



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103320623 A

(43) 申请公布日 2013. 09. 25

(21) 申请号 201310283666. 8

(22) 申请日 2013. 07. 08

(71) 申请人 昆明理工大学

地址 650093 云南省昆明市五华区学府路
253 号

(72) 发明人 张利波 马爱元 彭金辉 夏洪应
李静 左勇刚 李志强

(51) Int. Cl.

G22B 7/02 (2006. 01)

G22B 1/02 (2006. 01)

C01G 9/02 (2006. 01)

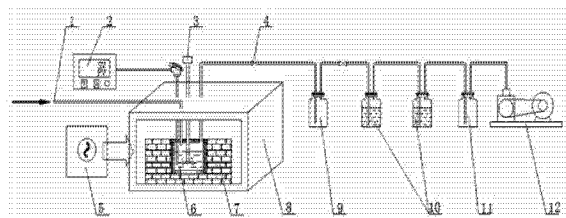
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

一种水蒸气活化 / 微波焙烧氧化锌烟尘脱氯的方法及装置

(57) 摘要

本发明涉及一种水蒸气活化 / 微波焙烧氧化锌烟尘脱氯的方法及装置,属于湿法冶炼技术领域。该方法是将氧化锌烟尘粉末置于微波密闭条件下进行焙烧,在常压条件下鼓入空气并通入水蒸气,并将产生的气体排出,待氧化锌烟尘粉末的温度升高到 500 ~ 750°C,保温 20 ~ 180min,自然冷却后得到除氯后的氧化锌烟尘粉末,脱氯率 > 93wt%。装置包括密闭的微波反应装置和吸气及净化装置,吸气及净化装置的结构是通过导管依次连通吸尘瓶、洗气瓶、缓冲瓶和微型抽气泵,微波反应装置通过导管连通吸尘瓶,且带有水蒸气和空气入口能将氧化锌烟尘中氯经济有效脱除,经处理后的氧化锌烟尘能够在湿法工艺中直接浸出,降低氯杂质对电锌生产过程的影响,提高二次资源的回收利用率。



1. 一种水蒸气活化 / 微波焙烧氧化锌烟尘脱氯的方法,其特征具体步骤包括:
将氧化锌烟尘粉末置于微波密闭条件下进行焙烧,在常压条件下鼓入空气并通入水蒸气,焙烧的过程对氧化锌烟尘粉末进行搅拌,并将产生的气体排出,待氧化锌烟尘粉末的温度升高到 500 ~ 750°C,保温 20 ~ 180min,自然冷却后得到脱氯后的氧化锌烟尘粉末。
2. 根据权利要求 1 所述的水蒸气活化 / 微波焙烧氧化锌烟尘脱氯的方法,其特征在于:所述氧化锌烟尘粉末的成分是氧化锌 60 ~ 80wt%、铅 10 ~ 15wt%、铁 1 ~ 5wt%,稀散半生金属铟 0.05 ~ 0.2wt%,氯 0.1 ~ 0.9wt%,其余为杂质;粒度为 0.5 ~ 4 μm。
3. 根据权利要求 1 所述的水蒸气活化 / 微波焙烧氧化锌烟尘脱氯的方法,其特征在于:所述微波焙烧的频率为 2400 ~ 2500MHz、输出功率为 0.1 ~ 2kW/kg。
4. 根据权利要求 1 所述的水蒸气活化 / 微波焙烧氧化锌烟尘脱氯的方法,其特征在于:所述每公斤氧化锌烟尘粉末鼓入的空气流量为 500 ~ 1500L/h、通入的水蒸气流量为 1 ~ 150mL/min。
5. 根据权利要求 1 所述的水蒸气活化 / 微波焙烧氧化锌烟尘脱氯的方法,其特征在于:所述氧化锌烟尘粉末经过微波条件下加热的温升速率保持在 1 ~ 100°C /min。
6. 根据权利要求 1 所述的水蒸气活化 / 微波焙烧氧化锌烟尘脱氯的方法,其特征在于:所述氧化锌烟尘粉末在微波焙烧的过程中搅拌的速率为 5 ~ 120r/min。
7. 一种如权利要求 1 所述的水蒸气活化 / 微波焙烧氧化锌烟尘脱氯的装置,其特征在于:包括密闭的微波反应装置和吸气及净化装置,吸气及净化装置的结构是通过导管依次连通吸尘瓶(9)、洗气瓶(10)、缓冲瓶(11)和微型抽气泵(12),微波反应装置通过导管连通吸尘瓶(9),且带有水蒸气和空气入口(1);吸尘瓶(9)、洗气瓶(10)和缓冲瓶(11)的导管接入均是按照长进短出的方式分布的。
8. 根据权利要求 7 所述的水蒸气活化 / 微波焙烧氧化锌烟尘脱氯的装置,其特征在于:所述微波反应装置的主体为带有微波能发生装置(5)的密闭的微波腔体(8),微波腔体(8)内部有带有保温绝热材料(7)的器皿、器皿中设置有搅拌器(3)和测温控温装置(2)。
9. 根据权利要求 7 所述的水蒸气活化 / 微波焙烧氧化锌烟尘脱氯的装置,其特征在于:所述洗气瓶(10)至少有 2 个。

