บทที่ 3

การดำเนินการวิจัย

การวิจัยครั้งนี้ได้ทำการทดลองศึกษาสถานภาพของโลหะหนักในปูนเม็ดที่ใช้ตะกรันทองแดงเป็นวัตถุดิบทดแทนเผาร่วมในการกระบวนการผลิต โดยมีการแปรผันอัตราส่วนตะกรันที่ใช้ มีการดำเนินการวิจัยดังนี้

3.1 ขั้นตอนดำเนินการวิจัย

แบ่งการศึกษาออกเป็น 5 ส่วน คือ

1. การศึกษาลักษณะทางกายภาพและทางเคมีของตะกรันทองแดง
2. การศึกษาชนิดและปริมาณของโลหะหนักในปูนเม็ด
3. การศึกษาลักษณะทางกายภาพและทางเคมีของปูนเม็ด
4. การศึกษาสถานภาพของโลหะหนักในปูนเม็ด โดยศึกษาลักษณะทางกายภาพ
5. การศึกษาสถานภาพของโลหะหนักในปูนเม็ดโดยศึกษาลักษณะทางเคมี

3.2 ตัวอย่างตะกรันทองแดงและปูนเม็ดที่ใช้ในการวิจัย

3.2.1 ตัวอย่างตะกรันทองแดง

การวิจัยครั้งนี้ตะกรันทองแดงที่จะใช้เผาร่วมกับกระบวนการผลิตปูนซีเมนต์ของบริษัทปูนซีเมนต์นครหลวง จำกัด (มหาชน) ได้มาจากบริษัท ซูมิโตโม (Sumitomo) ประเทศญี่ปุ่น ซึ่งเป็นบริษัทถลุงแร่ทองแดง

ทางบริษัทปูนซีเมนต์นครหลวง จำกัด (มหาชน)ดำเนินการมาประมาณ 1 ปี ในการนำตะกรันทองแดงมาใช้ร่วมในกระบวนการผลิตจริงในโรงงานผลิตปูนซีเมนต์ (โรงงานที่ 2) ปริมาณตะกรันที่รับมาประมาณ 120,000 ตันต่อปี โดยแบ่งช่วงเวลาในการรับตะกรัน 3 เดือนต่อครั้ง ครั้งละประมาณ 30,000 ตัน

อัตราส่วนวัตถุดิบหลักสำคัญในการผลิตปูนซีเมนต์คือ หินปูน (Limestone) ร้อยละ 85 หินอลูมินาสูง (Shale Mix) ร้อยละ12 แร่เหล็ก (Iron Ore) ร้อยละ 1.5 และหินเชลซิลิกาสูง (Shale Core) ร้อยละ1.5 เนื่องจากตะกรันทองแดงมีปริมาณแร่เหล็ก และซิลิกาสูง ในการศึกษาครั้งนี้จึงนำตะกรันทองแดงมาใช้เป็นวัตถุดิบทดแทนแร่เหล็ก และซิลิกาในวัตถุดิบหลัก โดยทำการแปรผันอัตราส่วนปริมาณตะกรันในวัตถุดิบทั้งหมด (Raw Mix) จำนวน 9 อัตราส่วน คือร้อยละ 0 1.8 2.0 2.2 2.4 2.6 2.8 3.0 และ 3.2 โดยมีค่าความคลาดเคลื่อนร้อยละ ±0.1

3.2.2 ตัวอย่างปูนเม็ด

ตัวอย่างที่นำมาวิเคราะห์ในครั้งนี้ ได้จากกระบวนการผลิตปูนซีเมนต์ ของบริษัท ปูนซีเมนต์นครหลวง จำกัด (มหาชน) โดยจะทำการเก็บตัวอย่างจากกระบวนการผลิตจริงในโรงงานผลิต โรงงานที่ 2 ที่มีการใช้วัตถุดิบและเชื้อเพลิงทดแทน ร่วมกับวัตถุดิบและเชื้อเพลิงหลักในกระบวนการผลิต

ในการเก็บตัวอย่างมีวิธีการเก็บเป็นแบบกะ (Batch) จำนวนตัวอย่างทั้งหมดจำนวน 22 กะระยะเวลาที่เก็บตัวอย่างปูนเม็ด คือเดือนกันยายน 2548 จำนวน 20 ตัวอย่าง เดือนพฤศจิกายน 2548 จำนวน 1 ตัวอย่าง และเดือนมีนาคม 2549 จำนวน 1 ตัวอย่าง ในการเก็บตัวอย่างของปูนเม็ดจะเก็บจากส่วนที่ยังไม่มีการผสมยิปซัม

