



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 116240393 B

(45) 授权公告日 2024.11.01

(21) 申请号 202111496995.1

C22B 7/02 (2006.01)

(22) 申请日 2021.12.08

C22B 7/04 (2006.01)

(65) 同一申请的已公布的文献号

C22B 1/02 (2006.01)

申请公布号 CN 116240393 A

C01G 9/03 (2006.01)

C04B 18/14 (2006.01)

(43) 申请公布日 2023.06.09

C21B 13/08 (2006.01)

(73) 专利权人 广东顺福环保科技有限公司

(56) 对比文件

地址 527200 广东省云浮市罗定市双东街道
道龙华东路127号

CN 103924091 A, 2014.07.16

CN 1265428 A, 2000.09.06

CN 2622196 Y, 2004.06.30

(72) 发明人 易楚荣 黄林生 韦刚毅 邓华进

林吓宁. 某钢铁厂除尘灰综合利用提取次氧化锌环境影响分析. 海峡科学. 2020, (第4期), 第47-49页.

(74) 专利代理机构 北京乾诚五洲知识产权代理有限公司 11042

专利代理师 付晓青 杨玉荣

审查员 薛玉清

(51) Int. Cl.

C22B 19/38 (2006.01)

C22B 19/30 (2006.01)

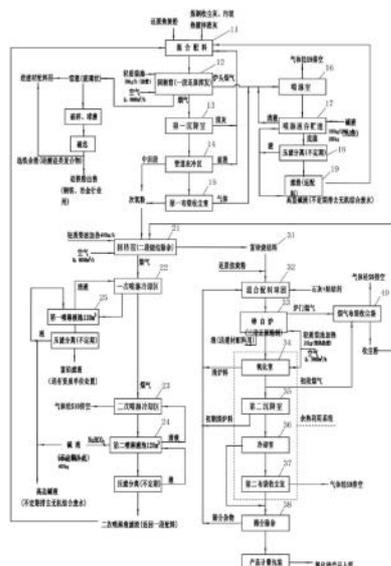
权利要求书3页 说明书9页 附图1页

(54) 发明名称

一种利用危险废物电炉炼钢收尘灰直接生产等级氧化锌的工艺

(57) 摘要

本发明提供了一种利用危险废物电炉炼钢收尘灰直接生产等级氧化锌的工艺,所述工艺包括在一段回转窑中,高温下加入炼钢收尘灰和/或镀锌渣灰和还原焦炭粉还原熔炼挥发富集得到次氧化锌粉,以实现铁与锌分离;在二段回转窑中,高温下加入次氧化锌粉进行二段高温烧结,以除去铅、氯、氟等杂质,得到符合等级氧化锌生产要求的原料;在三段锌白炉中,高温下加入符合等级氧化锌生产要求的原料和还原焦炭粒后,继续进行三段高温还原焙烧、熔炼、挥发得到符合国家标准的等级氧化锌产品。本发明的生产工艺流程简单,不增加固体渣量,锌金属回收率高>96%,窑渣经粉碎磁选后回收大量还原铁粉占比70%以上,物耗少,效率高,达到无害化环保处理效果。



CN 116240393 B

1. 一种利用危险废物电炉炼钢收尘灰直接生产等级氧化锌的工艺,其特征在于,所述工艺包括下列(1)一段工艺、(2)二段工艺、(3)三段工艺:

(1) 一段工艺:在一段回转窑(12)中,在1100~1300℃高温下,加入炼钢收尘灰和/或镀锌渣灰和还原焦炭粉还原熔炼挥发富集,以得到高品位次氧化锌粉,以实现铁与锌分离;

(2) 二段工艺:在二段回转窑(21)中,在1100~1300℃高温下,加入高品位次氧化锌粉进行二段高温烧结,以除去铅、氯、氟杂质,以得到符合等级氧化锌生产要求的原料;

(3) 三段工艺:在三段锌白炉中,在1100~1300℃温度下,加入符合等级氧化锌生产要求的原料和还原焦炭粒后,继续进行三段高温还原焙烧、熔炼、挥发,以得到符合国家标准GB/T3494—2012的等级氧化锌产品;

所述三段工艺包括下列步骤:

(3-1) 将从二段回转窑(21)产出的富锌烧结料与还原焦炭粉颗粒以配料比为3:1进行混合,加入少量石灰、清水,其中:石灰占富锌烧结料的重量比2~3wt.%,清水占富锌烧结料的重量比0.5~2wt.%;充分混合后,压制成混合配料球团(32),凉控水分后,间歇投料到三段锌白炉(33)中,供风风量为15000~20000Nm³/小时,在1100~1300℃温度下进行还原焙烧,待锌金属还原焙烧挥发95%以上时,停风快速出渣,完成间歇周期,再次投料进入下一周期,依次循环,以使锌白炉中形成金属锌蒸气;在引风机作用下将金属锌蒸气导入温度范围1300℃-1350℃的氧化室(34);

(3-2) 在氧化室(34)被空气急剧氧化为氧化锌并伴随大量放热;高温氧化锌随烟气进入第二沉降室(35);

(3-3) 高温氧化锌随烟气经第二沉降室(35)后,伴随氧化锌粉体净化烟气进入冷却室(36),冷却室(36)的烟气入口温度为250℃-800℃,出口温度为120℃-180℃;

(3-4) 冷却室(36)出口烟气经第二布袋收尘室(37)并通过第二布袋收尘室(37)的大面积布袋对烟气体进行真空度-5Kpa~-10Kpa微负压过滤处理回收颗粒物,充分收集氧化锌粉体颗粒并分离烟气;

