็ง และอยู่ในรูปของปูนเม็ดตามต้องการ นำปูนเม็ดที่ได้ไปบดแล้ววิเคราะห์หาค่าปริมาณร้อยละ(% free lime)ของแคลเซียมออกไซด์ (CaO) ที่เหลืออยู่ และวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD และ SEM

3.3.2 การเตรียมปูนเม็ดที่มีแคดเมียมผสมอยู่

ในส่วนของการผสมโลหะหนักที่มีความเข้มข้นต่างๆ กันเข้าไปในวัตถุดิบในการผลิตปูนเม็ดแล้วนำเข้าสู่เตาเผาพร้อมกับวัตถุดิบนั้น ในส่วนของโลหะหนักที่นำมาใช้ในงานวิจัยนี้ คือ แคดเมียมซึ่งเป็นโลหะหนักชนิดหนึ่ง มักพบในกากตะกอนจากระบบบำบัดน้ำเสีย และจากกากอุตสาหกรรมประเภท reisn

compound เมื่อนำกากตะกอนน้ำเสียมาใช้เป็นวัตถุดิบทดแทน ซึ่งจะช่วยลดการใช้ทรัพยากรธรรมชาติในการผลิตปูนซีเมนต์ และเมื่อนำกาก resin มาใช้เป็นเชื้อเพลิงในเตาเผาโรตารีคิลน์ที่ใช้ในการผลิตปูนซีเมนต์ จะมีแคดเมียมตกค้างอยู่ภายในส่วนของปูนเม็ดและฝุ่นจากเตา



รูปที่ 3.2 ขั้นตอนการเตรียมปูนเม็ดที่มีแคดเมียมผสม

3.3.3 การวิเคราะห์ปริมาณร้อยละของแคลเซียมออกไซด์ที่เหลืออยู่ (% free lime)

การวิเคราะห์ปริมาณร้อยละของแคลเซียมออกไซด์ที่เหลืออยู่ เป็นการหาสัดส่วนของแคลเซียมออกไซด์ที่เหลืออยู่ จากการทำปฏิกิริยาในการเกิดเป็นไตรแคลเซียมซิลิเกตและไดแคลเซียมซิลิเกต โดยค่าที่ได้จะนำไปเปรียบเทียบกับค่า ร้อยละของแคลเซียมออกไซด์ในช่วงร้อยละ 1 - 2.5 ซึ่งเป็นค่าที่เหมาะสมในการผลิตปูนเม็ดของโรงงานผลิตปูนซีเมนต์ รายละเอียดในการทดสอบ มีดังนี้

นำตัวอย่างปูนเม็ดที่ผ่านการเผาในเตาเผาในปริมาณ 0.5 กรัม ใส่ลงในขวดรูปชมพู่ แล้วเติม ethylene glycol ประมาณ 15 มิลลิลิตร และเมธานอล ประมาณ 7.5 มิลลิลิตร นำตัวอย่างที่ได้จากการเผา ไปย่อยสลายโดยใช้ hot plate stirrer เป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำสารละลายที่ได้มากรองด้วยกระดาษกรองเบอร์40 เพื่อแยกตะกอนออกจากสารละลาย นำสารละลายที่ได้ไปไตเตรตด้วย 0.1 M ของกรดไฮโดร-คลอริก จนสารละลายเปลี่ยนจากสีฟ้าเป็นสีเขียว นำมาหาค่าร้อยละของแคลเซียมออกไซด์ที่เหลืออยู่โดยใช้สมการที่ 3.1

ร้อยละของแคลเซียมออกไซด์ = มิลลิลิตรที่ใช้ในการไตเตรตของกรดไฮโดรคลอริก x 0.56 (3.1)

3.3.4 การนำตัวอย่างของปูนเม็ดไปวิเคราะห์โครงสร้างด้วยเครื่อง XRD และ SEM

นอกจากการทดสอบด้วยการหาค่าร้อยละของแคลเซียมออกไซด์ที่เหลืออยู่เพื่อใช้เป็นอินดิเคเตอร์ของปูนเม็ดที่ได้ ว่ามีลักษณะสมบัติที่สามารถเทียบเคียงกับปูนเม็ดที่ผลิตได้จริงจากกระบวนการผลิตปูนซีเมนต์ ทางผู้วิจัยจึงได้นำปูนเม็ดที่ได้จากกระบวนการผลิตปูนซีเมนต์ของบริษัทปูนซีเมนต์นครหลวง จำกัด และปูนเม็ดที่ได้จากการทดลองในห้องปฏิบัติการ ทั้งในส่วนที่ไม่มีแคดเมียมและมีแคดเมียมผสมอยู่ไปวิเคราะห์โครงสร้างโดยใช้ เครื่อง XRD และ SEM เพื่อเปรียบเทียบเฟสที่เกิดขึ้นของปูนเม็ด

1. การวิเคราะห์ X-ray Diffractometer (XRD)

การศึกษาโครงสร้างของสสารและวัสดุโดยใช้การเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ เนื่องจากความยาวคลื่นของรังสีเอกซ์มีขนาดในช่วงเดียวกับระยะห่างระหว่างระนาบของอะตอมของสสารแทบทุกชนิด ในกรณีที่ใช้ศึกษาโครงสร้างผลึก รูปแบบการเรียงตัวที่ซ้ำๆ กันของผลึก ทำหน้าที่เหมือนกับเป็น เกรตติงให้กับรังสีเอกซ์ที่ผ่านเข้าไป ทำให้ได้รูปแบบการเลี้ยวเบนของรังสีเอกซ์ ซึ่งเป็นพื้นฐานในการศึกษาทางด้านผลึกศาสตร์

โดยการศึกษานี้ใช้เครื่อง XRD เพื่อแสดงเฟสต่างๆ ที่เกิดขึ้นในปูนเม็ดจากทั้งสองแหล่ง ได้แก่ ไตรแคลเซียมซิลิเกต ไดแคลเซียมซิลิเกต ไตรแคลเซียมอลูมิเนต เตตระแคลเซียมอลูมิโนเฟอร์ไรต์ และเฟสของแคดเมียมเมื่ออยู่ในปูนเม็ด

2. การวิเคราะห์ Scanning Electron Microscope (SEM)

หลักการทำงานของ SEM คือ การใช้ปืนอิเล็กตรอนเป็นตัวให้กำเนิดลำอิเล็กตรอน เพื่อยิงลงไปบนแผ่นเวเฟอร์ อิเล็กตรอนจะถูกเร่งจากแหล่งกำเนิดเคลื่อนที่ลงมาตามคอลัมน์ด้วยความต่างศักย์ในช่วง 1-30 กิโลโวลต์ โดยการเคลื่อนที่ของอิเล็กตรอนจะควบคุมโดยเลนส์คอนเดนเซอร์(illuminating lens) ซึ่งจะทำหน้าที่บีบลำอิเล็กตรอนให้มีขนาดของหน้าตัดเล็กลง และปริมาณของอิเล็กตรอนจะถูกควบคุมโดยแอพเพอร์เจอร์(final lens) ซึ่งเป็นช่องเปิดที่มีขนาดต่างกัน จากนั้นเลนส์วัตถุจะปรับโฟกัสลำอิเล็กตรอนให้ไปตกกระทบที่เป้าหมายโดยใช้คอยล์กวาดภาพ (scan coil) ทำหน้าที่กวาดลำอิเล็กตรอนบนผิวของแผ่นเวเฟอร์ แล้วนำสัญญาณที่ได้มาแปลง

ในการศึกษาเมื่อวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM เพื่อบอกถึงลักษณะทางโครงสร้างของปูนเม็ดที่ได้ เช่น ลักษณะพื้นผิวของปูนเม็ดที่ได้ ไปจนถึงลักษณะพื้นผิวของเฟสต่างๆ ที่ปรากฏอยู่ในปูนเม็ด

3.4 การทดสอบหาค่ากำลังอัดของมอร์ต้า (ASTM C109-95) [14]