การวิจัยนี้มีการควบคุมประเภทเชื้อเพลิงที่ใช้ให้มีลักษณะเหมือนกันในทุกอัตราส่วน โดยเชื้อเพลิงหลัก (Primary Fuel) คือ ส่วนผสมของลิกไนต์ บิทูมินัส และถ่านหิน ส่วนเชื้อเพลิงทดแทน (Secondary Fuel) ประกอบด้วยกากลิกไนต์ และส่วนผสมของกากอาหารสัตว์ ได้แก่ กากผลิตภัณฑ์อาหารสัตว์ กากข้าวโพด แกลบ และเศษถุงผลิตภัณฑ์สำหรับบรรจุอาหารสัตว์

3.3 อุปกรณ์และสารเคมี

3.3.1 เครื่องมือและอุปกรณ์

1. เครื่องชั่งน้ำหนักชนิดละเอียด
2. เครื่องแก้วสำหรับวัดตวง
3. เครื่องย่อยสลายสารด้วยคลื่นไมโครเวฟ (Microwave digester)
4. เครื่อง XRF (X-Ray Fluorescence)
5. เครื่อง ICP (Inductively Coupled Plasma Spectrometer)
6. เครื่อง FT-IR (Fourier Transform Infrared Spectroscope)
7. เครื่อง SEM (Scanning Electron Microscope)
8. เครื่อง XRD (X-Ray Diffraction Spectrometer)
9. เครื่องวัดพีเอช (pH Meter)
10. ขวดพลาสติกสำหรับเก็บตัวอย่าง

3.3.2 สารเคมี

1. โพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr)
2. กรดซัลฟูริก (H_2SO_4)
3. กรดไนตริก (HNO_3)
4. กรดบอริก (H_3BO_3)

5. กรดไฮโดรฟลูออริก (HF)
6. กรดไฮโดรคลอริก (HCl)
7. กรดไฮโดรเจนเปอร์คลอไรด์ ($HClO_4$)
8. สารละลายมาตรฐานความเข้มข้น1,000มก./ล.ของโลหะหนักผสม (Mixture Standard)
9. แมกนีเซียมคลอไรด์ ($MgCl_2$)
10. โซเดียมอะซิเตต (NaOAc)
11. ไฮดรอกซีลามีน ไฮโดรคลอไรด์ ($NH_2.OH.HCl$)
12. กรดอะซิติก (HOAc)
13. แอมโมเนียมอะซิเตต (NH_4OAc)
14. ไฮโดรเจนเปอร์ออกไซด์ (H_2O_2)

3.4 การดำเนินการวิจัย

3.4.1 การศึกษาลักษณะทางกายภาพและทางเคมีของตะกรันทองแดง

3.4.1.1 ลักษณะทางกายภาพของตะกรันทองแดง

1. ลักษณะการมองเห็นด้วยตาเปล่า (Appearance) เป็นการศึกษาลักษณะทั่วไปของตะกรัน โดยใช้หลักการสังเกตเช่น สังเกตลักษณะเม็ดตะกรัน เหลี่ยมมุม สีของตะกรัน เป็นต้น

2. การกระจายขนาดคละ (Size Distribution) ตามวิธีมาตรฐาน ASTM C136-06 ด้วยวิธีผ่านชุดตะแกรงร่อน (Sieve Analysis) โดยการร่อนตัวอย่างผ่านตะแกรง (Sieve) ขนาดเบอร์ต่างๆ ได้แก่ เบอร์ 4 8 10 30 50 100 และ 200 แล้วชั่งน้ำหนักตะกรันที่ค้างอยู่บนตะแกรงแต่ละขนาด จากนั้นนำผลที่ได้ไปเขียนกราฟ เพื่อหาขนาดโดยเฉลี่ย (D_{50}) และค่าสัมประสิทธิ์การกระจายของขนาดคละ (Coefficient of Uniformity,C_u)

3. ความถ่วงจำเพาะ (Specific Gravity) โดยการแทนที่ในน้ำมันก๊าดด้วยน้ำหนักตะกรันจำนวนหนึ่งที่รู้น้ำหนักแน่นอน ตามมาตรฐาน ASTM C188-95

