

烟气洗涤配套回转窑处理锌浮渣实践

王红吉

(甘肃厂坝有色金属有限责任公司成州锌冶炼厂, 甘肃 陇南 742508)

[摘要] 本文重点对烟气洗涤配套回转窑处理锌浮渣过程进行探究,分析回转窑在不同温度、窑转速条件下产出小窑焙砂的氯含量,得出窑尾温度 $400\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、窑转速 13 Hz、反应时间 3 h、窑头料面温度约 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的最佳反应条件。在该条件下,小窑焙砂含氯量小于 0.08%,锌浮渣脱氯效率达到 97%。并分析该处理系统的压力降、温度差、氯分布及平衡,提出工艺操控的关键点。

[关键词] 锌浮渣; 回转窑; 脱氯; 温度差; 压力降

[中图分类号] TF813 **[文献标志码]** B **[文章编号]** 1008-5122(2022)05-0055-05

DOI: 10.19610/j.cnki.cn11-4011/tf.2022.05.011

0 前言

在阴极锌铸锭过程中,随阴极锌带入炉内的少量水分和空气均可与熔化的锌金属反应形成氧化锌^[1],同时阴极锌在转运、堆存过程中因自然氧化生成的氧化锌会包裹部分金属锌颗粒形成浮渣。为了减少被包裹聚合的锌颗粒,降低浮渣产量,通常在高温条件下加入氯化铵,使其分解产生氯化氢,氯化氢与氧化锌反应生成低熔点氯化锌^[2]。感应电炉产出的锌浮渣经过筛分、球磨、风选、分级沉降处理后,可回收其中的颗粒锌用于吹制锌粉,而细尘锌浮渣因其含氯量较高不能直接作为炼锌原料,一般装包堆存或销售。

锌浮渣在堆存过程中,因吨袋风化破损而外溢,导致扬尘增加,现场环境恶化,以及锌金属损失增加。再者因受潮、淋雨的影响,锌浮渣中的氯化锌吸水放热易发生板结。当结块中热量聚集到一定程度后,锌浮渣开始自燃,堆存存在一定的安全隐患。另外,长期堆存占用较大的空间,且锌浮渣中的锌不能及时回收。

目前锌浮渣脱氯的方法主要有采用多膛炉和回转窑的火法、碱洗湿法以及湿法-火法联合三种,微

波焙烧技术脱氯也有所报道^[1]。火法脱除工艺具有流程简单、脱除率高、操作稳定等特点,但其设备庞大、投资高,且高温处理过程中产生的气体具有较强腐蚀性,影响设备的使用寿命;碱洗脱氯法脱氯率可达 95%,但要消耗一定量的碳酸钠和水资源,且废水处理工艺较为复杂;湿法-火法联合脱除法的脱氯率可达到 95% 以上,锌的回收率可达 98%,但此方法工艺流程过长、成本高,还会产生大量废水^[1]。

某厂选用回转窑脱除挥发窑处理锌浸出渣过程产出的次氧化锌中的氟氯,因挥发窑产出次氧化锌量少,而回转窑的设计次氧化锌脱氟氯能力较大,年开车时间仅有 150 d,每年约有半年时间处于闲置状态。同时该厂的锌浮渣长期处于堆存状态,二次锌资源得不到有效利用。因此,该厂计划通过对脱氟氯回转窑烟气系统进行优化,采用烟气洗涤系统配套回转窑处理锌浮渣,使脱氯后的锌浮渣可直接用作湿法炼锌浸出原料,达到合理使用二次锌资源、优化生产系统的目的。

1 工艺原理及流程

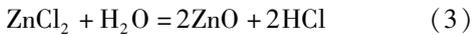
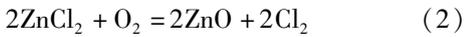
根据阴极锌铸锭过程加入氯化铵造渣的反应机理及其附带发生的化学反应,锌浮渣的成分主要为锌、氧化锌、氯化锌,以及部分未参与反应的氯化铵^[3]。单质锌的沸点为 $907\text{ }^{\circ}\text{C}$,在火法高温脱氯过程中挥发进入烟气,在冷凝过程中被氧化形成氧化锌进入烟尘中。氧化锌熔点为 $1\ 975\text{ }^{\circ}\text{C}$,在火法高温脱氯时较稳定;氯化锌沸点为 $732\text{ }^{\circ}\text{C}$,在高温条件

