

ผลของสารผสมเพิ่มต่อสมบัติของจีโอพอลิเมอร์จากเถ้าลอย

กนกวรรณ บันเขตร ¹ และ อุบลลักษณ์ รัตนศักดิ์ ^{2*}

มหาวิทยาลัยบูรพา อ.เมือง จ.ชลบุรี 20131

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาอิทธิพลของสารผสมเพิ่มที่มีต่อสมบัติของวัสดุจีโอพอลิเมอร์จากเถ้าลอย โดยเตรียมจีโอพอลิเมอร์จากการทำปฏิกิริยาระหว่างเถ้าลอยกับสารละลายโซเดียมซิลิเกต (Na_2SiO_3) และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ (NaOH) 10 โมลาร์ และผสมสารผสมเพิ่มลงในจีโอพอลิเมอร์เพสต์ที่ปริมาณร้อยละ 1-2 โดยน้ำหนักของเถ้าลอย อัตราส่วนโดยมวลของ $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ ที่ใช้คือ 1.5 ทำการบ่มเพสต์ที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชม. สารผสมเพิ่มที่ศึกษาเลือกจากความรู้พื้นฐานของคอนกรีต ได้แก่ แคลเซียมคลอไรด์ แคลเซียมซัลเฟต โซเดียมซัลเฟต และน้ำตาลซูโครส โดยศึกษาผลของสารผสมเพิ่มที่มีต่อระยะเวลาการก่อตัว ดัชนีการเกิดปฏิกิริยา และกำลังอัด นอกจากนี้ ศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscopy (SEM) และโครงสร้างสัณฐานวิทยาของวัสดุจีโอพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค X-ray powder diffraction (XRD) ผลการศึกษาพบว่าสารผสมเพิ่มที่เร่งการก่อตัวระยะปลายแก่จีโอพอลิเมอร์ ได้แก่ แคลเซียมคลอไรด์และแคลเซียมซัลเฟต ในขณะที่ซูโครสให้การก่อตัวระยะปลายที่นานขึ้น สำหรับโซเดียมซัลเฟตพบว่ามีผลเล็กน้อยต่อการก่อตัวระยะปลาย นอกจากนี้ปริมาณสารผสมเพิ่มที่ร้อยละ 1 โดยน้ำหนักของเถ้าลอย ให้ค่ากำลังอัดสูงกว่าสารผสมเพิ่มที่ร้อยละ 2 นอกจากนี้จากการศึกษาจีโอพอลิเมอร์ที่ผลิตด้วยเทคนิค SEM และ XRD แสดงให้เห็นว่าจีโอพอลิเมอร์เกิดการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างจุลภาคและสัณฐานวิทยา ที่สอดคล้องกับค่าดัชนีการเกิดปฏิกิริยา

คำสำคัญ : จีโอพอลิเมอร์ / เถ้าลอย / สารผสมเพิ่ม / ระยะเวลาการก่อตัว / ดัชนีการเกิดปฏิกิริยา

* Corresponding author

¹ นักศึกษาปริญญาโท ศูนย์ความเป็นเลิศด้านนวัตกรรมทางเคมี ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

² ผู้ช่วยศาสตราจารย์ ศูนย์ความเป็นเลิศด้านนวัตกรรมทางเคมี ภาควิชาเคมี คณะวิทยาศาสตร์

Effect of Admixture on the Properties of Fly Ash Geopolymer

Kanokwan Pankhet¹ and Ubolluk Rattanasak^{2*}

Faculty of Science, Burapha University, Muang, Chonburi 20131

Abstract

The research studied the effect of admixtures on properties of fly ash geopolymer. The geopolymer was synthesized by a reaction among fly ash, sodium silicate (Na_2SiO_3) and 10 M sodium hydroxide (NaOH) solutions. Admixtures were mixed in geopolymer paste at dosage of 1-2% by weight of fly ash. The mass ratio of $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{NaOH}$ was 1.5 and geopolymer was cured at 65°C for 48 hr. Admixtures were selected based on concrete knowledge comprising of calcium chloride, calcium sulphate, sodium sulphate and sucrose. Their effects on setting time, degree of reaction and compressive strength were studied. In addition, microstructure examination was conducted by SEM while morphology was studied by XRD. Results showed that accelerating admixtures can be shortened the final setting time of geopolymer including to calcium chloride and calcium sulphate; while sucrose increased the final setting time. For sodium sulphate, it had little effect on final setting time. In addition, admixtures at dosages of 1% by weight of fly ash increased the compressive strength higher than 2% dosage. In addition, SEM and EDX techniques showed that the resulted geopolymer has reformed the microstructural and morphological structures relevant to the degree of reaction.

Keywords : Geopolymer / Fly Ash / Admixture / Setting Time / Degree of Reaction

* Corresponding author

¹ Graduate Student, Department of Chemistry and Center for Innovation in Chemistry, Faculty of Science.

² Assistant Professor, Department of Chemistry and Center for Innovation in Chemistry, Faculty of Science.

1. บทนำ

จากปัญหาสิ่งแวดล้อมที่มีผลมาจากการปลดปล่อยก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์สู่บรรยากาศในกระบวนการผลิตปูนซีเมนต์ และปัญหาการกำจัดของเสียจากกระบวนการอุตสาหกรรม ทำให้เกิดแรงกระตุ้นในการวิจัยและพัฒนาที่จะลดปัญหาดังกล่าวมากขึ้น ในปัจจุบันได้มีการวิจัยที่จะนำวัสดุเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมมาผลิตวัสดุใหม่ เพื่อลดการใช้ปริมาณปูนซีเมนต์ให้น้อยลง แต่ยังคงสมบัติการเป็นวัสดุประสานที่ดี [1-3] นอกจากนี้ยังมีความพยายามพัฒนาสารซีเมนต์ที่ไม่ใช้ปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ แต่ใช้สารประกอบที่ประกอบด้วยซิลิกาและอลูมินาเป็นองค์ประกอบในการทำวัสดุซีเมนต์ที่เรียกว่า “จีโอพอลิเมอร์” ซึ่งเป็นสารเชื่อมประสานที่สามารถใช้แทนปูนซีเมนต์ปอร์ตแลนด์ได้