一种水蒸气活化 / 微波焙烧氧化锌烟尘脱氯的方法及装置

技术领域

[0001] 本发明涉及一种水蒸气活化 / 微波焙烧氧化锌烟尘脱氯的方法及装置,属于湿法冶炼技术领域。

背景技术

[0002] 氧化锌烟尘是重要的锌二次资源,主要有湿法炼锌浸出渣经回转窑还原挥发产出的氧化锌烟尘、铅冶炼炉渣经烟化炉冶炼工艺得到的氧化锌烟尘、黄铜冶炼渣和铜材加工厂熔炼系统回收的副产品氧化锌烟尘、镀锌钢铁废件在回收过程中产生的电弧炉烟尘经回转窑还原焙烧得到的氧化锌烟尘、高炉瓦斯灰或瓦斯泥经过韦氏炉处理产出的次氧化锌粉等多种,这些氧化锌烟尘含锌 40 ~ 60%、含铅 10 ~ 20%,还含有少量的镉,每吨氧化锌烟尘含有 600 ~ 1000g 的镉,具有一定的开发价值和利润空间,因此许多锌冶炼企业以氧化锌烟尘为原料生产电锌和有价金属的回收利用,但在生产过程中,这些企业无一例外的遇到了相同的问题:电积液中的氯离子超标造成的故障难以克服。电积过程中,氯杂质的存在将导致阳极板的腐蚀,同时也增加了电解液中铅离子浓度,锌阴极消耗的迅速上升,另外,氯离子在湿法冶炼过程中循环富集,氯的增高使硫酸系统空塔、填料塔、干燥塔出酸管腐蚀更加严重,造成喷淋酸分布极不均匀,影响净化、干燥和吸收效果,同时腐蚀风机等设备,还不同程度地对各个塔内的瓷填料产生了腐蚀,引起触媒粉化,给生产带来较大困难,使电解成本升高,影响正常生产,致使电锌质量下降,严重时甚至会造成停产事故。

[0003] 目前,以氧化锌烟尘为原料生产电锌的工艺中,脱除氯的技术路线有两条:一是采用预处理的方式,即在浸出前对原料进行预处理脱除氯。其脱氯技术有焙烧脱除氯、碱洗涤脱除以及浓硫酸脱除氯等方法。工业上焙烧脱除氯的方法主要是多膛炉焙烧脱除,但多膛炉设备庞大,一次性投资高,能耗高,设备易损坏并且维修成本高,对于氯等有害杂质较高的氧化锌烟尘,还会导致多膛炉内氯压力骤增,脱除效果欠佳。而碱洗涤和浓硫酸脱氯的方法其弊端是处理后的物料烟气成分必须经过适当的处理才能达到排放标准,而且处理难度大而且带来较高的处理成本。二是将氧化锌烟尘直接浸出,使氟氯进入溶液,然后从硫酸锌溶液中脱除氟氯。主要处理方法有离子交换除氯法、萃取除氯法、针铁矿除氯法、硫酸锌结晶沉淀法、氯化亚铜除氯法等。就其工艺处理特点看,该类处理方法都由于处理成本高、能耗高、处理流程长等不足。这些脱除技术普遍存在的不足给后续工艺的处理带来制约性的问题。

