

Green Chemistry in Cement and Concrete Industry

เกศรินทร์ พิมรักษา, ปริญญา จินดาประเสริฐ

ผู้ช่วยศาสตราจารย์, ภาควิชาเคมีอุตสาหกรรม, คณะวิทยาศาสตร์,
มหาวิทยาลัยเชียงใหม่, kedsarin.p@cmu.ac.th

ศาสตราจารย์ระดับ 11, ภาควิชาวิศวกรรมโยธา, คณะ
วิศวกรรมศาสตร์, มหาวิทยาลัยขอนแก่น, prinya@kku.ac.th

1. บทนำ

กระบวนการผลิตในอุตสาหกรรมที่มีประสิทธิภาพจะก่อให้เกิดการใช้วัตถุดิบที่มีประสิทธิภาพ ลดปัญหาผลิตภัณฑ์ที่ด้อยประสิทธิภาพ ประหยัดพลังงานและลดผลิตภัณฑ์ที่เป็นพิษต่อสิ่งแวดล้อม จนทำให้อุตสาหกรรมสามารถเข้าสู่ภาวะของการไร้ของเสียและกากอันตรายต่างๆ ในทุกรูปแบบ ซึ่งเป็นที่ทราบกันดีว่าปัญหาหลักในอุตสาหกรรมผลิตปูนซีเมนต์และคอนกรีต ที่ก่อให้เกิดผลเสียต่อสิ่งแวดล้อมคือ การใช้พลังงานในการผลิตสูงมากเนื่องจากใช้อุณหภูมิสูงถึง 1,450-1,500 องศาเซลเซียส และมีการปลดปล่อยแก๊สคาร์บอนไดออกไซด์ออกสู่บรรยากาศเนื่องจากการใช้สารตั้งต้นชนิด แคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ที่สามารถแตกตัวเนื่องด้วยความร้อนที่อุณหภูมิประมาณ 800 องศาเซลเซียส ดังสมการ $\text{CaCO}_3 \leftrightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ ซึ่งถือว่าเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อนที่ต้องใช้พลังงานเป็นอย่างมาก ถึงประมาณ 1,800 เมกะจูลต่อการเผา CaCO_3 1 ตัน หรือ 3,160 เมกะจูล ต่อการผลิต CaO 1 ตัน [1] ดังนั้นในอุตสาหกรรมซีเมนต์และคอนกรีต จึงได้มีความพยายามวิจัยเพื่อหาแนวทางที่จะช่วยลดปัญหาการปล่อยก๊าซเรือนกระจกและลดการใช้

พลังงานอย่างมหาศาลในการผลิต ไม่ว่าจะเป็นแนวทางของการเพิ่มประสิทธิภาพการผลิตปูนซีเมนต์ แนวทางการปรับเปลี่ยนวัตถุดิบตั้งต้นให้มีคุณภาพ การใช้สารตัวเติมเพื่อเร่งปฏิกิริยา (Mineralizer) เพื่อลดอุณหภูมิ [2] การเติมสารเคมีที่ก่อให้เกิดการสันดาบของสารเคมีผสมร่วมกับวัตถุดิบปูน เพื่อลดอุณหภูมิการเผา [3] วิธีนี้ถึงแม้ว่าไม่ได้ลดพลังงานที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาเคมี แต่การช่วยลดอุณหภูมิการสุกตัวในการเผาปูนจะทำให้สามารถลดการสูญเสียความร้อนออกสู่บรรยากาศได้ และบดวัตถุดิบให้มีขนาดเหมาะสมที่ง่ายต่อการเกิดเป็นปูนซีเมนต์ หรือการเพิ่มประสิทธิภาพของเตาเผาที่ช่วยเพิ่มความสามารถในการถ่ายโอนความร้อนไปสู่วัตถุดิบตั้งต้นได้เร็วขึ้น และการลดการสูญเสียการถ่ายโอนความร้อนออกสู่บรรยากาศ รวมถึงการปรับปรุงประสิทธิภาพการทำงานของอุปกรณ์ต่างๆ นอกจากการปรับปรุงประสิทธิภาพการผลิตปูนซีเมนต์และการเพิ่มประสิทธิภาพเตาเผาและอุปกรณ์ต่างๆ แล้ว ในอุตสาหกรรมคอนกรีตยังได้มีการใช้สารปอซโซลานทดแทนการใช้ปูนซีเมนต์บางส่วน รวมถึงการออกแบบสิ่งปลูกสร้างให้เหมาะสมและการเลือกใช้วัสดุในการก่อสร้างที่เหมาะสม ทำให้มีความทนทานต่อการใช้งานมากขึ้นเพื่อช่วยลดการบริโภคปูนซีเมนต์ในทางอ้อม อีกทั้งยังหาทางเลือกใหม่ที่จะผลิตปูนซีเมนต์ทางเลือก เช่น จีโอพอลิเมอร์ซีเมนต์ และจีโอพอลิเมอร์คอมพอสิตซีเมนต์ เป็นต้น [4] ที่จะป็นอนาคตของอุตสาหกรรมซีเมนต์และคอนกรีตที่นับวันจะมีข้อจำกัดในด้านสิ่งแวดล้อมและพลังงานทวีความรุนแรงมากขึ้น เนื่องจากการผลิตปูนซีเมนต์และคอนกรีตเป็นเรื่องของการเกิดปฏิกิริยาเคมีของสารตั้งต้นเพื่อเกิดเป็นสารประกอบใหม่ตามที่เราต้องการ กล่าวคือ เมื่อเราต้องการเปลี่ยนแคลเซียมคาร์บอเนตและดินไปเป็นปูนซีเมนต์ ปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นคือ $6\text{CaCO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2 \leftrightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{CO}_2$ ซึ่งเป็นปฏิกิริยาคูดความร้อน เนื่องจากสสารสะสมพลังงานไว้ในรูปแรงยึดเหนี่ยวระหว่างอะตอมและโมเลกุล ดังนั้นในการทำให้เกิดเป็นปูนซีเมนต์จึงต้องการพลังงานมหาศาลเพื่อเอาชนะพลังงานที่จะทำให้สารตั้งต้นสองชนิดแตกตัวและมารวมกันใหม่ พบว่าโดยรวมต่อการผลิตปูนเม็ด 1 ตัน ใช้พลังงานถึง 4,000 เมกะจูล ซึ่งค่านี้ยังไม่นับรวมพลังงานความร้อนที่สูญเสียไปจากการเผา โดยพลังงานที่ใช้กึ่งหนึ่งใช้เพื่อแตกตัวแคลเซียมคาร์บอเนต โดยการลดพลังงานส่วนนี้ทำได้จากการใช้สารตั้งต้นที่ให้

