



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114291794 A

(43) 申请公布日 2022. 04. 08

(21) 申请号 202111594854.3

(22) 申请日 2021.12.24

(71) 申请人 陕西聚泰新材料科技有限公司
地址 714300 陕西省渭南市潼关县黄河金三角工业新区

(72) 发明人 刘湛 张明英 程利山 师谦
刘广汉

(74) 专利代理机构 西安恒泰知识产权代理事务
所 61216
代理人 王孝明

(51) Int. Cl.
C01B 17/033 (2006.01)

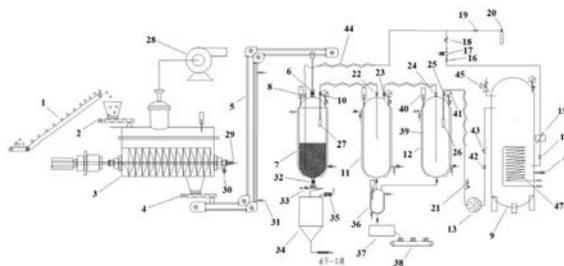
权利要求书2页 说明书8页 附图1页

(54) 发明名称

一种湿法冶金氧压浸出高硫渣回收硫的工艺

(57) 摘要

本发明提供了一种湿法冶金氧压浸出高硫渣回收硫的工艺,高硫渣送入萃取罐,向萃取罐中通入液态二氧化碳,液态二氧化碳在萃取罐中调节至超临界状态,采用二氧化碳超临界萃取的方法脱除高硫渣中的单质硫;萃取完成后的萃取相从萃取罐进入接收分离罐和缓冲罐,萃取相中的二氧化碳在接收分离罐和缓冲罐中调节至非超临界状态,经过接收分离罐和缓冲罐分离后的非超临界状态的二氧化碳以气态形式从缓冲罐顶部排出,再通过压缩机压缩成液态后进入液态二氧化碳储存罐中储存;本发明将氧压浸出高硫渣通过超临界二氧化碳萃取工艺达到高效、环保的目的,既高质量的回收了高硫渣的有价单质硫,又使浸出渣减量,为进一步回收渣中有价稀贵元素奠定了基础。



1. 一种湿法冶金氧压浸出高硫渣回收硫的工艺,该工艺采用湿法冶金氧压浸出高硫渣回收硫的装置,所述的湿法冶金氧压浸出高硫渣回收硫的装置包括皮带输送机(1),皮带输送机(1)通过第一螺旋输料器(2)给干燥机(3)的进料口输送高硫渣,干燥机(3)的出料口通过第二螺旋输料器(4)与管链输送机(5)的输入端相连供料,管链输送机(5)的输出端通过带有进料阀(6)的管道与萃取罐(7)顶部的进料口相连;

所述的萃取罐(7)顶部的二氧化碳进口阀(8)与液态二氧化碳存储罐(9)的出液口相连;萃取罐(7)顶部的萃取相出口阀(10)通过管道依次与接收分离罐(11)和缓冲罐(12)相连,缓冲罐(12)通过压缩机(13)与液态二氧化碳储存罐(9)的进液口相连;

所述的二氧化碳进口阀(8)通过管道伸入至萃取罐(7)内的高硫渣内部,所述的萃取相出口阀(10)通过管道与位于萃取罐(7)内的高硫渣上方的第一精密过滤器(27)相连;

该工艺的过程包括:

高硫渣经过干燥机(3)干燥后,通过管链输送机(5)送入萃取罐(7),向萃取罐(7)中通入液态二氧化碳,液态二氧化碳在萃取罐(7)中调节至超临界状态,采用二氧化碳超临界萃取的方法脱除高硫渣中的单质硫;

萃取完成后的萃取相从萃取罐(7)进入接收分离罐(11)和缓冲罐(12),萃取相中的二氧化碳在接收分离罐(11)和缓冲罐(12)中调节至非超临界状态,经过接收分离罐(11)和缓冲罐(12)分离后的非超临界状态的二氧化碳以气态形式从缓冲罐(12)顶部排出,再通过压缩机(13)压缩成液态后进入液态二氧化碳储存罐(9)中储存;

所述的非超临界状态的二氧化碳分离完成后,所述的接收分离罐(11)内和缓冲罐(12)内的压力降至常压,经过接收分离罐(11)和缓冲罐(12)分离后留存在罐底的单质硫的萃取物,经过接收分离罐(11)和缓冲罐(12)的温度调节以液态形式从底阀排出。

2. 如权利要求1所述的湿法冶金氧压浸出高硫渣回收硫的工艺,其特征在于,该工艺的工艺条件为:萃取罐内的温度为 $31.1\sim 65^{\circ}\text{C}$ 、压力为 $7.39\text{MPa}\sim 15.9\text{Mpa}$,使得二氧化碳保持在超临界状态;萃取时间为 $60\sim 240\text{min}$;所述的接收分离罐内和缓冲罐内在接收分离时的温度为 $0\sim 30^{\circ}\text{C}$,压力为常压 $\sim 7\text{Mpa}$,使得二氧化碳保持在非超临界状态。

