

从软锰矿与黄铁矿硫酸浸出渣中回收硫磺的研究

张启卫¹, 章永化^{2*}

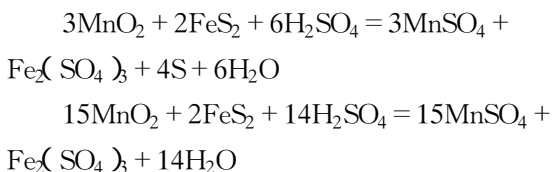
(1. 三明高等专科学校 福建 三明 365004 2. 华南理工大学 广东 广州 510640)

摘 要 研究了从软锰矿与黄铁矿在硫酸介质中浸出生产硫酸锰的浸出矿渣中提取回收硫磺的方法和条件。采用硫化铵溶液为浸提剂能有效地提取矿渣中的硫磺。以及讨论了浸提剂用量、浸提时间、温度等主要因素对提硫的影响。

关键词 浸出渣 ; 回收 ; 硫磺 ; 工艺条件

中图分类号 : TF111.31 文献标识码 : A 文章编号 : 1002-4336(2002)01-0008-03

以软锰矿和黄铁矿在硫酸介质中浸出制备硫酸锰的工艺中^[1-3], 由于浸出过程的动力学等因素影响, 浸出反应较为复杂^[4]。实验表明, 浸出反应中, 硫铁矿中的硫除了有部分反应生成 SO_4^{2-} 离子外, 大部分主要是生成单质硫, 有关反应如下:



因此, 在浸出矿渣中总是含有大量的硫磺, 若将此矿渣直接排放, 既浪费资源又会造成环境污染, 应进行硫磺的回收利用。本文通过试验选择了用硫化铵溶液溶解矿渣中的硫, 经过滤溶液, 再对含硫的硫化铵溶液进行热分解的方法回收硫磺。而热分解产生的 H_2S 、 NH_3 气再经溶液吸收又可返回溶硫利用。试验研究表明, 用本法能有效地提取浸出矿渣中的硫, 回收率可达 95%。

1 试 验

1.1 原料和试剂

- (1) 原料 浸出矿渣, 硫含量为 18% ;
- (2) 试剂 硫化铵 (AR) 配制成 2.5~3.0 mol/L 的浸提剂, 盐酸 (AR) 配成 1.0~2.0 mol/L 溶液。

1.2 仪器

- ① 电热恒温水洗锅 ;
- ② 恒温电热套 ;
- ③ 电动搅拌器 ;

④ 磁力搅拌器。

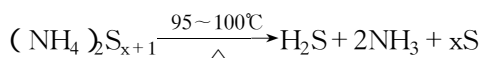
1.3 实验原理及方法

1.3.1 实验原理

浸出矿渣中硫主要以单质硫的形式存在, 它可与含有 S^{2-} 离子的硫化铵或硫化钠等溶液作用生成多硫离子 S_x^{2-} 而溶解转入溶液中如:



当矿渣中的硫被 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 浸提后, 经抽滤后即可与不溶的矿渣分离, 而后将得到的多硫化铵浸出母液在 95~100℃ 的温度下加热分解, 则多硫化铵将按下式分解析出单质硫:



分解反应所得到的另外两种气体产物 H_2S 和 NH_3 可将其导入水溶液中溶解吸收并可再返回利用。从理论而言, 浸出剂 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 可反复再生利用。

1.3.2 实验方法与步骤

称取 10.0 g 浸出矿渣研细后和一定量的硫化铵溶液置于密闭的反应器中, 在恒温水浴条件下搅拌进行溶硫反应约 30 min, 待反应结束后用水泵抽滤, 分离出含多硫离子的浸出母液, 并将其置于三颈瓶中, 在加热和负压的条件下进行热分解, 过程中产生的 NH_3 和 H_2S 气体用导管导入水溶液吸收, 待含多硫离子母液中产生大量硫磺沉淀且溶液颜色由黄变为无色时, 表明热分解结束, 将溶液冷却后抽滤分离出硫磺, 并用稀盐酸和水洗涤, 风干后即得硫磺产品, 称其重量后计算硫的回收率。