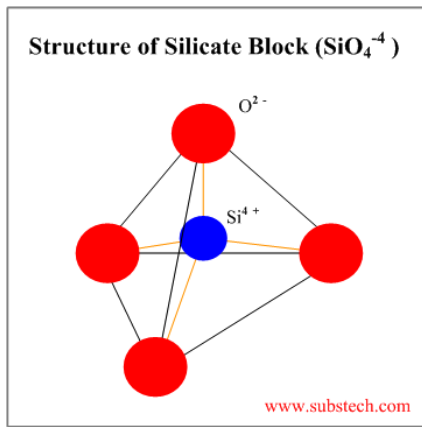
แคลเซียมออกไซด์ (CaO) ตั้งแต่ต้น และเมื่อเราต้องการเปลี่ยนปูนซีเมนต์ ไปเป็นสารประกอบ แคลเซียมซิลิเกตไฮเดรต ซึ่งทำหน้าที่เชื่อมประสานในการผลิตคอนกรีต ยกตัวอย่างปฏิกิริยาเคมีที่เกิดขึ้นคือ $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{Ca}(\text{OH})_2$ ซึ่งเป็นปฏิกิริยาคายความร้อน โดยประมาณ 0.5 เมกะจูลต่อตันของปูนเอไลต์ จะเห็นว่าการผลิตแผ่นคอนกรีต สักแผ่นหนึ่ง จึงต้องอาศัยปฏิกิริยาเคมีทั้งสองอย่างร่วมกัน และยังพบว่าพลังงานที่ใช้ในการผลิตปูนซีเมนต์นั้นมีค่ามากมายมหาศาล มากกว่าพลังงานที่ตัวปูนซีเมนต์คายออกมาเมื่อผสมกับน้ำ พลังงานที่สูญหายไปนั้น ไปอยู่ในรูปอื่นๆ ได้แก่ พลังงานยึดเหนี่ยวระหว่างอนุภาคทำให้ได้คอนกรีตที่แข็งแรง เป็นต้น ซึ่งพลังงานเหล่านั้นไม่สามารถถูกเปลี่ยนมาอยู่ในรูปความร้อนที่จะก่อให้เกิดประโยชน์ได้ ดังนั้นแนวทางนี้จึงยังไม่สามารถกล่าวได้ว่าเป็นการผลิตสีเขียว (Green production) หรือเคมีสีเขียว (Green chemistry) ได้ เนื่องจากมีความไม่สมดุลของการใช้พลังงานค่อนข้างมากและยังปลดปล่อยก๊าซเรือนกระจกในปริมาณมากอีกด้วยถึงแม้ว่าจะได้วัสดุที่แข็งแรงก็ตาม เนื่องจาก Green chemistry คือการคำนึงถึงการใช้ทรัพยากรอย่างมีประสิทธิภาพ มององค์รวมทั้งในระดับอะตอม โมเลกุล และอนุภาค เพื่อก่อให้เกิดปฏิกิริยาเคมีที่เกิดประโยชน์สูงสุด รวมไปถึงจนถึงการผลิตที่ไม่ปล่อยของเสียออกสู่สิ่งแวดล้อมเลย (Zero emission) [5] ถึงแม้ว่า Green chemistry ดูเหมือนจะเป็นแนวคิดในอุดมคติ แต่อนาคตของอุตสาหกรรมซีเมนต์และคอนกรีตอยู่ที่การได้เริ่มต้นที่จะศึกษาการมีอยู่จริงของมัน

2. จุดเริ่มต้นของ Green chemistry

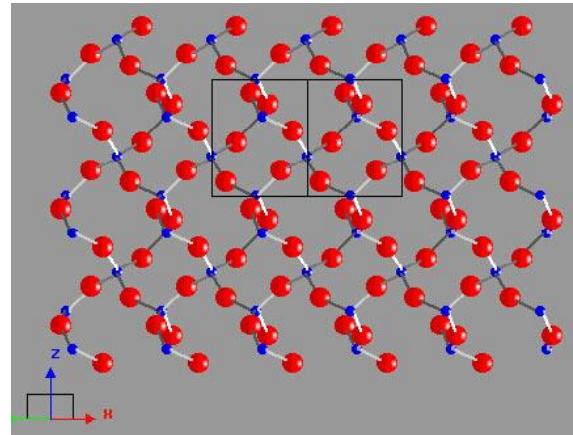
ในโลกของเรามีแร่อยู่มากมายหลายหมื่นชนิด ทั้งเกิดตามธรรมชาติและถูกสังเคราะห์ขึ้นมา แร่ที่พบอยู่มากมายในธรรมชาติคือ ควอตซ์ (Quartz) ซึ่งพบมากในทรายแม่น้ำและทรายทะเล ประกอบด้วยธาตุ Silicon จับกับออกซิเจนสี่ตัวแบบ Tetrahedral ดังภาพที่ 1 (ก) เมื่อหลายๆ โมเลกุลมารวมกันเป็นโครงสร้างแบบโครงข่ายสามมิติ (Framework) ถูกเรียกว่าซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) หรือควอตซ์ ดังภาพที่ 1 (ข) เป็นแร่ที่มีความแข็งแรงสูงและเฉื่อยต่อปฏิกิริยาเคมี โมเลกุลแต่ละโมเลกุลเชื่อมต่อกันด้วยพันธะที่แข็งแรง และมีจุดสิ้นสุดของการ

