

การใช้กากของเสียจากการดองสังกะสีเพื่อเตรียมหินอ่อนสังเคราะห์

นางสาววิลาสิณี หาญพงษ์พันธ์

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต

สาขาวิชาเทคโนโลยีเซรามิก ภาควิชาวัสดุศาสตร์

คณะวิทยาศาสตร์ จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2549

ISBN 974-14-2743-3

ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

๕๐๔๘๗๕๕๕

UTILIZATION OF ZINC HYDROMETALLURGY WASTE FOR ARTIFICIAL MARBLE PREPARATION

Miss Wilasinee Hanpongpan

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

Department of Materials Science

Faculty of Science

Chulalongkorn University

Academic Year 2006

ISBN 974-14-2743-3

Copyright of Chulalongkorn University

492257

Thesis Title Utilization of Zinc Hydrometallurgy Waste for Artificial Marble  
Preparation  
By Miss Wilasinee Hanpongpun  
Field of Study Ceramic Technology  
Thesis Advisor Assistant Professor Sirithan Jiemsirilers, Ph.D.  
Thesis Co-advisor Parjaree Thavorniti, Ph.D.


---

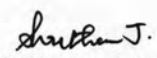
Accepted by the Faculty of Science, Chulalongkorn University in Partial  
Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree

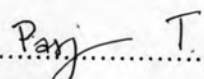


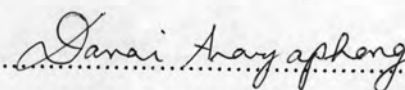
.....Dean of the Faculty of Science  
(Professor Piamsak Menasveta, Ph.D.)

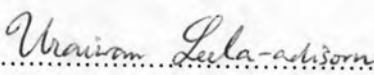
THESIS COMMITTEE

.....Chairman  
(Associate Professor Saowaroj Chuayjuljit)

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

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

.....Member  
(Associate Professor Danai Arayaphong)

.....Member  
(Uraivan Leela-adisorn, D.Eng)

วิลาสิณี หาญพงษ์พันธ์ : การใช้กากของเสียจากการถลุงสังกะสีเพื่อเตรียมหินอ่อนสังเคราะห์.  
(UTILIZATION OF ZINC HYDROMETALLURGY WASTE FOR ARTIFICIAL MARBLE  
PREPARATION) อ.ที่ปรึกษา: ผศ.ดร.ศิริธันว์ เจียมศิริเลิศ, อ.ที่ปรึกษาร่วม:ดร.ปาจริย์ ถาวรนิติ,  
103 หน้า. ISBN 974-14-2743-3.

