

[12] 发 明 专 利 说 明 书

[21] ZL 专利号 98804611.3

[45]授权公告日 2001 年 11 月 21 日

[11]授权公告号 CN 1075121C

[22]申请日 1998.4.28

[21]申请号 98804611.3

[30]优先权

[32]1997.4.28 [33]DE [31]19717688.7

[86]国际申请 PCT/IB98/00807 1998.4.28

[87]国际公布 WO98/49355 德 1998.11.5

[85]进入国家阶段日期 1999.10.28

[73]专利权人 梅拉娜·卡斯扎斯-萨沃斯

地址 奥地利施泰因巴赫

共同专利权人 蒂贝里奥·卡斯扎斯

[72]发明人 梅拉娜·卡斯扎斯-萨沃斯

蒂贝里奥·卡斯扎斯

[56]参考文献

DE2935564A 1981. 3. 19

DE3127499C 1983. 3. 10

DE3127499C 1995. 1. 12

DE3514471A 1986. 10. 23

DE9414534U 1994. 11. 3

GB2006177A 1979. 5. 2

JP54058973A 1979. 5. 12

US3968756A 1976. 6. 13

WO9105881A 1991. 5. 2

WO9523317A 1995. 8. 31

审查员 徐 川

[74]专利代理机构 中原信达知识产权代理有限责任公司

代理人 丁业平 王维玉

权利要求书 2 页 说明书 8 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 从废弃物和废料中回收重金属原料的方法和装置

[57]摘要

本发明涉及一种从废弃物和废料中回收重金属原料的方法,例如回收铬,其中,首先制备液态或者膏状起始原料,及/或粉碎或者磨碎的组份的起始原料混合物。本发明的特征为,通过化学—热处理分离原材料。根据其成份,将液态的、膏状的及/或固态的起始原料先与辅料混合,然后在一个炉内进行热处理,炉里气流流过起始原料混合物,然后形成的屑片或者灰尘形式的悬浮物出炉输送到一个多级过滤装置中,并与废气分离。第一过滤器构成为热过滤器,然后冷却废气,在流过至少一个第二过滤器后,经预热后在高温下焚烧。

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

1. 从废弃物和废料中回收重金属原料的方法，其中首先制备液态或者膏状起始原料混合物及/或粉碎或者磨碎的组份的起始原料混合物，通过一种化学—热处理分离原材料，其中，根据其成份，将液态的、膏状的及/或固态的起始原料混合物先与辅料混合，然后在一个炉内进行热处理，该炉里气流流过起始原料混合物，然后形成的屑片或灰尘形式的悬浮物出炉输送到一个多级过滤装置中，并与废气分离，第一过滤器构成为热过滤器，接着冷却废气，在流过至少一个第二过滤器后，经预热在高温下焚烧，其特征为：

—取决于成分，液态、膏状及/或固体的起始原料混合物与辅料混合；

—把起始原料混合物与氧化或者还原剂一起吹入炉内；

—接着在炉内对起始原料混合物进行热处理，其中吹入的起始原料混合物在预定的炉温以预定的流速流过；

—一经此，取决于气体成份和温度，形成低密度含重金属屑，通过在炉内设定的空气流速而导入过滤装置。

2. 根据权利要求 1 的方法，其特征为，热处理在一个还原或氧化环境中进行。

3. 根据权利要求 1 或 2 的方法，其特征为，加入磨碎的塑料或者塑料颗粒作为还原剂。

4. 根据权利要求 1、2 或 3 的方法，其特征为，取决于具体的起始原料混合物，热处理在 350℃到 700℃之间的温度进行。

5. 根据权利要求 1 的方法，其特征为，过滤装置的温度在 200℃和 800℃之间。



6. 根据权利要求 1 至 5 的任一项方法, 其特征为, 可能含有 CO_2 、 SO_2 、 Cl_2 等的产生的烟气, 过滤后在一个烟气净化装置中再处理, 以回收盐酸和硫酸。

5 7. 根据权利要求 1 至 6 的任一项方法, 其特征为, 在无氯系统中, 分解含铬化合物并还原或氧化铬形成三价铬氧化物。

10 8. 根据权利要求 1 至 6 的任一项方法, 其特征为, 在含氯系统中分解含铬和氯的化合物形成三价铬氧化物和氯酸铬(CrO_2Cl_2), 再分解氯酸铬形成三价铬氧化物。