3.4.1.2 ลักษณะทางเคมีของตะกรันทองแดง

1. พีเอช (pH) วัดค่าความเป็นกรด-ด่าง โดยใช้เครื่องวัดพีเอช

2. ความชื้น (Moisture content) นำตัวอย่างมาอบที่อุณหภูมิ 105 องศาเซลเซียส ระยะเวลาประมาณ 16 ชั่วโมง แล้วหาอัตราส่วนของน้ำที่หายไปต่อปริมาณของน้ำทั้งหมด การทดสอบตามมาตรฐาน ASTM C114-05

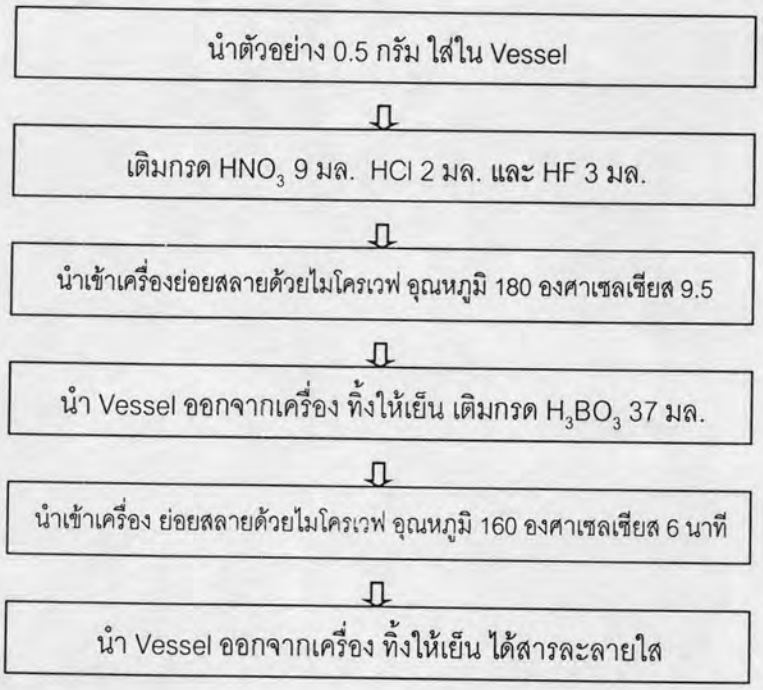
3. ค่าการสูญเสียน้ำหนักของวัสดุ (Loss On Ignition หรือLOI) การสูญเสียน้ำหนัก

ของวัสดุเนื่องจากการเผา แสดงถึงปริมาณคาร์บอนที่มีในวัสดุ ตามมาตรฐาน ASTM C114-05 วิธีการทดสอบทำโดยการเผาตัวอย่างตะกรัน ที่อุณหภูมิ 950±50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา15 นาที

4. องค์ประกอบทางเคมี (Chemical Composition) วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของวัสดุในรูปออกไซด์ ด้วยเครื่อง XRF โดยนำตัวอย่างตะกรัน จำนวน 5 กรัมผสมกรดบอริกร้อยละ 5 ของน้ำหนักตัวอย่าง นำตัวอย่างที่ผสมแล้วไปบดให้ละเอียดด้วยครกบด และนำไปใส่แบบพิมพ์แล้วกดให้แน่น จากนั้นนำตัวอย่างในแบบพิมพ์ไปวิเคราะห์

5. รูปแบบสารประกอบในวัสดุที่เป็นผลึก (Mineralogical Composition) ตรวจวัดด้วยเครื่อง XRD ศึกษารูปแบบสารประกอบที่มีลักษณะเป็นผลึก โดยใช้ปริมาณตัวอย่าง 5 กรัม สิ่งที่ได้จากการวัดคือ กราฟความถี่ของสารประกอบต่างๆ โดยเป็นความสัมพันธ์ระหว่างค่ามุม 2θ และ Relative Intensity นำกราฟที่ได้ไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลที่มี ซึ่งทำให้สามารถระบุสารประกอบโลหะแต่ละชนิดได้

