

211043

公 告 本

申請日期	82.1.12
案 號	82100148
類 別	C22B 4/00, 7/02

A4
C4

(以上各欄由本局填註)

發 明 專 利 說 明 書
新 型

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄)

一、發明 創作名稱	中 文	由製鐵產生之灰塵回收有用金屬之方法
	英 文	
二、發明人	姓 名	(1)井 上 典 幸 (2)兼 子 康 男
	籍 貫 (國籍)	日 本
	住、居所	(1)日本國茨城縣下館市小川1206-1兼子商事株式會社內 (2)日本國茨城縣下館市小川1206-1
三、申請人	姓 名 (名稱)	兼 子 康 男
	籍 貫 (國籍)	日 本
	住、居所 (事務所)	日本國茨城縣下館市小川1206-1
	代 表 人 姓 名	

五、發明說明(1)

發明之背景

本發明係關於使用豎爐以由「製鐵灰塵」(製鐵時產生之灰塵)回收鐵、鋅等有用金屬之方法。

「製鐵灰塵」包括所有使用高爐(鼓風爐)、轉爐、電煉鋼爐、合金鐵製造爐之製鐵過程中所產生之任一種製鐵灰塵。製鐵灰塵亦包含由袋濾器等所收集之乾式灰塵及由濕式集塵器所收集之淤渣等之濕式灰塵。

一般而言，上述製鐵灰塵含有大量之鋅氧化物、鐵氧化物等有用金屬之氧化物，而此等有用金屬之回收方法已被開發。此回收方法可粗略分為使用旋窯之方法與使用電爐之方法。

首先，關於使用旋窯之方法說明如下：依日本專利特公昭59-20734號公報所揭示之回收方法，將製鐵灰塵與作為還原劑之煤焦一起供給至旋窯，以使有用金屬之氧化物還原。鋅、鉛、鎘等在氧化物狀態時之沸點高達約2000℃，但在還原狀態時其沸點則降到約1000℃。在旋窯內還原所生成之鋅、鉛、鎘則會揮發，而被旋窯內之空氣再度氧化。此等鋅、鉛、鎘之氧化物即以「粗製氧化鋅(以氧化鋅為主要成份並含有氧化鉛及氧化鎘者)」與排氣一起從旋窯排出後，利用袋濾器予以回收。由上述製鐵灰塵之還原所得之以金屬鐵為主體之非揮發性物質乃以鐵熔結塊之形式從旋窯排出端回收者。另外，依照日本專利特公昭64-4572號公報所揭示之方法係用鋁殘灰為還原劑，以供給至旋窯。

如上述使用旋窯之回收方法乃有下述缺點：即，製鐵灰

五、發明說明(2)

塵係粒度 $1\sim 10\mu m$ 程度之微粉，此微粉被加熱至 $1000^{\circ}C$ 以上時軟化而增加粘著力，由是附著於旋窯之爐壁內面上。為去除所附著之製鐵灰塵，需要很多勞力。再者，鐵熔結塊之鐵份(含量)不多($50\sim 60\%$)並且其含量變動很大，因此並未利用以作鐵原料，而成為二次產業廢棄物。

其次，關於使用電爐之方法說明如下：依照美國專利第4612041號(相對應之日本專利公報為特公昭63-48934號及特公平2-13017號)所揭示之方法，使製鐵灰塵粘聚化(成團化)後將此粘聚化物在豎爐內乾燥、預熱。然後在此豎爐內除去該粘聚化製鐵灰塵中之氫氧化物、碳酸化物等，同時亦由燃燒除去製鐵灰塵中之碳。如此預處理後之粘聚化物乃與煤焦一起供給至感應電爐，在此予以還原。還原後，製鐵灰塵成份中之鋅變成蒸氣，即以金屬鋅直接回收之。此外，鐵、鉛、及熔渣在感應電爐內熔融後予以分離回收。

再者，豎爐內亦可以在調整CO氣體濃度以將氧化鋅之還原予以抑制之下進行鐵氧化物之還原。在此場合，亦將預處理後之粘聚化物連同煤焦供給至感應電爐，而與上述同樣施行以回收有用金屬。