(3-5) 收集氧化锌粉体定期出料,放冷后送筛分除杂(38)工序,用于对冷却室、布袋收尘室收集的氧化锌粉体进行磁吸、振动过筛作业,以除去铁质杂物,粒颗混入物;筛上结粒氧化锌杂物返回步骤(3-1)配料使用,经筛分后筛下得到符合国家标准GB/T3494—2012的等级氧化锌成品。

2. 根据权利要求1所述的工艺,其特征在于,所述一段工艺包括下列步骤:

(1-1) 将包括炼钢收尘灰和/或热镀锌的渣灰与还原焦炭粉颗粒以渣灰与焦炭粉的重量比3:1进行混合配料(11),混合后投入到作为炉料还原区的温度1100~1300℃的一段回转窑(12)中还原熔炼,控制炉头供风42000~65000Nm³/小时,在保持炉窑温度稳定下,持续从炉尾投料,进行还原挥发,以使原料中有色金属氧化物还原为金属相并在到达沸点温度状况下气化挥发,随烟气从炉尾进入第一沉降室(13),少量炉头烟气通过布袋收尘得到的粉尘返回混合配料(11);

(1-2) 第一沉降室(13)中部分生料、粗颗粒物料在第一沉降室(13)沉降,在此收集间歇出料的粗颗粒粉尘返回混合配料(11),金属蒸气大部分被氧化并伴随放热随烟气进入管道表冷区(14),以降低烟气及随气物料温度并使金属充分氧化;

(1-3) 管道表冷区(14)的前段冷却管粒粗夹杂物较多未达到控制技术指标的粉体返回

混合配料(11),对管道表冷区(14)的中后段冷却管富锌铅氧化物进行收集,送至二段回转窑烧结,烟气和部分未沉降的细小颗粒氧化物进入第一布袋收尘室(15);

(1-4)第一布袋收尘室(15)充分收集次氧化锌颗粒物并与烟气分离,次氧化锌颗粒物定期出料,送至二段回转窑(21)烧结;其中:第一布袋收尘室(15)的入口温度为120-200℃,出口温度<80℃。

3.根据权利要求1所述的工艺,其特征在于,所述二段工艺包括下列步骤:

将从一段回转窑(12)收集的次氧化锌粉,在二段回转窑(21)中在炉头高温区温度1050~1200℃控制下进行稳温连续烧结,以使从炉头生产出富锌烧结料,再送至三段混合配料。

4.根据权利要求2所述的工艺,其特征在于,步骤管道表冷区(14)采用钢构人字管进行空气冷却,所述钢构人字管的底段水冷却。

5.根据权利要求2所述的工艺,其特征在于,第一布袋收尘室(15)为封闭箱型结构,第一布袋收尘室(15)的后部设置有引风机以抽出烟气送至喷淋室(16),以使第一布袋收尘室(15)形成负压布袋过滤。

6.根据权利要求5所述的工艺,其特征在于,所述引风机抽出烟气在喷淋室用5~10wt.%氢氧化钠水溶液作为喷淋液进行喷淋,以调节碱度并循环使用,脱除烟气中酸性气体后排空;并且喷淋液存贮池(17)不定期对少量沉淀物压滤分离(18),滤液返回调碱后循环使用,滤渣(19)返回入炉混合配料。

7.根据权利要求3所述的工艺,其特征在于,产生的炉头烟气经收集后,与空气助燃一并送回至二段回转窑(21)中进行烧结;烧结过程中,脱除次氧粉中Cl⁻、F⁻阴离子,使Pb、Cd、Sn、Ag金属大部分随烟气脱除,小部分锌以ZnCl₂形式随烟气进入一次喷淋冷却区(22)。

8.根据权利要求7所述的工艺,其特征在于,在一次喷淋冷却区(22)的长烟巷道中,采用雾化水相溶液喷淋冷却,以使大部分随烟气挥发的锌铅氯化物被水洗脱,铅以氧化铅形式沉淀下来,溶液在第一喷淋液池(25)中循环使用,沉淀物较多时压滤分离出来,进行回收处理,液相循环使用;当液相溶盐≥350g/L高时,用碳酸钠溶液作沉锌处理分离,渣相回配料,液相盐≤80g/L低时回用,液相盐高送蒸盐废水处理;第一喷淋液池(25)用经处理的回用水等量补充;其中,一次喷淋冷却区(22)的长烟巷道为宽4m高5m长20m,烟气流速<0.15m/s,停留时间100秒。

9.根据权利要求8所述的工艺,其特征在于,一次喷淋烟气温度下降至<250℃时,经引风机抽送到二次喷淋冷却区(23),采用雾化氢氧化钠溶液再次进行碱溶液喷淋冷却,以充分溶解洗脱烟气中金属离子物、阴根离子、氮氧化物、二氧化硫及颗粒尘;其中,二次喷淋冷却区(23)的喷淋池用10%氢氧化钠溶液等量补充;二次喷淋冷却区(23)的喷淋的长烟巷道为宽4m高5m长12m,烟气流速<0.15m/s,停留时间60秒。

10.根据权利要求9所述的工艺,其特征在于,从二次喷淋冷却区(23)的出口烟气经过喷淋处理达标排空,喷淋液冷却后导入第二喷淋液池(24),经碱中和酸性烟气中阴根离子、氮氧化物、二氧化硫后,烟气喷淋液中残留的锌、铅所有金属离子发生沉淀,锌浓度≥50g/L时,经压滤分离后,沉淀物返回一段入炉配料,清液循环,溶液作二次喷淋液回用,部分作一次喷淋补充液;其中,第二喷淋液池(24)用10%氢氧化钠溶液等量补充。

