การเตรียมผงสีเซรามิกจากเศษหนังฟอกเหลือทิ้ง

Preparation of ceramic pigment from tanned leather waste

1

ปราณี จันทร์ลา[1*], นิธิวัชร์ นวอัครฐานนท์[2], อรวรรณ ศรีคุ้มวงษ์[1]
Pranee Junlar[1*], Nithiwach Nawaukkaratharnant[2], Orawan Srekumwong[1]
รับบทความ: 1 มีนาคม 2565 แก้ไขบทความ: 17 พฤษภาคม 2565 ยอมรับตีพิมพ์: 6 มิถุนายน 2565

บทคัดย่อ

งานวิจัยนี้ได้ศึกษาการนำเศษหนังฟอกเหลือทิ้งที่เกิดขึ้นจากอุตสาหกรรมฟอกหนังซึ่งมีโครเมียม (Cr) เป็นส่วนประกอบมาใช้ผลิตเป็นผงสีเซรามิก โดยเริ่มจากนำเศษหนังฟอกเหลือทิ้งมาวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมี และองค์ประกอบทางเฟสด้วยเครื่อง X-ray fluorescence (XRF) และ X-ray diffraction (XRD) ตามลำดับ จากนั้นนำเศษหนังฟอกเหลือทิ้งเผาที่ 1,100 ºC พบเฟสหลักคือ โครเมียม (II) ออกไซด์ (Cr_2O_3) ถูกใช้เป็นแหล่งของโครเมียมสำหรับการผลิตผงสี นำเศษหนังหลังเผามาบดผสมแบบเปียกกับซิงค์ออกไซด์ (ZnO) อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ ($Al(OH)_3$) เพื่อผลิตผงสีชมพูในระบบ Zn- Al-Cr และผสมกับซิงค์ออกไซด์และเฟอร์ริกออกไซด์ (Fe_2O_3) เพื่อผลิตผงสีน้ำตาลในระบบ Zn-Fe-Cr นำส่วนผสมไปเผาที่อุณหภูมิ 1,200 ºC ก่อนนำไปใช้เป็นผงสีในเคลือบของสโตนแวร์ จากนั้นเติมเศษหนังหลังเผาและผงสีที่เตรียมได้ 10 wt% ลงในเคลือบเซรามิกใส เคลือบลงบนเนื้อดินบิสกิตแล้วนำไปเผาที่อุณหภูมิ 1,200 ºC ผลการทดลองพบว่าชิ้นทดสอบหลังเผาให้สีเขียว สีชมพู และสีน้ำตาล ดังนั้น เศษหนังฟอกเหลือทิ้งสามารถเป็นแหล่งให้โครเมียมที่นำไปผลิตเป็นผงสีเซรามิกได้ นอกจากนั้น ยังได้ทดสอบหาปริมาณสารตะกั่ว (Pb) แคดเมียม (Cd) และโครเมียม (Cr) ที่ละลายออกจากเคลือบ

Abstract

This research studies on the utilization of tanned leather waste from tannery industries composed of chromium for producing the ceramic pigment.Firstly, the chemical composition and phase composition of the waste were characterized using X-ray fluorescence (XRF)and X-ray diffraction (XRD), respectively. The waste fired at 1,100 ºC, which the main phase was chromium (II) oxide (Cr_2O_3), was used as chromium source to create the ceramic pigment. The fired waste was wet-mixed with ZnO and $Al(OH)_3$ to create the pink pigment (Zn-Al-Cr system) and with ZnO and Fe_2O_3 to create the brown pigment (Zn-Fe-Cr system). The mixtures were then fired at 1,200°C before using as ceramic pigment in a glazed stoneware. 10 wt%of the fired waste and the prepared pigments were separately added into the transparent glaze and were then coated on the biscuit samples before firing at 1,200 ºC. The results shown that the glazed samples (green, pink, and brown) were successfully produced the ceramic pigment using the tanned leather waste as chromium source. Moreover, the leaching of Lead (Pb), Cadmium (Cd) and Chromium (Cr) from glazed product were detected.

คำสำคัญ: สีเซรามิก เศษหนังฟอกเหลือทิ้ง การเตรียมสีเซรามิก
Keywords: Ceramic pigment, Tanned leather waste, Preparation of ceramic pigment

[1] กรมวิทยาศาสตร์บริการ
[2] สถาบันวิจัยโลหะและวัสดุ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย
[*] Corresponding author e-mail address: pranee@dss.go.th

1. บทนำ (Introduction)

อุตสาหกรรมฟอกหนังเป็นอุตสาหกรรมที่มีความสำคัญอุตสาหกรรมหนึ่งของประเทศไทย ซึ่งสามารถผลิตแผ่นหนังสำเร็จรูป เพื่อจำหน่ายทั้งในประเทศและส่งออกไปยังต่างประเทศ โดยสามารถสร้างรายได้ให้กับประเทศไทยเป็นจำนวนมาก แผ่นหนังสำเร็จรูปจะถูกนำไปผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ต่าง ๆ เช่น เครื่องหนังประเภทต่าง ๆ เฟอร์นิเจอร์ และเบาะหนังรถยนต์ เป็นต้น ปัจจุบันมีผู้ประกอบการมากกว่า 100 โรงงาน ส่วนใหญ่ตั้งอยู่ในจังหวัดสมุทรปราการ สำหรับโรงงานขนาดกลาง พบว่าในกระบวนการผลิตแผ่นหนังสำเร็จรูป วัสดุเหลือทิ้งที่เกิดขึ้นในขั้นตอนการตัดแต่งหนังส่วนเกิน ปรับแต่งความหนา และตกแต่งขอบ มีประมาณ 10-20 ตัน/เดือน/โรงงาน โดยวัสดุเหลือทิ้งดังกล่าวถูกนำไปใช้ประโยชน์ในด้านต่าง ๆ เช่น สกัดคอลลาเจนเพื่อใช้งานในด้านการเกษตร เป็นต้น แต่พบว่ายังคงมีวัสดุเหลือทิ้งบางส่วนที่ไม่ถูกนำไปใช้ประโยชน์ ได้แก่ เศษหนังฟอกเหลือทิ้งจากการขัดตกแต่งด้วยกระดาษทรายเพื่อปรับความหนา ซึ่งมีจำนวนประมาณ 2-3 ตัน/ปี/โรงงาน ปัจจุบันโรงงานต้องจ้างบริษัทเอกชนเพื่อนำไปกำจัดในราคาสูง เศษหนังดังกล่าวมีส่วนผสมของโครเมียม เนื่องจากในกระบวนการฟองหนังจะต้องใช้เกลือของโครเมียมเป็นสารเคมีในการฟอกหนัง เพื่อป้องกันการเน่าเสียของแผ่นหนัง [1-3] ซึ่งเกลือดังกล่าวมีส่วนประกอบหลักเป็นโครเมียมมากกว่า 50 % ดังนั้น การใช้เศษหนังฟอกเหลือทิ้งดังกล่าวเป็นแหล่งของโครเมียมจึงมีความน่าสนใจ