[0004] 因此,如何经济有效的将氧化锌烟尘中的氯脱除,解决电锌生产以及有价金属回收过程中的制约性问题是亟待探索的难题。

发明内容

[0005] 本发明针对现有氯脱除工艺的不足,提供一种水蒸气活化 / 微波焙烧氧化锌烟尘脱氯的方法及装置,能将氧化锌烟尘中氯经济有效脱除,经处理后的氧化锌烟尘能够在湿法工艺中直接浸出,降低氯杂质对电锌生产过程的影响,提高二次资源的回收利用率。

[0006] 本发明的技术方案是：将氧化锌烟尘粉末置于微波密闭条件下进行焙烧，在常压条件下鼓入空气并通入水蒸气，焙烧的过程对氧化锌烟尘粉末进行搅拌，并将产生的气体排出，待氧化锌烟尘粉末的温度升高到 500 ~ 750℃，保温 20 ~ 180min，自然冷却后得到除氯后的氧化锌烟尘粉末，脱氯率 > 93wt%。

[0007] 所述氧化锌烟尘粉末是矿粉浸出渣经回转窑挥发产出的一种烟尘，氧化锌烟尘粉末含氧化锌 60 ~ 80wt%、铅 10 ~ 15wt%、铁 1 ~ 5wt%，稀散半生金属钨 0.05 ~ 0.2wt%，有害杂质氯 0.1 ~ 0.9wt%，其余为杂质；烟尘粒度为 0.5 ~ 4 μm。

[0008] 所述微波焙烧的频率为 2400 ~ 2500MHz、输出功率为 0.1 ~ 2kW/kg。

[0009] 所述每公斤氧化锌烟尘粉末鼓入的空气流量为 500 ~ 1500L/h、通入的水蒸气流量为 1 ~ 150mL/min。

[0010] 所述氧化锌烟尘粉末经过微波条件下加热的温升速率保持在 1 ~ 100℃/min。

[0011] 所述氧化锌烟尘粉末在微波焙烧的过程中搅拌的速率为 5 ~ 120r/min。

[0012] 所述氧化锌烟尘粉末在微波焙烧的过程中产生的气体为 HCl，排出后依次经过水洗和碱洗回收。碱洗的溶液为碳酸钠溶液或氢氧化钠溶液。

[0013] 本发明装置的结构为：包括密闭的微波反应装置和吸气及净化装置，吸气及净化装置的结构是通过导管依次连通吸尘瓶 9、洗气瓶 10、缓冲瓶 11 和微型抽气泵 12，微波反应装置通过导管连通吸尘瓶 9，且带有水蒸气和空气入口 1；吸尘瓶 9、洗气瓶 10 和缓冲瓶 11 的导管接入均是按照长进短出的方式分布的。

[0014] 所述微波反应装置的主体为带有微波能发生装置 5 的密闭的微波腔体 8，微波腔体 8 内部有带有保温绝热材料 7 的器皿、器皿中设置有搅拌器 3 和测温控温装置 2。

[0015] 所述洗气瓶 10 至少有 2 个，反应产生的气体需要依次经过水洗和碱洗。

[0016] 本发明装置的使用方法：准确称取氧化锌烟尘原料，装入带有保温绝热材料 7 的器皿，全部置于密闭的微波腔体 8 中，并将搅拌器 3 和测温控温装置 2 的热电偶置于器皿的适当位置与物料充分接触，采用导管连接微波腔体 8 与吸气及净化装置，检查装置连接后，依次打开微波能发生装置 5、搅拌系统 3 和尾气吸收系统微型抽气泵 12，调节微波发生装置 5，控制微波频率为 2400 ~ 2500MHz、输出功率为 0.1 ~ 2kW/kg。焙烧过程向反应器皿内通入空气，水蒸气通过空气携带的方式从水蒸气和空气入口 1 经导管进入微波反应器皿，对物料进行水蒸气活化微波焙烧处理，通过调节微波发生装置 5、水蒸气流量、搅拌速度，研究特定温度和保温时间下焙烧脱氯效果。