* 收稿日期 2001-08-16

作者简介 张启卫(1955-), 男, 福建永安人, 副教授, 章永化(1966-), 男, 福建大田人, 副教授, 博士。

2 实验结果与讨论

2.1 硫化铵溶液的溶硫试验

2.1.1 硫化铵溶液用量对溶硫的影响

试验比较了在 40℃ 恒温条件下,取 10.0 g 的浸出矿渣,在不同浓度及不同用量的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液中浸提 1 h 后,硫的溶出率情况见表 1 和表 2。

表 1 不同浓度 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液与硫溶出率关系

$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 浓度/ $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5
硫溶出率/%	85.3	90.2	95.3	98.1	98.3	98.5

表 2 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液用量对硫溶出率的影响

$(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 用量/mL	15	20	25	30	35	40
硫溶出率/%	45	56	72.5	90.5	98	98.2

注:表 2 试验中 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 浓度为 2.5 mol/L。

由表 1、表 2 的结果表明,随着硫化铵浓度和用量的增大,硫的溶出率增大。当 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 浓度达 2.5 mol/L 矿渣质量与 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液的体积比为 1:3.5 (g/mL) 左右时,硫的溶出率可达 98%。

2.1.2 浸出时间的影响

试验还考察了在相应的条件下改变浸出时间,矿渣中硫的溶出率与时间的关系见表 3。

表 3 浸出时间与硫溶出率的关系

时间/min	10	20	30	40	50
硫溶出率/%	56.5	76.2	95.3	98.2	98.1

由表 3 的结果可见,用硫化铵溶硫的反应速率较快,反应进行 40 min 后矿渣中硫的溶出率可达 98%,此后再延长浸出时间硫的溶出率已基本不变,表明溶硫反应的时间控制在 30~40 min 为宜。

2.1.3 浸取温度的影响

试验以 10.0 g 矿渣,加入浓度为 2.5 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液 40 mL,在不同温度条件下搅拌浸取 30 min,矿渣中硫的溶出率情况见表 4。

表 4 浸出温度与硫溶出率的关系

温度/℃	20	30	40	50	60	70
硫溶出率/%	90.5	98.5	98.3	98.0	98.1	97.5

由表 4 的结果表明,在硫化铵的溶硫过程中,温度对其影响很小,说明硫化铵溶硫反应的热效应很

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,温度升高反而会造成硫化铵的挥发和分解等的损耗。

2.2 含多硫离子浸出母液的热分解

上述浸出过程所得到的含多硫离子的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ 母液中,硫是以形成多硫离子 S_x^{2-} 的形式溶解于溶液中。由于 S_x^{2-} 离子的稳定性较差,在加酸或加热的条件下即可被分解而析出单质硫。试验选择通过热分解的方法来分解获得回收硫磺产品,并比较了在不同的分解温度和时间条件对硫的析出率的影响。

2.2.1 分解温度对硫析出率的影响

由上述过程所得的含硫浸出母液,分别在 50~100℃ 的温度范围内进行热分解 90 min。硫的析出率结果见表 5。

表 5 热分解温度对硫析出率的影响

温度/℃	50	60	70	80	90	100
硫析出率/%	51.5	71.1	85.2	90.1	98.4	98.6

表 5 数据表明,在含硫母液的热分解过程中,分解温度对硫的析出率影响较大,随着温度的升高,母液中硫的析出率增大,至温度达 90~100℃ 时,硫的析出率可达 98%。考虑到在 100℃ 时溶液发生沸腾而大量蒸发。因此在实际热分解的操作中,温度控制约 95℃ 为宜。

2.2.2 热分解时间对硫的析出率的影响

试验控制热分解温度在 95℃ 条件下,比较在不同分解时间硫的析出率,结果见表 6。

表 6 热分解时间对硫析出率的影响

时间/min	20	40	60	80	100	120
硫析出率/%	58.3	81.5	89.1	97.2	98.3	98.5

由表 6 可见,母液的热分解回收硫的分解时间需要 1 h 以上,在 1 h 以内硫的析出率随分解时间的延长而明显增加,到分解时间达 1.5 h 以后,硫的析出率已达 98%。