สีเซรามิก คือ สีที่ได้จากการนำวัตถุดิบที่มีส่วนประกอบของสารประกอบออกไซด์ของโลหะมาบดผสมและเผาให้อยู่ในรูปของผลึกที่มีความเสถียรของโครงสร้าง เมื่อนำไปผสมในเคลือบจะให้สีที่สม่ำเสมอและถูกต้อง ทำให้สะดวกในการใช้งานและควบคุมกระบวนการผลิตผลิตภัณฑ์เซรามิกได้ดี ส่วนใหญ่แล้วผลึกจะอยู่ในรูปของสารประกอบออกไซด์ โดยวัตถุดิบที่นำมาใช้ผลิตผงสีเซรามิก คือ ออกไซด์ของโลหะต่าง ๆ ได้แก่ ดีบุก (Sn), โคบอล (Co), นิกเกิล (Ni), วาเนเดียม (Va), เหล็ก (Fe) และ โครเมียม (Cr) เป็นต้น ด้วยการนำออกไซด์ที่ให้สีต่าง ๆ มาผสมกันในอัตราส่วนต่าง ๆ และนำไปเผาที่อุณหภูมิในช่วง 1,100-1,300 ºC ซึ่งจะทำให้เกิดสีหลังเผาที่แตกต่างกัน เพื่อผลิตสีที่หลากหลายและนำไปใช้เพื่อสร้างผลิตภัณฑ์ที่มีสีสันที่สวยงาม [4-6]

จากงานวิจัยเกี่ยวข้องกับการผลิตสีเซรามิก พบว่าการผลิตผงสีเซรามิกสีแดงและสีเปลือกมังคุด (Sn-Ca-Si-Cr) เป็นสีเซรามิกที่ได้มาจากการผสมของดีบุกออกไซด์ (SnO_2) โคบอลออกไซด์ (Co_2O) ซิลิกอนไดออกไซด์ (SiO_2) และโครเมียมออกไซด์ (Cr_2O_3) จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 1,250-1,300 ºC พบว่าผงสีหลังเผาเกิดเป็นสีแดง จนถึงสีเปลือกมังคุด ซึ่งเกิดจากการแพร่ของไอออนโครเมียมเข้าไปในโครงสร้างของผลึกที่อุณหภูมิสูง ทำให้สีเกิดความเสถียรและไม่ละลายออกจากโครงสร้างในสภาวะบรรยากาศออกซิเดชัน และยังพบว่าองค์ประกอบทางเคมีของสารตั้งต้นเป็นสิ่งสำคัญ โดยจำเป็นต้องควบคุมไม่ให้มีส่วนประกอบของเหล็กปนเปื้อนในปริมาณสูง [4-7]

นอกจากนั้น สำหรับการผลิตผงสีเซรามิกสีเขียว (Cr-Co-Zn-Al) เป็นสีเซรามิกที่ได้มาจากการผสมโคบอลออกไซด์ โครเมียมออกไซด์ ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) อะลูมินา (Al_2O_3) เผาที่อุณหภูมิ 1,250-1,280 ºC พบว่าได้ผงสีหลังเผาเป็นสีเขียวที่เสถียรที่อุณหภูมิสูง เนื่องจากวัตถุดิบส่วนใหญ่ทนไฟสามารถใช้เป็น Body stain ได้ [4-8]

ยิ่งไปกว่านั้น โครเมียมออกไซด์ ยังสามารถนำมาผสมกับซิงค์ออกไซด์ และเหล็กออกไซด์ ให้ผงสีเซรามิกสีน้ำตาลเมื่อเผาที่อุณหภูมิ 1,200-1,300 ºC และได้ผงสีชมพูเมื่อนำโครเมียมออกไซด์มาผสมกับอะลูมินา ซิงค์ออกไซด์ และกรดบอริก เผาที่อุณหภูมิ 1,200-1,300 ºC โดยการเกิดสีนั้นจะขึ้นอยู่กับปริมาณโครเมียมออกไซด์ที่เติมลงในส่วนผสมหลัก ในกรณีที่เติมปริมาณโครเมียมออกไซด์ไม่เกิน 1 wt% พบว่าสีหลังเผาจะไม่ปรากฏเป็นสีชมพู แต่จะออกเป็นสีเหลืองอมส้ม ซึ่งถ้าต้องการให้เกิดสีชมพูจะต้องใส่ในปริมาณมากกว่าหรือเท่ากับ 5 wt% [4-8]

จากการศึกษางานวิจัยที่เกี่ยวข้อง พบว่า ส่วนตะกอนน้ำทิ้ง (sludge) จากอุตสาหกรรมฟอกหนัง สามารถเป็นแหล่งให้โครเมียม ที่ใช้เป็นวัตถุดิบในเตรียมผงสีดำเพื่อใช้ในอุตสาหกรรมเซรามิกได้ ด้วยการนำตะกอนดังกล่าวไปเผาที่อุณหภูมิ 1,100 ºC จากนั้นนำไปผสมเหล็กออกไซด์ (Fe_2O_3) 35-55 wt% คอปเปอร์ออกไซด์ (CuO) 10-15 wt% นิกเกิลออกไซด์ (Ni_2O_3) 20-25 wt% เผาที่อุณหภูมิ 1,200 ºC จะได้ผงสีดำที่สามารถนำไปใช้เป็นผงสีเซรามิกได้ [9] หรือนำส่วนเศษหนัง (Leather waste) ที่เป็นวัสดุเหลือทิ้งจากโรงงานฟอกหนัง เผาแคลไซด์ที่อุณหภูมิ 900 ºC ผสมกับซิงค์ออกไซด์ 1 โมล อะลูมินา 0.95 โมล และ เศษหนังแคลไซด์ 0.05 โมล เผาที่อุณหภูมิ 1,200 ºC เกิดเป็นโครงสร้างสปิเนล $ZnAl_{0.95}Cr_{0.05}O_4$ ผงสีชมพู สามารถใช้เป็นผงสีเซรามิกได้ [10]

เพื่อตอบโจทย์ของระบบเศรษฐกิจหมุนเวียน (Circular economy) การนำวัสดุเหลือทิ้งที่เป็นขยะกลับมาสร้างคุณค่าใหม่ โดยนำมาเป็นวัตถุดิบในการผลิตเป็นผลิตภัณฑ์ชนิดใหม่จึงเป็นสิ่งที่น่าสนใจ ดังนั้น คณะวิจัยจึงสนใจศึกษาความเป็นไปได้ในการนำเศษหนังฟอกที่มีส่วนประกอบของโครเมียม ซึ่งเป็นวัสดุเหลือทิ้งจากกระบวนการปรับความหนาของแผ่นหนังด้วยการขัดกระดาษทรายจากอุตสาหกรรมฟอกหนัง กลับมาใช้ใหม่ในการผลิตผงสีเซรามิกซึ่งเป็นวัสดุที่สำคัญในอุตสาหกรรมเซรามิก สำหรับใช้ในการตกแต่งลวดลายให้ผลิตภัณฑ์เซรามิกมีสีสันสวยงามและน่าใช้ รวมทั้งเพิ่มมูลค่าให้กับผลิตภัณฑ์ โดยเริ่มจากการนำเศษหนังฟอกเหลือทิ้งที่เกิดขึ้นจากอุตสาหกรรม

ฟอกหนังมาวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเทคนิค X-ray fluorescence (XRF) องค์ประกอบทางเฟสด้วยเทคนิค X-raydiffraction (XRD) ศึกษาอุณหภูมิเผาที่เหมาะสม โดยเผาเศษหนังที่อุณหภูมิ 800-1,100 °C ในบรรยากาศปกติ จากนั้นนำไปวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีและองค์ประกอบทางเฟส ศึกษาผลของการใช้เศษหนังหลังเผาที่เตรียมได้ในการใช้เป็นแหล่งของโครเมียมออกไซด์สำหรับการผลิตผงสีเซรามิกสีชมพู (ระบบ Zn- Al-Cr) และสีน้ำตาล (ระบบ Zn-Fe-Cr) นำเศษหนังหลังเผาที่เตรียมได้และผงสีเซรามิกvทั้ง 2 สี มาทดลองใช้งานเป็นแหล่งให้สีในเคลือบใสบนชิ้นทดสอบผลิตภัณฑ์เซรามิก