3.4.1 การเตรียมวัสดุทดสอบ

1) การเตรียมแบบหล่อ

1.1 ทาแบบหล่อด้วยน้ำมัน ให้ทั่วด้านในแบบหล่อบางๆ

1.2 ประกอบแบบหล่อ เมื่อประกอบเสร็จแล้ว เช็ดน้ำมันส่วนเกินที่ไหลเยิ้มบริเวณผิวด้านในตามขอบและก้นแบบหล่อทุกอัน

1.3 วางแบบหล่อบนแผ่นวัสดุที่ได้ระนาบ และไม่ดูดซึมน้ำ ซึ่งทาน้ำมันไว้แล้ว

1.4 ใช้ขี้ผึ้งหรือน้ำมันพาราฟิน 3 ส่วน ต่อ น้ำมันสน 5 ส่วน โดยน้ำหนัก ทาอุดแนวรอยต่อด้านนอกของแบบหล่อและแผ่นรอง

2) การเตรียมซีเมนต์มอร์ต้าและทดสอบการรับกำลังอัด

2.1 ส่วนผสมของซีเมนต์มอร์ต้า ประกอบด้วยปูนซีเมนต์ 1 ส่วนต่อทรายมาตรฐาน 2.75 ส่วน โดยน้ำหนัก และใช้อัตราส่วนน้ำต่อซีเมนต์ เท่ากับ 0.485

2.2 การผสมมอร์ต้า ให้ผสมด้วยเครื่องผสม (Mixer) โดยมีขั้นตอนดังนี้

ก. ทำความสะอาดใบพาย หม้อผสม แล้วทำให้แห้ง ใส่น้ำที่คำนวณได้ เทลงในหม้อผสม

ข. ใส่ปูนซีเมนต์ที่ชั่งไว้แล้วลงในน้ำ แล้วเปิดเครื่องผสมด้วยความเร็วต่ำ (140 รอบ/นาที) เป็นเวลา 30 วินาที

ค. ในขณะที่เปิดเครื่องผสมความเร็วต่ำ ค่อยๆเติมทรายที่เตรียมไว้ลงในหม้อผสมอย่างช้าๆ จนหมดภายในเวลา 30 วินาที

ง. ปิดเครื่องผสม แล้วปรับความเร็วในระดับความเร็วปานกลาง (285 รอบ/นาที) เป็นเวลา 30 วินาที

จ. ปิดเครื่องผสมเป็นเวลา 1 นาที 30 วินาที ระหว่างนี้ให้ปาดซีเมนต์ที่ติดอยู่ข้างๆหม้อผสม และใบพาย ให้มารวมกันอยู่ตรงกลาง ให้เสร็จภายในเวลา 15 วินาที แล้วนำฝาภาชนะมาปิดหม้อผสมไว้จนครบเวลาที่กำหนด

ฉ. เปิดเครื่องผสมในระดับความเร็วปานกลาง อีกเป็นเวลา 1 นาที เสร็จแล้วปิดเครื่อง

2.3 ให้เริ่มหล่อก้อนทดสอบภายในเวลาไม่เกิน 4 นาที นับตั้งแต่ผสมเสร็จ เอาซีเมนต์ใส่ลงในแบบหล่อโดยแบ่งเป็น 2 ชั้น

2.4 กระทุ้งด้วยแท่งกระทุ้งชั้นละ 32 ครั้ง ในเวลา 10 วินาที โดยการกระทุ้งจะแบ่งชิ้นตัวอย่างเป็น 8 ส่วน กระทุ้งวนในแต่ละส่วน จนครบ 4 รอบ

2.5ใช้เกรียงปาดหน้ามอร์ต้าส่วนที่เกินออก ให้เสมอขอบเขตของแบบหล่อเพียง 1 ครั้ง ในลักษณะเหมือนการเลื่อย แล้วแต่งหน้ามอร์ต้าให้เรียบ

2.6 หลังจากหล่อชิ้นตัวอย่างเสร็จเรียบร้อยแล้ว ให้บ่มก้อนทดสอบ ทั้งแบบในห้องชื้นเป็นเวลา 24 ชั่วโมง โดยปล่อยให้ผิวหน้าด้านบน สัมผัสกับอากาศชื้น แต่อย่าให้ถูกหยดน้ำ เมื่อครบ 24 ชั่วโมง ถอดแบบออกนำไปบ่มในน้ำ ตามระยะเวลาที่ต้องการ

2.7 เช็ดผิวก้อนตัวอย่างทดสอบแต่ละก้อนให้แห้ง

2.8 วางก้อนตัวอย่างทดสอบเข้าในเครื่องกด ให้อยู่ใต้ศูนย์กลางแป้นกด ในระหว่างทำการทดสอบ จะต้องไม่ทำการปรับแท่งกลไกควบคุมการทำงานของเครื่องทดสอบ

คำนวณหาค่าความต้านทานแรงอัดของซีเมนต์จากสมการ 3.2

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

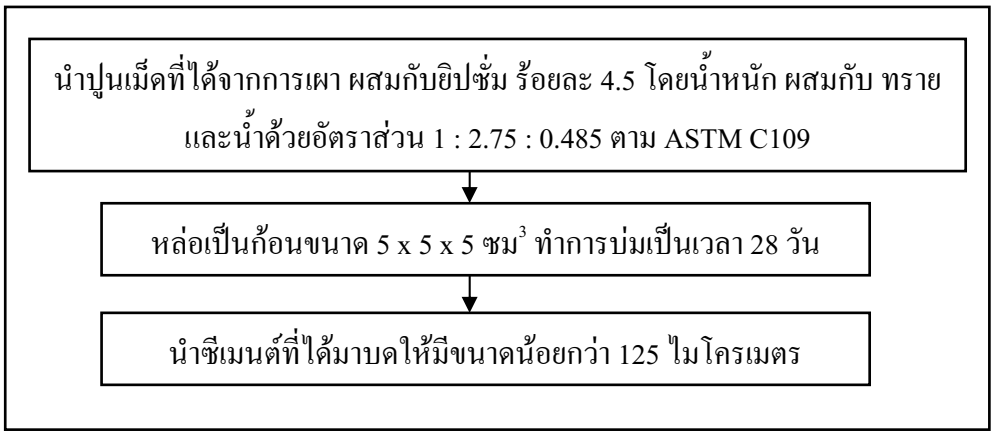
F = ค่าความต้านทานแรงอัดประลัยหรือหน่วยแรงอัดประลัย,N./mm^2

P = แรงอัดประลัย, N.

A = พื้นที่ภาคตัดขวางของชั้นตัวอย่างทดสอบ, mm^2

3.5 การทดสอบการชะล้างแคดเมียมจากซีเมนต์มอร์ต้า

นำซีเมนต์มอร์ต้าที่ผ่านการทดสอบกำลังอัดโดยระยะเวลาในการบ่ม 28 วัน มาบดให้มีขนาดน้อยกว่า 125 ไมโครเมตร เพื่อนำไปทดสอบการชะล้างของแคดเมียมจากซีเมนต์ ขั้นตอนแสดงดังรูปที่ 3.3 โดยแบ่งการทดลองทั้งหมดเป็น 4 ส่วน โดยมีจุดมุ่งหมายและวิธีการที่แตกต่างกัน ดังนี้



รูปที่ 3.3 ขั้นตอนการเตรียมซีเมนต์มอร์ต้าเพื่อทดสอบการชะล้างแคดเมียม

3.5.1 การทดสอบวิธี Microwave-assisted leach method 3051 A

การหาโลหะหนักที่มีโอกาสถูกชะล้างออกมาได้นั้น ทำได้โดยวิธี Microwave-assisted leach method 3051 A เพื่อหาสัดส่วนของการชะล้างโลหะหนัก ด้วยกรดเมื่อเทียบกับปริมาณโลหะหนักที่มีทั้งหมดในซีเมนต์ โดยวิธีการทดสอบได้ปฏิบัติตามมาตรฐานของ US.EPA คือ Microwave-assisted leach method 3051 A โดยมีรายละเอียด คือ นำซีเมนต์มอร์ต้าบดละเอียดมาย่อยสลายในกรดไนตริกเข้มข้นในไมโครเวฟที่อุณหภูมิ 175 องศาเซลเซียส เป็นเวลาสี่นาทีครึ่ง แล้วตั้งทิ้งไว้ให้เย็น จากนั้นกรองสารละลายที่ได้ เพื่อไปหาค่าความเข้มข้นของโลหะหนักในสารละลาย แล้วเทียบกลับมาเป็นปริมาณโลหะหนักต่อปริมาณซีเมนต์