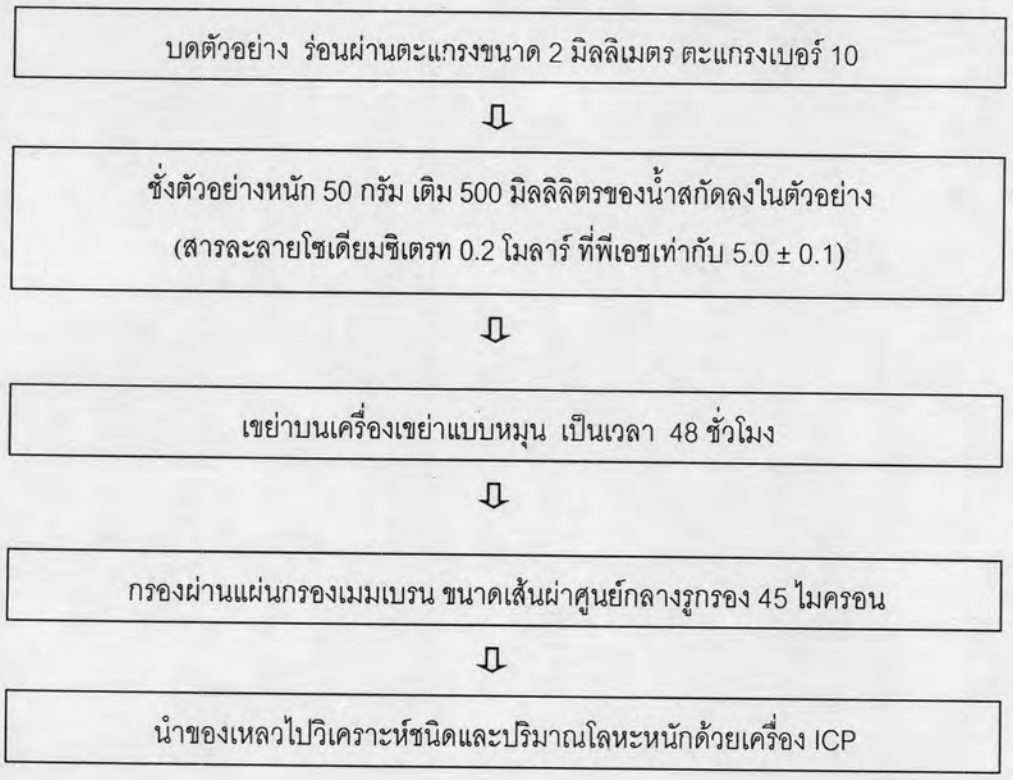
6. ชนิดและปริมาณโลหะหนักทั้งหมด (Total Heavy Metals) การวิเคราะห์ปริมาณโลหะหนักทั้งหมดในกากตะกรันทองแดง ทั้งนี้ต้องมาทำการย่อยสลายด้วยเครื่องย่อยสลายสารด้วยคลื่นไมโครเวฟ (Microwave Digester) ตามมาตรฐานของ US EPA SW-846 Method 3052 เพื่อให้ได้ตัวอย่างที่มีลักษณะเป็นของเหลวใส ก่อนนำไปทำการวิเคราะห์ตรวจวัดด้วยเครื่อง ICP ซึ่งมีขั้นตอนการทดลองดังนี้



รูปที่ 3.1 แผนผังแสดงขั้นตอนการย่อยสลายด้วยเครื่องย่อยสลายด้วยไมโครเวฟ ตามวิธีมาตรฐานของ US EPA SW-846 Method 3052

