

การสกัดคืนโลหะสังกะสีจากฝุ่นของเตาอาร์กไฟฟ้า

นางสาว สุรรัตน์ สุคนธาธิบดี



วิทยานิพนธ์นี้เป็นส่วนหนึ่งของการศึกษาตามหลักสูตรปริญญาวิศวกรรมศาสตรมหาบัณฑิต

ภาควิชาวิศวกรรมโยธา

สาขาวิชาวิศวกรรมโยธา

บัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

ปีการศึกษา 2541

ISBN 974-639-998-5

ลิขสิทธิ์ของบัณฑิตวิทยาลัย จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

๕ ๑๘๗๐๖๒๘๘

# ZINC METAL RECOVERY FROM ELECTRIC ARC FURNACE DUST



Miss Sureerat Sukonthanit

สถาบันวิทยบริการ  
ศูนย์บริการและพัฒนาคณะวิศวกรรมศาสตร์  
A Thesis Submitted in Partial Fulfillment of the Requirements  
for the Degree of Master of Engineering in Metallurgical Engineering

Department of Metallurgical Engineering

Graduate School

Chulalongkorn University

Academic Year 1998

ISBN 974-639-998-5

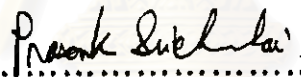
Thesis Title      Zinc Metal Recovery From Electric Arc Furnace Dust  
By                      Miss Sureerat Sukonthanit  
Department       Metallurgy Engineering  
Thesis Advisor    Associate Professor Chatchai Somsiri, Ph.D.

---

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


  
.....Dean of Graduate School  
(Professor Supawat Chutivongse, M.D.)

#### THESIS COMMITTEE

  
.....Chairman  
(Assistant Professor Prasonk Sricharoenchai, D.Eng.)

  
.....Thesis Advisor  
(Associate Professor Chatchai Somsiri, Ph.D.)

  
.....Member  
(Assistant Professor Charkorn Jarupisitthorn, M.E.)

  
.....Member  
(Ekasit Nisaratanaporn, Ph.D.)

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

ผู้ริเริ่ม: สุคนธาณินดิษฐ์: การสกัดคืนโลหะสังกะสีจากฝุ่นของเตาอาร์กไฟฟ้า (ZINC METAL RECOVERY FROM ELECTRIC ARC FURNACE DUST) อ.ที่ปรึกษา: รศ. ดร. ชัยตรีชัย ลมศิริ: 131 หน้า, ISBN 974-639-998-5.

ฝุ่นของเตาอาร์กไฟฟ้าประกอบด้วยธาตุสังกะสีเป็นส่วนประกอบสำคัญ ซึ่งสังกะสีในฝุ่นของเตาอาร์กไฟฟ้าจะอยู่ในรูปของทั้งซิงค์ออกไซด์ และซิงค์เฟอร์ไรท์ ฝุ่นดังกล่าวมีส่วนประกอบของตะกั่ว แคดเมียม และโครเมียม ในระดับค่อนข้างสูง จึงได้รับการจัดให้อยู่ในประเภทของของเสียมีพิษ ซึ่งธาตุดังกล่าวมีผลกระทบต่อสิ่งแวดล้อม ฝุ่นของเตาอาร์กไฟฟ้าจึงควรผ่านการบำบัดก่อนปล่อยออกสู่สิ่งแวดล้อม การบำบัดฝุ่นของเตาอาร์กไฟฟ้าในกระบวนการคาร์บอนเทอริซึม รีดักชัน (carbothermic reduction) ซึ่งได้มีผู้ทำการศึกษามาแล้ว พบว่าในระหว่างขั้นตอนการควบแน่นของไอสังกะสี ก๊าซคาร์บอนไดออกไซด์ในกระบวนการจะทำปฏิกิริยากับไอสังกะสีเกิดเป็นซิงค์ออกไซด์ (ZnO) วิธีการหนึ่งที่จะหลีกเลี่ยงปัญหาดังกล่าวคือใช้วิธีการทำปฏิกิริยาของซิงค์ออกไซด์ที่อยู่ในฝุ่นของเตาอาร์กไฟฟ้ากับโลหะเหล็ก ซึ่งผลิตภัณฑ์ที่เกิดขึ้นจะมีเพียงไอสังกะสีเท่านั้นที่อยู่ในรูปของก๊าซ