3. 如权利要求1所述的湿法冶金氧压浸出高硫渣回收硫的工艺,其特征在于,所述的液态二氧化碳存储罐(9)的出液口与萃取罐(7)顶部的二氧化碳进口阀(8)之间沿着二氧化碳流动方向依次设置有液态二氧化碳储罐出口总阀(14)、液态二氧化碳流量计(15)、柱塞泵前阀(16)、柱塞泵(17)和第一止回阀(18)。

4. 如权利要求1所述的湿法冶金氧压浸出高硫渣回收硫的工艺,其特征在于,所述的萃取罐(7)顶部的二氧化碳进口阀(8)还与带有进系统阀(19)的气态二氧化碳钢瓶(20)相连;所述的缓冲罐(12)与压缩机(13)之间的管道上还设置有放空阀(21);在进行采用二氧化碳超临界萃取的方法之前,采用气态二氧化碳排出所述的湿法冶金氧压浸出高硫渣回收硫的装置中的空气。

5. 如权利要求1所述的湿法冶金氧压浸出高硫渣回收硫的工艺,其特征在于,所述的萃取罐(7)顶部的萃取相出口阀(10)通过带有萃取相进口控制阀(22)的管道与接收分离罐(11)相连,接收分离罐(11)通过带有出口减压阀(23)和缓冲罐进口阀(24)的管道与缓冲罐(12)相连,缓冲罐(12)通过带有缓冲罐出口阀(25)的管道与压缩机(13)相连,且该管道位于缓冲罐(12)内的端部设置有第二精密过滤器(26);与所述的二氧化碳进口阀(8)、萃取相

出口阀(10)、出口减压阀(23)和缓冲罐出口阀(25)相连的管道上均设置有阀后伴热带(44)。

6.如权利要求1所述的湿法冶金氧压浸出高硫渣回收硫的工艺,其特征在于,所述的干燥机(3)为空心螺旋连续干燥机,干燥机(3)上还设置有引风机(28)、低压蒸汽进口阀(29)、低压蒸汽出口阀(30)和温度计(40);所述的管链输送机(5)上设置有给料管控温夹套(31)。

7.如权利要求1所述的湿法冶金氧压浸出高硫渣回收硫的工艺,其特征在于,所述的萃取罐(7)的底部设置有残渣出料阀(32),残渣出料阀(32)与气流输送机(33)相连,气流输送机(33)向残渣存储罐(34)输送残渣,残渣存储罐(34)上还设置有布袋收尘器(35)。

8.如权利要求1所述的湿法冶金氧压浸出高硫渣回收硫的工艺,其特征在于,所述的接收分离罐(11)的底阀和缓冲罐(12)的底阀均与液体单质硫储罐(36)的进料口相连,液体单质硫储罐(36)的出料口给带式造粒机(37)送料,带式造粒机(37)与自动包装机(38)相连;所述的液体单质硫储罐(36)的外部设置有加热或降温的控温夹套(39);所述的液体单质硫储罐(36)上还设置有温度计(40)。

9.如权利要求1所述的湿法冶金氧压浸出高硫渣回收硫的工艺,其特征在于,所述的萃取罐(7)、接收分离罐(11)和缓冲罐(12)的外部均设置有加热或降温的控温夹套(39);所述的萃取罐(7)、接收分离罐(11)和缓冲罐(12)的顶部均设置有温度计(40)和压力表(41)。

10.如权利要求1所述的湿法冶金氧压浸出高硫渣回收硫的工艺,其特征在于,所述的压缩机(13)与液态二氧化碳存储罐(9)之间依次设置有切断阀(42)和第二止回阀(43);所述的液态二氧化碳存储罐(9)上设置有压力表(41)、安全阀(45)和液态二氧化碳进料阀(46);所述的液态二氧化碳存储罐(9)内设置有二氧化碳储罐冷冻液内盘管(47)。