2. วิธีการวิจัย (Experimental methods)

2.1 สารเคมี

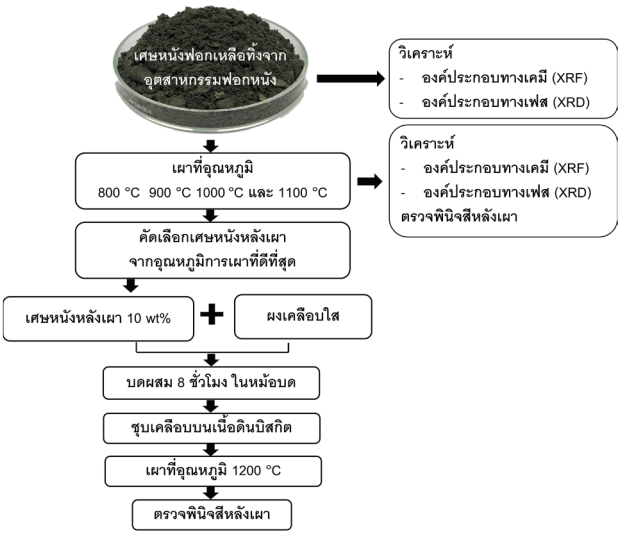
- เศษหนังฟอกเหลือทิ้งจากโรงงานฟอกหนัง ของบริษัท อุตสาหกรรมฟอกหนังสงวนกิจ จำกัด
- ซิงค์ออกไซด์ (ZnO) ของบริษัท เซอร์นิค จำกัด
- อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ ($Al(OH)_3$) ของบริษัท ไฮมีเดีย (Himedia) จำกัด
- เฟอร์ริกออกไซด์ (Fe_2O_3) ของบริษัท พ็อททารี่ เคลย์ จำกัด
- กรอบอริก (H_2BO_3) ของบริษัท พ็อททารี่ เคลย์ จำกัด
- เคลือบใสสำเร็จรูป ของบริษัท เซอร์นิค จำกัด

2.2 วิธีดำเนินงาน

2.2.1 นำเศษหนังฟอกเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมฟอกหนังที่ใช้เป็นวัตถุดิบตั้งต้น มาอบที่อุณหภูมิ 110 °C เป็นเวลา 24 ชั่วโมง เพื่อกำจัดความชื้น และนำไปวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเครื่อง XRF (ยี่ห้อ Bruker รุ่น S8 Tiger) และองค์ประกอบทางเฟสด้วยเครื่อง XRD (ยี่ห้อ Bruker รุ่น D8 Advance) ใช้ Cu-K_α radiation ที่ scanning speed 2 องศาต่อนาที ในช่วงมุม 2-theta ตั้งแต่ 5 ถึง 80°

2.2.2 ศึกษาอุณหภูมิการเผาที่เหมาะสมด้วยการนำเศษหนังฟอกเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมฟอกหนังไปเผาที่อุณหภูมิ 800-1,100 °C ยืนไฟเป็นเวลา 1 ชั่วโมง เพื่อให้ได้เศษหนังหลังเผาซึ่งมีองค์ประกอบของโครเมียมออกไซด์ที่สามารถนำไปใช้ทำเป็นผงสีเซรามิกได้ และวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเครื่อง XRF และองค์ประกอบทางเฟสด้วยเครื่อง XRD

2.2.3 คัดเลือกเศษหนังหลังเผาที่อุณหภูมิที่เหมาะสม โดยพิจารณาจากองค์ประกอบทางเฟส มาทดลองใช้งานในเคลือบใส โดยนำเศษหนังหลังเผาที่เตรียมได้ปริมาณ 10 wt% ผสมกับเคลือบใสสำเร็จรูป และบดผสมแบบเปียกด้วยลูกบดอะลูมินาในหม้อบดเป็นเวลา 8 ชั่วโมง โดยกำหนดเป็นชื่อสูตร C1 จากนั้นนำไปเคลือบด้วยวิธีการชุบบนชิ้นทดสอบเนื้อดินบิสกิตที่เตรียมจากเนื้อดินเซรามิกชนิดสโตนแวร์ และนำไปเผาเคลือบที่อุณหภูมิ 1,200 °C ยืนไฟเป็นเวลา 30 นาที ตรวจพินิจสีที่ได้หลังเผา ขั้นตอนการทดลองและลักษณะของเศษหนังก่อนเผาแสดงดังรูปที่ 1