เชื่อมต่อกันที่ขนาดอนุภาคของมันเอง พบว่าในธรรมชาติคอรัวซ์มีขนาดประมาณ 10-200 ไมโครเมตร คอรัวซ์เกิดขึ้นจากการตกผลึกของสารประกอบกลุ่ม SiO_2 ทั้งที่อยู่ในรูปของหลอมเหลวหรือแก้วหลอม (Molten silica) และที่อยู่ในรูปของสารละลายเป็นไอออนซิลิเกต นอกจากแร่คอรัวซ์ ยังมีแร่อีกกลุ่มหนึ่งที่มีโครงสร้างคล้ายกับคอรัวซ์มาก คือแร่หินฟันม้า หรือแร่เฟลสปาร์ (Feldspar) มีจุดเริ่มต้นของโครงสร้างที่เหมือนกับคอรัวซ์ คือโครงข่าย Tetrahedral (Tetrahedral framework) แต่ต่างกันตรงที่ในโครงสร้าง Tetrahedral นั้นพบอะลูมิเนียมด้วย ดังภาพที่ 2 โดยการกำเนิดหินฟันม้าเกิดจากการหลอมรวมของแร่หลายชนิดที่มีกลุ่มอัลคาไลต์ (เช่น Na และ K เป็นต้น) อัลคาไลต์เอิร์ท (Ca, Mg และ Ba เป็นต้น) เข้ากับคอรัวซ์ และหินกรานิต แล้วเกิดการเย็นตัวอย่างช้าๆ ตกผลึกเป็นแร่ โซเดียมเฟลสปาร์ ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) และโปแตสเซียมเฟลสปาร์ ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) เป็นต้น บนพื้นโลกของเรานับว่ามีแร่คอรัวซ์และหินฟันม้าอยู่มากที่สุดในโลก

ดังนั้นจึงไม่น่าแปลกใจที่มันจะเป็นจุดเริ่มต้นของสรรพสิ่งต่างๆ นอกจากจะพบธาตุซิลิกอนและอะลูมิเนียมใน โครงสร้างของหินฟันม้าแล้ว ยังพบธาตุหมู่อัลคาไลต์และอัลคาไลต์เอิร์ทอีกด้วย เนื่องจากการเกิดเป็นโครงข่าย Tetrahedral ของอะลูมิเนียมมีความไม่สมดุลของประจุในโครงสร้าง อันเนื่องมาจากเดิมซิลิกอนเป็นไอออนที่มีเวเลนซ์เป็นสี่บวก คือ Si^{4+} แต่อะลูมิเนียมเป็นไอออนที่มีเวเลนซ์สามบวก คือ Al^{3+} การพบ Al^{3+} ในตำแหน่งของ Si^{4+} จึงขาดสมดุลของประจุ ดังนั้นอัลคาไลต์ (Na^+ และ K^+) ที่พบอยู่ในโครงสร้างจึงทำหน้าที่ในการสมดุลประจุนั้น (Charge balancing) พบว่าโครงสร้างของแร่เฟลสปาร์ก็มีความแข็งแรงเช่นเดียวกับคอรัวซ์ หากจะทำลายโครงสร้างจะต้องทำโดยการให้ความร้อนไปจนถึงจุดหลอมตัวของมัน ซึ่งอยู่ที่ประมาณ 1,200-1,300 องศาเซลเซียส สำหรับโปแตสเซียมเฟลสปาร์ และ 1,700 องศาเซลเซียสสำหรับคอรัวซ์



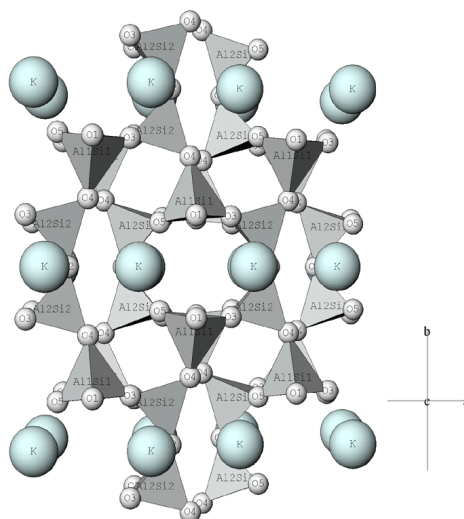
(ก)



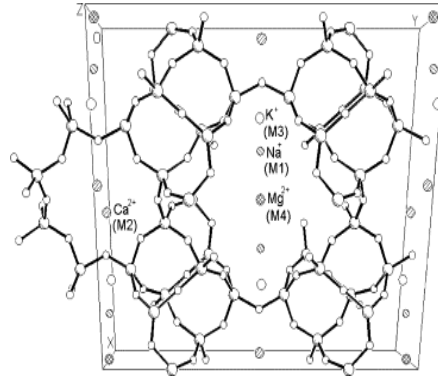
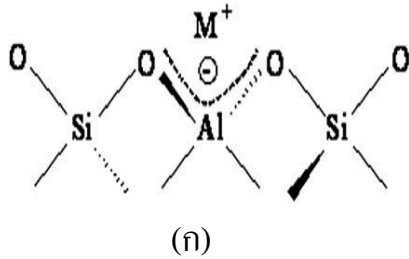
(ข)

ภาพที่ 1 (ก) โครงสร้างแบบ Tetrahedral ของซิลิเกต (SiO_4^{4-}) โดยทั่วไป
(ข) โครงสร้างโมเลกุลของควอตซ์(SiO_2)

<http://nature.berkeley.edu/classes/eps2//wisc/Lect13.html>



ภาพที่ 2 โครงสร้างโมเลกุลหินฟีนิกส์ชนิดโปแตสเซียม (KAlSi_3O_8) <http://staff.aist.go.jp>



(ข)

