

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

B09B 3/00

A62D 3/00



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 94191703.7

[43] 授权公告日 2003 年 4 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1105607C

[22] 申请日 1994.4.5 [21] 申请号 94191703.7

[30] 优先权

[32] 1993. 4. 6 [33] AU [31] PL8167

[86] 国际申请 PCT/AU94/00159 1994.4.5

[87] 国际公布 WO94/22604 英 1994.10.13

[85] 进入国家阶段日期 1995.10.6

[71] 专利权人 奥斯麦特有限公司

地址 澳大利亚维多利亚

[72] 发明人 J·M·弗洛伊德 C·P·杰普

R·W·马图斯维茨

K·R·罗比利尔

[56] 参考文献

US4145396A 1979.03.20 G21F9/30

US4574714A 1986.03.11 F23G15/00

WO9201492A 1992.02.06 A62D3/00

审查员 曹传陆

[74] 专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利
商标事务所

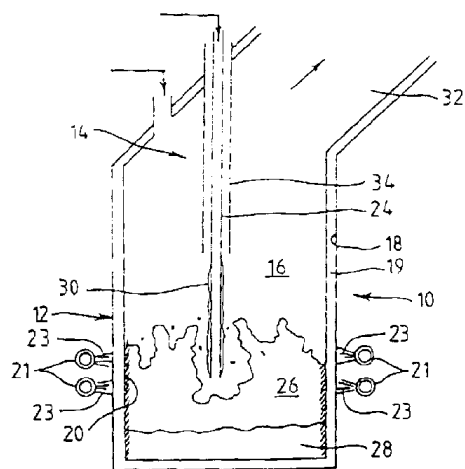
代理人 徐洪巽

权利要求书 3 页 说明书 26 页 附图 2 页

[54] 发明名称 含碳材料的熔炼工艺

[57] 摘要

一种处理被毒性成分污染的含碳材料的工艺，它采用在顶部浸入式吹氧反应器中熔炼该材料的方式。该材料的碳成分以元素碳或游离碳的形式存在。进行熔炼以便形成流体炉渣，或在流体炉渣存在下进行熔炼。在熔炼过程中，通过顶部浸入式注射，将含游离氧的气体注入炉渣让该材料的碳成分燃烧。挥发性毒性成分进入反应器尾气，而非挥发性毒性成分基本上全部进入炉渣。



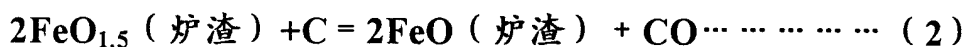
1. 一种处理被毒性成分污染的含碳材料的工艺，其中碳基本上作为游离或元素碳以固体、颗粒或块状形式存在，其中该工艺包括以下步骤：

(a)将含碳材料供入顶部浸入式吹氧反应器中，在流体炉渣的存在下在所述反应器中熔炼该含碳材料，

(b)直接由顶部浸入式吹氧管将含氧气体注入炉渣中，让基本上所有的含碳材料的碳成分燃烧，和

(c)将挥发性毒性成分以烟雾形式排入反应器尾气中，非挥发性毒性成分基本全部进入炉渣；

其中炉渣是含氧化铁的硅石炉渣，该氧化铁以作为增强含碳材料内容物以下述反应式的燃烧的氧载体的水平存在于该炉渣中：



并通过由顶部浸入注射含氧气体所产生的紊流维持这些反应。

2. 根据权利要求1的工艺，其中将适宜的助熔剂加入含碳材料中形成流体炉渣。

3. 根据前述权利要求1或2的工艺，其中反应器具有可在至少两种区域中操作的顶部浸入式吹氧管，由此：(i)至少在一个第一种区域，向其中加入含碳材料，在其中该材料的碳成分被顶部

浸入式注入的含氧气体所燃烧；(ii)至少一个第二种区域，向其中没有加入含碳材料，在其中来自第一种区域的炉渣被顶部浸入式注入的含氧气体加以混合和冲洗；以及，在第二种区域附近和远离该第一种区域或每一个第一种区域的部位连续地或间歇地泄出。

4. 根据权利要求1或2的工艺，其中，有至少一个顶吹氧管，并且该工艺以双周期分批方式进行操作；和其中，在第一阶段中将含碳材料加入反应器中并由顶部浸入式注射的含氧气体所燃烧；在第二阶段中基本上没有进给含碳材料，以便在第二阶段中顶部浸入式所注射的含氧气体冲洗炉渣。

5. 根据权利要求1或2的工艺，其中含碳材料包括废电解槽（SPL）。

6. 根据权利要求1或2的工艺，其中含碳材料是冶炼竖罐残余料。

7. 根据权利要求1或2的工艺，其中含碳材料包括来自核反应堆的废石墨。

8. 根据权利要求1或2的工艺，其中，含碳材料的碳成分的燃烧满足全部的工艺热需求。

9. 根据权利要求1或2的工艺，其中将附加的燃料加入反应器以满足工艺热需求。

10. 根据权利要求1或2的工艺，其中含碳材料包括含氟的毒性物质，并且该氟在该反应器中通过反应从该毒性物质释放出来，该反应是与加入到该含碳材料中的含氢化合物进行的。

11. 根据权利要求1或2的工艺，其中含碳材料包括一些毒性

成分，它们在反应器内被氧化成无毒产物。

12. 根据权利要求 1 或 2 的工艺，其中该吹氧管另外还适宜于将含氧气体排入炉渣上方的反应器空间，为由熔炼含碳材料所产生的气体的后燃烧提供氧气。

含碳材料的熔炼工艺

本发明涉及被毒性元素成分污染的含碳材料的处理工艺。

本发明所使用的含碳材料的碳成分基本上以游离或元素碳形式存在。因此,碳成分可基本上包括各种形式的石墨,如块状石墨,或无定形或微晶石墨,如焦炭、碳黑和木炭。然而,含碳材料另外可包括碳质物料,如沥青材料、重油残渣或类似物,它们尤其用作颗粒状石墨材料的粘结剂。

本发明特别是关于在铝的电解熔炼过程中产生的受污染的含碳材料,比如(铝)电解槽废料(SPL),下面的叙述主要针对 SPL 材料的处理工艺。但必须明白,本发明还涉及不管在铝的电解熔炼过程中产生的还是在其它工业中产生的除 SPL 材料以外的受污染含碳材料的处理工艺。

