

[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98807132.0

[45] 授权公告日 2001 年 11 月 21 日

[11] 授权公告号 CN 1075119C

[22] 申请日 1998.7.8

[21] 申请号 98807132.0

[30] 优先权

[32] 1997.7.24 [33] EP [31] 97112726.1

[86] 国际申请 PCT/EP98/04256 1998.7.8

[87] 国际公布 WO99/05329 德 1999.2.4

[85] 进入国家阶段日期 2000.1.11

[73] 专利权人 西门子公司

地址 德国慕尼黑

[72] 发明人 埃里克·休姆斯 霍斯特·施皮尔曼

[56] 参考文献

EP0039305A 1981.11.4

EP0645172A 1995.3.29

GB2155457A 1985.9.25

JPO7243634A 1996.3.31

JP54122602A 1979.9.22

审查员 徐川

[74] 专利代理机构 柳沈知识产权律师事务所

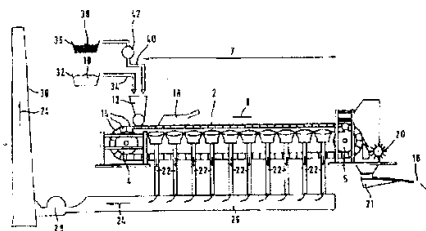
代理人 侯宇

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图页数 1 页

[54] 发明名称 烧结设备的运行方法和烧结设备

[57] 摘要

在烧结设备中,为了减少废气内的二 类化合物,在烧结前向烧结料(10)内掺入一种用于降低二 类化合物的细粒状或粉状催化活性材料(38)并与 烧结料(10)一起烧结。掺入的催化活性材料(38)防止重新形成二 类化合物和减少流过烧结料(10)的废气(24)内含有的二 类化合物。催化活性材料(38)结合在烧结料(10)形成的烧结块内,并能通过在后续的高炉冶炼过程产生的炉渣安全和可靠地排除。



I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

权 利 要 求 书

1. 烧结设备的运行方法，其中，在烧结前向烧结料(10)内掺入一种催化活性材料，其特征为：为了减少废气(24)内的二噁类化合物，掺入一种细粒状或粉状的用于减少二噁类化合物的催化活性材料(38)作为催化活性材料并
5 与烧结料(10)一起烧结。
2. 按照权利要求1所述的方法，其特征为：单一地掺入Na、K、Mg、Ca、Ba、Zn、Ni、Pb、Ti、Cu、Fe、Al、Pt、V、W、Mo、Rh或Cr或这些元素的氧化物或盐或硅酸盐，或掺入它们的混合物作为催化
10 活性材料(38)。
3. 按照权利要求1所述的方法，其特征为：掺入二氧化钛、三氧化钨和/或五氧化二钒作为催化活性材料(38)。
4. 按照权利要求1所述的方法，其特征为：掺入由垃圾和废料焚化炉来的烟尘作为催化物性材料(38)。
- 15 5. 按照权利要求1所述的方法，其特征为：掺入经磨细的用过的二噁类化合物催化剂作为催化活性材料(38)。
6. 按照权利要求1所述的方法，其特征为：掺入来自二噁类化合物催化剂生产过程的经磨细的残渣或废品作为催化活性材料(38)。
7. 按照上述任一项权利要求所述的方法，其特征为：催化活性材料(38)与烧结料(10)的重量比在1:30和1:1之间，优选在1:20和1:5之间。
20
8. 按照上述任一项权利要求所述的方法，其特征为：催化活性物质(38)与烧结料(10)均匀混合。
9. 按照权利要求1至7中任一项所述的方法，其特征为：催化活性物质(38)按至少一层的方式掺入烧结料(10)内。

说明书

烧结设备的运行方法

5 本发明涉及一种用于减少二噁类化合物排放的烧结设备运行方法。

烧结设备是冶金工业中的大型技术设备，它用于使细粒或细粉状金属、金属氧化物或金属硫化物的固体混合物造块，以便能用于冶炼。只有造块的固体混合物才能在高炉内使用。

10 在烧结设备中，要烧结的原料或烧结料通过烧结固化，也就是加热到接近熔点在表面软化和部分熔化和渣化的情况下凝固。在此，烧结料在矿石冶炼时例如可能是碎矿、黄铁矿灰渣、高炉炉顶灰或也可能是来自金属加工工业的细尘，它可能与返回料、造渣添加物或固体混合燃料一起放在一条所谓烧结带上。烧结带通常设计成由一个个焙烧车组成的循环链，此链通过相应的转向轮沿烧结设备的工作方向循环。