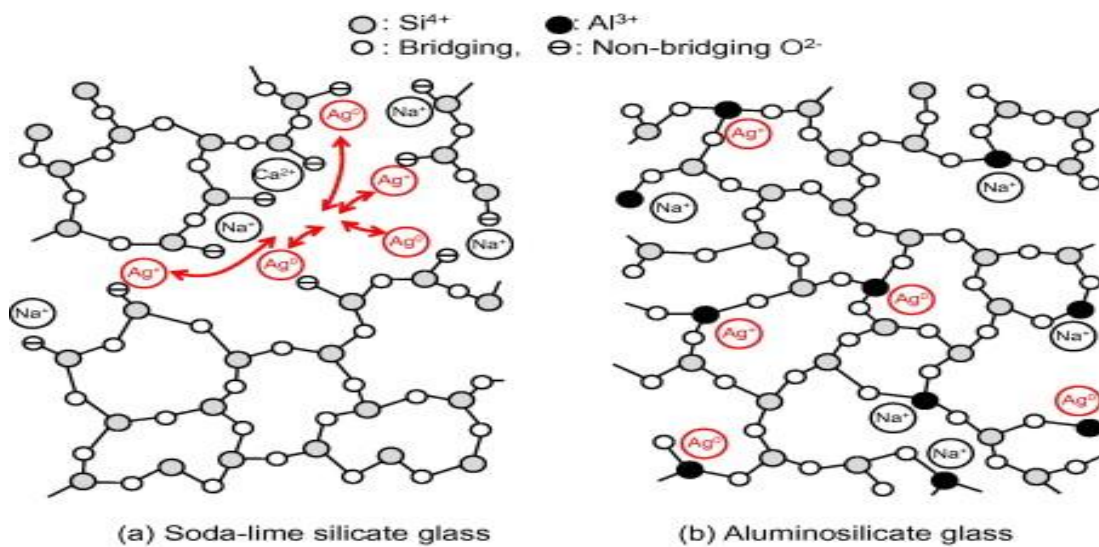
ภาพที่ 3 (ก) โครงสร้างพื้นฐาน โดยทั่วไปของซีโอไลต์ [6]

(ข) โครงสร้างโมเลกุลของซีโอไลต์ชนิด Clinoptilolite [7]

แร่อีกประเภทหนึ่งที่มีโครงสร้างคล้ายกับคอร์วซ์และเฟลสปาร์ คือแร่ซีโอไลต์ (Zeolite) ซึ่งถูกเรียกว่า “Framework structure” แต่การก่อกำเนิดของแร่ซีโอไลต์มีความแตกต่างจากคอร์วซ์กับหินพื้นมันเป็นอย่างมาก เนื่องจากไม่ได้เกิดจากการตกผลึกเมื่อมีการเย็นตัวของของหลอมเหลว หากแต่เกิดจากรุ่นในธรรมชาติที่ประกอบด้วยซิลิกอนและอะลูมิเนียมที่สามารถถูกชะละลายได้ง่ายไปอยู่ในรูปไอออน ทำปฏิกิริยาเคมีกับไอออนของอัลคาไลด์จำพวกโซเดียม โปแตสเซียม และแคลเซียม จนเกิดการตกตะกอนภายใต้สภาวะอุณหภูมิและความดันสูงมากกว่า 100 องศาเซลเซียสบริเวณใต้พื้นโลก (Hydrothermal zone) เกิดเป็นโครงสร้างที่มีรูพรุนสูง โดยมีซิลิกอนต่อกับออกซิเจนเป็น Tetrahedral เป็นโครงสร้างหลัก และพบอะลูมิเนียมอยู่ในโครงสร้าง Tetrahedral ด้วย ดังนั้นอัลคาไลด์ (M = ธาตุในหมู่ 1 เช่น Na^+ และ K^+) ที่อยู่ในระบบจึงทำหน้าที่สมดุลประจุคล้ายกับกรณีของเฟลสปาร์ ดังแสดงในภาพที่ 3 (ก) และ (ข) ซีโอไลต์มีความเสถียรน้อยกว่าคอร์วซ์และเฟลสปาร์ เนื่องจากมีโครงสร้างที่มีรูพรุนและพร้อมจะแลกเปลี่ยนไอออนบวกของธาตุกลุ่มอัลคาไลด์กับไอออนอื่นๆที่มีความแรงมากกว่า สามารถละลายได้จากการถูกระดมด้วยด่าง ซีโอไลต์จึงมักถูก

เรียกว่า “Metastable material” กล่าวคือเป็นวัสดุที่อยู่ในสภาพกึ่งเสถียร จึงมักพบว่ามีการใช้งานของซีโอไลต์ทำหน้าที่เป็นวัสดุพอลิโซลันผสมร่วมกับปูนซีเมนต์ด้วย ชนิดของซีโอไลต์ที่พบในธรรมชาติบ่อยๆคือ Clinoptilolite

แร่ทั้งสามชนิดที่ได้กล่าวมาอยู่ในรูปอนุภาคผง (Particulate) ที่ไม่สามารถเชื่อมประสานตัวมันเองได้ ณ อุณหภูมิห้อง เนื่องจากโครงสร้างโมเลกุลของแร่ทั้งสามชนิดมีจุดสิ้นสุดของการเชื่อมต่อ แต่แร่ทั้งสามชนิดจะเชื่อมประสานตัวมันเองได้ เมื่อนำแร่ชนิดใดชนิดหนึ่งในสามชนิดนี้ไปผ่านการหลอมที่อุณหภูมิสูงจนโครงสร้างถูกทำลายกลายเป็นเนื้อแก้ว (Glass structure) ซึ่งมีโครงสร้างหลักเป็นซิลิเกตที่เชื่อมต่อกันเป็นสายโซ่ยาวที่ไม่สิ้นสุด เกิดเป็นโครงสร้างของ Tetrahedral ที่เชื่อมต่อกันของกลุ่มซิลิเกต ดังภาพที่ 4 และอาจพบอะลูมิเนียมในโครงสร้าง Tetrahedral ด้วยหากเป็นเนื้อแก้วที่มาจากการหลอมตัวของหินฟินม้าและซีโอไลต์ โดยธาตุอัลคาไลต์และอัลคาไลต์เอิร์ทที่มีอยู่ในหินฟินม้าและซีโอไลต์จะอยู่ในโพรงของการเชื่อมต่อของโครงสร้าง Tetrahedral นั้น

