การปรับปรุงสูตรแก้ว เพื่อการลดพลังงานการหลอมแก้ว

Batch Modification for Glass Melting Energy Reduction

เอกรัฐ มีชูวาศ[1]**, กนิษฐ์ ตะปะสา[1]*, เทพีวรรณ จิตรวัชรโกมล[1]*

บทคัดย่อ

กระบวนการผลิตแก้วชนิดโซดาไลม์ สามารถเปลี่ยนการใช้วัตถุดิบจากเดิมที่ใช้ ทราย (SiO_2) โซดาแอช (Na_2CO_3) โดโลไมต์ ($CaMg(CO_3)$) และอะลูมินา (Al_2O_3) ปรับปรุงสูตรโดยแทนที่ โดโลไมต์ ด้วย วอลลาสโตไนต์ ($CaSiO_3$) ร่วมกับ แมกนีเซียมออกไซด์ (MgO) หรือ แทนที่อะลูมินาด้วย โพแทสเซียมเฟลด์สปาร์ ($KAlSi_3O_8$) หรือ ไพโรฟิลไลต์ ($Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$) จากการคำนวณทางเทอร์โมไดนามิกส์และทดสอบเปรียบเทียบสมบัติการหลอมด้วยวิธี Batch-Free time พบว่าแก้วที่ทำการปรับปรุงสูตรสามารถหลอมตัวได้ง่ายขึ้น ใช้พลังงานในการหลอมต่ำกว่าเดิม เมื่อเตรียมแก้วจากสูตรทั้งหมด หลังจากทำการวิเคราะห์หาองค์ประกอบทางเคมีและทดสอบสมบัติด้านต่างๆ พบว่า แก้วที่ปรับปรุงสูตรแก้วยังคงมีองค์ประกอบทางเคมีและสมบัติใกล้เคียงกับสูตรแก้วเดิม ดังนั้นการปรับปรุงสูตรแก้ว สามารถลดการใช้พลังงานลงได้และมีความเป็นไปได้ที่จะนำไปใช้กระบวนการผลิตแก้ว

Abstract

Soda-lime silicate glass is produced from the commercial batch composing of sand (SiO_2), soda ash (Na_2CO_3), dolomite ($CaMg(CO_3)_2$) and alumina (Al_2O_3). The batch modification is done by replacing wollastonite ($CaSiO_3$) with magnesium oxide (MgO) , and potassium feldspar ($KAlSi_3O_8$) or pyrophyllite ($Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$) with alumina. From thermodynamic calculations and Batch-Free Time testing, it was found that the modification batch had a lower melting energy (exploited heat) and higher melting ability, respectively. The modified-batch glasses also had similar chemical compositions and physical properties comparing with the original batch. This implies that the batch modification can reduce energy consumption and is probable to introduce into a large scale glass production.

คำสำคัญ : แก้ว, การหลอมแก้ว , การลดพลังงาน

Keywords : Glass , Glass melting , Energy reduction

[1]ศูนย์เชี่ยวชาญด้านแก้ว, โครงการฟิสิกส์และวิศวกรรม, กรมวิทยาศาสตร์บริการ

*E-mail address: kanit@dss.go.th, tepiwan@dss.go.th

**corresponding author E-mail address: ekarat@dss.go.th

1. บทนำ (Introduction)

กระบวนการผลิตแก้วและกระจกประกอบไปด้วย การเตรียมและการผสมวัตถุดิบ (batch and mixing) การหลอมวัตถุดิบ (melting) การขึ้นรูป (forming) การอบแก้ว (annealing) และการตรวจสอบและบรรจุ (inspection and packing) พลังงานที่ใช้ในแต่ละกระบวนการมีความแตกต่างกัน กระบวนการที่ใช้พลังงานมากที่สุดคือ กระบวนการหลอมที่เตาหลอม ซึ่งใช้พลังงานโดยประมาณร้อยละ 80 ของพลังงานที่ใช้ทั้งหมด วัตถุดิบในการผลิตแก้วที่สำคัญได้แก่ ทรายแก้ว (SiO_2), โซดาแอช (Na_2CO_3) และหินปูน ($CaCO_3$) รวมถึงแร่ชนิดต่างๆที่ใช้ในอุตสาหกรรมแก้ว มีความสัมพันธ์กับการใช้พลังงานในการหลอมแก้ว ซึ่งวัตถุดิบแต่ละชนิดต้องการพลังงานที่ใช้ในการเกิดปฏิกิริยาในตัววัตถุดิบนั้นๆเองหรือกับวัตถุดิบตัวอื่นๆไม่เท่ากัน [1] การปรับปรุงสูตรแก้วจึงเป็นวิธีการหนึ่งที่สามารถเพิ่มประสิทธิภาพในการใช้พลังงาน โดยทำศึกษาการใช้พลังงานในการหลอมแก้วของวัตถุดิบทั้งก่อนและหลังการปรับปรุงสูตร ศึกษาพฤติกรรมของวัตถุดิบระหว่างกระบวนการหลอม เพื่อให้ทราบถึงสมบัติด้านการหลอมจะเป็นส่วนช่วยให้สามารถลดการใช้พลังงานในการหลอมแก้วได้โดยที่แก้วที่ผลิตได้ยังคงมีองค์ประกอบและคุณสมบัติไม่แตกต่างจากเดิม

