การนำสลัดจ์ที่ผ่านการรีดน้ำจากโรงงานผลิตเหล็กแผ่นกลับมาใช้ประโยชน์ โดยวิธีสกัดด้วยคลื่นไมโครเวฟ



นางสาวจิตติพร กุลพิสิทธิเจริญ

วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิทยาศาสตรมหาบัณฑิต สาขาวิชาการจัดการสิ่งแวดล้อม สหสาขาวิชาการจัดการสิ่งแวดล้อม บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย ปีการศึกษา 2545 ISBN 974-17-2632-5 ลิขสิทธิ์ของจุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

RECYCLING OF DEWATERED SLUDGES FROM ROLLING MILLS BY MICROWAVE EXTRACTION

Miss Jittiporn Kulpisitthicharoen

A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements

For the Degree of Master of Science in Environmental Management

Inter-Department of Environmental Management

Graduate School

Chulalongkorn University

Academic Year 2002

ISBN 974-17-2632-5

Copyright of Chulalongkorn University

Thesis Title	RECYCLING OF DEWATERED SLUDGES FROM ROLLING MILLS	
	BY MICROWAVE EXTRACTION	
Ву	Miss Jittiporn Kulpisitthicharoen	
Field of Study	Environmental Management	
Thesis Advisor	Assistant Professor Suraphong Wattanachira, D.Eng.	
<u></u>		
Accepted by the Graduate School, Chulalongkorn University in Partial Fulfillment of the Requirements for the Master's Degree Luckoda Huanandana. Dean of Graduate School (Professor Suchada Kiranandana, Ph.D.)		

THESIS COMMITTEE

8 Q		Chairman
(Assistant Professo	or Sutha Kha	odhiar, Ph.D.)
Sur	ajshu	Thesis Advisor
		g Wattanachira, D.Eng.)
Charact	Still	Member
(Assistant Professo	or Chavalit R	katanatamskul, Ph.D.)
Prosent	Feras	Member
(Assistant Professo	or Prasert Pa	wasant Ph.D.)

จิตติพร กุลพิสิทธิเจริญ : การนำสลัจด์ที่ผ่านการรีดน้ำจากโรงงานผลิตเหล็กแผ่นกลับมาใช้ ประโยชน์โดยวิธีการสกัดด้วยระบบคลื่นไมโครเวฟ (Recycle of Dewatered Sludge from Rolling Mills by Microwave Extraction) อ.ที่ปรึกษา : ผศ.ดร. สุรพงษ์ วัฒนะจีระ, 138 หน้า ISBN 974-17-2632-5

สลัดจ์จากอุตสาหกรรมรีดเหล็กเป็นของเสียอุตสาหกรรมที่มีปัญหาประเภทหนึ่งและใน ประเทศไทยมีปริมาณเกิดขึ้นมากกว่า 20,000 ตันต่อปี สลัดจ์เหล่านี้มักได้รับการจัดการโดยวีธีการฝัง กลบ การศึกษานี้มีวัตถุประสงค์เพื่อหาสภาวะที่เหมาะสมในการสกัดน้ำมันออกจากสลัดจ์ ที่ผ่านการ รีดน้ำแล้วจากโรงงานผลิตเหล็กแผ่นแบบรีดร้อนและรีดเย็นเพื่อนำกลับมาใช้ประโยชน์โดยวิธีการสกัด ด้วยระบบคลื่นไมโครเวฟ ภายใต้การโปรแกรมอุณหภูมิที่ 90, 120, และ 150 ซ และใช้ตัวทำละลายต่าง ชนิดกัน เช่น อะซิโตน นอร์มัลเอกเซน ปิโตรเลียมอีเธอร์ และสารละลายผสมระหว่างอะซิโตนและนอร์ มัลเฮกเซน ในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 โดยปริมาตร