一种湿法冶金氧压浸出高硫渣回收硫的工艺

技术领域

[0001] 本发明属于湿法冶金技术领域,涉及湿法冶金氧压浸出高硫渣,具体涉及一种湿法冶金氧压浸出高硫渣回收硫的工艺。

背景技术

[0002] 氧压浸出是湿法冶金领域发展起来的一种高效、节能、环保的冶金技术,氧压浸出法于1959年由加拿大舍利特高尔顿公司首先试验成功,并于1981年成功应用于锌精矿工业生产,其后世界各冶炼企业将这一技术推广并成功应用于铅锌冶炼、镍钴冶炼等冶金领域,在其它硫化矿冶炼领域也有巨大潜力。氧压浸出工艺是将硫化物精矿进行球磨后的矿浆加入压力釜,通入氧气,控制氧分压,在一定温度下保温一定时间,以 O_2 作为强氧化剂, Fe^{3+} 作为催化剂,并加入木质素磺酸盐作为表面活化剂,破坏矿料中金属元素表面包裹的 S^0 膜,保证目标金属顺利浸出,最终成为可溶性硫酸盐,硫化物中的硫被氧化直接转化为单质硫后进入浸出渣中,目标金属元素的浸出率最高可达到98%。相比传统的湿法或火法冶炼工艺,氧压浸出法直接将相应金属精矿进行浸出,不需要前期焙烧处理工序,因而无须建设配套的焙烧车间和制酸系统,真正实现了全湿法冶炼流程。该工艺浸出效率高,原料适应性强,在环保和经济方面具有较大的优势。但是,正是由于氧压浸出工艺采用不完全氧化使原矿中的 S^{2-} 、 S_x^{2-} 等转变成单质硫残存于尾渣中,而且其含量非常高,硫品位达40%~50%,主要以单质硫、硫化物、硫酸盐或硫酸盐化合物的复盐等形式存在,根据冶炼的矿种不同其中还含有可进一步提取的镍、钴、铜、钒、钼、金、银、铅、锌、镉、锗、镓等有价金属元素的一种或多种。随着氧压浸出技术的推广将产生大量的高硫浸出渣,全国仅锌冶炼企业每年就产生约60万t高硫浸出渣,因此,如果对氧压浸出渣不进行有效利用,将造成大量资源的浪费,并对环境产生巨大威胁。

[0003] 关于浸出渣的处置及综合利用自氧压浸出技术应用到生产实践以来就一直困扰着湿法冶金领域的科技工作者。截至目前已发展了多种方法,主要有以下几种。最开始是就地堆存填埋法,这种方法存在于早期落后的小企业,为了降低处置费用,将渣直接堆存或掩埋。根据最新《国家危险废物名录》,氧压浸出渣被列入HW48有色金属冶炼废物类别,危险特性为毒性T(Toxicity),危废代码为321-006-48,必须由具有相关危险废物处置资质的单位来进行处置。这就迫使这些企业投资设备进行处置或交由有资质的单位协助处置,这样如果没有好的资源回收利用技术对企业来说是一笔不少的成本,更主要的是氧压浸出渣中含硫量特别高,且主要为单质硫磺,在堆存、运输过程中容易自燃引发火灾或爆炸。所以人们提出了第二种方法,从浸出渣中提硫减量的思路,这样既提取了硫磺产品,又将渣量减少了近一半,有利于后续存放、运输、处置、利用,也产生了一定的经济效益,企业也有了处置的积极性。关于提硫减量方法主要是浮选-热滤法,该方法是利用硫的疏水性良好,在115~155℃时,液态硫的黏度极小,通过浮选可使氧压浸出渣中元素硫得到有效富集,再对浮选硫精矿进行加热、熔融、过滤,可将硫单质分离,得到硫磺产品。目前国内驰宏锌锗、中金岭南、西部矿业等企业均利用该法处理高硫渣,取得了非常显著的效果,但同时也存在单质硫

收率低、产品质量不高、有价组分协同提取效果差等问题,需要后续进一步研究;第三种方法是回转窑协同处置法,回转窑协同处置法(又称威尔兹法)是一种比较成熟处置危险废物的工艺,一般用来处理常规湿法炼锌渣。将锌浸出渣适当干燥后,加焦粉在1100~1300℃高温回转窑内还原挥发,锌、铅、银、镉等有价元素化合物以烟尘形式进入布袋收尘器进行综合回收,锌、铅、镉回收率约为80%,银回收率约为35%,窑渣可卖给水泥厂生产水泥,但是窑烟气含SO₂,需要净化,一般配料时可加入适量石灰,以减少SO₂烟气量。但是,锌氧压浸出渣含有大量硫元素,硫作为重点回收元素之一随烟气弃之既污染环境又浪费资源,同时存在末端硫净化成本高、产生大量石膏渣等问题;第四种方法是邓学广在2020年第9期《有色金属》报导的《硫化锌精矿氧压浸出硫渣的综合回收研究及应用》中提出的利用沸腾炉焙烧处理氧压浸出高硫滤渣的工艺,该方法与第三种方法类似,只是焙烧炉不同,该法将产生的SO₂烟气通过净化除尘后,并入硫酸系统进行制酸。第三、第四两种方法实际上又走到火法的老路上了,这一方面没有很好的利用硫磺的热能,更重要的将运输成本低的硫磺产品转变成另一废物或运输成本更高、质量更大、用户较远的硫酸,明显违背了氧压浸出工艺的初衷;第五种方法是马荣骏在《湿法冶金》1997,(2)《热酸浸出针铁矿除铁湿法炼锌中萃取法回收镉》及王益昭等在《中国有色金属学报》,2017,27(10)《湿法炼锌过程中赤铁矿生成及硫的吸附转化》中报导的热酸浸出法。热酸浸出法是我国锌冶炼企业锌浸出渣处理采用的方法之一。热酸浸出法是将锌浸出渣在高温、高酸及一定的氧分压条件下溶解,将硫氧化成硫酸与渣中的铁形成无害的铁化合物,根据除铁方式的不同又分为黄钾铁矾法、针铁矿法、赤铁矿法。热酸浸出法投资少,能耗低,生态环境较好,但是存在伴生金属(如铜、镉等)回收流程长、回收率低,铁与有价金属分离困难等问题。另外,氧压浸出工艺中,其氧压釜一般为多级浸出,后端浸出条件已达到高温高酸,所以后端产生的高硫渣再采用热酸浸出,浸出效果并不明显,优势也不突出,实际上主要原因还是因为大量单质硫包裹了其中的有价元素从而影响这些元素的浸出。总结以上几种方法各有优缺点,总的来说都不理想,那么如何能开发一种更经济、更环保、更高效的工艺技术提取高硫尾渣中的单质硫使其转变成产品,达到既减量又有利于渣中其它有价元素高效回收的目的就成为湿法冶金领域科技工作者追求的目标。