用来回收铝金属的电解熔炉的电解还原槽或(铝)电解槽衬有碳质材料。一般来说,还原槽衬里具有耐火硅铝酸盐外壳和碳质内壳。在还原槽的使用过程中,衬里的碳质壳因为电解浴中所含的物质的渗透作用以及因为高温下的老化而逐渐被损坏。归根到底,外壳也可能受电解浴中物质的污染。槽的操作效率受这些因素的影响而降低,需要更换碳质壳,或内外壳都要更换。除下的衬里材料(包括 SPL 材料)然后必须堆存,或加以处理,得到待扔弃的残渣。该处理

工艺能使得一些物质(如 *HF* 形式的氟)被回收,一些回收的物质可以循环至熔炼操作中或至前期操作中。*SPL* 材料可包括从碳质内壳回收的材料(“级分 1”),从外壳回收的材料(“级分 2”)或级分 1 和 2 的混合物。

Davies 等人的 *US4735784* 讨论了先有技术的一些建议,它们是 *Dahl* 的 *US4,065,551*; *Bell* 等人的 *US4,113,832*; *Anderson* 等人的 *US4,158,701* 和 *4,160,809*; 和 *Krnger* 等人的 *US4362701*。在 *US4,113,831* (*Orth, Jr.* 等人)和 *US4,444,740* (*Snodgress* 等人)中提供了其它一些先有技术建议,尽管这后两篇专利的主题与水溶液浸提操作有关。

就那些在 *US4735784* (*Davis* 等人)中考虑的先有技术而论,可以指出,这些建议都没有制造出对人类健康和环境无危害的最终废渣。这些建议提供了颗粒残渣,从中能够浸提所保留的污染物。同时,这些建议直接地或间接地指出了有必要避免导致炉渣形成的那些条件。

Davis 等人提出了一种处理 *SPL* 材料的方法,其中该材料与硅石混合,所得混合物然后在高温下加热形成炉渣。该方法要求在混合物中添加足够的炉渣并在水存在下形成炉渣,从而提供了能导致基本上所有的例如 *HF* 形式的氟化物污染物挥发的高温水解条件。之后,将炉渣冷却制出不溶性的硅酸盐玻璃残渣,它含有处于固定状态的任何剩余氟化物污染物。

在 *Davis* 等人的建议中,废料和硅石的混合物在 1000—1700℃ 的温度下加热。在废料是 *SPL* 材料的情况下,其主要碳成分被燃烧,至少满足了一部分的处理热需求。然而,硅酸盐添加量为废料

的7—50%(重量),该建议的缺点是残渣的量可超过废料原料的量。即使燃烧 *SPL* 材料的所有碳成分,这一缺点都存在。同时,这一建议没能充分利用碳成分的燃烧值。

而本发明特别是关于 *SPL* 材料的处理工艺,在上面已指出,它也适于处理其它含碳材料。另一种合适材料的一个重要实例包括来自竖罐的残渣,如用来从浓缩物蒸馏锌的竖罐。类似材料包括用于烤铋冶金的废石墨坩埚(它含有可回收的贵金属)和含贵金属和/或毒性金属的活性炭。在从竖罐中蒸馏锌时,浓缩物与焦炭混合,并在罐中加热。蒸馏工艺留下了含有(来自未反应焦炭的)碳的残渣,来自浓缩物的一些矽石,和一些锌残留物,一般还有一些铅和银。

本发明可利用的另一合适材料包括来自核反应堆的废石墨块。当然,这类废石墨块已被放射性产品所污染,作为废料,它们的主要问题在于安全贮存或处置。

本发明提供了处理受毒性元素污染的含碳材料的工艺,由该工艺能充分利用碳成分的燃烧值。在至少由氟化物污染的 *SPL* 材料的情况下,尤其该工艺避免了添加硅石的需要,尽管如本文所指出的那样,在欲处理的一些含碳材料中可存在硅,通常以硅酸盐形式存在。

在本发明的工艺中,采用含游离氧气体如空气、氧气或富氧空气的顶部浸入注射方式,将含碳材料在顶部浸入式吹氧反应器(*top — submerged lancing reactor*)或炉中熔炼。在进行熔炼时通过添加合适的助熔剂而形成流体炉渣,或在流体炉渣存在下进行熔炼。含氧气体通过顶部浸入注射方式供入炉渣中以便让含碳材料的碳成分燃烧,从而碳成分用来满足该工艺至少部分的燃料需求。在熔炼

SPL 材料的过程中,在含碳材料中的含氟污染物可以释放出来,例如通常与含氢化合物,如水(它可与 *SPL* 原料混合)或自燃料的烃成分产生的水蒸汽有关的反应释放出来。含碳材料中其它毒性成分(如 H_2S 和 HCN) 在反应器中被氧化(比如通过顶吹气体中的氧成分),制成无害的产物,如水汽、二氧化碳和氮气。硫或者熔于炉渣中或者氧化成 SO_2 汇入烟道气,在烟道气洗涤操作中可降去 SO_2 。

在熔炼一种包含来自竖罐的残渣的含碳材料时,污染物(包括锌和铅)以及存在的任何贵金属(如银)能够蒸发并从炉的尾气中回收。到它们不能以烟尘形式除去的程度时,锌和铅包含在炉渣中,但一般处在环境可接受的低含量。

对于包含来自核反应堆的废石墨块的含碳材料,熔炼效果将取决于所存在的放射性污染物。一些此类污染物将作为烟尘随炉尾气一道排出,而其它的则吸收在炉渣中。在尾气中存在污染物的情况下,它们能够从气体回收,比如通过使用一种织物袋滤室(气体从中通过)。包含在炉渣中的污染物能够作为硅酸盐和/或以溶液或类似物的形式包封在其中。放射性物质一般是以较低浓度存在于废石墨块中,从尾气回收的量是较少的,因而有利于进一步处理,以使它们安全包封和贮存。类似地,存在于炉渣中的量也是较少的,而炉渣(从炉渣中将它们回收)的体积显著低于废石墨块的体积,从而有利于再次包封或贮存。

本发明的方法最优选的是在单个炉中进行,该炉包括顶部浸入式吹氧反应器。该工艺能够以连续熔炼操作方式进行。此外,它可以半连续方式进行,其中,在一段合适的熔炼时间过后,停止含碳材料的进料,炉渣的混合和通过顶部浸入式注射含氧气体而得以继续进