15 在进口处向驶过的焙烧车添加烧结料。在这里为了防止烧结料掉落，焙烧车设计成格筛的底部首先覆盖已由烧结设备焙烧过的返回料，接着加入可能与燃料混合的烧结料。然后已加满料的焙烧车行驶到烧结机点火炉，在此烧结料或包含在其中的燃料借助于点火火焰在表面燃烧。在焙烧车向出口点运动期间，在各焙烧车内的燃烧和烧结过程，借助于由抽风机或鼓
20 风机引入的燃烧用空气自动地向焙烧车内部推进。

在烧结设备中处理的大部分烧结料是来自金属加工工业中锉、磨或钻孔过程的细粒或细粉料。但是不利的是这种粉料往往混有油状的钻孔辅料、润滑或冷却剂，它们有大量氯化的碳氢化合物和芳香物质。因此在烧结过程中加热时还在烧结设备内产生二噁类化合物，它可通过废气进入周围环
25 境中。术语“二噁类化合物”在下文中应理解为环状氯化的芳香聚醚族的总称。属于此的尤其是环醚(呋喃)以及环二醚(真正的二噁烯)。两族中毒性特别大的代表在这里当推多氯化二苯并二噁类化合物(PCDD)和多氯化二苯并呋喃(PCDF)。

30 由 GB 2155457A 公知一种运行烧结设备的方法，其中，为了减少碳氢化合物，在烧结前向烧结料内掺入氧化催化剂。催化剂的成分是过渡金属元素如 Ni、Cu、Fe、V 或 Cr 的无机或有机化合物。

在 EP 0645172A1 中提出了一种贵金属基的二噁类化合物催化剂，用于废气处理。

与金属提炼和金属加工的其他大型工艺设备相比，烧结设备因而是大的二噁类化合物排放源。例如在烧结设备的废气内发现二噁类化合物值高达 60 ng TE/m³(TE = 毒性当量)。为了将烧结设备排放环境中的二噁类化合物的量保持为低于法律规定的极限值(目前为 0.1 ng TE/m³)，由 W.Weiss 发表于《VDI 报告》1996 年 1298 期第 249 页起的论文“减少铁矿石烧结机的 PCDD/PCDF 排放量”(“Minderung der PCDD/PCDF-Emissionen an einer Eisenerz-Sinteranlage”，VDI Berichte Nr.1298(1996)，S.249ff)可知，为了吸
5 附二噁类化合物向烧结设备的废气内添加氢氧化钙 Ca(OH)₂ 和碳(为熔炼炉焦或活性炭)的混合物作为添加料，借助于网式过滤器将部分含有二噁类化合物的添加料重新从废气中滤出并再次将再生添加料输入此废气。此外，由 G.Mayer-Schwinning 等人发表于《VDI 报告》1996 年 1298 期第 191 页起的论文“减少 PCDD/F 的废气净化技术”(“Minderungstechniken Zur
10 Abgasreinigung für PCDD/F” VDI Berichte Nr.1298(1996)，S.191ff)已知，在烧结设备的废气中加入沸石作为二噁类化合物吸附剂。

然而缺点在于吸附后的二噁类化合物吸附剂必须最终埋置在储藏地，这需要高昂费用和有污染环境的危险。

因此本发明的目的是减少烧结设备运行时的二噁类化合物排放，此外没有
20 污染环境的危险。

因此本发明的目的是减少烧结设备运行时的二噁类化合物排放量，且没有附加污染环境的危险。

按本发明为达到此目的采取的措施是，在上述烧结设备运行时，在烧结前掺入一种用于降低二噁类化合物的细粒状或粉状催化活性材料并与烧结
25 料一起烧结，以便减少废气内的二噁类化合物。

在这里本发明从这一认识出发，即，掺入烧结料中的异物，如污垢、附加的造渣剂(硅酸盐)或助燃剂(例如焦炭)，在烧结设备内的烧结过程中与形成的烧结料的烧结块结合在一起。然后结合的异物与烧结料一起在高炉内熔炼，在那里对造渣没有不利的影
30 响。正相反，异物甚至不可溶解地结合进高炉中产生的炉渣内。