การผลิตแก้วชนิดโซดาไลม์โดยทั่วไปนั้นใช้การเตรียมส่วนผสมโดยการผสมวัตถุดิบหลักแต่ละชนิดเข้าด้วยกันก่อนนำเข้าสู่เตาหลอมแก้ว [2] แนวทางการเพิ่มประสิทธิภาพการใช้พลังงานในการหลอมแก้วในปัจจุบันทำได้โดยการเพิ่มปริมาณเศษแก้วลงไปทำให้แก้วหลอมตัวได้ง่ายและเร็วขึ้น [3] แต่เนื่องจากการใช้เศษแก้วมีข้อจำกัดหลายประการทั้งปริมาณและคุณภาพของเศษแก้วที่ผ่านกระบวนการคัดแยกยังไม่สม่ำเสมอ ในกระบวนการผลิตจึงสามารถใช้เศษแก้วได้จำกัดที่ปริมาณหนึ่งเท่านั้น ในปี 2004 Carty, W. M. และคณะ [4] ได้นำเสนอแนวทางการลดพลังงานในการหลอมโดยการแยกผสมวัตถุดิบหลักเพื่อให้เกิดปฏิกิริยากันก่อน คือส่วนที่หนึ่ง ทราย ทำปฏิกิริยากับ โซดาแอช และ ส่วนที่สองทราย ทำปฏิกิริยากับ หินปูน ก่อนที่จะนำทั้งสองส่วนไปหลอมรวมกันในเตาหลอมซึ่งสามารถลดการใช้พลังงานลงได้ ในรายงานของ Montoya, B. G. และคณะ [5] ได้นำเสนอแนวทางการปรับปรุงกระบวนการหลอมโดยให้ โซดาแอชทำปฏิกิริยากับ หินปูน ก่อนที่จะเกิดปฏิกิริยากับ ทรายภายหลัง ซึ่งสามารถลดการใช้พลังงานในการหลอมได้เช่นเดียวกัน และรายงานวิจัยการแทนที่ หินปูนด้วย วอลลาสโตไนต์ เมื่อคำนวณทางเทอร์โมไดนามิกส์สามารถลดพลังงานในการหลอมลงได้ร้อยละ 10 สอดคล้องกับผลการทดสอบสมบัติการหลอมตัวด้วยวิธี Batch-Free Time โดยที่แก้วที่ปรับปรุงสูตรยังคงมีองค์ประกอบทางเคมีและสมบัติด้านต่างๆเช่นเดียวกับสูตรแก้วเดิม [6]

การคำนวณทางเทอร์โมไดนามิกส์ [7]

ค่าพลังงานทางทฤษฎีที่วัตถุดิบแก้วต้องการใช้สำหรับการเปลี่ยนแปลงจากวัตถุดิบไปเป็นเนื้อแก้ว คือ exploited heat, H_{ex} สามารถคำนวณได้จากสองส่วนคือ

1. ค่าพลังงานทางเคมี ΔH°_{chem} ในการเปลี่ยนวัตถุดิบแก้ว (batch) ไปเป็น เนื้อแก้วและก๊าซที่อุณหภูมิห้อง

$$\text{Batch (25 °C)} \Rightarrow \text{Glass + Batch gases (25 °C)} \quad (1)$$

$$\Delta H^{\circ}_{chem} \Rightarrow H^{\circ}_{(glass)} + H^{\circ}_{(gas)} - H^{\circ}_{(batch)} \quad (2)$$

