

硫精矿中单质硫提取的实验和工艺过程*

窦广玉 王海林 郝郑平**

(中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085)

摘要 针对某些单质硫含量较高的硫精矿中硫磺的提取进行实验和工艺过程研究, 得到了硫单质完全分离的时间-温度曲线, 确定最适分离温度为 300 °C—350 °C, 并比较了不同气氛下(N_2 气氛和还原性气氛) 硫精矿样品热处理前后组分的变化, 发现在 500 °C 还原性气氛下可以得到纯度较高的 FeS 产物. 根据实验结果, 提出了一种适用于某些单质硫含量较高的硫精矿中硫磺提取的工艺过程, 该过程含有重力场和温度梯度, 并可连续操作.

关键词 硫精矿, FeS, FeS_2 .

硫是世界上最为重要的元素之一, 具有相当多的消耗领域, 如硫酸、特种硫磺等, 当前我国对硫磺的需求不断增加, 这对工业生产伴生的副产品中硫的回收提出了更高的要求. 在回收方法上, 一般采用克劳斯工艺从石化等行业的工业尾气中回收硫磺^[1], 此外还有几种从含有单质硫的物料中提取硫磺的方法, 如: 浸出^[2]、浮选^[3]等, 但这些方法都存在着一一定的问题, 如对真空度的需求较高, 不能进行连续化操作, 成本过高等. 特别是过程中产生的废水、废气、废渣易造成环境的污染.

硫精矿是选矿厂、冶炼厂等冶金厂矿企业的一种常见化工产品, 一般含有不同含量的硫化物^[4]. 目前国内外对硫精矿的综合利用主要集中于制造硫酸^[5-6], 或者用于制造某些具有一定力学性能的材料^[7], 还有一部分用于农药、医药、炸药、冶金、石油和 Li- FeS_2 热电池等部门^[8-9]. 但也有某些特殊的硫精矿, 其中单质硫的含量较高, 如本研究中所使用的某特大型冶炼厂所产硫精矿, 其单质硫含量可达到 38% 左右. 对于这些特殊的硫精矿, 如果能够针对其中单质硫的提取开发出一种成本适宜, 处理量大的工艺流程, 就可以实现较高的社会效益和经济效益. 然而, 目前有关该项技术的工艺流程及装置较少, 有专利文献^[10]采用重力分离和固膜分离的方法, 对硫精矿熔融处理后形成的液固悬浮液进行粗滤和精滤的提纯处理, 最终得到硫磺颗粒. 但固液分离操作使得工艺流程较为复杂, 与本文中的气固分离方法有较大区别.

本研究目的在于探索从某些单质硫含量较高的硫精矿中提取硫磺的可行性, 主要考察了其中的单质硫在不同气氛下的形态及分离情况, 对处理前后的硫精矿样品进行表征, 并由此提出了一种适用于高单质硫含量的硫精矿中硫磺提取的可连续化操作的工艺过程(包括反应装置), 其节能、高效、环保的优势在硫磺分离领域具有重要意义.

1 实验部分

1.1 实验材料

实验所用硫精矿来自于某特大型冶炼厂, X 射线荧光光谱(XRF-1800, SHZMADZU) 分析后得到了原矿主要化学成分, 其结果见表 1. 可以看出, 该矿样中硫元素含量较高, 达到 52.63%, 此外, 铁、硅、锌含量也都较高, 成分较复杂. 由物相分析得知, 矿样中主要有正交硫, 约占 38%, 另含有一定量的黄铁矿、闪锌矿、石英等. 将样品研磨至粒度为 0.25—0.35 mm, 另准备一份粒度约为 20 mm 的样品, 所有样品存放于干燥皿中备用. 加热保温装置为上海实验电炉厂制造的 SK2-1-9K 型管式电阻炉, 两根石英反

2011 年 2 月 22 日收稿.

* 国家自然科学基金项目(20877088, 21007082).

