

含硫原料尾矿的综合利用

Л.А.巴爾斯基等

含硫原料无尾矿处理的问题,应在各方面的系统研究(资源、工艺、经济和生态的观点)的基础上加以解决。从国民经济观点来看,在发展硫、硫酸和其它含硫产品生产方面的技术政策上,不仅应该考虑生产含硫产品部门的基本投资,还要考虑防止硫化物污染环境所必须的费用,以及冶金工业和其它工业部门中综合利用含硫原料的问题。

硫的消费量每年都在增长。在苏联,硫总产量的80%以上用于生产硫酸。由于矿物肥料产量的增长,硫酸的消费量也在不断地增长,每一吨硫酸可生产四吨肥料。化学工业、橡胶工业、轮胎工业、有色和黑色冶金工业、颜料、建筑材料、炸药、火柴、杀虫剂等生产都需要大量的硫。尽管硫的生产高速度发展,但硫还是稀缺商品,有一部分靠进口。硫酸的生产水平限制了磷肥生产。同时,天然气、含硫石油、有色冶金和热力工程的废气、含硫煤、黄铁矿、磷石膏中都是硫的巨大的潜在资源。对其进行综合利用能够成倍增加硫的产量。

在苏联的国民经济中(1980年),元素硫和硫酸的现行生产结构(占总生产量,%)如下:

属(Pb和Zn)和PbS蒸气送至没有液体锌熔池的冷凝器,这种冷凝器也可以是RH反应器,在冷凝器中生成含有氧化物、硫化物、铅和锌合金的浮渣。合金冷却时,由于离析的结果,可以获得低品级的锌和粗铅。为了获得必要的产品质量,要求事先除去镉。

由RH反应器制取的大量冰铜要送入反射炉,冰铜在反射炉中与熔池下面用富氧空气燃烧煤粉时形成的炽热气体产生对流运动。渣不断地从池面上排出,送入尾渣场,而冰铜再给入炉中,以便熔炼矿石。若冰铜含铁的硫化物数量不足时,在给入炉子之前,要通过反应器中煤或焦炭的固定层进行脱氧。在相反应的条件下,在RH反应器中将分出大量的二氧化硫,这些二氧化硫要带走大量的锌。当硫化铁的数量足够时,脱氧将在冰铜与矿石接触过程中进行,其反应式为: $\text{FeS} + \text{Cu}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_2\text{S} + \text{FeO}$ 。在中性气氛的炉内,熔炼矿石的这种方法,不同于所有处理铅锌原料的方法,其中包括QSL法。

当一昼夜处理一万吨Мак-Артур-Ривер矿床矿石时,电能的消耗为68.1兆瓦;处理这种矿石一克分子锌所消耗碳和氧的量分别为7.22克和3.09克分子。

计算表明,按照上述方法熔炼矿石时电能消耗并不比其他已知的方法高。由于去掉了磨矿与浮选作业,总能耗会大大降低。铅(92%)和锌(97%)的回收率都比一般方法高。该法可建议用来处理细粒嵌布的硫化铅锌矿石。

方群英 译自《ЭИ. Произв. тяжел. цвет. мет.》1984. №13
肖至培 校

原 料	元素硫	硫 酸
天然硫	60.3	49.1
黄铁矿	—	32.2
天然气	28.0	—
含硫气体	—	14.9
石 油	6.4	—
其它类型的原料	5.3	3.8

尽管从1980年起, 附带生产硫增长速度超过了天然硫的开采量, 但附带生产的硫在总平衡表中所占比重约为40%。并且用天然硫生产硫酸出现了增长的趋势。这种趋势反映了放宽的专业政策, 从这种观点来看, 最有远景的是增加单位投资少的天然硫的开采量。但是, 在这种情况下既没有考虑由于其它工业部门中的硫化氢和二氧化硫废气的排放所造成的巨大的生态损失, 以及含硫废料所占去的大面积良田, 也没有考虑天然硫的储量的有限性。

含硫原料的无尾矿处理是最重要的自然保护措施, 它可以防止硫化物污染环境、损害植物界和动物界、污染水池和破坏土壤。进入大气圈的气态二氧化硫是污染大气的最有害工业物质之一, 根据1980年世界统计数字, 每年进入大气圈的这种有害物质为1.51亿吨, 而其中约80%是来自动力工程和冶金工业。排入水圈的硫已达到天然水的化学成分中所能允许的极限数量。从陆地排入海洋的硫总量每年为2.3亿吨。有人估计, 排入陆地淡水中的硫每年达到3.4亿吨。硫在生物圈的聚集量已导致实际上可以完全不使用硫肥料, 因为进入沉积土壤中的硫已成几倍地超过了农作物生长对硫的需要量。