ผลการศึกษาพบว่าสภาวะที่เหมาะสมสำหรับการสกัดน้ำมันออกจากสลัดจ์ที่ผ่านการรีดน้ำ แล้วจากโรงงานผลิตเหล็กแผ่นทั้งแบบรีดร้อนและรีดเย็นอยู่ที่การโปรแกรมอุณหภูมิเท่ากับ 150 องศา เซลเซียสและใช้ตัวทำละลายที่เป็นสารละลายผสมระหว่างอะซิโตนกับนอร์มัลเฮกเซนในอัตราส่วน 1 ต่อ 1 โดยปริมาตร ซึ่งสามารถสกัดน้ำมันได้เฉลี่ย 28.83 เปอร์เซ็นต์ โดยน้ำหนักแห้งของสลัดจ์ และ น้ำมันที่สกัดได้มีค่าความร้อนเฉลี่ยเท่ากับ 9,965 แคลอรี่ต่อกรัม ซึ่งเป็นค่าความร้อนของน้ำมันที่ เหมาะสมและยอมรับสำหรับการใช้เป็นเชื้อเพลิงในโรงงานปูนซีเมนต์ได้ ส่วนกากของแข็งที่เหลือจาก การสกัดประกอบด้วยเหล็กเฉลี่ยเท่ากับ 78.4 เปอร์เซ็นต์ และวัสดุอื่นๆ อีกเฉลี่ยเท่ากับ 21.6 เปอร์เซ็นต์ นอกจากนี้ยังพบว่าค่าใช้จ่ายที่ใช้ในการสกัดน้ำมันออกจากสลัดจ์ที่ผ่านการรีดน้ำแล้วจาก โรงงานผลิตเหล็กแผ่นด้วยระบบคลื่นไมโครเวฟจากทุกการทดลองภายใต้สภาวะที่แตกต่างกันมีค่าอยู่ ในช่วงระหว่างประมาณ 0.27 ถึง 8.01 บาทต่อกรัมของน้ำมันที่สกัดได้

สหสาขาวิชาการจัดการสิ่งแวดล้อม สาขาวิชาการจัดการสิ่งแวดล้อม ปีการศึกษา 2545

ลายมือซื่อนิสิต...... ลายมือซื่ออาจารย์ที่ปรึกษ MAny

##4489405820: MAJOR ENVIRONMENTAL MANAGEMENT

KEY WORK: SLUDGE/ ROLLING/ OIL/ MICROWAVE EXTRACTION/ RECYCLE/ HOT ROLL/ COLD ROLL

JITTIPORN KULPISITTHICHAROEN: RECYCLING OF DEWATERED SLUDGES FROM ROLLING MILLS WITH MICROWAVE EXTRACTION, THESIS ADVISOR: ASST. PROF. SURAPHONG WATTANACHIRA, D.Eng. 138 pp. ISBN 974-17-2632-5

Sludge from iron rolling mills is considered one of problematic industrial waste. In Thailand, the industrial rolling mill sludge is produced more than 20,000 metric tons per year and generally is disposed of in sanitary landfill. This research focused on recycling of dewatered sludge from hot and cold rolling mills by microwave extraction. The various temperature programming at 90, 120 and 150 °C and the different solvents such as acetone, N-hexane, petroleum ether and a mixture of acetone with N-hexane in 1:1 (volume/volume) ratio were studied in order to determine the optimum condition for oil extraction from dewatered sludge by microwave.

Based on the results from the study for both hot rolling mill and cold rolling mill cases, it was found that the average value of extracted oil of 28.83 % as dry sludge basis was obtained under the proper condition of microwave temperature programming at 150 °C and using the mixture of acetone and N-Hexane as extraction solvent. The average calorific value of 9,965 calories per gram of extracted oil which is acceptable for using as fuel in cement kiln was yield. Iron and other materials of 78.4 % and 21.6% by average, respectively, were the components of solid residue after extraction. Regarding the cost of oil extraction by microwave obtained from the entire experimental runs, it was varied between 0.27 and 8.01 Baht per gram of obtained extracted oil.

Inter-department Environmental Management Field of study Environmental Management Academic year 2002

Student's signature.

ACKNOWLEDGEMENTS

This thesis was completed with the assistance from many people and companies. Associate Professor Dr. Suraphong Wattanachira, my thesis advisor, has spent this valuable time for guidance, suggestion, discussion and encouragement. My special thank my lecturer Prof. Dr. Peter B. Lederman and Prof. Dr. Somenath Mitra for all his kind assistance. Assistant Professor Dr.Sutha Khaodhiar, Chairman of the committee, Assistant Professor Dr. Prasert Pavasant, Assistant Professor Dr. Chavalit Ratanatamskul, the thesis committees who give gratefully valuable time and effort during the examination.

Special thanks are also made to Sahaviriya Steel Industry PCL. (SSI), Thai Cold Roll Steel Sheet Co.,Ltd. (TCRSS), Siam Strip Mill PCL. (SSM) and Siam Unit Steel (1995) Co.,Ltd. (SUS) have granted the permission and help in collecting the sludge samples and supported many information. Siam Cement (Keangkoi) Co.,Ltd has supported many valuable information.

Most of all, grateful thanks to my lovely family and cousin who have given cares, encouragement and support throughout the study period.