ในขั้นตอนนี้ โลหะหนักจากตะกอน จะถูกวิเคราะห์เพื่อหาปริมาณของโลหะหนักที่มีอยู่ในซีเมนต์ที่สามารถถูกชะล้างออกมาได้ โดยเครื่องมือที่ใช้ในการวิเคราะห์หาปริมาณโลหะหนักนี้คือ Inductively Coupled Plasma Spectrometer (ICP)

3.5.2 การทดสอบวิธี Availability Leaching Test

การทดสอบนี้เพื่อหาปริมาณของโลหะหนักที่มากที่สุดที่สามารถถูกชะล้างออกมาได้ โดยการทดสอบ Availability Leaching Test นี้ ได้จำลองกรณีที่โลหะหนักสามารถถูกชะล้างออกมาได้มากที่สุด การทดสอบนี้จึงเป็นการหาปริมาณที่มากที่สุดที่โลหะหนักจะถูกชะล้างออกมาได้

การทดสอบนี้มีวิธีทดสอบคือ นำตัวอย่างที่ต้องการทดสอบมาบดละเอียดแล้วนำมาสกัดด้วยการเติมตัวสกัด ในอัตราส่วนน้ำ ต่อ ซีเมนต์(L/S) เท่ากับ 50 โดยตัวสกัดในที่นี้คือ น้ำบริสุทธิ์ที่ไม่มีไอออนใดอยู่ (deionized water) โดยการสกัดประกอบด้วย การสกัด สอง ขั้นตอน โดยขั้นตอนแรกทำที่พีเอชเท่ากับ 7 และขั้นตอนที่สองทำ ที่พีเอชเท่ากับ 4 โดยใช้เวลาในการสกัด 3 ชั่วโมง จากนั้นนำสารละลายที่ได้จากการสกัดทั้งสองขั้นรวมกัน เพื่อนำมาวิเคราะห์หาปริมาณโลหะหนักด้วยเครื่อง Inductive Couple Plasma (ICP)

3.5.3 การทดสอบ Toxicity Characteristic Leaching Procedure (US.EPA)

การทดสอบนี้เพื่อตรวจสอบว่าปริมาณโลหะหนักที่ถูกชะล้างด้วยวิธี TCLP นั้น มีค่ามากกว่าที่มาตรฐานของ US. EPA กำหนดหรือไม่ ในการทดสอบ TCLP ประกอบด้วย การนำซีเมนต์มอร์ต้าบดมาใส่ในขวดทดลอง เติมกรดอะซีติกให้มีค่าพีเอชประมาณ 2.88 แล้วนำตัวอย่างไปกวนที่ความเร็วรอบประมาณ 30 รอบต่อนาที โดยมีอุณหภูมิคงที่ที่ 23 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 18 ชั่วโมง จากนั้นจึงนำไปกรอง โดยสารละลายที่ได้ให้เติมกรดไนตริก เพื่อให้ค่าพีเอชต่ำกว่า 2 จากนั้น จึงนำมาวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Inductive Couple Plasma (ICP)

3.5.4 การทดสอบการชะล้างตามประกาศกระทรวงอุตสาหกรรม เรื่องการกำจัดสิ่งปฏิกูลหรือวัสดุที่ไม่ใช้แล้ว พ.ศ. 2548[40]

ในการทดสอบการชะล้างโลหะหนักออกจากสิ่งปฏิกูลหรือวัสดุที่ไม่ใช้แล้วได้แบ่งการทดสอบออกเป็นสองส่วนโดยวิธีการแรกเป็นการทดสอบหาค่าความเข้มข้นทั้งหมดของสิ่งเจือปน โดยจะมีองค์ประกอบของสารอนินทรีย์อันตรายและสารอินทรีย์อันตราย ในหน่วยมิลลิกรัมของสารต่อหนึ่งกิโลกรัมของสิ่งปฏิกูลหรือวัสดุที่ไม่ใช้แล้วเท่ากับหรือมากกว่าค่า Total Threshold Limit Concentration(TTLC)[40] ที่กำหนดให้ปริมาณแคดเมียมหรือสารประกอบแคดเมียมในปริมาณ 100 มก./กก.ในงานวิจัยนี้ได้ทำการทดสอบหาค่าความเข้มข้นทั้งหมดของสารอันตรายโดยวิธี acid digestion of sediments, sludges, and soils(Method 3050B)[41] เนื่องจากเป็นการหาปริมาณของโลหะหนักและสารประกอบต่างๆ

การทดสอบที่สองเป็นการทดสอบสิ่งปฏิกูลที่ไม่ใช้แล้ว โดยนำมาสกัดด้วยวิธี Waste Extraction Test(WET) การทดสอบนี้จะกระทำต่อเมื่อ ค่าความเข้มข้นของสารอันตรายใดๆมีค่าไม่เกินค่า Total Threshold Limit Concentration(TTLC) แต่มีค่าเท่ากับหรือมากกว่าค่า Soluble Threshold Limit Concentration(STLC) ของสารนั้นที่กำหนดไว้ให้ปริมาณของแคดเมียม 1.0 มก./ล.[40]

1) ผลจากการวิเคราะห์หาค่าปริมาณความเข้มข้นทั้งหมดของสารอันตรายโดยวิธี acid digestion of sediments, sludges, and soils (Method 3050B)

การชะล้างโลหะหนักออกจากซีเมนต์ด้วยวิธีการนี้ เป็นการหาค่าปริมาณความเข้มข้นทั้งหมดของสารอันตรายหรือโลหะหนักทั้งหมดที่สามารถถูกชะล้างออกมาได้ ซึ่งทำการย่อยสลายวัสดุอันตรายโดยการเติมกรดไนตริกเข้มข้น ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 30 เปอร์เซ็นต์ และกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้นในการย่อยสลายร่วมกับการให้ความร้อน โดยมีขั้นตอนวิธีการทำเป็นข้อๆดังนี้

1. นำตัวอย่างผ่านการร่อนด้วยตะแกรงเบอร์ 10 ตัวอย่างละ 1 กรัม
2. เติมกรดไนตริกที่มีความเข้มข้น 1:1 และคนให้เข้ากัน โดยให้ความร้อน 95 ± 5 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที
3. ทิ้งตัวอย่างให้เย็นประมาณ 5 นาที และใส่ไนตริกเข้มข้น 5 มล.และคนให้เข้ากัน โดยให้ความร้อน 95 ± 5 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 นาที สังเกตว่ามีการเปลี่ยนสีเป็นสีน้ำตาลหรือไม่ ถ้ามีทำการทดลองในข้อ 3. ซ้ำจนกระทั่งไม่เกิดสีน้ำตาล จากนั้นจึงให้ความร้อนที่ 95 ± 5 องศาเซลเซียส อีกเป็นเวลา 10 นาที
4. ทิ้งตัวอย่างให้เย็นเป็นเวลา 5 นาที และเติมไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ 30 เปอร์เซ็นต์ ในปริมาณ 10 มล.
5. ให้ความร้อนที่ 95 ± 5 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 6 นาทีและคงที่ที่ 95 ± 5 องศาเซลเซียส อีก

10 นาที

6. เติมกรดไฮโดรคลอริกเข้มข้น 10 มล.และให้ความร้อนที่ 95 ± 5 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 15 นาที

7. นำตัวอย่างที่ได้มาผ่านการกรองด้วยกระดาษกรอง Whatman เบอร์ 41

8. นำสารละลายที่ผ่านการกรองมาปรับปริมาตรด้วย volumetric flask 100 มล.