** 通讯联系人, Tel: 010-62923564; E-mail: zpinghao@rcees.ac.cn

应管($\phi = 8$ mm 和 $\phi = 23$ mm) 分别用于放置研磨后不同粒度的样品.

表 1 样品硫精矿的主要化学成分(%)

Table 1 Main chemical components in sulfur concentrate sample(%)

元素	S	Fe	Si	Zn	Pb	Mg	Ca	K	Mn
含量	52.63	18.70	7.96	4.12	3.31	0.89	0.70	0.63	0.46

1.2 实验方法

在 N_2 气氛下,将研磨后硫精矿样品放入适宜的石英反应管中在管式炉中进行加热(升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)加热至不同温度($200\text{ }^\circ\text{C}$ — $500\text{ }^\circ\text{C}$)后维持一定时间,直至在该温度下单质硫完全分离出来,自然冷却后取出石英管末端冷凝出的固体硫磺,从而实现硫磺的回收.相同的条件下,转换为还原性气氛($10\% \text{H}_2 + 90\% \text{N}_2$),考察温度-时间曲线的变化.在管式炉加热的同时,随时观察石英管中单质硫状态的变化.

使用 X 射线衍射分析仪(X'pert PRO, PANalytical B. V.)对原料硫精矿和经过不同过程处理后的样品进行表征,分析反应前后硫精矿样品中各组分的变化情况,XRD 分析采用 Cu 靶, $K\alpha$ 射线,光源波长 $\lambda = 0.154\text{ nm}$, 2θ 范围为 10° — 90° ,步长为 0.03° .

2 结果与讨论

2.1 硫单质完全分离的时间-温度曲线

考察了不同气氛下和不同粒度硫精矿中单质硫完全分离的时间-温度曲线(t - T 曲线).发现相同的样品粒度(0.25 — 0.35 mm)在 N_2 气氛和还原性气氛($10\% \text{H}_2 + 90\% \text{N}_2$)下 t - T 曲线变化规律基本相同,没有明显区别,如图 1 所示.推测其原因为:该分离过程包括物理过程与化学过程,其中物理过程,即硫单质的升华对 t - T 曲线起决定因素,而气氛的变化对于该物理过程的影响有限,主要影响分离过程中的化学反应过程,这一点后面会继续分析.

此外研究了样品粒度对 t - T 曲线的影响,如图 2 所示.与粒度在 0.25 — 0.35 mm 时的曲线相比较,发现在相同气氛(N_2 气氛)下,粒度较大时(20 mm 左右)与较小时(0.25 — 0.35 mm)相比,固定温度下硫完全分离所需时间仅增加了 5 min 左右.这显示了该硫精矿自身传热较快,也为后面工艺过程的实现奠定了基础.综合考虑温度与时间,从经济性和节省能源的角度上考虑,可以选择 $300\text{ }^\circ\text{C}$ — $350\text{ }^\circ\text{C}$ 作为最适分离温度.

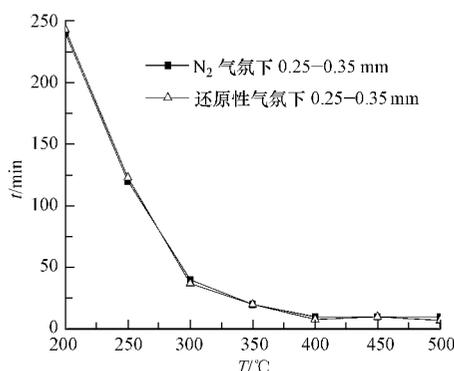


图 1 N_2 气氛和还原性气氛下硫单质完全分离的时间-温度曲线

Fig. 1 Time-temperature curve of complete sulfur separation under N_2 atmosphere and reducing atmosphere

