การประมาณปริมาณสารฟอกสีในแก้วโซดาไลม์ซิลิกา

เทพิวรรณ จิตรวัชรโกมล

บทคัดย่อ

ตำหนิของสีในระหว่างขั้นตอนการผลิตแก้วใสสามารถเกิดขึ้นได้เนื่องมาจากหลายสาเหตุ สาเหตุสำคัญอันหนึ่งคือ สารฟอกสีที่ใส่เข้าไปมีปริมาณไม่เหมาะสมจึงทำให้แก้วเกิดสีเขียวหรือชมพูขึ้น งานวิจัยนี้ได้มีการคาดคะเนปริมาณสารฟอกสีที่ใช้ อันได้แก่ ซีลีเนียม (Se) และโคบอลต์ (Co) โดยคำนวณในรูปแบบของเวกเตอร์สีในไดอะแกรมสี ทดสอบผลที่ได้กับแก้วโซดาไลม์ซิลิกาซึ่งมีเหล็กเจือปนอยู่สูงถึงร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนัก การวิเคราะห์ส่วนประกอบทางเคมีของแก้วใช้เครื่อง XRF เพื่อตรวจสอบปริมาณซีลีเนียมโคบอลต์ และเฟอรัสซีลีไนด์ (FeSe) สมบัติด้านสีของแก้วคำนวณจากสเปคตรัมค่าการส่งผ่านของแสง (transmittance) ที่ได้จากเครื่องสเปคโตรโฟโตมิเตอร์ ผลการวิจัย พบว่า ที่ปริมาณเหล็กสูงถึงร้อยละ 0.1 สามารถฟอกสีแก้วได้โดยใช้ซีลีเนียมในรูปของเฟอรัสซีลีไนด์ประมาณ 14 ppm และโคบอลต์ประมาณ 7 ppm แต่สมบัติด้านความสว่างไม่สามารถทำได้ ถึงร้อยละ 80 ดังที่แก้วใสควรมี

1. บทนำ

แก้วใสที่มีคุณภาพดีเป็นที่ยอมรับได้ควรจะมีปริมาณเหล็กออกไซด์ไม่เกินร้อยละ 0.02 ในเนื้อแก้ว ถ้าสูงกว่านี้จะต้องมีการเติมสารฟอกสีในกระบวนการผลิต ปัจจุบันตามโรงงานส่วนใหญ่ ใช้เศษแก้วที่มีเหล็กออกไซด์เป็นสารเจือปนในปริมาณสูงเป็นวัตถุดิบจึงส่งผลให้แก้วที่ผลิตได้มีสีอมเขียว

ในอดีตธาตุซีลีเนียม ได้ถูกนำมาใช้แทนแมงกานีสออกไซด์เพื่อเป็นสารฟอกสีในแก้วโซดาไลม์ซิลิกาในโรงงานอุตสาหกรรม ซีลีเนียมเป็นสารที่ให้สีชมพูอ่อนและเมื่อใช้ร่วมกับโคบอลต์ที่ให้สีฟ้าอ่อนจะส่งผลลบล้างสีเขียวที่มาจากเหล็กออกไซด์ทำให้ได้แก้วมีสีใสขึ้น วิธีการนี้เป็นการฟอกสีทางกายภาพแต่ต้องควบคุมปริมาณการใช้ซีลีเนียมและโคบอลต์ให้เหมาะสมเพื่อป้องกันการเกิดสีที่ผิดเพี้ยน ข้อเสียที่สำคัญของซีลีเนียม คือ เกิดการระเหยออกไปได้ง่ายในช่วงแรกของการหลอมแก้ว เพียงร้อยละ 10-20 เท่านั้นที่เหลืออยู่ในแก้ว [1] ซีลีเนียมมีถึง 5 สภาวะออกซิเดชั่นขึ้นกับสภาวะรีดอกซ์ในเนื้อแก้ว [2]

reduction oxidation

$$Se^{2-} \leftrightarrow Se_x^{2-} \leftrightarrow Se^0 \leftrightarrow Se^{4+} \leftrightarrow Se^{6+}$$