วัสดุจีโอพอลิเมอร์มีสมบัติการยึดประสาน หรือสมบัติคล้ายสารซีเมนต์ สามารถผลิตจากวัสดุเหลือทิ้งที่มีซิลิกาและอลูมินาเป็นองค์ประกอบ เช่น ถ้ำถ่านหิน ดินเกาส์เป็นต้น วัสดุจีโอพอลิเมอร์สามารถผลิตขึ้นโดยการผสมถ้ำถ่านหินกับสารละลายอัลคาไลน์ เพื่อให้เกิดปฏิกิริยาพอลิคอนเดนเซนซ์ ได้สารเชื่อมประสานที่ดีหรือเรียกกันว่าสารประกอบอลูมิโนซิลิเกต ซึ่งมีสูตรทางเคมีคือ $M_n [-(SiO_2)_z - AlO_2]_n \cdot wH_2O$ เมื่อ M คือโลหะอัลคาไลน์, n คือจำนวนหน่วยโมเลกุลที่ต่อกันเป็นสายโซ่หรือ degree of polycondensation, z คือตัวเลข 1, 2 หรือ 3 และ w คือจำนวนโมเลกุลของน้ำ [1] งานวิจัยนี้คาดว่าจะเป็นการศึกษาแนวทางการพัฒนาวัสดุจีโอพอลิเมอร์จากถ้ำถ่านหินในประเทศ ทำให้สามารถได้วัสดุจีโอพอลิเมอร์ที่มีสมบัติที่ทัดเทียมกับคอนกรีต อีกทั้งเป็นการลดปริมาณถ้ำถ่านหินจากอุตสาหกรรม และเพิ่มศักยภาพการใช้ประโยชน์จากถ้ำถ่านหินในเชิงพาณิชย์

แม้ว่าวัสดุจีโอพอลิเมอร์มีสมบัติทางกายภาพที่ดี กล่าวคือให้ค่ากำลังอัดสูงในการบ่มระยะสั้น [2-3] แต่ปัญหาหนึ่งของวัสดุดังกล่าวที่พบคือ มีระยะเวลาการก่อตัวเร็ว จีโอพอลิเมอร์เพสต์มักเริ่มแข็งตัวก่อนที่จะเทลงในแบบเสร็จ ทำให้มีความสามารถในการทำงาน (Workability) ไม่ดีเท่าที่ควร [3] ซึ่งจำกัดการใช้งานวัสดุจีโอพอลิเมอร์ อย่างไรก็ตามระยะเวลาการก่อตัวเร็วอาจมีความจำเป็นขึ้นอยู่กับประเภทการใช้งาน เช่น บริเวณริมแม่น้ำหรือชายฝั่งทะเล

ที่ต้องการการก่อตัวที่เร็วของวัสดุ [4-5] ดังนั้นสารผสมเพิ่มจึงมีความสำคัญสำหรับงานคอนกรีต โดยสารผสมเพิ่มที่หน่วงการก่อตัวของคอนกรีตมีหลายชนิด เช่น กรดและเกลือของลิทอนโซลโฟนิคและไฮดรอกซีคาร์บอกซิลิก, น้ำตาลและวัตถุที่มาจากน้ำตาล สารเร่งการก่อตัวของคอนกรีต เช่น เกลือคาร์บอเนต (Carbonate) คลอไรด์ (Chloride) ซัลเฟต (Sulphate) แคลเซียมฟอร์มเมต (Calcium formate) และแคลเซียมอะซิเตต (Calcium acetate) เป็นต้น [4-5] แต่สำหรับวัสดุจีโอพอลิเมอร์ยังไม่มีความชัดเจนในเรื่องนี้ ดังนั้นงานวิจัยนี้จึงศึกษาผลของสารผสมเพิ่มต่อการก่อตัวและสมบัติต่างๆ ของจีโอพอลิเมอร์ซึ่งช่วยให้จีโอพอลิเมอร์มีความสามารถในงานทำงานได้ดีขึ้น

2. ความสำคัญของงานวิจัย

งานวิจัยนี้จึงศึกษาชนิดของสารผสมเพิ่มต่อการก่อตัวของจีโอพอลิเมอร์เพสต์ เพื่อช่วยให้ความสามารถในการทำงานของเพสต์ดีขึ้น และศึกษาผลของสารผสมเพิ่มดังกล่าวต่อสมบัติทางกายภาพของวัสดุจีโอพอลิเมอร์ เพื่อเป็นข้อมูลในการตัดสินใจเลือกสารผสมเพิ่มให้เหมาะสมกับการใช้งาน

3. การทดลอง

3.1 วัสดุ

วัสดุที่ใช้ในการศึกษาประกอบด้วยถ้ำถ่านหินจากโรงผลิตไฟฟ้าแม่เมาะ จ.ลำปาง ขนาดอนุภาค 19 ไมโครเมตร องค์ประกอบทางเคมีของถ้ำถ่านหินแสดงดังตารางที่ 1 สารละลายที่ใช้ในการเตรียมตัวอย่างจีโอพอลิเมอร์ประกอบด้วยสารละลายโซเดียมซิลิเกต (30% SiO_2 และ 10% Na_2O โดยน้ำหนัก) และสารละลายโซเดียมไฮดรอกไซด์ 10 โมลาร์ (10 M NaOH) ในการศึกษาขั้นตอนการเกิดปฏิกิริยาใช้สารละลายโซเดียมคาร์บอเนตร้อยละ 5 โดยน้ำหนักต่อปริมาตร (5% Na_2CO_3) และกรดไฮโดรคลอริกความเข้มข้น 2 โมลาร์ (2 M HCl) สารผสมเพิ่มที่ใช้ได้แก่ แคลเซียมคลอไรด์ ($CaCl_2$) แคลเซียมซัลเฟต ($CaSO_4$) โซเดียมซัลเฟต (Na_2SO_4) และน้ำตาลซูโครส ($C_{12}H_{22}O_{11}$) ใช้ทรายแม่น้ำที่ร่อนผ่านตะแกรงเบอร์ 6 (ขนาดช่องเปิด 3.36 มม.) ค้างตะแกรงเบอร์ 100 (ขนาดช่องเปิด 150 ไมโครเมตร) สำหรับเตรียมจีโอพอลิเมอร์มอร์ตาร์

ตารางที่ 1 องค์ประกอบหลักทางเคมีของแก้วลอย

องค์ประกอบทางเคมี (ร้อยละ)	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	Na ₂ O	MgO	K ₂ O	SO ₃	LOI*
	39.7	20.0	17.3	14.1	1.4	1.4	2.7	2.6	0.8