行,其时间间隔足以实现污染物与反应器烟道气一起最后排放出来。

在连续进行熔炼操作时,炉渣在整个操作中(至少在足够的起步时间之后)或在适当的间隔出渣。然而,连续熔炼操作无法排放污染物来获得非常低残留水平,而上述的半连续操作则是可能的,可调整连续操作用来达到相对低的水平。因此,在给出连续熔炼操作的派生形式中,所用反应器可具有在至少两个区域中可操作的顶部浸入式吹氧管。在这种派生形式中,存在反应器的至少一个第一区域,向其中加入含碳材料且在其中该材料的碳成分被顶部浸入注射的含氧气体所燃烧;以及存在反应器的至少一个第二区域,没有向其中加入含碳材料,在其中来自第一区域的炉渣通过顶部浸入注射的含氧气体进行混合和冲洗。在该派生形式中,炉渣优选在第二区域附近的且与该第一区域或每一第一区域相隔较远的部位连续地或以一定时间间隔地出渣。

实施含氧气体顶部浸入注射的该吹氧管或这些吹氧管设置成能将气体注入炉渣中。该吹氧管还优选具有一种用来将含氧气体通入浴上方的气体空间的装置。这一通气操作确保了诸如一氧化碳、氢气或烃类气体的气体的完全氧化(如通过后燃烧),制成无害气体如二氧化碳和水汽。

含碳材料最优选包括 *SPL* 材料。它可包括级分 1、级分 2 或级分 1 和 2 的混合物的 *SPL* 材料。另外,它可包括其它来自铝熔炼操作的废料(如含碳废阳极材料)、来自熔炉尾气干法洗涤装置的废氧化铝、管道和地沟清除物、地板扫除物和废熔炉顶部积聚物。如果需要,废料加以破碎,但与先有技术建议相反,破碎料一般较粗。一般,破碎至 -20mm 就足够了。

能够与 *SPL* 材料包含在一起的一些废料(如地板扫除物)相对来说细一些。如果需要,此类材料可以团聚成块,尽管本发明的工艺没有要求这一点。粗料优选经过在反应器的上部如顶部的导槽加入到反应器中。粗进给料中的细料或添加在其中的细料通过在刚要进入炉之前与水混合而部分地团聚成块。这一轻度团聚的材料然后进入浴中并反应。进给料系统具有一种装置,它将由润湿(团聚)操作所产生的任何气体排入炉中以确保任何毒性气体完全反应成无害气体。在另一派生形式中,细料能够,比如与由顶部浸入注射所提供的含氧气体一起注射入炉渣中。在所有这些方式中能避免细料随反应器尾气一道跑出的损失,因而来自进给料的粉尘很少能进入烟道气。

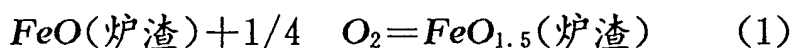
含碳材料,比如 *SPL* 材料,优选以连续方式加入反应器中,尽管分批或间歇进料是可能的。在熔炼操作中,存在炉渣。炉渣或初始量的炉渣在开始就存在,或炉渣能够在熔炼操作的初始阶段形成。优选地,炉渣和/或炉渣形成助熔剂在熔炼过程中加入到反应器中。炉渣和/或助熔剂最优选连续加入,尽管分批或间歇进料是可以的。依炉渣和/或助熔剂的形式而定,它可以经过在反应器的上部的导槽,比如与含碳进给料一起加入,或者通过一种能实施氧气顶部浸入注射的吹氧管来加入。

炉渣或炉渣形成助熔剂可包括:来自炼铁或炼钢操作或来自有色金属冶炼操作的废渣,铁矿、玄武岩、石灰岩或类似材料。本发明工艺的熔炼操作是在大约 1100℃—大约 1400℃的温度下进行的。炉渣或炉渣形成助熔剂最优选的是使得在此温度下提供适宜的流体、液体炉渣。

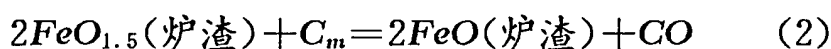
待熔炼的含碳进给料中的碳在反应器中被顶部浸入注射的含氧

气体所燃烧。取决于该进给料的碳含量,燃烧可以满足工艺的所有热量需求。在碳含量不足以满足这些要求时,在熔炼操作过程中,在整个操作过程中连续地或间歇地将燃料供入反应器中。该燃料可包括天然气、油或煤中的至少一种。在燃料是天然气、油或煤细粉时,它可通过一种能实施熔炼用氧气顶部浸入注射的吹氧管或通过毗邻的吹氧管吹入反应器中。在燃料是煤的情况下,它可以粗颗粒形式或块形式通过在反应器上部的导槽,比如与含碳进给料一起加入到反应器中。

氧化铁可存在于炉渣中,这归因于所用炉渣或炉渣形成助熔剂的性质或其存在于含碳材料的结果。当存在于炉渣中时,氧化铁处在某一水平,在该水平下有利于从某一部位(在该部位含氧气体注射到炉渣中)为漂浮在炉渣上表面和到达炉渣上表面的含碳材料的碳提供氧载体。在该部位,由以下反应能在炉渣中形成 $FeO_{1.5}$:



炉渣中所得 $FeO_{1.5}$ 然后通过由顶部浸入注射含氧气体所产生的紊流转移至含碳材料,以便通过以下反应来燃烧含碳材料颗粒的碳 C_m 成分:



炉渣中氧化铁的作用类似于促进燃料燃烧的氧载体,如果使用燃料的话。同样,还可产生 CO_2 ,这取决于 C_m 形式的碳和燃料中的碳的相对充裕程度。

由反应(2)和与燃料(如果使用的話)燃烧有关的相应反应所产生的一氧化碳优选在炉渣中或在炉渣上面进行后燃烧。即,提供过量的空气、氧气或富氧空气使一氧化碳基本上完全燃烧成二氧化碳。

类似地,在熔炼过程中释放的或产生的氢气,以及由与任何存在的水有关的反应所释放的或产生的任何烃类气体也可以后燃烧。

后燃烧所需要的氧气可通过顶部浸入式注射的含氧气体提供,注射提供的氧气过量于燃烧所需要的化学计量。该后燃烧可在炉渣内或在炉渣上面至少部分地进行,取决于炉渣内含氧气体注射的高度。如果需要,顶部浸入式吹氧管可具有单个喷嘴或多个喷嘴,在后一种情况下用于后燃烧的氧气可以通过该吹氧管的至少一个喷嘴注射,它与至少另一个喷嘴(通过该喷嘴注射用于燃烧的氧气)呈发散型角度。

此外,用于后燃烧的氧气可通过与一根为燃烧提供含氧气体的吹氧管分开的吹氧管来提供。提供后燃烧氧气的吹氧管可用来顶吹,或它可简单地将氧气水平地吹入炉渣上面的反应器空间。