กากแร่สังกะสีและเศษแก้วถูกใช้เป็นวัตถุดิบตั้งต้นในการผลิตกลาส-เซรามิกสำหรับทำหินอ่อนสังเคราะห์ โดยกระบวนการที่ไม่ผ่านและผ่านการหลอม กลาส-เซรามิกที่ได้จากกระบวนการไม่ผ่านการหลอมทำได้โดยการเผาผนึกกากแร่สังกะสีและเศษแก้วที่อุณหภูมิ 800 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง แล้วตามด้วย 1000 1050 และ 1100 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง ซึ่งงานที่ได้มีรูพรุนอยู่มากเป็นสาเหตุให้มีความแข็งแรงต่ำ ซึ่งมีค่าสูงสุดประมาณ 29.7 เมกะปาสคัล สำหรับกลาส-เซรามิกที่ได้จากกระบวนการหลอมและการเผาผนึกทำได้โดยการหลอมส่วนผสมของการแร่สังกะสีร้อยละ 20 40 และ 60 โดยน้ำหนักกับเศษแก้ว (ใสและสีอำพัน) ที่ 1450 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 1 ชั่วโมง จากนั้นบดแก้วและอัดขึ้นรูปเป็นแบบแท่งแล้วเผาผนึกที่ 750 และ 850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 2 ชั่วโมง พบว่ามีผลึกเกิดขึ้นที่อุณหภูมิ 850 องศาเซลเซียส ผลึกที่เกิดขึ้นสำหรับชิ้นงานกลาส-เซรามิกที่มีส่วนผสมของเศษแก้วสีใสคือ ไดออพไซด์ คริสโตบาไลต์ และ เฮซินไนต์-โซเดียม ส่วนผลึกของกลาส-เซรามิกที่มีผสมของเศษแก้วสีอำพันคือ ไดออพไซด์ วอลลาสโตไนต์ และคริสโตบาไลต์ ค่าความหนาแน่นของกลาส-เซรามิกอยู่ในช่วง 2.41-2.83 กรัมต่อลูกบาศก์เซนติเมตร ค่าความแข็งแรงอยู่ในช่วง 51-86.5 เมกะปาสคัล กลาส-เซรามิกที่มีกากแร่สังกะสีผสมอยู่ร้อยละ 60 โดยน้ำหนัก ให้ค่าความแข็งแรงสูงสุด ผลของเวลาในการเผาผนึกต่อสมบัติต่างๆ ของชิ้นงานได้ถูกนำมาศึกษาด้วย หลังการเผาที่เวลา 2 4 และ 6 ชั่วโมง พบว่า ค่าความแข็งแรงของชิ้นงานเพิ่มขึ้นจาก 86.5 เป็น 96.5 เมกะปาสคัล หลังจากเพิ่มเวลาในการเผาผนึกที่ 850 องศาเซลเซียส เป็นเวลา 4 ชั่วโมง กลาส-เซรามิกที่ได้ทั้งหมดมีการปลดปล่อยสารพิษ ของตะกั่ว สารหนู และแคดเมียม อยู่ในช่วงยอมรับได้ของข้อกำหนดของสหรัฐอเมริกา ทำให้กลาส-เซรามิกที่ผลิตได้จากกระบวนการหลอมและการเผาผนึกเหมาะสำหรับนำไปประยุกต์ใช้เป็นหินอ่อนสังเคราะห์ และมีสมบัติต่างๆตามมาตรฐานผลิตภัณฑ์อุตสาหกรรมสำหรับแผ่นหินอ่อน

ภาควิชา.....วัสดุศาสตร์..... ลายมือชื่อนิสิต..... วิลาสิณี หาญพงษ์พันธ์  
สาขาวิชา.....เทคโนโลยีเซรามิก ..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... ศิริธันว์ เจียมศิริเลิศ/  
ปีการศึกษา.....2549..... ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

# # 4772479623 : MAJOR CERAMIC TECHNOLOGY

KEY WORD: ZN-WASTE / ZINC HYDROMETALLURGY WASTE / GLASS-CERAMICS

WILASINEE HANPONGPUN : UTILIZATION OF ZINC HYDROMETALLURGY WASTE FOR ARTIFICIAL MARBLE PREPARATION. THESIS ADVISOR : ASST. PROF. SIRITHAN JIEMSIRILERS, Ph.D., THESIS COADVISOR : PARJAREE THAVORNITI, Ph.D. 103 pp. ISBN 974-14-2743-3.

Zn-waste and glass cullet were used as raw materials for producing glass-ceramics having the appearance of marble or artificial marble by non-melting and melting process. For non-melting process, glass-ceramics were prepared by sintering Zn-waste and clear cullet powder at 800°C for 1 hour subsequently fired at 1000, 1050, and 1100°C for 2 hours. The obtained glass-ceramics consisted of many pores and this high porosity resulted in low strength of about 29.7 MPa. In case of melting process, the mixtures of 20, 40, and 60 wt% of Zn-waste and glass cullet (clear and amber cullet) were melted at 1450°C for 1 hour. The parent glasses were ground and pressed into a bar shape. Glass-ceramics were obtained after sintering at 750°C and 850°C for 2 hours. The crystalline phases were formed at 850°C. The major crystalline phases presented in glass-ceramics with clear cullet were diopside, cristobalite, and esseneite-sodian. While glass-ceramics with amber cullet, diopside, wollastonite, and cristobalite were found as the major phases. The density of glass-ceramics was between 2.41-2.83 g/cm<sup>3</sup> and strength was 51-86.5 MPa. The maximum strength was attained for glass-ceramics contained 60 wt% of Zn-waste. Effects of sintering times on the properties of glass-ceramics were also studied. The strength of the specimen was raised from 86.5 to 96.5 MPa after sintering at 850°C for 4 hours. Leaching toxicity of Pb, As, and Cd in the obtained glass-ceramics was in the range allowed by the US regulations. Glass-ceramics produced from melting and sintering process were suitable for artificial marble application and the properties were satisfied Thai Industrial Standard of marble slabs requirement.