依照美國專利第4612041號所揭示之方法，為回收有用金屬而使用感應電爐，此消耗很多電能，因此其回收成本變得很高。又按，此一方法在預處理用之豎爐中並未施行製鐵灰塵之藉煤焦之還原。

發明之摘要

五、發明說明(3)

本發明之目的在於提供一種以低成本可從製鐵灰塵回收有用金屬之方法。

本發明之要旨在於由製鐵灰塵回收有用金屬之方法，包括：(a)製鐵灰塵(可與粉狀煤焦混合)之粘聚化步驟，(b)將此粘聚化灰塵、塊狀煤焦(在(a)用粉狀煤焦時可以不用塊狀煤焦)及造渣劑供給至豎爐內，在此豎爐內還原該製鐵灰塵所含之有用金屬氧化物，而使還原所生成有用金屬中之含有鋅、鉛之揮發性金屬在豎爐內揮發並將還原所生成之金屬鐵及礦渣以熔融狀態儲存於豎爐底部內之步驟，(c)將上述揮發性金屬之再氧化所得之粗製氧化鋅由排氣中回收之步驟及(d)將儲存於豎爐底部內之熔融狀態之金屬鐵及礦渣予以分離而回收之步驟。

圖式之簡單說明

第1圖為顯示一種用以實施本發明方法之裝置之概略構成之圖。

詳細說明

以下說明本發明之方法。首先使原料製鐵灰塵粘聚化(成團化)。此係根據下述理由。製鐵灰塵由於其粒度很小($1\sim 10\mu\text{m}$)，若將製鐵灰塵直接供給至豎爐，則由於爐內原料間之間隙減少，造成空氣之流通不佳。因此由製鐵灰塵之粘聚成團化來改進空氣之流通。粘聚[成團]化物之直徑最好能設定為 $10\sim 100\text{mm}$ 之程度。

製鐵灰塵之粘聚化乃施行如下：對製鐵灰塵混合以膨土、紙漿廢液等之粘結劑，以使粘聚化後，於 $300\sim 400^{\circ}\text{C}$ 之

五、發明說明(4)

溫度下加熱乾燥之。乾燥之目的在於提高粘聚化物之強度，而粘聚化物乾燥後之水份最好能設定為2%程度。再者，其乾燥前之水份通常設定為10%之程度。

其次，將如上述粘聚化之製鐵灰塵連同塊狀煤焦及造渣劑供給至豎爐內。

該塊狀煤焦乃用作製鐵灰塵粘聚化物之熔解用之燃料，同時用以還原該製鐵灰塵中之金屬氧化物。使用塊狀煤焦之理由乃在改進空氣之流通。塊狀煤焦之直徑最好能設定為10~100mm之程度。

上述製鐵灰塵亦可以與粉狀煤焦混合後粘聚化。粉狀煤焦乃用作還原劑。由製鐵灰塵與還原劑粉狀煤焦之接近，可提高金屬氧化物之還原效率。塊狀煤焦主要被用作燃料。由於將粉狀煤焦用作還原劑，可減少比粉狀煤焦昂貴之塊狀煤焦之使用量，而可降低有用金屬之回收成本。

此外，在還原劑粉狀煤焦混合於製鐵灰塵粘聚化物中之場合，最好能按照鐵、鋅、鎢等金屬之氧化物之還原需要量之1.2~1.5倍，即製鐵灰塵每噸150~200Kg之程度予以混合。因為，若低於1.2倍，則造成煤焦之還原(作用)不足，另若超過1.5倍，製鐵灰塵粘聚化物之強度則降低。

上述造渣劑係使製鐵灰塵中之有用金屬以外之物質變成熔融礦渣為目的者，為此，例如將石灰石(CaCO_3)、白雲石($\text{CaCO}_3 + \text{MgCO}_3$)、生石灰(CaO)或煅燒白雲石($\text{CaO} + \text{MgO}$)單獨或複數合併使用。

豎爐內由上向下順次概略區分為預熱帶、還原帶及熔融

五、發明說明(5)