在又一个变化形式中,后燃烧用的氧气通过改进形式的顶部浸入式吹氧管来提供,并从该吹氧管(它的端部在炉渣上面)的套管发射出来。在这一变化形式中,该套管以环形套筒的形式套装在吹氧管上部周围,从而在套管和吹氧管之间确定了一环形通道,其下端开通。在吹氧管的上端将含氧气体供入通道,能使气体排入炉渣上面的反应器空间,满足后燃需要。这种安装方式有利于独立地控制燃烧用含氧气体的顶部浸入式注射速度与后燃烧用氧气的进料速度。

后燃烧在本发明的工艺中具有几个好处。它能把所产生的热能释放给炉渣和含碳材料,从而提高该材料的熔炼速度。同时,它提高反应器尾气的温度,无须单独的燃烧阶段而能从这些气体回收的热能水平增加了。另外,它能使尾气的 CO 和 H_2 基本上完全燃烧成无

害的二氧化碳和水汽。

在含碳进给料含有氟化物的情况下,与 *SPL* 材料的情况一样,通过熔炼操作能够从反应器中基本上完全除去氟。在足够量的含氢化合物物质的存在下进行熔炼能促进氟的除去。它在熔炼条件下形成 *HF*, *HF* 易随反应器尾气挥发。含氢化合物可以在含碳进给料中以足够的量存在。然而,它们另外或任选地以水的形式,和/或以包括天然气、油或煤的燃料形式加入到反应器中,煤中的挥发分提供此类化合物。然而,如果需要,可使用其它有机物质。

从熔炼操作得到的并从反应器排出的炉渣可以扔弃或回收。在炉渣被扔弃的情况下,它可被浇铸,但优选在水流中或水箱中造粒。炉渣可用作土地填筑料,或者,如果合适的话,它可用于建材生产。保留在炉渣中的污染物的水平一般很低并符合环境机构制定的土地填筑料的标准,同时,污染物基本上不能由地下水或类似物从炉渣中浸出。

尽管将含碳进给料较粗地破碎成 -20mm 一般足够了,制出细颗粒也是不可避免。同样,在铝冶炼炉废渣能与 *SPL* 材料一起熔炼的情况下,应该意识到,例如来自干法洗涤装置的废气化铝和地板扫除物则基本上包括细粉料。正如上面所说的,细粉料可通过顶部浸入式吹氧管注射。然而,细粉进给料优选与足够的水或其它合适的粘结剂制成捏合料加入到反应器中。这种轻度团聚的、捏合的物料可通过在反应器上部的导槽加入反应器,降落在炉渣中。细粉以捏合料形式进料最大程度地减少了细粉从反应器中作为粉尘通过反应器烟道带出所造成的损失,操作良好的情况下,只损失 1% 以下的细粉料。

用来获得捏合细粉的水,或有机或无机粘结剂能够提供含氢化合物,它有利于从例如含碳材料包括 *SPL* 材料除去氟。但是,这水或者单独添加的或与含碳材料在润湿或潮湿条件下一起加入的水还可以更常用来保持熔炼操作中所需热能平衡。因此,当含碳材料的碳和有机成分的燃烧值超过熔炼操作的热需求量时,水可用来通过蒸发吸收热能来保持热平衡。如果需要,为此目的的水可以按要求,通过该顶部浸入式吹氧管或一个顶部浸入式吹氧管或通过一独立的管注射进去。

所用炉渣或从本发明工艺得到的炉渣对商业途径获得的耐火密封材料的所有组分有显著的溶解能力。因此,反应器中耐火材料的使用寿命受到限制,尤其在超过优选的上限温度(约 1250℃)的度下。因此,该反应器优选带有水冷却装置,比如,让反应器形成有双层外金属壳,通过它冷却剂水进行循环。在一种替换的安装方式中,反应器具有单层外金属壳,并提供了位于壳外围的装置,用来向壳外表面喷射冷却剂水。在每一种情况下,至少应在反应器的高耐磨性表面实施冷却。通过循环或喷射冷却剂水冷却反应器,其方式优选使得在反应器的耐火材料衬里的内圆周上形成固化炉渣衬里,从而使耐火材料免遭熔化炉渣的浸蚀。水冷却增加了最初的资金消耗,同时它还增加了熔炼操作成本,原因是增大了熔炼操作中的热损失。然而,增加的成本有必要通过因不需经常更换耐火材料而降低维护费用和提高了反应器可利用率来加以弥补。同时,增加的操作成本并不明显,当含碳进给料具有足够的燃烧值,避免添加燃料的需求时。通过合适的助熔作用调节所产生炉渣的组成,以确保在操作温度下获得固体炉渣的防护性衬里。

现参考附图,其中:

图1是用于本发明工艺的反应器系统的示图;

图2是说明本发明工艺的一种形式的工艺流程图;

图3是说明工艺的第二种形式的工艺流程图。

图1的反应器系统10具有炉式反应器12,其中SPL或类似的或其它含碳材料能被熔炼,顶部浸入式吹氧管14通过反应器12的顶插入。反应室16由反应器12所确定,在其中进行SPL材料的熔炼。室16是在钢外壳18内并(在壳18内)由合适的耐火材料19的衬里所确定的。至少在其下段(在熔炼过程中在其中存在所加入的材料和炉渣)周围,反应器12适宜于将冷却剂水喷射到壳18的外表面上。这可由环形供水管21来说明,它环绕反应器12并带有能产生喷射水流23的喷嘴。喷水能使壳18和相邻的耐火材料19冷却,导致形成固化炉渣的防护层20;层20保护耐火材料19不被熔化炉渣溶解。

颗粒形式的含碳材料,如SPL材料,一般—20mm,经过在反应器12上部的导槽22加入到室16中。用于造渣的助熔剂也通过槽22加入。而导槽22(未画出)一般设有合适的开启装置,它减少了反应器气体通过导槽22跑出的损失。

吹氧管具有一主要导管装置24,通过它将顶吹含氧气体由顶部浸入注射方式供入室16中。导管装置可包括输送那种气体与夹带在该气体中的含碳材料的烟尘和固体燃料细粉的单个导管。任选地,导管装置24可包括至少两个同心导管,通过其中的一个将气体注射进去,如果需要的话,与夹带的含碳材料的细粉一起,以及通过另一导管将气态或液态燃料注射进去。