ในการศึกษานี้ การสกัดสังกะสีจากฝุ่นของเตาอาร์กไฟฟ้าจะใช้กระบวนการไอออน รีดักชัน ดิสทิลเลชัน (iron-reduction distillation) ประกอบด้วยสองขั้นตอน ขั้นตอนแรกจะรีดิวซ์เหล็กออกไซด์ให้เป็นโลหะเหล็ก ขั้นตอนที่สองจะใช้โลหะเหล็กที่ได้จากขั้นตอนแรกในการรีดิวซ์ซิงค์ออกไซด์ให้เป็นโลหะสังกะสี ในขั้นตอนแรกจะทำการศึกษาดังผลของอุณหภูมิระดับอัตราส่วนของก๊าซผลคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อคาร์บอนไดออกไซด์ และกระบวนการซินเทอริง (sintering process) ที่มีผลต่อการรีดักชันของเหล็กออกไซด์ ในขั้นตอนที่สองจะทำการศึกษาดังผลของอุณหภูมิ และความดัน (ในบรรยากาศของไนโตรเจน และภายใต้ความดัน  $2 \times 10^{-3}$  บรรยากาศ) ที่มีผลต่อการรีดักชันของซิงค์ออกไซด์

พบว่าในขั้นตอนแรก อัตราการรีดักชันของเหล็กออกไซด์ให้เป็นโลหะเหล็กมีค่าเพิ่มขึ้นเมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 600 ถึง 800 เซลเซียส และเมื่อเพิ่มระดับอัตราส่วนของก๊าซผลคาร์บอนมอนอกไซด์ต่อคาร์บอนไดออกไซด์ ในอัตราจาก 3 ถึง 9 ในขั้นตอนที่สองพบว่าอัตราการรีดักชันของซิงค์ออกไซด์กับโลหะเหล็กที่ได้จากขั้นตอนแรกเป็นไอโลหะสังกะสีมีค่าเพิ่มขึ้น เมื่อเพิ่มอุณหภูมิจาก 900 ถึง 1100 เซลเซียส และภายใต้ความดัน  $2 \times 10^{-3}$  บรรยากาศ สำหรับอัตราการรีดักชันของซิงค์ออกไซด์กับโลหะเหล็ก พบว่าไม่เป็นไปตามแบบจำลองอัตราการรีดักชันทางเคมีโดยทั่วไป ค่าพลังงานกระตุ้น (activation energy) ที่คำนวณได้จากการรีดักชันในขั้นตอนที่สองมีค่า  $141 \pm 8.2$  กิโลจูล/โมล และ  $70 \pm 8.2$  กิโลจูล/โมล สำหรับการรีดักชันในไนโตรเจน และภายใต้ความดัน  $2 \times 10^{-3}$  บรรยากาศ ตามลำดับ ผลของการสกัดคืนโลหะสังกะสีมีค่า 95 เปอร์เซ็นต์ นอกจากนี้ยังพบว่า แคดเมียม ตะกั่ว และคลอรีน ในปริมาณมากกว่า 99 เปอร์เซ็นต์ ได้รับการกำจัดออกจากฝุ่นของเตาอาร์กไฟฟ้าในระหว่างกระบวนการอีกด้วย

ภาควิชา .....วิศวกรรมโลหการ.....  
สาขาวิชา .....วิศวกรรมโลหการ.....  
ปีการศึกษา .....2541.....

ลายมือชื่อนิสิต .....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา .....  
ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม .....

พิมพ์ต้นฉบับบทคัดย่อวิทยานิพนธ์ภายในกรอบสี่เหลี่ยมนี้เพียงแผ่นเดียว

##3972266121 : MAJOR METALLURGICAL ENGINEERING

KEY WORD: EAF DUST / ZINC OXIDE / ZINC FERRITE / IRON OXIDE / IRON-REDUCTION  
DISTILLATION PROCESS / REDUCTION KINETICS / KINETIC MODEL  
SUREERAT SUKONTHANT : ZINC METAL RECOVERY FROM ELECTRIC ARC FURNACE  
DUST. THESIS ADVISOR : ASSO. PROF. CHATCHAI SOMSIRI, Ph.D. 131pp.  
ISBN 974-639-998-5.

