

## 铁矿石脱磷硫工艺现状及同步脱除新方法

丁湛<sup>1</sup>, 文书明<sup>1,2</sup>, 李春龙<sup>2</sup>, 余攀<sup>1</sup>, 吴猛<sup>1</sup>, 柏少军<sup>1,2</sup>

(1. 昆明理工大学国土资源工程学院, 云南 昆明 650093; 2. 昆明理工大学省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室, 云南 昆明 650093)

**摘要:** 中国的铁矿资源日益趋于贫、细、杂。高磷硫含量的铁矿资源的高效开发和利用日益受到了广大科学工作者的重视。高磷铁矿石的脱磷方法众多, 如浮选法、化学浸出法、微生物法、磁化焙烧法, 但浮选法因选矿成本低, 分选指标相对稳定而广泛用于高磷硫铁矿的分选。鉴于近几年国内有关高磷硫铁矿石开发和利用的综述报道较少, 本文首先针对含磷铁矿分选工艺进行总结, 又对浮选法脱磷硫着重介绍, 并提出了一种磷硫同步浮选脱除的新方法。

**关键词:** 铁矿石; 脱磷; 脱硫; 浮选

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2020.03.009

中图分类号: TD952 文献标志码: A 文章编号: 1000-6532 (2020) 03-0056-08

铁矿石作为钢铁工业的主要原料, 它在一个国家的战略资源中占据重要的地位。随着钢铁冶金工业的飞速发展, 全球铁矿石的需求量也日益增大。世界铁矿石资源较为丰富, 分布也极为广泛 (2017 年铁矿石原矿储量分布图见图 1<sup>[1]</sup>)。

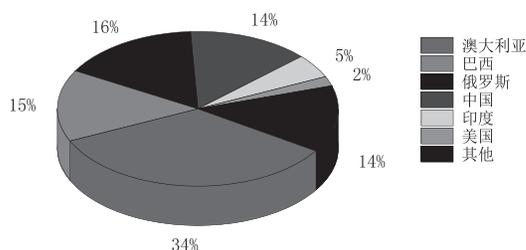


图 1 2017 年全球及中国铁矿石资源储量及地区分布情况分析

Fig. 1 Analysis of global and Chinese iron ore resource reserves and regional distribution in 2017

然而, 随着高品位和易于分选的铁矿资源的枯竭, 含硫和含磷铁矿石分离显得非常重要。由于中国缺乏生产优质铁精矿的关键技术和手段, 中国铁矿石原料质量差, 铁精矿供应短缺。2017 年,

中国铁矿石进口量已达到 10.73 亿 t, 2018 年近 11 亿 t, 并进口了大量的铁矿石, 这必将导致国内铁精矿销售缓慢, 严重威胁铁矿的生存与发展<sup>[2-4]</sup>。因此, 通过铁精矿提质降杂的技术攻关, 生产低杂质含量的高品质铁精矿、提高国内铁精矿的竞争力是实现国内铁矿山可持续发展的必由之路。

我国高磷硫铁矿石储量较大, 磷、硫是铁矿中主要的有害杂质元素。铁矿石中磷成分主要以磷灰石或碳氟磷灰石形态与其他矿物共生; 硫主要以铁或其他金属硫化物的形式存在。高磷硫铁精矿若不经脱磷、脱硫作业而直接作为炼铁原料, 生铁将因含硫、磷高具有“热脆性”和“冷脆性”, 而不能作为合格的炼钢原料。同时, 硫组分在炼铁过程中势必会造成环境污染。随着冶金工业的发展和新工艺的实施, 铁精矿中磷和硫的含量也受到严格限制, 中国要求铁精矿磷和硫含量都低于 0.3%<sup>[5]</sup>。因此, 去除铁精矿中的磷、硫是提高钢铁质量的关键问题之一, 实现铁精矿中含硫、

收稿日期: 2019-02-21

基金项目: 国家自然科学基金地区基金项目 (51664027)

作者简介: 丁湛 (1993-), 男, 硕士研究生 E-mail:a498958712@163.com。

通讯作者: 柏少军 (1982-), 男, 副教授, 硕士研究生导师。E-mail:baishaojun830829@126.com。

磷矿物的深度脱除，使产品最大程度满足市场的需要成为缓解进口铁矿石压力以及缓解国内矿山所面临困难局面的重要举措。本文总结了当前高磷铁矿石脱磷工艺的现状，以及反浮选脱硫工艺，在现有脱磷硫工艺基础之上提出了一种磷硫同步脱除的新方法。