[0017] 本发明的有益效果是：利用氧化锌烟尘中所含有价金属的金属氯化物以及少量的硫含量与水蒸气发生反应的原理，使 $ZnCl_2$ 、 $PbCl_2$ 等金属氯化物中的金属离子以氧化物和硫酸盐的形式形成固体渣，而氯则以 HCl 气体的形式挥发，在焙烧过程中对物料进行连续搅拌，同时对微波腔体进行连续抽气作业，生成的 HCl 气体能够被及时的排出洗涤吸收，经过处理后的氧化锌烟尘能够在湿法工艺中直接浸出回收利用，降低氯杂质对电锌生产过程的影响，为有价金属的回收创造良好的条件；经水蒸气活化处理氧化锌烟尘微波焙烧后，氯脱出率高，脱氯率 > 93%；本发明涉及的微波焙烧设备成熟可靠，操作简单方便，自动化程度高，电解利用率高，经济环保等优点。

附图说明

[0018] 图 1 是本发明的装置示意图。

[0019] 图中各标号为：1-水蒸气和空气入口，2-测温控温装置，3-搅拌器，4-气流控制阀，5-微波能发生装置，6-氧化锌烟尘粉末，7-保温绝热材料，8-微波腔体，9-吸尘瓶，10 洗气瓶，11-缓冲瓶，12-微型抽气泵。

具体实施方式

[0020] 下面结合附图和具体实施方式，对本发明作进一步说明。

[0021] 实施方式一：本实施例的水蒸气活化 / 微波焙烧氧化锌烟尘脱氯的方法为：将氧化锌烟尘粉末(氧化锌烟尘粉末的成分是氧化锌 60wt%、铅 15wt%、铁 5wt%，三氧化二钨 0.1wt%，氯 0.9wt%，其余为杂质；粒度为 $2 \sim 4 \mu\text{m}$) 置于微波密闭条件下进行焙烧(频率为 2400MHz、输出功率为 2kW/kg)，在常压条件下鼓入空气并通入水蒸气(每公斤氧化锌烟尘粉末鼓入的空气流量为 500L/h、通入的水蒸气流量为 27mL/min)，焙烧的过程对氧化锌烟尘粉末在速率为 120r/min 的条件下进行搅拌，并将产生的气体排出，温升速率保持在 $65^\circ\text{C} / \text{min}$ ，待氧化锌烟尘粉末的温度升高到 650°C ，保温 180min，自然冷却后得到脱氯后的氧化锌烟尘粉末。

[0022] 本实施例的水蒸气活化 / 微波焙烧氧化锌烟尘脱氯的装置包括密闭的微波反应装置和吸气及净化装置，吸气及净化装置的结构是通过导管依次连通吸尘瓶 9、洗气瓶 10、缓冲瓶 11 和微型抽气泵 12，微波反应装置通过导管连通吸尘瓶 9，且带有水蒸气和空气入口 1；吸尘瓶 9、洗气瓶 10 和缓冲瓶 11 的导管接入均是按照长进短出的方式分布的。微波反应装置的本体为带有微波能发生装置 5 的密闭的微波腔体 8，微波腔体 8 内部有带有保温绝热材料 7 的器皿、器皿中设置有搅拌器 3 和测温控温装置 2。洗气瓶 10 有 2 个，依次为碱洗瓶和酸洗瓶。

[0023] 采用如图 1 的装置进行水蒸气活化 - 微波焙烧处理后的氧化锌烟尘氯的脱除率达 93.28%，其氯含量达到湿法炼锌流程氧化锌烟尘浸出要求，通过本方法处理后的氧化锌烟尘可直接返回湿法浸出流程。

[0024] 实施方式二：本实施例的水蒸气活化 / 微波焙烧氧化锌烟尘脱氯的方法为：将氧化锌烟尘粉末(氧化锌烟尘粉末的成分是氧化锌 80wt%、铅 13wt%、铁 1wt%，稀散半生金属钨 0.05wt%，氯 0.1wt%，其余为杂质；粒度为 $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$) 置于微波密闭条件下进行焙烧(频率为 2500MHz、输出功率为 1kW/kg)，在常压条件下鼓入空气并通入水蒸气(每公斤氧化锌烟尘粉末鼓入的空气流量为 500L/h、通入的水蒸气流量为 1mL/min)，焙烧的过程对氧化锌烟尘粉末在速率为 100r/min 的条件下进行搅拌，并将产生的气体排出，温升速率保持在 $100^\circ\text{C} / \text{min}$ ，待氧化锌烟尘粉末的温度升高到 500°C ，保温 20min，自然冷却后得到脱氯后的氧化锌烟尘粉末，氯的脱除率为 93.41wt%，其氯含量远远小于湿法炼锌流程氧化锌烟尘浸出要求，通过本方法处理后的氧化锌烟尘可直接返回湿法浸出流程。