尽管通常由于低于 200 °C 的较低的废气温度无法实施催化地减少烧结设

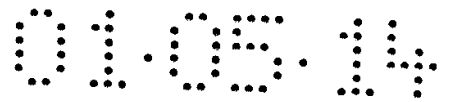
备废气内的二噁类化合物，但由于熔渣捕集异物，所以通过在烧结料中添加催化活性材料可以做到催化消除二噁类化合物。这一方面证明按这种方式加入的材料对烧结过程和对已烧结的烧结料的后续冶炼过程没有不良影响。另一方面通过加入的催化活性材料可以在产生二噁类化合物的地点，亦即在烧结料内的燃烧过程中，就已经做到有效地减少产生二噁类化合物，并与此同时防止新生二噁类化合物。

因为在烧结设备中燃烧用空气被吸过或吹过烧结料，所以在燃烧时产生的燃烧气体或废气必然流过掺入烧结料的催化活性颗粒。因此，借助于一种掺入烧结料的细粉或细粒状催化活性材料，可以达到有效地减少在流过的废气内的二噁类化合物。作为用于减少二噁类化合物的催化有效材料，单独或组合地可向烧结料掺入细粉状的钠、钾、镁、钙、钡、锌、镍、铅、钛、铜、铁、铝、铂、钒、钨、钼、铌或铬。在烧结过程中在烧结料内起主导作用的条件下和温度在 150 与 1200 °C 之间时，上述元素的单一氧化物、盐或硅酸盐或它们的混合物同样适用于催化减少二噁类化合物。

为了减少二噁类化合物，作为效果特别好的催化活性材料，可掺入一种成分为二氧化钛、三氧化钨和/或五氧化二钒的材料。这类材料作为高效的二噁类化合物催化剂用于净化燃烧设备的废气是已知的。除此之外这种材料还可以包含掺入的氧化钼。

因为掺入的催化活性材料在烧结过程中结合在烧结料的烧结块中以及紧接着在高炉内的冶炼过程中不溶解地结合在形成的炉渣内，所以为了除去二噁类化合物也可在烧结料内掺入来自垃圾和废料焚化炉的烟尘。这种烟尘大量包含在此类焚化炉的废气中并借助于电除尘器从废气中分离出来。这种烟尘适用于作为减少二噁类化合物的催化活性材料，因为这种作为掺入物的烟尘包括上述催化活性元素或化合物。此外，迄今必须昂贵地最终埋置在储藏地的烟尘也可以按此方式无害地处理。确切地说，可能含有的重金属成分不溶于水地结合在高炉冶炼过程获得的炉渣内。此外这种粒状炉渣是建筑工业急需的填筑材料。

有利的是还可在烧结料中掺入用过的粉磨状二噁类化合物催化剂作为催化活性材料。在这里作为用过的二噁类化合物催化剂，可考虑那些用于燃烧设备或内燃机废气净化的二噁类化合物催化剂，它们由于积累得越来越多或由于消耗了催化活性材料而不再能在那里使用。若将此类二噁类化合物催



化剂磨细后加入烧结料，则一方面有效利用了它们当存的剩余活性，另一方面催化剂成分与可能附着在催化剂上的其他材料一起首先结合在烧结料的烧结块内，然后在高炉冶炼过程中不可溶解地结合在产生的炉渣内。部分附着在用过的二噁类化合物催化剂上的也许有害的材料因烧结过程的高温而热分解。因此，将用过的二噁类化合物催化剂在烧结料内作催化活性材料，这种废物排除法便成为一种既安全又经济的废物处理途径。

当然，同样可以在烧结料中掺入来自二噁类化合物催化剂生产过程的经磨细的残渣或废品作为催化活性材料。以此方式，甚至迄今认为无价值的残渣也可以在充分利用其催化活性的情况下得到有效的应用。

10 为了使造渣过程不受结合在烧结料烧结块内的催化活性异物的不利影响，有利的是催化活性材料与烧结料的重量比在 1:30 与 1:1 之间，优选在 1:20 与 1:5 之间。在上述重量比范围内，既不干扰高炉内的温度变化过程，也不影响所形成炉渣的流动或凝固特性。