帶。在預熱帶藉後述還原帶所產生之燃燒熱將上述原料即粘聚化製鐵灰塵、塊狀煤焦及造渣劑加熱至約800℃之程度。

在還原帶藉塊狀煤焦之燃燒，將製鐵灰塵加熱至1000~1500℃之程度，而藉塊狀煤焦及／或粉狀煤焦來進行製鐵灰塵所含金屬氧化物之還原。

金屬氧化物被還原後，其中之鋅、鉛、鎘等揮發性金屬則蒸發而被豎爐內之空氣再度氧化成「粗製氧化鋅」，然後與排氣一起排出，而由袋濾器回收之。

其中，製鐵灰塵若被加熱至1000℃以上，則具有粘結性，但由於製鐵灰塵已粘聚化，不會附著於爐壁內面上。

在熔融帶中，由製鐵灰塵之氧化鐵之還原所得之金屬鐵及礦渣乃以熔融狀態被積聚。熔融狀態之金屬鐵與礦渣由於其比重差而被分離。即金屬鐵被配置於下方，而礦渣被配置於上方。

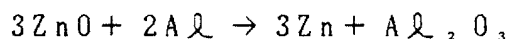
此外，在使煤焦燃燒之際，若僅為提高燃燒效率，則增加燃燒空氣對熔解爐之供給量即可。但若供給量過多。製鐵灰塵中之金屬氧化物之還原效率則會降低。為使燃燒效率及還原效率兩者同時達到可滿足之程度，最好能將燃燒空氣之供給量按氧氣量換算值以豎爐之爐床面積每1m²計設定為13~18Nm³／分鐘。

再者，最好能將充分可使一氧化碳等未燃氣體燃燒之二次燃燒空氣供給至豎爐之爐頂部。

再者，為了減少煤焦之使用量，在製鐵灰塵之粘聚化之

五、發明說明(6)

際亦可以混合「煉鋁殘灰」(鋁之精煉殘灰)。「煉鋁殘灰」係在鋁之二次精煉中回收殘留鋁時所產生之殘灰，含有金屬鋁者。此煉鋁殘灰以具有16~400篩目之粒度及金屬鋁含量10~30%(重量)者較佳。在此場合，在精煉殘灰中之金屬鋁與氧化鋅之間發生鋁熱反應(thermit reaction)如下式所示：



由於藉此鋁熱反應施行還原，可減少還原劑煤焦之使用量。再者，藉其反應熱，亦可減少燃料煤焦之使用量。此外，由於其煉鋁殘灰(被使用而)無害化，可節省(另外予以)無害化所需之費用。

(然而)煉鋁殘灰對製鐵灰塵之混合比率若過多，熔融礦渣中之 Al_2O_3 比率則增加，而使熔融礦渣之流動性惡化，因此，該混合比率以製鐵灰塵每噸計，最好能設在100Kg以下。

其次，根據圖-1說明上述方法實施時使用之回收裝置。此回收裝置具有儲槽1,2,3,4,5,6各別收容有製鐵灰塵、粉狀煤焦、煉鋁殘灰、膨土、塊狀煤焦、造渣劑。儲槽1~4被配置於帶式運送機7之上方。被收容於此等槽1~4中之製鐵灰塵、粉狀煤焦、煉鋁殘灰及膨土乃藉帶式運送機7投入一捏合、加壓製團機8，在此粘聚[成團]化後，在加熱乾燥機9乾燥，而被供給於帶式運送機10上。另一方面，槽5,6被配置於帶式運送機11之上方，被收容於槽5,6中之塊狀煤焦及造渣劑係藉帶式運送機11供給於帶式運送機

五、發明說明(7)

10上，如此設計者。

供給於帶式運送機10上之製鐵灰塵之粘聚化物、塊狀煤焦及造渣劑乃被供給至豎爐12內。

在此，豎爐12例如採用爐床直徑1.8m、爐高10m之鐵皮水冷式爐。豎爐12擁有七支各具直徑120mm之送風用風嘴12a，乃被設計至可將熱交換器14中加熱至 $350^{\circ}\text{C} \sim 400^{\circ}\text{C}$ 之空氣藉送風機13自各風嘴12a供給至豎爐12內部。風嘴12a乃按離爐底之一定距離被配置於爐底之上方，豎爐12內之熔融帶必須經常位於該等風嘴12a之下方。