Colorless brown pink colorless colorless

มี สองสภาวะออกซิเดชั่นเท่านั้นของซีลีเนียมที่ให้สี คือ Se_x^{2-} ภายใต้สภาวะรีดิวซิ่งอ่อนๆ ให้สีน้ำตาลแดงเป็นสีของเฟอรัสซีลีไนด์ (FeSe) และภายใต้สภาวะออกซิเดชั่นอ่อนๆ หรือเป็นกลาง Se^0 ให้สีชมพูอ่อน

ในแก้วที่มีส่วนประกอบของเหล็กออกไซด์ จะมีปฏิกิริยาในสภาวะสมดุลดังนี้ [3]

$$4Fe^{3+} + 2O^{2-} \underset{ox}{\overset{re}{\rightleftharpoons}} 4Fe^{2+} + O_2$$

เหล็กเฟอริก (Fe^{3+}) มีสีเหลืองในขณะที่เหล็กเฟอรัส (Fe^{2+}) ให้สีฟ้า ในขั้นแรก Se ถูกรีดิวซ์ด้วยเหล็กเฟอรัสจนกระทั่งได้ Se^{2-} และขั้นที่2 FeO และ Na_2Se อาจจะแลกเปลี่ยนแอนไอออนซึ่งกันและกัน จนเกิดเป็น FeSe ซึ่งให้สีน้ำตาลแดง ดังสมการนี้ [4]

$$FeO + Na_2Se \leftrightarrow FeSe + Na_2O \quad (T<1100^{\circ}C)$$

สีน้ำตาลแดงของเฟอรัสซีลีไนด์สามารถไปชดเชยสีเขียวของเหล็กเฟอรัสได้เป็นสีเหลืองและจะถูกกลบด้วยสีฟ้าจากโคบอลต์กลายเป็นสีใส สัดส่วนของ

เหล็กที่เป็นสิ่งเจือปนในแก้วซึ่งสามารถถูกฟอกสีโดยทางกายภาพได้อยู่ที่ประมาณร้อยละ 0.02-0.05 แต่แหล่งทรายในประเทศไทยมีปริมาณเหล็กอยู่ระหว่างร้อยละ 0.04-0.09 โดยน้ำหนัก งานวิจัยนี้จึงเกิดขึ้นเพื่อดูความเป็นไปได้ในการกำจัดสีเขียวในแก้วที่มีปริมาณเหล็กอยู่สูงถึงร้อยละ 0.1

2. วิธีการทดลอง

ผลการวิเคราะห์ในทางเคมีของแก้วโซดาไลม์ซิลิกาที่ใช้ในงานวิจัยนี้ ดังแสดงข้างล่าง

2.1 ผลการวิเคราะห์ทางเคมีของแก้ว

ซิลิกา (SiO_2)	72.48%
อะลูมินาออกไซด์ (Al_2O_3)	1.40%
แคลเซียมออกไซด์ (CaO)	7.14%
แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO)	4.11%
โซเดียมออกไซด์(Na_2O)	14.13%
เหล็กออกไซด์ (Fe_2O_3)	0.026%
ซัลไฟต์ (SO_3)	0.18%
อัลคาไลน์ที่ออกมา	0.74%

ส่วนผสมหลักของวัตถุดิบ(batch composition) ที่มีความสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์ทางเคมีได้มีการคำนวณดังแสดงข้างล่าง

ควอตซ์	60.30%
โซดาแอช	19.49%
อะลูมินาออกไซด์	1.01%
แคลเซียมคาร์บอเนต	1.48%
แมกนีเซียมออกไซด์	6.61%
โซเดียมซัลเฟต	0.4 %
โซเดียมไนเตรต	0.6 %
แอนติโมนี	0.05 %

