

การเปลี่ยนของเสียจากการดองสังกะสีเป็นวัสดุประเภทพลาสติก-เซรามิก



นางสาว นุชราภรณ์ ภัทรเชาว์

ศูนย์วิทยทรัพยากร

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2547

ISBN 974-17-6499-5

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

CONVERSION OF ZINC HYDROMETALLURGICAL WASTE  
TO GLASS-CERAMIC MATERIALS

Miss Bussarapom Patarachao



ศูนย์วิทยทรัพยากร

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Science in Ceramic Technology

Faculty of Science

Chulalongkorn University

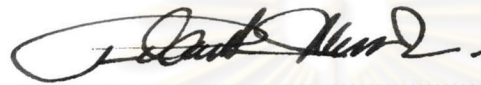
Academic Year 2004

ISBN 974-17-6499-5

Thesis Conversion of zinc hydrometallurgical waste to glass-ceramic materials  
By Miss Bussaraporn Patarachao  
Field of study Ceramic Technology  
Thesis Advisor Sirithan Jiemsirilers, Ph.D.  
Thesis Co-advisor Parjaree Thavorniti, Ph.D.

---

Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

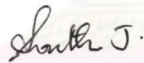


.....Dean of the Faculty of Science  
(Professor Piamsak Menasveta, Ph.D)

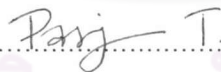
#### THESIS COMMITTEE



.....Chairman  
(Associate Professor Saowaroj Chuayjulit)



.....Thesis Advisor  
(Sirithan Jiemsirilers, Ph.D.)



.....Thesis Co-advisor  
(Parjaree Thavorniti, Ph.D.)



.....Member  
(Associate Professor Supatra Jinawath, Ph.D.)



.....Member  
(Professor Shigetaka Wada, Ph.D.)

นุชราภรณ์ ภัทรเชาว์ : การเปลี่ยนของเสียจากการถลุงสังกะสีเป็นวัสดุประเภทกลาส-เซรามิก. (Conversion of zinc hydrometallurgical waste to glass-ceramic materials)  
 อ. ที่ปรึกษา : ดร.ศิริชนว์ เจียมศิริเลิศ, อ. ที่ปรึกษาร่วม : ดร.ปาจรีย์ ถาวรนิติ, 120 หน้า.  
 ISBN 974-17- 6499-5.

งานวิจัยนี้ได้ทดลองนำของเสียที่ได้จากการถลุงสังกะสีมาเปลี่ยนเป็นวัสดุประเภทกลาส-เซรามิก โดยออกแบบส่วนผสมของการเตรียมแก้วทั้งหมด 25 สูตร วิธีทดลองเริ่มจากผสมของเสียกับส่วนผสมอื่นๆ ตามอัตราส่วนที่ได้กำหนดขึ้น จากนั้นหลอมแก้วที่อุณหภูมิ 1450 องศาเซลเซียสเป็นเวลา 1 ชั่วโมง พบว่าแก้วจำนวน 23 สูตร ถูกหลอมเป็นเนื้อเดียวกัน จากการศึกษาพบว่าแก้วที่เตรียมได้ด้วยเทคนิค DTA พบว่าอุณหภูมิการเกิดแก้ว ( $T_g$ ) และอุณหภูมิการเกิดผลึก ( $T_c$ ) อยู่ในช่วง 550-650 องศาเซลเซียส และ 680-870 องศาเซลเซียส ตามลำดับ แก้วที่ได้ถูกนำไปผลิตเป็นกลาส-เซรามิก ด้วยกระบวนการทางความร้อน จากการวิเคราะห์โครงสร้างจุลภาคและสมบัติของกลาส-เซรามิก พบว่ามีผลึกเกิดขึ้น 5 ชนิด คือ วอลลาสโตไนท์-เฟอรอน ไพรอกซีน อะนอร์ไทต์ ควอร์ตซ และ คริสโตบาไลต์ โดยพบทั้งผลึกเดี่ยวและผลึกผสมในชั้นทดสอบ ทั้งนี้ขึ้นกับส่วนผสมของแก้วและอุณหภูมิที่ใช้ จากการทดสอบหาค่าความทนแรงดัดโค้งของกลาส-เซรามิก แบบ 3 จุด พบว่าชั้นทดสอบมีค่าความทนแรงดัดโค้งสูงสุดเท่ากับ 119.26 เมกะปาสคัล ส่วนการทดสอบหาความทนต่อสารเคมีโดยวัดปริมาณตะกั่วที่ถูกปลดปล่อยออกจากกลาส-เซรามิก ด้วยเทคนิค TCLP พบว่ากลาส-เซรามิกที่เกิดผลึกไพรอกซีนปลดปล่อยตะกั่วออกมามากกว่าค่ามาตรฐานที่ประเทศสหรัฐอเมริกากำหนดไว้คือ 5 ppm ส่วนกลาส-เซรามิกที่เกิดผลึกชนิดวอลลาสโตไนท์-เฟอรอนปลดปล่อยตะกั่วออกมาต่ำกว่ามาตรฐาน นอกจากนี้กลาส-เซรามิกที่เกิดผลึกชนิดเดี่ยวชนิดไพรอกซีนมีสัมประสิทธิ์การขยายตัวทางความร้อนสูงที่สุด ในขณะที่กลาส-เซรามิกที่เกิดผลึกผสมมีค่าสัมประสิทธิ์การขยายตัวต่ำกว่า