11.根据权利要求1所述的工艺,其特征在于,氧化室(34)底部有少量氧化锌伴随尘粒沉降,不定期停炉清出后返回混合配料;三段锌白炉(33)炉头加装有烟气布袋收尘袋(40),

以收集有少量烟气从炉门溢出并防止逸散。

12. 根据权利要求11所述的工艺,其特征在於,高温氧化锌随烟气进入第二沉降室(35),以使炉头烟气带来飞灰和空气带入尘粒与氧化锌粉体碰撞高温粘结形成的粗粒混合物深降下来,并使进入后段冷却室(36)的烟气和氧化锌得到净化;第二沉降室(35)顶部安装有水箱,以降低烟气温度,也有利于粒尘沉降。

13. 根据权利要求12所述的工艺,其特征在於,冷却室(36)采用不锈钢材质弯管串并连接构造,利用空气进行表面冷却,以使净化烟气中的氧化锌粉体沉降,定期出料,放冷后和经第二布袋收尘室(37)收集的氧化锌粉体送至筛分除杂(38)工序。

14. 根据权利要求13所述的工艺,其特征在於,冷却室(36)出口烟气经第二布袋收尘室(37)收尘处理后,烟气经引风机再送至高烟囱排放。

15. 根据权利要求14所述的工艺,其特征在於,通过第二布袋收尘室(37)的大面积布袋对烟气体进行真空度为 $-5 \sim -10\text{Kpa}$ 微负压过滤处理回收颗粒物,进行筛分除杂,筛分杂物返回混合配料球团(32),并充分收集氧化锌粉体颗粒。

一种利用危险废物电炉炼钢收尘灰直接生产等级氧化锌的工艺

技术领域

[0001] 本发明主要涉及危险废物环保处置领域,具体涉及一种电炉炼钢收尘灰资源化、减量化、无害化环保处理处置的方法。

背景技术

[0002] 目前,国内的电炉炼钢收尘灰已纳入国家危险废物管理名录,其危险废物代号为Hw31类的312-001-31,钢铁厂在处理过程中,一般采用传统的返回配料还原烧结球团回收其中的铁,锌、铅等有害金属还原挥发后,再在烟道冷却过程中变成氧化物经集尘设施得到次氧化锌副产品开路,以次氧化锌出售给锌冶炼企业作为炼锌原料搭配使用。另外,交给有危险废物处理资质的环保企业处理,锌回收成次氧化锌出售。这种电炉炼钢收尘灰处理处置工艺存在以下不足:锌金属回收率低,次氧化锌品质差,含氯、氟、铅等杂质高,不能直接用于涂料、陶瓷釉料等使用,难以直接得到符合国家标准GB/T3494—2012的等级氧化锌产品。

发明内容

[0003] 针对以上不足和需要解决的问题,本发明采用合理的处理处置生产工艺流程,在回收大量的铁同时回收了锌,锌金属回收率大为提高,直接生产得符合国家GB/T3494-2012质量标准的等级氧化锌产品,炉渣经粉碎分选得含铁>68%的金属铁粉出售给炼钢企业,而选铁余渣经毒性浸出试验确定为一般工业固体废物后出售给建材企业作配料使用,彻底解决危险废物对环境的污染问题,产生极好的经济效益和社会效益,达到危险废物资源化、无害化的环保处理处置要求。

[0004] 电炉炼钢收尘灰、镀锌渣灰资源化利用生产氧化锌采用回转窑还原挥发法,即“威尔兹”法。威尔兹法的工艺原理:往物料中配入燃料(焦炭粉),由窑尾加入到回转窑内,在1100~1300℃高温下处理。物料中的金属化合物与碳质燃料充分接触,被碳和一氧化碳还原为金属挥发而进入气相,在气相中又被氧化成氧化物,炉气经冷却(或经余热锅炉换热)后导入收尘系统,使氧化物被收集。本发明的方法是在此法基础上,组合了回转窑、锌白炉提炼锌工艺用来直接生产高品质的符合国家GB/T3494-2012质量标准的等级氧化锌产品,提高了产品的附加值,增加了经济效益。

[0005] 本发明一种利用危险废物电炉炼钢收尘灰直接生产等级氧化锌的工艺,所述工艺包括下列(1)一段工艺、(2)二段工艺、(3)三段工艺:

[0006] (1)一段工艺:在一段回转窑中,在1100~1300℃高温下,加入炼钢收尘灰和/或镀锌渣灰和还原焦炭粉还原熔炼挥发富集,以得到高品位次氧化锌粉,以实现铁与锌分离;

[0007] (2)二段工艺:在二段回转窑中,在1050~1200℃高温下,加入高品位次氧化锌粉进行二段高温烧结,以除去铅、氯、氟杂质,以得到符合等级氧化锌生产要求的原料;

[0008] (3)三段工艺:在三段锌白炉中,在1100~1300℃温度下,加入符合等级氧化锌生

产要求的原料和还原焦炭粒后,继续进行三段高温还原焙烧、熔炼、挥发,以得到符合国家标准GB/T3494—2012的等级氧化锌产品。

[0009] 在本发明的生产工艺的优选技术方案中,优选地,所述一段工艺包括下列步骤:

[0010] (1-1) 将收集后的包括炼钢收尘灰/或热镀锌渣灰与还原焦炭粉颗粒以渣灰与焦炭粉的重量比3:1进行混合配料,混合后投入到作为炉料还原区的温度1100~1300℃的一段回转窑中还原熔炼,控制的炉头供风42000~65000Nm³/小时,在保持炉窑温度稳定下,持续从炉尾投料,进行还原挥发,以使原料中有色金属氧化物还原为金属相并在到达沸点温度状况下气化挥发,随烟气从炉尾进入第一沉降室,少量炉头烟气通过布袋收尘,得到的粉体返回混合配料;