Electric arc furnace (EAF) dusts contain significant quantities of zinc, which is found almost entirely as either zinc oxide, or zinc ferrite. The dust has been classified as a hazardous waste due to the relative high lead, cadmium and hexavalent chromium contents. It is important that environmentally acceptable processes be developed to treat this waste. A major problem with the current carbothermic reduction processes, which have been designed to treat the dust, is that during the zinc condensation stage, the carbon dioxide off-gas back-reacts with the zinc vapour to form zinc oxide. One possible alternative process would involve reacting the zinc oxide in the dust with metallic iron and thus, the off-gas would mainly consist of zinc.


In this study, the iron-reduction distillation process was used to extract zinc from EAF dust. This process consists of two reduction stages. The first stage is the reduction of iron oxide to iron and the second stage is the reduction of zinc oxide by the reduced metallic iron. The effects of operating variables such as temperature, CO/CO<sub>2</sub> gas composition and sintering process on the reduction of iron oxide in the first stage and temperature and pressure (in a nitrogen atmosphere and under vacuum at  $2 \times 10^{-3}$  atm) on the reduction of zinc oxide in the second stage from the EAF dust were investigated.

It was concluded that in the first reduction stage, the reduction of iron oxide was promoted by increasing the temperature from 600 to 800 °C, and by increasing CO/CO<sub>2</sub> gas ratio from 3 to 9. For the second reduction stage, the reduction of zinc oxide with metallic iron obtained from the first reduction stage was promoted by increasing the temperature from 900 to 1100 °C and under vacuum at  $2 \times 10^{-3}$  atm. The reduction of zinc oxide with metallic iron is not topochemical and has no well-defined interface. The activation energies of the reduction processes in the second stage were:  $141 \pm 8.2$  kJ/mol and  $70 \pm 8.2$  kJ/mol for the reduction of EAF dust in nitrogen and under vacuum respectively. It was found that reaction occurs throughout the whole briquette. The zinc recovery was 95%. Greater than 99% of cadmium, lead and chlorine were removed from the EAF dust.

ภาควิชา.....วิศวกรรมโลหการ

สาขาวิชา.....วิศวกรรมโลหการ

ปีการศึกษา..... 2541

ลายมือชื่อนิติ..... 

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษา..... 

ลายมือชื่ออาจารย์ที่ปรึกษาร่วม.....

# ACKNOWLEDGEMENTS



Many others have contributed greatly to the completion of my thesis and in particular, I would like to thank :

Associate Professor Dr. Neil B. Gray, Dr. Doug R. Swinbourne and Dr. Andrew Kylo for their enthusiasm, experience, advice and guidance throughout the course of the research.

Associate Professor Dr. Chatchai Somsiri for giving me the opportunity to carry out this research in Australia.

Technical services team at the G.K. Williams Cooperative Research Centre for Extractive Metallurgy for their technical assistance during the course of this work.

I wish to acknowledge that the research thesis was funded by the Department of Metallurgical Engineering, Faculty of Engineering, Chulalongkorn University and the G.K. Williams Cooperative Research Centre for Extractive Metallurgy, Department of Chemical Engineering, The University of Melbourne.

Thanks also to R. Douglas Wycherley and Sandro Costabile from Smorgon Steel Works for the information on the EAF dust.

Thanks to all the staff and postgraduate students at both the Department of Metallurgical Engineering, Chulalongkorn University and the G.K. Williams Cooperative Research Centre for Extractive Metallurgy for their support and assistance during this research.

Above all, this work is dedicated to my parents Wichai and Rangsinee, my sister Sarintra and my brother Pramote to whom I express my deepest gratitude and love for their support, assistance and encouragement during the course of my study.