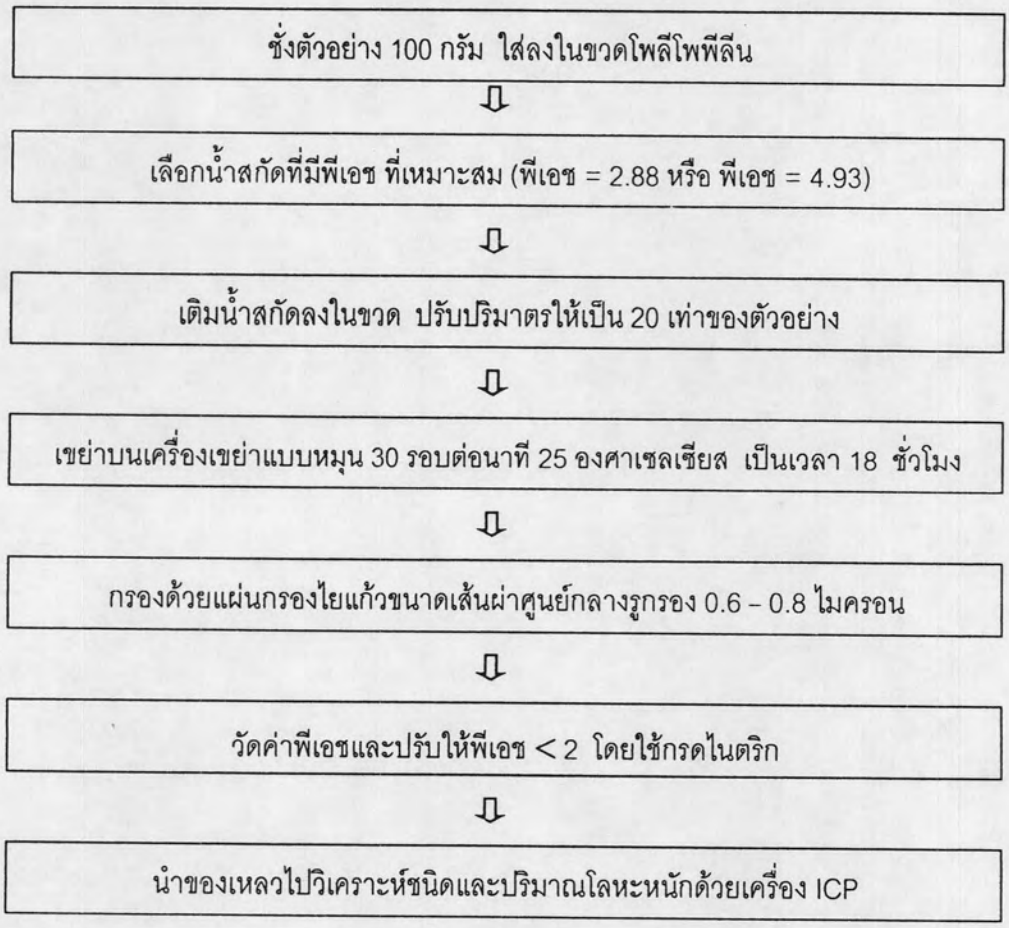
7. ทดสอบการชะละลาย (Leaching Test)

7.1 มาตรฐานการชะละลาย ตามประกาศกระทรวงอุตสาหกรรม เรื่องการกำจัดสิ่งปฏิกูลหรือวัสดุที่ไม่ใช้ พศ.2548 ทดสอบการชะละลายของตะกรัน ด้วยวิธี Waste Extraction Test (WET) จากนั้นนำสารละลายที่ได้ไปทดสอบหาชนิดและปริมาณโลหะหนักทั้งหมดที่มีการชะละลายออกมา ตรวจวัดด้วยเครื่อง ICP ซึ่งมีขั้นตอนการทดลองดังนี้



รูปที่ 3.2 แผนผังการทดสอบการชะละลายตามมาตรฐานประกาศกระทรวงอุตสาหกรรม พ.ศ.2548

7.2 มาตรฐานการชะละลายของ US EPA SW-846 Method 1311 (Toxicity Characteristic Leaching Procedure หรือ TCLP) ทดสอบการชะละลายของตะกรัน ซึ่งเป็นวิธีที่ออกแบบเพื่อหาการชะละลายของทั้งสารอินทรีย์และอนินทรีย์ที่อยู่ในสถานะของแข็ง และของเหลว ซึ่งเป็นการจำลองการย่อยสลายในหลุมฝังกลบ (Landfill) นำสารละลายที่ได้ไปทดสอบหาชนิดและปริมาณโลหะหนักทั้งหมดที่ชะละลายออกมา ตรวจวัดด้วยเครื่อง ICP ซึ่งมีขั้นตอนการทดลองดังนี้



รูป 3.3 แผนผังการทดสอบการชะละลายมาตรฐานของ US EPA SW-846 Method 1311

ตารางที่ 3.1 สรุปการศึกษาทั้งหมดในตะกรันทองแดง

หัวข้อที่ทำการศึกษา	มาตรฐาน/วิธี/เครื่องมือวิเคราะห์
<u>การศึกษาลักษณะทางกายภาพ</u>	
1.ลักษณะโดยทั่วไป	การสังเกต
2.การกระจายขนาดคละ	ASTM C136-06 วิธีร่อนผ่านตะแกรง
3.ความถ่วงจำเพาะ	ASTM C188-95
<u>การศึกษาลักษณะทางเคมี</u>	
1.พีเอช	เครื่องวัดพีเอช
2.ความชื้น	ASTM C 114-05
3.การสูญเสียน้ำหนักของวัสดุ	ASTM C 114-05
4.องค์ประกอบทางเคมี	เครื่อง XRF
5.ชนิดสารประกอบที่เป็นผลึก	เครื่อง XRD
6.ชนิดและปริมาณโลหะหนัก	SW-846 Method 3052 ของ US EPA , เครื่อง ICP
7.การชะละลาย	- มาตรฐานการชะละลาย ตามประกาศกระทรวงอุตสาหกรรม พศ.2548 - มาตรฐานการชะละลาย SW-846 Method 1311 ของ US EPA