*LOI = Loss on ignition หรือค่าการสูญเสียน้ำหนักเนื่องจากการเผา

3.2 การเตรียมจีโอพอลิเมอร์เพสต์

ในการเตรียมจีโอพอลิเมอร์เพสต์ประกอบด้วยแก้วลอยร้อยละ 60 โดยน้ำหนักและสารละลายร้อยละ 40 โดยน้ำหนักโดยใช้อัตราส่วน Na₂SiO₃ ต่อ 10 M NaOH เท่ากับ 1.5 ผสมแก้วลอย และ 10 M NaOH ด้วยเครื่องผสมมือเป็นเวลา 5 นาที จากนั้นเติม Na₂SiO₂ ผสมให้เข้ากัน ผสมสารผสมเพิ่มหนึ่งชนิดในแต่ละตัวอย่าง ได้แก่ CaCl₂, CaSO₄, Na₂SO₄ และซูโครส โดยเตรียมสารผสมเพิ่มร้อยละ 1 หรือร้อยละ 2 โดยน้ำหนักของแก้วลอย ลงในจีโอพอลิเมอร์เพสต์ที่เตรียมได้ กวนเพสต์ต่อเป็นเวลา 1 นาที จากนั้นเทตัวอย่างลงในแบบหล่อพลาสติกแล้วหุ้มด้วยฟิล์มหุ้มอาหารเพื่อป้องกันการระเหยของน้ำที่ผิวหน้าอย่างรวดเร็ว อบตัวอย่างที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชม. แกะแบบและเก็บตัวอย่างไว้ที่อุณหภูมิห้อง และศึกษาระยะเวลาการก่อตัวของเพสต์ด้วยเครื่องไวแคต ตามมาตรฐาน ASTM C191 [6]

3.3 การเตรียมจีโอพอลิเมอร์มอร์ตาร์

การเตรียมจีโอพอลิเมอร์มอร์ตาร์คล้ายกับการเตรียมจีโอพอลิเมอร์เพสต์ โดยเติมทรายลงในขั้นตอนสุดท้าย ใช้ทรายในปริมาณ 2 เท่าของน้ำหนักแก้วลอย ซึ่งให้ค่าการไหล $110 \pm 5\%$ เทมอร์ตาร์ลงในแบบหล่อพลาสติกขนาด 5 x 5 x 5 ซม. ที่ทำน้ำมันที่ผิวไว้ แล้วหุ้มด้วยฟิล์มหุ้มอาหาร อบที่อุณหภูมิ 65 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 48 ชม. จากนั้นแกะแบบ เก็บตัวอย่างไว้ในตู้ควบคุมอุณหภูมิในช่วง 20-25 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 5 วัน แล้วจึงทดสอบกำลังอัดตามมาตรฐาน ASTM C109 [7]

3.4 การศึกษาดัชนีการเกิดปฏิกิริยา

(Degree of reaction)

การศึกษาผลของสารผสมเพิ่มต่อดัชนีการเกิดปฏิกิริยา ดำเนินการโดยบดจีโอพอลิเมอร์เพสต์ในโกร้งบดสารและร่อนผ่านตะแกรงเบอร์ 100 (ขนาดช่องเปิด 150 ไมโครเมตร) ซึ่งจีโอพอลิเมอร์เพสต์ประมาณ 3 ก. ด้วยเครื่องซังละเอียด จากนั้นละลายลงในบีกเกอร์ที่มี 2 M HCl 30 มล. เพื่อละลายสารประกอบของแคลเซียมไอออน (Ca²⁺) ที่ไม่เกิดปฏิกิริยา ในอ่างน้ำควบคุมอุณหภูมิ 60 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที คนตลอดเวลา กรองตะกอนด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ ล้างตะกอนด้วยน้ำร้อน 3 ครั้ง ตามด้วยอะซีโตน ก่อนนำตะกอนอบที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชม. จากนั้นนำตะกอนที่แห้งละลายในบีกเกอร์ที่มีสารละลายโซเดียมคาร์บอเนตร้อยละ 5 (5%Na₂CO₃) ปริมาณ 30 มล. เพื่อละลายเจลของซิลิกา (SiO₂) อลูมินา (Al₂O₃) และเหล็กออกไซด์ (Fe₂O₃) ในอ่างควบคุมอุณหภูมิ 80 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 20 นาที คนตลอดเวลา กรองตะกอนด้วยเครื่องกรองสุญญากาศ ล้างตะกอนด้วยน้ำร้อน 3 ครั้ง และอะซีโตน อบตะกอนที่อุณหภูมิ 70 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชม. ซึ่งน้ำหนักตะกอนที่ได้ซึ่งเป็นตะกอนของสารที่ไม่เกิดปฏิกิริยา [8] คำนวณดัชนีการเกิดปฏิกิริยาจากสมการที่ (1) [9] นำแก้วลอยที่ใช้ในการทดลองหาค่าดัชนีการเกิดปฏิกิริยาเช่นกัน แล้วนำค่าที่ได้ลบออกจากค่าดัชนีการเกิดปฏิกิริยาของตัวอย่างจีโอพอลิเมอร์เพสต์ [10]

$$\text{ดัชนีการเกิดปฏิกิริยา} = \frac{m_{\text{sample}} - [m_{\text{residue}} \times (1 + LOI)]}{m_{\text{sample}}} \times 100 \quad (1)$$

- เมื่อ m_{sample} = น้ำหนักของจีโอพอลิเมอร์เพสต์ที่ผ่านการบด (ก.)
 m_{residue} = น้ำหนักของตะกอน (ก.)
 LOI = ค่าการสูญเสียน้ำหนักเนื่องจากการเผาของจีโอพอลิเมอร์เพสต์ที่ผ่านการบด
 ทำการทดสอบตามมาตรฐาน ASTM C114-03.

3.5 การศึกษาโครงสร้างจุลภาคและสัณฐานวิทยา

นำตัวอย่างชิ้นส่วนจีโอพอลิเมอร์เพสต์ขนาดเล็ก ศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคด้วยเทคนิค Scanning Electron Microscopy (SEM) ที่กำลังขยาย 500 เท่า โดยเคลือบชิ้นตัวอย่างด้วยทองคำเพื่อเพิ่มความสามารถในการนำไฟฟ้าก่อนศึกษาด้วยกล้องจุลทรรศน์อิเล็กตรอนแบบส่องกราด และนำตัวอย่างจีโอพอลิเมอร์เพสต์บด ศึกษาโครงสร้างสัณฐานวิทยาด้วยเทคนิค X-ray powder diffraction (XRD) ที่มีช่วง 2θ ตั้งแต่ 10 - 50 องศา

4. ผลและการวิเคราะห์ผลการทดลอง

4.1 การศึกษาระยะการก่อตัวของจีโอพอลิเมอร์เพสต์โดยเคมีไคเนติก

ตารางที่ 2 แสดงการก่อตัวระยะต้น (Initial setting time) และการก่อตัวระยะปลาย (Final setting time)