[0025] 本实施例的水蒸气活化 / 微波焙烧氧化锌烟尘脱氯的装置包括密闭的微波反应装置和吸气及净化装置，吸气及净化装置的结构是通过导管依次连通吸尘瓶 9、洗气瓶 10、缓冲瓶 11 和微型抽气泵 12，微波反应装置通过导管连通吸尘瓶 9，且带有水蒸气和空气入口 1；吸尘瓶 9、洗气瓶 10 和缓冲瓶 11 的导管接入均是按照长进短出的方式分布的。洗气瓶 10 有 4 个，依次为两个碱洗瓶和两个酸洗瓶。

[0026] 实施方式三：本实施例的水蒸气活化 / 微波焙烧氧化锌烟尘脱氯的方法为：将氧化锌烟尘粉末（氧化锌烟尘粉末的成分是氧化锌 70wt%、铅 10wt%、铁 3wt%，稀散半生金属烟 0.2wt%，氯 0.8wt%，其余为杂质；粒度为 $0.5 \sim 4 \mu\text{m}$ ）置于微波密闭条件下进行焙烧（频率为 2450MHz、输出功率为 0.1kW/kg），在常压条件下鼓入空气并通入水蒸气（每公斤氧化锌烟尘粉末鼓入的空气流量为 1500L/h、通入的水蒸气流量为 150mL/min），焙烧的过程对氧化锌烟尘粉末在速率为 5r/min 的条件下进行搅拌，并将产生的气体排出，温升速率保持在 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ ，待氧化锌烟尘粉末的温度升高到 750°C ，保温 120min，自然冷却后得到脱氯后的氧化锌烟尘粉末，脱除率 95.72wt%，其氯含量远远小于湿法炼锌流程氧化锌烟尘浸出要求，通过本方法处理后的氧化锌烟尘可直接返回湿法浸出流程。

[0027] 本实施例的水蒸气活化 / 微波焙烧氧化锌烟尘脱氯的装置包括密闭的微波反应装置和吸气及净化装置，吸气及净化装置的结构是通过导管依次连通吸尘瓶 9、洗气瓶 10、缓冲瓶 11 和微型抽气泵 12，微波反应装置通过导管连通吸尘瓶 9，且带有水蒸气和空气入口 1；吸尘瓶 9、洗气瓶 10 和缓冲瓶 11 的导管接入均是按照长进短出的方式分布的。微波反应装置的主体为带有微波能发生装置 5 的密闭的微波腔体 8，微波腔体 8 内部有带有保温绝热材料 7 的器皿、器皿中设置有搅拌器 3 和测温控温装置 2。洗气瓶 10 有 3 个，依次为两个碱洗瓶和一个酸洗瓶。

[0028] 实施方式四：将 300g 含氯 0.236% 的氧化锌烟尘置于微波频率为 2450MHz，微波输出比功率为 3kW/kg 的微波条件下焙烧，焙烧过程向反应容器内通入空气，控制空气流量为 $1000\text{L}/(\text{h} \cdot \text{kg})$ ，同时以 $27\text{mL}/(\text{min} \cdot \text{kg})$ 的流速向反应容器内通入水蒸气；控制升温速率为 $65^\circ\text{C}/\text{min}$ ，温度到达 650°C 后，保温 60min；使氯化物与活化剂水蒸气充分发生反应生成 HCl 气体；焙烧过程中对物料进行连续搅拌，并对微波腔体进行抽气，保持常压，及时排除焙烧过程产生的 HCl 气体，达到氧化锌烟尘脱氯的目的，脱除率达 93.11wt%，其氯含量达到湿法炼锌流程氧化锌烟尘浸出要求，通过本方法处理后的氧化锌烟尘可直接返回湿法浸出流程。