從豎爐12之爐頂部排出之排氣乃通過熱交換器14、氣體冷卻器15、袋濾器16、排風機17、濕式集塵器18後自煙窗19排出去。此時，排氣中之「粗製氧化鋅」之一部份藉熱交換器14予以回收，而大部份藉氣體冷卻器15及袋濾器16回收之。然後由帶式運送機20輸送後收集之。

在爐頂部設有二次空氣入口12b。由於藉排風機17吸引豎爐12頂部之排氣，可將充足的二次空氣自二次空氣入口12b供給至豎爐12之頂部。

另一方面，使豎爐12內熔融之非揮發性物質從設在豎爐12近旁之流出口12c流入受鍋21。雖然在豎爐12內，由於金屬鐵與礦渣之比重差，分離為下方之金屬鐵層與上方之礦渣層，但在豎爐12係屬小型之場合，(兩層)一起從一個流出口12c流入受鍋21。流入受鍋21內之熔融物質，由於比重差，分離為下方之金屬鐵與上方之礦渣而固化。

再者，在大型豎爐12之場合，亦可以如第1圖中之二點

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明(8)

鏈線所示，在上下配置流出口A、B，俾可使金屬鐵從下方流出口A流出，並使礦渣自上方流出口B流出。

如上所述，依照本案使用豎爐從製鐵灰塵回收有用金屬之方法，在製鐵灰塵不致附著於爐壁內面上之情況下可回收「粗製氧化鋅」及金屬鐵。並且由於所回收金屬鐵之品質很高，可將該金屬鐵利用以作製鐵原料。再者，由於其礦渣屬無害物質，不僅不必施加二次處理，且可廣泛用作建築用骨材等。又由於不需要很多電能，可降低回收成本。

[實施例1]

使用上述回收裝置施行一由電煉鋼爐所產生之製鋼灰塵回收有用金屬之實驗。在此實施例1中，以具有如下表1所示組成之製鋼灰塵5噸／小時，粉狀煤焦1噸／小時，煉鋁殘灰0.25噸／小時，膨土(粘結劑)0.25噸／小時及加水，在捏合・加壓製團機8粘聚[成團]化，而在加熱乾燥機9乾燥後，在塊狀煤焦0.75噸／小時・石灰石(造渣劑)0.35噸／小時添加之下供給至豎爐12。另從風嘴12a按 180Nm^3 ／分鐘供給以已加熱至 400°C 之空氣

表1

Zn	Fe	Pb	Cd	Mn	Cu	Cr_2O_3	SiO_2	CaO	MgO	Al_2O_3
25.0	27.0	3.50	0.01	2.40	0.30	0.10	1.50	2.40	1.80	1.50

在此表1中，各數值之單位均為% (重量)(以後之表皆同)。再者，表1中之Zn、Fe、Pb、Cd、Mn、Cu表示各氧化物中之金屬成份。

由上述之結果達成粗製氧化鋅1.9噸／小時及金屬鐵1.3

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝
訂
線

五、發明說明(9)

噸／小時之回收。所回收之粗製氧化鋅及金屬鐵之組成乃如下面之表2、表3所示，約略一定。

表2

Zn	(ZnO)	Fe	Pb	Na+K	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃
63.36	(78.88)	1.76	5.77	3.30	0.40	0.20	0.15	0.35

表2中，Zn、Fe、Pb表示各氧化物中之金屬成份。

表3

Fe	C	Si	Mn	P	S
96.1	2.88	0.13	0.16	0.180	0.085

此外，礦渣之回收量為1.45噸／小時，其組成為如下面之表4所示。所回收之礦渣由表4可知，係屬無害物質，而可利用以作建築用骨材等。

表4

SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	FeO
29.5	21.6	7.2	22.5	8.8

[實施例2]

將高爐所產生之製鐵灰塵以濕式灰塵回收後，使用上述回收裝置由該濕式灰塵回收有用金屬。濕式灰塵之組成乃如表5所示，而濕式灰塵之含水量係調整至約10%。再者，在此實施例中，以濕式灰塵5噸／小時及膨土（粘結劑）0.25噸／小時在捏合・加壓製團機8粘聚化。又按，由高爐產生之製鐵灰塵係含有30%（重量比）碳，因此，粉末煤焦及煉鋁殘灰均未加入製鐵灰塵。