# CONTENTS

ABSTRACT (IN THAI).....	iv
ABSTRACT (IN ENGLISH).....	v
ACKNOWLEDGMENTS.....	vi
CONTENTS.....	vii
LIST OF TABLES.....	xi
LIST OF FIGURES.....	xiii
<b>CHAPTER 1 INTRODUCTION.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPTER 2 LITERATURE REVIEW.....</b>	<b>5</b>
2.1 NATURE OF ELECTRIC ARC FURNACE (EAF) DUST.....	5
2.2 EAF DUST TREATMENT METHODS.....	7
2.2.1 Recycling Methods.....	7
2.2.2 Method for Recovery Zinc and/or Iron.....	9
2.3 PROCESS EVALUATION.....	24
2.4 DETAIL ANALYSIS OF THE IRON-REDUCTION DISTILLATION PROCESS.....	28
2.5 SUMMARY.....	33
<b>CHAPTER 3 OBJECTIVES.....</b>	<b>35</b>
<b>CHAPTER 4 THERMODYNAMIC CONSIDERATIONS.....</b>	<b>37</b>
4.1 FIRST REDUCTION STAGE.....	37
4.2 SECOND REDUCTION STAGE.....	42

<b>CHAPTER 5</b>	<b>EXPERIMENTAL METHODS.....</b>	<b>46</b>
5.1	CHARACTERISATION OF SMORGON STEEL WORKS DUST.....	46
5.1.1	Microscopic Examination.....	46
5.1.2	Chemical Composition and Phase Analysis.....	47
5.2	FIRST REDUCTION STAGE EXPERIMENTS.....	48
5.2.1	Materials.....	48
5.2.2	Experimental Set-up.....	48
5.2.3	Procedure.....	49
5.3	SECOND REDUCTION STAGE EXPERIMENTS.....	51
5.3.1	Materials.....	51
5.3.2	Experimental Set-up for Nitrogen Atmosphere.....	51
5.3.3	Procedure in Nitrogen Atmosphere.....	52
5.3.4	Experimental Set-up for Vacuum System.....	54
5.3.5	Procedure in Vacuum System.....	55
<b>CHAPTER 6</b>	<b>RESULTS.....</b>	<b>57</b>
6.1	INTRODUCTION.....	57
6.2	CHARACTERISATION OF SMORGON STEEL WORKS DUST.....	57
6.2.1	Microstructure.....	58
6.2.2	Chemical Composition.....	60
6.2.3	Phase Analysis.....	62
6.3	FIRST REDUCTION STAGE RESULTS.....	63
6.4	SECOND REDUCTION STAGE RESULTS.....	67
6.4.1	In Nitrogen Atmosphere.....	67
6.4.2	Under Vacuum.....	68
<b>CHAPTER 7</b>	<b>DISCUSSION.....</b>	<b>73</b>
7.1	INTRODUCTION.....	73



<b>7.2</b>	<b>FORMATION AND CHARACTERISATION OF SMORGON STEEL WORKS DUST.....</b>	<b>73</b>
<b>7.3</b>	<b>FIRST REDUCTION STAGE ANALYSIS.....</b>	<b>74</b>
7.3.1	Effect of Temperature and Time.....	74
7.3.2	Effect of Gas Composition.....	77
7.3.3	Effect of Sintering Process.....	78
<b>7.4</b>	<b>SECOND REDUCTION STAGE ANALYSIS.....</b>	<b>78</b>
7.4.1	Effect of Temperature and Time.....	78
7.4.2	Formulation of a Kinetic Model.....	81
<b>CHAPTER 8</b>	<b>CONCLUSIONS.....</b>	<b>86</b>
<b>CHAPTER 9</b>	<b>RECOMMENDATIONS.....</b>	<b>89</b>
	<b>REFERENCES.....</b>	<b>90</b>
<b>APPENDIX A</b>	<b>DIAGNOSTIC LEACHING.....</b>	<b>99</b>
<b>APPENDIX B</b>	<b>IRON ANALYSIS TECHNIQUE.....</b>	<b>103</b>
<b>APPENDIX C</b>	<b>ZINC ANALYSIS TECHNIQUE.....</b>	<b>105</b>
<b>APPENDIX D</b>	<b>X-RAY DIFFRACTION PATTERNS.....</b>	<b>108</b>
<b>APPENDIX E</b>	<b>RESULTS OF THE FIRST REDUCTION STAGE EXPERIMENTS.....</b>	<b>117</b>
<b>APPENDIX F</b>	<b>RESULTS OF THE SECOND REDUCTION STAGE IN NITROGEN ATMOSPHERE.....</b>	<b>120</b>
<b>APPENDIX G</b>	<b>THE MASS BALANCE CALCULATION FOR ELEMENTAL COMPOSITION OF THE RESIDUES AFTER THE REDUCTION.....</b>	<b>123</b>
<b>APPENDIX H</b>	<b>RESULTS OF THE SECOND REDUCTION STAGE IN VACUUM SYSTEM.....</b>	<b>126</b>