Department.....Materials Science.....Student's signature..... *Wilasinee H.*  
 Field of study....Ceramic Technology.....Advisor's signature..... *Sirithan J.*  
 Academic year.....2006.....Co-advisor's signature..... *Parjaree T.*

## ACKNOWLEDGEMENTS

I would like to thank my advisors Asst. Prof. Dr. Sirithan Jiemsirilers for her guidance and suggestions and my thanks are also to Dr. Parjaree Thavorniti for her help and encouragement.

I am grateful to the National Metal and Materials Technology Center (MTEC), the Thailand Graduate Institute Technology (TGIST), and the National Science and Development Agency (NSTDA) for financial support. I would like to thank Padeang Industry Public Co., Ltd. for supplying zinc hydrometallurgical waste and Thai Asahi Co., Ltd. for supplying cullet.

I would like to thank my friends in Ceramic Technology Program at Chulalongkorn University for their friendship, especially, Mr. Nirut Wangmooklang (P'Rut), Mr. Apirat Theerapapvisetpong (P'Tum), Miss Laksana Kreethawate (P'Ae), and Miss Jutinun Kraikrer (P'Noi) for their help concerning experiment and enjoy time.

Finally, I am very grateful to my family for their love, encouragement, and financial support for every time I wish.

## CONTENTS

	Page
ABSTRACT (THAI) .....	iv
ABSTRACT (ENGLISH) .....	v
ACKNOWLEDGEMENTS .....	vi
CONTENTS .....	vii
LIST OF TABLES .....	xi
LIST OF FIGURES .....	xii
CHAPTER I INTRODUCTION .....	1
CHAPTER II LITERATURE REVIEWS .....	3
2.1 Glass-ceramics from zinc hydrometallurgy waste (Zn-waste) .....	3
2.2 Glass-ceramics from utilization of other wastes .....	4
2.3 Glass-ceramics obtained by non-melting process .....	6
CHAPTER III EXPERIMENTAL PROCEDURES .....	7
3.1 Characterization of raw materials .....	7
3.1.1 Zinc hydrometallurgy waste .....	7
3.1.2 Glass cullet .....	8
3.2 Characterization of glass-ceramics obtained by non-melting process .....	8
3.3 Glass-ceramics obtained by melting and sintering process .....	10
3.3.1 Glass Preparation .....	10
3.3.2 Characterization of parent glasses .....	10
3.3.2.1 Physical properties .....	10
3.3.2.2 Thermal behavior .....	10
3.3.2.3 Thermal expansion coefficient .....	10
3.3.3 Glass-ceramics preparation .....	11
3.3.4 Characterizations of glass ceramics .....	11
3.3.4.1 Physical properties .....	11
3.3.4.2 Phase formation .....	12
3.3.4.3 Microstructure .....	13
3.3.4.4 Mechanical properties .....	13

	Page
3.3.4.5 Thermal expansion coefficient .....	14
3.3.4.6 Chemical resistance .....	15
3.3.4.7 Toxic leaching.....	15
3.4 Effects of sintering time on physical and mechanical properties of glass-ceramics .....	19
3.5 Application of glass-ceramics as an artificial marble .....	20
CHAPTER IV RESULTS AND DISCUSSIONS .....	21
4.1 Characterization of raw materials .....	21
4.1.1 Chemical compositions of raw materials.....	21
4.1.2 Visual observation .....	22
4.1.3 Particle size distribution .....	23
4.1.4 Thermal behavior .....	23
4.1.5 Phases formation.....	24
4.2 Characterization of glass-ceramics obtained by non-melting process .....	25
4.2.1 Physical properties.....	25
4.2.2 Porosity .....	32
4.2.3 Bending strength.....	34
4.3 Glass-ceramics obtained by melting and sintering process .....	35
4.3.1 Characterization of parent glasses .....	36
4.3.1.1 Physical properties .....	36
4.3.1.2 Thermal behavior .....	37
4.3.1.3 Thermal expansion coefficient .....	39
4.3.2 Characterization of glass-ceramics.....	40
4.3.2.1 Physical properties .....	40
4.3.2.2 Phase formation .....	44
4.3.2.3 Microstructure.....	49
4.3.2.4 Mechanical properties .....	55
4.3.2.5 Thermal expansion coefficient .....	58
4.3.2.6 Chemical resistance .....	59
4.3.2.7 Toxic leaching.....	60