## 1 不同磷含量提铁降磷选矿工艺研究

对于高磷铁矿除磷的方法有物理分离法（通过重力分离或磁力分离），浮选法，碱浸或酸浸法，生物浸出法等，在这些方法中，由于一些方法脱磷率比较低，还可以用铁水预处理法<sup>[6]</sup>。改革开放以来，我国经济迅速发展，同时冶炼时对入炉的原料品位要求越来越高，Cleveland Cleffs Inc 就曾提出铁精矿的含磷量应小于 0.024%，我国对铁精矿的含磷量要求控制在 0.05% ~ 0.30%<sup>[7]</sup>。所以基于前人的研究，对高磷铁矿的选矿方法进行探讨。

### 1.1 高磷铁矿浮选脱磷的工艺研究

高磷铁矿脱磷工艺中，浮选法因选矿成本低，分选指标相对稳定而广泛用于高磷铁矿的含磷矿物的脱除。近几十年来随着新型高效浮选药剂的不断出现，反浮选仍然是目前最主要的铁矿脱磷的方法。反浮选脱磷中，常采用长链脂肪酸或长链脂肪酸盐作为捕收剂<sup>[8-9]</sup>。

瑞典 Kiruna 选矿厂采用“预磁选 - 磁选精矿反浮选磷灰石 - 磁选”的工艺流程处理铁品位约为 61%，含磷高达 1% 的高磷磁铁矿石。在 pH 值 8.5 ~ 9.0 的条件下，水玻璃用作抑制剂，改性脂肪酸用作浮选磷灰石的捕收剂，可获得含铁 > 71%，含磷 < 0.025% 的铁精矿。J.Siirk 等采用“选择性絮凝脱泥 - 阳离子反浮选”流程，用 Atrac-873 作为含磷矿物捕收剂分选 Tilden 高磷氧化铁矿石过程中，得到的铁精矿品位 65%，磷含量为 0.029% ~ 0.030%，铁回收率为 63.70%<sup>[10]</sup>。周关俊等<sup>[11]</sup>采用了“选择性絮凝脱泥 ~ 阴离子反浮选”工艺流程对 Tilden 铁矿石进行了脱磷试验研究，当磨矿细度 -25 μm 粒级 94.7% 时，以氢氧化钠作 pH 值调整剂，淀粉为絮凝剂进行脱泥，淀粉作为铁矿物的抑制剂，RA-315 为反浮捕收剂，可以得到磷含量为 0.030%，铁品位为 65.50%，回收率为

79.69% 的铁精矿。Gong.Wenqi 等<sup>[12]</sup>从含磷赤铁矿中选择性浮选磷灰石，采用反浮选工艺流程，用脂肪酸作为捕收剂，水玻璃作为抑制剂，获得较好的分选指标。吴熙群等<sup>[13]</sup>采用磁滑轮预选 - 浮选 - 磁选原则流程，通过磁滑轮预选后抛尾，再进行浮选得到了含量为 37.28% 的 P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>，再进行磁选作业，精选后铁精矿的含铁量为 65.21%。梅光军等<sup>[14]</sup>利用复合脂肪酸作捕收剂 I(MG:MY=2:1) 对宜昌高磷鲕状赤铁矿进行反浮选提铁降磷试验研究，用量为 300 g/t 时，获得了精矿品位 57.43%，回收率 71.80%，含磷量 0.18% 的浮选指标。