3.4.2 การการศึกษาชนิดและปริมาณของโลหะหนักในปูนเม็ด

ศึกษาชนิดและปริมาณโลหะหนักทั้งหมด (Total Heavy Metals) ทั้งนี้ต้องมาทำการย่อยสลายตัวอย่างปูนเม็ดด้วยเครื่องย่อยสลายสารด้วยคลื่นไมโครเวฟ (Microwave Digester) ตามมาตรฐานของ US EPA SW-846 Method 3052 เพื่อให้ได้ตัวอย่างที่มีลักษณะเป็นของเหลวใส ก่อนนำไปทำการวิเคราะห์ตรวจวัดด้วยเครื่อง ICP โดยมีขั้นตอนการทดลองเช่นเดียวกับในตะกรันทองแดง

3.4.3 การศึกษาลักษณะทางกายภาพและทางเคมีของปูนเม็ด

หลังจากทำการศึกษาชนิดและปริมาณโลหะหนักทั้งหมด ทำการเลือกตัวอย่างปูนเม็ด หลักเกณฑ์ในการเลือกตัวอย่างคือ พิจารณาตัวอย่างที่มีโลหะหนักในปริมาณสูงเกินเกณฑ์การผลิตของบริษัท และ/หรือเป็นโลหะหนักที่มีปริมาณสูงสุดในแต่ละอัตราส่วน

3.4.3.1 ลักษณะทางกายภาพของปูนเม็ด

1. ความละเอียด (Fineness) เป็นการหาพื้นที่ผิวจำเพาะ (Specific Surface Area) มีหน่วยเป็นตารางเซนติเมตรต่อกรัม ทดสอบด้วยแอร์เพอมีอะบิลิตี (Air Permeability Test) วิธีของเบลน (Blaine Method) การทดสอบใช้มาตรฐาน ASTM C204-05 โดยวัดระยะเวลาที่อากาศปริมาตรแน่นอนจำนวนหนึ่งไหลผ่านชั้นอนุภาคของปูนซีเมนต์ที่ได้บรรจุให้มีความพรุน (Porosity) ตามที่กำหนด

2. ความถ่วงจำเพาะ (Specific Gravity) โดยการแทนที่ในน้ำมันก๊าดด้วยน้ำหนักปูนซีเมนต์จำนวนหนึ่งที่รู้น้ำหนักแน่นอน ตามมาตรฐาน ASTM C188-95

3.4.3.2 ลักษณะทางเคมีของปูนเม็ด

1. ค่าการสูญเสียน้ำหนักของวัสดุเนื่องจากการเผา (Loss on Ignition หรือ LOI)

การสูญเสียน้ำหนักของวัสดุเนื่องจากการเผา แสดงถึงปริมาณคาร์บอนที่มีในวัสดุ มาตรฐาน ASTM C114-05 วิธีการทดสอบทำโดยการเผาตัวอย่างปูนซีเมนต์ ที่อุณหภูมิ 950±50 องศาเซลเซียส เป็นเวลา15 นาที

2. องค์ประกอบทางเคมี (Chemical Composition) วิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของวัสดุในรูปออกไซด์ ด้วยเครื่อง XRF โดยนำตัวอย่างปูนซีเมนต์ประมาณ 5 กรัม ไปบดให้ละเอียดด้วยครกบด และนำไปใส่แบบพิมพ์แล้วกดให้แน่น จากนั้นนำตัวอย่างในแบบพิมพ์ไปวิเคราะห์

3.4.4 การศึกษาสถานภาพของโลหะหนักในปูนเม็ด โดยศึกษาลักษณะทางกายภาพ

ศึกษาตรวจวัดด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราดหรือ SEM (Scanning Electron Microscope) สำหรับตรวจสอบลักษณะการกระจายตัวของโลหะหนักในปูนเม็ดในโครงสร้างระดับจุลภาค (Microstructure) โดยทำตัวอย่างปูนเม็ดให้แตก (Crack) ให้มีผิวหน้าเรียบ และนำไปติดที่กระดาษคาร์บอนบนแป้นยึดอะลูมิเนียม แล้วนำไปตรวจวัด