ศูนย์วิทยทรัพยากร  
 จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ภาควิชา.....วัสดุศาสตร์..... ลายมือชื่อนิสิต..... นุชราภรณ์ ภัทรเชาว์  
 สาขาวิชา.....เทคโนโลยีเซรามิก..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... สุทธิณี J.  
 ปีการศึกษา.....2547..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม..... ปาจรีย์ ถาวรนิติ

# # 4472312123 : MAJOR CERAMIC TECHNOLOGY

KEY WORD: Glass-ceramics / Zinc waste / TCLP / strength/ Crystals

BUSSARAPORN PATARACHAO : CONVERSION OF ZINC  
HYDROMETALLURGICAL WASTE TO GLASS-CERAMIC MATERIALS. THESIS  
ADVISOR : DR.SIRITHAN JIEMSIRILERS, THESIS COADVISOR : DR.PARJAREE  
THAVORNITI, 120 pp. ISBN: 974-17-6499 -5.

The possibility of conversion of zinc waste into glass-ceramic materials had been studied. Twenty-five different glass compositions were designed. Zinc waste and other raw materials were melted at 1450°C for 1 hour. Twenty-three glasses melted homogeneously. The crystallization behavior studied by DTA showed that  $T_g$  and  $T_c$  of the twenty-five glasses were all between 550-630°C and 680-870°C, respectively. After heat-treatment at four different temperature ranges, the microstructures and properties of the glass-ceramics were examined. The results demonstrated that wollastonite-ferroan, pyroxene, anorthite quartz, and cristobalite formed either as single phase or mixed phases strongly depended on glass-compositions and heat-treatment temperature. The maximum bending strength was ~119.26 MPa. The leachability characteristic of Pb in the glass-ceramics was also examined by Toxic Characteristic Leaching Procedure (TCLP). The leach out concentrations of Pb in the glass-ceramics containing pyroxene phase were all higher than the USA regulatory limit (5 ppm) whereas those of the glass-ceramics contained wollastonite-ferroan and cristobalite phases were all lower than the limit. The thermal expansion coefficients of the glass-ceramics containing pyroxene phases were the highest whereas those of the glass-ceramics containing mixed phases were mostly lower.

Department of.....Materials Science..... Student's signature..... *บุษมากรณ์ วัชรสิทธิ์*  
Field of study.....Ceramic Technology..... Advisor's signature..... *Smith J.*  
Academic year....2004..... Co-advisor's signature..... *Parjaree T.*

## ACKNOWLEDGEMENTS

First of all I would like to thank my advisors, Dr.Sirithan Jiemsirilers, Dr.Parjaree Thavorniti and Dr.Sitthisuntorn Supotina for their help and guidance. After years of study I realized that I have gained much more knowledge and experience in the field of materials science. I am grateful to Thailand Graduate Institute Technology (TGIST), National Science and Development Agency (NSTDA) of Thailand for a financial support. I would like to thank Padeang Industry Public Co., Ltd for supplying zinc waste. I would like to thank Miss Laksana Kreethawate, for helping me doing some of the experiments while I was away.