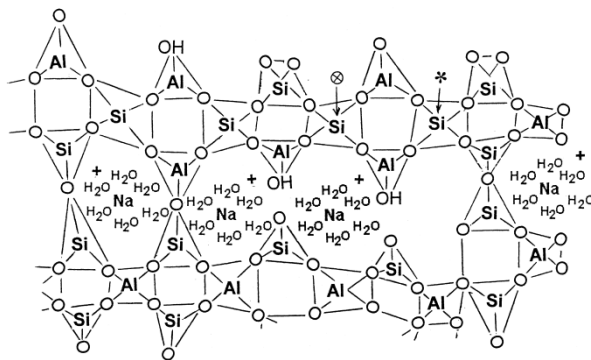


ภาพที่ 4 โครงสร้างโมเลกุลของแก้วชนิดโซดาไลม์ซิลิเกต และอะลูมิโนซิลิเกต [8]

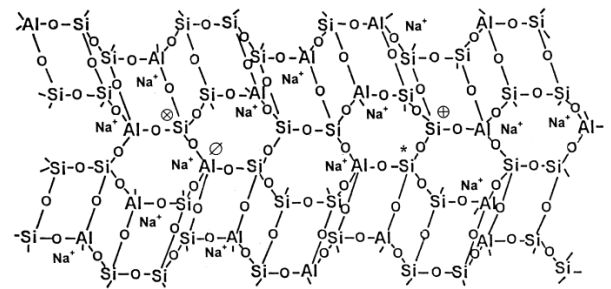
3. ปัจจุบันและอนาคตของ Green chemistry ในอุตสาหกรรมซีเมนต์และคอนกรีต

เมื่อไม่นานมานี้มีนักวิทยาศาสตร์ชาวฝรั่งเศส ชื่อ Joseph Davidovits ค้นพบว่าเราสามารถผลิตวัสดุซีเมนต์ที่สามารถเชื่อมประสานตัวมันเองได้ ณ อุณหภูมิต่ำกว่า 100 องศาเซลเซียส [9] และเป็นการผลิตที่มีการปลดปล่อยของเสียออกสู่สิ่งแวดล้อมน้อยมากหรืออาจไม่มีเลยขึ้นกับวัตถุดิบตั้งต้นที่ใช้ วัสดุซีเมนต์นี้ถูกเรียกว่า วัสดุซีโอโพลิเมอร์ (Geopolymer) จึงอาจกล่าวได้ว่าวัสดุซีโอโพลิเมอร์ เป็นวัสดุที่ผลิตขึ้น โดยใช้เคมีสีเขียวที่จะก่อให้เกิดความสมดุลทาง เศรษฐศาสตร์ สิ่งแวดล้อม และสังคม [10] โดยการผลิตวัสดุนี้อาจอาศัยหลักการคล้ายกับการเกิดซีโอไลต์ในธรรมชาติ กล่าวคือ สารตั้งต้นที่ประกอบด้วยธาตุซิลิกอนและอะลูมิเนียมในโครงสร้างถูกชะละลายด้วยสารละลายต่างให้อยู่ในรูปไอออน ยกตัวอย่างสารตั้งต้นเหล่านี้ คือสารปอซโซลานที่ประกอบด้วยซิลิกาและอะลูมิเนียมอยู่ในรูปอสัณฐาน เช่น เถ้าถ่านหิน เถ้าภูเขาไฟ แร่พูนมิส เมตาเกาลิน ตะกรันเหล็ก และเมื่อระบบมีไอออนของซิลิกาและอะลูมิเนียมเกิดขึ้นในปริมาณมากพอ ไอออนของอะลูมิเนียมจะเหนี่ยวนำให้เกิดการเชื่อมต่อของโครงสร้างซิลิกาเชื่อมต่อกันเป็นสายโซ่ยาวอย่างต่อเนื่องที่ไร้ระเบียบเหมือนกับ โครงสร้างของแก้ว (Glass structure) ดังภาพที่ 5 ซึ่งมีลักษณะเป็น โครงข่าย (Framework structure) เหมือนกับคอร์วช เฟลสปาร์และซีโอไลต์ หากแต่การผลิตวัสดุซีโอโพลิเมอร์นั้นจะเกิดภายใต้สภาวะที่มีความรุนแรงของด่างที่เข้มข้นกว่า และมีปริมาณน้ำในระบบน้อยกว่าซีโอไลต์มาก อาจกล่าวได้ว่าจุดกำเนิดของการเชื่อมต่อของโครงสร้างวัสดุซีโอโพลิเมอร์เลียนแบบการเชื่อมต่อของสารซีโอไลต์ แต่ซีโอโพลิเมอร์จะมีการเชื่อมต่อเป็นสายโซ่ยาวมากกว่าซีโอไลต์มาก และมีโครงสร้างที่แน่นตัวมากกว่าซีโอไลต์มาก หากพิจารณาถึงความแน่นของโครงสร้างโมเลกุลของมัน วัสดุซีโอโพลิเมอร์มีโครงสร้างเลียนแบบหินปูนและคอร์วชมากกว่าที่จะคล้ายกับซีโอไลต์ ทำให้วัสดุซีโอโพลิเมอร์มีความหนาแน่นมากกว่าซีโอไลต์ และการที่วัสดุซีโอโพลิเมอร์เกิดขึ้นภายใต้ระบบที่มีน้ำจำกัดนี้เอง จึงเป็นไปได้เลยที่จะทำให้การจัดเรียงโครงสร้างของมันเป็นระเบียบ โครงสร้างของวัสดุซีโอโพลิเมอร์จึงไร้ระเบียบเหมือนกับ โครงสร้างของแก้วและสามารถเชื่อมประสานและพัฒนาความแข็งแรงได้ ซึ่งเหมือนกับตอนที่นำเอาคอร์วชหรือหินปูนหรือซีโอไลต์ไปหลอมที่อุณหภูมิสูงเพื่อก่อให้เกิดความสามารถใน

การเชื่อมประสาน ดังนั้นจึงมีนักวิทยาศาสตร์บางคนเรียกวาสคูลิโอโพลิเมอร์ว่า “Glass without firing” หรือ “Ceramic without firing”



(ก)



(ข)