เรียกสูตรส่วนผสมนี้ว่า X เพื่อให้ได้เวคเตอร์ของโคบอลต์ ซีลีเนียม และเฟอรัสซีลีไนด์ จึงต้องหลอมแก้วสูตร X ซึ่งเหมือนกันในแต่ละตัวอย่างของแก้วแต่มีการใช้ส่วนผสมรองที่แตกต่างกัน ดูตามตารางที่ 1

ตารางที่ 1 สูตร แก้วตัวอย่างเพื่อทำเวคเตอร์สี

ชื่อตัวอย่าง	Fe_2O_3 %	Se ppm	Co ppm
Xblank	0.1	_	_
vector Co			
XCo4	0.1	_	4
XCo6	0.1	_	6
XCo9	0.1	_	9
vector FeSe			
XFeSe20	0.1	20	_
XFeSe40	0.1	40	_
XFeSe50	0.1	50	_
vector Se			
XSe10	_	10	_
XSe50	_	50	_
XSe200	_	200	_
XSe500	_	500	_

หมายเลขรีดอกซ์ (redox number) ที่คำนวณได้ของกลุ่มตัวอย่างนี้มีค่าประมาณ 17

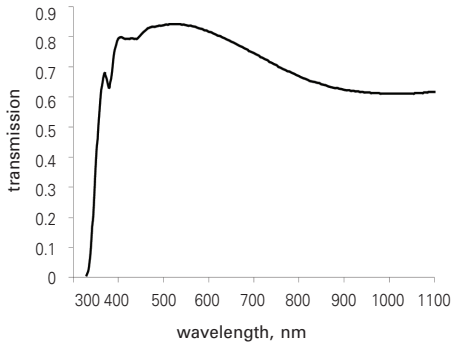
2.2 วิธีการเตรียมตัวอย่าง

ชั่งส่วนผสมแก้วตามสูตรในตารางที่ 1 ทั้งหมด 11 สูตร นำไปหลอมในเบ้าหลอมอะลูมินาในเตาไฟฟ้าภายใต้อุณหภูมิ 1480 ˚C เป็นเวลา 3 ชั่วโมง และนำแก้วที่หลอมแล้วเทลงในแบบกราไฟต์ หลังจากนั้นจึงนำไปอบที่ 570 ˚C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ปิดเตาแล้วปล่อยให้เย็นตัวลงเองสู่อุณหภูมิห้อง สุดท้ายจึงนำไปตัดและขัดผิวให้เป็นเงา ชิ้นงานที่ได้นำไปวิเคราะห์ทดสอบต่อไปนี้

- วิเคราะห์ส่วนประกอบทางเคมีโดยวิธีเอ็กซเรย์ฟลูออเรสเซนส์ (X-ray fluorescence, XRF) [5]
- วัดสมบัติทางแสงโดยเครื่องยูวี/วิซิเบิลสเปคโตรโฟโตมิเตอร์ (UV/VIS spectrophotometer) [6] สเปคตรัมของค่าการส่งผ่านของแสง (transmittance) นำไปคำนวณค่าคุณภาพสีคือ
  - วัดสมบัติความสว่าง (brightness) [7]
  - ค่า L*, a*, b* โดยใช้ไดอะแกรมสี (color space diagram) [8,9]

3. ผลการทดลอง

3.1 ผลจาก XRFและ UV/VIS Spectrophotometer ผลจาก UV/VIS Spectrophotometer แสดงร้อยละค่าการส่งผ่านของแสงของแก้ว X blank แสดงในภาพที่ 1 ที่ความยาวคลื่น 1050 nm พบ absorption ของ Fe^{2+} เด่นชัดเนื่องจากมีปริมาณสูง