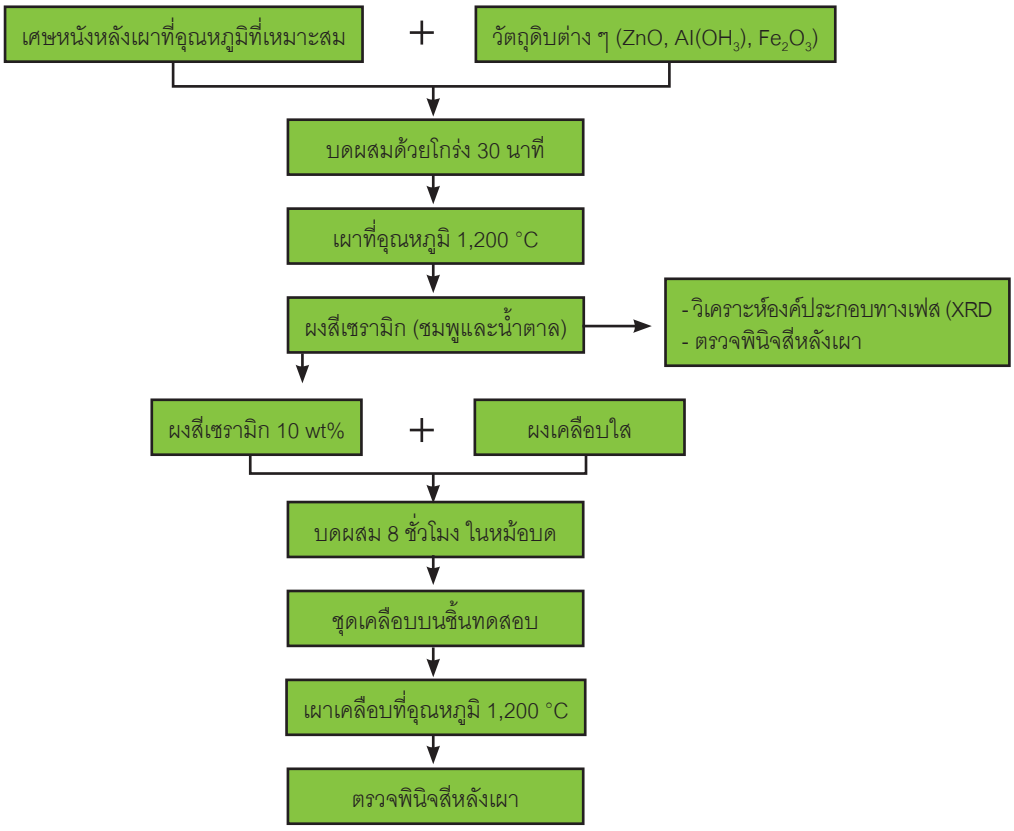


รูปที่ 1 ขั้นตอนการทดลองเตรียมเศษหนังหลังเผาและการทดลองใช้งานร่วมกับเคลือบใส

2.2.4 ศึกษาการเตรียมผงสีเซรามิกสีชมพูและสีน้ำตาล ด้วยการคัดเลือกเศษหนังหลังเผาที่อุณหภูมิเหมาะสมที่สุดมาผสมกับวัตถุดิบชนิดอื่น ๆ โดยผสมกับซิงค์ออกไซด์ อะลูเนียมไฮดรอกไซด์ และกรดบอริก เพื่อสังเคราะห์ผงสีชมพู และนำเศษหนังหลังเผาผสมกับซิงค์ออกไซด์ และเฟอร์ริกออกไซด์ เพื่อสังเคราะห์ผงสีน้ำตาล โดยการบดผสมแบบแห้งในเครื่องบดโกร่งเป็นเวลา 30 นาที จากนั้นนำผงที่บดได้บรรจุในเบ้าอะลูมินาและเผาที่อุณหภูมิ 1,200 °C เป็นเวลา 1 ชั่วโมง ในบรรยากาศปกติ ในการทดลองนี้ใช้สูตรส่วนผสมผงสีเซรามิกทั้ง 2 สี ตามเอกสารทางวิชาการของวรรณา [5] ซึ่งมีสูตรโครงสร้างและส่วนผสมตามตารางที่ 1 และมีขั้นตอนการทดลองเตรียมผงสีเซรามิกดังรูปที่ 2

ตารางที่ 1 สูตรและโครงสร้างผงสีเซรามิกสีชมพูและสีน้ำตาล [5]

ชื่อ	โครงสร้าง	สูตร-ส่วนผสม	สีหลังเผา
A3	Zinc Chrome alumina pink spinel $Zn(Al,Cr)_2O_4$	$ZnO\ (0.8\ Al,0.2\ Cr)_2O_3$ ส่วนผสม 1. ซิงค์ออกไซด์ 31.3 wt% 2. อะลูมิเนียมไฮดรอกไซด์ 47.9 wt% 3. กรดบอริก 9.1 wt% 4. เศษหนังหลังเผาที่อุณหภูมิ 1,100 ºC 11.7 wt%	สีชมพู
B2	Zinc Iron Chromite brown spinel $(Zn,Fe)(Fe,Cr_2)O_4$	$ZnO\ (0.4\ Fe,0.6\ Cr)_2O_3$ ส่วนผสม 1. ซิงค์ออกไซด์ 34.3 wt% 2. เหล็กออกไซด์ 27.1 wt% 3. เศษหนังหลังเผาที่อุณหภูมิ 1,100 ºC 38.6 wt%	สีน้ำตาล



รูปที่ 2 ขั้นตอนการทดลองเตรียมผงสีเซรามิก (สีชมพูและน้ำตาล) และการทดลองใช้งานร่วมกับเคลือบใส

3. ผลและวิจารณ์ (Results and discussion)

ตารางที่ 2 แสดงผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีของเศษหนังฟอกเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมฟอกหนัง พบว่าส่วนใหญ่เป็นค่าการสูญเสียน้ำหนักหลังเผา (Loss of ignition หรือ LOI) ซึ่งมีค่ามากถึง 91 % เนื่องจากองค์ประกอบหลักของวัสดุเหลือทิ้งเป็นสารประกอบอินทรีย์ ส่วนองค์ประกอบที่เหลืออยู่คือ โครเมียมออกไซด์ (Cr_2O_3) 4.66 % ส่วนองค์ประกอบอื่น ๆ ที่พบ เช่น SiO_2 SO_3 ZnO และ Cl เกิดจากการใช้สารเคมีในกระบวนการผลิต [11-12]

ตารางที่ 2 องค์ประกอบทางเคมีของเศษหนังฟอกเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมฟอกหนัง

องค์ประกอบทางเคมี (wt%)	Cr_2O_3	SiO_2	SO_3	Al_2O_3	ZnO	Na_2O	MgO	P_2O_5	Cl	อื่น ๆ	LOI
	4.66	0.69	1.85	0.31	0.11	0.07	0.11	0.31	0.53	0.89	91.00

แผนภาพ XRD ของเศษหนังฟอกเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมฟอกหนังก่อนเผาและหลังเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ แสดงดังรูปที่ 3 โดยเห็นได้ว่าเศษหนังฟอกเหลือทิ้งก่อนเผา (อบ 110 ºC) มีโครงสร้างแบบอสัณฐาน (Amorphous) และมีโครงสร้างที่เป็นผลึกบางส่วน ประกอบด้วย 2 เฟส คือ โซเดียมโครเมียมออกไซด์ (Sodium chromium oxide: Na_4CrO_4) และโซเดียมโครเมียมซัลเฟต (Sodium chromium sulfate: $NaCr_5SO_4$) ซึ่งเกิดจากปฏิกิริยาระหว่างหนังและสารเคมีที่ใช้ในการฟอกหนัง เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 800 ºC พบว่าเกิดเฟสโครเมียม (III) ออกไซด์ (Chromium (III) oxide: Cr_2O_3) เป็นเฟสหลัก และเฟสรองเป็น ซิงค์โครเมียมออกไซด์ (Zinc chromium oxide: $ZnCrO_4$) และพบเฟสโครเมียมออกไซด์ (Chromium oxide: Cr_5O_{12}) เหลืออยู่เพียงเล็กน้อย รวมถึงพบควอตซ์ (Quartz: SiO_2) บางส่วน เมื่อเผาที่อุณหภูมิ 900 ºC และ 1,000 ºC พบว่าเฟสหลักยังคงเป็น Cr_2O_3 และยังคงมีเฟส Cr_5O_{12} และพบเฟสควอตซ์เพียงเล็กน้อย จากนั้นเมื่อเผาที่สูงขึ้นที่อุณหภูมิ 1,100 ºC พบว่า Cr_2O_3 ยังคงเป็นเฟสหลักและมีความเข้มของพีคที่สูงขึ้นอย่างชัดเจน และยังคงพบเฟสรองคือ ควอตซ์ และพบพีคของซิงค์โครเมียมออกไซด์ที่อยู่ในรูปโครงสร้าง $ZnCr_2O_4$ เล็กน้อย