ภาพที่ 5 โครงสร้างโมเลกุลของวาสคูลิโอโพลิเมอร์ชนิด โซเดียมโพลีไซอะเลตที่เสนอโดย J. Davidovits (ก) แสดงพันธะไดโพล-ไอออน (Dipole ion) ของไอออนโซเดียมกับโมเลกุลของน้ำ (ข) โครงข่ายโซเดียมโพลีไซอะเลตที่แสดงการเชื่อมต่อระหว่างซิลิเกตและอะลูมิเนต [11]

หากพิจารณาโครงสร้างทางเคมีของวาสคูลิโอโพลิเมอร์ หรือเป็นวัสดุที่ถูกเรียกว่า อัลคาไลต์โพลีไซอะเลต (Alkali polysialate) พบว่ามีการเขียนสูตรทางเคมีคล้ายกับวาสคูลิโอไลต์ คือมีน้ำอยู่ในโครงสร้างของวาสคูลิโอโพลิเมอร์คล้ายกับซีโอไลต์ด้วย ดังนี้คือ $M_n [-(SiO_2)_z - AlO_2]_n \cdot wH_2O$ [12] โดย M คือไอออนที่มีประจุ +1 หรือ +2 เช่น Na^+ , K^+ และ Ca^{2+} เป็นต้น n คือระดับของการเชื่อมต่อของสายโซ่ซิลิเกตและอะลูมิเนต ทั้งที่เป็นลักษณะเชื่อมต่อแบบสายโซ่ยาว (Chain) และแบบเชื่อมต่อระหว่างสายโซ่ (Cross-linked) z คือ 1, 2 หรือ มีค่ามากกว่า 3 มากๆ ค่าน้อยแสดงถึงการมีอะลูมินัมในระบบน้อย w คือปริมาณน้ำในโครงสร้างของวาสคูลิโอโพลิเมอร์ หากมีอัตราส่วนของน้ำต่อค่า (H₂O/Na₂O) มากกว่า 20-25 พบว่าจะไม่เกิดการเชื่อมต่อของสายโซ่ และพบว่าหากเตรียมวาสคูลิโอโพลิเมอร์โดยใช้อัตราส่วนของ SiO₂/Al₂O₃ เข้าใกล้ 1 ถึงแม้ว่าจะใช้น้ำเพียงเล็กน้อย จะมีโอกาสพบสารซีโอไลต์ด้วย [13] และ

ภาพที่ 6 (ก) ขั้นตอนของการเกิดวัสดุจีโอโพลิเมอร์ [10] (ข) ปฏิกริยาเคมีของการเกิดวัสดุจีโอโพลิเมอร์ [15]

ปัจจัยที่สำคัญต่อการสังเคราะห์วัสดุจีโอโพลิเมอร์ คือ 1) **อัตราส่วนระหว่าง SiO_2/Al_2O_3** ถ้าค่ามากจนเกินไป จะทำให้มีไอออนอะลูมิเนียมเล็กน้อย เกิดการควบแน่นไปเป็นสายโซ่ได้ยาก และยังทำให้มีการจำกัดปริมาณการควบประจุด้วย Na^+ และ K^+ ด้วย ทำให้ระบบไม่สามารถใช้ความเข้มข้นของด่างได้มาก ซึ่งจะปลดประสิทธิภาพของขั้นตอนการชะละลาย 2) **อัตราส่วนระหว่าง Na_2O/Al_2O_3 หรือ K_2O/Al_2O_3** อัตราส่วนนี้เป็นสัดส่วนที่เกี่ยวข้องกันโดยตรง เนื่องจากการเชื่อมต่อระหว่างสายโซ่ของอะลูมิเนียมกับซิลิเกตนั้นต้องการประจุบวกของ Na^+ หรือ K^+ มาควบประจุ ณ ตำแหน่งที่เป็นอะลูมิเนียม แบบหนึ่งต่อหนึ่ง แต่หากมีด่างเกินอะลูมิเนียมมากๆ จะมีผลดีต่อประสิทธิภาพการชะละลาย ดังนั้นหากต้องการด่างที่จำกัดเพื่อให้มีสมดุลของด่างกับอะลูมิเนียม วัสดุดิบตั้งต้นต้องเอื้อต่อการถูกชะละลายได้ง่าย 3) **อัตราส่วนระหว่าง H_2O/Na_2O หรือ H_2O/K_2O** เนื่องจากน้ำทำหน้าที่เป็นตัวกลางที่สำคัญต่อการชะละลาย และนอกจากนี้ปริมาณน้ำยังสัมพันธ์โดยตรงกับ Na_2O โดยน้ำจะอยู่ห้อมล้อมไอออนชนิด Na^+ หรือ K^+ สร้างพันธะแบบไดโพลของน้ำกับไอออนอัลคาไลต์ (Dipole-Ion) อยู่ร่วมกับโครงสร้างสายโซ่ของอะลูมิเนียมและซิลิเกต ดังภาพที่ 5 (ก) 4) **อุณหภูมิในการบ่มเพื่อให้เกิดการควบแน่น** โดยการควบแน่นจะเกิดขึ้นได้ที่อุณหภูมิในช่วง 20-200 องศาเซลเซียส แต่การควบแน่นจะเกิดได้เร็วในช่วงอุณหภูมิสูงๆ เนื่องจากมีพลังงานจลน์เพียงพอที่จะเอาชนะพลังงานก่อกัมมันต์ ทำให้เกิดการควบแน่นเป็นการเชื่อมต่อแบบสายโซ่ในที่สุด หากทำให้เกิดการควบแน่นที่อุณหภูมิต่ำไม่เกิน 90 องศาเซลเซียส โครงสร้างของวัสดุจีโอโพลิเมอร์จะเป็นอสัณฐาน หากทำที่อุณหภูมิมากกว่า 90 องศาเซลเซียส โครงสร้างของวัสดุจีโอโพลิเมอร์จะเป็นส่วนของฟลิกซีโอไลต์รวมอยู่กับโครงสร้างอสัณฐาน [16] ซึ่งเป็นลักษณะของจีโอโพลิเมอร์คอมพอสิต