[收稿日期] 2022-05-07

[作者简介] 王红吉(1986—),男,甘肃秦安人,本科,工程师,主要从事湿法冶金技术工作。

[引用格式] 王红吉. 烟气洗涤配套回转窑处理锌浮渣实践[J]. 有色冶金节能,2022,38(5):55-59.

下挥发并被氧化,且其熔点为 $318\text{ }^{\circ}\text{C}$ [4],当反应温度达到其熔点时氯化锌开始发生相变,随着温度的不断升高,当反应温度达到 $527\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,氯化锌易与水发生反应生成氧化锌和氯化氢 [5]。而氯化铵受热易分解,因而在火法处理过程中,锌浮渣中的氯大部分以氯化氢和氯气气体的形式从物料中逸出,从而实现脱除。其主要化学反应如下:



从上述反应可以看出,锌浮渣经回转窑高温氧化脱氯处理后,锌主要以氧化锌的形式从窑头排出,而氯主要以氯气、氯化氢的形式进入烟气,同时部分氯化锌、氧化锌颗粒也会随之进入烟气。如果采用表面冷却器 + 高温布袋的烟气处理系统,因氯化锌的吸潮性及氯化氢的吸水性,部分氯化锌、氯化氢进

入高温布袋后,会与烟气中水结合,板结在高温布袋表面,使高温布袋堵塞而无法正常工作。

研究后,确定采用文丘里 + 高效洗涤塔 + 旋风除雾器的烟气洗涤系统。其原理是含尘气体以高速进入文丘里喉口,被湍流运动的气流雾化,尘粒与水滴相互碰撞后结合发生沉降;随后烟气进入高效喷淋洗涤塔,经过液体高速雾化,极微水滴与尘粒发生非弹性碰撞,最终尘粒聚集长大而沉降下来,并因部分水分蒸发,烟气变饱和;净化后的烟气经过折流板除雾器除去大部分尘和水雾,然后进入旋风分离器,进一步脱尘和脱水,最后进入脱硫系统。考虑到高氯湿烟气会腐蚀引风机,影响其使用寿命,而烟气中的颗粒物已被洗涤脱除,因而将该高氯湿烟气通过玻璃钢烟道直接送入脱硫吸收塔,以避免锌挥发窑烟气的增压风机和洗涤塔,防止烟气对增压风机产生腐蚀。