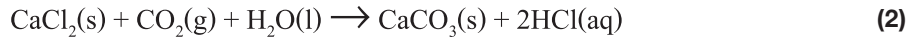
ของจีโอพอลิเมอร์เพสต์โดยเคมีไคเนติก โดยการก่อตัวระยะปลายของจีโอพอลิเมอร์เพสต์ควบคุม คือ 130 นาที การใช้สารผสมเพิ่มปริมาณร้อยละ 1 โดยน้ำหนักแก้ลดย พบว่าสารผสมเพิ่มที่เร่งระยะเวลาการก่อตัว คือ CaCl_2 และ CaSO_4 มีการก่อตัวระยะปลาย 60 และ 115 นาที ตามลำดับ สารผสมเพิ่มที่หน่วงระยะเวลาการก่อตัวคือ Na_2SO_4 และซูโครส มีการก่อตัวระยะปลาย 135 และ 210 นาที ตามลำดับ การเพิ่มปริมาณของสารผสมเพิ่มร้อยละ 2 โดยน้ำหนักแก้ลดย พบว่า CaCl_2 และ CaSO_4 เร่งการก่อตัวระยะปลายให้เร็วขึ้นเป็น 45 และ 105 นาที ตามลำดับ Na_2SO_4 ให้ค่าการก่อตัวระยะปลาย 130 นาที มีค่าเดียวกันกับจีโอพอลิเมอร์เพสต์ควบคุม ในขณะที่ซูโครส มีการก่อตัวระยะปลายเป็น 230 นาที อย่างไรก็ตาม การเพิ่มปริมาณของสารผสมเพิ่มเป็นร้อยละ 2 โดยน้ำหนักแก้ลดย ไม่ได้มีผลต่อค่าการก่อตัวเริ่มต้นมากนัก

ตารางที่ 2 การก่อตัวระยะต้นและการก่อตัวระยะปลายของจีโอพอลิเมอร์จากแก้ลดย

สารผสมเพิ่ม (ร้อยละโดยน้ำหนักของแก้ลดย)	การก่อตัวระยะต้น (นาที)		การก่อตัวระยะปลาย (นาที)	
	ร้อยละ 1	ร้อยละ 2	ร้อยละ 1	ร้อยละ 2
แคลเซียมคลอไรด์ (CaCl_2)	26	35	60	45
แคลเซียมซัลเฟต (CaSO_4)	58	56	115	105
โซเดียมซัลเฟต (Na_2SO_4)	82	90	135	130
ซูโครส ($\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$)	60	60	210	230
จีโอพอลิเมอร์ควบคุม	60		130	

จากการทดลองพบว่า CaCl_2 เป็นสารผสมเพิ่มที่เร่งระยะเวลาการก่อตัวอย่างรวดเร็วและทำให้เกิดการแข็งตัวของผิวหน้าของจีโอพอลิเมอร์เพสต์ ซึ่งอาจมีสาเหตุจาก CaCl_2 สามารถแตกตัวให้แคลเซียมไอออน (Ca^{2+}) ในสารละลาย

ซึ่งสามารถเกิดปฏิกิริยาคาร์บอนเนชันกับก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ (CO_2) ในอากาศเกิดเป็นแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) ซึ่งทำให้เกิดการแข็งตัวของผิวหน้าขึ้น ดังแสดงในสมการที่ (2)



นอกจากนี้คลอไรด์ไอออน (Cl^-) ยังเป็นตัวเร่งการก่อตัวของแคลเซียมซิลิเกตไฮเดรต เนื่องจากคลอไรด์ไอออนมีความหนาแน่นประจุสูงจึงทำให้เจลมีช่องว่างและโครงสร้างมีรูพรุน สารละลายอัลคาไลน์จึงสามารถเข้าทำปฏิกิริยาได้ง่าย มีผลให้ระยะเวลาการก่อตัวสั้นลง [4]

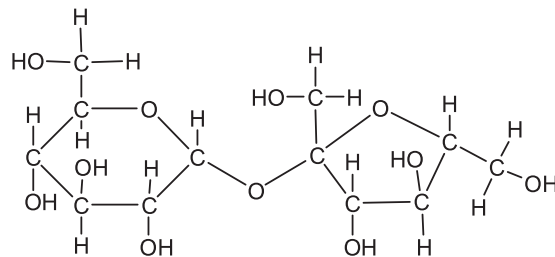
แคลเซียมซัลเฟต (CaSO_4) หรือยิปซัม มีผลเล็กน้อยต่อระยะก่อตัวต้นและปลาย ในกรณีของซีเมนต์เพสต์ สารดังกล่าวหน่วงระยะเวลาการก่อตัวเมื่อใช้ในปริมาณร้อยละ 3 ถึง 5 โดยน้ำหนัก [11] สำหรับจีโอพอลิเมอร์มีความเป็นเบสสูง ทำให้ไฮดรอกไซด์ไอออน (OH^-) ทำปฏิกิริยากับ Ca^{2+} จาก CaSO_4 และจากเถ้าลอย ได้แคลเซียมไฮดรอกไซด์ ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) ที่ทำให้เกิดการแข็งตัวของจีโอพอลิเมอร์ ดังแสดงในสมการที่ (3)



ปฏิกิริยานี้สามารถเกิดในกรณีของ CaCl_2 ได้เช่นกัน สามารถอธิบายได้จากค่าคงที่การละลาย (K_{sp}) ผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นคือแคลเซียมคาร์บอเนต (CaCO_3) และ $\text{Ca}(\text{OH})_2$

ซึ่งมีค่าคงที่การละลายเท่ากับ 3.8×10^{-9} และ 7.9×10^{-6} ตามลำดับ ดังนั้น CaCO_3 ซึ่งมีค่าคงที่การละลายน้อยกว่าจึงตกตะกอนลงมาก่อน ทำให้มีผลต่อระยะเวลาการแข็งตัว

ส่วนโซเดียมซัลเฟต (Na_2SO_4) หน่วงการก่อตัวระยะต้นแต่ไม่มีผลต่อการก่อตัวระยะปลายมากนัก โดยปฏิกิริยาระหว่างแคลเซียมอลูมิเนตกับซัลเฟตไอออน (SO_4^{2-}) จาก Na_2SO_4 ทำให้เกิดการก่อตัวของเอทริงไกท์ (Ettringite) รอบๆ อนุภาคของเถ้าลอย สำหรับซูโครสไม่มีผลต่อการก่อตัวระยะต้นแต่มีผลหน่วงการก่อตัวระยะปลาย เช่นเดียวกับกรณีที่ใช้ในปูนซีเมนต์ ซูโครสเป็นน้ำตาลโมเลกุลคู่ (Disaccharide) มีหมู่ของ $\text{H}-\text{C}-\text{OH}$ อยู่ในโมเลกุล ดังแสดงในรูปที่ 1 ซึ่งทำให้เกิดการดูดซับทางเคมี (Chemisorption) โดยหมู่ไฮดรอกซิล ($-\text{OH}$) เกิดพันธะไฮโดรเจนกับออกซิเจนไอออน (O^{2-}) บนผิวหน้าของเถ้าลอย ทำให้สารละลายอัลคาไลน์สัมผัสกับอนุภาคเถ้าลอยได้ช้าลง จึงเป็นการหน่วงการก่อตัว [12] อีกทั้งยังมีรายงานว่าซูโครสหน่วงการตกตะกอนของแคลเซียมอลูมิเนตไฮเดรตในส่วนผสมทำให้ระยะเวลาการก่อตัวนานขึ้น [13]