发明内容

[0004] 针对现有技术存在的不足,本发明的目的在于,提供一种湿法冶金氧压浸出高硫渣回收硫的工艺,解决现有技术中的高硫渣的回收效率有待进一步提升的技术问题。

[0005] 为了解决上述技术问题,本发明采用如下技术方案予以实现:

[0006] 一种湿法冶金氧压浸出高硫渣回收硫的工艺,该工艺采用湿法冶金氧压浸出高硫渣回收硫的装置,所述的湿法冶金氧压浸出高硫渣回收硫的装置包括皮带输送机,皮带输送机通过第一螺旋输料器给干燥机的进料口输送高硫渣,干燥机的出料口通过第二螺旋输料器与管链输送机的输入端相连供料,管链输送机的输出端通过带有进料阀的管道与萃取罐顶部的进料口相连;

[0007] 所述的萃取罐顶部的二氧化碳进口阀与液态二氧化碳存储罐的出液口相连;萃取罐顶部的萃取相出口阀通过管道依次与接收分离罐和缓冲罐相连,缓冲罐通过压缩机与液态二氧化碳存储罐的进液口相连;

[0008] 所述的二氧化碳进口阀通过管道伸入至萃取罐内的高硫渣内部,所述的萃取相出口阀通过管道与位于萃取罐内的高硫渣上方的第一精密过滤器相连;

[0009] 该工艺的过程包括:

[0010] 高硫渣经过干燥机干燥后,通过管链输送机送入萃取罐,向萃取罐中通入液态二氧化碳,液态二氧化碳在萃取罐中调节至超临界状态,采用二氧化碳超临界萃取的方法脱除高硫渣中的单质硫;

[0011] 萃取完成后的萃取相从萃取罐进入接收分离罐和缓冲罐,萃取相中的二氧化碳在接收分离罐和缓冲罐中调节至非超临界状态,经过接收分离罐和缓冲罐分离后的非超临界状态的二氧化碳以气态形式从缓冲罐顶部排出,再通过压缩机压缩成液态后进入液态二氧化碳储存罐中储存;

[0012] 所述的非超临界状态的二氧化碳分离完成后,所述的接收分离罐内和缓冲罐内的压力降至常压,经过接收分离罐和缓冲罐分离后留存在罐底的单质硫的萃取物,经过接收分离罐和缓冲罐的温度调节以液态形式从底阀排出。

[0013] 本发明还包括以下步骤:

[0014] 该工艺的工艺条件为:萃取罐内的温度为 $31.1\sim 65^{\circ}\text{C}$ 、压力为 $7.39\text{MPa}\sim 15.9\text{MPa}$,使得二氧化碳保持在超临界状态;萃取时间为 $60\sim 240\text{min}$;所述的接收分离罐内和缓冲罐内在接收分离时的温度为 $0\sim 30^{\circ}\text{C}$,压力为常压 $\sim 7\text{MPa}$,使得二氧化碳保持在非超临界状态。

[0015] 所述的液态二氧化碳存储罐的出液口与萃取罐顶部的二氧化碳进口阀之间沿着二氧化碳流动方向依次设置有液态二氧化碳储罐出口总阀、液态二氧化碳流量计、柱塞泵前阀、柱塞泵和第一止回阀。

[0016] 所述的萃取罐顶部的二氧化碳进口阀还与带有进系统阀的气态二氧化碳钢瓶相连;所述的缓冲罐与压缩机之间的管道上还设置有放空阀;在进行采用二氧化碳超临界萃取的方法之前,采用气态二氧化碳排出所述的湿法冶金氧压浸出高硫渣回收硫的装置中的空气。

[0017] 所述的萃取罐顶部的萃取相出口阀通过带有萃取相进口控制阀的管道与接收分离罐相连,接收分离罐通过带有出口减压阀和缓冲罐进口阀的管道与缓冲罐相连,缓冲罐通过带有缓冲罐出口阀的管道与压缩机相连,且该管道位于缓冲罐内的端部设置有第二精密过滤器;与所述的二氧化碳进口阀、萃取相出口阀、出口减压阀和缓冲罐出口阀相连的管道上均设置有阀后伴热带。

[0018] 所述的干燥机为空心螺旋连续干燥机,干燥机上还设置有引风机、低压蒸汽进口阀、低压蒸汽出口阀和温度计。

[0019] 所述的管链输送机上设置有给料管控温夹套。

[0020] 所述的萃取罐的底部设置有残渣出料阀,残渣出料阀与气流输送机相连,气流输送机向残渣存储罐输送残渣,残渣存储罐上还设置有布袋收尘器。

[0021] 所述的接收分离罐的底阀和缓冲罐的底阀均与液体单质硫储罐的进料口相连,液体单质硫储罐的出料口给带式造粒机送料,带式造粒机与自动包装机相连;所述的液体单质硫储罐的外部设置有加热或降温的控温夹套;所述的液体单质硫储罐上还设置有温度计。