天然气矿床是硫的重要来源之一。苏联已查明的含硫化氢气体储量中的硫资源, 估计超过6亿吨, 其含量由万分之几到22—25%。

利用原始品位较高的硫矿床制取商品硫的脱硫工业是赢利的。在现有的气体加工厂中硫的回收率可高达89—93%。但是, 硫化氢含量很低储量巨大的天然气(进行工业处理的)需要净化除硫, 而清除的硫没有利用, 全部排放到大气圈中。大气圈主要是受二氧化硫的污染。应当指出, 中亚地区的天然气矿产于含硫量低的矿床中, 其储量为万亿米³。还必须考虑到, 硫化氢的含量通常随深度增加而增加, 回收深部层位的硫效益较大, 而回收浅部层位的硫赢利较少, 但在经济上是必要的。

硫是多金属硫化物矿石和用于冶金生产的精矿中的主要组份之一, 其中硫的含量达30—32%。硫在有色金属矿石中的潜在资源估计约有5亿吨, 但从中能回收的硫约占40%。硫的主要储量和开采量约占铜矿石和铜锌矿石的比率(吨/吨): 0.3—2.5(铜), 0.55—0.64(锌)。在选别铜锌矿石时, 黄铁矿精矿回收率(%): 硫达到70, 铜10—20, 锌15—20, 贵金属达到70, 稀有和分散元素60—80。用现有的设备只能以硫酸的形式回收硫, 而其余的组份作为矿渣送入尾矿场, 还有一部分作为含铁熔剂用于水泥工业。在这一过程中有色金属完全被损失掉了。

在处理有色金属硫化物矿石的复杂实践中, 黄铁矿精矿仅作为一种含硫原料来源来

研究。有色冶金拥有制取铜、锌和贵金属的原料要比黄铁矿精矿富得多，因此从部门的观点来看，黄铁矿的利用无论是从成本上还是从按基本投资上都是不利的。对于黑色冶金来说，尽管日本以处理黄铁矿矿渣为基础生产铁量已达10%，但是黄铁矿却不能作为铁的来源。从国民经济发展的角度来看，考虑到硫化物矿石所有的组份，以及评价由于黄铁矿尾矿的堆存和含硫气体的排放所造成的损失，综合处理黄铁矿是赢利的。

在处理有色金属矿石时，减少二氧化硫向大气圈的排放量（3—4百万吨硫/年）是一个重要问题。从有色冶金的废气中，制取硫酸的成本比专业工厂用元素硫制取硫酸低1/3—1/2。利用冶金气体的主要困难是由于O₂的含量低（低于3.5%）。对SO₂含量高于3.5%的气体，采用标准方法制取硫酸是有效的。在SO₂含量低（0.1—3.5%）的气体中，硫仅占总硫量的46%，但是这种气体占含硫气体总量的88%。

现有的气体净化方法（湿和干）可分为三类：

1. 保证气体卫生的净化工艺；
2. 获得含硫商品产品的循环工艺；
3. 利用吸收剂制取新物质的工艺。

从冶金气体中获得元素硫是最方便的，因为这种情况下容易组织运输和贮存。

从有色冶金的废气中较充分回收硫的问题实际上是可以解决的，一方面，强化金属熔炼的火法冶金过程，以便同时获得富含硫的气体；另一方面，从贫硫气体中捕集和回收硫。有色冶金部门的首要任务是运用和推广处理磁黄铁矿精矿的压热氧化工艺（因为它可以有效地处理以前堆存的精矿，但不包括进入大气圈的有害气体，并保证排出最少的污水量）、铜精矿氧气闪速熔炼工艺、以回收亚硫酸酐的熔炼池中的矿石和精矿熔炼工艺、硫化物精矿的自热熔炼、铅精矿的氧气悬浮旋涡电热熔炼等工艺。在工业实践中，这些方法已经使用或局部使用了，可以保证综合处理有色金属精矿，以获得适用于生产硫和硫酸的富硫气体。自热熔炼的气体中的亚硫酸含量的对比表明，反射熔炼为1—1.5%，悬浮熔炼为10—12%，熔炼池中的矿石和精矿熔炼为20—40%，氧气闪速熔炼为50—75%，氧气悬浮旋涡电热熔炼为50—75%。

在热力发电厂，含硫煤和重油等燃烧所产生的排放到大气圈中的二氧化硫和废气是含硫原料潜在资源之一。根据燃料中硫含量，SO₂含量介于千分之几到0.5%之间。目前还没有回收热电厂和发电站废气中的硫。可采用两种方法解决这个问题：1. 通过对燃料进行脱硫，提高燃料的质量；2. 采用回收二氧化硫的专门方法。制定了菱镁矿法、氨循环法和苏打循环法以除去烟气中的硫，这些方法在工业试验上经受了长期的检验。从而保证了硫的平均回收率——在含SO₂ 0.15—0.5%的烟气中约为90%。