在熔炼操作的起始阶段,吹氧管 24 在室 16 中下降至中等高度,将含氧气体吹入,产生足够深度的熔化炉渣 26,向该炉渣中添加含碳材料。中等高度能引起炉渣飞溅,这样,炉渣飞溅起来在导管装置 24 的下端形成涂层并固化。当在装置 24 上已形成防护炉渣的足够厚的涂层时,然后降低吹氧管,使其下尖端处在炉渣中,以顶部浸入式注射含氧气体。

在熔炼过程中,含碳材料如 *SPL* 材料的和所注射燃料的碳成分基本上完全燃烧,产生 CO_2 和 H_2 ,作为反应器尾气,它通过反应器 12 的排烟道 32 或经由反应器 12 的排烟道从室 16 排出。燃烧过程释放 *SPL* 材料的例如 *HF* 形式的氟化物污染物,它与其它尾气一道挥发而去。

除了导管装置 24 之外,吹氧管 14 具有一同心套管 34,在其下端开通。如图所示,套管 34 从吹氧管 14 的上端向下轴向延伸的程度必须满足以下条件:在导管 24 下降进行顶部浸入式注射时,套管 34 的下端离炉渣 26 还有一段距离。含氧气体通过在套管 34 和导管装置 24 之间所确定的环形通道吹入,并通过该通道的下端开口排入炉渣上方的室 16。通过套管 34 吹入的气体的氧成分引起在室 16 中 CO 和 H_2 后燃烧成 CO_2 和 H_2O ,大部分后燃烧所产生的热量被炉渣 26 和含碳材料 28 吸收。

尾气自排烟道 32 进入一适当的处理设备。这可以包括粉尘分离器,用来除去所夹带的细粉。它还包括水洗涤装置,将 *HF* 回收为水溶液形式,或干法洗涤装置,其中尾气与颗粒状氧化铝接触形成氟化铝。

图 2 是简要说明本发明的工艺流程图。图 1 在上下文叙述中已

一目了然,图2强调本工艺可以只包括单阶段熔炼操作,只需要如图1所说明的一个反应器。

参考图3,它示出了用来说明根据本发明工艺第二种形式的操作的流程。为此,单个炉式反应器就足够了,尽管操作是以两阶段、分批方式进行的。图3的工艺参照包括SPL材料的含碳材料的熔炼工艺来说明。但是,与图1和2的工艺一样,图3的工艺也能适合于其它含碳材料的类似熔炼,比如来自核反应堆的废石墨块,来自竖罐的残渣,来自烤钵冶金坩埚的石墨材料或活性炭。

在第一阶段,在反应器中提供炉渣底料。SPL材料和助熔剂逐步加入,同时,由顶部浸入注射式吹氧管将用来燃烧SPL材料的游离碳的空气注射到炉渣中。将燃料(如果必要)和其它空气(如果需要)注射进去。所进行的熔炼操作,优选在1100—1400℃,最优选在大约1300℃下,消耗SPL材料的碳成分,而氟被烟道气抽出。其它污染物如 H_2S 和 HCN 被氧燃烧后基本上全部受破坏,这样,只有极少量留在尾气中。氟一般以 HF 蒸汽形式抽出,它能回收再利用。然而,一些氟以 NaF 烟雾的形式包含在烟道气中,在这种情况下,烟雾优选被回收到第一阶段操作中。这种回收的 NaF 烟雾能使得更多地暴露于炉反应条件,让 NaF 反应进一步产生 HF ,钠被炉渣吸收。

在第一阶段结束时,停止SPL材料和助熔剂的进料。然后,在类似于第一阶段所用的温度下,炉渣经历一泄料时期,而此时正在以顶部浸入式注射空气和燃料。燃料和残余SPL材料的燃烧继续进行着,至少到后者被消耗和烟道气基本上无 HF 为止。任何存在于第二阶段烟道气中的 NaF 可以在该阶段回收炉中,与第一阶段所示一

样。在第二阶段之后,会留下炉渣,它在水流中造粒后,可以扔弃或用作毒性成分如氟和 *HCN* 含量低的环境管理上可接受的土地填筑料。留下炉渣残余底料,为下一轮两阶段操作周期作准备。

现通过下面特定的实施例进一步说明本发明。

实施例 1

将 300kg 级分 1 *SPL* 和 200kg 级分 2 *SPL* 材料与 320kg 助熔炉渣一起经 280 分钟的时间加入一液体浴中,该液体浴包括在一顶部浸入式吹氧炉中的 100kg 温度保持在 1255—1300 $^{\circ}$ *CF* 的含氧化铁的助熔炉渣。原料混合物已经破碎至小于 20mm 尺寸,并在刚要进入炉顶的进料口之前与占 *SPL* 重量 10% 的水混合。级分 1、级分 2 和助熔炉渣具有表 1 中所示的组成。

表 1
实施例 1 的材料分析

	Fe %	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	C %	F %	Na %
SPL 级分 1	3.3	14.4	26.9	2.1	1.3	10.0	6.8	19.8
SPL 级分 2	3.7	10.0	29.0	3.0	1.2	2.4	7.2	21.8
助熔炉渣	21.4	16.1	6.9	32.9	3.5	-	0.4	0.1
最终的炉渣	17.8	20.5	17.8	15.7	4.8	-	0.6	9.0

顶部浸入式吹氧管用 $40\text{Nm}^3/\text{h}$ 流速的天然气点火。空气和氧气与天然气一起注射进去,完全燃烧天然气以及 *SPL* 中的碳。该空气富含氧气,氧气总计 23% O_2 。后燃烧空气以 $75\text{Nm}^3/\text{h}$ 的流速注射在浴的上方,使用套管系统(它构成吹氧管的一部分)。

在熔炼作过程中和在熔炼周期结束时,在用 10 分钟的熔炼时间将最后的原料熔炼之后,将炉渣泄出。

最终的炉渣在水中造粒并具有以上所示的分析结果。由在维多利亚(*Victoria*)的 *EPA* 对最终的炉渣进行浸提试验。该溶液含 7.2mg/l 氟离子,它完全符合土地填筑用料的低于 150mg/l 的要求。