9. 根据权利要求 1 至 8 的任一项方法, 其特征为, 通过用氯萃取从带有复杂成份的废弃物中以三价铬氧化物的形式回收铬。

15 10. 实施根据权利要求 1 至 9 的任一项方法的装置, 用一个热反应器, 进行原材料的化学—热处理, 在反应器后直接后续一个过滤装置, 这里, 从排气流向上看, 在过滤装置后接一个再焚烧炉, 或者在出灰口后安置一个再焚烧炉, 其特征为: 热反应器是一个转炉或者流式焙烧炉, 其炉温取决于要生产的成品的矿物化温度, 在 350°C 至 1250°C 之间, 多级过滤器的第一过滤器温度约为 800°C , 第二过滤器的运转温度在约 200°C 。

11. 根据权利要求 10 的装置, 其特征为, 第一过滤器后接一个冷却装置。

25 12. 根据权利要求 10 或 11 的装置, 其特征为, 第二过滤器构成为编织过滤器。

30 13. 根据权利要求 10 至 12 的任一项装置, 其特征为, 在过滤器和再焚烧炉之间安置一个加热装置, 用以预热废气。

从废弃物和废料中回收重金属原料的方法和装置

5 本发明涉及从废弃物和废料中回收重金属原料的方法，该方法通过材料分离，其中首先制备液态或者膏状起始原料混合物及/或粉碎或者磨碎的组份的起始原料混合物。这里，通过一种化学—热处理从起始原料混合物中回收重金属原料，而且炉中的废气经一个多级过滤装置引导，其中第一过滤器构成为热过滤器，接着冷却废气，并在流过至少一个第
10 二过滤器之后，经预热在高温下焚烧。本发明还涉及实施此方法的装置。

 生产加工过程中，尤其是生产各种产品时，出现的废弃物或者生产特定的废料往往含有铬、锌、镍、铜、铅等重金属的混合物，这些重金
15 属常与有机物相连，本发明以铬为主。

 分离这些混合物以回收贵重重金属原料是值得想往的，但是由于这些原料混合物的化学特性不同，分离极为困难。例如在液体、膏状或者固体粉碎或磨碎的废弃物或废料中可含有六价氧化铬或者二价氧化铬
20 (Cr_2O_3)或者锌。

 由于回收重金属成本太高而相对不合算，含重金属废弃物在化学—物理装置中进行减少有害物的处理，也就是说使之惰性化，即，使之难于洗提，从而产生的滤渣弃于特殊的废弃物堆放场。

25 举例来说，将一个由拜耳(Bayer)公司公开的回收铬的方法用于高浓度的范围，只采用一定的，具有一定污染的在特定方法下出现的溶液作铬铁矿的制备辅料。其中，把液体中的重金属结合到固态相中，就是说首先经沉淀出高浓度含铬废弃物的化学处理，形成淀积物。淀积物干燥后可以半废弃物在冶金厂中进一步加工。

由 DE-A 3514471 可知一种在冶金加工中从熔炼工程中产生的热废气中的含砷物质中分离砷的方法和装置。按此方法，含砷的污物或凝结物，及含贵金属的灰尘的废气在一个多级过滤装置中净化。为了排出无砷的贵金属灰渣，把废气在熔炼加工后立即冷却，并加还原剂进行处理，从而产生不稳定的含砷化合物。由此，使砷稳定地存在气相中，从而不附着在热气过滤器中分离的含贵金属灰尘中。

然后可在一个第二的后置冷过滤器中分离砷凝结物。

然而以此方法不能从废弃物和废料中回收重金属原料。

WO-A 91/05881 说明了另一个经过形成水溶性铬盐从废弃物中回收铬的方法，为此，粉碎干燥后的含铬物，并加入碱性反应物和氧化剂，在一个封闭腔内加氧处理。接着冲洗出形成的水溶性铬盐。该方法却不适于生产含稀有金属的尘屑。

在 US-A-3, 968,756 中说明了一种焚烧含铬沉淀物的方法。

此外，高浓度废弃物按现行严格的环保法用规定的容器或者等效的包装，优选地弃于井下堆放所。

对于具有一定的最低热值的轻度污染废弃物存在在废弃物焚烧装置中焚烧的可能性。焚烧中出现的残余物，如飞灰和炉渣等，却因重金属含量增高而弃于特殊废弃物堆放场。此外，在废弃物焚烧装置后要续接再焚烧装置，以去除第一次焚烧时从有机物中产生的有害物，例如废气中的二噁英，为此，须在再焚烧装置中达到比原废弃物焚烧时高得多的温度。其缺点是，由于高温，第一次热处理产生的三价铬氧化物又转变为易溶的六价铬氧化物，然后失控地离开此装置。对锌也有类似的作用。