9. นำสารละลายที่ได้วิเคราะห์ด้วยเครื่อง ICP

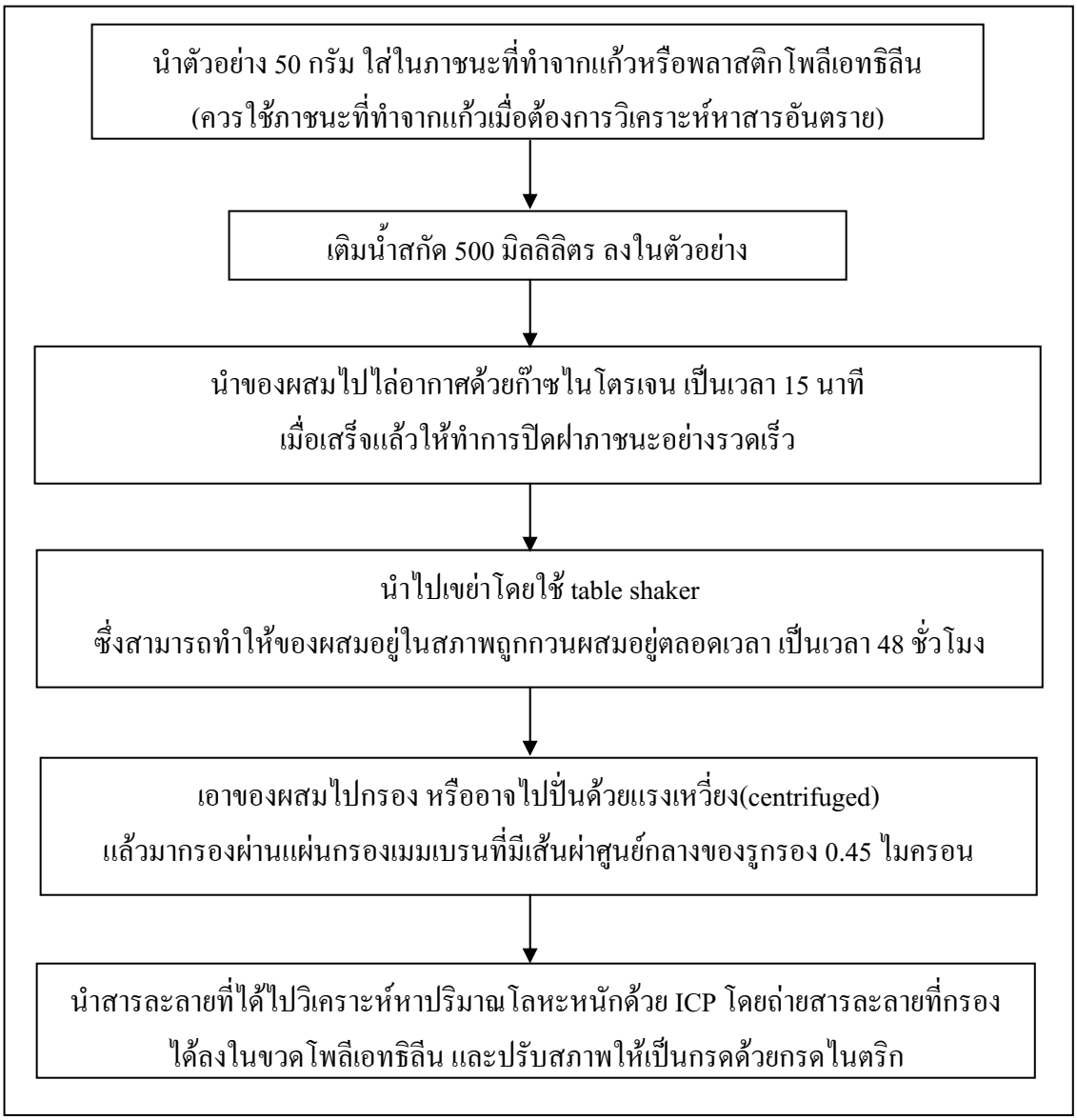
2) การทดสอบการชะล้างด้วยวิธี Waste Extraction Test(WET)

วิธีการทดสอบด้วย Waste Extraction Test(WET) เป็นวิธีการที่ใช้กันในรัฐแคลิฟอร์เนีย (California) เป็นวิธีที่ใช้เสริมวิธีการทดสอบ Toxicity Characteristic Leaching Procedure(TCLP) วิธี WET จะเป็นการนำตัวอย่างมาสกัดโดยการกวนเป็นเวลา 48 ชั่วโมง โดยมีการเติมซิเตรทบัฟเฟอร์ โดยปริมาณอัตราส่วนระหว่างของแข็งต่อของเหลวคือ 1 ต่อ 10 อย่างไรก็ตามวิธีการทดสอบวิธีนี้จะมีประโยชน์อย่างมากเนื่องจากช่วยลดระยะเวลาในการวิเคราะห์ถึงค่าการชะล้างและง่ายต่อการเคลื่อนย้าย เนื่องจากอุปกรณ์ที่ใช้ในการทดลองเป็นอุปกรณ์ที่มีขนาดไม่ใหญ่มากนัก

การเตรียมสารละลาย 0.2 โมลาร์ sodium citrate ที่พีเอช 5.0±0.1 เป็นน้ำสกัดที่ใช้ในกระบวนการ Waste extraction test(WET) โดยเตรียมจากการนำสารละลาย citric acid ในปริมาณที่เหมาะสมมาปรับพีเอชให้เป็น 5.0 ด้วยสารละลาย 4.0 นอร์มอล์NaOH

สารละลาย citric acid สามารถเตรียมโดยนำเอา analytical grade citric acid ไปละลายในน้ำ deionized water เป็นน้ำสกัด

การสกัดด้วยวิธี WET มีขั้นตอน ดังนี้



รูปที่ 3.4 ขั้นตอนการทดสอบการชะล้างด้วยวิธี Waste Extraction Test(WET)

3.5.5 การทดสอบ pH Static Leach Test

การทดสอบนี้เพื่อหาปริมาณของโลหะหนักที่สามารถถูกชะล้างเมื่อผลิตภัณฑ์ซีเมนต์นั้นๆ สัมผัสกับน้ำที่มีค่าพีเอชต่างๆ กัน การทดสอบประกอบด้วย การนำตัวอย่างที่ต้องการทดสอบมาสกัดด้วยการเติมตัวสกัดในอัตราส่วนน้ำต่อซีเมนต์(L/S) เท่ากับ 10 โดยตัวสกัดในที่นี้คือน้ำบริสุทธิ์ที่ไม่มีไอออนใดอยู่ (deionized water) ค่าพีเอชของน้ำจะแปรเปลี่ยนให้อยู่ในช่วง 4 ถึง 12 โดยใช้เวลาในการสกัด 24 ชั่วโมง จากนั้นนำสารละลายที่ได้จากการสกัดมาวิเคราะห์หาปริมาณโลหะหนักด้วยเครื่อง Inductive Couple Plasma (ICP)

ในการวิเคราะห์หาค่าโลหะหนักแต่ละชนิดในการศึกษานี้จะใช้การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง Inductively Coupled Plasma Spectrometer (ICP) เป็นหลัก ซึ่งอาจมีการพิจารณาใช้ เครื่อง Atomic Adsorption Spectrophotometer (AA) ร่วมด้วย

3.6 แผนการดำเนินการวิจัย

ตารางที่ 3.2 แผนการดำเนินงานวิจัย

กิจกรรม	เดือนที่								
	1-2	3-4	5-6	7-8	9-10	11-12	13-14	15-16	17-18
1.การเตรียมปูนเม็ด	↔	↔							
2.การทดสอบหาลักษณะของปูนเม็ดเมื่อมีแคดเมียม			↔	↔					
3.การทดสอบหากำลังอัด (compressive strength) ของซีเมนต์				↔	↔				
4.การทดสอบ Microwave-assisted leach method 3051A					↔	↔			
5.การทดสอบToxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)						↔	↔		
6. การทดสอบ Availability Leaching Teat							↔	↔	
7.การทดสอบ pH Static Leach Test								↔	↔
8.การจัดทำรายงานฉบับสมบูรณ์									↔