[0011] (1-2) 第一沉降室中部分生料、粗颗粒物料在第一沉降室沉降,在此收集间歇出料的粗颗粒粉尘返回混合配料,金属蒸气大部分被氧化并伴随放热随烟气进入管道表冷区,以降低烟气及随气物料温度并使金属充分氧化;

[0012] (1-3) 管道表冷区的前段冷却管粒粗夹杂物较多未达到控制技术指标的粉体返回混合配料,对管道表冷区的中后段冷却管富锌铅氧化物进行收集,送至二段回转窑烧结,烟气和部分未沉降的细小颗粒氧化物进入第一布袋收尘室;

[0013] (1-4) 第一布袋收尘室充分收集次氧化锌(铅)颗粒物并与烟气分离,氧化粉体定期出料,送至二段回转窑烧结;其中:第一布袋收尘室的入口温度为120℃-200℃,出口温度<80℃。这里,出口温度的下限是没有要求的,只要不结冰达到多少都不影响。优选地,出口温度的下限为常温。此外,不需要另外加设备及能量。

[0014] 在本发明的生产工艺的优选技术方案中,优选地,所述二段工艺包括下列步骤:将从一段回转窑收集的金属次氧化锌粉,在二段回转窑中在炉头高温区温度1050~1200℃控制下(采用轻质柴油加热,空气助燃,)进行稳温连续烧结,以使从炉头生产出富锌烧结料,再送至三段混合配料。

[0015] 在本发明的生产工艺的优选技术方案中,优选地,所述三段工艺包括下列步骤:

[0016] (3-1) 将从二段回转窑产出的富锌烧结料与还原焦炭粉颗粒以配料比为3:1进行混合,加入少量石灰、清水,其中:石灰占富锌烧结料的重量比2~3wt.%,清水占富锌烧结料的重量比0.5~2wt.%;充分混合后,压制成混合配料球团,凉控水分后,间歇投料到三段锌白炉中,供风风量为15000~20000Nm³/小时,在1100~1300℃温度下进行还原焙烧,待锌金属还原焙烧挥发95%以上(从观察孔抽取渣样送化验室快速测定渣中含锌量<3~5%)时,停风快速出渣,完成间歇周期,再次投料进入下一周期,依次循环,以使锌白炉中形成金属锌蒸气;在引风机作用下将金属锌蒸气导入温度范围1300℃-1350℃的氧化室;

[0017] (3-2) 在氧化室(34)被空气急剧氧化为氧化锌并伴随大量放热;高温氧化锌随烟气进入第二沉降室;

[0018] (3-3) 高温氧化锌随烟气经第二沉降室后,伴随氧化锌粉体净化烟气进入冷却室,冷却室的烟气入口温度为250℃-800℃,出口温度为120℃-180℃;

[0019] (3-4) 冷却室出口烟气经第二布袋收尘室并通过第二布袋收尘室(37)的大面积布袋对烟气体进行真空度-5Kpa~-10Kpa微负压过滤处理回收颗粒物,充分收集氧化锌粉体颗粒并分离烟气;

[0020] (3-5) 收集氧化锌粉体定期出料,放冷后送筛分除杂工序;用于对冷却室、布袋收

尘室收集的氧化锌粉体进行磁吸、振动过筛作业,以除去铁质杂物,粒颗混入物;筛上结粒氧化锌杂物返回步骤(3-1)配料使用,经筛分后筛下得到氧化锌成品。

[0021] 在本发明的生产工艺的优选技术方案中,优选地,步骤管道表冷区(14)采用钢构人字管进行空气冷却,所述钢构人字管的底段水冷却。

[0022] 在本发明的生产工艺的优选技术方案中,优选地,第一布袋收尘室(15)为封闭箱型结构,第一布袋收尘室的后部设置有引风机以抽出烟气送至喷淋室,使第一布袋收尘室形成负压布袋过滤。

[0023] 在本发明的生产工艺的优选技术方案中,优选地,所述引风机抽出烟气在喷淋室用5~10wt.%氢氧化钠水溶液作为喷淋液进行喷淋,以调节碱度并循环使用,脱除烟气中酸性气体后排空;并且喷淋液存贮池不定期对少量沉淀物压滤分离,滤液返回调碱后循环使用,滤渣返回入炉混合配料。

[0024] 在本发明的生产工艺的优选技术方案中,优选地,产生的炉头烟气经收集后,与空气助燃一并送回至二段回转窑中进行烧结;烧结过程中,脱除次氧粉中 Cl^- 、 F^- 阴离子,使Pb、Cd、Sn、Ag金属大部分随烟气脱除,小部分锌以 ZnCl_2 形式随烟气进入一次喷淋冷却区。

[0025] 在本发明的生产工艺的优选技术方案中,优选地,在一次喷淋冷却区的长烟巷道中,采用雾化水相溶液喷淋冷却,以使大部分随烟气挥发的锌铅氯化物被水洗脱,铅以氧化铅形式沉淀下来,溶液在第一喷淋液池中循环使用,沉淀物较多时压滤分离出来,进行回收处理,液相循环使用;当液相溶盐 $\geq 350\text{g/L}$ 高时,用碳酸钠(纯碱)溶液作沉锌处理分离,渣相回配料,液相盐 $\leq 80\text{g/L}$ 低时回用,液相盐高送蒸盐污水处理;第一喷淋液池用经处理的回用水等量补充;其中,一次喷淋冷却区的长烟巷道为宽4m高5m长20m,烟气流速 $< 0.15\text{m/s}$,停留时间100秒。