2. ค่าพลังงานที่ทำให้เนื้อแก้วอุณหภูมิเพิ่มขึ้นจากอุณหภูมิห้องถึงอุณหภูมิการหลอม $\Delta H_{T(glass)}$, T อุณหภูมิหลอมตัวของแก้ว

$$H_{ex} \Rightarrow \Delta H^{\circ}_{chem} + \Delta H_{T(glass)} \quad (3)$$

ในการปรับเปลี่ยนสูตรแก้วเพื่อลดพลังงานนั้น จำเป็นต้องเลือกใช้วัตถุดิบที่ทดแทน ที่มีความต้องการพลังงานในการทำปฏิกิริยาลดลง และเกิดปฏิกิริยากับวัตถุดิบตัวอื่นง่ายขึ้น ทำให้ค่าพลังงานทางเคมี ΔH°_{chem} ลดลง ดังนั้นจึงส่งผลให้ค่าความต้องการพลังงานที่ใช้ทางทฤษฎีสำหรับการเปลี่ยนแปลงจากวัตถุดิบไปเป็นเนื้อแก้ว ลดลงไปด้วย

2. วิธีการวิจัย (Experimental)

2.1 สูตรแก้วที่ใช้ในการวิจัยดังแสดงในตารางที่ 1.

Table 1. Glass batch formula

Raw material	Weight percent			
	Original batch	Batch A	Batch B	Batch C
1. Sand	60.90	60.30	57.00	57.00
2. Soda ash (Na_2CO_3)	19.70	21.60	19.10	19.70
3. Dolomite($CaMg(CO_3)_2$)	18.30	-	18.20	18.20
4. Wollastonite ($CaSiO_3$)	-	12.60	-	-
5. Magnesium oxide (MgO)	-	4.30	-	-
6. Alumina (Al_2O_3)	1.10	1.20	-	-
7. Potassium feldspar ($KAlSi_3O_8$)	-	-	5.70	-
8. Pyrophillite ($Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$)	-	-	-	5.10

การปรับปรุงสูตรเปรียบเทียบระหว่างสูตรตั้งต้น กับสูตรที่ทำการปรับปรุง โดยสูตร A แทนที่ โดโลไมต์ด้วย วอลลาสโตไนต์ กับแมกนีเซียมออกไซด์ ส่วนสูตร B และ C แทนที่ อะลูมินาด้วย โพแทสเซียมเฟลด์สปาร์ หรือ ไพโรฟิลไลต์ ตามลำดับ วัตถุดิบที่ใช้ทั้งหมดนำมาจากโรงงานแก้ว

2.2 การทดสอบการหลอมตัวของวัตถุดิบแก้วด้วยวิธี Batch-Free Time [8]

การทดสอบความสามารถในการหลอมตัวของ batch ในน้ำแก้วเมื่อระยะเวลาแตกต่างกัน โดยทำการหลอมเศษแก้วปริมาณ 75 กรัมให้เป็นน้ำแก้วที่อุณหภูมิ 1400 °C ก่อนนำแต่ละ batch (Original batch Batch A Batch B และ Batch C) ปริมาณ 45 กรัม ที่ต้องการทดสอบเติมลงไป ดังแสดงในภาพที่ 1. จับเวลา 40 50 และ 60 นาที เอาออกจากเตาหลอมและนำมาอบที่อุณหภูมิ 550 °C หลังจากเย็นตัวแล้วนำมาเปรียบเทียบความสามารถในการหลอมตัวของวัตถุดิบ