陈有奎等<sup>[15]</sup>利用巫山桃花铁矿进行试验，试验使用脱泥 - 反浮选脱磷流程，原矿的性质属于“宁乡式”鲕状赤铁矿，研究者对原矿进行了多元素分析，TFe 的品位为 43.78%，其中磷含量较高为 0.98%，通过两段脱泥，一粗两精三扫的工艺流程，最后，得到了总铁精矿 TFe 品位为 53.71%、磷含量降到 0.23% 的良好试验指标。闫武等<sup>[16]</sup>用一粗一精的浮选工艺对磷进行反浮选试验，在试验前的多元素分析中，矿石中铁和磷的品位分别为 48.80% 和 1.02%，而经过浮选后得到较好的指标，铁精矿 TFe 的品位上升到 58.89%，精矿中 P 含量降到了 0.24%。同时新药剂的研究对提铁降磷同样起到至关重要的作用，余侃萍等<sup>[17]</sup>研究了反浮选脱磷的一种有效的捕收剂 RFP-138，通过把混合脂肪酸进行改性后复合而成。该复合成的捕收剂比油酸钠效果更好，可以把磷的含量从 1.05% 降到 0.12%，选用合适的抑制剂也同样重要。吴猛<sup>[18]</sup>等人以云南某选矿厂的铁矿作为试验原矿，进行反浮选脱磷试验。首先进行了磨矿细度试验，结果显示：当磨矿细度增加后，精矿品位虽然提高，但铁的损失率大，效果不明显，因此采用原浆进行浮选。试验者采用 CB 新型捕收剂，淀粉与木质素磺酸钠作为组合抑制剂，降磷效果较好，磷含量从 0.45% 降到 0.23%，同时铁的品位也提高了 1.67%。反浮选工艺流程虽然简单，但效果明显，为选矿厂提高了经济效益。柏少军等<sup>[19]</sup>采用碳酸钠调整矿浆 pH 值为 11，水玻璃为抑制剂，新型调整剂 M 作脉石矿物的抑制剂，脂肪酸 OA 作为磷灰石的捕收剂，对云南某高磷褐铁矿石进行了反浮选脱磷

试验,取得了良好的分选指标。

综上所述,国内外在反浮选脱磷工艺中主要使用脂肪酸类捕收剂,淀粉常用作铁矿物的抑制剂,脱磷工艺需要在高碱度矿浆中进行。原因是在高碱度矿浆中,脂肪酸主要通过化学吸附与磷灰石矿物表面的钙原子结合,形成脂肪基羧酸钙,相比于弱碱度下其以分子状态的物理吸附更为牢固<sup>[20-22]</sup>。

### 1.2 高磷铁矿化学浸出的工艺研究

在高磷铁矿脱磷中,酸浸法是极其有效的一种方法,主要选别含磷量0.5%左右的鲕状赤铁矿,但此方法同样也存在着一些问题,如浸出后的酸液无法得到有效的回收<sup>[23]</sup>。有学者对浸出液进行了研究,皮科武等人通过对浸出液的对比试验得出硫酸的效果最好,柠檬酸的效果是最差的,虽然是效果最差,但是提高铁品位有一些效果,草酸的效果相对较好,同时带来的问题是铁的损失较大<sup>[24]</sup>。Wen-tangXIA等选择盐酸浸出法来去除高磷铁矿中的磷,试验条件在温度25℃,粒径<0.147 mm,盐酸的浓度为2.5 mol/L,反应时间在30~45 min,液固比为5:1的条件下进行的,铁矿中的羟基磷灰石在盐酸的作用后转化为可溶性磷酸盐,最终的脱磷率达到了98%以上,得到了很好的脱磷效果,指标完全符合钢铁生产的要求<sup>[25]</sup>。在澳大利亚磷含量<0.05%的优质铁矿将在三十年内耗尽,所以经济有效的脱磷工艺就尤为重要。就有研究者根据可行性和低成本方面考虑,选择硫酸作为浸出剂,试验条件用0.1 M的硫酸溶液,并在60℃温度下浸五个小时,磷的含量降至0.042%<sup>[26]</sup>。在化学浸出的过程中,虽然降磷的效果很好,但同样也存在着很多的问题,如浸出剂的消耗量大、浸出液的回收等,浸出液要是处理不当,会造成很大的环境问题。所以对于研究者来说,在后续的研究中应考虑到此法的不足进行改善<sup>[27]</sup>。

### 1.3 高磷铁矿溶磷微生物的工艺研究

溶磷微生物选矿方法,其方法具有如下特点:工艺简单、耗能低、反应条件温和、对环境的污染也很小。所以微生物脱磷法具有很大的发展空间,受到了许多研究者的广泛关注<sup>[28]</sup>。浸矿用的微生物可通过两种方式获得,一是可从微生物保存单位直接购买、二是从要处理的矿石周围直接

分离得到<sup>[29]</sup>。近年来高品位的铁矿石变得稀缺,用微生物浸出的方法处理低品位的铁矿有可能将封闭的矿山或经济不好的矿床转变为经济来源<sup>[30]</sup>。孙灵芝等人对恩施高磷赤铁矿做了微生物降磷试验,试验采用嗜酸性氧化硫硫杆菌(*Acidithiobacillus thiooxidans*, At.t)作为菌种,恩施铁矿含磷量为0.90%,通过选用较佳条件进行试验后,高磷铁矿的脱磷率达到了71%。通过试验结果可知,运用嗜酸性氧化硫硫杆菌作为微生物来选恩施含磷铁矿是行之有效的<sup>[31]</sup>。中南大学的姜涛等采用氧化亚铁硫杆菌(A.f菌)对含磷铁矿浸出,该菌自身生长需要磷便可以从含磷铁矿中获得,试验条件在强酸下进行,通过试验最终的脱磷率为86.6%<sup>[32]</sup>。从试验者的试验结果不难看出,微生物浸出效果十分明显,但同样也存在着问题,对于微生物浸出来说浸出时间过长,效率过低。而微生物菌体的培养会受到一些条件的限制<sup>[33]</sup>。