CONTENTS

		PAGE
ABSTRACT	(IN THAI)	iv
ABSTRACT	(IN ENGLISH)	V
ACKNOWLI	EDGEMENTS	vi
CONTENTS		vii
LIST OF TA	BLES	x
LIST OF FIG	GURES	xi
LIST OF AB	BREVIATIONS	xv
CHAPTER 1	INTRODUCTION	1
	1.1 Statement of problem	1
	1.2 Objective.	2
	1.3 Scope of Study	3
	1.4 Expected Benefit	3
	1.5 Methodology	5
CHAPTER 2	Theory Background and Literature Review	6
	2.1 Steel mills in Thailand	6
	2.1.1 Steel making	6
	2.1.2 Rolling and Finishing	9
	2.1.3 Waste generation and its waste minimization option	
	In hot roll and cold roll mills	11
	2.1.4 Iron oxide waste in rolling mills	16
	2.2 Sludge/Oily sludge	. 18
	2.3 Microwave extraction	20
	2.3.1 Theoretical considerations	20
	2.3.2 Instrumentation.	21
	2.3.3 Methods of analysis: Extraction from solids	22
	2.3.4 Comparison of extraction method	26
	2.3.5 Waste recycling using microwaves	. 31

CONTENTS (Con't)

	PAGE
CHAPTER 3 METHODOLOGY	35
3.1 Population	35
3.2 Apparatus and reagent	35
3.2.1 Apparatus for determining moisture content of	
Sample	35
3.2.2 Apparatus and reagent for sample preparation and	
Microwave extraction	35
3.2.3 Apparatus for determining fine iron oxide property	36
3.2.4 Apparatus and reagent for determining oil property	36
3.3 Data Collection	38
CHAPTER 4 RESULTS AND DISCUSSION	40
4.1 Analytical result	40
4.1.1 Result of moisture content in sludge	40
4.1.2 Result of oil content with microwave extraction	
Technique	42
4.1.3 Optimum condition of microwave extraction for the	
Dewatered sludge	46
4.1.4 Recycling	61
4.2 Discussion	65
4.2.1 Suitable condition of microwave extraction	65
4.2.2 Cost estimation	71
4.2.3 Obtained material recycling	75
4.2.4 Compositions of the dewatered sludge	77
CHAPTER 5 CONCLUSIONS	80
5.1 Conclusions	80
5.2 Further Study	81

CONTENTS (Con't)

P	AGE
REFERENCES	82
APPENDICES	85
APPENDIX A: Sample appearances	86
APPENDIX B: Experimental procedure	88
APPENDIX C: Results of microwave extraction	94
APPENDIX D: Results of iron content by X-Ray Fluorescence	101
APPENDIX E: Results of heating value	118
APPENDIX F: Cost estimation	135
BIOGRAPHY	138

LIST OF TABLES

		PAGE
2-1	Comparison of Liquid-Solid Extraction Techniques	27
4-1	Result of Moisture content	40
4-2	Extracted Oil content of SSI	42
4-3	Extracted Oil content of SSM	43
4-4	Extracted Oil content of TCRSS	44
4-5	Extracted Oil content of SUS	45
4-6	Percent of iron content in the obtained solid after microwave	
	extraction	62
4-7	Result of major characteristic of recycled oil for being secondary fuel	
	between rolling mills and cement kiln	76
4-8	Elements in other solid material	79

LIST OF FIGURES

		PAGE
2-1	Process Flow Diagram for Steel Production Using the Blast Furnace	
	Route	8
2-2	Process Flow Diagram for Steel Production Using the Electric Arc	
	Furnace Route	8
2-3	Hot rolling operation process	10
2-4	Cold rolling operation process	11
4-1	Relationship between extracted oil content and temperature program	
	of a hot roll mill (SSI) in acetone	46
4-2	Relationship between extracted oil content and temperature program	
	of a hot roll mill (SSI) in acetone and N-hexane mixture solution (1:1	
	v/v)	46
4-3	Relationship between extracted oil content and temperature program	
	of a hot roll mill (SSI) in N-hexane	47
4-4	Relationship between extracted oil content and temperature program	
	of a hot roll mill (SSI) in petroleum ether	48
4-5	Relationship between extracted oil content and solvent polarity of a	
	hot roll mill (SSI) at temperature program 90 °C	49
4-6	Relationship between extracted oil content and solvent polarity of a	
	hot roll mill (SSI) at temperature program 120 °C	49
4-7	Relationship between extracted oil content and solvent polarity of a	
	hot roll mill (SSI) at temperature program 150 °C	50
4-8	Relationship between extracted oil content and temperature program	
	of a hot roll mill (SSM) in acetone	51
4-9	Relationship between extracted oil content and temperature program	
	of a hot roll mill (SSM) in acetone and N-hexane mixture solution	
	(1:1 v/v)	51
4-10	Relationship between extracted oil content and temperature program	
	of a hot roll mill (SSM) in N-hexane	52

LIST OF FIGURES (Con't)

