

化工技术

从硫化锌氧压酸浸渣中提取硫磺的工艺研究

褚丽娟 张泽彪 彭金辉 刘能生 王万坤 罗 星

(云南省复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室(培育基地),昆明 650093;非常规冶金省部共建教育部重点实验室(昆明理工大学),昆明 650093;云南省微波能应用及装备技术工程实验室,昆明 650093)

摘 要 采用硫化铵法从硫化锌氧压酸浸渣中回收单质硫,分别考察了在浸出过程中硫化铵浓度、浸出时间、液固比与浸出温度对硫浸出率的影响和蒸馏过程中蒸馏温度与保温时间对硫析出率的影响,从而得到回收硫磺的最佳工艺参数:硫化铵浓度 2.5 mol/L,浸出时间 10 min,液固比 6:1,浸出温度 25 ℃;蒸馏温度 90 ℃,蒸馏保温时间 30 min。在此工艺条件下进行全工艺条件实验,结果表明硫磺回收率在 95.8% 以上,硫磺纯度在 99.16% 以上且质量符合 GB/T 2449—2006 工业硫磺合格品标准。

关键词 硫化铵法 酸浸渣 回收 硫磺
中图法分类号 TQ125.11; **文献标志码** B

在硫化锌精矿加压浸出全湿法炼锌工艺中,大部分硫以单质形式进入酸浸渣中^[1,2]。此类酸浸渣工业现状为大部分未经处理而堆存。若对渣中硫磺进行低成本的回收,不仅可以创造经济效益,而且可以减少对环境的污染,实现可持续发展^[3]。从渣中回收单质硫的方法很多,主要分为物理法和化学法:物理法主要有浮选法、制粒筛分法、热过滤法、蒸馏法和高压倾析法等;化学法主要包括煤油法、甲苯法、二甲苯法和四氯乙烯法等^[4]。物理法中的浮选法、制粒筛分法回收硫磺虽然成本低,但是所得硫磺产品纯度低;热过滤法、蒸馏法和高压倾析法均对生产设备要求较高^[5-7]。而在化学法中采用的有机溶剂或有毒性易挥发会对环境造成污染,或易燃易爆不利于实际操作和安全^[8-10]。上述方法应用在提硫中均存在不足之处,而硫化铵是一种较好的溶硫试剂,与其他溶剂相比,硫化铵溶液价格较低,适用于处理大批量物料。

本文针对原料特性,以经济、简单、有效地回收工业硫磺为原则,采用硫化铵法提取硫磺,分别先后研究了影响硫化铵溶浸硫磺和蒸馏析出硫磺这两个过程的工艺条件,最后并对全流程工艺条件进行了验证性实验。

1 实验

1.1 实验原料

本实验所用原料是由云南某公司采用加压酸浸技术处理硫化锌精矿经提锌后的酸浸渣,其化学元素分析结果见表 1。

表 1 酸浸渣中化学元素分析

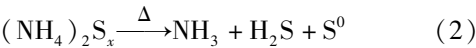
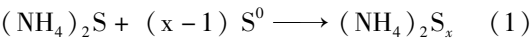
元素	S	S ⁰	Fe	Zn	Si	Pb	Al	Ca	Cu
含量/%	78.07	69.11	9.39	3.25	2.44	2.00	1.59	0.85	0.55

1.2 实验原理及工艺流程图

实验所用酸浸渣中硫主要以单质硫的形式存在,它既有氧化性,又有还原性。在一定条件下,它能和含有 S²⁻ 离子的硫化铵溶液作用生成多硫化铵溶液,反应方程式见式(1),当渣中的元素硫被硫化铵溶液浸出后,经过固液分离得到多硫化铵溶液和

2011 年 6 月 20 日收到 国家环保局 2010 年重金属污染防治专项资金资助
第一作者简介:褚丽娟(1987—),女,湖北孝感市人,冶金专业硕士研究生,研究方向:湿法冶金、二次资源回收及利用。E-mail: amy6880@163.com。