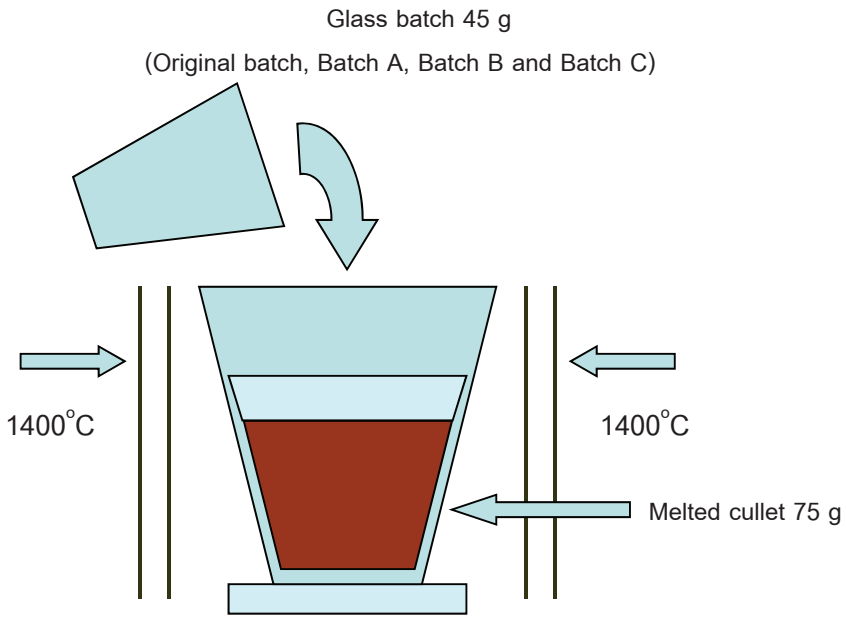


Figure 1. Batch-Free Time testing

2.3 **เตรียมตัวอย่าง** Original batch Batch A Batch B **และ** Batch C **น้ำหนักแก้วประมาณ 200 กรัม**

โดยหลอมในเตาหลอมไฟฟ้าที่อุณหภูมิ 1500 °C 2 ชั่วโมง เทแต่ละ batch ในแบบพิมพ์หลังจากนั้นจึงอบที่อุณหภูมิ 570 °C 1 ชั่วโมง และทิ้งไว้ให้เย็นในเตาอบ นำมาวิเคราะห์หาองค์ประกอบทางเคมีด้วยเครื่อง Wavelength-dispersive XRF spectrometer, S8 Tiger, Bruker AXSX, สมบัติการขยายตัวเชิงเส้นเนื่องจากความร้อนด้วย วิธี dilatometeric, NETZSCH DIL 402 PC สมบัติทางแสงด้วยเครื่อง UV/Vis spectrophotometer, Analytikjana Specord 250.

3. ผลและวิจารณ์ (Results and Discussion)

3.1 **ค่าพลังงานทางทฤษฎีที่วัตถุดิบต้องการใช้สำหรับการเปลี่ยนแปลงจากวัตถุดิบไปเป็นเนื้อแก้ว** (exploited heat, H_{ex})

คำนวนค่าพลังงานทางทฤษฎีที่อุณหภูมิ 1400 °C แสดงดังตารางที่ 2

Table 2 Thermodynamic calculation of exploited heat, H_{ex}

Batch	H_{ex} (kWh/ton)
Original	540
A	490
B	535
C	480

จากการคำนวณค่าพลังงานทางเทอร์โมไดนามิกส์พบว่าสูตรที่ปรับปรุงใหม่มีความต้องการใช้พลังงานทางทฤษฎี ต่ำกว่าสูตรตั้งต้นดังนั้นเมื่อนำมาทำการทดลองจึงมีความเป็นไปได้ในทางปฏิบัติว่าแก้วสูตรดังกล่าว มีความสามารถในการหลอมตัวดีขึ้น