带有有限组份的少量废料可以例外地在相应的前处理后用作冶金厂的辅料。

5 这些例子说明，贵重的重金属原料只有极少部分被回收利用。废料和废弃物中大部分重金属被丢弃是经济上，也是环保方面的不利因素。

10 因此，本发明旨在提供可用简单工具实现的从废弃物和废料中回收和分离重金属原料的方法，它以较高的可靠性工作，可能不出现进一步的废弃物和废料，并且以此法还可以处理已经贮放的废料和废弃物。

15 根据本发明，按本文开头提及的技术方法分离原料是经过一个在空气流通的炉内进行的化学-热处理实现的，其中，取决于其成分，将液态的或者膏状的起始原料混合物及/或粉碎或者磨碎的组分形成的起始原料混合物首先与辅料混合，并与一氧化剂或还原剂一起吹入炉中。接着在炉内对起始原料混合物如下进行化学-热处理；取决于其成份，首先把液态、膏状及/或固态的起始原料混合物与辅料混合；把起始原料混合物与氧化剂或者还原剂一起吹入炉内，起始原料混合物在预定的炉内温度下以预定的流速流过，从而，取决于气体成份和温度形成低密度的含重金属屑，通过在炉内设定的气流速度把此含重金属屑导入过滤装置。

20

25 辅料考虑用含铝、铁、氯或/硫的物质，以及磨碎的塑料或者塑料颗粒作还原剂。

在含铬的耐火砖中考虑加入陶土混合物中的氧化铝或者特殊合金的氧化铁作为辅料。

30 氧含量，化学反应速度和形成的屑状物的密度是要注意的加工参数，并决定具体的炉内必要的流速。此外是回收的重金属原料的流速，

并由此决定是采用转炉还是流式焙烧炉。

5 取决于具体的特征，在 350℃至 700℃的温度间的还原或氧化空气中进行热处理。具体要求的炉温取决于要回收什么重金属原料，起始原料混合物中有什么组份以及要产生什么成品(矿物化温度)。铬作为三价铬氧化物或混合氧化物时要求炉温为 500 至 900℃。对氧化锌，有利的炉温是 550 至 1250℃。此外，从含铬废物中的三价铬氧化物中回收要求还原环境，从含锌废料的氧化锌中回收要求氧化环境。

10 在第一过滤器中的温度约为 800℃。通过第一过滤器的废气抵达第二过滤器前，冷却至约 200℃。

产生的烟气中可能含有 CO_2 、 SO_2 、 Cl_2 等，过滤后在通常的烟气清洁装置中进一步处理以回收盐酸和硫酸。

15 在无氯系统中通过分解含铬物及铬的还原或氧化形成三价铬氧化物。

20 在有氯系统中，经分解含铬和氯的化合物形成三价铬氧化物和形成氯酸铬(CrO_2Cl_2)，分解氯酸铬形成三价铬氧化物。

经过氯萃取从有复杂成份的废弃物中回收三价铬氧化物形式的铬，其中构成中间产物氯酸铬。

25 此方法可以用于回收任意重金属原料，如铬、锌、铜、铅、镍等，只是要配合相应的处理参数。

30 根据本发明的方法可以最好用热反应器实现，该反应器紧接一个过滤装置，这里上述再焚烧炉在排气方向上看，接于过滤装置之后，或者接于排尘器之后，并且具有以下鲜明的特点：热反应器是转炉或者是回

流焙烧炉，其炉温取决于要生产的成品，在 350℃至 1250℃之间，多级过滤装置的第一过滤器的温度约为 800℃，而第二过滤器运转在约 200℃。

5 为了避免在过滤装置中发生不利的化学反应，过滤装置构成为多级式的，这里排尘及屑状物在第一过滤器中于 800℃的温度下进行，烟气或者说排气在抵达第二过滤器前冷却，以避免重新构成六价铬氧化物。作为过滤装置，考虑各种公知的过滤器，例如用于高温(用作第一过滤器)的回旋过滤器，及用于低温(用作第二过滤器)的编织过滤器，这里，
10 废气在抵达编织过滤器前冷却到 200℃。

 为了焚烧或者分解有机化合物，必须在再焚烧炉达到很高温度从而使再焚烧炉只放出无害的物质，例如 CO₂、NO₂、或者 SO₂ 等。以此为由，宜于在过滤装置和再焚烧炉之间设置一个加热装置，从而在废气到
15 再焚烧炉中的暂短滞留时间内可达到必要的高温。

 根据本发明的从废弃物和废料中回收原料的方法的优点在于，该化学—热处理可以通过简单地改变加工参数，及/或改变辅料的成份来适应输入物的不同成份。此外，除了产生生产决定的废弃物以外不产生任何
20 另外的残渣。在化学—热处理之后只需要进行磨细和过筛加工，将不同粒度和密度的屑片形的回收重金属原料进行预制备，以待再利用，也就是说，回收的重金属原料以粉末形式取出待用。