富集金属资源。



多硫化物不稳定易受热分解,其化学反应方程见式(2)。多硫化铵溶液受热分解后结晶析出硫磺,经过固液分离得到硫磺产品,分解产生的 NH₃ 和 H₂S 经冷却后水吸收,再生硫化铵溶液可循环使用。依据硫化铵法提硫实验原理可知,采取相应工艺即可回收硫磺,富集酸浸渣中有价金属,且提硫载体硫化铵可再生循环使用。本实验工艺流程见图 1 所示。

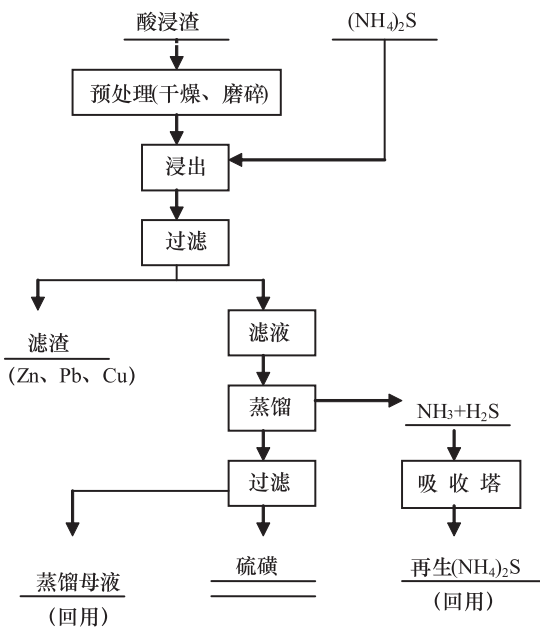


图1 工艺流程图

1.3 实验方法

称取 50.00 g 酸浸渣,加入配制好的 (NH₄)₂S 溶液,移入密闭反应器中,搅拌浸出后过滤,将分离出的滤渣进行洗涤后干燥至恒重,分析其硫的含量并计算硫的浸出率;将滤液转入三角烧瓶内进行热分解并对其产生的气体加以回收,待滤液分解至澄清无色状态时,冷却后洗涤抽滤得到硫磺产品,低温 60 ℃ 烘干至恒重,最后记录重量并计算硫磺回收率。

2 实验结果与讨论

2.1 元素硫的浸出

2.1.1 浸出时间对硫浸出率的影响

在常温下,取酸浸渣 50.00 g,硫化铵浓度 2.5 mol/L,液固比 6:1,分别考察了浸出时间在 2 min、3.5 min、5 min、10 min、15 min 和 20 min 条件下对硫浸出率的影响,结果见图 2。从图 2 可以看出:在浸出时间为 2 min 时硫浸出率为 85.24%,表明硫化铵溶解单质硫的反应速率较快;当反应 10 min 时硫浸出率为 98% 以上,此后增加浸出时间对硫浸出率无明显影响。因此,选取浸出时间为 10 min。