中试装置带有卫生导管和袋滤室系统,以保证完全清洁的工作环境。炉的气体处理系统包括冷却器、袋滤室和碳酸钠洗涤塔。对烟道气系统和卫生洗涤系统,以及在工作环境中进行环境监控。试验表明,该装置符合颗粒物质的散发气体、氮氧化物、三氧化碳、二氧化硫、一氧化碳、氟化氢、硫化氢、光气、甲烷和氨的标准。在装置操作过程中,工作环境中所有污染物达到难以检测出来的水平。在操作中原料的碳成分完全燃烧成 CO_2 ,泄出的炉渣不含碳。*SPL* 原料中大约 90% 的氟以 *HF* 形式回收,并收集在洗涤系统中。低于 *SPL* 重量的 1% 的烟雾和粉尘被收集在两个袋滤室中。袋滤室烟雾含 20.3% *F* 和 22. % *Na*,表明它含有大部分 *NaF*。这代表了 *SPL* 原料中 1.5% 的总氟量。

实施例 2

设计装置,使它适应于如图 1 所示的在顶部浸入式吹氧反应器中进行的工艺,在 1300℃下操作,*SPL* 年处理能力为 20,000 tpa (吨/年),分析结果示于表 2。

表 2
实施例 2 的材料的分析结果

	Fe %	SiO ₂ %	Al ₂ O ₃ %	CaO %	MgO %	Cl %	F %	Na %
SPL 级分 1	1.6	2.1	5.0	-	-	67.6	12.9	7.8
SPL 级分 2	1.6	36.0	15.7	-	-	5.0	17.1	10.4
助熔炉渣	21.3	16.1	16.6	33.8	4.8	-	-	0.1
最终的炉渣	14.5	24.6	12.2	21.3	9.2	-	0.7	7.6

该装置使用 974kg 废弃炉渣底料作为起始浴, 该浴用于熔炼 SPL 级分 1 和级分 2(分别为 2.1 吨/小时和 1.4 吨/小时)的周期。含氧化铁助熔炉渣在 2.4 吨/小时下熔炼, 顶部浸入式吹氧管用 $100\text{Nm}^3/\text{h}$ 天然气点火燃烧, 吹入 $960\text{Nm}^3/\text{h}$ 燃烧空气、13, $400\text{Nm}^3/\text{h}$ 熔炼空气和 2, $000\text{Nm}^3/\text{h}$ 后燃烧空气。在熔炼 4.15 小时后达到炉的处理能力, 停止进给所有材料, 改变燃烧方式以提供保持温度在 1300°C 下所需要的热量, 经 15 分钟的时间将最后的原料熔炼。在此之后, 炉渣从炉中泄出送至水碎流槽中(扔弃或出售处理), 在炉中留下炉渣底料, 满足下一除污染物周期所需要的浴。

将烟道气冷却后导入洗涤系统中收集 HF(以可再利用的形式)。

与实施例 1 中一样, 该炉渣适合用作工地填筑料或用于其它目的。

在前面的叙述中, 优选的情况是基本上完全后燃烧, 这确保了挥发出的污染物如 HCN 完全燃烧成无害的气体。然而, 应该理解, 没完全后燃烧是可能的, 如果需要, 在一合适的后燃烧装置中, 以在反应器外部的方式进行充分燃烧。

实施例 3

在从锌浓缩料与焦炭的混合物蒸馏出锌之后所得到的竖罐残余料的样品进行实验室规模的顶部浸入式吹氧熔炼。所使用条件相当于参考图 1 和 2 描述的用于 SPL 材料的那些条件。残余料的组成示于表 3。

表 3

实施例 3 的残余料的分析结果

成分	
Zn	3.6 wt%
Pb	4.9 wt%
Fe	11.2 wt%
SiO ₂	18.3 wt%
CaO	4.8 wt%
S	2.2 wt%
AS	0.6 wt%
Al ₂ O ₃	6.1 wt%
C	32.2 wt%
Ag	115 ppm

为了熔炼残余料，首先熔化反射炉渣的起始浴并加热至所需要的温度 1350°C。炉渣的组成示于表 4。

表 4

实施例 3 的炉渣组成

成分	Wt%
Fe	37.1
Fe ₂ O ₃	4.9
SiO ₂	36.8
CaO	9.5
Al ₂ O ₃	3.7
Zn	0.09
Pb	0.02
Cu	0.46
S	0.97

将残余料与助熔剂一起逐步递增地加入到熔融炉渣。助熔剂是石灰岩,含有 45.8wt% CaO 和 4.9wt% SiO₂。

然而,基本上按照图 2,在模拟设备上以实验室规模进行熔炼,而不是在与图 1 相同的炉式反应器中进行的。熔炼在一盖封了的硅铝酸盐坩埚中进行,它在感应炉中装有初始和补充的加热装置。使用 15mm 内径的氧化铝管将空气注入炉渣浴中,在一控制的速率下模拟顶部浸入式吹氧熔炼。将氮气(遮蔽气体)注入浴上方的空间,防止空气进入。以一分钟的间隔将称过量的残余料和助熔剂加入到坩埚中。总进给速率相当于 5g/min 的残余料进给当量。浴温由热电偶测量,该热电偶由硅铝酸盐包皮保护,插入浴中。通过调节感应炉的功率手工控制温度。

总熔炼参数,(由 100g 炉渣开始,在供入残余料和助熔剂之前将氮气注入炉渣达 5 分钟,切换开启顶部浸入式注射空气),均列于表 5。

表 5:熔炼参数

熔炼条件	75%氧化
进料:	
残余料	200g
助熔剂	20g
注射速率:	
空气	4.77l/min
温度	1350℃

时间

60 分钟

熔炼结果列于表 6。

表 6
熔炼结果产物

	Wt%/ppm
最终炉渣 (231g)	
Zn	0.59%
Pb	0.41%
S	0.05%
Fe	46.2%
Ag	20 ppm
烟雾 (10.2g)	
Zn	20.90%
Pb	42.40%
S	3.70%
Fe	1.60%
Ag	305 ppm
灰分 (7.2g)	
Zn	0.82%
Pb	0.52%
S	5.01%
Fe	11.20%
Ag	200 ppm

结果表明，竖罐残余料可以根据本发明熔炼。该熔炼工艺能使残余料中的碳用作燃料和还原剂。同时，回收高于 90% 的锌和铅成分(以纯净的烟雾形式)，是能够实现的。

实施例 4

用竖罐残余料进行一组试验，类似于实施例 3。在这些试验中，

变化空气流速使残余料的碳成分(以表 3 的分析结果为基础)的 0% (被燃烧)变化至 100%(被燃烧),与实施例 3 中的 75%氧化水平相比较。在一个试验中没有使用氧化剂和助熔剂,但注射了氮气,结果得到没有完全熔化的产物,留下大量的灰分(大约 84g)。该试验没有 在浴中进行充分的混合和反应,在灰分中留下高含量的锌和铅。在另一个试验中,注射氧气,达到 25%的氧化水平,只有实施例 3 的 75%的石灰岩助熔剂的量,结果灰分重量降至 23g,但是,再一次地,混合情况仍然不满意,锌和铅回收率依旧(每一种在炉渣中高于 1wt%)。