表5

Fe	Zn	Pb	Mn	Cu	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	T. C.
35.0	2.90	0.70	0.40	0.03	5.20	4.10	0.90	2.80	33.0

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝

訂

線

五、發明說明(10)

在此表5中，Fe、Zn、Pb、Mn、Cu表示各氧化物中之金屬成份，T.C.表示碳之總含量。

上述粘聚物在添加塊狀煤焦0.75噸／小時及石灰石0.55噸／小時之下供給至豎爐12，對此，將400℃之空氣按150Nm³／分鐘送風。其結果是達成粗製氧化鋅0.2噸／小時及金屬鐵1.7噸／小時之回收。所回收之粗製氧化鋅及金屬鐵之組成各別如表6，7所示。

表6

Zn	(ZnO)	Fe	Pb	Na+K	SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃
56.36	(70.17)	3.76	8.50	2.90	1.40	1.20	0.80	1.40

在表6中，Zn、Fe、Pb表示各氧化物中之金屬成份。

表7

Fe	C	Si	Mn	P	S
95.5	3.15	0.23	0.08	0.170	0.065

再者，礦渣之回收量為1.4噸／小時，其組成乃如表8所示。所回收之礦渣乃與實施例1之礦渣同樣屬無害之物質，可利用以作建築用混凝土骨材等。

表8

SiO ₂	CaO	MgO	Al ₂ O ₃	FeO
37.7	38.5	3.2	11.9	6.5

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂

線

四、中文發明摘要(發明之名稱： 由製鐵產生之灰塵回收有用金屬之方法)

本發明揭示一種使用豎爐以由製鐵產生之灰塵回收有用(有價)金屬之方法。製鐵[時產生之]灰塵予以粘聚化後連同塊狀煤焦及造渣劑供給至豎爐內。在此豎爐內，使製鐵灰塵所含之有用金屬氧化物還原。由還原所生成之有用金屬中，包含鋅、鉛之揮發性金屬乃在豎爐內揮發，再度被氧化後與排氣一起從豎爐排出來，而以粗製氧化鋅被回收。由還原生成之金屬鐵與礦渣以熔融狀態被儲存於豎爐之底部內，而被分離回收。

英文發明摘要(發明之名稱：)

附註：本案已向日本國(地區)申請專利、申請日期：1992-1-17 案號：4-26159
1992-5-29 4-163662

六、申請專利範圍

1. 一種由製鐵灰塵回收有用金屬之方法，乃包括下述步驟：

(a) 製鐵灰塵之粘聚化步驟，

(b) 將此粘聚化製鐵灰塵、塊狀煤焦及造渣劑供給至豎爐內，在此豎爐內還原該製鐵灰塵所含之有用金屬氧化物，而使還原所生成有用金屬中之含有鋅、鉛之揮發性金屬在豎爐內揮發並將還原所生成之金屬鐵及礦渣以熔融狀態儲存於豎爐底部內之步驟，

(c) 將上述揮發性金屬之再氧化所得之粗製氧化鋅由排氣中回收之步驟，及

(d) 將儲存於豎爐底部內之熔融狀態之金屬鐵及礦渣予以分離而回收之步驟者。

2. 如申請專利範圍第1項所述之方法，其特徵為，製鐵灰塵係與粉狀煤焦混合後粘聚化者。

3. 一種由製鐵灰塵回收有用金屬之方法，乃包括下述步驟：

(a) 使製鐵灰塵與粉狀煤焦混合以進行粘聚化之步驟，

(b) 將此粘聚化製鐵灰塵及造渣劑供給至豎爐內，在此豎爐內還原該製鐵灰塵所含之有用金屬氧化物，而使還原所生成之有用金屬中之含有鋅、鉛之揮發性金屬在豎爐內揮發，並將還原所生成之金屬鐵及礦渣以熔融狀態儲存於豎爐底部內之步驟，

(c) 將上述揮發性金屬之再氧化所得之粗製氧化鋅由排氣中回收之步驟，及

211043

A7

B7

C7

D7

六、申請專利範圍

(d)將儲存於豎爐底部內之熔融狀態之金屬鐵及礦渣予以分離而回收之步驟者。

4.如申請專利範圍第1至3項中任一項所述之方法，其特徵為，將上述熔融狀態之金屬鐵與礦渣一起從設在爐底部近旁之出口供給至受鍋，在此受鍋藉比重差使金屬鐵與礦渣分離而固化者。