การศึกษาโครงสร้างของวัสดุอิโพลิเมอร์ทำได้ยากเนื่องจากมีโครงสร้างที่ไร้ระเบียบ (Amorphous structure) จึงยากต่อการตรวจวัดด้วยเครื่อง X-ray diffraction (XRD) ซึ่งมักใช้วิเคราะห์หาค่าประกอบทางแร่ของแร่ชนิดต่างๆ หากแต่สามารถบอกระดับของความปั่นป่วนได้จากรูปที่ได้จากการวัดด้วย XRD นี้มีนักวิทยาศาสตร์พยายามอธิบายความสัมพันธ์ของโครงสร้างโมเลกุลกับการพัฒนาความแข็งแรงและความทนทานต่อการใช้งานของวัสดุอิโพลิเมอร์ โดยใช้เทคนิคทาง FTIR (Fourier Transform Infrared Spectroscopy) ซึ่งสามารถวิเคราะห์ชนิดของหมู่ฟังก์ชันของการเชื่อมต่อของวัสดุต่างๆ ได้ และ NMR (Nuclear Magnetic Resonance) ซึ่งสามารถวิเคราะห์ชนิดของการเชื่อมต่อของกลุ่มซิลิเกตหรืออะลูมิเนตได้ โดยจากการศึกษาโดยใช้ ^{29}Si NMR วิเคราะห์สารผสมของเมตาเกอลินโซเดียมไฮดรอกไซด์และโซเดียมซิลิเกต ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3=3.3$, $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2=0.25$ และ $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}=10$) ที่ยังอยู่ในสถานะของเหลวเมื่อเริ่มต้นผสม พบว่าลักษณะของเส้นกราฟที่ได้มีการเปลี่ยนแปลงไปจากเส้นกราฟของสารตั้งต้นที่ใช้ ในเวลาเพียง 40 นาทีเท่านั้นและเพียงในเวลา 6 ชั่วโมง เส้นกราฟจะมีการเปลี่ยนแปลงให้เห็นถึงการเกิดการเชื่อมต่อของสายโซ่เกิดเป็นวัสดุอิโพลิเมอร์ได้ [11] ในงานวิจัยนี้ได้อธิบายถึงความพยายามใช้ ^{27}Al NMR ร่วมด้วยเพื่อหาการเปลี่ยนแปลงของไอออนชนิดอะลูมิเนียมแต่ไม่ประสบความสำเร็จ ผู้วิจัยกล่าวว่าเนื่องจากมีไอออนของอะลูมิเนียมละลายออกมาน้อย ซึ่งไม่สอดคล้องกับผลของความแข็งแรงที่ได้รายงานไว้ว่าวัสดุอิโพลิเมอร์ที่ผลิตได้มีความแข็งแรงทนต่อการกดอัดถึง 48 เมกะปาสกาล ภายในเวลา 1 ชั่วโมงเท่านั้น มีงานวิจัยที่ยังแสดงให้เห็นถึงองค์ประกอบของวัสดุอิโพลิเมอร์ที่วิเคราะห์ได้จาก XRD โดยวิเคราะห์ส่วนผสมที่ใช้สารตั้งต้นเหมือนกัน แต่บ่มที่อุณหภูมิต่างกัน โดยส่วนผสมที่ 1 บ่มที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส และส่วนผสมที่ 2 บ่มที่อุณหภูมิห้อง ทั้งสองส่วนผสมให้ความแข็งแรงทนต่อการกดอัดที่ไม่แตกต่างกัน และพบว่ากราฟ XRD ที่ได้จากทั้งสองส่วนผสมไม่มีความแตกต่างทั้งเชิงคุณภาพและปริมาณ และเมื่อวิเคราะห์ส่วนผสมที่เตรียมจากการใช้น้ำปริมาณมากขึ้น ($\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 25$) โดยมี $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ และ $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ เท่าเดิม และบ่มที่ 65 องศาเซลเซียส พบว่าส่วนผสมที่มีน้ำมากเกินไปนี้ ไม่มีการเซตตัวและไม่มีการพัฒนาความแข็งแรง (Poorly polymerized) ซึ่งก็ยังไม่ให้ผล XRD ที่เหมือนกับส่วนผสมที่มี