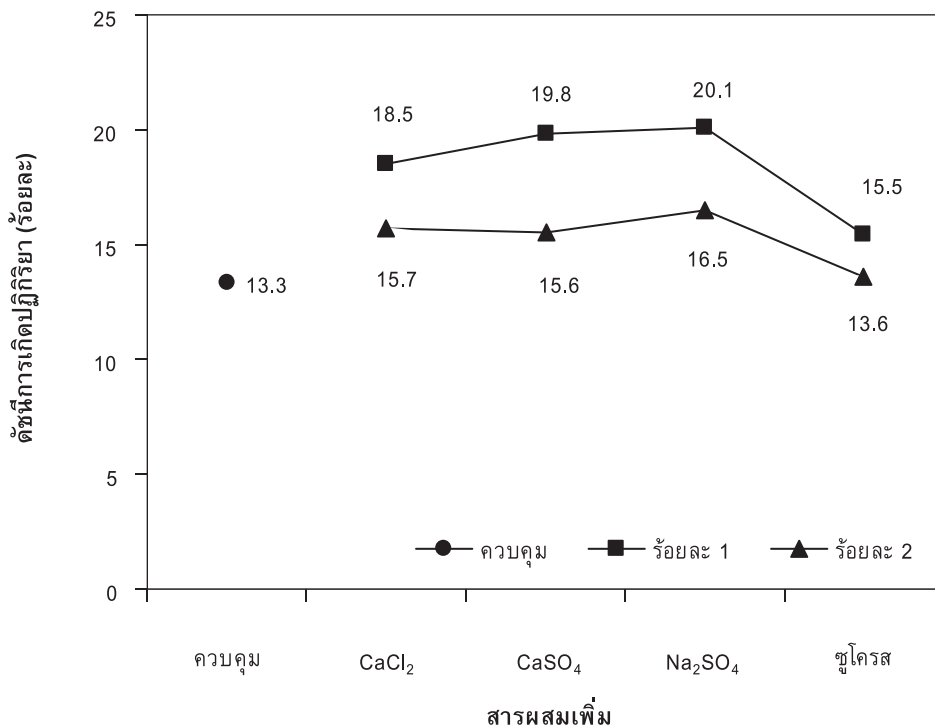
รูปที่ 1 โครงสร้างของน้ำตาลซูโครส

4.2 การศึกษาดัชนีการเกิดปฏิกิริยา (Degree of reaction)

รูปที่ 2 แสดงการเปรียบเทียบดัชนีการเกิดปฏิกิริยาของจีโอพอลิเมอร์ที่ผสมสารผสมเพิ่มเปรียบเทียบกับจีโอพอลิเมอร์ควบคุม พบว่าจีโอพอลิเมอร์ควบคุมมีดัชนีการเกิดปฏิกิริยาร้อยละ 13.3 สำหรับจีโอพอลิเมอร์เพสต์ที่ปริมาณร้อยละ 1 ของ CaCl_2 , CaSO_4 , Na_2SO_4 และซูโครส มีดัชนีการเกิดปฏิกิริยาที่ร้อยละ 18.5, 19.8, 20.1 และ 15.5 ตามลำดับ ซึ่งมีค่าสูงกว่าจีโอพอลิเมอร์เพสต์ที่ผสมสารผสมเพิ่มร้อยละ 2 โดยดัชนีการเกิดปฏิกิริยามีค่าร้อยละ 15.7, 15.6, 16.5 และ 13.6 ตามลำดับ แสดงให้เห็นว่าชนิดและปริมาณ

ของสารผสมเพิ่มมีผลต่อดัชนีการเกิดปฏิกิริยาของจีโอพอลิเมอร์จากถ้ำลอย และมีความสัมพันธ์กับระยะเวลาการก่อตัว

ซูโครสซึ่งเป็นสารผสมเพิ่มที่หน่วงการก่อตัวพบว่ามีดัชนีการเกิดปฏิกิริยาดำกว่าสารผสมเพิ่มชนิดอื่น ในทางกลับกันสารผสมเพิ่มที่มีค่าดัชนีการเกิดปฏิกิริยาสูงเช่น CaCl_2 ให้ผลเร่งการก่อตัวสำหรับ CaSO_4 และ Na_2SO_4 แม้จะมีผลเล็กน้อยต่อระยะเวลาการก่อตัว แต่ช่วยปรับปรุงสมบัติของจีโอพอลิเมอร์เพสต์เช่นเดียวกัน จากการทดลองสารผสมเพิ่มทุกชนิดทำให้ดัชนีการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าจีโอพอลิเมอร์เพสต์ควบคุมซึ่งส่งผลต่อค่ากำลังอัดดังจะกล่าวต่อไป



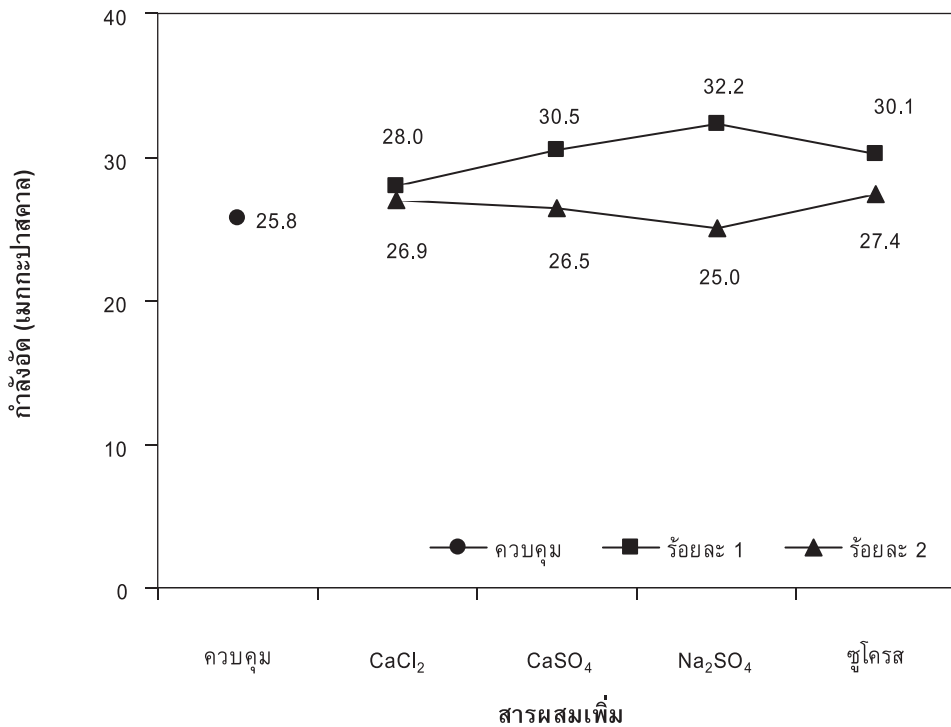
รูปที่ 2 ดัชนีการเกิดปฏิกิริยาของจีโอพอลิเมอร์ที่ผสมสารผสมเพิ่ม