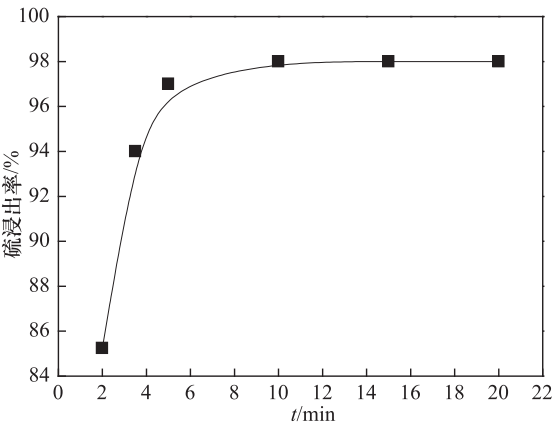


图2 浸出时间对硫浸出率的影响

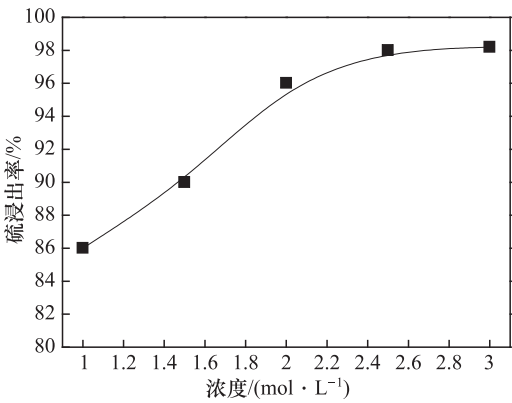


图3 硫化铵浓度对硫浸出率的影响

2.1.2 硫化铵浓度对硫浸出率的影响

在常温下,取酸浸渣 50 g,浸出时间 10 min,液固比 6:1,分别考察了硫化铵溶液浓度为10 mol/L、1.5 mol/L、2.0 mol/L、2.5 mol/L、3.0 mol/L 时对硫浸出率的影响,结果见图 3。从图 3 可以看出:当硫化铵浓度从 1.0 mol/L 增加到 2.5 mol/L 时,硫浸出率逐渐增高,而当硫化铵浓度大于 2.5 mol/L 时硫的浸出率基本不发生明显变化。因此,实验中硫化铵浓度选取 2.5 mol/L。

2.1.3 液固比对硫浸出率的影响

在常温下,取酸浸渣 50.00 g,硫化铵浓度 2.5 mol/L,浸出时间 10 min,分别考察了液固比为 3:1、4:1、5:1、6:1、7:1 及 8:1 时对硫浸出率的影响结果见图 4。从图 4 可以看出:当液固比为6:1 时,硫浸出率可达 98% 以上,当液固比增加到8:1 时,硫的浸出率已无明显变化。因此,实验选取浸出液固比为 6:1。

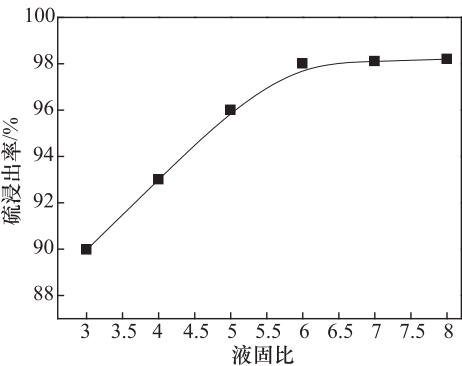


图 4 液固比对硫浸出率的影响

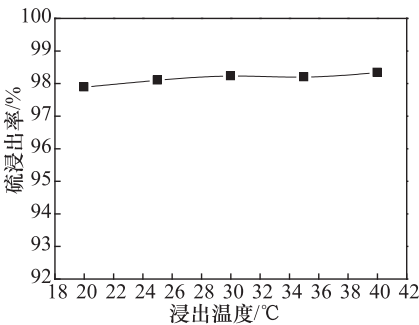


图 5 浸出温度对硫浸出率的影响

2.1.4 浸出温度对硫浸出率的影响

取酸浸渣 50.00 g,硫化铵浓度 2.5 mol/L,液固比 6:1,浸出时间 10 min 时,考察了温度分别在 20 ℃、25 ℃、30 ℃、35 ℃、40 ℃ 下对硫的浸出率的影响,结果见图 5。从图 5 可以看出:当浸出温度从 20 ℃ 至 40 ℃ 变化时,硫的浸出率基本上保持不变,说明硫化铵浸出硫的过程热效应小,因此溶硫过程只要在室温条件下进行即可获得较高的硫的溶出率,温度过高反而会造成硫化铵的挥发和分解等损耗,即选取浸出温度为 25 ℃。