 此外，根据本发明的方法非常有利于环保，因为加工后不出现或放
25 出任何有害于环境的物质。

 装料错误时可以设计一个重新加工工序，例如，如果在成品，也就是屑片中测定出过高的六价铬成份，而有必要时。在这种情况下可以再进行一次加工过程，通过添加还原剂保证产品质量。

实施根据本发明的方法的装置的特征为,设计一个化学—热处理的热反应器,反应器直接后续一个过滤装置,这里,一个再焚烧炉从排气气流方向上看接于过滤装置之后,或者装在出尘器之后。

5 热反应器优选地构成为转炉或者流化焙烧炉,从而保证与辅料混合的废弃物和废料在热反应器中有足够的滞留时间。

10 过滤装置构成多级的,第一过滤器后接一个冷却装置。为了避免出现不利的化学反应,第一过器的温度为约 800℃,也就是说,第一过滤器构成为高温过滤器。

接于第一过滤器之后的第二过滤器构成为编织过滤器,并在约 200℃下运行。

15 由于离开第二过滤器的排气温度很低,最好在过滤装置和再焚烧炉之间设一个加热装置以预热该排气。由此保证排气在再焚烧炉中达到要求的高温。

下面以一个实施例说明本发明。

20 举例来说,作为原材料,以带有以下成份的含六价铬氧化物的液体为起点:

	CrO ₃	100-250g
	Cr ₃ ⁺	20-40g
25	Fe	10-30g
	Al	1-20g
	F	1-5g
	Si	1-2g
	H ₂ SO ₄	1-10g

30

该原料与含铝溶液或者氢氧化铝膏混合，用氟化合为 AlF_3 并在同时校正原料的受体。附加地混入石英砂或者含硅废弃物。

如此产生的起始原料混合物与塑料颗粒一起吹入转炉，然后在此进行热—化学处理。为此把炉温调节到 750°C 和 800°C 并调节成还原性炉环境。塑料颗粒可由塑料等组成，并起还原剂的作用，以在炉中产生必要的还原环境。

在转炉中，吹入的混合物被炉气流过，形成的三价铬屑片被气流带入后接的灰尘过滤器。在该灰尘过滤器中屑片与废气分离并接着被冷却。

第一灰尘过滤气运转于 800°C 左右，以此阻止不利的化学反应，例如阻止把三价铬氧化物氧化为六价铬氧化物。回收铜或镍原料时宜于冷却灰尘过滤器，反之，回收铬、锌或者铅原料时过滤器温度以约 800°C 为理想。

为保证从悬浮物(屑片、灰尘)中完全分离废气，第一灰尘过滤器后接一个编织过滤器形式的第二灰尘过滤器。在两过滤器之间安置一个冷却装置，以把废气在抵达第二过滤器前冷却到约 200°C 。

废气经过灰尘过滤器后，再重新加热并导入再焚烧炉，在此炉中把废气中的有机成份，例如二噁啉等焚烧成无害的物质，如 CO_2 、 NO_2 、 SO_2 。

在焚烧炉后，焚烧炉中产生的可能含有 CO_2 、 SO_2 、 Cl_2 等的烟气导入一个烟气净化装置中，在其帮助下回收盐酸和硫酸等。

在含氯系统情况下，经过一个中间物形成三价铬氧化物，其中首先通过分解含氯和铬的化合物产生氯化铬，然后将之分解为 Cl_2 和 Cr_2O_3 。

上述方法适用于回收任意重金属原料，如铬、锌、铜、铅、镍等。

按本发明的方法，采用以下废料：

5

主料：

就是含有要回收重金属的废料。它们是含重金属的溶液、膏或粉末，这里重金属可为化合物，也可为金属形式。

辅料：

10

一方面是生产物，作为废料，它们在化学—热处理时具有还原性(铬装置中的塑料)或者有氧化性(锌装置中的过氧化物)，而另一方面为辅助物料，它们是校正受体所必须的。这种辅助物举例来说有铝、铁、硅或者镁等的氧化物。

15

实施此方法的装置具有：一个热反应器(转炉或者流式焙烧炉)，用于对废料进行化学—热处理，它直接后续一个多级过滤装置。过滤装置具有一个第一热过滤器(陶瓷过滤器、回旋过滤器)，运转于约 800℃，和一个后接的第二过滤器(编织过滤器)，运转于约 200℃，在两过滤器之间设有一个冷却装置。

20

过滤器排气出口接有一个通常的再焚烧炉，它可在需要时连接一个烟气净化气。为了达到有效的后焚烧，从过滤装置出来的废气被预热然后导入再焚烧炉。