该工艺流程如图 1 所示。

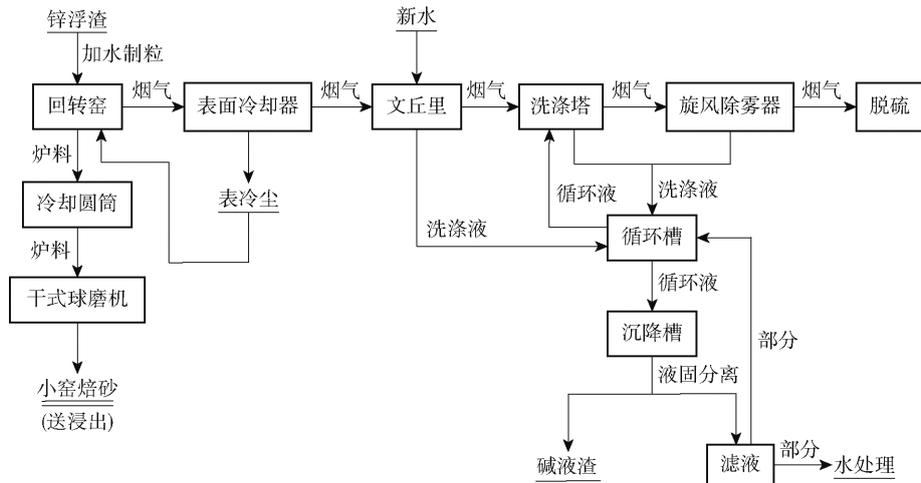


图 1 烟气洗涤配套回转窑处理锌浮渣工艺流程图

2 回转窑处理锌浮渣工艺参数探究分析

根据生产实践,回转窑系统实际处理量为 $2 \sim 3\text{ t/h}$,而 $\Phi 2.8\text{ m} \times 35\text{ m}$ 回转窑的设计处理能力为 5 t/h ,实际处理量未达到设计能力,因而只分析不同温度段、不同窑转速对产出小窑焙砂含氯量的影响。并通过生产数据的统计,分析探索烟气洗涤系统配套回转窑处理锌浮渣工艺的最佳参数。

2.1 窑尾不同温度段对小窑焙砂含氯量的影响

在相同窑转速 13 Hz 条件下,窑尾不同温度段对小窑焙砂含氯量的影响如图 2 所示。

从图 2 及实践可知:

1) 随窑尾温度的升高,小窑焙砂含氯量降低。

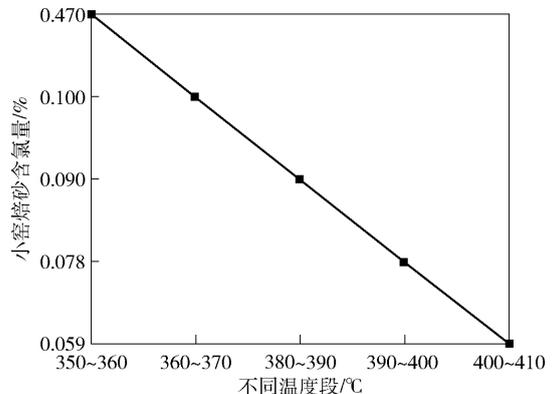


图 2 不同温度段小窑焙砂含氯量变化趋势

当窑尾温度在 $400\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$,小窑焙砂含氯量小于 0.08% 。

2) 单质锌熔点为 $419.53\text{ }^{\circ}\text{C}$, 当窑尾温度超过锌熔点时, 随扬尘进入窑尾沉降室的颗粒锌开始融化, 易造成沉降室堵塞。

3) 当窑内温度超过单质锌的沸点时, 窑内锌浮渣中的锌颗粒及还原产生的锌蒸汽开始燃烧, 使窑内温度过高。窑尾温度为 $400\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 窑头料面温度约为 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$, 超过氯化锌的沸点 $732\text{ }^{\circ}\text{C}$, 能使氯化锌挥发, 因而控制窑尾温度在 $400\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 即可。

4) 基于上述锌、氯化锌的理化性质, 回转窑在处理锌浮渣过程中易发生低燃点物质(如单质锌等)的燃烧现象, 进而导致后窑尾段出现局部高温。针对该问题, 可通过采取窑头断火或增加窑转速的措施, 强制使局部高温热料从窑头排出, 以稳定控制窑尾温度。

2.2 同一温度段不同窑转速对小窑焙砂含氯量的影响

同一温度段内不同窑转速对小窑焙砂含氯量的影响如图3所示。

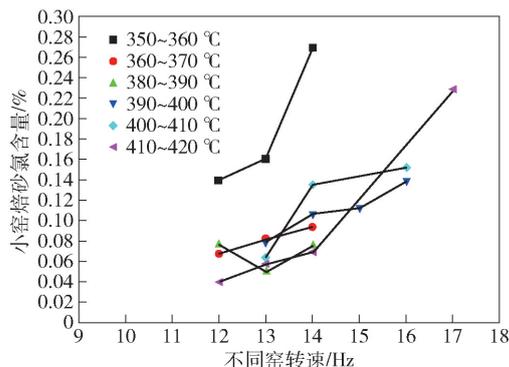


图3 同一温度段不同窑转速对小窑焙砂含氯量的影响

从图3及实践可知: 1) 在同一温度段内, 随着窑转速的增加, 小窑焙砂含氯量呈增加趋势, 这是因为转速越快, 锌浮渣在窑内停留时间越短, 不能充分反应, 进而使小窑焙砂含氯量升高; 2) 根据实际测量, 在 13 Hz 窑速条件下, 物料从窑尾转至窑头的时间为 3 h , 且在窑尾温度 $400\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、窑转速 13 Hz 对应的折线上, 小窑焙砂含氯量低于 0.08% , 因而回转窑控制以此工艺参数为宜。