3.2 **ผลการทดสอบความสามารถของการหลอมตัวของวัตถุดิบแก้วด้วยวิธี** Batch-Free Time

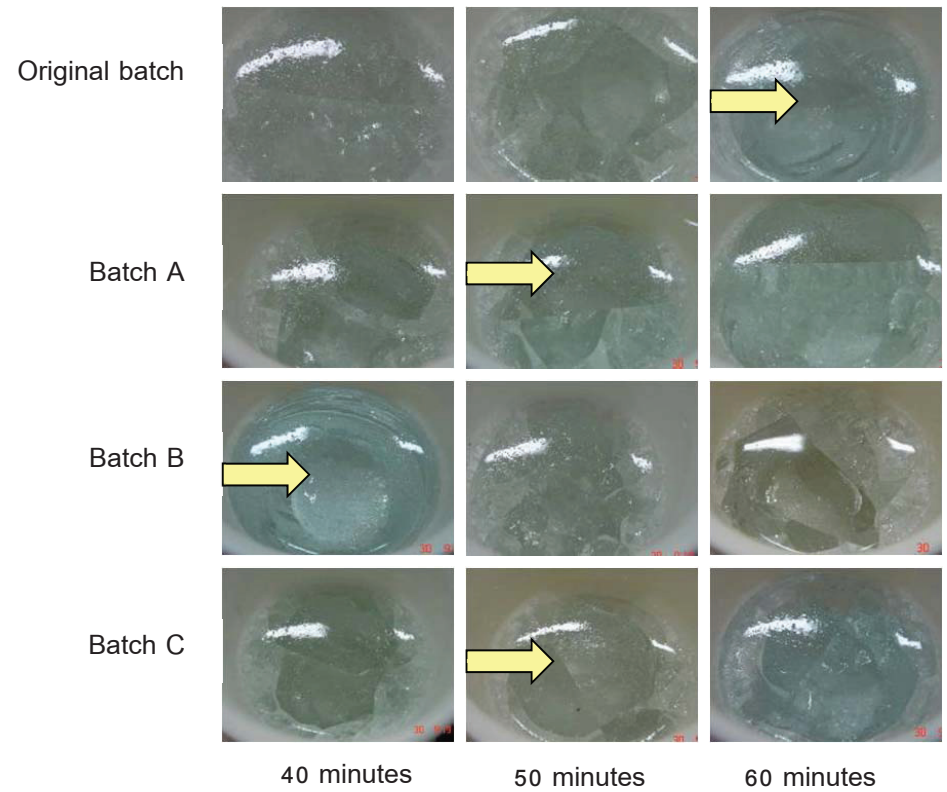


Figure 2 The results from Batch-Free Time tested

ผลการทดสอบพบว่าสูตรแก้วตั้งต้นหลอมตัวหมดที่เวลา 60 นาที สูตร B ซึ่งแทน อะลูมินา ด้วย โพแทสเซียมเฟลด์สปาร์ การหลอมตัวใช้เวลาที่น้อยที่สุด (40 นาที) เนื่องจาก เฟลด์สปาร์ มีสมบัติเป็นตัวช่วยลดอุณหภูมิในกระบวนการหลอม และเมื่อนำมาใช้เป็นวัตถุดิบแล้วทำให้การหลอมเกิดง่ายที่อุณหภูมิต่ำกว่าสูตรอื่น ตามด้วยสูตร A และ C ที่ใช้ วอลลาสโตไนต์ และ ไพโรฟิลไรต์ หลอมตัวหมดที่เวลา 50 นาที สูตรที่ปรับปรุงใหม่ทั้งหมดหลอมตัวได้ง่ายกว่าสูตรตั้งต้นสอดคล้องกับผลการคำนวณค่าพลังงานทางเทอร์โมไดนามิกส์

3.3 องค์ประกอบทางเคมีของแก้ว ดังแสดงในตารางที่ 3

Table 3 Glass chemical composition

Composition	Weight percent			
	Original batch	Batch A	Batch B	Batch C
SiO_2	72.52	72.72	72.14	70.70
Na_2O	14.20	14.25	14.10	13.88
MgO	4.60	4.56	4.62	4.20
Al_2O_3	1.42	1.42	1.43	1.05
K_2O	0.02	0.02	0.47	0.07
CaO	6.92	6.64	6.88	9.65
TiO_2	0.01	0.01	0.01	0.04
Fe_2O_3	0.02	0.02	0.02	0.04

จากผลการวิเคราะห์องค์ประกอบทางเคมีแบบ Semi-quantitative ด้วยวิธี Wavelength-Dispersive X-ray Fluorescence พบว่าสูตรแก้วทั้งหมดมีปริมาณเหล็กออกไซด์ (Fe_2O_3) น้อยและเท่ากันที่ร้อยละ 0.02 – 0.04 ปริมาณขององค์ประกอบหลักสูตร A และ B ใกล้เคียงกับสูตรเดิม ส่วนสูตร C นั้นมีปริมาณ SiO_2 และ Al_2O_3 ที่ต่ำกว่าและมี CaO ที่สูงกว่าเนื่องมาจากปริมาณองค์ประกอบทางเคมีที่ใช้ในการคำนวณเบื้องต้นอ้างอิงองค์ประกอบของวัตถุดิบจากทางทฤษฎีแต่วัตถุดิบที่ใช้จริงนั้นมีองค์ประกอบอื่นปนจำนวนหนึ่งโดยเฉพาะ CaO