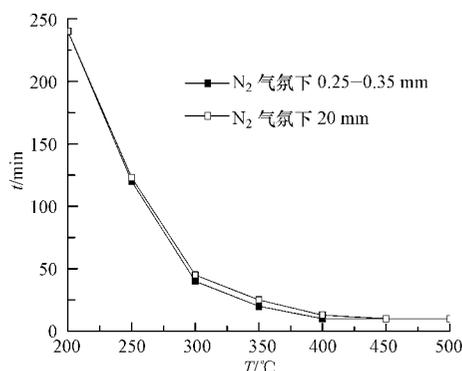


图 2 N_2 气氛下不同粒度硫精矿中硫单质完全分离的时间-温度曲线

Fig. 2 Time-temperature curve of complete sulfur separation with different sulfur concentrate sizes under N_2 atmosphere

另外观察了 N_2 气氛下该硫精矿在加热过程中的形态变化,发现在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 左右时,样品上方就有黄

色蒸气出现,并随着载气气流迁移,在石英管末端(温度稍低)转变为黄色液体,即硫磺,整个过程中仅观察到单质硫的升华过程,而没有融化过程。鉴于其与纯态硫磺的不同现象,认为可能是因为硫精矿成分复杂,而影响到单质硫的升华,这一现象对后面的工艺设计具有重要意义。

2.2 气氛对单质硫分离过程的影响

图 3(a) 为未经处理的硫精矿样品的 XRD 谱图。由该图可以看出,原料硫精矿中含有正交硫、FeS 和 FeS₂(同时有其它物质存在,但不涉及本实验中的相关反应,因此未一一标出)。将样品在 N₂ 气氛下加热处理(300 °C—500 °C),对完全分离单质硫后所得剩余产物进行 XRD 表征,其谱图见图 3(b),发现随着分离温度的升高,所得产物没有明显变化,都含有 FeS、FeS₂,但可以看出其中 FeS₂ 的衍射峰强度与未经处理的样品相比,有显著增大。此外谱图中没有出现明显的单质硫的衍射峰,说明单质硫已基本被分离完全。由此认为 N₂ 气氛下分离过程主要发生了硫单质的升华和如下化学反应:

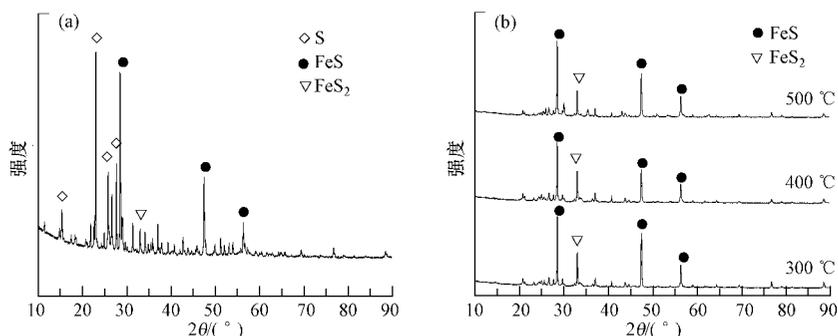


图 3 未经处理硫精矿样品(a)和 N₂ 气氛下不同温度处理后样品(b)的 XRD 谱图

Fig. 3 XRD patterns of raw sulfur concentrate(a) and samples treated at different temperatures under N₂ atmosphere(b)

在不同温度下 FeS 和 FeS₂ 衍射峰强度的比例没有明显变化,说明在该温度区间内(300 °C—500 °C)分离温度的高低对化学反应(1)的影响较小。鉴于该反应会消耗硫精矿中部分单质硫,减小硫磺分离率,希望该反应进行程度越小越好,但由此结果证实,在 N₂ 气氛下,通过适当提高分离温度减少 FeS₂ 生成量的方法是不可行的。

图 4 为在还原性气氛(10% H₂ + 90% N₂)下处理后产物的 XRD 谱图。观察在 350 °C 恒温加热 6 h 的谱图,发现该过程处理后产物中仍有部分 FeS₂ 存在,而分析 500 °C 处理后产物的 XRD 谱图,发现 FeS₂ 的衍射峰已经完全消失,只有 FeS 存在,由此认为在该气氛下,除了化学反应(1),还有如下化学反应发生:

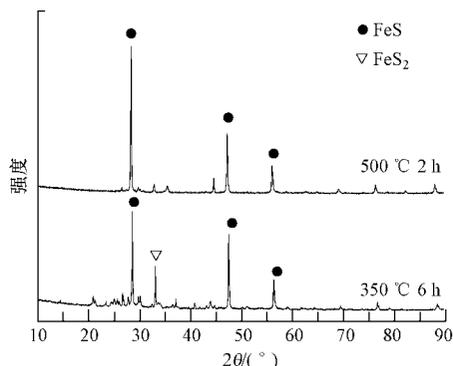


图 4 还原性气氛下不同温度处理后样品的 XRD 谱图

Fig. 4 XRD patterns of samples treated at different temperatures under reducing atmosphere

将硫精矿样品在 500 °C 恒温加热 2 h,反应(2)就可以完全进行,使得其中的 FeS₂ 被完全除去。由此可见,若要实现更高的硫磺分离率,可以考虑将反应气氛设置为还原气氛,同时尾气进入克劳斯过程,该

方法所得剩余产物为纯度较高的 FeS, 易于进行再利用。

2.3 关于硫精矿中单质硫提取的工艺流程研究

鉴于以上实验结果, 我们设计了一种适用于某些具有较高单质硫含量的硫精矿中硫磺提取的工艺流程, 图 5 为工艺装置示意图。基本过程为: 使样品在重力场下借助传送带与载气(氮气)相向运输, 传送带温度保持在一定范围内并有一定的温度梯度(随着载气方向逐渐升高), 将硫精矿中所含的单质硫升华出来, 在硫磺收集装置(也具有一定温度梯度)将其固化, 制成成品硫磺。经模拟测试, 该装置可以在该矿样中提取出约 88% 的单质硫, 与实验室结果(可达到 90% 左右)基本一致, 具有一定的应用价值。

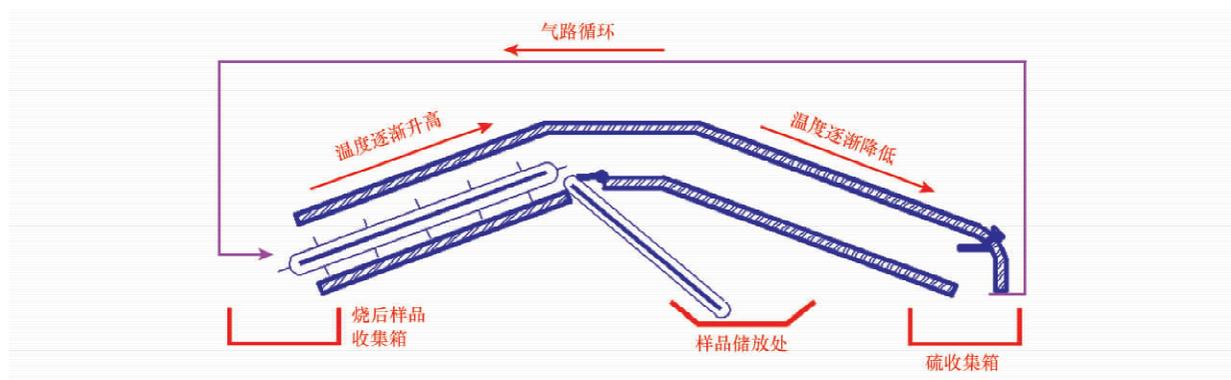


图 5 硫精矿中硫磺提取的工艺装置示意图

Fig. 5 Schematic diagram of the process equipment for sulfur extraction from sulfur concentrate

该工艺过程的优势在于: 采用重力场和温度梯度, 相较于其它封闭式等温体系, 无需近真空状态, 在节能上具有很大优势; 矿物与载气相向传输, 利于传质, 也有利于其中气体硫磺和处理后固渣的迁移收集; 装置可以实现连续化操作, 处理量大, 相较于其它硫磺分离方法具有很大的优势; 对矿物进行硫磺提取的同时, 得到组成比较纯的 FeS, 可以进行综合利用, 载气可以重复利用; 该工艺不产生废水废气废渣, 不会造成环境污染。