3 生产系统分析

3.1 温差分析

对该系统窑尾、表面冷却器进出口、水冷烟道入口、文丘里入口及旋风除雾器进出口的各点温度进行监测, 绘制曲线如图4所示。

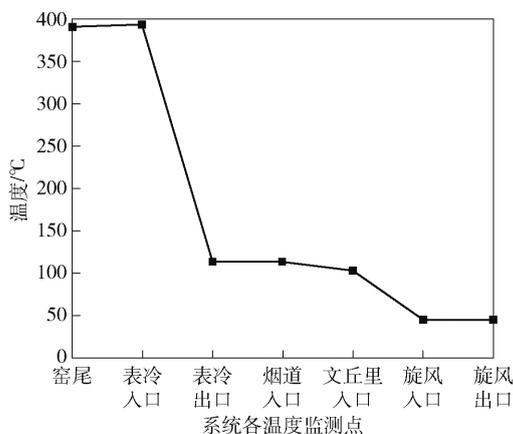


图4 生产系统各监测点温度变化趋势

从图4及实践可知:

1) 表面冷却器和文丘里降温效果较好, 其温差分别为 $278\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $57\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。烟气经过文丘里后, 温度可降至 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下, 使烟气洗涤玻璃钢塔体及后端经过防腐处理的引风机安全长期地运行。在该温度下, 烟气中水汽雾滴开始沉降, 在引风机后端烟道内产生冷凝水, 因此应注意烟道架设角度及冷凝水排水。

2) 含长约 10 m 水套的水冷烟道进、出口温差约为 $8\text{ }^{\circ}\text{C}$, 换热效率有限, 且表面冷却器换热效率受外界气温的影响较大, 因而应注意烟气洗涤系统进口温度。该系统在窑尾 $400\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 温度条件下, 恰能保持文丘里入口约 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的要求。

3) 根据氯化锌的理化性质, 表面冷却器进口温度刚好达到氯化锌的熔点 ($318\text{ }^{\circ}\text{C}$), 因而进入表面冷却器中的氯化锌呈熔融状态, 易堵塞表面冷却器靠前端灰斗, 应及时检查处理。

3.2 压力降分析

对窑头、窑尾、表面冷却器进出口、水冷烟道入口及旋风除雾器进出口各点压力进行监测, 绘制曲线如图5所示。

从图5及实践可知:

1) 由小到大, 压力降排序依次为窑头与窑尾、窑尾与表面冷却器入口、旋风除雾器进出口、表面冷却器进出口、表面冷却器出口与水冷烟道入口、水冷烟道入口与旋风除雾器入口, 其压力降依次分别约为 1 Pa 、 21 Pa 、 39 Pa 、 60 Pa 、 183 Pa 、 293 Pa , 水冷烟道与旋风除雾器间的压力降最大, 主要是因为烟气要经过长约 10 m 的水冷烟道、文丘里及高效洗涤塔, 流经设备较多, 压力损失较大。