3.7 ผลที่คาดว่าจะได้รับ

ตารางที่3.3 ผลที่คาดว่าจะได้รับทุก 6 เดือน

กิจกรรม	**ผลที่คาดว่าจะได้รับ**
เดือนที่ 1-6 1.การเตรียมปูนเม็ด 2.การทดสอบหาลักษณะสมบัติของปูนเม็ด	1.ได้ปูนเม็ดที่มีแคดเมียมปนอยู่เพื่อนำไปทดสอบต่อไป 2.ได้ลักษณะสมบัติของปูนเม็ดเมื่อมีแคดเมียมอยู่
เดือนที่ 7-12 1.การทดสอบหากำลังอัด (compressive strength) ของซีเมนต์ 2.การทดสอบ Microwave-assisted leach method 3051A 3.การทดสอบToxicity Characteristic Leaching Procedure (TCLP)	1.ได้ผลของกำลังอัด(compressive strength) ของซีเมนต์ 2.ได้ผลของปริมาณแคดเมียมทั้งหมดที่มีในซีเมนต์ 3.ได้ผลการชะล้างด้วยวิธี TCLP เพื่อระบุถึงความเข้มข้นของแคดเมียมที่สามารถถูกชะล้างออกมาได้ตามมาตรฐานของ EPA
เดือนที่ 13-18 1. การทดสอบ Availability Leaching Teat 2.การทดสอบ pH Static Leach Test 3.การจัดทำรายงานฉบับสมบูรณ์	1.ได้ปริมาณมากที่สุดของแคดเมียมที่สามารถถูกชะล้างออกได้ 2.ผลการชะล้างแคดเมียมเมื่อซีเมนต์นั้นๆสัมผัสกับน้ำที่สภาวะค่า pH ต่างๆ 3.ได้รายงานฉบับสมบูรณ์ของโครงการนี้ ซึ่งรวมผลงานวิจัยทุกส่วนไว้

บทที่ 4
ผลของแคดเมียมที่มีต่อลักษณะสมบัติของซีเมนต์ และการวิเคราะห์การชะล้าง

4.1 การวิเคราะห์ลักษณะของปูนเม็ดที่ไม่มีแคดเมียม

ในงานวิจัยนี้ได้ใช้สภาวะที่เหมาะสมในการเผาปูนเม็ดในห้องปฏิบัติการจากรายงานการศึกษาการชะล้างโลหะหนักจากซีเมนต์ที่ใช้กากของเสียอุตสาหกรรมในกระบวนการผลิต (พวงรัตน์ ขจิตวิชยานุกูล และ เอกชัย ทวีกิจวานิช, 2548)[13] ซึ่งจากรายงานดังกล่าวได้รายงานว่าลักษณะของปูนเม็ดที่เผาในห้องปฏิบัติการโดยใช้อุณหภูมิ 1450°C เป็นเวลา 90 นาทีนั้น จะมีลักษณะเหมือนกับปูนเม็ดที่ได้จากกระบวนการผลิต การทดลองนี้จึงได้นำข้อมูลส่วนนี้มาใช้ในการเผาปูนเม็ด และได้เปรียบเทียบลักษณะสมบัติของปูนเม็ดที่ได้จากการทดลองนี้กับปูนเม็ดที่ได้จากกระบวนการผลิตซึ่งประกอบด้วยการหาร้อยละ free lime การวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD และการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM

ผลของการหาร้อยละของ free lime ของปูนเม็ดที่ได้จากห้องปฏิบัติการจากการทดลองทั้งสิ้น 3 ครั้ง แสดงในตารางที่ 4.1

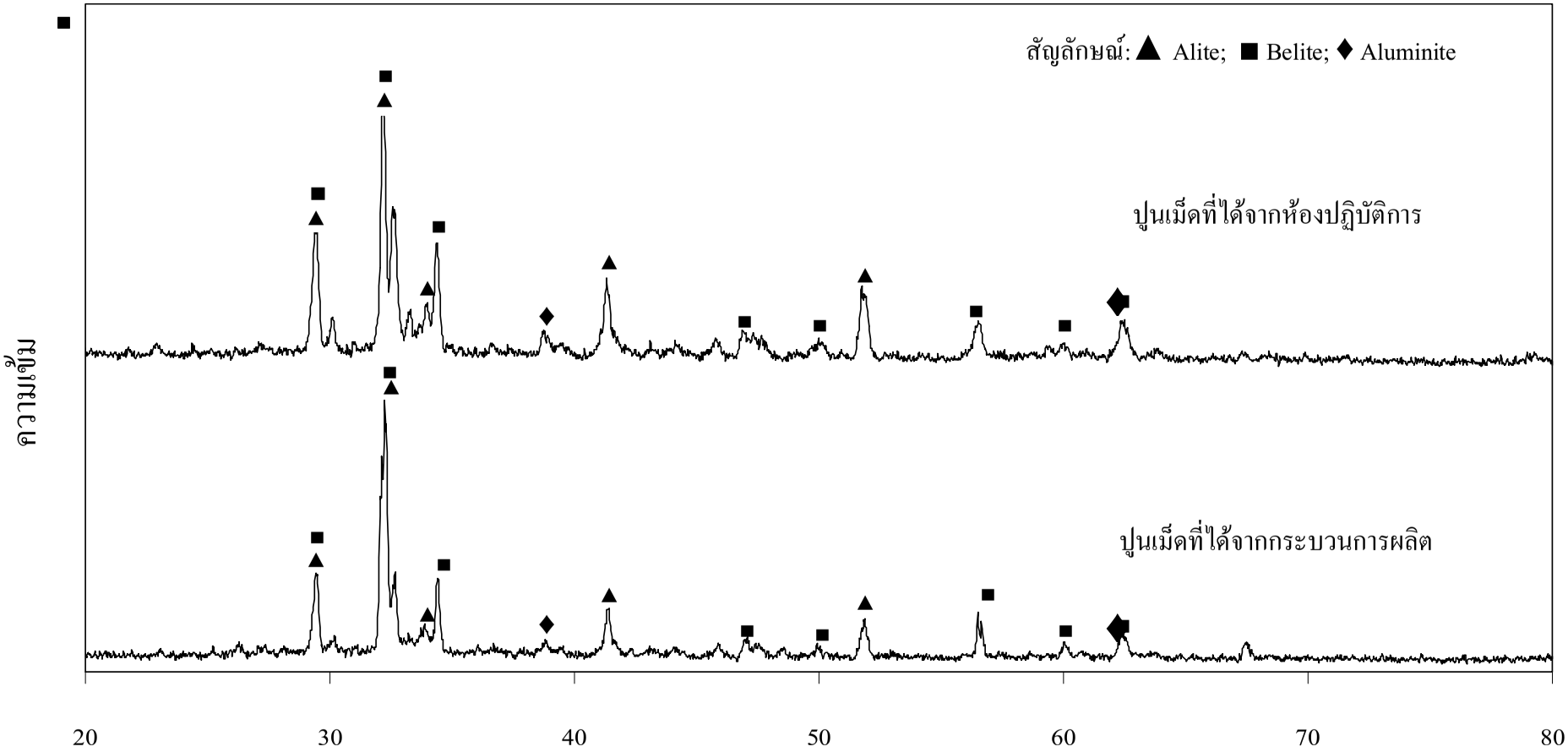
ตารางที่ 4.1 การหาร้อยละของ free lime ของปูนเม็ดที่ได้จากห้องปฏิบัติการ