	Page
4.4 Effects of sintering time on physical and mechanical properties of glass-ceramics .....	61
4.4.1 Physical properties.....	61
4.4.2 XRD patterns of glass-ceramics sintered for various times.....	64
4.4.3 Microstructure of glass-ceramics sintered for various times.....	65
4.4.4 Mechanical properties of glass-ceramics sintered for various times .....	66
4.4.5 Thermal expansion coefficient of glass-ceramics sintered for various times .....	67
4.4.6 Chemical resistance of glass-ceramics sintered for various times .....	68
4.4.7 Toxic leaching of glass-ceramics sintered for various times.....	68
4.5 Application of glass-ceramics as an artificial marble .....	69
4.5.1 Physical properties of the artificial marble .....	69
4.5.2 Microstructure of the artificial marble.....	71
4.5.3 Mechanical properties of the artificial marble .....	72
4.5.4 Chemical resistance of the artificial marble .....	74
CHAPTER V CONCLUSIONS.....	75
CHAPTER VI FUTURE WORKS.....	77
REFERENCES.....	78
APPENDICES.....	83
APPENDIX A.....	84
APPENDIX B.....	87
APPENDIX C.....	89
APPENDIX D.....	91
APPENDIX E.....	94
APPENDIX F.....	95
APPENDIX G.....	98
APPENDIX H.....	99
APPENDIX I.....	100

Page

APPENDIX J..... 102  
BIOGRAPHY ..... 103

## LIST OF TABLES

	Page
Table 4.1 The chemical compositions of raw materials .....	21
Table 4.2 Proportion of investigated samples.....	35
Table 4.3 Thermal analysis results from DTA.....	38
Table 4.4 Chemical resistances of glass-ceramics .....	59
Table 4.5 Toxic leaching of glass-ceramics sintered at 750°C and 850°C for 2 hours ...	60
Table 4.6 Chemical resistances of 6Z4C glass-ceramics sintered at 850°C .....	68
Table 4.7 Toxic leaching of 6Z4C glass-ceramics sintered at 850°C .....	68
Table 4.8 Chemical resistances of the artificial marble .....	74

## LIST OF FIGURES

	Page
Fig. 3.1 Preparation of glass-ceramics by non-melting process .....	9
Fig. 3.2 The agitator of toxicity characteristic leaching procedure (TCLP).....	16
Fig. 3.3 Preparation of glass-ceramics obtained by melting and sintering process.....	17
Fig. 3.4 Characterization of glass-ceramics .....	18
Fig. 3.5 Flowchart of study the effects of sintering time on properties of glass-ceramics .....	19
Fig. 3.6 Preparation method of artificial marble .....	20
Fig. 4.1 Photographs of raw materials Zn-waste (a), clear cullet (b), and amber cullet (c).....	22
Fig. 4.2 Particle size distribution of Zn-waste .....	23
Fig. 4.3 DTA curve of Zn-waste .....	24
Fig. 4.4 XRD pattern of Zn-waste .....	24
Fig. 4.5 Glass-ceramics made from coarse powders sintered at 1000°C (a), 1050°C (b), and 1100°C (c) .....	25
Fig. 4.6 Glass-ceramics made from fine powders sintered at 1000°C (a), 1050°C (b), and 1100°C (c) .....	25
Fig. 4.7 Apparent porosity of glass-ceramics made from coarse powders .....	27
Fig. 4.8 Water absorption of glass-ceramics made from coarse powders .....	28
Fig. 4.9 Bulk density of glass-ceramics made from coarse powders .....	28
Fig. 4.10 Volume shrinkage of glass-ceramics made from coarse powders .....	29
Fig. 4.11 Apparent porosity of glass-ceramics made from fine powders .....	30
Fig. 4.12 Water absorption of glass-ceramics made from fine powders .....	30
Fig. 4.13 Bulk density of glass-ceramics made from fine powders .....	31
Fig. 4.14 Volume shrinkage of glass-ceramics made from fine powders .....	31
Fig. 4.15 Optical micrographs of glass-ceramics made from coarse powders.....	32
Fig. 4.16 Optical micrographs of glass-ceramics made from fine powders .....	33
Fig. 4.17 Bending strength of glass-ceramics made from coarse powders sintered at 1100°C 2 h .....	34