2) 含尘烟气经过 90° 烟道弯头时, 尘粒与烟道管壁发生碰撞, 改变其原有运动轨迹, 发生沉降, 因

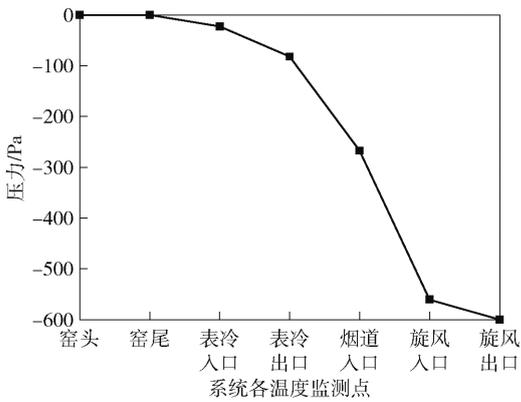


图5 生产系统各监测点压力变化趋势

此在弯头处更易出现积灰问题,进而使压力降增大,因而应注意监测点间压力降的变化,并根据压力降判断烟道或设备是否有积灰积渣等情况。

3)在文丘里喷头上部含尘烟气入口处,因循环水的水雾,烟气中的尘粒受潮而出现板结。随生产周期的延长,板结块增大,使烟气受阻,压力降增大。

4)因表面冷却器靠前端灰斗形成熔态物质,在密闭条件下清理难度大,需关停表面冷却器靠前端灰斗的卸灰阀,并在其上部开检查孔,以便于熔态物质的流出及清理,但这会使系统漏风率增加,因此需适当增大引风机频率。而增加引风机频率恰与该系统引风机出口压力大于脱硫洗涤塔出口压力使洗涤烟气进入脱硫系统的要求相适应。

4 氯平衡及脱除效率

4.1 氯脱除效率

锌浮渣通过圆盘制粒机加水制成约1 cm大小

的颗粒,经过输送皮带进入回转窑内。根据反应机理,锌浮渣经加水制粒后,不仅能有效减少输送入窑过程中的飞扬,提高锌金属回收率,而且加入的水可与锌浮渣中的氯化锌反应,生成易溶于水的氯化氢,减少氯气的产出,提高脱氯效率。在控制窑尾温度 $400\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、窑转速13 Hz、反应时间3 h的条件下,分析锌浮渣、小窑焙砂的含氯量,结果如图6所示。

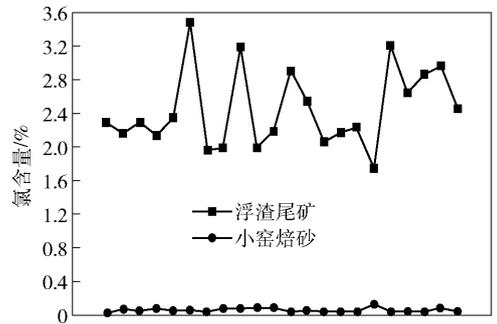


图6 锌浮渣、小窑焙砂的含氯量变化趋势

从图6可知,锌浮渣氯含量浮动较大,平均值为2.45%,锌浮渣经回转窑脱氯后,小窑焙砂含氯量较稳定,平均为0.068%,以浮渣尾矿、小窑焙砂氯含量的平均值推算,氯脱除效率达到97.22%,说明该系统脱氯效果明显,能满足湿法生产的要求。

4.2 氯分布及平衡

通过分析该生产系统中氯的分布,依据其投入量、产量及含量计算氯平衡(以从锌浮渣中进入系统的100 kg氯为例),结果见表1。

表1 氯分布、氯平衡统计表

投入			产出		
项目	含氯量/%	氯/kg	项目	含氯量/%	氯/kg
锌浮渣	2.45	100	小窑焙砂	0.068	2.36
			表冷尘	14.67	47.21
			洗涤污酸	1.95 g/L	23.61
			进入烟气脱硫系统	0.89 g/L	23.16
			飞扬损失	-	3.66

从表1可知:

1) 锌浮渣中的氯经高温挥发脱除后,约47.21%进入表面冷却器烟尘,约23.61%进入烟气洗涤污酸,约23.16%进入脱硫系统,而仅有约2.36%进入小窑焙砂。

2) 当洗涤污酸含氯量控制在小于3 g/L时,约23.16%氯进入脱硫系统;当洗涤污酸多次循环后,

在更换洗涤水频次较少或不更换洗涤水的情况下,洗涤污酸中的氯含量进一步增加,因烟气夹带,脱硫系统的氯含量随洗涤污酸含氯量的增加而增加。

3) 因锌浮渣经高温处理后产出的小窑焙砂粒度较细,输送过程中扬尘损失较大;且表面冷却器管道及水冷烟道弯头处易发生堵塞,清理过程扬尘较大,扬尘中的氯含量占到3.66%。