[0022] 所述的萃取罐、接收分离罐和缓冲罐的外部均设置有加热或降温的控温夹套；所述的萃取罐、接收分离罐和缓冲罐的顶部均设置有温度计和压力表。

[0023] 所述的压缩机与液态二氧化碳存储罐之间依次设置有切断阀和第二止回阀；所述的液态二氧化碳存储罐上设置有压力表、安全阀和液态二氧化碳进料阀；所述的液态二氧化碳存储罐内设置有二氧化碳储罐冷冻液内盘管。

[0024] 本发明与现有技术相比，具有如下技术效果：

[0025] (I) 本发明将氧压浸出高硫渣通过超临界二氧化碳萃取工艺达到高效、环保的目的，既高质量的回收了高硫渣的有价单质硫，又使浸出渣减量，为进一步回收渣中有价稀贵元素奠定了基础。从而能够解决现有技术中氧压浸出渣硫磺无法彻底回收的技术问题，使尾渣后续综合回收利用更容易，最终达到高硫尾渣环保利用的目的。

[0026] (II) 本发明由于整个过程在密闭体系和二氧化碳气氛中进行，从而避免了硫磺燃烧等安全隐患，而且达到清洁生产的目的。

[0027] (III) 本发明由于采用了超临界二氧化碳萃取技术，所回收的硫磺质量高可用于高质量硫酸生产，而且可在硫酸用户附近生产，可节约67%的运费，同时还可回收硫磺燃烧产生的热量。

[0028] (IV) 本发明的整个工艺过程流畅，完全可以实现自动化设计，达到降低劳动强度、成本的目的。

附图说明

[0029] 图1是湿法冶金氧压浸出高硫渣回收硫的装置的整体结构示意图。

[0030] 图中各个标号的含义为：1-皮带输送机，2-第一螺旋输料器，3-干燥机，4-第二螺旋输料器，5-管链输送机，6-进料阀，7-萃取罐，8-二氧化碳进口阀，9-液态二氧化碳存储罐，10-萃取相出口阀，11-接收分离罐，12-缓冲罐，13-压缩机，14-液态二氧化碳储罐出口总阀，15-液态二氧化碳流量计，16-柱塞泵前阀，17-柱塞泵，18-第一止回阀，19-进系统阀，20-气态二氧化碳钢瓶，21-放空阀，22-萃取相进口控制阀，23-出口减压阀，24-缓冲罐进口阀，25-缓冲罐出口阀，26-第二精密过滤器，27-第一精密过滤器，28-引风机，29-低压蒸汽进口阀，30-低压蒸汽出口阀，31-给料管控温夹套，32-残渣出料阀，33-气流输送机，34-残渣存储罐，35-布袋收尘器，36-液体单质硫储罐，37-带式造粒机，38-自动包装机，39-控温夹套，40-温度计，41-压力表，42-切断阀，43-第二止回阀，44-阀后伴热带，45-安全阀，46-液态二氧化碳进料阀，47-二氧化碳储罐冷冻液内盘管。

[0031] 以下结合实施例对本发明的具体内容作进一步详细解释说明。

具体实施方式

[0032] 从以上背景技术分析来看，湿法冶金氧压浸出高硫渣既是一种危险物同时又是一种富含价元素硫和稀缺金属的资源，也是一种含有有价能量的资源（正交晶硫磺燃烧生成二氧化硫的热值9276kJ/Kg），现有技术并没有正确或全面地认识其价值，所以在设计技术方案时就不可能做到完美。本发明针对现有技术及工艺存在的不足，特别是针对目前经济形式下对质量、安全、环保、工业自动化更高要求，提出了一种湿法冶金氧压浸出高硫渣萃取硫的工艺及装置。

[0033] 需要说明的是,二氧化碳在温度高于31.1℃,同时压力高于7.39MPa时就处在一种非气体非液体的状态,这就是超临界状态,此时的二氧化碳即超临界二氧化碳流体。

[0034] 需要说明的是,本发明中的所有部件和设备,如无特殊说明,全部均采用现有技术中已知的部件和设备。

[0035] 以下给出本发明的具体实施例,需要说明的是本发明并不局限于以下具体实施例,凡在本申请技术方案基础上做的等同变换均落入本发明的保护范围。

[0036] 实施例1:

[0037] 本实施例给出一种湿法冶金氧压浸出高硫渣回收硫的装置,如图1所示,包括皮带输送机1,皮带输送机1通过第一螺旋输料器2给干燥机3的进料口输送高硫渣,干燥机3的出料口通过第二螺旋输料器4与管链输送机5的输入端相连供料,管链输送机5的输出端通过带有进料阀6的管道与萃取罐7顶部的进料口相连;