3.4.5 การศึกษาสถานภาพของโลหะหนักในปูนเม็ดโดยศึกษาลักษณะทางเคมี

3.4.5.1 ศึกษาชนิดสารประกอบโลหะหนักที่ปืนผลึก (Mineralogical Composition)

ตรวจวัดด้วยเครื่อง XRD โดยใช้ปริมาณตัวอย่าง 5 กรัม สิ่งที่ได้จากการวัดคือ กราฟความถี่ของสารประกอบต่างๆ โดยเป็นความสัมพันธ์ระหว่างค่ามุม 2θ และ Relative Intensity นำกราฟที่ได้ไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลที่มี ซึ่งทำให้สามารถระบุสารประกอบโลหะแต่ละชนิดได้

3.4.5.2 ศึกษาชนิดสารประกอบโลหะหนักที่มีพันธะกันหรือ Functionai Group

ศึกษาตรวจวัดด้วยเครื่อง FT-IR โดยใช้ปริมาณตัวอย่าง 0.005 กรัม และใช้ปริมาณของโพแทสเซียมโบรไมด์ (KBr) 0.050 กรัม กำหนดความถี่ 200 ครั้งต่อการวัด 1 ครั้ง สิ่งที่ได้จากการวัดคือ Absorbance ของสารประกอบต่างๆ นำกราฟที่ได้ไปเปรียบเทียบกับฐานข้อมูลที่มี เพื่อทราบชนิดของสารประกอบที่อยู่ในตัวอย่าง

3.4.5.3 ศึกษาชนิดสารประกอบโลหะหนักที่ชะละลายได้ โดยวิธีการสกัดแยก (Sequential Extraction)

โดยวิธีการสกัดแยก เป็นการสกัดแยกสารประกอบโลหะซึ่งละลายได้ในน้ำสกัดที่ต่างชนิดกัน เป็นการเพิ่มความชัดเจนของสารประกอบที่ต้องการศึกษาและสามารถบอกได้ถึงในเชิงปริมาณ ในการศึกษานี้จะใช้วิธีสกัดตามแบบของ Tessier Champbell และ Bisson (1979) โดยมี 5 ขั้นตอน คือ