สถาบันวิทยบริการ  
จุฬาลงกรณ์มหาวิทยาลัย

# LIST OF TABLES

<b>TABLE</b>	<b>TITLE</b>	<b>PAGE</b>
2.1	Partial EAF Dust Composition	5
2.2	Chemical Composition of some Typical Carbon and Steelmaking Dust (McCrea and Pickles, 1995)	6
2.3	EAF Dust Pyrometallurgical Treatment Process Summary	26
2.4	EAF Dust Hydrometallurgical Treatment Process Summary	27
2.5	Chemical Composition of Zinc Calcine and Steelmaking dust, mass% (Itoh and Azakami, 1994)	28
5.1	Summary of Experimental Conditions for the First Reduction Stage	50
5.2	Summary of Experimental Conditions for the Second Reduction Stage in Nitrogen Gas	53
5.3	Summary of Experimental Conditions for the Second Reduction Stage under Vacuum	56
6.1	Elemental Composition of Smorgon Steel Works Dusts (Table obtained from Smorgon Steel Works)	60
6.2	Elemental Composition of Unreacted EAF Dust Generated at the Smorgon Steel Works and Used in this Study	61
6.3	Estimated Concentration of the common Compounds in Smorgon Steel Works Dust Used in this Study	62
6.4	Elemental Composition (wt%) of the EAF Dust and the Residue after the First Reduction Stage	64
6.5	Elemental Composition (wt%) of the EAF Dust and the Residue after the Second Reduction Stage	71
A1	Results of Hot Water Leaching	99
A2	Results of Dilute sulphuric Leaching	101
C1	Sample of the Calculation of Percent Zinc Reduction	106
E1	Results of experiment A Series	117

<b>TABLE</b>	<b>TITLE</b>	<b>PAGE</b>
E2	Results of experiment B Series	117
E3	Results of experiment C Series	118
E4	Results of experiment D Series	118
E5	Results of experiment E Series	119
F1	Results of experiment F Series	120
F2	Results of experiment G Series	120
F3	Results of experiment H Series	121
F4	Results of experiment I Series	121
F5	Summary of Results for the Second reduction Stage in Nitrogen Atmosphere	122
G1	Elemental composition (wt%) of the EAF Dust and the Residues after the First and Second Reduction Stage	123
G2	Elemental composition (wt%) of the EAF Dust and the Residues after the First and Second Reduction Stage obtained from the Mass Balance Calculation	124
H1	Results of experiment J Series	127
H2	Results of experiment K Series	128
H3	Results of experiment L Series	129
H4	Experimental Results for the Second Reduction Stage Under Vacuum	130