Fig. 4.18 Parent glasses of 100C (a), 2Z8C (b), 4Z6C (c), 6Z4C (d), 100A (e), 2Z8A (f), 4Z6A (g), 6Z4A (h), 100Z (i).....	36
Fig. 4.19 Bulk density of glasses melted at 1450°C for 1 hour .....	37
Fig. 4.20 DTA curve of 100A glass .....	38
Fig. 4.21 Thermal expansion coefficient of parent glasses.....	39
Fig. 4.22 Glass-ceramics from Zn-waste mixed with clear cullet sintered at 750°C (a) and 850°C (b) .....	40
Fig. 4.23 Glass-ceramics from Zn-waste mixed with amber cullet sintered at 750°C (a) and 850°C (b) .....	40
Fig. 4.24 Linear and Volume shrinkage of glass-ceramics .....	41
Fig. 4.25 Apparent porosity of glass-ceramics .....	42
Fig. 4.26 Water absorption of glass-ceramics .....	43
Fig. 4.27 Bulk density of glass-ceramics .....	43
Fig. 4.28 XRD patterns of glass-ceramics (Zn-waste and clear cullet) sintered at 750°C .....	45
Fig. 4.29 XRD patterns of glass-ceramics (Zn-waste and clear cullet) sintered at 850°C .....	45
Fig. 4.30 Ideal sites occupancy of cations between the T, M1, and M2 sites of pyroxene .....	46
Fig. 4.31 XRD patterns of glass-ceramics (Zn-waste and amber cullet) sintered at 750°C .....	48
Fig. 4.32 XRD patterns of glass-ceramics (Zn-waste and amber cullet) sintered at 850°C .....	48
Fig. 4.33 Cross-section of glass-ceramics show pores .....	49
Fig. 4.34 SEM images of glass-ceramics contained Zn-waste and clear cullet .....	50
Fig. 4.35 SEM images in the selected area of glass-ceramics at 850°C .....	51
Fig. 4.36 SEM images of glass-ceramics contained Zn-waste and amber cullet .....	53
Fig. 4.37 SEM images in high magnification of glass-ceramics sintered at 850°C .....	54
Fig. 4.38 Bending strength of glass-ceramics with clear cullet .....	55
Fig. 4.39 Bending strength of glass-ceramics with amber cullet .....	55

Fig. 4.40 Hardness of glass-ceramics .....	57
Fig. 4.41 Thermal expansion coefficient of glass-ceramics .....	58
Fig. 4.42 6Z4C glass-ceramics from various sintering times .....	61
Fig. 4.43 Shrinkage of glass-ceramics sintered for various times .....	61
Fig. 4.44 Apparent porosity of glass-ceramics sintered for various times .....	62
Fig. 4.45 Water absorption of glass-ceramics sintered for various times .....	62
Fig. 4.46 Bulk density of 6Z4C glass-ceramics sintered for various times .....	63
Fig. 4.47 XRD pattern of 6Z4C glass-ceramics sintered for various times .....	64
Fig. 4.48 SEM images of 6Z4C glass-ceramics sintered for 2 h (a), 4 h (b), and 6 h (c) .....	65
Fig. 4.49 Bending strength of 6Z4C glass-ceramics sintered for various times .....	66
Fig. 4.50 Hardness of 6Z4C glass-ceramics sintered for various times .....	67
Fig. 4.51 Thermal expansion coefficient of 6Z4C glass-ceramics sintered for various times .....	67
Fig. 4.52 Artificial marble sintered at 750°C (a) and 850°C (b) .....	69
Fig. 4.53 Bulk density of artificial marble .....	70
Fig. 4.54 Cross-section of artificial marble show pores .....	71
Fig. 4.55 Bending strength of artificial marble .....	72
Fig. 4.56 Hardness of artificial marble .....	73