ภาพที่ 1 ค่าการส่งผ่านของแสงแก้ว X blank

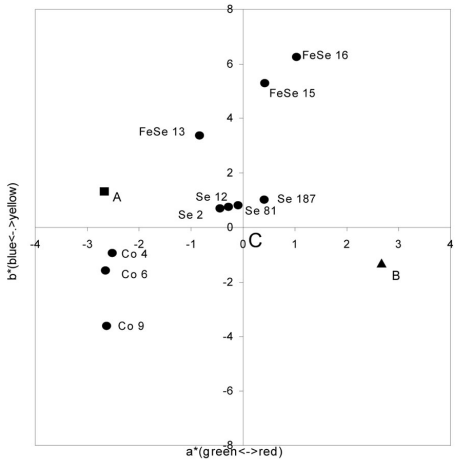
ผลจากการวิเคราะห์ส่วนประกอบในแก้วตัวอย่างจาก XRF และผลการคำนวณค่าคุณภาพสีจากสเปคตรัมภาพที่ 1 นำมาแสดงดังตารางที่ 2

ตารางที่ 2 ผลจาก XRFและ UV/VIS Spectrophotometer

sample no.	Fe_2O_3 %	SO_3 %	Se ppm	Co ppm	a*	b*
Xblank	0.134	0.253	0	0	-2.67	1.31
vector Co						
XCo4	0.135	0.238	0	3.9	-2.52	-0.94
XCo6	0.152	0.267	0	6.0	-2.65	-1.57
XCo9	0.140	0.247	0	9.2	-2.63	-3.60
vector FeSe						
XFeSe20	0.135	0.256	13	0	-0.83	3.37
XFeSe40	0.143	0.237	15	0	0.42	5.30
XFeSe50	0.142	0.231	16	0	1.03	6.26
vector Se						
XSe10	<6 ppm	0.197	2	0	-0.44	0.70
XSe50	<6 ppm	0.250	12	0	-0.28	0.76
X2Se200	<6 ppm	0.241	81	0	-0.09	0.81
XSe500	<6 ppm	0.221	187	0	0.41	1.02

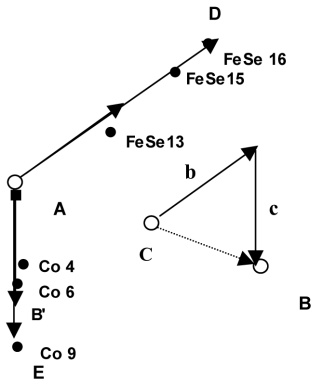
3.2 ไดอะแกรมสี (color space diagram)

จากผลในตารางที่ 2 มีการนำค่า a* และ b* มาพล็อตค่าเพื่อสร้างเวคเตอร์สีในไดอะแกรมสี (color space diagram) ดังภาพที่ 2 ชื่อแก้วแต่ละจุดแสดงปริมาณที่ได้จาก XRF



ภาพที่ 2 เวคเตอร์สีในไดอะแกรมสีของแก้วตารางที่ 1 ▶

จุด A คือตำแหน่งของ แก้ว X blank พบว่าสีของแก้ว blank จะไปในทางฟ้าเขียวซึ่งเป็นสีของเหล็กเฟอรัส (Fe^{2+}) ซึ่งเห็นว่าอยู่ห่างไกลจากจุด C (white spot) ค่อนข้างมาก ตามหลักของเวคเตอร์ จุด B ซึ่งเป็นจุดที่อยู่ในตำแหน่งฝั่งตรงกันข้ามกับ A จะสามารถหักลบกับ A เพื่อให้เกิดสีใสขึ้นได้ การหาส่วนประกอบของจุด B ต้องมีการคำนวณเวคเตอร์สีของโคบอลต์ ซีลีเนียม และเฟอรัสซีลีไนด์ ปริมาณที่กำหนดแต่ละจุด ได้มาจากผลของ XRF ในตารางที่ 2 และจากภาพที่ 2 เห็นได้ชัดเจนว่าซีลีเนียมอย่างเดียวไม่สามารถฟอกสีแก้วได้แม้จะมีปริมาณสูง ซีลีเนียมในรูปของเฟอรัสซีลีไนด์เท่านั้นที่มีบทบาทสำคัญ ในกรณีนี้เวคเตอร์โคบอลต์และเวคเตอร์เฟอรัสซีลีไนด์เท่านั้นที่ถูกนำเข้ามาใช้ในการคำนวณเพื่อหาจุด B