15 对于很细的粒状或粉状烧结料，有利的是将催化活性材料与烧结料均匀混合。由此保证产生的燃烧废气与掺入的催化活性材料可靠接触。但同样也可以，尤其对于比较粗大的烧结料，催化活性材料与烧结料层状交替地加入焙烧车内。

20 一种相应的烧结设备包括烧结料槽、将烧结料从烧结料槽送到进口端的输送装置、将烧结料从进口端沿烧结线输送到出口端的传送装置(烧结好的烧结料可以从该出口端运走)、以及设在进口端使烧结料起火的点火炉。此外，还设有一个用于降低细粒状或细粉状二噁类化合物催化活性材料的储槽和一根将催化活性材料从储槽送到进口端的输送管道；以及该输送管道包括一个对催化活性材料进行计量的装置。

25 在这里，催化活性材料存放在储槽内，并在需要时按规定的量经烧结设备进口端的输送管道掺入或添加到烧结料内。

若催化活性材料的输送管道在进口端前通入烧结料输送装置中，则在向焙烧车充填烧结料前，催化物性材料就可与烧结料混合。于是，烧结料与催化活性材料的混合可在输送装置内借助于涡流实现。

30 然而在另一种相应的设计中，交替添加烧结料和催化活性材料可以有同样好的效果，所以在各焙烧车内形成一种层状结构。

但也可以将催化活性材料的输送管道布置在烧结料进口端旁的一个单

独的入口内，这样做效果一样好。

细粒或粉状催化活性物质可借助于鼓风机计量。

下面借助于附图所示实施例进一步说明本发明。附图表示一种烧结设备。

5 在这里，图中表示一种典型的冶金烧结设备，如用于金属的细粉或细碎金属矿的造块。此烧结设备包括一个烧结带 2，它经由两个转向轮 4、5 循环。循环的烧结带 2 按箭头方向 8 沿烧结线 7 输送要烧结的原料或烧结料 10。为此，烧结料 10 在进口端 12 加入在其下面驶过的烧结带 2 的各焙烧车 14 内，以及在过程结束时从烧结设备的出口端运走。在此，为了透气，每一
10 辆焙烧车 14 有一个设计为格筛的底部。

借助于在点火炉 18 处的点火火焰，在驶过的焙烧炉 14 内的可能加有燃料的烧结料 10 在表面燃烧。通过吹入空气由于自燃使燃烧和烧结过程沿烧结线 7 自动向烧结料 10 内部推进。烧结好的材料在烧结线 7 末端借助齿辊破碎机 20 导出(在这里破碎成可手工操作的块)，接着通过出口端 16 从烧结
15 设备运走。由筛 21 滤出的细粉可以重新通过进口端 12 送回烧结设备。

为了在沿烧结线 7 运动的焙烧车 14 内输入燃烧用空气，沿烧结线 7 或沿烧结带 2 设置一排排气管 22。废气 24 通过这些排气管 22 流入公共的废气管道 26 内。为了在排气管 22 内造成必要的负压，在废气管道 26 内设置
20 抽风机 28。抽风机 28 的出口通入烟囱 30，废气 24 经此烟囱进入周围环境内。

存放在烧结料槽 32 中的烧结料 10 通过输送装置 34 进入设计成漏斗形的进口端 12，并经由它到达在它下面驶过的各个焙烧车 14 内。在它旁边为烧结设备配设储槽 36，用于减少二噁类化合物的细粒状催化活性材料 38 存放其中。在这里，催化活性材料是以二氧化钛和三氧化钨为基础再掺入五氧化二钒和三氧化钼的磨细的用过的二噁类化合物催化剂。在这种情况下所使用的二噁类化合物催化剂是用过的二噁类化合物催化剂，它们用于在燃烧设备的废气通道内，例如在矿物燃料电厂、垃圾热电厂或废料焚化炉内净化废气。当然也可以向烧结料掺入来自完全不同使用领域的磨细的二噁类化合物
25 催化剂作为催化活性材料。

30 甚至用于燃烧设备废气脱氮的用过的脱氮氧化物($DeNO_x$)催化剂，由于它们与二噁类化合物催化剂成分类似，所以也适用于作为此类催化活性材料。

催化活性材料 38 经输送管道 40 输入进口端 12 并经此进口端与烧结料 10 一起进入在它下面驶过的焙烧车 14。在图示的情况下，输入的催化活性材料 38 借助于鼓风机 42 来计量。鼓风机将细粒状催化活性材料 38 输送通过输送管道 40。输送管道 40 和输送装置 34 直接相邻地通入设计成漏斗状的进口端 12 中。通过进口端 12 实现催化活性材料 38 与烧结料 10 的混合。