2.2 蒸馏析出硫磺研究

基于上述浸出实验,对得到的浸出母液进行蒸馏析出硫磺实验。在蒸馏实验中,主要分别考察了蒸馏温度和蒸馏保温时间对硫磺析出率的影响。

2.2.1 蒸馏温度对硫磺析出量的影响

取浸出母液 500 mL,当蒸馏保温时间为 50 min (不包含升温时间),分别考虑了蒸馏温度在 75 ℃、80 ℃、85 ℃、90 ℃、95 ℃ (已沸腾) 时,蒸馏温度对硫磺析出率的影响,结果见图 6。从图 6 可以看出:硫磺析出率随着温度的升高而增多,当温度达到 90 ℃ 及以上时,硫磺析出率基本保持不变。因此,选择蒸馏温度 90 ℃ 左右适宜。

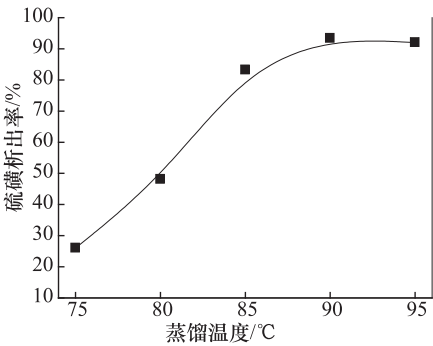


图 6 蒸馏温度对硫磺析出量的影响

2.2.2 保温时间对硫磺析出量的影响

取浸出母液 500 mL,当蒸馏温度为 90 ℃,分别考虑蒸馏保温时间在 10 min、20 min、30 min、40 min、50 min 时,蒸馏时间对硫磺析出量的影响,结果见图 7。从图 7 可以看出:保温时间对硫磺析出率的影响不大,因此选择蒸馏保温时间在 30 min 为宜。

2.3 综合条件试验

综合以上影响因素,确定了回收硫磺的最佳工艺条件:硫化铵浓度 2.5 mol/L,浸出时间 5 min,液固比 6:1,浸出温度 25 ℃,蒸馏保温温度 90 ℃,蒸馏时间 30 min 下,分别取 10.00 g,50.00 g,200.00 g 物料进行了探讨。实验验证结果见表 2。如表 2 所示,硫浸出率可达到 97.5% 以上,硫磺回收率为 95.8% 以上,硫磺纯度 99.16% 以上,所得硫磺符合 GB/T 2449—2006 工业硫磺合格品标准。

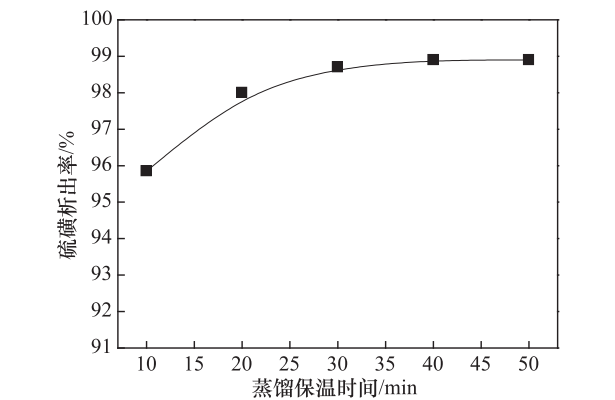


图7 保温时间对硫磺析出量的影响

酸浸渣重/g	指标/%		
	硫浸出率	硫回收率	硫磺纯度
10	98.4	98.2	99.35
50	98	97.6	99.26
200	97.5	95.8	99.16

3 结论

1) 本文采用硫化铵法提取硫磺,通过实验表明

回收方法是可行的。同时分别确定了浸出和蒸馏两个过程的最佳工艺条件:硫化铵浓度 2.5 mol/L,浸出时间 10 min,液固比 6:1,浸出温度 25 ℃;蒸馏温度 90 ℃,蒸馏保温时间 30 min。

2) 在最佳工艺条件下,硫浸出率 97.5% 以上,硫磺的回收率 95.8% 以上,所得硫磺纯度 99.16% 以上。

3) 针对此酸浸渣,硫化铵提硫效果较好,可在常温下浸出,浸出速度快,提硫载体硫化铵可以循环回收利用,工艺简单易于控制,此工艺环境友好、清洁生产,具有良好的工业应用前景。