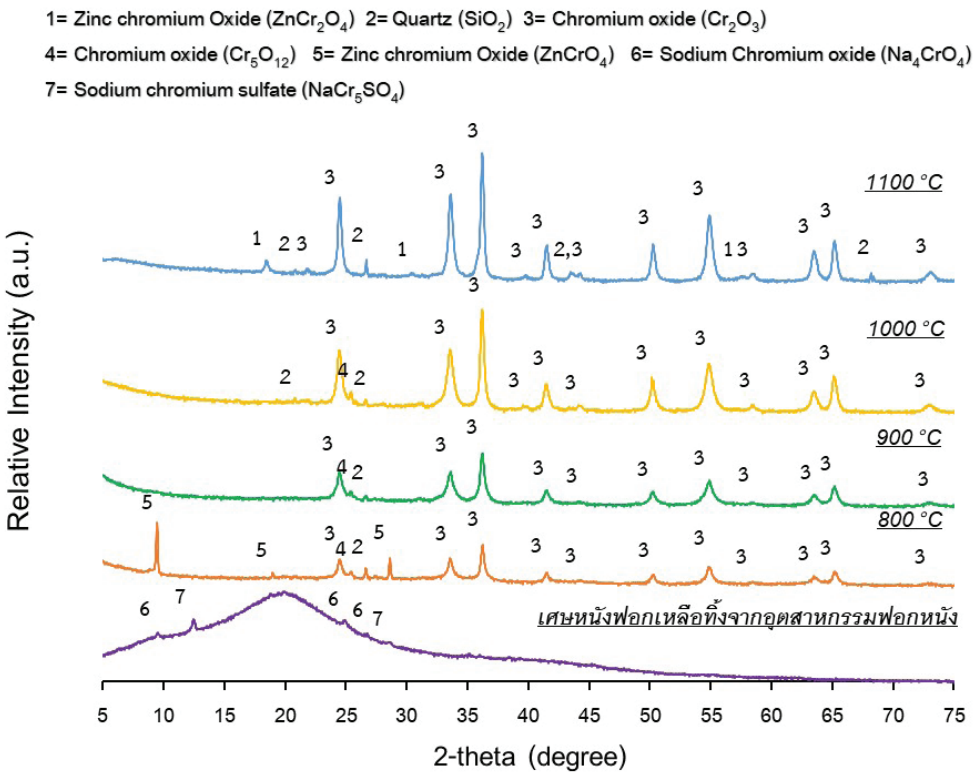
ในเศษหนังหลังเผาทุกอุณหภูมิตรวจพบเฟสควอตซ์ รวมทั้งสารประกอบของซิงค์ เนื่องจากวัสดุเหลือทิ้งที่นำมาใช้ในการทดลองนี้มาจากขั้นตอนการตกแต่งหนังด้วยกระดาษทรายซึ่งผ่านกระบวนการฟอกและย้อมสีมาแล้ว เมื่อพิจารณาเศษหนังหลังเผาที่ 1,100 ºC ไม่พบโครงสร้างผลึกแบบ Cr_5O_{12} เนื่องจากเกิดการเปลี่ยนแปลงเฟสไปเป็น Cr_2O_3 การเปลี่ยนแปลงนี้สามารถเกิดได้เมื่ออยู่ในสภาวะการให้ความร้อนที่อุณหภูมิสูงมากขึ้น โดยอุณหภูมิในการเปลี่ยนเฟสจะขึ้นกับองค์ประกอบทางเคมีของสารร่วมอื่น ๆ ตามสภาวะแวดล้อม เส้นทางการเปลี่ยนเฟสมีดังนี้ [13-14]

$$CrO_3 \rightarrow Cr_8O_{21} \rightarrow Cr_6O_{15}, Cr_2O_5, Cr_5O_{12} \rightarrow Cr_2O_3$$

ส่วนเฟสซิงค์โครเมียมออกไซด์ $ZnCr_2O_4$ เกิดจากการเกิดปฏิกิริยาการละลายของของแข็งระหว่าง ZnO และ Cr_2O_3 ในขณะเผา ทำให้เกิดไอออน Zn_2+ ละลายเข้าไปในตำแหน่ง Octahedral แทนที่ไอออน Cr_3+ บางตำแหน่งแบบสุ่ม เกิดเป็นโครงสร้างแบบสปิเนลของ ZnO/Cr_2O_3 ดังนั้น การเผาที่อุณหภูมิ 1,100 ºC จึงเป็นอุณหภูมิการเผาที่ดีที่สุดต่อการเผาเศษหนังฟอกเหลือทิ้งเพื่อผลิตเศษหนังหลังเผาซึ่งมีองค์ประกอบเป็นเฟสโครเมียมออกไซด์ทั้ง Cr_2O_3 และ $ZnCr_2O_4$ ที่มีความเสถียรและไม่เป็นพิษ รวมทั้งเกิดเฟสร่วมที่ส่งผลดีต่อการสังเคราะห์ผงสีเซรามิกในการทดลองขั้นต่อไป นอกจากนั้นผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเฟสยังสอดคล้องกับผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีด้วยเครื่อง XRF ของเศษหนังหลังเผาที่ 1,100 ºC ดังตารางที่ 3 อย่างไรก็ตาม จากแผนภาพ XRD อาจไม่แสดงเฟสที่มีองค์ประกอบทางเคมีบางชนิด เนื่องจากอาจอยู่ในรูปของอสัณฐาน (Amorphous) หรืออยู่ในรูปผลึกที่มีปริมาณน้อยมากซึ่งทำให้เครื่อง XRD ไม่สามารถตรวจสอบได้

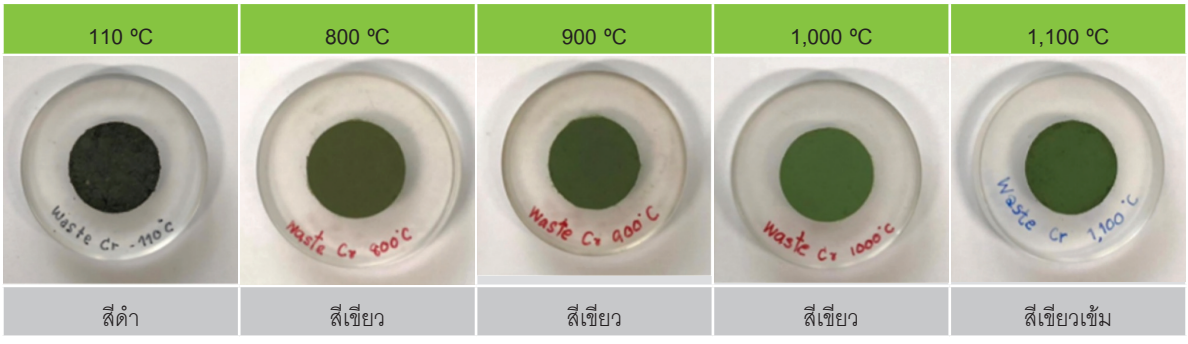
ตารางที่ 3 องค์ประกอบทางเคมีของเศษหนังฟอกเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมฟอกหนังหลังเผาที่ 1,100ºC

องค์ประกอบทางเคมี (wt%)	Cr_2O_3	SiO_2	SO_3	Al_2O_3	ZnO	Na_2O	MgO	P_2O_5	Cl	อื่น ๆ
	64.96	9.60	0.26	4.28	1.47	0.93	1.55	4.31	7.39	5.25



รูปที่ 3 องค์ประกอบทางเฟสของเศษหนังฟอกเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมฟอกหนังทั้งก่อนเผาและหลังเผาที่อุณหภูมิ 800-1,100 ºC