ภาพที่ 3 การใช้หลักการของเวคเตอร์ในการคำนวณปริมาณสารฟอกสี

3.3 Color compensation strategy

เวคเตอร์ AD แสดงทิศทางและปริมาณของเฟอรัสซีลีไนด์ ซึ่งปลายทางคือจุด D แสดงปริมาณที่มากที่สุด คือ 16 ppm เวคเตอร์ AE แสดงทิศทางและปริมาณของโคบอลต์ ซึ่งปลายทางคือจุด E แสดงปริมาณที่มากที่สุด คือ 9 ppm เวคเตอร์ CB ที่ต้องการเกิดจากผลรวมของ **b** และ **c** เมื่อเรา ทับ (project) **b** และ **c** ไปยัง เวคเตอร์ AD และ เวคเตอร์ AE ทำให้เราได้ปริมาณเฟอรัสซีลีไนด์และโคบอลต์ที่เหมาะสำหรับจุด B ซึ่งก็คือ 14 ppm และ 7-8 ppm ตามลำดับ

4. การทวนสอบผลการทดลอง

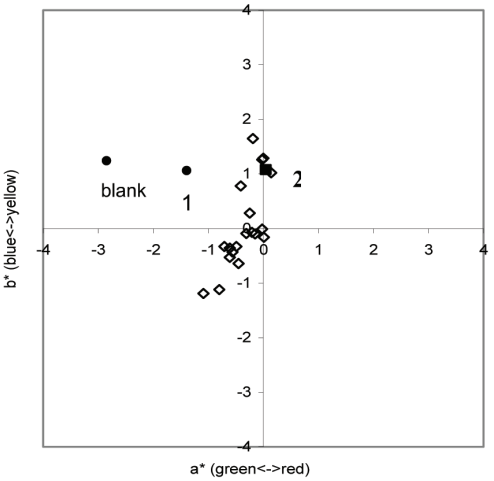
หลอมแก้วตัวอย่าง 1 และ 2 ตามสูตรแก้ว X พร้อมเหล็กร้อยละ 0.1 ในขั้นต้นเติมซีลีเนียมในปริมาณ 30 ppm ซีลีเนียมที่ใส่ในสูตรเพื่อให้ได้ปริมาณเฟอรัส-ซีลีไนด์เหลือในแก้ว 14 ppm พอดีนั้นควบคุมได้ยาก เพราะซีลีเนียมมีการระเหยสูง แต่ในกรณีของโคบอลต์จะไม่เกิดปัญหา สามารถเติมโคบอลต์ในปริมาณ 7-8 ppm ตั้งแต่เริ่มต้นได้

4.1 ผลจาก XRFและ UV/VIS Spectrophotometer ตารางที่ 3 แสดงผลจาก XRFและ UV/VIS Spectrophotometer ของ แก้วตัวอย่าง 1 และ 2 เทียบกับแก้ว Xblank

ตารางที่ 3 ผลจาก XRFและ UV/VIS Spectrophotometer

Samples	Fe_2O_3,%	Co,ppm	Se,ppm	a*	b*	brightness
1	0.142	5.9	6	-1.12	1.12	64
2	0.141	8.0	15	0.05	1.08	60
Xblank	0.134	0.0	0	-2.67	1.31	83

จากตารางที่ 3 พบว่า แก้วตัวอย่าง 2 มีปริมาณซีลีเนียมและโคบอลต์ใกล้เคียงกับค่าที่ต้องการเป็นอย่างมาก เมื่อนำค่า a*, b* ของตัวอย่างแก้วมาใส่ในไดอะแกรมสี และเปรียบเทียบค่า a*, b*ของตัวอย่างแก้วของโรงงานแก้วบรรจุภัณฑ์แห่งหนึ่ง ได้ตามภาพที่ 4