2.2.3 综合条件试验

由上述的溶硫和热分解提硫的试验结果,本文进行了综合条件试验:取 200 g 浸出矿渣,用浓度为 2.5 mol/L 的 $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ 溶液,矿渣质量与溶液体积比为 1:4,溶硫温度 30℃,时间 40 min,母液的热分解条件为:分解温度为 95℃,分解时间 90 min,所得

综合试验的结果见表7。

表7 综合条件试验结果

序号	矿渣重/g	渣含硫/%	(NH ₄) ₂ S溶液	溶硫率/%	提硫率/%
1	200	18	800 mL	94.8	94.2
2	200	18	800 mL	95.3	94.8
3	200	18	800 mL	95.6	95.1

表7结果表明,在试验条件下,矿渣中硫的溶出率和硫的回收率可达95%。

3 结 论

(1)用(NH₄)₂S溶液浸出回收软锰矿与黄铁矿生产硫酸锰的矿渣中的硫磺产品的方法是可行的,本法工艺简单,操作方便且(NH₄)₂S溶液可反复回收利用。

(2)在溶硫的过程中(NH₄)₂S的浓度为2.5

~3.0 mol/L,固液比为1:4~5,在室温条件下浸出30~40 min,矿渣中硫的浸出率可达95%。

(3)溶硫母液的热分解回收硫的条件为:在密闭容器内,控制温度95℃左右,时间1.5 h,分解过程中产生的气体用导管通入水溶液中吸收。待分解完全后所得硫磺用稀盐酸和水洗涤干燥后即得硫磺产品。分解气体经溶液吸收又得到(NH₄)₂S溶液重返利用。

参考文献:

- [1] 李庚进等.氧化锰矿直接浸出工艺的应用[J].中国锰业,1989,(5):35-38.
- [2] 尹朝晖,阳海燕,蔡江松等.软锰矿与硫铁矿直接浸出法在温法炼锌中的应用研究[J].中国锰业,2000,18(1):33-35.
- [3] 李春,何良惠.中低品位软锰矿生产硫酸锰的新方法[J].无机盐工业,1999,31(2):16-17.
- [4] 黄志军.软锰矿—黄铁矿—硫酸直接浸出硫酸锰的反应原理[J].中国锰业,1989,(5):39-46.

Studies on the Recovery of Sulfur from the Leach Residue of Pyrolusite and Ironpyrite

ZHANG Qi-wei¹, ZHANG Yong-hua²

(1. Sanming College, Sanming, Fujian, 365004, China;

2. South China University of Technology, Guangzhou, 510640, China)

Abstract Studies on the recovering method and conditions of sulfur from the leach residue in an acid medium after leaching manganese sulfate from pyrolusite and ironpyrite are reported in this article. It was found that ammonium sulfite can be used as a digesting agent which can extract sulfur efficiently from the leach residue. The effect of influence factors such as amount of digesting agent, leaching time and temperature on the extraction of sulfur has been discussed.

广西八一铁合金(集团)有限责任公司 “组合式导电铜瓦”获专利证书

在集团公司领导和有关工程技术人员的共同努力下,广西八一铁合金(集团)有限责任公司首次获中华人民共和国国家知识产权局颁发的实用新型专利证书——“组合式导电铜瓦”(专利号:ZL00255578.6),授权公告日:2002年3月13日。这是集团公司科技创新技术攻关工作中取得的一项重要成果。

组合式导电铜瓦克服了普通铜瓦存在的强度

低、塑性差、冷却效果不良、容易掉块、开裂等缺陷;该产品的关键部位——铜瓦下部采用高导电、中强度的铜合金经挤压、锻造、机械钻孔和热处理等先进技术加工而成,冷却效果和抗开裂、掉块能力大大提高,使用寿命是传统铜瓦的两倍以上,具有较高的科技含量,是广泛应用于冶金、化工行业电炉铜瓦理想的更新换代产品。

(叶天红)