### 1.4 高磷铁矿磁化焙烧的工艺研究

对于难处理的高磷铁矿,常规方法无法有效的去除矿石中的磷,可通过脱磷剂直接还原焙烧法和磁化焙烧法进行选别<sup>[34]</sup>,这两种方法是很有前景的低品位铁矿石选矿方法<sup>[35]</sup>。

何洋等采用还原焙烧同步脱磷—弱磁选工艺进行提铁降磷试验,试验所用的脱磷剂来自北京科技大学自主研发的无机盐型脱磷剂,脱磷剂和矿样的质量比是1:2,还原的时间、温度分别为50分钟和950℃。结果表明:铁精矿品位达到了93.46%,磷的含量仅为0.05%,这样的指标可以作为炼钢的优质原料<sup>[36]</sup>。王秋林等对复杂、难选的高磷鲕状赤铁矿进行研究,他们采用了还原磁化焙烧-弱磁选-阴离子反浮选流程,高磷铁矿经过磁化焙烧后得到TFe的品位为59.14%、磷的含量是0.65%。得到了相对较好的指标,但研究者又通过反浮选对焙烧精矿再次分选,使TFe的品位上升到61.88%、而磷含量降到了0.25%<sup>[37]</sup>。焙烧虽能提高选别指标,但也会污染环境,反应温度高,能耗高,会带来很多的经济问题。

## 2 高硫铁矿浮选脱硫工艺的研究

于慧梅和王化军<sup>[38]</sup>使用硫酸和JY-1作为调

整剂，异戊基钾黄原酸盐为硫化矿物的捕收剂，采用一粗两精三扫反浮选工艺处理含磁黄铁矿和黄铁矿的弱磁选铁精矿。蒋方珂等<sup>[39]</sup>通过对攀枝花选矿厂铁精矿中硫化物的工艺矿物学和矿石性质分析，提出了，利用高级黄原酸盐在酸性条件下对磁黄铁矿进行捕收。于雪等<sup>[40]</sup>研究了朝鲜某含磁黄铁矿的铁矿石选矿工艺，试验采用阶段磨矿阶段磁选—铁精矿反浮选脱硫的工艺流程，在反浮选脱硫中，通过使用硫酸，硫酸铜和NF活化剂的组合来活化磁黄铁矿，以丁基黄酸盐作捕收剂，得到铁精矿品位67.93%，硫含量0.181%、铁回收率51.30%的浮选指标。马妮娅和杨会兵<sup>[41]</sup>对安徽省某高硫铁矿石进行了阶段磨矿—先浮后磁工艺，采用硫酸调pH值，硫酸铜用作活化剂，黄药为捕收剂有效脱除磁黄铁矿。黄和平<sup>[42]</sup>采用细磨矿—柴油与黄药组合药剂反浮选工艺，在低pH值矿浆中实现了安庆铜矿高硫磁选精矿中磁黄铁矿的有效脱除。殷召阳<sup>[43]</sup>针对冶山铁矿下部矿体高硫矿石，通过加强浮选工艺、增加黄药量、并应用复合活化剂MS-1，使铁精矿硫含量由0.8%降至0.4%。刘兴华等<sup>[44]</sup>采用丁黄药+Y89的组合药剂，在弱酸性矿浆中，实现一段磁选精矿中磁黄铁矿的有效脱除。杨书春等<sup>[45]</sup>对细度为-0.074 mm 92.06%、硫含量为1.73%的铁精矿采用丁黄为主的组合药剂进行反浮脱硫，使精矿硫品位降至0.8%以下。陈典助等<sup>[46]</sup>对某选矿厂尾矿中的高硫铁进行了分选，在酸性条件下采用QY-309混合捕收剂对弱磁精矿直接进行反浮选脱硫，获得了精矿铁品位67.56%、硫含量仅为0.13%的优良指标。