การเผาปูนเม็ด ครั้งที่	**เปอร์เซ็นต์ free lime ตัวอย่างที่ 1**	**เปอร์เซ็นต์ free lime ตัวอย่างที่ 2**	**เปอร์เซ็นต์ free lime ตัวอย่างที่ 3**	**เปอร์เซ็นต์ free lime เฉลี่ย**
1	1.06	1.06	1.06	1.06
2	1.06	1.07	1.05	1.06
3	1.08	1.07	1.06	1.07
				Avg = 1.06

หมายเหตุ: ค่าร้อยละของ free lime ที่ต้องการอยู่ในช่วง 1-1.5เปอร์เซ็นต์

การวิเคราะห์ค่าร้อยละของ free lime นี้แสดงให้เห็นถึงปริมาณของ calcium oxide ที่ไม่ได้ทำปฏิกิริยาและไม่เปลี่ยนรูปไปเป็น C_3S และ C_2S ซึ่งเป็นส่วนประกอบของซีเมนต์ จากผลการทดสอง เมื่อใช้อุณหภูมิ 1450°C เป็นเวลา 90 นาที ให้ผลของร้อยละ free lime เป็น 1.06 ซึ่งค่าดังกล่าวนี้อยู่ในช่วงของค่า free lime ที่เกิดขึ้นเมื่อทดสอบกับปูนเม็ดที่ได้จากกระบวนการผลิต

ในการตรวจสอบลักษณะโครงสร้างของปูนเม็ดที่ได้จากการเผาด้วยเครื่อง X-ray Diffractometer โดยเปรียบเทียบระหว่างปูนเม็ดที่ได้จากกระบวนการผลิตเทียบกับปูนเม็ดที่ได้จากห้องปฏิบัติการที่เวลาในการเผาปูนเม็ดที่เวลา 90 นาที โดยแสดงในรูปที่ 4.1



รูปที่ 4.1 กราฟจากการวิเคราะห์โครงสร้างของปูนเม็ดที่ได้จากการเผาด้วยเครื่อง X-ray Diffractometer โดยเปรียบเทียบระหว่างปูนเม็ด♦ที่ได้จากกระบวนการผลิตเทียบกับปูนเม็ดที่ได้จากห้องปฏิบัติการ

จากกราฟในการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง XRD พบว่าเฟสที่ได้ของปูนเม็ดจากห้องปฏิบัติการมีลักษณะเดียวกันกับปูนเม็ดที่ได้จากกระบวนการผลิต โดยพิจารณาเฟสโครงสร้างหลักของปูนเม็ดที่ปรากฏจากตำแหน่งของพีคของ XRD ที่เกิดขึ้น โดยตำแหน่งหลักของพีคของเฟสหลักของปูนเม็ด มีดังนี้

alite ตำแหน่งพีคหลักจะอยู่ที่มุม 2θ = 32.24, 32.66 และ 33.92

belite ตำแหน่งพีคหลักจะอยู่ที่มุม 2θ = 29.35, 30.44, 32.24, 34.16, 38.57,41.40, 51.61 และ 62.69

aluminite ตำแหน่งพีคหลักจะอยู่ที่มุม 2θ = 38.575 และ 62.52

จากกราฟ XRD พบว่าเฟสของปูนเม็ดที่ได้จากทั้งการเตรียมในห้องปฏิบัติการและจากกระบวนการผลิตปูนซีเมนต์มีความสอดคล้องกันคือ มีโครงสร้างในรูปของ alite (C_3S) เป็นหลักโดยมีโครงสร้างของ belite (C_2S) ปะปนอยู่ และมีโครงสร้างของ aluminite (C_3A) เล็กน้อย ในขณะที่ tetracalcium aluminoferrite (C_4AF) ไม่ปรากฏในการวิเคราะห์ XRD ของปูนเม็ด

หากพิจารณาถึงปริมาณของเฟสโครงสร้างของปูนเม็ดที่ได้จากห้องปฏิบัติการเทียบกับปูนเม็ดที่ได้จากกระบวนการผลิตซึ่งแสดงโดยความสูงในภาพรวมในพีคกราฟ XRD จะพบว่าปริมาณของเฟสของปูนเม็ดทั้งในส่วนของ alite (C_3S) belite (C_2S) และ aluminite (C_3A) จะมีปริมาณที่ใกล้เคียงกัน

ผลของการวิเคราะห์โดยใช้เครื่อง Scanning Electron Microscopy (SEM) เพื่อดูลักษณะพื้นผิวของปูนเม็ด และลักษณะของเฟสต่างๆ เพื่อเปรียบเทียบระหว่างปูนเม็ดที่ได้จากห้องปฏิบัติการเทียบกับปูนเม็ดที่ได้จากกระบวนการผลิตของโรงงาน แสดงในรูปที่ 4.2 จากภาพของปูนเม็ดจะเห็นได้ชัดเจนว่าลักษณะของเฟสที่เกิดขึ้นของปูนเม็ดที่ได้จากห้องปฏิบัติการมีลักษณะใกล้เคียงกับลักษณะของปูนเม็ดที่ได้จากกระบวนการผลิตของโรงงาน ทั้งนี้หากเพิ่มกำลังขยายของการใช้เครื่อง SEM เพื่อพิจารณาลักษณะของเฟสต่างๆที่เกิดในปูนเม็ดจะได้ลักษณะโครงสร้างของเฟสของปูนเม็ด ดังแสดงในภาพที่ 4.3 ซึ่งมีลักษณะของเฟสต่างๆ ดังนี้

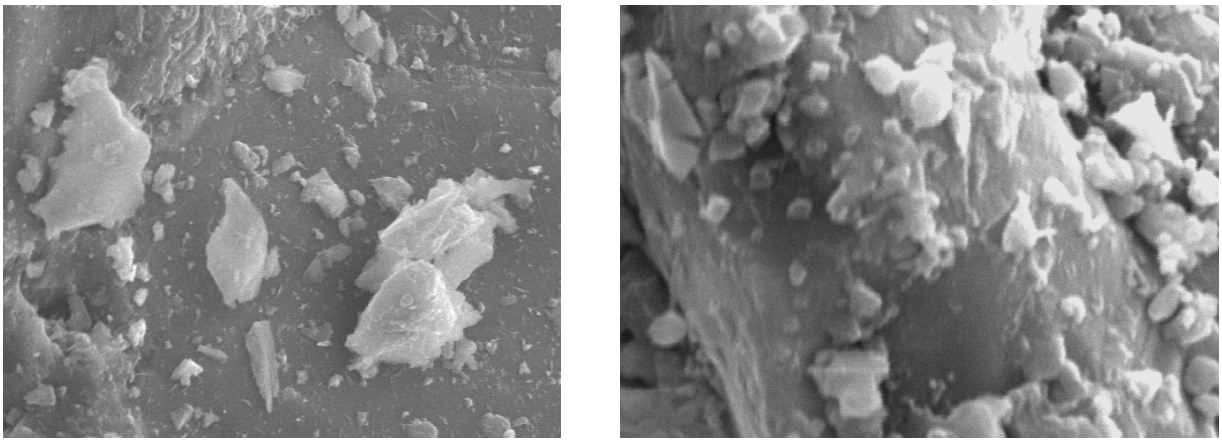
alite (C_3S) จะมีลักษณะเป็นแท่งเหลี่ยม ซึ่งเป็นเฟสที่พบได้มากที่สุดมีทั้งขนาดใหญ่ และขนาดเล็ก

belite (C_2S) จะมีลักษณะกลมมน เป็นเฟสที่พบได้รองลงมาจาก alite

และaluminite (C_3A) มีลักษณะเป็นเกล็ดยาว มักแทรกตามเฟสปูนเม็ด และกระจายอยู่ทั่วไปใน alite