4.3 ศึกษาค่ากำลังอัดของจีโอพอลิเมอร์มอร์ตาร์

รูปที่ 3 แสดงความสัมพันธ์ระหว่างค่ากำลังอัดกับจีโอพอลิเมอร์มอร์ตาร์ที่ผสมสารผสมเพิ่มโดยจีโอพอลิเมอร์มอร์ตาร์ควบคุมให้ค่ากำลังอัด 25.8 เมกกะปาสคาล สำหรับจีโอพอลิเมอร์มอร์ตาร์ที่ผสมสารผสมเพิ่มร้อยละ 1 พบว่าให้ค่ากำลังอัดสูงกว่าจีโอพอลิเมอร์มอร์ตาร์ที่ผสมสารผสมเพิ่มร้อยละ 2 โดยจีโอพอลิเมอร์มอร์ตาร์ที่ผสมสารผสมเพิ่มร้อยละ 2 ยังให้ค่ากำลังอัดต่ำกว่าจีโอพอลิเมอร์มอร์ตาร์ควบคุม

ค่ากำลังอัดของจีโอพอลิเมอร์มอร์ตาร์ที่ผสมสารผสมเพิ่มร้อยละ 1 ของ CaCl_2 , CaSO_4 , Na_2SO_4 และซูโครส มีค่า 28.0, 30.5, 32.2 และ 30.1 เมกกะปาสคาล ตามลำดับ ขณะที่จีโอพอลิเมอร์มอร์ตาร์ที่ผสมสารผสมเพิ่มร้อยละ 2 มีค่ากำลังอัด 26.9, 26.5, 25.0 และ 27.4

เมกกะปาสคาล ตามลำดับ โดยค่ากำลังอัดของจีโอพอลิเมอร์มอร์ตาร์มีความสัมพันธ์กับความสามารถในการละลายของอลูมินาและซิลิกาจากเถ้าลอย [2] ดังนั้นชนิดของสารผสมเพิ่มและปริมาณสารผสมเพิ่มมีผลต่อการเกิดเจลจีโอพอลิเมอร์และดัชนีการเกิดปฏิกิริยา จากการทดลองพบว่าสารผสมเพิ่มปริมาณร้อยละ 1 ให้ค่าดัชนีการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าสารผสมเพิ่มปริมาณร้อยละ 2 ซึ่งมีผลในทิศทางเดียวกันกับค่ากำลังอัดของจีโอพอลิเมอร์จากเถ้าลอย อย่างไรก็ตาม จากโครงสร้างจุลภาคซูโครสทำให้เกิดเจลรอบเถ้าลอยดังที่แสดงในรูป 4จ ทำให้สารละลายไม่สามารถสัมผัสผิวเถ้าลอยได้ดีเท่ากับกรณีของ CaCl_2 ได้ค่าดัชนีการเกิดปฏิกิริยาที่ลดลงซึ่งเจลบริเวณผิวเถ้าลอยที่เกิดจากซูโครสได้มีส่วนช่วยในการรับแรงทำให้กำลังรับแรงอัดของจีโอพอลิเมอร์สูงขึ้นได้

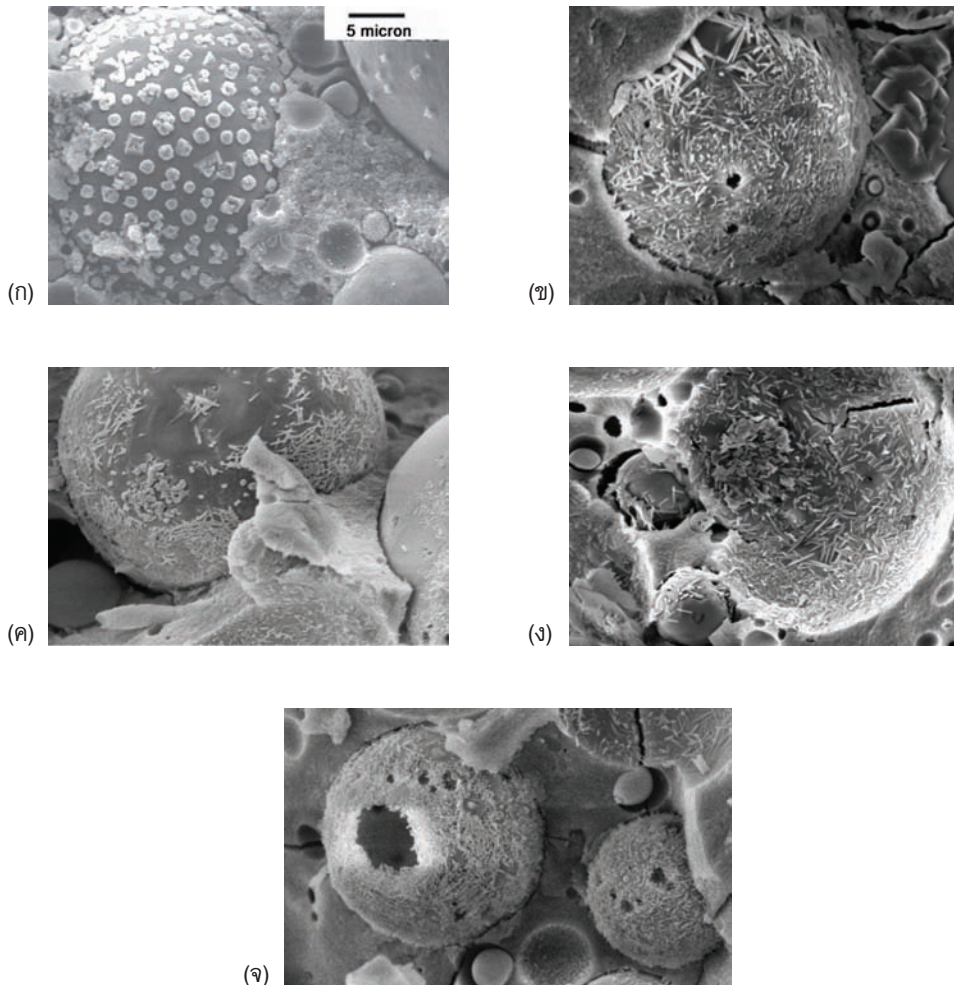


รูปที่ 3 กำลังอัดของจีโอพอลิเมอร์มอร์ตาร์ที่ผสมสารผสมเพิ่ม

4.4 การศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคของจีโอพอลิเมอร์เพสต์

โครงสร้างทางจุลภาคของจีโอพอลิเมอร์เพสต์ที่ผสมสารผสมเพิ่มร้อยละ 1 แสดงดังรูปที่ 4 จีโอพอลิเมอร์เพสต์มีทั้งส่วนที่เกิดปฏิกิริยาที่สมบูรณ์และเกิดปฏิกิริยาบางส่วน โดยเกิดเป็นเจลจีโอพอลิเมอร์ที่ผิวหน้าของอนุภาคเถ้าลอยซึ่งมีจีโอพอลิเมอร์เพสต์ควบคุมมีลักษณะเจลจีโอพอลิเมอร์เป็นรูปทรงกลมที่ผิวอนุภาคเถ้าลอยมีส่วนที่เกิดปฏิกิริยาสมบูรณ์และอนุภาคเถ้าลอยที่เกิดปฏิกิริยาบางส่วน (รูปที่ 4ก) จีโอพอลิเมอร์เพสต์ที่ผสม CaCl_2 , CaSO_4 และ Na_2SO_4 (รูปที่ 4ข, 4ค และ 4ง) พบว่าบางส่วนของผิวหน้าเกิดเป็นเจลจีโอพอลิเมอร์

รูปเข็มโดยเจลรูปเข็มที่พบในรูป 4ค และ 4ง อาจเป็นลักษณะของเอทาทริงโกท์ที่เกิดจากสารประกอบซัลเฟตสำหรับจีโอพอลิเมอร์เพสต์ที่ผสมน้ำตาลซูโครส (รูปที่ 4จ) เกิดเจลจีโอพอลิเมอร์ตลอดทั้งผิวหน้าของอนุภาคเถ้าลอยเนื่องจากหมู่ในน้ำตาลซูโครสที่เกิดปฏิกิริยาบนผิวของอนุภาคเถ้าลอย [5] และจากการศึกษาโดยเทคนิค SEM-EDX พบอลูมินาและซิลิกาบนเจลจีโอพอลิเมอร์และที่ผิวหน้าของเถ้าลอย ซึ่งแสดงว่าเกิดการชะละลายของสารละลายอัลคาไลน์และเกิดปฏิกิริยาพอลิเมอร์ไรเซชันโดยสารผสมเพิ่มช่วยทำให้เกิดเจลจีโอพอลิเมอร์ซึ่งช่วยในการปรับปรุงกำลังอัดของจีโอพอลิเมอร์ได้



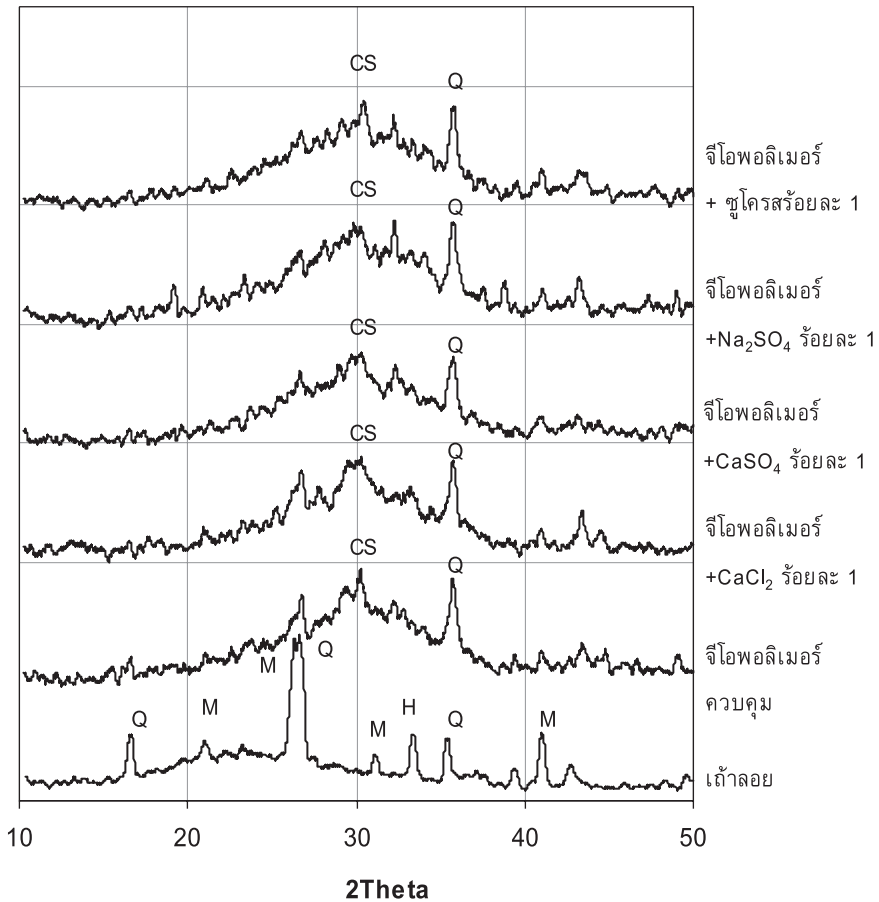
รูปที่ 4 โครงสร้างทางจุลภาคของจีโอพอลิเมอร์จากเถ้าลอยที่ผสมสารผสมเพิ่มร้อยละ 1 ;

(ก) ไม่ผสมสารผสมเพิ่ม , (ข) CaCl_2 , (ค) CaSO_4 , (ง) Na_2SO_4 , (จ) ซูโครส

4.5 อสังฐานวิทยาของวัสดุจีโอพอลิเมอร์โดยเทคนิค XRD

ผลการวิเคราะห์ XRD ของวัสดุจีโอพอลิเมอร์จากเถ้าลอยผสมสารผสมเพิ่มทั้ง 4 ชนิด และเถ้าลอยดั้งเดิมแสดงดังรูปที่ 5 เถ้าลอยมีโครงสร้างทั้งที่เป็นผลึกและอสังฐาน โดยพบฟีกควอร์ตซ (Quartz) มีสูตรเคมีคือ SiO_2 , มุลไลต์ (Mullite) สูตรเคมีคือ $3Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ และฮีมาไตต์ (Hematite) สูตรเคมี Fe_2O_3 ที่แสดงส่วนที่เป็นผลึกในเถ้าลอย นอกจากนี้ยังพบฟีกฐานกว้างที่ประมาณ $18-25^\circ$ ซึ่งแสดงส่วนที่เป็นอสังฐานของเถ้าลอย ในวัสดุจีโอ