综上所述，以黄铁矿、磁黄铁矿为主高硫铁矿浮选脱硫工艺中主要使黄原酸盐作为捕收剂，常采用铜离子活化硫化矿物，脱硫工艺通常在酸性矿浆中进行。原因是相对于中型或碱性环境，酸性条件下的硫化铁矿物表面黄原酸盐的吸附量更大，吸附更为牢固<sup>[47-48]</sup>。

### 3 高磷硫铁矿浮选脱硫磷工艺的研究

杜建发等<sup>[49]</sup>利用弱磁选，浮磷和浮硫工艺，探讨了梅山铁精矿脱硫降磷生产，当矿石含有1.79%硫和0.432%磷时，获得综合铁精矿硫

含量为0.514%，磷含量为0.167%，铁回收率为93.81%的选别指标；采用浮磷—浮硫工艺，原矿含硫2.619%，磷0.462%，获得含0.579%硫和0.172%磷的铁精矿，铁回收率92.00%的选别指标。梅山铁矿和马鞍山矿山研究院<sup>[50]</sup>采用浮硫—磁选—浮磷工艺处理梅山铁矿高磷硫磁铁矿，取得了良好的工业试验指标，可将磷、硫降至0.25%。柏少军等<sup>[51]</sup>对惠民高磷硫菱铁矿石采用“细磨矿—浮硫—浮磷”工艺，获得了磷含量小于0.3%，硫含量小于0.25%，铁回收率81.11%的浮选指标。

综上所述，高磷硫铁矿脱硫磷的研究报道中，反浮选异步脱硫脱磷是常规的方法，有关反浮选同步脱硫脱磷的研究却鲜有报道。

### 4 磷硫同步脱除新方法

高磷硫铁精矿中磷、硫的脱除一直是困扰选矿界的难题，由于含磷、含硫矿物嵌布粒度细，与铁矿物共生关系复杂等特点，以致常规的选矿方法很难实现彼此分离。对于硫以铁或其他金属硫化物的形态存在高硫铁矿中的反浮选脱硫技术，含硫矿物的去除通常在酸性条件下使用黄原酸盐作为捕收剂进行。为提高含硫矿物的脱除率，通常在矿浆溶液中加入铜离子来活化硫化矿物；对于磷组分，主要以磷灰石或碳氟磷灰石形态存在高磷铁矿中的反浮选脱磷技术，通常在碱性条件下，以脂肪酸类捕收剂除去含磷矿物。为增强反浮选脱磷的选择性，通常在矿浆溶液中添加硅酸钠、六偏磷酸钠、木质素磺酸钠等药剂做分散剂，添加淀粉，瓜尔胶等药剂作铁矿物的抑制剂。高磷硫铁矿脱磷硫的研究报道中，反浮选异步脱硫脱磷是常规的方法。分析上述铁矿脱硫，脱磷的研究技术可知，异步脱硫脱磷二者要求不同的pH值环境，活化条件互相制约（如脱硫中铜离子的添加会造成脱磷捕收剂的消耗；脱磷中淀粉的添加将抑制硫化铁矿物的浮选），脱磷脱硫的效果势必受到严重的影响；同时存在流程相对复杂，药剂添加种类多、药剂用量大和pH值调整剂对设备的腐蚀严重等诸多问题。为实现高磷硫铁矿中铁矿物与含磷、含硫矿物的有效分离，提出了“钙组元诱导活化—硫磷同步浮选分离新工艺”，即

高磷硫铁矿磨矿后，向高浓度矿浆体系中添加含钙矿物，诱导硫化矿表面形成钙组元罩盖，增加含磷矿物表面钙活性质点密度，矿浆浓缩过滤后，降低矿浆浓度，减少钙组分的影响，添加分散剂和氧化铁矿物的抑制剂，用高效的混合脂肪酸钠捕收剂实现硫磷的同步浮选。为高磷硫铁矿脱硫、脱磷提供新途径。新的技术思路见图 2。

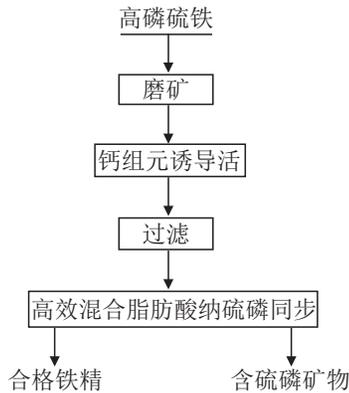


图 2 高磷硫铁矿反浮选脱硫磷新技术思路的原则方案

Fig.2 Principle scheme of new technology ideas for dephosphorization and desulphurization of the iron ore with reverse flotation