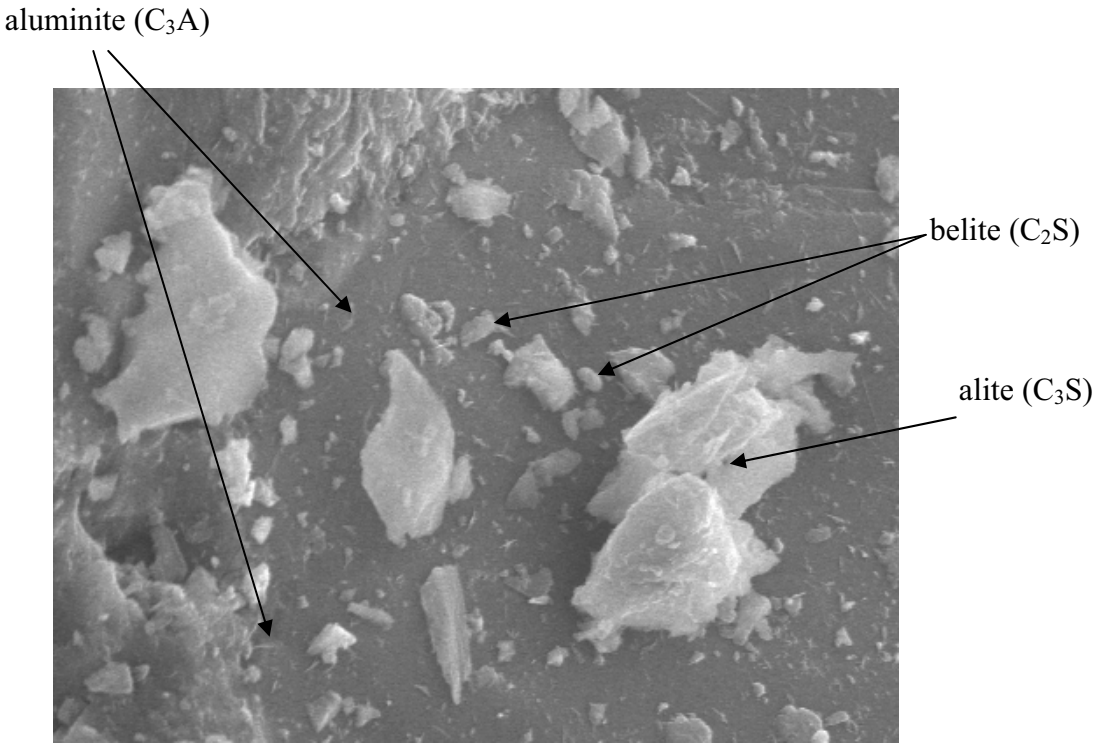
จากผลข้างต้น สภาวะที่ใช้ในการเผาปูนเม็ดในการศึกษานี้ คือการเผาปูนเม็ดที่อุณหภูมิ 1450 องศาเซลเซียส โดยมีอัตราการเพิ่มเป็น 1 องศาเซลเซียส ภายในเวลา 10 นาทีและเผาเป็นเวลานาน 90 นาที จากนั้น ปล่อยให้ปูนเม็ดเย็นตัว ซึ่งเป็นกระบวนการดังกล่าวสามารถนำมาใช้ในการเตรียมปูนเม็ดแล้วได้ลักษณะใกล้เคียงกับปูนเม็ดที่ได้จากกระบวนการผลิต และปูนเม็ดที่ได้นี้จะนำไปใช้ในการทดสอบเวลา

ในการก่อตัว การทดสอบกำลังอัด และการชะล้างโลหะหนักต่อไป โดยคาดว่าจะให้ผลที่เทียบเคียงกับผลที่เกิดขึ้นจริงเมื่อมีการนำโลหะหนักไปเผาในเตาเผาในชนิดและปริมาณที่ศึกษาในงานวิจัยนี้



(ก) ปูนเม็ดจากกระบวนการผลิตของโรงงาน (ข) ปูนเม็ดจากห้องปฏิบัติการ

รูปที่ 4.2 ภาพเปรียบเทียบลักษณะทางกายภาพของปูนเม็ดที่กำลังขยาย 350 เท่า



รูปที่ 4.3 ภาพแสดงเฟสต่างๆ ของปูนเม็ดที่ได้จากกระบวนการผลิตของโรงงาน

4.2 การวิเคราะห์ลักษณะของปูนเม็ดที่มีแคดเมียมผสมอยู่

การทดลองในส่วนนี้เป็นการเติมแคดเมียมในรูปของ CdO ลงไปในวัตถุดิบที่นำมาศึกษา โดยส่วนประกอบของวัตถุดิบที่ใช้ในการผลิตปูนเม็ดแสดงในตารางที่ 4.2 ส่วนแคดเมียมที่ใช้ในการทดลองจะมีความเข้มข้นเริ่มต้นเป็น 0.1, 0.5,1.0,1.5 และ 2.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก โดยทำการทดลองทีละค่าความเข้มข้น และศึกษาลักษณะสมบัติของปูนเม็ดที่ได้จากการแคดเมียมเริ่มต้นที่ค่าต่างๆ กัน

ตารางที่ 4.2 ส่วนประกอบของวัตถุดิบในการผลิตปูนเม็ดซึ่งในการทดลองนี้

สารประกอบ	**ปริมาณ (เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก)**
SiO_2	13.99
Al_2O_3	3.18
Fe_2O_3	2.15
CaO	43.41
MgO	1.02
K_2O	0.50
Na_2O	0.07
SO_3	0.30

4.2.1 ผลของแคดเมียมที่มีต่อค่า free lime

ผลของการทดสอบ free lime ของปูนเม็ดที่มีแคดเมียมผสมที่ค่าความเข้มข้นเริ่มต้นที่ 0.1, 0.5, 1.0 1.5 และ 2.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ซึ่งได้จากการเผาปูนเม็ดในห้องปฏิบัติการแสดงในตารางที่ 4.3 และกราฟแสดงแนวโน้มในการเพิ่มหรือลดของ free lime ที่ความเข้มข้นของแคดเมียมที่ค่าต่างๆ แสดงในรูปที่ 4.4

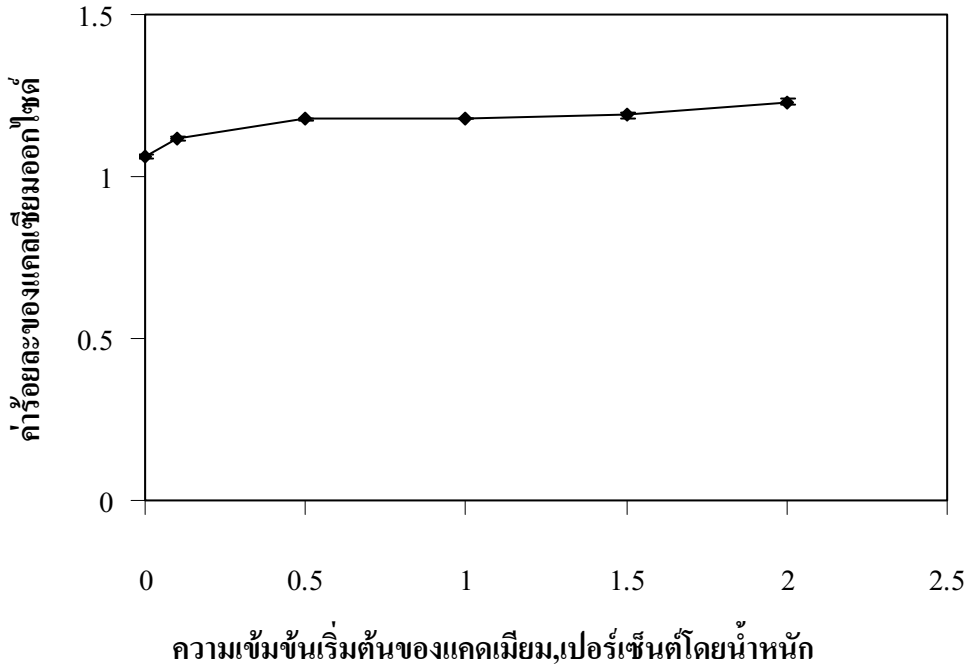
จากกราฟรูปที่ 4.4 ผลของการทดสอบ free lime จะเห็นได้ว่า เมื่อมีแคดเมียมปรากฏอยู่ในปูนเม็ดในช่วงที่มีค่าความเข้มข้นของโครเมียมเริ่มต้นน้อยกว่า 0.5 เปอร์เซ็นต์ จะส่งผลต่อค่า free lime ที่เกิดขึ้นไม่มากนัก แต่เมื่อมีแคดเมียมปรากฏอยู่ในปูนเม็ดสูงกว่า 0.5 เปอร์เซ็นต์ ค่า free lime จะมีค่าสูงขึ้น โดยค่าของ free lime ในช่วงที่มีแคดเมียมในปูนเม็ดในระดับความเข้มข้นต่ำ (น้อยกว่า 0.5เปอร์เซ็นต์) จะมีค่า free lime อยู่ในช่วง 1.06-1.12 เปอร์เซ็นต์ แต่เมื่อความเข้มข้นของแคดเมียมเป็น 2 เปอร์เซ็นต์ ค่า free lime จะเพิ่มขึ้นเล็กน้อย โดยมีค่าเป็น 1.23 เปอร์เซ็นต์ ซึ่งแสดงให้เห็นว่าแคดเมียมมีแนวโน้มที่จะขัดขวางการเปลี่ยนรูปของ calcium oxide ไปเป็น alite หรือ belite ทำให้เมื่อนำ ปูนเม็ดมาทดสอบหาค่า