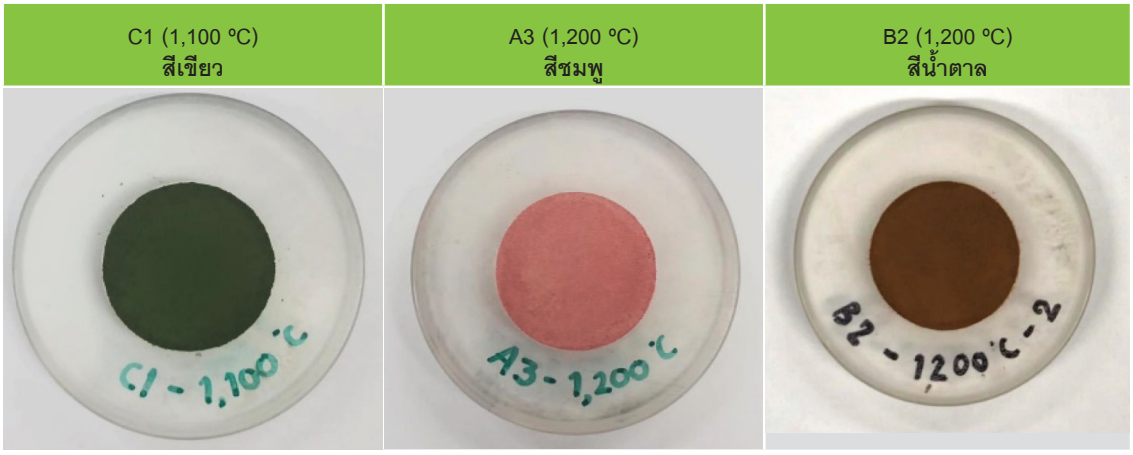
รูปที่ 4 แสดงสีของเศษหนังฟอกเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมฟอกหนังทั้งก่อนเผาและเศษหนังหลังเผาที่อุณหภูมิ 800-1,100ºC พบว่าสีของผงตัวอย่างเกิดการเปลี่ยนแปลงจากสีดำ (หลังอบที่ 110 ºC) ไปเป็นสีเขียวหลังเผาในทุกอุณหภูมิ จะเห็นได้ว่าเมื่ออุณหภูมิการเผาสูงขึ้น ความชัดเจนของสีเขียวจะเพิ่มขึ้น ดังรูปที่ 5 ซึ่งสอดคล้องกับผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเฟส โดยเฟส Cr_2O_3 เป็นเฟสที่ให้สีเขียว ดังนั้น เมื่อพบเฟส Cr_2O_3 มากขึ้น จึงทำให้เศษหนังหลังเผามีสีเขียวที่ชัดเจนยิ่งขึ้น



รูปที่ 4 สีหลังเผาของเศษหนังฟอกเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมฟอกหนังที่เผาตั้งแต่อุณหภูมิ 800-1,100 ºC

ในส่วนของผลจากการสังเคราะห์ผงสีเซรามิกสีชมพู (A3) และสีน้ำตาล (B2) และใช้เศษหนังหลังเผาที่อุณหภูมิ 1,100 ºC (C1) แสดงดังรูปที่ 5 เป็นแหล่งของโครเมียมออกไซด์ นำมาผสมร่วมกับวัตถุดิบอื่น ๆ โดยในสูตร A3 เตรียมได้จากการนำเศษหนังหลังเผาที่อุณหภูมิ 1,100 ºC ผสมกับซิงค์ออกไซด์ อะลูเนียมไฮดรอกไซด์ และกรดบอริกตามสูตรเคมี ZnO (0.8 Al,0.2 Cr)$_2O_3$ เพื่อให้เกิดโครงสร้างสปิเนล $Zn(Al,Cr)_2O_4$ และเผาที่อุณหภูมิ 1,200 ºC สามารถให้สีหลังเผาเป็นผงสีชมพู ผลวิเคราะห์องค์ประกอบทางเฟส พบว่าสูตร A3 ก่อนเผา พบเพียง 2 เฟสหลัก คือ ซิงค์ออกไซด์ และโครเมียม

ออกไซด์ ส่วนอะลูเนียมไฮดรอกไซด์ และกรดบอริก อยู่ในรูปอสัณฐานจึงทำให้ไม่ปรากฏพีคและเฟสหลังเผาที่อุณหภูมิ 1,200 ºC พบเฟสหลักเพียงเฟสเดียว คือ ซิงค์อะลูมิเนียมโครเมียมออกไซด์ Zinc Aluminum chromium oxide ($Zn((Al_{1.6}Cr_{0.4})O_4$) ดังรูปที่ 6 และพบว่าในสูตร B2 เตรียมได้จากการนำเศษหนังหลังเผาที่อุณหภูมิ 1,100 ผสมกับซิงค์ออกไซด์ และเฟอร์ริกออกไซด์ ตามสูตรเคมี ZnO (0.4 Fe,0.6 Cr)$_2O_3$ เพื่อให้เกิดโครงสร้างสปิเนล (Zn,Fe)(Fe,Cr$_2$)O_4 และเผาที่อุณหภูมิ 1,200 ºC ผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเฟส พบว่าสูตร B2 ก่อนเผา พบเฟสหลัก 3 เฟส คือ ซิงค์ออกไซด์ เฟอร์ริกออกไซด์ (Hematite) และโครเมียมออกไซด์ และเฟสหลังเผาที่อุณหภูมิ 1,200 ºC พบเฟสหลักเพียงเฟสเดียว คือ ซิงค์โครเมียมไอเอิร์นออกไซด์ Zinc chromium iron oxide ($Zn((Fe_{1.5}Cr_{0.5})O_4$) ซึ่งทำให้เกิดสีหลังเผาเป็นสีน้ำตาล ดังรูปที่ 7 [15-17]