# LIST OF FIGURES

FIGURE	TITLE	PAGE
2.1	Waelz kiln operation (Urger, 1986)	9
2.2	Schematic of INMETCO rotary hearth furnace (Pargeter and Lehmkuehler, 1986)	10
2.3	Schematic view of the Plasma Smelting reaction zone (Eriksson, 1985)	13
2.4	Davy Hi-Plas furnace design (Stockham and Ayars, 1990)	14
2.5	Schematic of Cebedeau process (Frenay <i>et al.</i> , 1986)	19
2.6	The generalised flowsheet for the UBC-Chaparral process (Dreisinger <i>et al.</i> , 1990)	20
2.7	Schematic of Modified ZINCEX process (Di'az <i>et al.</i> , 1995)	22
2.8	Schematic of EZINEX process (Olper, 1995)	24
2.9	Results of the first reduction stage for steelmaking dust, zinc calcine and reagent grade samples at a) 700 °C and b) 800 °C (Itoh and Azakami, 1994)	29
2.10	Results of second reduction stage in successive treatment of the first and second reduction for steelmaking dust, zinc calcine and reagent grade sample at a) 700 °C and b) 800 °C for successive first reduction stage (Itoh and Azakami, 1994)	31
2.11	Reduction rates at 900 °C of the second stage with 700 and 800 °C reduction temperatures of the first stage for the steelmaking dust	32
2.12	Comparison of second reduction in vacuum (broken lines) and N <sub>2</sub> gas stream (solid lines) for the steelmaking dust	32
4.1	The Iron-Carbon-Oxygen System (Ross, 1980)	39
4.2	Equilibrium ratio $p_{CO_2}/p_{CO}$ for the reduction of iron oxides. Metastable equilibria for the formation of Fe <sub>3</sub> C as well as equilibrium carbon contents in austenite are given by dashed lines (Rosenqvist, 1983)	40
4.3	The Iron-Zinc-carbon-Oxygen System (Rosenqvist, 1983)	41

<b>FIGURE</b>	<b>TITLE</b>	<b>PAGE</b>
4.4	Partial pressure of zinc for the reduction of zinc oxide with iron at temperature between 700 and 1200 °C	44
5.1	Schematic diagram of experimental set-up for the first reduction stage	49
5.2	Schematic diagram of experimental set-up for the second reduction stage for nitrogen atmosphere	52
5.3	Schematic diagram of experimental set-up for the second reduction stage for vacuum system	55
6.1	Photomicrograph showing EAF Dust particles	58
6.2	Photomicrograph showing EAF Dust particles	59
6.3	1) Magnetite (light gray) sphere (about 48 micron-diameter), 2) Zinc oxide (dark gray)	59
6.4	Results of the first reduction stage for EAF dust with CO/CO <sub>2</sub> gas ratio of 9	63
6.5	Effect of CO/CO <sub>2</sub> gas composition on the first reduction stage rates at 700 °C	65
6.6	Effect of sintering process on the first reduction stage rates at 700 °C and CO/CO <sub>2</sub> gas ratio of 9	66
6.7	Results of the second reduction stage in a nitrogen atmosphere	68
6.8	Results of the second reduction stage under vacuum	69
6.9	Effect of nitrogen atmosphere and under vacuum on the second reduction stage rates at 900 and 1000 °C	70
6.10	The EDS analysis of zinc level at various positions on the briquette surface	72
7.1	Comparison of the first reduction stage results	77
7.2	Comparison of the second reduction stage results	79
7.3	The grain model for zinc oxide reduction with metallic iron	81
7.4	Plot of experimental data in nitrogen atmosphere by the chemical control mechanism	82
7.5	Plot of experimental data in nitrogen atmosphere by diffusion control mechanism	83
7.6	Arrhenius plot of ln k vs 1000/T (in nitrogen atmosphere) obtained from the chemical control mechanism	83

<b>FIGURE</b>	<b>TITLE</b>	<b>PAGE</b>
7.7	Plot of experiment data in nitrogen atmosphere by the parabolic rate law	84
7.8	Arrhenius plot of $\ln k$ vs $1000/T$ (under vacuum)	85
D1	X-ray diffraction patterns of unreacted EAF dust from Smorgon Steel Works	109
D2	X-ray diffraction patterns of the hot water leached solid residue after Evaporation	110
D3	X-ray diffraction patterns of EAF dust after hot water leaching	111
D4	X-ray diffraction patterns of EAF dust after dilute sulphuric acid leaching	112
D5	X-ray diffraction patterns of the first reduction stage briquette. The briquette was reduced at 700 °C for two and a half hours and with the $CO_2/CO$ gas ratio of 0.11	113
D6	X-ray diffraction patterns of unreacted sintering briquette. The briquette was fired at 1100 °C for 24 hours in muffle furnace	114
D7	X-ray diffraction patterns of the second reduction stage briquette. The briquette was reduced at 1000 °C for seven hours in a nitrogen atmosphere	115
D8	X-ray diffraction patterns of the second reduction stage briquette. The briquette was reduced at 900 °C for eighty minutes under vacuum	116