[0029] 实施方式五：将 150kg 含氯 0.236% 的氧化锌烟尘置于微波频率为 2450MHz，微波输出比功率为 0.12kW/kg 的微波条件下焙烧，焙烧过程向反应容器内通入空气，以 $1.2\text{mL}/(\text{min} \cdot \text{kg})$ 的流速向反应容器内通入水蒸气；温度到达 600°C 后，保温 120min；使氯化物与活化剂水蒸气充分发生反应生成 HCl 气体；焙烧过程中对物料进行连续搅拌，并对微波腔体进行抽气，保持常压，及时排除焙烧过程产生的 HCl 气体，达到氧化锌烟尘脱氯的目的，氯的脱除率达 93.41%，其氯含量远远小于湿法炼锌流程氧化锌烟尘浸出要求，通过本方法处理后的氧化锌烟尘可直接返回湿法浸出流程。

[0030] 实施方式六：将 180kg 含氯 0.236% 的氧化锌烟尘置于微波频率为 2450MHz，微波输出比功率为 0.1kW/kg 的微波条件下焙烧，焙烧过程向反应容器内通入空气，以 $1.2\text{mL}/(\text{min} \cdot \text{kg})$ 的流速向反应容器内通入水蒸气；温度到达 700°C 后，保温 120min；使氯化物与活化剂水蒸气充分发生反应生成 HCl 气体；焙烧过程中对物料进行连续搅拌，并对微波腔体进行抽气，保持常压，及时排除焙烧过程产生的 HCl 气体，达到氧化锌烟尘脱氯的目的，氯的脱除率 95.72wt%。

[0031] 对比例：本对比例微波焙烧氧化锌烟尘脱氯的方法为：将 300g 含氯 0.236% 的氧化锌烟尘置于微波频率为 2450MHz，微波输出比功率为 3kW/kg 的微波条件下焙烧，焙烧过

程向反应容器内通入空气,控制空气流量为 $1300\text{L}/(\text{h}\cdot\text{kg})$;控制升温速率为 $65^\circ\text{C}/\text{min}$,温度到达 650°C 后,保温 60min ,最终得到脱氯后的氧化锌烟尘粉末;焙烧过程中对物料进行连续搅拌,并对微波腔体进行抽气,保持常压。经微波焙烧处理后氯的脱除率 63.3% 。

[0032] 以上结合附图对本发明的具体实施方式作了详细说明,但是本发明并不限于上述实施方式,在本领域普通技术人员所具备的知识范围内,还可以在不脱离本发明宗旨的前提下作出各种变化。

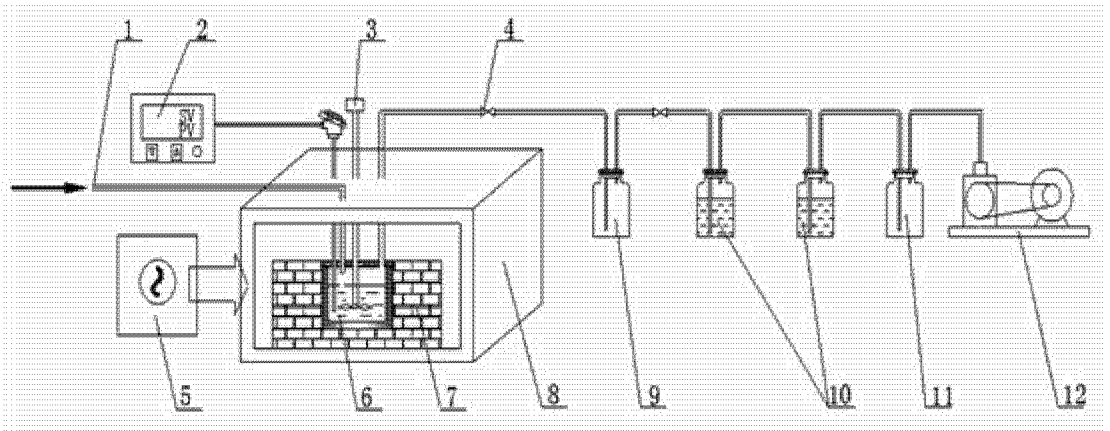


图 1