น้ำน้อยกว่าที่สามารถพัฒนาความแข็งแรงได้ดี ทำให้เราทราบว่าความเป็นออสซิลอนที่ได้จากเทคนิค XRD ไม่ได้มีความสัมพันธ์กับสมบัติเชิงกลของวัสดุอิโพลิเมอร์ หากแต่ทำให้เราทราบเพียงว่า วัสดุอิโพลิเมอร์ที่ผ่านการพัฒนาโครงสร้างโมเลกุลโดยมีการเชื่อมต่อทั้งที่ดี (Well polymerized) และที่ไม่ดี (Poorly polymerized) ต่างก็มีความเป็นออสซิลอน และเมื่อมีการใช้ NMR วิเคราะห์วัสดุอิโพลิเมอร์ในสภาพที่มีการพัฒนาโครงสร้างโมเลกุลจนสมบูรณ์แล้ว พบว่าทั้งซิลิเกตและอะลูมิเนตเชื่อมต่อกับออกซิเจนแบบ Tetrahedral ถึงแม้ว่าก่อนหน้านี้ อะลูมิเนียมจะต่อกับออกซิเจนแบบ Octahedral ตอนเป็นสารตั้งต้นมาก่อนก็ตาม แสดงให้เห็นถึงอะลูมิเนตถูกควบแน่นให้เกิดการเชื่อมต่อแบบสายโซ่ยาวร่วมกับซิลิเกต และยังพบว่าความเข้มของพีคอะลูมิเนตที่ได้จาก NMR นั้นจะมีค่ามาก สำหรับในตัวอย่างที่เป็น Well polymerized geopolymer และมีค่าลดลงสำหรับตัวอย่างที่เป็น Poorly polymerized geopolymer ทั้งๆที่เตรียมมาจากส่วนผสมตั้งต้นที่มีปริมาณ $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ เท่ากัน แต่มี $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$ ต่างกันมาก โดยส่วนผสมที่เป็น Poorly polymerized geopolymer มี $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O} = 25$ ความเข้มพีคที่ลดลงเนื่องมาจากข้อจำกัดของการวิเคราะห์ของเครื่องมือ NMR ที่ไม่สามารถนับรวมตำแหน่งของโครงสร้างของตัวอย่างที่เป็น Poorly polymerized ได้ และพบว่าหากเริ่มต้นจากส่วนผสมเหมือนกันแต่บ่มที่อุณหภูมิต่างกัน และเมื่อปล่อยให้มีการพัฒนาโครงสร้างเกิดขึ้นได้จนสมบูรณ์แล้ว ส่วนผสมที่ผ่านการบ่มที่อุณหภูมิต่ำจะมีความเข้มพีค NMR ของซิลิเกตสูงกว่าส่วนผสมที่ผ่านการบ่มที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส แสดงให้เห็นว่าส่วนผสมที่ผ่านการบ่มที่อุณหภูมิต่ำจะมีการพัฒนาโครงสร้างของการเชื่อมต่อสายโซ่ที่ดี (Well polymerized) ซึ่งถือว่าการบ่มที่อุณหภูมิต่ำเป็น Less-well polymerized แต่จะพบว่าปฏิกิริยาการควบแน่นจะดำเนินไปได้ช้ากว่าการบ่มที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส งานวิจัยยังพบอีกว่าความแข็งแรงทนต่อการกดอัดที่ได้จากวัสดุอิโพลิเมอร์ทั้งที่ผ่านการบ่มที่อุณหภูมิต่ำและที่ 65 องศาเซลเซียส มีค่าไม่แตกต่างกัน มีอีกงานวิจัยหนึ่งได้รายงานว่า การบ่มวัสดุอิโพลิเมอร์ที่อุณหภูมิต่ำมีความสามารถทนต่อแรงกดอัดได้มากกว่า มีความหนาแน่นมากกว่าวัสดุที่บ่มที่อุณหภูมิสูง แต่ใช้เวลาบ่มนานกว่ามาก [16] แต่ไม่ได้มีรายงานถึงความสัมพันธ์กับการพัฒนาการเชื่อมต่อของสายโซ่ซิลิเกตและอะลูมิเนต ดังนั้นความสัมพันธ์ของระดับของการ

เชื่อมต่อของสายโซ่อะลูมิเนียมกับซิลิเกต และสมบัติเชิงกลและความทนทานต่อการใช้งานจึงยังเป็นเรื่องที่ต้องศึกษาในเชิงลึกต่อไป เพื่อให้เราเข้าใจถึงความมีอยู่จริงของมันและสามารถใช้นำความทนทานต่อการใช้งานของวัสดุโพลิเมอร์ในอุตสาหกรรมซีเมนต์และคอนกรีตได้ในอนาคตอันใกล้

เอกสารอ้างอิง

- [1] W. Moffat, M.R.W Walmsley, Understanding lime calcinations kinetics for energy cost reduction, Proceeding of the 59th Appita Conference, New Zealand 2006.
- [2] X. W. Ma, H. X. Chen, R. M. Wang, Effect of CuO on the formation of clinker minerals and the hydration properties, Cement & Concrete Research 40 (2010) 1681-1687.
- [3] A. Zapata, P. Bosch, Low temperature of belitic cement clinker, Journal of European Ceramic Society 29 (2009) 1879-1885.
- [4] A. R. Sakulich, Reinforced geopolymer composites for enhanced material greenness and durability, Sustainable Cities & Societies 1 (2011) 195-210.
- [5] K. A. Komnitsas, Potential of geopolymer technology towards green buildings and sustainable cities, Procedia Engineering 21 (2011) 1023-1032.
- [6] L. Martins, R.T. Boldo, D. Cardoso, Ion exchange and catalytic properties of methylammonium FAU zeolite, Microporous & Mesoporous Materials 98 (2007) 166-173.
- [7] B. Concepción-Rosabal, G. Rodríguez-Fuentes, N. Bogdanchikova, P. Bosch, M. Avalos, V.H. Lara, Comparative study of natural and synthetic clinoptilolites containing silver in different states, Microporous & Mesoporous Materials 86 (2005) 249-255.

- [8] T. Isaji, T. Wakasugi, K. Fukumi, K. Kadono, Reversible redox and clusterization of silver in glasses by X-ray irradiation and heat treatment: Mechanism of photochromic behavior of halogen-free silver-doped glass, *Chemical Physics Letters* 522 (2012) 72-78.
- [9] J. Daviddovits, Geopolymer-inorganic polymeric new materials, *Journal of Thermal Analysis* 37 (1991) 1633-1656.
- [10] J.S.J. Van Deventer, J. L. Provis, P. Duxson, Technical and commercial progress in the adoption of geopolymer cement, *Minerals Engineering* 29 (2012) 89-104.
- [11] V.F.F. Barbosa, K.J.D. Mackenzie, C. Thaumaturgo, Synthesis and characterization of materials based on inorganic polymers of alumina and silica: sodium polysialate polymers, *International of Inorganic Materials* 2 (2000) 309-317.
- [12] K. Komnitsas, D. Zaharaki, Geopolymerization: A review and prospects for the minerals industry, *Minerals Engineering* 20 (2007) 1261-1277.
- [13] Z. Zhang, H. Wang, J. L. Provis, F. Bullen, A. Reid, Y. Zhu, Quantitative kinetic and structural analysis of geopolymers. Part 1. The activation of metakaolin with sodium hydroxide, *Thermochemica Acta* 539 (2012) 23-33.
- [14] P. Duxson, J.L. Provis, G.C. Lukey, S.W. Mallicoat, W.M. Kriven, J.S.J. Van Deventer, Understanding the relationship between geopolymer composition, microstructure and mechanical properties, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 269 (2005) 47-58.
- [15] Geopolymer'88, First European Conference on Soft Mineralogy, Compiègne, France, Vol. 1, page 2 (1988).
- [16] R. Cioffi, L. Maffucci, L. Santoro, Optimization of geopolymer synthesis by calcinations and polycondensation of a kaolinite residue, *Resources, Conservation and Recycling* 40 (2003) 27-38.