注射了氧气并达到 50—90%氧化水平的一些试验制得了锌和铅远远少于 1.0wt%的炉渣。在 50%氧化率下的一个试验获得的炉渣中锌和铅的含量最低,但是,在此最低含量下,存在硬渣相,特别是,在炉渣中留下了大量的灰分(58.4g)。与实施例 3 中一样,将氧化率升高至 75%,结果灰分的量减至大约 10.8g,同时保持炉渣中锌和铅的含量在 0.5%附近。这些含量在 90%的氧化率下进行操作 的试验中得到保持,灰分水平进一步降至大约 8g。

目的在于燃烧 100%的残余料的碳成分的一些试验利用第一熔炼阶段和第二还原阶段。熔炼阶段进行 90 分钟,但其它是依据实施例 3。还原阶段进行 30 分钟,在此期间,煤作为还原剂以 0.5g/min 的速率加进去。在所得到的炉渣中的铅水平远远低于 1%,锌水平在约 1%,这并不是锌从炉渣还原,据信是因为在锌发烟之前磁铁矿优先还原,因此需要更长的还原时间。然而,发现使用气态还原剂如天然气比使用煤更为有效,并能调整这一效果。

一些进一步单阶段试验使用进料料中的碳作为还原剂。发现十

分有益,并且,以氧化率为条件,能以高收率回收铅和锌,使炉渣中的锌远远低于1%和铅低于0.5%。在又一些进一步的试验中,增加助熔剂添加水平不影响从炉渣中除锌和铅,但它进一步降低了熔炼后剩余灰分的量。

一般说来,在实施例4的那些进一步的试验中和在实施例3中,砷、锑和银在熔炼过程中基本上从残余料中除去。至于砷,通常以烟雾形式回收,其水平从残余料中的初始值6000ppm降至炉渣中的300ppm。如果形成硬渣相,则增强了除砷效果。约50%的锌回收率是以烟雾的形式实现的。使用天然气作为还原剂,并形成硬渣相,高达95%的砷回收在硬渣中是可能的。

在能很成功地除锌和铅的熔炼条件下,银被驱除至烟雾中,使得残余料中的115ppm降至炉渣中的10—20ppm。银进入烟雾(和硬渣,如果可行的话)中的推测回收率在80—90%范围内。

烟雾样品一般含有25%Zn,40%Pb,1%Fe,0.5%CaO,2.6%S,3.5%As,3.3%C,1.0%SiO₂,0.2%Cu,0.1%Al₂O₃,0.25%Sb和240ppmAg。在一些试验中获得低于1%的碳水平。

以在50%—75%之间的氧化率会在1300℃下产生硬渣相。一般的硬渣含有0.13%Zn,0.34%Pb,70.3%Fe,4.75%S和7.3%Cu。提高温度和/或残余料中碳的百分氧化率会减少硬渣形成的可能性。在熔炼过程中使用天然气作为还原剂会产生硬渣相;该硬渣相趋向于降低锌和铅的量,但还含有约4%的砷。

所形成的灰分量取决于熔炼温度、氧化率和助熔剂比例。这些参数中的每一种增大都会减少灰分量。该灰分由未反应的残余料进给料组成。一般说来,当灰分被完全或基本上完全除去时,炉渣中的锌

高于 0.5% 而且铅水平也较高。灰分的典型分析结果列于表 7。

表 7
灰分分析

成分	低	高
Fe	4.60%	15.60%
C	0.66%	70.00%
SiO ₂	2.36%	35.00%
CaO	1.10%	14.80%
Al ₂ O ₃	3.70%	7.62%
Zn	0.19%	1.65%
Pb	0.06%	2.06%
Cu	0.38%	6.45%
S	1.80%	12.10%
As	0.12%	0.90%
Ag	20ppm	200ppm
Sb	100ppm	1000ppm

参考实施例 1—4 和前面的叙述, 尤其从实施例 4 中会了解到, 本发明能在金属相存在下进行操作。事实上, 应该明白, 本发明的熔炼操作工艺构成了从适宜的矿、浓缩料或类似物回收有用金属或者从中间产物或废弃材料(如炉渣)回收有用金属的这类工艺的一部分。即, 欲要由本发明工艺进行熔炼的含碳材料实际上可用作一种能从其它材料或产物回收金属的燃料和/或还原剂。一般来说, 本发明这一应用是不可行的, 归因于在普通场合各材料的有限的可利用

性。当然，需要在含碳材料和含金属材料或产物之间有适度的相容性。因此，尽管使用含锌炉渣熔炼竖罐残余料以便从每种材料中回收锌烟雾是可以接受的，但是，很明显不希望在本文情况下使用放射性含碳材料。然而，尽管使用含碳材料有能力协助从另一种材料回收金属，本发明单独用来熔炼该单一的含碳材料一般还是合适的。