		PAGE
4-11	Relationship between extracted oil content and temperature program	
	of a hot roll mill (SSM) in petroleum ether	52
4-12	Relationship between extracted oil content and solvent polarity of a	
	hot roll mill (SSM) at temperature program 90 °C	53
4-13	Relationship between extracted oil content and solvent polarity of a	
	hot roll mill (SSM) at temperature program 120 °C	53
4-14	Relationship between extracted oil content and solvent polarity of a	
	hot roll mill (SSM) at temperature program 150 °C	54
4-15	Relationship between extracted oil content and temperature program	
	of a cold roll mill (TCRSS) in acetone	55
4-16	Relationship between extracted oil content and temperature program	
	of a cold roll mill (TCRSS) in acetone and N-hexane mixture	
	solution (1:1 v/v)	55
4-17	Relationship between extracted oil content and temperature program	
	of a cold roll mill (TCRSS) in N-hexane	55
4-18	Relationship between extracted oil content and temperature program	
	of a cold roll mill (TCRSS) in petroleum ether	56
4-19	Relationship between extracted oil content and solvent polarity of a	
	hot roll mill (TCRSS) at temperature program 90 °C	56
4-20	Relationship between extracted oil content and solvent polarity of a	
	hot roll mill (TCRSS) at temperature program 120 °C	57
4-21	Relationship between extracted oil content and solvent polarity of a	
	hot roll mill (TCRSS) at temperature program 150 °C	57
4-22	Relationship between extracted oil content and temperature program	
	of a cold roll mill (SUS) in acetone	58
4-23	Relationship between extracted oil content and temperature program	
	of a cold roll mill (SUS) in acetone and N-hexane mixture solution	
	(1:1 v/v)	58

LIST OF FIGURES (Con't)

		PAGE
4-24	Relationship between extracted oil content and temperature program	
	of a cold roll mill (SUS) in N-hexane	59
4-25	Relationship between extracted oil content and temperature program	
	of a cold roll mill (SUS) in petroleum ether	59
4-26	Relationship between extracted oil content and solvent polarity of a	
	hot roll mill (SUS) at temperature program 90 °C	60
4-27	Relationship between of extracted oil content and solvent polarity of	
	a hot roll mill (SUS) at temperature program 120 °C	60
4-28	Relationship between extracted oil content and solvent polarity of a	
	hot roll mill (SUS) at temperature program 150 °C	61
4-29	Extracted oil content (%) as a function of microwave temperature	
	programming of a hot roll mill (SSI) by varying solvent types	66
4-30	Extracted oil content (%) as a function of solvent type of a hot roll	
	mill (SSI) by varying microwave temperature program	66
4-31	Extracted oil content as a function of microwave temperature	
	programming of a hot roll mill (SSM) by varying solvent types	67
4-32	Extracted oil content as a function of solvent type of a hot roll mill	
	(SSM) by varying microwave temperature program	67
4-33	Extracted oil content as a function of microwave temperature	
	programming of a cold roll mill (TCRSS) by varying solvent types	69
4-34	Extracted oil content as a function of solvent type of a cold roll mill	
	(TCRSS) by varying microwave temperature program	69
4-35	Extracted oil content as a function of microwave temperature	
	programming of a cold roll mill (SUS) by varying solvent types	70
4-36	Extracted oil content as a function of solvent type of a cold roll mill	
	(SUS) by varying microwave temperature program	70

LIST OF FIGURES (Con't)

		PAGE
4-37	Cost Estimation in term of B./gram of obtained extracted-oil at	
	various temperature programming and different solvent types of a hot	
	roll mill (SSI)	73
4-38	Cost Estimation in term of B./gram of obtained extracted-oil at	
	various temperature programming and different solvent types of a hot	
	roll mill (SSSM)	73
4-39	Cost Estimation in term of B./gram of obtained extracted-oil at	
	various temperature programming and different solvent types of a	
	cold roll mill (TCRSS)	74
4-40	Cost Estimation in term of B./gram of obtained extracted-oil at	
	various temperature programming and different solvent types of a	
	cold roll mill (SUS)	74
4-41	Percent of iron content in the obtained solid after extraction	75
4-42	The composition of water, oil, iron and other solid in the sludges	
	from various sources	77

LIST OF ABBREVIATIONS

°C = Celsius degree

As = Arsenic

ASTM = American Society for Testing and Materials

 $BaCl_2$ = Barium Chloride $BaSO_4$ = Barium Sulphate BTU = British thermal unit

Cal/g = Calorie per gram

Cd = Cadmium Cr = Chromium

=

Cu

 $Fe(OH)_2$ = Iron Hydroxide

Copper

 Fe_2O_3 = Iron Oxide

Hg = Mercury Ni = Nickel

Pb = Lead

ppm = Part per million

SSI = Sahaviriya Steel Industry Public Company Limited

SSM = Siam Strip Mill Public Company Limited

SUS = Siam United Steel Company Limited

TCRSS = Thai Cold Roll Steel Sheet Company Limited

T-Fe = Total Iron Tl = Telenium V = Vanadium

XRF = X-Ray Fluorescense

Zn = Zinc