ภาพที่ 4 เปรียบเทียบตำแหน่งแก้ว 1, 2, แก้ว X blank และแก้วที่มีคุณภาพดีจากโรงงานหนึ่ง

พบว่า แก้ว 2 สามารถจัดอยู่ในกลุ่มของแก้วที่มีคุณภาพที่ดีได้โดยดูจากสีที่มีคุณภาพที่ใกล้เคียงกัน ซึ่งอาจกล่าวได้ว่า วิธีการประมาณปริมาณฟอกสีโดยใช้เวคเตอร์สีที่เสนอแนะนั้นเป็นวิธีการที่ดีที่จะทำให้แก้วใส แม้ว่าแก้วจะมีปริมาณของเหล็กอยู่สูงก็ตาม

5. บทสรุป

วัตถุประสงค์ของงานวิจัย คือ ในการหาปริมาณที่เหมาะสมของสารฟอกสี คือ ซีลีเนียมและโคบอลต์ที่จะนำไปใช้ในกระบวนการฟอกสีแก้วที่มีปริมาณของเหล็กสูง ได้นำหลักการของเวคเตอร์สีที่สร้างไว้ในไดอะแกรมสีมาใช้ในการหาปริมาณของสารฟอกสี ผลการวิจัย แสดงให้เห็นว่า แม้แก้วที่มีปริมาณเหล็กอยู่สูงถึงร้อยละ 0.1 โดยน้ำหนัก สามารถถูกฟอกสีได้โดยใช้ซีลีเนียมในรูปของเฟอรัสซีลีไนด์ประมาณ 14 ppm และ โคบอลต์ประมาณ 7 ppm อย่างไรก็ตามค่าความสว่างลดลง เนื่องจากมีปริมาณโคบอลต์ค่อนข้างมาก

ผลของงานวิจัยนี้สามารถเป็นแนวทางต่อโรงงานแก้ว อย่างไรก็ตาม เพื่อให้แก้วที่ผลิตได้มีคุณภาพดีมีสีใสก็ควรเลือกใช้วัตถุดิบ โดยเฉพาะ ทรายที่มีปริมาณของเหล็กให้ต่ำที่สุดเท่าที่จะหาได้ โดยปริมาณเหล็กจากวัตถุดิบไม่ควรเกินประสิทธิภาพที่สารฟอกสีสามารถฟอกได้ นอกจากนั้นควรมีการตรวจค่าคุณภาพสีของผลิตภัณฑ์อย่างต่อเนื่องเพื่อควบคุมคุณภาพให้สม่ำเสมอตลอดไป

เอกสารอ้างอิง

[1] Güldal, UE. S., Yamaran, A. The role of sulphur in selenium colouring mechanism. **In XIV International Congress on Glass, New Delhi (India)**, Colloquium Papers, 1986, Vol. 1, p.208.

[2] Höfler, W. About the behavior of selenium in glass. **Glastech. Berichte,** 1934, vol. 12, p.117.

[3] Johnson, W. D. Oxidation-reduction equilibria in iron containing Glass. **Journal of the American Ceramics Society,** 1964, vol. 47, p.198.

[4] Dietzel, A. The theory of decolorizing with selenium. Journal of the Society Glass Technology 1937, vol. 21, p.87.

[5] Falcone, R., Hreglich, M., Vallotto, M., Verita, M. X-ray fluorescence analysis of raw materials for the glass and ceramic industries. **Glass Technology,** 2002, vol. 43, p.39.

[6] Fanderlik, I. **Optical properties of glass.** Amsterdam : Elsevier Scientific Publishers, 1983.

[7] Müller-Simon, H.; Barklage-Hilgefort, H. Use of selenium for the production of container glass. **In Proceedings of STDA 5th International Symposium,** Bruxelles : n.p.,1994, p.273.

[8] Bamford, C. R. **Colour generation and control in glass.** Amsterdam : Elsevier Scientific Publishers, 1977.

[9] Hunt, R. S. **The measurement of appearance.** New York : Wiley, 1975.