[0038] 萃取罐7顶部的二氧化碳进口阀8与液态二氧化碳存储罐9的出液口相连;萃取罐7顶部的萃取相出口阀10通过管道依次与接收分离罐11和缓冲罐12相连,缓冲罐12通过压缩机13与液态二氧化碳储存罐9的进液口相连;

[0039] 二氧化碳进口阀8通过管道伸入至萃取罐7内的高硫渣内部,萃取相出口阀10通过管道与位于萃取罐7内的高硫渣上方的第一精密过滤器27相连。

[0040] 作为本实施例的一种优选方案,液态二氧化碳存储罐9的出液口与萃取罐7顶部的二氧化碳进口阀8之间沿着二氧化碳流动方向依次设置有液态二氧化碳储罐出口总阀14、液态二氧化碳流量计15、柱塞泵前阀16、柱塞泵17和第一止回阀18。

[0041] 作为本实施例的一种优选方案,萃取罐7顶部的二氧化碳进口阀8还与带有进系统阀19的气态二氧化碳钢瓶20相连;缓冲罐12与压缩机13之间的管道上还设置有放空阀21;在进行采用二氧化碳超临界萃取的方法之前,采用气态二氧化碳排出湿法冶金氧压浸出高硫渣回收硫的装置中相关设备的空气。

[0042] 作为本实施例的一种优选方案,萃取罐7顶部的萃取相出口阀10通过带有萃取相进口控制阀22的管道与接收分离罐11相连,接收分离罐11通过带有出口减压阀23和缓冲罐进口阀24的管道与缓冲罐12相连,缓冲罐12通过带有缓冲罐出口阀25的管道与压缩机13相连,且该管道位于缓冲罐12内的端部设置有第二精密过滤器26;与二氧化碳进口阀8、萃取相出口阀10、出口减压阀23和缓冲罐出口阀25相连的管道上均设置有阀后伴热带44。

[0043] 作为本实施例的一种优选方案,干燥机3为空心螺旋连续干燥机,干燥机3上还设置有引风机28、低压蒸汽进口阀29、低压蒸汽出口阀30和温度计40。

[0044] 作为本实施例的一种优选方案,管链输送机5上设置有给料管控温夹套31。

[0045] 作为本实施例的一种优选方案,萃取罐7的底部设置有残渣出料阀32,残渣出料阀32与气流输送机33相连,气流输送机33向残渣存储罐34输送残渣,残渣存储罐34上还设置有布袋收尘器35。

[0046] 作为本实施例的一种优选方案,接收分离罐11的底阀和缓冲罐12的底阀均与液体单质硫储罐36的进料口相连,液体单质硫储罐36的出料口给带式造粒机37送料,带式造粒机37与自动包装机38相连;液体单质硫储罐36的外部设置有加热或降温的控温夹套39;液体单质硫储罐36上还设置有温度计40。

[0047] 作为本实施例的一种优选方案,萃取罐7、接收分离罐11和缓冲罐12的外部均设置

有加热或降温的控温夹套39;萃取罐7、接收分离罐11和缓冲罐12的顶部均设置有温度计40和压力表41。

[0048] 作为本实施例的一种优选方案,压缩机13与液态二氧化碳存储罐9之间依次设置有切断阀42和第二止回阀43;液态二氧化碳存储罐9上设置有压力表41、安全阀45和液态二氧化碳进料阀46;液态二氧化碳存储罐9内设置有二氧化碳储罐冷冻液内盘管47。

[0049] 实施例2:

[0050] 本实施例给出一种湿法冶金氧压浸出高硫渣回收硫的工艺,该工艺采用实施例1中给出的湿法冶金氧压浸出高硫渣回收硫的装置。该工艺的过程包括:

[0051] 高硫渣经过干燥机3干燥后,通过管链输送机5送入萃取罐7,采用气态二氧化碳排出湿法冶金氧压浸出高硫渣回收硫的装置中相关设备的空气。然后向萃取罐7中通入液态二氧化碳,液态二氧化碳在萃取罐7中调节至超临界状态,采用二氧化碳超临界萃取的方法脱除高硫渣中的单质硫;

[0052] 萃取完成后的萃取相从萃取罐7进入接收分离罐11和缓冲罐12,萃取相中的二氧化碳在接收分离罐11和缓冲罐12中调节至非超临界状态,经过接收分离罐11和缓冲罐12分离后的非超临界状态的二氧化碳以气态形式从缓冲罐12顶部排出,再通过压缩机13压缩成液态后进入液态二氧化碳储存罐9中储存;

[0053] 非超临界状态的二氧化碳分离完成后,接收分离罐11内和缓冲罐12内的压力降至常压,经过接收分离罐11和缓冲罐12分离后留存在罐底的单质硫萃取物,经过接收分离罐11和缓冲罐12的温度调节以液态形式从底阀排出。

[0054] 作为本实施例的一种优选方案,该工艺的工艺条件为:萃取罐内的温度为31.1~65℃、压力为7.39MPa~15.9Mpa,使得二氧化碳保持在超临界状态;萃取时间为60~240min;接收分离罐内和缓冲罐内在接收分离时的温度为0~30℃,压力为常压~7Mpa,使得二氧化碳保持在非超临界状态。