[0026] 在本发明的生产工艺的优选技术方案中,优选地,一次喷淋烟气温下降至 $< 250^\circ\text{C}$ 时,经引风机抽送到二次喷淋冷却区,采用雾化氢氧化钠溶液再次进行碱溶液喷淋冷却,以充分溶解洗脱烟气中金属离子物、阴根离子、氮氧化物、二氧化硫及颗粒尘;其中,二次喷淋冷却区的喷淋池用10%氢氧化钠溶液等量补充;二次喷淋冷却区的喷淋的长烟巷道为宽4m高5m长12m,烟气流速 $< 0.15\text{m/s}$,停留时间60秒。

[0027] 在本发明的生产工艺的优选技术方案中,优选地,从二次喷淋冷却区的出口烟气经过喷淋处理达标排空,喷淋液冷却后导入第二喷淋液池,经碱中和酸性烟气中阴根离子、氮氧化物、二氧化硫后,烟气喷淋液中残留的锌、铅所有金属离子发生沉淀,锌浓度 $\geq 50\text{g/L}$ 时,经压滤分离后,沉淀物返回一段入炉配料,清液循环,溶液作二次喷淋液回用,部分作一次喷淋补充液;其中,第二喷淋液池用10%氢氧化钠溶液等量补充。

[0028] 在本发明的生产工艺的优选技术方案中,优选地,氧化室底部有少量氧化锌伴随尘粒沉降,不定期停炉清出后返回混合配料;三段锌白炉炉头加装有烟气布袋收尘袋,以收集有少量烟气从炉门溢出并防止逸散。

[0029] 在本发明的生产工艺的优选技术方案中,优选地,高温氧化锌随烟气进入第二沉降室,以使炉头烟气带来飞灰和空气带入尘粒与氧化锌粉体碰撞高温粘结形成的粗粒混合物深降下来,并使进入后段冷却室的烟气和氧化锌得到净化;第二沉降室顶部安装有水箱,以降低烟气温度,也有利于粒尘沉降。

[0030] 在本发明的生产工艺的优选技术方案中,优选地,冷却室采用不锈钢材质弯管串

并连接构造,利用空气进行表面冷却,以使净化烟气中的氧化锌粉体沉降,定期出料,放冷后和经第二布袋收尘室收集的氧化锌粉体送至筛分除杂工序。

[0031] 在本发明的生产工艺的优选技术方案中,优选地,冷却室出口烟气经第二布袋收尘室收尘处理后,烟气经引风机再送至高烟囱排放。

[0032] 在本发明的生产工艺的优选技术方案中,优选地,通过第二布袋收尘室的大面积布袋对烟气体进行真空度为-5~-10Kpa微负压过滤处理回收颗粒物,进行筛分除杂,筛分杂物返回混合配料球团,并充分收集氧化锌粉体颗粒。

[0033] 本发明的有益效果在于:生产工艺流程简单,不增加固体渣量,锌金属回收率高>96%,窑渣经粉碎磁选后回收大量还原铁粉占比70%以上,选铁余渣经鉴定属一般固废后,出售给水泥厂作添加料使用,无固废排放。与现有技术相比,本发明的方法直接生产得到高品质价值较高的符合国家标准GB/T3494—2012的等级氧化锌产品,提升产品价值,经济效益较好,市场竞争力强,而且物耗少,效率高,兼具极好社会效益,达到危险废物电炉炼钢收尘灰资源化、无害化环保处理效果。

附图说明

[0034] 1、本发明的生产工艺流程图。

具体实施方式

[0035] 下面将结合具体实施例及其附图来进一步描述本发明。需要注意的是,这些具体实施例及其附图只是作为举例说明,而不应理解为对本发明要求保护范围的限制。

[0036] 如图1所示,本专利工艺分三个流程段进行,一段炼钢收尘灰、镀锌渣灰采用回转窑还原挥发生产次氧化锌粉;二段次氧化锌粉回转窑烧结分离铅、氯、氟等杂质;三段富锌烧结料采用锌白炉生产高等级氧化锌产品。

[0037] 实施例一、

[0038] (1)一段回转窑还原挥发生产次氧化锌粉

[0039] 将收集后的炼钢收尘灰750kg+返料,经取样按GB/T4372的规定测定化学成分的分析结果如下:

[0040] 一段配料炼钢收尘灰75%

| | | | | | | | | | |
|--------|-----|------|------------------|--------------------------------|-----|------|------|------|--------|
| [0041] | 成份 | Zn | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | TFe | S | Cl | F |
| | 含量% | 18.1 | 4.6 | 6.45 | 7.9 | 31.2 | 0.11 | 2.18 | <0.001 |

| | | | | | | | | |
|--------|-----|------|------|--------|-----|--------|-------|------|
| [0042] | 成份 | Pb | Cu | Cd | Mn | As | Sn | 水分 |
| | 含量% | 0.21 | 0.03 | <0.001 | 0.6 | <0.001 | 0.025 | 4.15 |

[0043] 与还原焦炭粉250kg(所述还原焦炭粉为市售8目-40目的合格低硫产品),

[0044] 焦炭粉25%

| | | | | | | | |
|--------|-----|----|------|-------|------|----|-------------|
| [0045] | 成份 | C | S | A | Vf | 水分 | 发热值 Kcal/kg |
| | 含量% | 78 | 0.32 | 15.02 | 2.25 | 11 | 8228 |

[0046] 一起混合配料11按照3:1进行适宜混合配料,混合后经取样按GB/T4372的规定测定化学成分的分析结果如下:

[0047] 一段混合炉料

| | | | | | | | | | |
|--------|-----|------|------------------|--------------------------------|------|------|------|------|--------|
| [0048] | 成份 | Zn | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | TFe | S | Cl | F |
| | 含量% | 13.8 | 3.45 | 4.84 | 5.93 | 23.4 | 0.16 | 1.64 | <0.001 |

| | | | | | | | | | |
|--------|-----|------|------|--------|------|--------|------|------|------|
| [0049] | 成份 | Pb | Cu | Cd | Mn | As | Sn | C | 水分 |
| | 含量% | 0.16 | 0.02 | <0.001 | 0.45 | <0.001 | 0.02 | 19.5 | 5.86 |

[0050] 投入到用轻质柴油加热升温的炉料还原区、温度1100~1300℃的一段回转窑12中,控制恰当的炉头供风42000~65000Nm³/小时,保持炉窑温度稳定下,持续从炉尾投料,进行还原挥发,以使原料中有色金属氧化物还原为金属相并在到达沸点温度状况下气化挥发,随烟气从炉尾进入第一沉降室13,少量炉头烟气通过布袋收尘返回混合配料11。

[0051] 从炉头排出高温熔融渣572kg,呈玻璃状,性脆硬。还原熔炼挥发后,主要有色金属挥发率>98%。炉渣中有害有色金属大为降低,且水溶性差。经取样按GB/T4372的规定测定化学成分的分析结果如下:

[0052] 一段炉渣

| | | | | | | | | | |
|--------|-----|------|------------------|--------------------------------|------|------|------|------|--------|
| [0053] | 成份 | Zn | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | TFe | S | Cl | F |
| | 含量% | 0.46 | 5.13 | 7.96 | 9.12 | 38.1 | 0.11 | 0.14 | <0.001 |

| | | | | | | | | | |
|--------|-----|------|------|--------|------|--------|------|------|------|
| [0054] | 成份 | Pb | Cu | Cd | Mn | As | Sn | C | 水分 |
| | 含量% | 0.03 | 0.03 | <0.001 | 0.57 | <0.001 | 0.03 | 0.62 | 0.31 |

[0055] 第一沉降室13中部分生料、粗颗粒物料在第一沉降室13沉降,间歇出料返回混合配料11,金属蒸气大部分被氧化并伴随放热随烟气进入管道表冷区14,以降低烟气及随气物料温度并使金属充分氧化。

[0056] 在管道表冷区,目的降低烟气及随气物料温度,并使金属充分氧化。采用钢构人字管空气冷却,必要时进行钢构人字管底段水冷却。在该管道表冷区钢构人字管弯头阻力作用和物料重力作用下,烟气中物料颗粒在不同段形成沉降。

[0057] 管道表冷区14的前段冷却管粒粗夹杂物较多未达到控制技术指标的返回混合配料11,对管道表冷区14的中后段冷却管富锌铅氧化物进行收集,送至二段回转窑烧结,烟气和部分未沉降的细小颗粒氧化物进入第一布袋收尘室15;以充分收集颗粒物[次氧化锌(铅)]并与烟气分离,氧化粉体定期出料,送二段烧结回转窑21。

[0058] 第一布袋收尘室15充分收集次氧化锌(铅)颗粒物并与烟气分离,次氧化锌颗粒物定期出料,送至二段回转窑21烧结;其中:第一布袋收尘室15的入口温度为120-200℃,出口温度<80℃。这里,出口温度的下限是没有要求的,只要不结冰达到多少都不影响。优选地,出口温度的下限为常温。此外,不需要另外加设备及能量。

[0059] 第一布袋收尘室15为封闭箱型结构,第一布袋收尘室15的后部设置有引风机以抽

出烟气送至喷淋室16,以使第一布袋收尘室15形成负压布袋过滤。

[0060] 所述引风机抽出烟气在喷淋室用5wt.%氢氧化钠水溶液作为喷淋液进行喷淋,以调节碱度并循环使用,脱除烟气中酸性气体后排空;并且喷淋液存贮池17不定期对少量沉淀物压滤分离18,滤液返回调碱后循环使用,滤渣19返回入炉混合配料。

[0061] (2) 二段回转窑烧结次氧化锌粉除杂

[0062] 如图1所示,将从一段回转窑12收集的金属次氧化锌粉(即一段收尘灰)224kg+返料,

[0063] 二段配料

[0064] 一段收尘灰

| | | | | | | | | | |
|--------|-----|------|------------------|--------------------------------|-----|------|-------|------|-------|
| [0065] | 成份 | Zn | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | TFe | S | Cl | F |
| | 含量% | 56.8 | 0.64 | 1.71 | 2.1 | 2.06 | 0.039 | 7.15 | 0.004 |

| | | | | | | | |
|--------|-----|------|-------|--------|-------|--------|-------|
| [0066] | 成份 | Pb | Cu | Cd | Mn | As | Sn |
| | 含量% | 0.65 | 0.003 | <0.001 | 0.001 | <0.001 | 0.055 |

[0067] 在二段回转窑21中在炉头高温区温度1050~1200℃控制下(可以采用轻质柴油加热,空气助燃,)进行稳温连续烧结,以使从炉头生产出富锌烧结料,再送至三段混合配料。

[0068] 产生的炉头烟气经收集后,与空气助燃一并送回至二段回转窑21中进行烧结。烧结过程中,脱除次氧粉中Cl⁻、F⁻阴离子,使Pb、Cd、Sn、Ag金属大部分随烟气脱除,小部分锌以ZnCl₂形式随烟气进入一次喷淋冷却区22。