4) 根据锌浮渣投入量、小窑焙砂产量, 锌浮渣烧成率(小窑焙砂产量/锌浮渣投入量)约为85%, 表冷尘产出量约为锌浮渣投入量的8%。

5 结论及建议

1) 锌浮渣经回转窑处理后, 产出小窑焙砂的含氯量小于0.08%, 满足湿法浸出工艺要求, 减少了锌浮渣占用空间, 提高了锌金属回收率。

2) 窑尾温度控制在 $400\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、窑转速13 Hz、反应时间3 h、窑头料面温度约 $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ 为回转窑处理锌浮渣较佳的工艺控制条件。在此条件下, 氯脱除效率达到97%。

3) 配套的烟气洗涤系统能满足回转窑的生产需求, 且根据系统温差、压差变化及时检查系统堵塞情况, 可保持系统的稳定生产。

4) 锌浮渣采用回转窑脱氯工艺, 表冷尘产量较大, 且含氯量较高, 约为14%, 可采取少量与锌浮渣搭配重新进入回转窑处理的方式, 但这种方式的处理量有限且在周转过程中会造成锌金属的损失, 因而还需探索经济合理的表冷尘处理方式。

5) 根据生产实践, 烟气洗涤系统排至污水处理系统的污酸约为 $200\text{ m}^3/\text{d}$, 排放量较大, 导致污水处理系统压力增加, 且溶解于污酸中的锌不能有效及时回收。

6) 因经回转窑处理后, 锌浮渣的烧成率较低,

且产出的小窑焙砂粒度较细小, 在通过输送皮带、球磨机球磨等过程中, 扬尘较大, 锌金属回收率低, 因而在小窑焙砂降温、输送中应尽可能采用密封性较好的刮板等设备, 同时需探索小窑焙砂不经过球磨的浸出效果, 减少球磨等过程的锌损失。

7) 经烟气洗涤后, 仍有约23%的氯进入脱硫系统, 如果锌浮渣处理系统配套的脱硫工艺为氧化锌脱硫工艺, 那么这部分氯仍会继续进入浸出工序, 造成浸出系统氯含量的增加, 进而影响整个湿法炼锌过程, 因此该渣处理系统的尾气脱硫工艺应选择其他工艺, 以形成氯的开路, 避免洗涤烟气进入脱硫系统, 进而再进入湿法炼锌系统。

[参考文献]

- [1] 郑勤, 张利波, 彭金辉, 等. 锌浮渣综合利用现状和进展[J]. 昆明理工大学学报(自然科学版), 2012, 37(SI):84-91.
- [2] 冯继平, 韦乃团, 周忠跃, 等. 熔铸锌浮渣深度处理的生产实践[J]. 云南冶金, 2014, 43(2):107-109.
- [3] 许多丰. 综合利用锌熔铸浮渣的试验研究[C]//中国有色金属学会重冶学委会2000年学术年会论文集, 2000:90-92.
- [4] 陈德醒, 王学军, 崔丁方. 锌浮渣湿法处理工艺的优化实践[J]. 中国有色冶金, 2014, (3):65-67.
- [5] 刘建平, 罗恒, 彭建蓉, 等. 锌浮渣焙烧脱氯试验研究[J]. 云南冶金, 2005, 34(3):27-30.

Practice of Zinc Dross Treatment with Offgas Washing Supporting Rotary Kiln

WANG Hong-ji

Abstract: This paper focused on the process of zinc dross treatment with offgas washing supporting rotary kiln, analyzed the chlorine content of calcine produced by small kiln under different temperatures and kiln speeds, and obtained the optimal reaction conditions of kiln tail temperature of $400\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$, kiln speed of 13 Hz, reaction time of 3 h, and kiln head charge level temperature of about $850\text{ }^{\circ}\text{C}$, so that the chlorine content of calcine in small kiln is less than 0.08%, and the dechlorination efficiency of zinc dross reaches 97%. The pressure drop, temperature difference, chlorine distribution and balance were analyzed, and key points of process control were proposed.

Key words: zinc dross; rotary kiln; chlorine removal; temperature difference; pressure drop