[0055] 本实施例中,萃取相中的二氧化碳与萃取物的分离是通过调节温度和压力使二氧化碳产生相变完成的,在接收分离罐11和缓冲罐12中首先通过降温使超临界二氧化碳转变成液态和气态平衡状态,然后减压使液态二氧化碳汽化从而达到分离的目的。

[0056] 实施例3:

[0057] 本实施例给出一种基于实施例2的湿法冶金氧压浸出高硫渣回收硫的工艺,具体的,本实施例中,湿法冶金氧压浸出高硫渣为锌精矿氧压浸出高硫渣,即本实施例给出锌精矿氧压浸出高硫渣萃取单质硫的工艺。

[0058] 首先将从氧压浸出工段离心机或压滤机排出的高硫渣通过皮带输送机1输送到第一螺旋输料器2进料仓给干燥机3进料,同时开起干燥机3内加热用的低压蒸汽进口阀29和低压蒸汽出口阀30,给物料加热,并保持干燥机3内部温度不超过105℃,同时开起引风机28连续地引出高硫渣挥发的水蒸汽,同时开起第二螺旋输料器4将干燥合格的高硫渣输送到管链输送机5的进料口,同时开起管链输送机5的给料管控温夹套31将物料降温至35℃,同时开起萃取罐7的进料阀6给萃取罐进料2000Kg,关闭进料阀6。

[0059] 打开进系统阀19及二氧化碳进口阀8、萃取相出口阀10、萃取相进口控制阀22、出口减压阀23、缓冲罐进口阀24、缓冲罐出口阀25和放空阀21,向装置中通入气态二氧化碳,通过压缩机13前的放空阀21对装置中的空气进行置换,置换完成后关闭除二氧化碳进口阀

8以外的所有阀门。打开萃取罐7上的控温夹套39和萃取相出口阀22对应的阀后伴热带44,通热水使萃取罐7内保持35℃。

[0060] 打开液态二氧化碳储罐出口总阀14、柱塞泵前阀16和柱塞泵17,打开二氧化碳进口阀8对应的阀后伴热带44,通过二氧化碳进口阀8向萃取罐中进-20℃液体二氧化碳1410Kg,待温度稳定在35℃后萃取罐1压力为8.26Mpa.,关闭柱塞泵17,此时萃取罐7内二氧化碳为超临界状态,保持此状态30min。

[0061] 然后同时打开接收分离罐11和缓冲罐12的控温夹套39使罐内温度保持在0~5℃。然后打开柱塞泵17、萃取相出口阀10、萃取相进口控制阀22、出口减压阀23、缓冲罐进口阀24和缓冲罐出口阀25,打开压缩机13,控制柱塞泵17、萃取相进口控制阀22和出口减压阀23的流量为50Kg/min,使萃取罐7内的温度保持在35℃、压力保持在8.26Mpa,萃取罐7内二氧化碳始终处于超临界状态,使接收分离罐11内温度保持在0~5℃、压力保持在3.5~4.0Mpa,萃取了单质硫的超临界相进入到接收分离罐11后由于压力和温度的变化早期会先变成气态,压力稳定在3.5~4.0Mpa后变成气-液平衡状态进行气液分离,最终单质硫会以固体粉末落在了接收分离罐11的罐底。缓冲罐12内二氧化碳始终处于气态,夹带的少量单质硫落在了缓冲罐12的罐底。这样连续萃取240min.,关闭柱塞泵17,关闭液态二氧化碳储罐出口总阀14、柱塞泵前阀16和二氧化碳进口阀8。

[0062] 当萃取罐7、接收分离罐11和缓冲罐12内压力降至常压后关闭所有开起的阀门。将接收分离罐11和缓冲罐12对应的控温夹套39中排净冷冻液后切换到蒸汽,使罐内温度升至125℃,确保单质硫处于液体状态(单质硫熔点112.8℃),打开接收分离罐11和缓冲罐12的底阀将液态单质硫放到液体单质硫储罐36后关闭底阀,将接收分离罐11和缓冲罐12对应的控温夹套39中排净蒸汽后切换到冷冻液,使得接收分离罐11和缓冲罐12降温至0~5℃。打开萃取罐7的残渣出料阀32经气流输送机33将萃取单质硫后的残渣输送至残渣存储罐34,交后续工段处理,一个完整的萃取过程完成。

[0063] 通过分析,处理后的残余渣单质硫含量为0.5%,所萃取的硫磺含量达99.5%。未萃取前高硫渣中单质硫含量为42.5%,萃取率:以单质硫计98.8%。

[0064] 实施例4至10:

[0065] 本实施例给出一种基于实施例2的湿法冶金氧压浸出高硫渣回收硫的工艺,具体的,本实施例中,湿法冶金氧压浸出高硫渣为锌精矿氧压浸出高硫渣,即本实施例给出锌精矿氧压浸出高硫渣萃取单质硫的工艺。