最后，应该明白，在不脱离本发明的精神或轮廓的前提下，可对前述部分的结构和安排作各种改动、改进和/或补充。

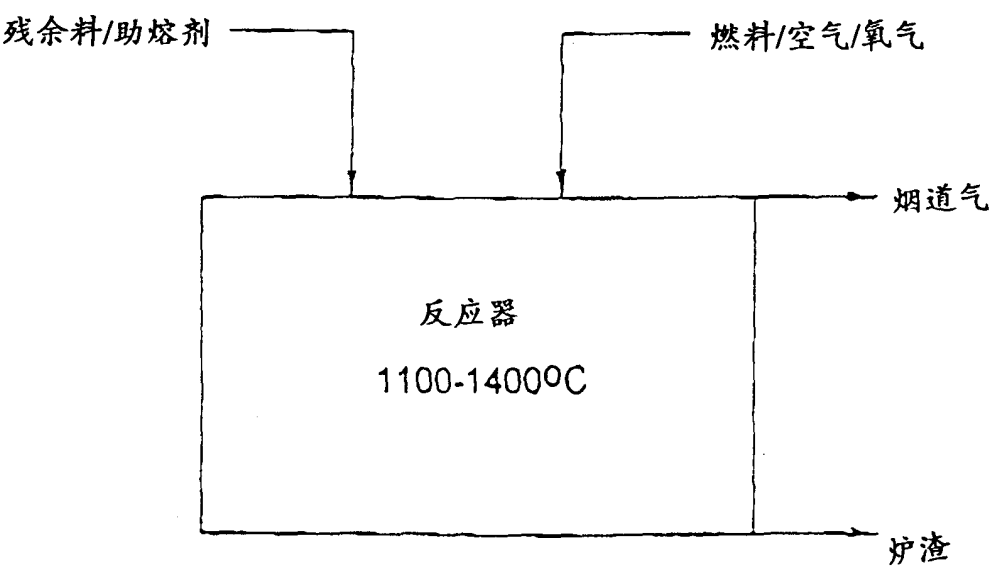
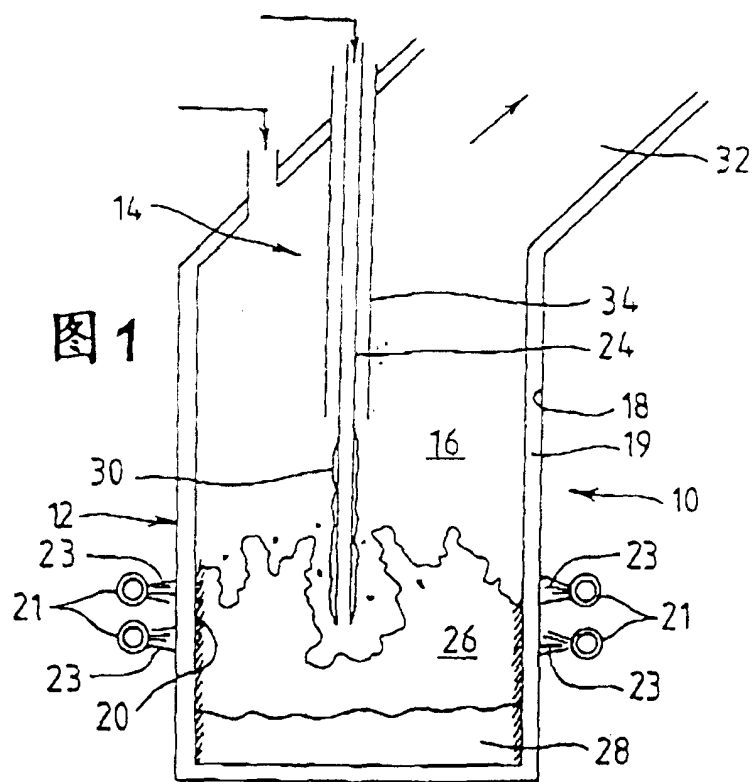


图2

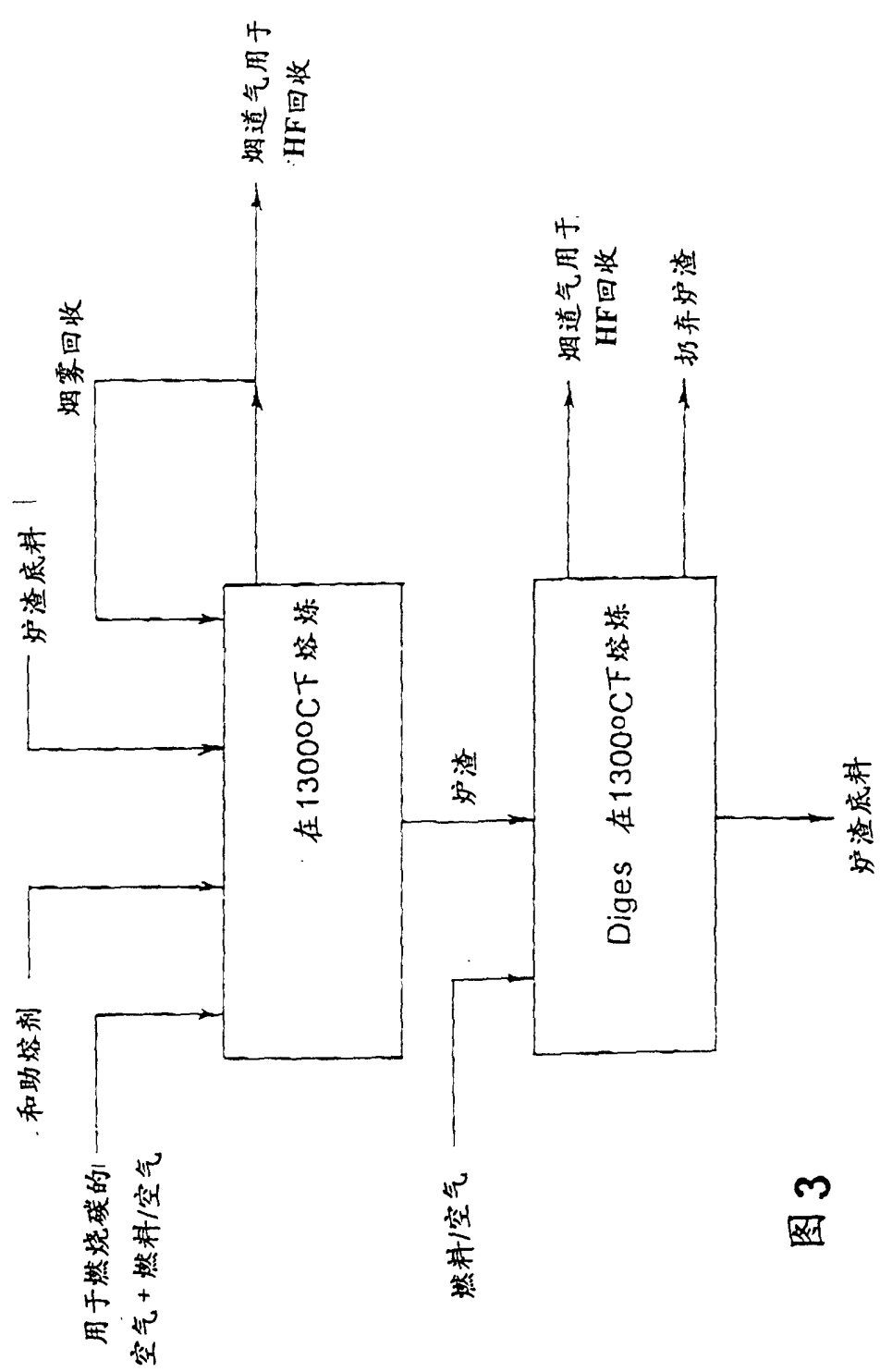


图 3