ศูนย์วิทยทรัพยากร  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

## CONTENTS

	Page
ABSTRACT (THAI).....	iv
ABSTRACT (ENGLISH).....	v
ACKNOWLEDGEMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	ix
LIST OF FIGURES.....	x
CHAPTER 1 INTRODUCTION.....	1
CHAPTER 2 LITERATURE REVIEW.....	3
2.1 Glass-ceramic materials.....	3
2.1.1 Formation of glass-ceramics.....	3
2.1.2 Properties of glass-ceramics.....	5
2.2 Kinetic theory of nucleation and crystallization.....	5
2.3 Time-temperature-transformation (T-T-T) diagram.....	9
2.4 Zinc refinery process.....	10
2.5 Literature survey.....	12
CHAPTER 3 EXPERIMENT METHODS.....	16
3.1 Characterization of zinc waste.....	16
3.2 Experimental design.....	17
3.3 Preparation of glasses.....	21
3.4 Characterization of melted glasses.....	21
3.4.1 Physical behavior.....	21
3.4.2 Thermal behavior.....	22
3.5 Preparation of glass-ceramics.....	22
3.5.1 Preparation of glass-ceramic specimens.....	22
3.5.2 Heat treatment process.....	22
3.6 Characterization of glass-ceramics.....	23
3.6.1 Physical properties.....	23
3.6.2 Crystal phase formation.....	24
3.6.3 Crystal morphology.....	24

## CONTENTS (continued)

	Page
3.6.4 Mechanical property.....	25
3.6.5 Chemical durability.....	25
3.6.6 Coefficient of thermal expansion.....	25
CHAPTER 4 RESULTS AND DISCUSSIONS.....	28
4.1 Characterization of zinc waste.....	28
4.1.1 Chemical compositions.....	28
4.1.2 Thermal properties.....	29
4.1.3 Phase analysis.....	31
4.1.4 Particle size distribution.....	35
4.1.5 Morphologies of zinc waste.....	36
4.2 Characterization of melted glasses.....	37
4.2.1 Physical behavior.....	37
4.2.2 Thermal behavior.....	38
4.3 Characterization of glass-ceramics.....	40
4.3.1 Physical properties.....	40
4.3.2 Crystal phase formation.....	51
4.3.3 Mechanical property.....	63
4.3.4 Chemical durability.....	68
4.3.5 Coefficient of thermal expansion.....	71
CHAPTER 5 CONCLUSIONS.....	74
CHAPTER 6 FUTURE WORKS.....	76
REFERENCES.....	77
APPENDICES.....	80
BIOGRAPHY.....	114



## LIST OF TABLES

	Page
Table 3.1 Compositional constraints for experimental design (%wt).....	17
Table 3.2 Suitable percent of oxides of 25 glass systems (%wt).....	18
Table 3.3 Calculation of suitable percent of zinc waste as raw material.....	19
Table 3.4 Eight raw materials used as sources of added-oxides (%wt).....	20
Table 3.5 Conditions of heat treatment process.....	23
Table 4.1 Chemical compositions of zinc waste analyzed by XRF.....	28
Table 4.2 The change in percent weight loss and energy of zinc waste.....	30
Table 4.3 $T_g$ and $T_c$ of twenty-five glasses.....	40
Table 4.4 Compositions of glass-ceramics contained wollastonite-ferroan phase.....	52
Table 4.5 Compositions of glass-ceramics contained pyroxene phase.....	54
Table 4.6 Compositions of glass-ceramics contained cristobalite phase .....	56
Table 4.7 Compositions of glass-ceramics contained mixed phase of wollastonite-ferroan and anorthite.....	59
Table 4.8 Compositions of glass-ceramics contained mixed phase of cristobalite, quartz and wollastonite-ferroan.....	61
Table 4.9 The bending strength of glass-ceramics.....	65
Table 4.10 Leached out concentration of Pb from glass-ceramics.....	70
Table 4.11 Thermal expansion coefficient of glass-ceramics.....	72