[0069] 在一次喷淋冷却区22的长烟巷道中(宽4m高5m长20m,烟气流速<0.15m/s,停留时间100秒),采用雾化水相溶液喷淋冷却,以使大部分随烟气挥发的锌铅氯化物被水洗脱,铅以氧化铅形式沉淀下来,溶液在第一喷淋液池25中循环使用,沉淀物较多时压滤分离出来,进行回收处理,液相循环使用;当液相溶盐≥350g/L高时,用碳酸钠(纯碱)溶液作沉锌处理分离,渣相回配料,液相盐≤80g/L低时回用,液相盐高送蒸盐污水处理;第一喷淋液池25用经处理的回用水等量补充;其中,一次喷淋冷却区22的长烟巷道为宽4m高5m长20m,烟气流速<0.15m/s,停留时间100秒。

[0070] 一次喷淋烟气温度下降至<250℃时,经引风机抽送到二次喷淋冷却区23,采用雾化氢氧化钠溶液进行一次碱溶液喷淋冷却,以充分溶解洗脱烟气中金属离子物、阴根离子、氮氧化物、二氧化硫及颗粒尘。其中,二次喷淋冷却区23的喷淋池用10%氢氧化钠溶液等量补充;二次喷淋冷却区23的喷淋池为宽4m高5m长12m,烟气流速<0.15m/s,停留时间60秒。

[0071] 从二次喷淋冷却区23的出口烟气再导入第二喷淋液池24,采用雾化氢氧化钠溶液进行二次碱溶液喷淋冷却,再次充分溶解洗脱烟气中残余的金属离子物、阴根离子、氮氧化物、二氧化硫及颗粒尘;经碱中和酸性烟气中阴根离子、氮氧化物、二氧化硫后,烟气中残留的锌、铅所有金属离子发生沉淀,锌浓度≥50g/L时送二次喷淋冷却区23,经压滤分离后,沉淀物返回一段入炉配料,清液循环,溶液作二次喷淋液回用,部分作一次喷淋补充液;其中,第二喷淋液池24用10%氢氧化钠溶液等量补充;第二喷淋液池24为宽4m×高5m长6m,烟气流速<0.15m/s,停留时间50秒。

[0072] 一次喷淋池液用经处理的回用水等量补充,二三次喷淋池用10%碱液等量补充。

[0073] (3) 三段锌白炉将产出的富锌烧结料生产出等级氧化锌产品

[0074] 在三段工序中,将从二段回转窑21产出的富锌烧结料211.5kg+返料

[0075] 三段配料

[0076] 烧结料75%

| | | | | | | | | | |
|--------|-----|------|------------------|--------------------------------|------|------|--------|------|--------|
| [0077] | 成份 | Zn | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | TFe | S | Cl | F |
| | 含量% | 60.1 | 0.76 | 2.03 | 2.52 | 2.47 | <0.001 | 1.68 | <0.001 |

| | | | | | | | |
|--------|-----|------|--------|--------|-------|--------|-------|
| [0078] | 成份 | Pb | Cu | Cd | Mn | Ag | Sn |
| | 含量% | 0.13 | <0.001 | <0.001 | 0.001 | <0.001 | 0.002 |

[0079] 与还原焦炭粉颗粒70.5kg

[0080] 焦炭粉25% CaO 3.5%

| | | | | | | | |
|--------|-----|----|------|-------|------|----|----------------|
| [0081] | 成份 | C | S | A | Vf | 水分 | 发热值 Kcal/kg |
| | 含量% | 78 | 0.32 | 15.02 | 2.25 | 11 | 8228 |

[0082] 以配料比为3:1进行混合,加入石灰7kg、清水6kg,其中:石灰占富锌烧结料的重量比2.5wt.%,清水占富锌烧结料的重量比2.15wt.%;充分混合后,压制成混合配料球团32,凉控水分后,间歇投料到三段锌白炉33中,供风风量为15000~20000Nm³/小时,在1100~1300℃温度下进行还原焙烧,待锌金属还原焙烧挥发95%以上(从加料口抽取渣样送化验室快速测定渣中含锌量<3~5%)时,停风快速出渣,余渣65kg,呈玻璃状,性脆硬。还原熔炼挥发后,主要锌金属挥发率>96%。炉渣中有害有色金属大为降低,且水溶性差。可以返回一段回转窑配料用或出售给建材企业使用。经取样按GB/T4372的规定测定化学成分的分析结果如下:

[0083] 三段炉渣

| | | | | | | | | | |
|--------|-----|------|------------------|--------------------------------|------|------|------|------|--------|
| [0084] | 成份 | Zn | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | CaO | TFe | S | Cl | F |
| | 含量% | 5.86 | 2.63 | 6.76 | 8.12 | 8.22 | 0.01 | 1.14 | <0.001 |

| | | | | | | | | | |
|--------|----|----|----|----|----|----|----|---|----|
| [0085] | 成份 | Pb | Cu | Cd | Mn | As | Sn | C | 水分 |
|--------|----|----|----|----|----|----|----|---|----|

| | | | | | | | | | |
|--------|-----|------|-------|--------|------|--------|------|------|------|
| [0086] | 含量% | 0.05 | 0.001 | <0.001 | 0.01 | <0.001 | 0.01 | 1.92 | 0.22 |
|--------|-----|------|-------|--------|------|--------|------|------|------|

[0087] 完成间歇周期,再次投料进入下一周期,依次循环,以使锌白炉中形成金属锌蒸气;在引风机作用下将金属锌蒸气导入氧化室34(氧化室34的温度范围1300℃-1350℃);产生的少量炉门烟气经收集罩进入烟气布袋收尘袋40。