ขั้นที่ 1 สำหรับ สารประกอบโลหะที่เกิดการแลกเปลี่ยนได้ง่าย

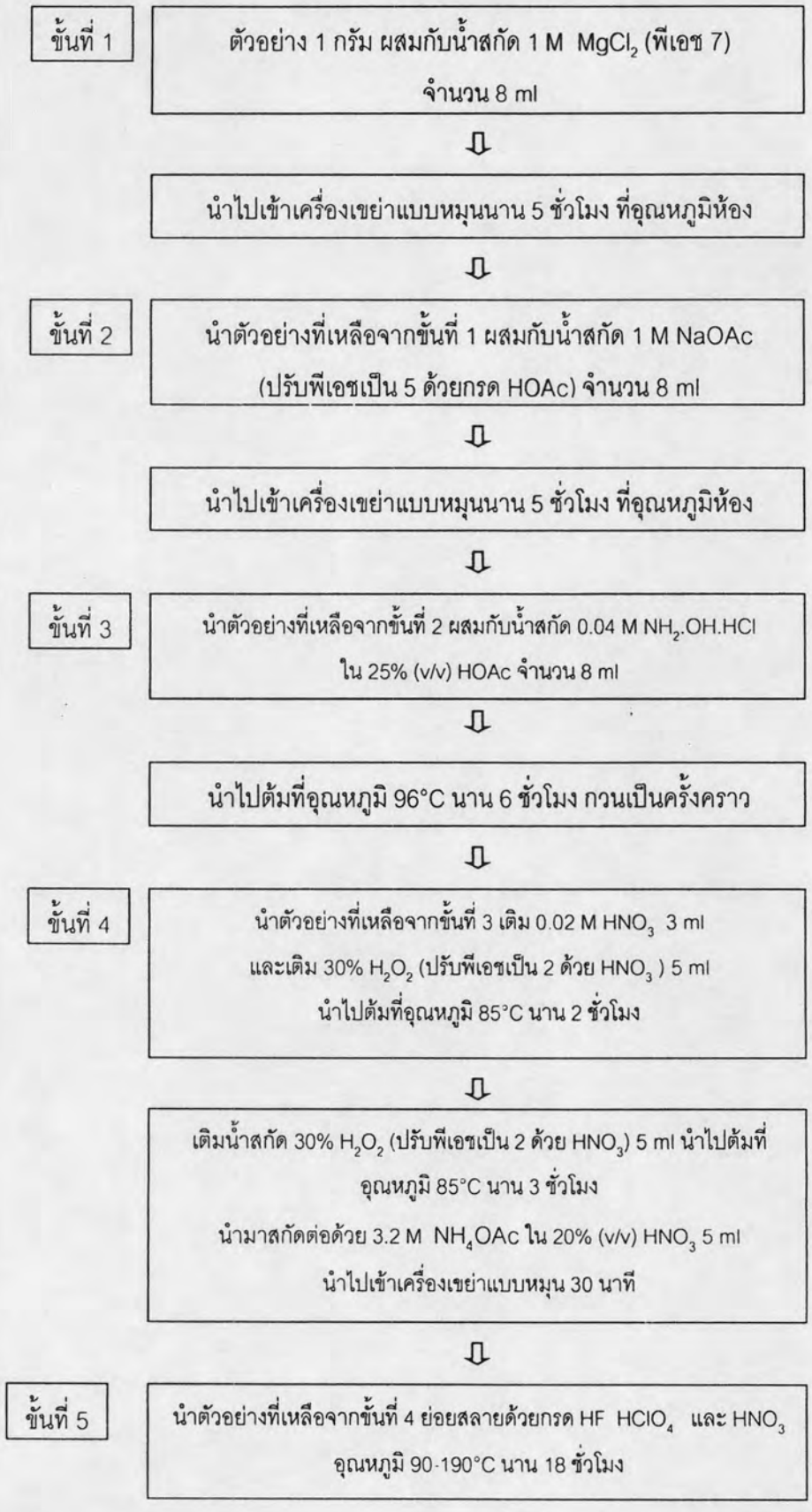
ขั้นที่ 2 สำหรับ สารประกอบโลหะที่มีพันธะกับคาร์บอเนต

ขั้นที่ 3 สำหรับ สารประกอบโลหะที่มีพันธะกับเหล็กและแมงกานีสออกไซด์

ขั้นที่ 4 สำหรับ สารประกอบโลหะที่มีพันธะกับสารอินทรีย์หรือซัลไฟด์

ขั้นที่ 5 สำหรับ สารประกอบโลหะที่เหลือ (Residual Fraction)

เมื่อสิ้นสุดการสกัดแยกทุกขั้นตอน นำน้ำที่ได้จากการสกัดแต่ละขั้นไปวัดค่าพีเอชและวิเคราะห์หาสารประกอบของโลหะหนัก ซึ่งสามารถระบุได้เนื่องจากสารประกอบโลหะหนักแต่ละชนิดมีความสามารถในการละลายได้ในน้ำสกัดที่ต่างชนิดกัน โดยมีรายละเอียดขั้นตอนการทดลองโดยสรุปดังรูปที่ 3.4



รูป 3.4 แผนผังแสดงขั้นตอนการสกัดด้วยวิธีสกัดแยกสารประกอบ (Sequential Extraction)

ตารางที่ 3.2 สรุปการศึกษาทั้งหมดในปูนเม็ด

หัวข้อที่ทำการศึกษา	มาตรฐาน/วิธี/เครื่องมือวิเคราะห์
การศึกษาชนิดและปริมาณโลหะหนัก	SW-846 Method 3052 ของ US EPA ,เครื่อง ICP
การศึกษาลักษณะทางกายภาพและเคมี	
1.ความละเอียด	Blaine Method ,ASTM C 204-05
2.ความถ่วงจำเพาะ	ASTM C 188-95
3.การสูญเสียน้ำหนักของวัสดุ	ASTM C 114-05
4.องค์ประกอบทางเคมี	เครื่อง XRF
การศึกษาสถานภาพโลหะหนัก	
1. ทางกายภาพ	เครื่อง SEM
2. ทางเคมี	
- สารประกอบโลหะหนักที่เป็นผลึก	เครื่อง XRD
- สารประกอบโลหะหนักที่เป็นพันธะ	เครื่อง FT-IR
- สารประกอบโลหะหนักที่ชะละลายได้	วิธีสกัดแยกสารประกอบ