[0066] 本实施例与实施例3的工艺基本相同,区别在于,物料冷却的温度和萃取温度不同,二氧化碳所处的超临界状态压力不同。不同条件下的萃取率如下表1所示。

[0067] 表1实施例4至10中不同条件萃取单质硫的萃取率

实施例	萃取温度 (°C)	萃取压力 (Mpa)	初始液态二氧化碳进料量 (Kg)	流量 (Kg/min.)	萃取总时间 (min.)	萃取率 (%)	硫磺含量 (%)
4	35	8.82	1800	60	180	99.1	99.4
5	45	8.82	1020	50	120	97.7	99.3
[0068] 6	45	13.8	1980	60	198	99.2	99.5
7	55	8.82	720	50	90	94.3	99.4
8	55	13.8	1590	60	160	98.7	99.5
9	65	8.82	630	50	80	94.0	99.4
10	65	13.8	1380	60	140	98.2	99.3

[0069] 实施例11:

[0070] 本实施例给出一种基于实施例2的湿法冶金氧压浸出高硫渣回收硫的工艺,具体的,本实施例中,湿法冶金氧压浸出高硫渣为高冰镍氧压浸出高硫渣,即本实施例给出高冰镍氧压浸出高硫渣萃取单质硫的工艺。

[0071] 本实施例与实施例3的工艺基本相同,区别在于,物料来自高冰镍氧压浸出高硫渣。

[0072] 萃取完成后,通过分析,处理后的残余渣单质硫含量为0.6%,所萃取的硫磺含量达99.2%。未萃取前高硫渣中单质硫含量为48.2%,萃取率:以单质硫计98.7%。

[0073] 实施例12至18:

[0074] 本实施例给出一种基于实施例2的湿法冶金氧压浸出高硫渣回收硫的工艺,具体的,本实施例中,湿法冶金氧压浸出高硫渣为高冰镍氧压浸出高硫渣,即本实施例给出高冰镍氧压浸出高硫渣萃取单质硫的工艺。

[0075] 本实施例与实施例11的工艺基本相同,区别在于,物料冷却的温度和萃取温度不同,二氧化碳所处的超临界状态压力不同。不同条件下的萃取率如表2所示。

[0076] 表2实施例12至18中不同条件萃取单质硫的萃取率

实施 例	萃取温 度 (°C)	萃取压力 (Mpa)	初始液态二氧化 碳进料量 (Kg)	流量 (Kg/min.)	萃取总时 间 (min.)	萃取率 (%)	硫磺含 量 (%)
12	35	8.82	1800	60	180	99.3	99.3
13	45	8.82	1020	50	120	97.6	99.1
[0077] 14	45	13.8	1980	60	198	99.4	99.4
15	55	8.82	720	50	90	94.8	99.0
16	55	13.8	1590	60	160	98.9	99.2
17	65	8.82	630	50	80	94.5	99.1
18	65	13.8	1380	60	140	98.6	99.5

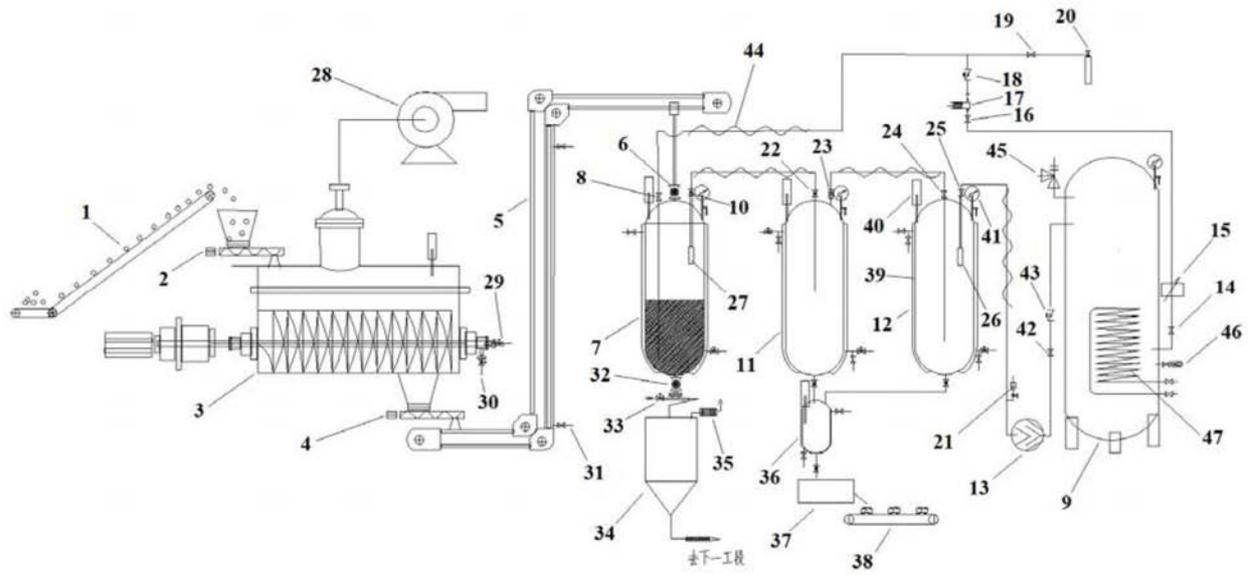


图1