พอลิเมอร์ควบคุมและจีโอพอลิเมอร์ที่ผสมสารผสมเพิ่มพบว่า ฟีกควอร์ตซ, มุลไลต์ และฮีมาไตต์ ลดลงอย่างเห็นได้ชัด และปรากฏฟีกของแคลเซียมซิลิเกต (Calcium silicate) ซึ่งเป็นผลิตภัณฑ์จากการเกิดปฏิกิริยาไฮเดรชันระหว่างแคลเซียมและซิลิกา นอกจากนี้จีโอพอลิเมอร์ควบคุมและจีโอพอลิเมอร์ที่ผสมสารผสมเพิ่มยังปรากฏฟีกในลักษณะคล้ายกันคือ มีฟีกฐานกว้างที่ประมาณ $23-35^\circ$ แสดงการเปลี่ยนแปลงทางเคมีในวัสดุจีโอพอลิเมอร์ เกิดเป็นสารประกอบแคลเซียมซิลิเกตและมีโครงสร้างอสังฐานเพิ่มขึ้น [10, 14, 15]



รูปที่ 5 ผลการวิเคราะห์ XRD ของจีโอพอลิเมอร์จากเถ้าลอยที่ผสมสารผสมเพิ่ม:
 Q = ควอร์ตซ, CS = แคลเซียม ซิลิเกต, M = มุลไลต์ และ H = ฮีมาไตต์

5. สรุปผลการทดลอง

จากการศึกษาอิทธิพลของสารผสมเพิ่มที่มีต่อระยะเวลาการก่อตัวและดัชนีการเกิดปฏิกิริยาของจีโอพอลิเมอร์จากถ้ำลอยพบว่า แคลเซียมคลอไรด์และแคลเซียมซัลเฟตที่ปริมาณร้อยละ 1 เร่งการก่อตัวระยะต้น ในขณะที่โซเดียมซัลเฟตและน้ำตาลซูโครสให้ผลหน่วงการก่อตัวระยะปลาย สารผสมเพิ่มที่ใช้มีผลต่อค่ากำลังอัดและดัชนีการเกิดปฏิกิริยาของจีโอพอลิเมอร์ในทิศทางเดียวกัน โดยการใช้สารผสมเพิ่มปริมาณร้อยละ 1 ให้ค่าดัชนีการเกิดปฏิกิริยาสูงกว่าสารผสมเพิ่มปริมาณร้อยละ 2 การศึกษาโครงสร้างทางจุลภาคแสดงให้เห็นว่ามีบางส่วนของอนุภาคถ้ำลอยที่เกิดปฏิกิริยาเป็นเจลจีโอพอลิเมอร์ที่ผิวหน้าของอนุภาคถ้ำลอย การศึกษาจีโอพอลิเมอร์ด้วยเทคนิค XRD แสดงฟีกของแคลเซียมซิลิเกต และการเปลี่ยนแปลงทางโครงสร้างมีความเป็นออสซิลอนเพิ่มขึ้น

6. กิตติกรรมประกาศ

งานวิจัยนี้ได้รับทุนสนับสนุนจากเงินรายได้ (เงินอุดหนุนจากรัฐบาล) ประจำปีงบประมาณ พ.ศ. 2553 และศูนย์ความเป็นเลิศด้านนวัตกรรมทางเคมี (PERCH-CIC) สำนักงานคณะกรรมการการอุดมศึกษา กระทรวงศึกษาธิการ

7. เอกสารอ้างอิง

1. Davidovits, J., 1999, "Chemistry of Geopolymer System, Terminology in Geopolymer' 99", *International Conference, France*.
2. Rattanasak, U. and Chindaprasirt, P., 2009, "Influence of NaOH Solution on the Synthesis of Fly Ash Geopolymer", *Minerals Engineering*, Vol. 22, pp. 1073-1078.
3. Chindaprasirt, P., Chareerat, T., and Sirivivananon, V., 2007, "Workability and Strength of Coarse High Calcium Fly Ash Geopolymer", *Cement and Concrete Composites*, Vol. 29, pp. 224-229.
4. Hewlett, P.C., 1988, *Cement Admixtures: Uses and Applications*, Longman.

5. Hewlett, P.C., 1988, *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*, 4th ed. Arnold.
6. American Society for Testing Material, 2001, "ASTM C191-99: Standard Test Method for Time of Setting of Hydraulic Cement by Vicat Needle", *Annual Book of ASTM Standard: Philadelphia*.
7. American Society for Testing Material, 2001, "ASTM C 109: Standard Test Method for Compressive Strength of Hydraulic Cement Mortars (using 2-in. or [50-mm] Cube Specimens)", *Annual Book of ASTM Standard: Philadelphia*.
8. Pipat, T., Toyoharu, N., Masashi, N., and Toshiki, S., 2005, "Effect of Fly Ash on Autogenous Shrinkage", *Cement and Concrete Research*, Vol. 35, pp. 473-482.
9. Poon, C.S., Lam, L., and Kou, S.C., 1999, "A Study on the Hydration Rate of Natural Zeolite Blend Cement Pastes", *Construction and Building Materials*, Vol. 13, pp. 427-432.
10. Chindaprasirt, P. and Rattanasak, U., 2010, "Utilization of Blended Fluidized Bed Combustion (FBC) Ash and Pulverized Coal Combustion (PCC) Fly Ash in Geopolymer", *Waste Management*, Vol. 30, pp. 667-672.
11. Potgieter, J.H., Potgieter, S.S., and McCrindle, R.I., 2004, "A Comparison of the Performance of Various Synthetic Gypsums in Plant Trials during the Manufacturing of OPC Clinker", *Cement and Concrete Research*, Vol. 34, pp. 2245-2250.
12. Young, J.F., 1972, "A Review of the Mechanisms of Set-retardation in Portland Cement Pastes Containing Organic Admixtures", *Cement and Concrete Research*, Vol. 2, pp. 415-433.
13. Thomas, N.L. and Birchall, J.D., 1983, "The Retardation Action of Sugars on Cement Hydration", *Cement and Concrete Research*, Vol. 13, pp. 830-842.

14. Bakharev, T., 2005, "Durability of Geopolymer Materials in Sodium and Magnesium Sulfate Solution", *Cement and Concrete Research*, Vol. 35, pp. 1233-1246.
15. Chindaprasirt, P., Chalee, W., Jaturapitakkul, C., and Rattanasak, U., 2009, "Comparative Study on Characteristic of Fly Ash and Bottom Ash Geopolymers", *Waste Management*, Vol. 29, pp. 539-543.