在已探明的石油储量中，硫资源为8000—9000万吨，硫的含量介于0.01—5%之间。地沥青中的硫相当多，达10%。在已采的商品石油中硫含量为1—3%，估计每年约为600万吨。在处理石油时，热处理过程中各种硫化物产生分解，并形成硫化氢，其中硫的回收率相当高——95—98%。但是，硫化物有一半以上（达70%）转成重油产品，而其中有锅炉重油，当重油燃烧时呈二氧化硫进入空气。为了从重产品中除去硫化物，必须应用昂贵的催化剂进行水力脱硫的复杂工艺作业。近年来，通过水力净化，从容易蒸

馏的产品中回收硫,炼油厂中硫的综合利用实际回收率为7—10%。从石油中充分除硫实际上会增加基建投资,并使脱硫的重油价格提高。但就整体来说企业是赢利的,因为附带减少了石油中有害化合物钒和其它杂质的含量。

煤中硫的潜在资源约为20亿吨,其中硫的含量介于0.2—10%之间,因此妨碍了热电厂和发电站功率的提高,由于限制含硫气体向大气圈排放,每年随煤一起采出的硫约为1200万吨,其中有95%随废气进入大气圈,4%在选煤时进入尾矿堆,大约1%以含硫产品和元素硫形式被回收。从含碳黄铁矿尾矿堆中可获得含硫47%的精矿和生产耐火粘土的熟料。从这种原料中回收硫比从有色冶金尾矿中回收硫便宜三分之二。现在,尼库林选煤厂制定了一种专门工艺,这种工艺可在沸腾炉中处理含硫酸铁(生产二氧化钛尾矿)杂质的含碳黄铁矿时,获得了含SO₂达15%的废气,这种废气可用来生产硫酸。

苏联油页岩中硫的含量介于1.5—6%之间,其中硫的储量为100亿吨以上。回收页岩炼焦过程中所形成的硫化氢,在一些应用砷碱法的企业中组织了硫的生产。

磷石膏是生产含硫商品产品的远景资源之一。磷肥生产的稳定增长导致磷石膏数量的增加,在采用硫酸法时,根据所利用的原料和所应用的工艺,1吨萃取的磷酸可产生4.3—5.8吨磷石膏。由于缺乏生产肥料的硫酸,以及由于萃取磷酸的生产尾矿的堆存使每年有770万吨硫酸“呆滞”,因此处理磷石膏是一个很迫切的问题。磷石膏的堆存和与此有关的自然保护措施所需费用为8—10卢布/吨。萃取磷酸车间的尾矿场堆积有1亿—1.2亿吨磷石膏。因此,按最终结算,巨额基本投资被冻结,上千公顷的土地停止使用,环境受到污染。

要解决与磷石膏利用有关的问题,在许多情况下,成了建设新企业和扩大现有企业时的限制因素。同时为了再回收磷石膏中所含的硫酸,制定了几种工艺流程,处理磷石膏可按下述方法:

1. 生产硫酸和石灰;
2. 生产硫酸和水泥;
3. 生产硫酸胺。

从黑色冶金企业所开采的含硫铁矿床中回收硫,对其回收率未作明确规定。除硫以外,这些矿床的矿石还含有钴、镍、铜等。制取硫钴精矿最适宜的来源是索科洛夫—萨尔拜依矿床的硫化磁铁矿矿石,在对这种矿石进行综合处理时,获得了硫酸、钴和铁精矿。

拥有年产硫28万吨的炼焦化学气体是黑色冶金中硫的另一来源。所制取的炼焦煤气总容量的51—52%经过了硫化氢净化。为了净化起见,应用了真空碳酸法和砷苏打法,以保证净化率在85%左右。

应当注意还有一种非传统的含硫来源——海底矿产和海水。根据估算,硫的世界需求量,从1966年到2000年为26亿吨。陆地上最多可以获得20亿吨。同时硫在大陆沉积或海底沉积的盐丘石帽中也有发现。硫在大洋底部矿产中的世界潜在资源估计为几千万吨。美国路易斯安娜河岸附近开采量达全国硫生产总量的20%。整个海洋中的硫约为世界产量的4%,硫在海水中的浓度约为1公斤/米³。此外,大洋中有大量的硫酸钠,是玻