参 考 文 献

1 陈智和,何醒民. 锌精矿氧压浸出技术. 湖南有色金属,2002;18 (1):26—28

2 Jankola W A. Zinc pressure leaching at cominco. Hydrometallurgy, 1995;(39):63—70

3 shar N G A. 从废液和废渣中回收硫并获得效益. 硫酸工业,2005;(4):12—18

4 周勤俭. 湿法冶金渣中元素硫的回收方法. 湿法冶金,1997;(3): 50—54

5 Saito A. Recycling of sulfur from atmospheric pressure leaching resi- due of copper sulfide ores. Jpn Kokai Tokkyo Koho,2004;10;

6 鲁顺利,朱 云,杨大锦. 常压蒸馏提取硫磺渣中的元素硫. 云南 冶金,2006;35 (2):38—41

7 邓孟俐. 硫化锌精矿加压浸出元素硫的形成机理及硫回收工艺 的研究. 工程设计与研究,2008;(125):14—18

8 宋剑飞,李立清,李 静. 从硫化锑矿渣中回收硫实验研究. 环境 污染治理技术与设备,2004;5 (8):47—48

9 李竞菲,王宝璐,徐 敏,等. 含铜金精矿中单质硫的煤油浸取 回收工艺. 化学工程,2009;37(8):75—78

10 李振华,王吉坤. 闪锌矿氧压酸浸渣中硫的回收研究. 矿业工 程,2008;6 (6):31—33

(下转第 6687 页)

征及碱性成岩作用研究. 吉林大学学报(地球科学版),2010;40
(6):1221—1231

三塘湖盆地马朗凹陷石炭系火山岩为例. 岩石学报,2010;26
(1):217—226

7 王 君,朱如凯,郭宏莉,等. 火山岩风化壳储层发育模式——以

Volcanic Reservoir Characteristics of Niuquanhu-Mabei Region

LI Qing-bo¹, WANG Yang²
(Northeast Petroleum University¹, Daqing 163318, P. R. China;
The First oil Production Factory of Qinghai Oilfield², Haixi 817500, P. R. China)

[Abstract] The main lithology of carboniferous system volcanic rock reservoirs in the niuquanhu-mabei area includes basalt, volcanic breccias, and andesite. The petrological characteristics is fully described, and elaborate the principal factors influencing the reservoirs in this area. The basic characteristics of porosity and permeability is detailed narration in the study area, comprehensive evaluate the reservoir.

[Key words] niuquanhu-mabei volcanic reservoir influence factor

(上接第 6664 页)

Recovery Sulfur from Oxygen Pressure Acid Leaching Residue of ZnS

CHU Li-juan, ZHANG Ze-biao, PENG Jin-hui, LIU Neng-sheng, WANG Wan-kun, LUO Xing
(Key Laboratory of Resources Cleaning Application, Yunnan Province(Training Base), Kunming 650093, P. R China;
Key Laboratory of Unconventional Metallurgy, Ministry of Education, Kunming University of Science and Technology, Kunming 650093, P. R China;
Engineering Laboratory of Microwave Energy Application and Equipment Technology, Kunming 650093, P. R China)

[Abstract] Recovery of elemental sulfur was adopted by ammonium sulfide method from oxygen pressure acid leaching residue of ZnS. Effects of (NH₄)₂S concentration, leaching time, leaching liquid-solid ratio and leaching temperature on leaching process and effects of distillation temperature and distillation holding time on distillation process were discussed. Comprehensive experimental results verified that the optimum parameters of sulfur recovery: (NH₄)₂S concentration of 2.5 mol/L, leaching time of 10 min, leaching liquid-solid ratio of 6:1, leaching temperature of 25 °C, distillation temperature of 90 °C and distillation holding time of 30 min. Experiments show that total sulfur recovery rate attain 95.8% or more. The purity of sulfur obtained under optimum conditions can reach 99.16% or more and the quality of sulfur accords with the GB/T 2449—2006 industrial qualified standard.

[Key words] ammonium sulfide method acid leaching residue recovery sulfur