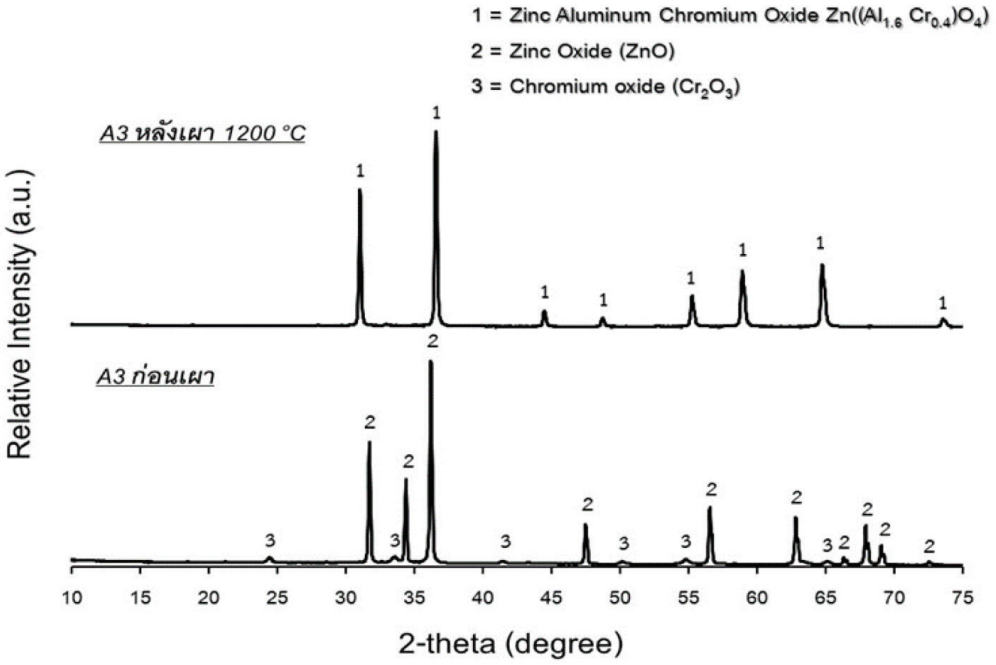


C1 (1,100 ºC)
เศษหนังหลังเผาที่อุณหภูมิ 1,100 ºC

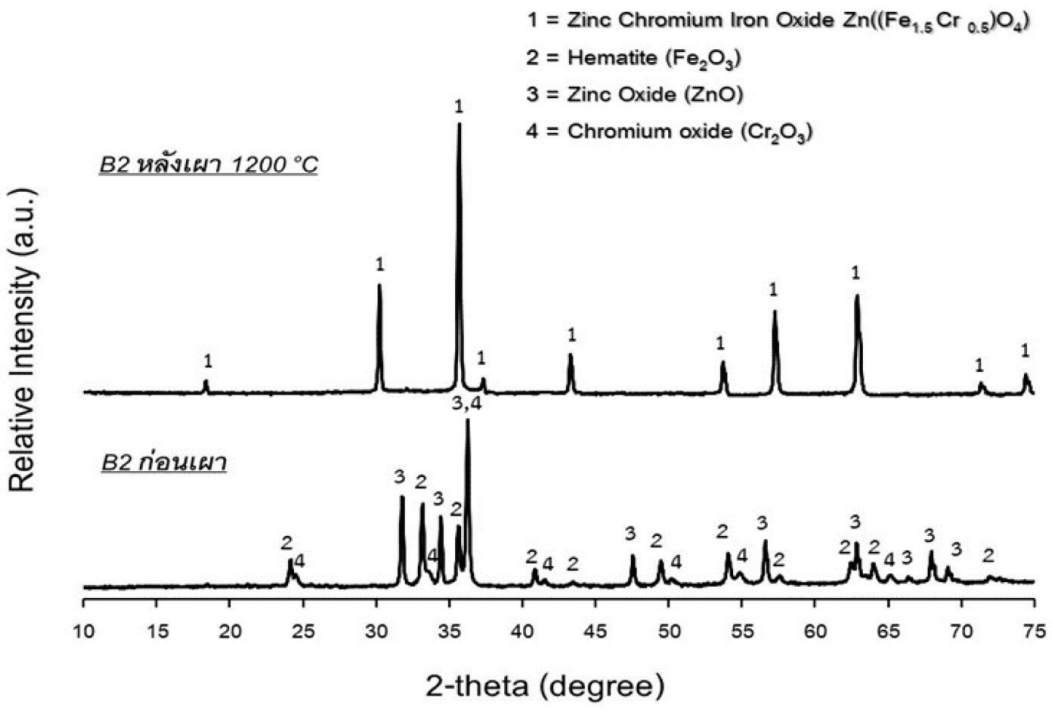
A3 (1,200 ºC)
ผงสีเซรามิกสีชมพู ZnO (0.8 Al,0.2 Cr)$_2O_3$

B2 (1,200 ºC)
ผงสีเซรามิกสีน้ำตาล ZnO (0.4 Fe,0.6 Cr)$_2O_3$

รูปที่ 5 สีหลังเผาของการสังเคราะห์ผงสีเซรามิกสีชมพูและสีน้ำตาลที่อุณหภูมิ 1,200 ºC



รูปที่ 6 แผนภาพ XRD ของการสังเคราะห์ผงสีเซรามิกสีชมพูสูตร A3 ก่อนเผาและหลังเผาที่อุณหภูมิ 1,200 ºC



รูปที่ 7 แผนภาพ XRD ของการสังเคราะห์ผงสีเซรามิกสีน้ำตาลสูตร B2 ก่อนเผาและหลังเผาที่อุณหภูมิ 1,200 ºC

รูปที่ 8 แสดงส่วนผสมของผงสีและเคลือบ และลักษณะชิ้นทดสอบหลังเผาเคลือบอุณหภูมิ 1,200 ºC สำหรับการทดลองใช้แหล่งของโครเมียมที่ได้จากการใช้เศษหนังหลังเผาที่อุณหภูมิ 1,100 ºC ในปริมาณ 10 wt% ผสมในเคลือบใส แล้วนำไปชุบเคลือบบนชิ้นทดสอบเนื้อดินสโตนแวร์ จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 1,200 ºC พบว่าให้สีหลังเผาเป็นสีเขียวเข้มผิวเคลือบมีลักษณะมันวาวไม่เกิดรานตัวหลังเผา ส่วนการนำผงสีเซรามิกสีชมพูสูตร A3 ปริมาณ 10 wt% และ ผงสีเซรามิกสีน้ำตาลสูตร B2 ที่สังเคราะห์ได้ในปริมาณ 10 wt% ผสมลงเคลือบใส แล้วนำไปชุบเคลือบบนชิ้นทดสอบเนื้อดินสโตนแวร์ จากนั้นนำไปเผาที่อุณหภูมิ 1,200 ºC พบว่าสามารถให้สีเคลือบหลังเผาเป็นสีชมพูอ่อนและสีน้ำตาลเข้ม ตามลำดับ โดยผิวเคลือบมีความมันวาวไม่เกิดรานตัวหลังเผา นอกจากนั้น เพื่อเพิ่มความมั่นใจในการใช้งานผลิตภัณฑ์ที่มีส่วนผสมของเศษหนังหลังเผาในปริมาณ 10 wt% (สูตร C1) จึงได้ทำการเตรียมชิ้นทดสอบรูปทรงถ้วยขนาดเส้นผ่านศูนย์กลาง 7.5 เซนติเมตร จำนวน 3 ใบ ดังรูปที่ 9 ทดสอบสารตะกั่ว แคดเมียม และโครเมียมที่ละลายจากภาชนะเซรามิกที่ใช้กับอาหาร ตามมาตรฐาน มอก.32-2546 [18] ทดสอบโดยใช้วิธีการสกัดผิวภาชนะด้วยสารละลายกรดแอซีติก 4 % (v/v) ที่ตู้ควบคุมอุณหภูมิ 22 ± 2 ºC เป็นเวลา 24 ชั่วโมง จากนั้นนำไปทดสอบด้วยเครื่องอะตอมมิกแอบซอร์ปชั่นสเปกโทรโฟโตมิเตอร์ชนิดเฟลม (Flame atomic absorption spectrometry FAAS : ยี่ห้อ Varian รุ่น AA280FS) ผลการทดสอบพบว่าไม่พบปริมาณสารตะกั่ว แคดเมียม และโครเมียม

สูตร	ส่วนผสม	สี	ชิ้นทดสอบหลังเผา 1,200 ºC
1	เคลือบใส + เศษหนังหลังเผาที่อุณหภูมิ 1,100 ºC (C1) 10 wt%	สีเขียว	
2	เคลือบใส + ผงสีชมพู (A3) 10 wt%	สีชมพู	
3	เคลือบใส + ผงสีน้ำตาล (B2) 10 wt%	สีน้ำตาลเข้ม	

รูปที่ 8 ส่วนผสมเคลือบและลักษณะชิ้นทดสอบเคลือบหลังเผาที่อุณหภูมิ 1,200 ºC

รูปที่ 9 ชิ้นทดสอบรูปถ้วยเคลือบสูตร C1 ทดสอบสารตะกั่ว แคดเมียม และโครเมียมที่ละลายจากภาชนะเซรามิกที่ใช้กับอาหาร ตามมาตรฐาน มอก.32-2546

4. สรุป (Conclusion)