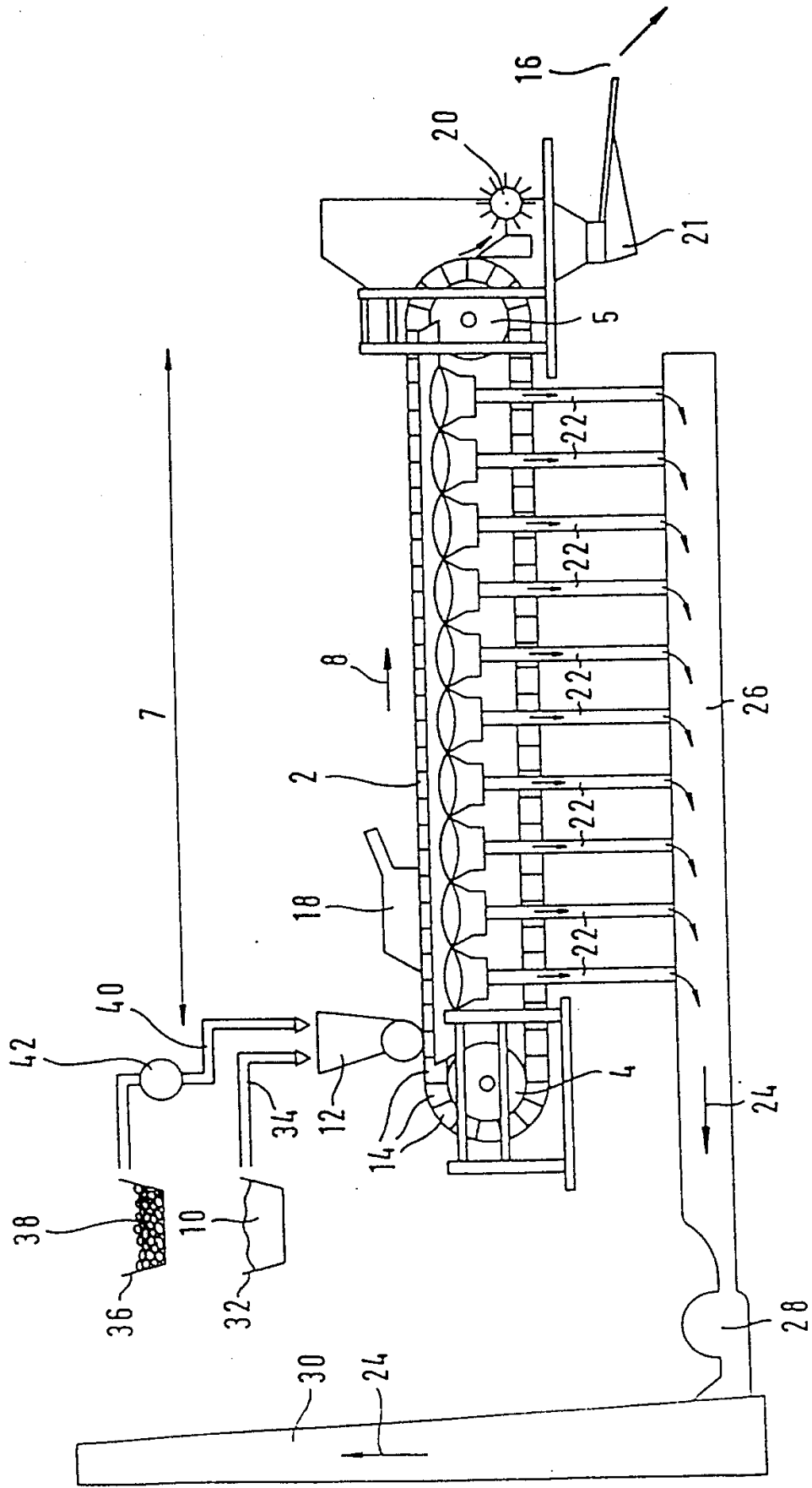


图 1