5.如申請專利範圍第1至3項中任一項所述之方法，其特徵為，將被儲存於該豎爐底部內之互相因比重差而分離之熔融狀金屬鐵與熔融狀礦渣各別分開從上、下隔設之出口取出者。

6.如申請專利範圍第1至3項中任一項所述之方法，其特徵為，製鐵灰塵係與煉鋁殘灰混合後粘聚化者。

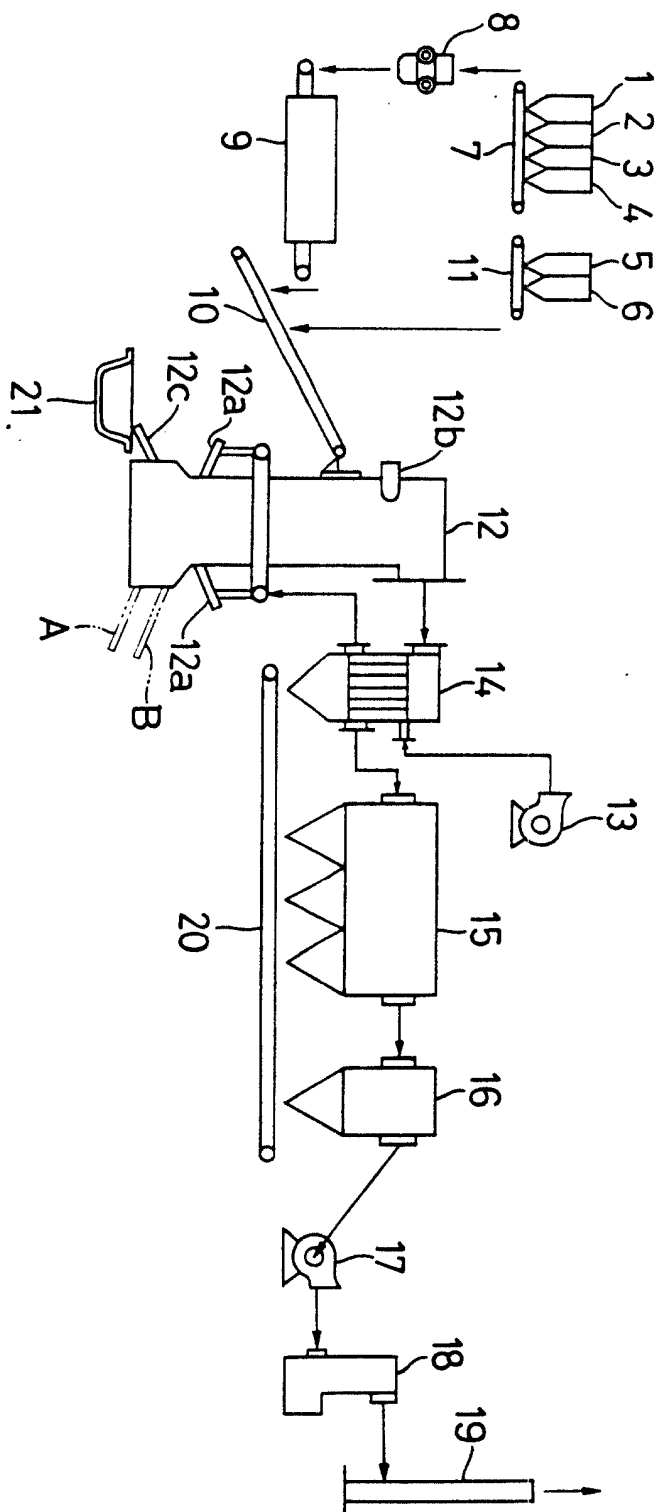
7.如申請專利範圍第1至3項中任一項所述之方法，其特徵為，將燃燒空氣按豎爐爐床每 m^2 之氧氣換算值 $13\sim 18\text{Nm}^3/\text{分鐘}$ 送風者。

8.如申請專利範圍第1至3項中任一項所述之方法，其特徵為，將二次燃燒空氣供給至該豎爐之爐頂部者。

(請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁)

裝

訂



第 1 圖