## LIST OF FIGURES

	Page
Figure 2.1 The formation of glass to glass-ceramic.....	3
Figure 2.2 Heat treatment process for producing glass-ceramics.....	4
Figure 2.3 Formation of glass-ceramics from glass powder.....	5
Figure 2.4 Nucleation and crystal growth with respect to temperature.....	6
Figure 2.5 Free energy ( $\Delta G$ ) as a function of nucleus size ( $r$ ).....	7
Figure 2.6 Heterogeneous nucleation on a solid substrate.....	8
Figure 2.7 Time-temperature-transformation diagram.....	10
Figure 2.8 Zinc refinery process diagram.....	11
Figure 3.1 Glass melting process.....	21
Figure 3.2 Flow chart of the experiment methods.....	27
Figure 4.1 EDS spectra of zinc waste.....	28
Figure 4.2 Thermal properties of zinc waste analyzed by TG/DTA.....	29
Figure 4.3 XRD pattern of original zinc waste from Tak plant.....	31
Figure 4.4 XRD patterns of zinc waste calcined at 300°C, 450°C and 600°C.....	32
Figure 4.5 XRD patterns of zinc waste calcined at 800°C, 1150°C and 1300°C.....	33
Figure 4.6 Zinc waste from Tak plant and zinc waste calcined at 300°C, 450°C, 600°C, 800°C, 1150°C and 1300°C .....	35
Figure 4.7 Particle size distribution of zinc waste.....	36
Figure 4.8 SEM images of zinc waste.....	36
Figure 4.9 Melted glasses of GC#2, GC#5, GC#13, GC#15, GC#24.....	37
Figure 4.10 OM images of G#8, G#10, G#13 and G#14.....	38
Figure 4.11 DTA curve of G#13.....	39
Figure 4.12 The not well-sintered glass-ceramic specimens (group 1).....	41
Figure 4.13 Bulk density of not well-sintered glass-ceramics (group 1).....	42
Figure 4.14 Percent volume shrinkage of not well-sintered glass-ceramics (group 1).....	42
Figure 4.15 Percent water absorption of not well-sintered glass-ceramics (group 1).....	43
Figure 4.16 Percent apparent porosity of not well-sintered glass-ceramics (group 1).....	43
Figure 4.17 The well-sintered glass-ceramics (group 2).....	44
Figure 4.18 Bulk density of well-sintered glass-ceramics (group 2).....	45

## LIST OF FIGURES (continued)

	Page
Figure 4.19 Percent volume shrinkage of well-sintered glass-ceramics (group 2).....	45
Figure 4.20 Percent water absorption of well-sintered glass-ceramics (group 2).....	46
Figure 4.21 Percent apparent porosity of well-sintered glass-ceramics (group 2) .....	46
Figure 4.22 The over-fired glass-ceramic specimens (group 3).....	47
Figure 4.23 Bulk density of over-fired glass-ceramics (group 3).....	48
Figure 4.24 Percent volume shrinkage of over-fired glass-ceramics (group 3).....	48
Figure 4.25 Percent water absorption of over-fired glass-ceramics (group 3)... ..	49
Figure 4.26 Percent apparent porosity of over-fired glass-ceramics (group 3).....	49
Figure 4.27 XRD patterns of GC#24 heat-treated at condition B and C.....	53
Figure 4.28 SEM micrographs of wollastonite-ferroan phase observed in GC#24 after heat-treatment at condition Band C.....	53
Figure 4.29 XRD patterns of GC#2 heat-treated at condition B and C.....	55
Figure 4.30 SEM micrographs of pyroxene phase observed in GC#2 after heat- treatment at condition B and C.....	55
Figure 4.31 XRD patterns of GC#13 heat-treated at condition B and C.....	57
Figure 4.32 SEM micrographs of cristobalite phase observed in GC#13 after heat- treatment at condition B and C.....	57
Figure 4.33 XRD patterns of GC#4 heat-treated at condition B and C.....	59
Figure 4.34 SEM micrographs of wollastonite-ferroan and anorthite phase observed in GC#4 after heat-treatment at condition B and C.....	60
Figure 4.35 XRD patterns of GC#19 heat-treated at condition B and C.....	61
Figure 4.36 SEM micrographs of cristobalite, quartz and wollastonite-ferroan phase observed in GC#19 after heat-treatment at condition B and C.....	62
Figure 4.37 Three point bending strength of twenty-five glass-ceramics.....	63
Figure 4.38 The bending strength of single phase glass-ceramics .....	67
Figure 4.39 The bending strength of mixed phases glass-ceramics.....	67