3.4 การทดสอบการขยายตัวเชิงเส้นเนื่องจากความร้อนของแก้ว

จากการทดสอบค่าสัมประสิทธิ์การเชิงเส้นเนื่องจากความร้อน (Coefficient of thermal expansion, COE) ของแก้วด้วยเครื่อง Dilatometer โดยเตรียม batch แต่ละสูตรในปริมาณ 200 กรัม นำไปหลอมที่อุณหภูมิ 1500°C และอบที่อุณหภูมิ 570°C ก่อนนำแก้วดังกล่าวเตรียมเป็นชิ้นทดสอบแล้ว ผลการทดสอบพบว่าแก้วที่ได้ทั้ง 4 สูตรมีค่า COE ช่วงอุณหภูมิ 50-300 °C ที่ไม่แตกต่างกันมากอยู่ในช่วงระหว่าง 8.7-9.3 x 10^{-6} $°C^{-1}$ ดังแสดงในตารางที่ 4 และภาพที่ 3

Table 4 Coefficient of thermal expansion (50-300°C)

Formula	COE (50-300°C), ($\times 10^{-6}$ $°C^{-1}$)
Original batch	9.27
Batch A	9.24
Batch B	9.10
Batch C	8.69

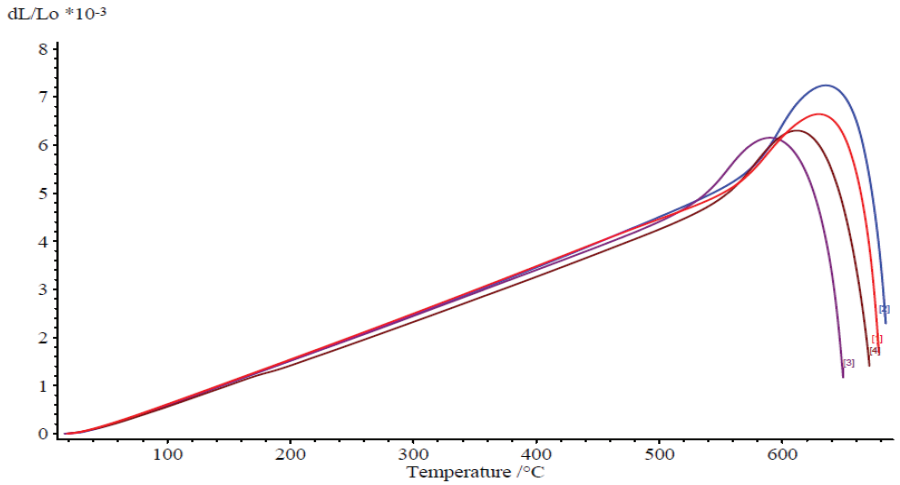


Figure 3 The thermal properties by dilatometric method

3.5 ผลการทดสอบสมบัติทางแสงด้วยเครื่อง UV/Vis spectrophotometer

จากการทดสอบสมบัติการดูดกลืนแสงของแก้วด้วยเทคนิค UV-VIS Spectroscopy พบว่าแก้วทั้ง 4 สูตรมีค่าการดูดกลืนแสงใกล้เคียงกันที่ประมาณร้อยละ 90 ผลการวัดสีระบบ CIE L*a*b* ของแก้วแต่ละสูตรด้วยเทคนิค UV-VIS Spectroscopy พบว่าสีใกล้เคียงกัน สูตร A มีความขาวน้อยกว่าสูตรตั้งต้น ส่วนสูตร C ความขาวอยู่ในระดับใกล้เคียงกันกับสูตรเดิม ส่วนสูตร B มีความขาวมากที่สุด ทั้งนี้แก้วที่หลอมเพื่อใช้ในการทำการทดสอบนี้ไม่ได้เติมสารเคมีที่ช่วยในการปรับสีลงไป แสดงดังภาพที่ 4