ผลการทดลองนำเศษหนังฟอกเหลือทิ้งจากอุตสาหกรรมฟอกหนังมาเผาที่อุณหภูมิต่าง ๆ พบว่าการเผาที่ 1,100 ºC เป็นอุณหภูมิที่เหมาะสมในการเตรียมเศษหนังหลังเผาที่มีความเสถียร โดยให้สีผงหลังเผาเป็นผงสีเขียวเข้ม ซึ่งประกอบไปด้วยเฟสหลักคือ โครเมียม (III) ออกไซด์ และเมื่อนำมาผสมเคลือบใส และเผาเคลือบที่อุณหภูมิ 1,200 ºC พบว่าให้สีเคลือบหลังเผาเป็นสีเขียวเข้มและผิวเคลือบมีความมันวาวไม่เกิด รานตัว และเมื่อนำชิ้นงานหลังเคลือบมาทำการทดสอบหาสารตะกั่ว แคดเมียม และโครเมียมที่ละลายจากภาชนะเซรามิกที่ใช้กับอาหารตามมาตรฐาน มอก.32-2546 ไม่พบปริมาณสารตะกั่ว แคดเมียม และโครเมียม ในส่วนของการนำเศษหนังหลังเผามาใช้เป็นแหล่งของโครเมียมในส่วนผสมในการสังเคราะห์ผงสีเซรามิกสีชมพูที่มีโครงสร้าง $Zn((Al_{1.6}Cr_{0.4})O_4)$ และสีน้ำตาลที่มีโครงสร้าง $Zn((Fe_{1.5}Cr_{0.5})O_4)$ หลังเผาที่อุณหภูมิ 1,200 ºC พบว่าสามารถให้สีหลังเผาตามต้องการ คือ สีชมพูและสีน้ำตาล ตามลำดับ และเมื่อนำผงสีเซรามิกดังกล่าวมาผสมกับเคลือบใส ทดลองเผาเคลือบที่อุณหภูมิ 1,200ºC พบว่าสามารถให้สีเคลือบหลังเผาเป็นสีชมพูและสีน้ำตาลตามต้องการ โดยผิวเคลือบมีความมันวาวไม่เกิดรานตัวหลังเผา ดังนั้น เศษหนังหลังเผาที่อุณหภูมิ 1,100 ºC จึงมีแนวโน้มที่จะสามารถนำมาใช้เป็นแหล่งของโครเมียมออกไซด์เพื่อเป็นผงสีเขียวใส่ผสมเคลือบเซรามิก และเพื่อสังเคราะห์ผงสีเซรามิกสีชมพูและสีน้ำตาลได้

5. กิตติกรรมประกาศ (Acknowledgement)

ขอขอบคุณผู้บังคับบัญชาและเจ้าหน้าที่ กองวัสดุและวิศวกรรม ทุกท่านช่วยสนับสนุนการทำงานวิจัย และสำนักงานการวิจัยแห่งชาติ (วช.) สำหรับเงินสนับสนุนส่วนหนึ่ง รวมทั้ง บริษัท อุตสาหกรรมฟอกหนัง สงวนกิจ จำกัด สำหรับการให้ความอนุเคราะห์เศษหนังฟอกเหลือทิ้งและข้อมูล ห้องปฏิบัติการกลุ่มวิจัยและพัฒนาเซรามิกและแก้ว กรมวิทยาศาสตร์บริการ สำหรับการทดสอบสารตะกั่ว แคดเมียม และโครเมียมที่ละลายจากภาชนะเซรามิกที่ใช้กับอาหารตามมาตรฐาน มอก.32-2546

6. เอกสารอ้างอิง

[1] NOGUEIRA, FRANCISCO G.E., ISABELA A. CASTRO, ANA R.R. BASTOS, GUILHERME A.SOUZA, JANICE G.DE.CARVALHO, and LUIZ C.A. OLIVEIRA. Recycling of solid waste rich in organic nitrogen from leather industry:Mineral nutrition of rice plants. *Journal of Hazardous Materials*. 2011, **186**, 1064–1069.

[2] BETHELHEM HAILE TESEMA. *Tannery solid waste generation rate and preparation of leather board from chrome shaving waste and plant fibers "A wealth from waste approach for leather industry"*.Degree of master of science, Environmental science Addis Ababa University. 2018.

[3] SATHISH, M., B. MADHAN, and J.R. RAO. Leather solid waste: An eco-benign raw material for leather chemical preparation-A circular economy example. *Waste Management*. 2019, **87**, 357–367.

[4] คชินท์ สายอินทวงศ์. *สีเซรามิก (Color stain)* [ออนไลน์]. 2551 เข้าถึงจาก: http://www.thaiceramicsociety.com/rm_paint_ceramiccolor.php. [อ้างถึงวันที่ 20 กุมภาพันธ์ 2565].

[5] วรรณา ต.แสงจันทร์. การวิจัยและพัฒนาสีเซรามิกชนิดสปิเนลสีน้ำตาล และสีชมพู. *เอกสารเผยแผร่ผลงานวิชาการ* . กรุงเทพฯ : กรมวิทยาศาสตร์บริการ, 2542.

[6] OZEL, E. and S. TURAN. Production and characterization of iron-chromium pigments and their interactions with transparent glazes. *Journal of the European Ceramic Society*. 2003, **23**, 2097–2104.

[7] สุจินดา โชติพานิช และ วรรณา ต.แสงจันทร์. สีผงเซอร์คอน. *วารสารกรมวิทยาศาสตร์บริการ*. 2535, **40**(130) กันยายน, 5-11.

[8] VERGER, L., O. DARGAUD, N. MENGUY, D. TROADEC, and L. CORMIER. Interaction between Cr-bearing pigments, and transparent glaze: A transmission electron microscopy study. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2017, **459**, 184-191.

[9] CHEN, Z., Y. DU, Z. LI, D. SUN, and C. ZHU. Synthesis of black pigments containing chromium from leather sludge. *Ceramics International*, 2015, **41**, 9455–9460.

[10] LAZAU, R.I., C. PACURARIU, D. BECHERESCU, and R. IANOS. Ceramic pigments with chromium content from leather wastes. *Journal of the European Ceramic Society*. 2007, **27**, 1899–1903.

[11] TAHIRI, S., A. ALBIZANE, A. MESSAOUDI, M. AZZI, J. BENNAZHA. S.A. YOUNSSI, and M.BOUHRIA.Thermal behaviour of chrome shavings and of sludges recovered after digestion of tanned solid wastes with calcium hydroxid. *Waste Management*. 2007, **27**, 89–95.

[12] YANGA, Y., H. MAA, X. CHENA, C. ZHUA, and X. LI. Effect of incineration temperature on chromium speciation in real chromium-rich tannery sludge under air atmosphere. *Environmental Research*. 2020, **183**, 109159.

[13] NORBY, P., A. NORLUND, H. FJELLVAG, and M. NIELSEN. The crystal structure of Cr8O21 determined from powder diffraction data:Thermal transformation and magnetic properties of a chromium-chromate-tetracchromate. *Journal of Solid State Chemistry*. 1991, **94**(2), 281-293.

[14] MAO, L., B. GAO, N. DENG, L. LIU, and H, CUI. Oxidation behavior of Cr(III) during thermal treatment of chromium hydroxide in the presence of alkali and alkaline earth metal chlorides. *Chemosphere*. 2016, **145**,1-9.

[15] LAZAU, R.I., C.PACURAIU, R. BECHERESCU, and R.IANOS. Ceramic pigments with chromium content from leather wastes.*Journal of the European Ceramic Society.* 2007, **27**, 1899–1903.

[16] GRYGAR, T., P. BEZDICKA, J. DEDECEK, E. PETROVSKY, and O. SCHNEEWEISS. Fe_2O_3-Cr_2O_3 system revised. *Ceramics-Silikáty*. 2003,**47** (1), 32-39.

[17] TUYEN, T.N., N.D. QUYEN, and T.B. LAM. Synthesis of $FexZn_{1-x}Cr_2O_4$ brown ceramic pigment by starch assisted sol-gel process. *Hue University Journal of Science: Natural Science*, 2019,**128**, 13–19.

[18] สำนักงานมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม (สมอ.). มอก. 32-2546. *มาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรม วิธีทดสอบตะกั่วและแคดเมียมที่ละลายจากภาชนะเซรามิก ภาชนะเซรามิกแก้ว และภาชนะแก้วที่ใช้กับอาหาร*. กรุงเทพฯ : สมอ. 2546.