[0088] 金属锌蒸气氧化反应变成氧化锌属于放热反应,会产生大量的热,故可以设置余热锅炉。炉门密封不好以及周期操作时逸出烟气用收集罩,减少无组织排放。

[0089] 在氧化室34被空气急剧氧化为氧化锌并伴随大量放热;高温氧化锌随烟气进入第二沉降室35。

[0090] 氧化室34底部有少量氧化锌伴随尘粒沉降,不定期停炉清出后返回配料。锌白炉生产每生产周期初始段和出渣段,炉头有少量烟气从炉门溢出(加装收集气罩收集,防止逸散)。三段锌白炉33炉头加装有烟气布袋收尘袋40,以收集有少量烟气从炉门溢出并防止逸散。

[0091] 高温氧化锌随烟气进入第二沉降室35,第二沉降室35功能主要是使炉头烟气带来飞灰和空气带入尘粒与氧化锌粉体碰撞高温粘结形成的粗粒混合物深降下来,并使进入后

段冷却室36的烟气和氧化锌得到净化,以利于得到品质更优的氧化锌产品。第二沉降室35顶部安装有水箱,以降低烟气温度的,也有利于粉尘沉降。沉降物一般每次停炉时清理出来返回配料。一般沉降室顶部安装水箱,功能是降低烟气温度的,也有利于粉尘沉降,以利于得到品质更优的氧化锌产品。

[0092] 经第二沉降室35后,伴随氧化锌粉体净化烟气进入冷却室36,冷却室36的烟气入口温度为250℃-800℃,出口温度为120℃-180℃。冷却室36一般采用不锈钢材质弯管串并连接构造,利用空气进行表面冷却,在该区段净化烟气中的氧化锌粉体约50%—70%沉降,定期出料,放冷后和经第二布袋收尘室37收集的粉体送至筛分除杂38工序。

[0093] 冷却室36出口烟气经第二布袋收尘室37收尘处理后,烟气经引风机再送至高烟囱排放。并通过第二布袋收尘室37的大面积布袋对烟气体进行真空度为-5~-10Kpa微负压过滤处理回收颗粒物,充分收集氧化锌粉体颗粒并分离烟气。

[0094] 通过第二布袋收尘室37的大面积布袋对烟气体进行真空度为-5~-10Kpa微负压过滤处理回收颗粒物,进行筛分除杂,筛分杂物返回混合配料球团32,并充分收集氧化锌粉体颗粒。

[0095] 收集氧化锌粉体定期出料,放冷后送筛分除杂38工序。筛分除杂工序用于对冷却室、布袋室收集的氧化锌粉体进行磁吸、振动过筛作业,以除去铁质杂物,粒颗混入物,筛上结粒氧化锌杂物返回配料使用,经筛分后筛下的氧化锌成品155kg,取样分别按GB/T4372的规定测定其化学成分、按GB/T3185的规定测定盐酸不溶物以及灼烧减量、按GB/T5211的规定测定水不溶物和筛余物以及105℃挥发物(遮盖力、吸油量、消色力)等,其检测分析结果如下,

[0096] 氧化锌产品

| | | | | | | | | |
|--------|-----|------|------|--------------------------------|-------|------|------|------|
| [0097] | 成份 | ZnO | PbO | Fe ₂ O ₃ | CdO | CuO | 酸不溶物 | 烧失量 |
| | 含量% | 99.1 | 0.16 | 0.09 | 0.003 | 0.01 | 0.06 | 0.36 |

| | | | | | | | |
|--------|----|------|------------------|---------------------------|-------------------------|---------------|-----|
| [0098] | 成份 | 水不溶物 | 筛余物 (45nm 湿筛) | 105 ⁰ C 挥发物 | 遮盖力 g/m ³ | 吸油量 g/100g | 消色力 |
|--------|----|------|------------------|---------------------------|-------------------------|---------------|-----|

| | | | | | | | |
|--------|-----|------|------|------|-----|----|----|
| [0099] | 含量% | 0.25 | 0.31 | 0.33 | 112 | 15 | 93 |
|--------|-----|------|------|------|-----|----|----|

[0100] 样品检测结果显示,氧化锌成品达到等级氧化锌产品质量要求。筛分除杂工序是过程质控的辅助作业措施。筛上结粒氧化锌杂物等一般返回配料使用。

[0101] 经筛分后筛下的氧化锌成品,按照国家标准GB/T3494—2012计量包装,或依据经过公司内部程序评审的《销售合同》计量包装,完成后入库。

[0102] 该流程自氧化室至冷却室为高温段1300℃-180℃,其中,氧化室34的温度范围1300℃-800℃,冷却室36的烟气入口温度为250℃-800℃,出口温度为120℃-180℃。该区段高温热能对工艺化学反应及物理性能在功用上不产生正向作用。因而拟定在沉降室区安装余热锅炉,产出过热蒸气加以应用,进一步节能减排。

[0103] 通过本发明的实验数据表明:本发明的方法得到的锌金属回收率高>96%,窑渣经粉碎磁选后回收大量还原铁粉占比70%以上。本发明的生产工艺流程简单,不增加固体渣量,选铁余渣经鉴定属一般固废出售给水泥厂作添加料使用,无固废排放,生产价值较高

的等级氧化锌产品,物耗少,效率高,经济效益较好,达到危险废物电炉炼钢收尘灰资源化、无害化环保处理效果。

[0104] 需要声明的是,上述发明内容及具体实施方式意在证明本发明所提供技术方案的实际应用,不应解释为对本发明保护范围的限定。本领域技术人员在本发明的精神和原理内,当可作各种修改、等同替换或改进。本发明的保护范围以所附权利要求书为准。