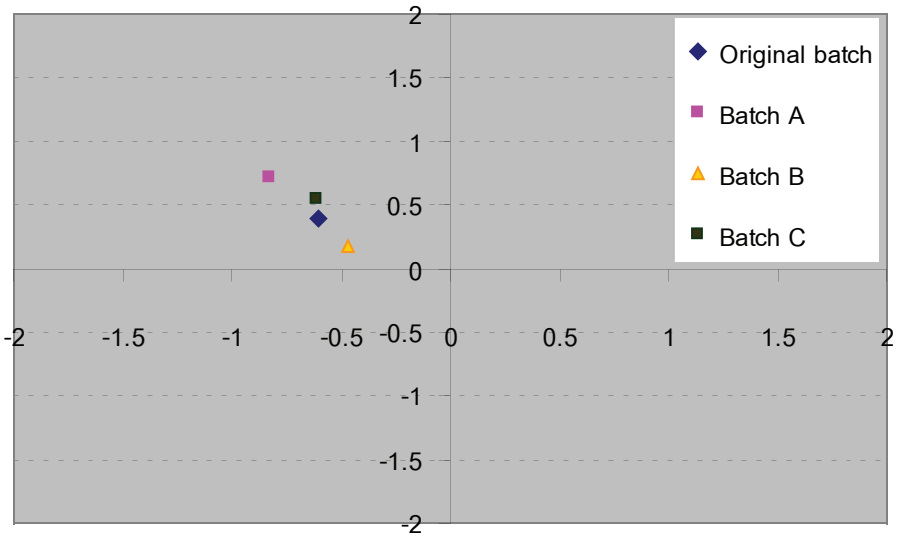


Figure 4 Calculated color in CIE L*a*b* system

4. สรุป (Conclusion)

การปรับปรุงสูตรแก้วสามารถลดพลังงานที่ใช้ในการหลอมได้ โดยวอลาสโตไนต์สามารถใช้ทดแทนโดโลไมต์ในสูตรแก้วเดิมได้ และ เฟลสปาร์หรือไพโรฟิลไรท์สามารถใช้ทดแทนอะลูมิน่าได้ ผลจากการคำนวณทางเทอร์โมไดนามิกส์ พบว่าสามารถลดการใช้พลังงานได้ร้อยละ 1 – 10 ขึ้นอยู่กับชนิดของวัตถุดิบที่นำมาทดแทน โดยที่เนื้อแก้วหลังการปรับปรุงสูตรแล้วยังคงมีองค์ประกอบทางเคมีและคุณสมบัติของแก้วใกล้เคียงกับสูตรแก้วตั้งต้น

5. กิตติกรรมประกาศ (Acknowledgement)

รายงานฉบับนี้ สำเร็จลุล่วงไปได้ด้วยการสนับสนุน ของกรมวิทยาศาสตร์บริการ เป็นส่วนหนึ่งในโครงการการศึกษาสมบัติการหลอมของวัตถุดิบแก้วเพื่อเพิ่มประสิทธิภาพในการใช้พลังงาน

6. เอกสารอ้างอิง (References)

[1] Beerkens, R. G. and van Limpt, J. A. C.”**Evaporation in industrial glass melt furnace,**” J. Glass. Sci Technol., 2001, 74(9): 245-257.

[2] Cable, M. “ **Mechanization of glass manufacture.**” J. Am. Ceram. Soc. 1999, 82, 1093–1112.

[3] Madivate, C., Müller, F. and Wilsmann, W. “**Thermochemistry of glass melting process energy requirement in melting soda-lime-silica glasses from cullet containing batches.**” Glastech. Ber. 1996, 69(6): 167-178.

[4] Carty, W. M., Kim U. and Sinton, C. W. “Selective batching improved commercial glassmelting.“Am. Ceram. Soc. Bull. 2004, 83, 28-32.

[5] Montoya, G. B., Torres-Martines, L. M., Quintana, P. and Ibarra, J. **“Alternative batch compositions in the glass-forming region of the Na2O-CaO-SiO2 system.**” J. Non-Cryst. Solids. 2003, 329, 22–26.

[6] Meechoowas, E., Ketboonruang, P., Tapasa, K., and Jitwatcharakomol, T. **“Improve melting efficency by Batch-to melt conversion.**” Procedia Engineering. 2012, 32, 956-961.

[7] Tapasa, K., and Jitwatcharakomol, T. **“Thermodynamic calculation of exploited heat used in glass melting furnace.**” Procedia Engineering. 2012, 32, 969-975.

[8] Bieler, B. H. and Bunting, A. J. **“Batch-free time vs crucible volume and soda type in glassmelting.**” Am. Ceram. Soc. Bull. 1984, 11, 1405-1407.