3 结论

本文针对某些单质硫含量较高的硫精矿中硫磺的提取进行了实验和工艺流程研究, 得到如下结论:

(1) 确定 300 °C—350 °C 为最适分离温度, 且气氛对硫磺完全分离的时间-温度曲线基本没有影响, 样品粒度影响也较小, 在固定温度下完全分离时间仅增加了 5 min 左右。此外整个分离过程仅观察到单质硫的升华过程, 而没有观察到融化过程。

(2) N₂ 气氛下 300 °C—500 °C 范围内硫精矿分离后剩余产物组成基本相同, 为 FeS、FeS₂, 在还原性气氛(10% H₂ + 90% N₂) 下, 500 °C 开始, 剩余产物中仅有 FeS 存在。这是由于在不同的气氛下发生了不同的化学反应。

(3) 设计了一种适用于某些特殊硫精矿中硫磺提取的工艺过程, 依靠重力场和温度梯度实现硫精矿中单质硫的连续大量分离提取, 具有高效, 节能, 环保的特点。

参 考 文 献

- [1] Pieplu A, Saur O, Lavalley J C. Claus catalysis and H₂S selective oxidation[J]. Catal Rev, 1998, 40(4): 409-450
- [2] 龙小艺, 龙凯. 硫化锌精矿浸出渣硫磺回收工艺[J]. 无机盐工业, 2008, 40(10): 53-54
- [3] 杜飞飞, 吕宪俊, 孙丽君, 等. 浮选法从某尾矿中回收硫的试验研究[J]. 金属矿山, 2009, (9): 185-188
- [4] 刘安平, 倪文, 衣德强. 梅山硫精矿降镁除杂工业应用研究[J]. 矿冶工程, 2006, 26(5): 33-36
- [5] 贺振发. 硫精矿烧渣选铁工艺简介[J]. 硫酸工业, 2008, (1): 49-50
- [6] 吴桂荣, 李伟达. 含砷硫精矿制酸问题的探讨[J]. 硫酸工业, 2009, (6): 18-22
- [7] Tleugabulov S M, Stepanov A T, Kiebaev E E, et al. New method of producing pellets from iron-ore concentrate made at the Sokolovsko-Sarbaiskoye mining-concentration combine[J]. Metallurgist, 2009, 53(11/12): 657-660

- [8] 王奉水, 张伟伟. 从钴硫精矿中回收钴的工艺探索试验研究[J]. 甘肃冶金, 2009, 31(6): 35-38
- [9] 陆瑞生, 隆华庭, 刘效疆, 等. 二硫化铁晶体结构对电化学性能的影响[J]. 电源技术, 2001, 25(3): 225-228
- [10] 西安航天动力机械厂. 一种从硫精矿中提取单质成品硫磺颗粒的方法[P]. 中国, CN101734625A. 2010

EXPERIMENTAL AND TECHNOLOGICAL STUDY OF SULFUR EXTRACTION FROM SULFUR CONCENTRATE

DOU Guangyu WANG Hailin HAO Zhengping

(Research Center for Eco-Environmental Sciences , Chinese Academy of Sciences , Beijing , 100085 , China)

ABSTRACT

This work focused on the experimental and technological investigation of sulfur extraction from sulfur concentrate which contained large quantity of sulfur. The time-temperature curve of complete sulfur separation was obtained. The optimum separation temperature was 300 °C—500 °C. The composition change before and after heating treatment of sulfur concentrate in different atmosphere (N₂ atmosphere and reducing atmosphere) was compared. Higher purity product FeS was obtained at 500 °C under reducing atmosphere. Based on the experiment results , a process was developed for sulfur extraction from sulfur concentrate which contained large quantity of sulfur. The process involved gravitational field and temperature gradient , and it can be operated continuously.

Keywords: sulfur concentrate , FeS , FeS₂.