ร้อยละของ free lime จึงทำให้ได้ค่าร้อยละของ free lime สูงขึ้นจากปูนเม็ดที่ไม่มีแคดเมียม หรือเมื่อมีความเข้มข้นแคดเมียมในระดับต่ำอยู่ในปูนเม็ด ซึ่งการลดลงของ free lime นี้อาจส่งผลให้เกิดการลดลงของปริมาณ alite และ belite รวมไปถึงการลดลงของการรับกำลังอัดด้วย

ตารางที่ 4.3 ร้อยละของ free lime ของปูนเม็ดเมื่อมีแคดเมียมผสมอยู่ในค่าความเข้มข้น 0-2.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก

ความเข้มข้นเริ่มต้นของแคดเมียมในปูนเม็ด (เปอร์เซ็นต์ by weight)	**ค่าเฉลี่ยของ ร้อยละ free lime**
0	1.06 ± 0.01
0.1	1.12 ± 0.01
0.5	1.18 ± 0.01
1.0	1.18 ± 0.00
1.5	1.19 ± 0.01
2 0	1.23 ± 0.01

หมายเหตุ ค่าเฉลี่ยของร้อยละของ free lime นี้ได้มาจากการทดลองในสภาวะเดียวกัน 3 ค่า

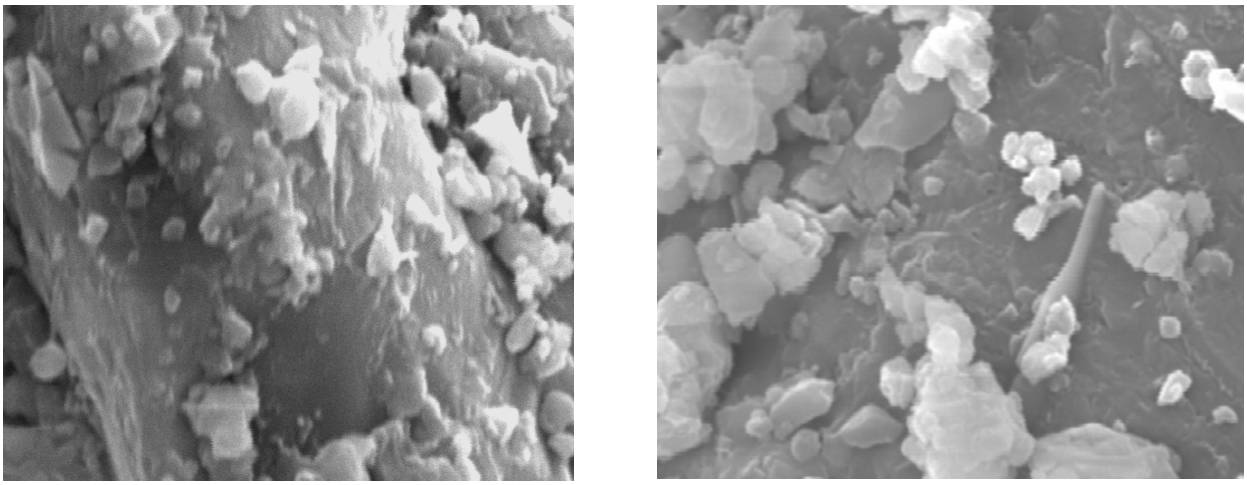


รูปที่ 4.4 กราฟแสดง free lime ที่เหลืออยู่เมื่อความเข้มข้นของแคดเมียมเริ่มต้นอยู่ในช่วง 0-2.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนั

4.2.2 ผลของแคดเมียมที่มีต่อลักษณะโครงสร้างของปูนเม็ด

การวิเคราะห์ลักษณะพื้นผิวของปูนเม็ดที่มีแคดเมียมเจือปนอยู่เปรียบเทียบกับปูนเม็ดที่ไม่มีโลหะหนักอยู่ด้วยเครื่อง SEM ที่กำลังขยาย 1300 เท่า แสดงในรูปที่ 4.5

จากผลการทดลองพบว่า เมื่อมีแคดเมียมที่ความเข้มข้นเริ่มต้น 0.1 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก ลักษณะของพื้นผิวทางกายภาพจะมีลักษณะค่อนข้างใกล้เคียงกับพื้นผิวของปูนเม็ดที่ไม่มีแคดเมียมอยู่ โดยมีความแตกต่างน้อยมากจนไม่สามารถสังเกตเห็นการเปลี่ยนแปลงของเฟสต่างๆ ได้ชัดเจน



(ก) ปูนเม็ดที่ไม่มีแคดเมียมผสมอยู่ (ข) ปูนเม็ดที่มีแคดเมียม 0.1 เปอร์เซ็นต์

รูปที่ 4.5 แสดงพื้นผิวของปูนเม็ดจากการวิเคราะห์ด้วยเครื่อง SEM เมื่อ
(ก) ปูนเม็ดที่ไม่มีโลหะหนัก และ (ข) ปูนเม็ดที่มีแคดเมียม 0.1เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนัก

เมื่อปริมาณแคดเมียมเพิ่มมากกว่า 0.1เปอร์เซ็นต์ พบว่ามีเฟสใหม่เกิดขึ้นในปูนเม็ดดังแสดงในรูปที่ 4.7 โดยลักษณะของเฟสใหม่ที่เกิดขึ้นมีลักษณะเป็นเส้น โดยมีลักษณะคล้ายเฟสของ aluminite ที่มีอยู่ในปูนเม็ด โดยมีข้อแตกต่างคือ เฟส aluminite ของปูนเม็ดจะแทรกอยู่ในเนื้อของเม็ดปูน แต่เฟสใหม่ที่เกิดขึ้นนี้จะหลุดออกมาจากเนื้อของเม็ดปูน โดยพบว่าเมื่อมีปริมาณแคดเมียมเพิ่มมากขึ้น เฟสใหม่ของปูนเม็ดนี้มีปริมาณมากขึ้นตามไปด้วยซึ่งเฟสใหม่นี้จะเห็นได้ชัดเจนเมื่อมีความเข้มข้นเริ่มต้นแคดเมียมากกว่า 1.0 เปอร์เซ็นต์โดยน้ำหนัก ขึ้นไปในปูนเม็ด ทั้งนี้จากการที่เฟสใหม่ของมีลักษณะคล้าย aluminite จึงมีความเป็นไปได้สูงที่แคดเมียมอาจจะรวมตัวกับสารที่อยู่ใน aluminite และกลายเป็นเฟสใหม่ดังกล่าว ทั้งนี้การพบเฟสใหม่ของปูนเม็ดเมื่อมีแคดเมียมนี้ยังไม่เคยมีการรายงานผลแต่อย่างใดในงานวิจัยที่ผ่านมา