璃制造业、纤维造纸业、纺织业和其它许多工业部门的原料。苏联硫酸钠生产是在卡拉一波加兹一戈尔地区、里海西海岸和其它地区。在盐水中中和卡拉一波加兹一戈尔的海底沉积中含有硫酸钠60—70亿吨。湿法冶金生产的尾矿是硫酸钠的另一来源。在湿法生产中采用硫酸浸出或苏打浸出，并随后分别用苏打或硫酸中和。

含 硫 原 料 利 用 现 状

部 门	含硫原料的主要类型	硫回收率%
矿物肥料生产部	硫磺石	—
	磷石膏	0
有色冶金部	黄铁矿精矿	97
	废气中的SO ₂	40
黑色冶金部	硫钴精矿	0
	炼焦化学气体	48
煤气工业部	天然气中的硫化氢	93
石油化工和石油加工工业部	硫化氢	96
	酸 渣	0
动力工程部	废气中的SO ₂	0
煤炭工业部	含煤黄铁矿	0
	油页岩	无价值
纤维造纸工业部	亚硫酸盐纸浆生产的碱液	0

所进行的分析表明，国民经济中有相当大的硫资源，由于尾矿的综合利用，可充分保证国内的需求量（见表）。因此，在处理含硫原料的无尾矿工艺范围内，必须解决一系列的最佳化问题，如确定：

1. 各种类型含硫原料综合利用的最佳程序和对象，以保证国民经济对生产费用最少的硫和硫酸的需求量；
2. 自然保护措施的纯费用，以把各类型含硫尾矿所造成的生态损失减少到最低限度；
3. 每种含硫原料的用户和最佳运输手段；
4. 由于硫和硫酸等的生产所增加的最终产品生产的最佳补充量。

为了模拟处理含硫原料的无尾矿工艺，组织任务必须：

1. 保证各工业部门含硫原料和尾矿资料的收集、分类和分析； （下转封三）

其处理方法。

粒度和基质矿物

粒度和基质矿物特征在金的提取中是非常重要的,但是对一些银矿石来说,就不是很重要了,因为银的较低的市场价格决定了所采银矿石应具有较高的银品位,一般粒度也应较粗,这样矿粒容易解离,只有这种矿石才具有开采价值。另外,细粒银矿物往往留在尾矿中,而造成经济损失。当然,也有例外的情况,细粒矿物较多的矿石(例如离析作用),由于其中含银矿物的总量已达到了回收它们在经济上是合理的数量,因此也是有价值的矿石。研究离析作用及鉴定基质矿物对于选择适用于基质矿物的溶剂是很必要的。

通常,经过破碎和磨矿,而不需要细磨就可以使被裹挟的银矿物暴露出来,因此,在浸出时,存在于裂隙中的及沿矿粒边缘分布的银矿物要比完全被包裹的矿物要多些。

结 论

银的冶金是较复杂的,其原因是: 1. 银的矿物种类繁多; 2. 银可以代替许多矿物中的铜和其它元素; 3) 某些银矿物是不稳定的; 这些因素都将影响浮选工艺和浸出工艺。由于上述的复杂性,采用了一种不太普遍使用的回收金的方法处理银矿石。如果银不作为副产品回收,而有可能作为一种主元素单独回收,那么在进行冶金试验之前,对于银矿石进行全面的矿物学研究是很必要的。

田淑艳 译自《CIM Bulletin》, 1984, № 6
肖至培 校

(上接第47页)

2. 建立经济标准系统, 以便评价处理含硫原料的工艺方案, 这不仅考虑到直接费用, 而且也考虑到所消耗的矿物资源的价值、生态后果和对综合处理产品的需求量;

3. 制定物质的供—需平衡、综合回收组份和矿物原料处理工艺流程的最佳方法。

从国民经济观点来看, 合理的计算可以确定, 硫、硫酸和其它含硫产品生产发展的最佳方向、降低含硫气体排放的方法、含硫原料综合处理的最佳工艺流程。由于冶金企业开始采用现代熔炼方法(首先是熔炼炉熔炼), 富集了含硫的气体就成为含硫商品产品的首要来源, 天然气、石油、磷石膏、热电站的废气的综合处理的产品是竞争的原料资源。附带回收的组份: 黄铁矿中的有色金属和贵金属; 铜—镍精矿中的硒和碲; 重油中的钒; 煤产品中的分散元素等, 在国民经济中采用新方法综合利用含硫尾矿已成为赢利的事情。

因生态要求必须回收含硫的排放物, 这不仅可以解决利用尾矿满足国民经济对硫酸和其它产品需求量的问题, 而且也可找到避免远距离运输的地方补充用户。在这种情况下, 生产石膏混凝土、粘合料硫化亚铁添加剂、建筑材料等是合理的和经济的, 对于充填矿井中的采空区更是如此。

郑 欣 译自《Комп. испол. минер. сырья》, 1984. № 3
郝 愚 校