该技术思路是否可行，关键在于以下几个方面：（1）能否实现含硫矿物的诱导改性，并防止钙组分对脂肪酸捕收剂的不利影响（2）能否实现铁矿物的有效抑制。目前作者所在团队积极开展高磷硫铁矿反浮选同步脱硫磷新技术的基础理论研究，并初步取得了良好的结果。

### 5 结语与展望

全球对铁资源的开发利用都遵循先富后贫的原则，导致了铁矿资源的极大浪费。随高品位和易于选别的铁矿资源的枯竭，含磷和硫的铁矿石分离非常重要。其中不同的选矿方法都各有优缺点，浮选法脱磷，脱硫因选矿成本低，分选指标相对稳定而广泛用于高磷硫铁矿的分选。然而，高磷铁精矿中磷和硫的有效脱除一直是矿物加工工程专业的挑战。浮选脱磷脱硫工艺中新型高效浮选药剂的开发是高磷硫铁矿浮选技术的发展趋势。其中含硫、含磷矿物高选择性和良好捕收性能的捕收剂的研制至关重要。而浮选脱磷、脱硫过程中实现氧化铁矿物的选择性抑制将是此类铁矿资源高效开发利

用的关键。此外，通过融合选矿、冶金和环境等交叉学科的特点和优势，突破传统方法的束缚，寻求脱除磷硫的新方法，有望实现高磷硫铁矿石脱磷、脱硫工艺和药制制度的优化和创新。

### 参考文献：

[1]2017 年全球及中国铁矿石资源储量及地区分布情况分析 [EB/OL]. (2018-12-03)<http://www.chyxx.com/industry/201710/574645.html>.  
 Analysis of Global and Chinese Iron Ore Reserves and Regional Distribution in 2017 [EB/OL]. <http://www.chyxx.com/industry/201710/574645.html> (2018-12-03).  
 [2]2018 年中国铁矿石行业分析报告 - 市场深度分析与投资前景研究 [EB/OL]. (2018-12-21) <http://baogao.chinabaogao.com>.  
 China iron ore industry analysis report-market depth analysis and investment prospect research in 2018 [EB/OL]. (2018-12-21) <http://baogao.chinabaogao.com>.  
 [3] 孙炳泉. 我国高质量铁精矿选矿技术新进展 [C]// 中国钢铁年会, 2005. 95-100.  
 Sun B Q. New Progress in High Quality Iron Concentrate Processing Technology in China [C] // China Iron and Steel Annual Conference, 2005. 95-100.  
 [4] 余永富, 陈雯. 我国铁矿选矿技术进步、生产现状及发展趋势 [J]. 矿冶工程, 2008, 6(28): 1-6.  
 Yu Y F, Chen W. Technical progress, production status and development trend of iron ore beneficiation in China [J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2008, 6(28): 1-6.  
 [5] 艾光华, 李晓波, 周源. 高磷铁矿石脱磷技术研究现状及发展趋势 [J]. 有色金属科学与工程, 2011, 2(4): 53-58.  
 Ai G H, Li X B, Zhou Y. Research Status and Trend of the Dephosphorization Technology of High-phosphorus Iron Ore [J]. Nonferrous Metals Science and Engineering, 2011, 2(4): 53-58.  
 [6] Wang H H, Li G Q, Zhao D, et al. Dephosphorization of high phosphorus oolitic haematite by acid leaching and the leaching kinetics [J]. Hydrometallurgy, 2017, 171.  
 [7] 纪军. 高磷铁矿石脱磷技术研究 [J]. 矿冶, 2003, 12(2): 33-37.  
 Ji J. Study on dephosphorization technology for high-phosphorus iron ore [J]. Mining and Metallurgy, 2003, 12(2): 33-37.  
 [8] H. Sis, S. Chander. Reagents used in the flotation of phosphate ores: A critical review [J]. Minerals Engineering, 2003, 16(7): 577-585.  
 [9] R.M. Papini, R.C. Guimarães, A.E.C. Peres. Study on the flotation selectivity of a problem phosphate ore [J]. Minerals Engineering, 2001, 14(6): 681-684.

- [10] 崔吉让, 卢寿慈. 高磷铁矿石脱磷工艺研究现状及发展方向[J]. 矿产综合利用, 1998(6).
- Cui J R, Lu S C. The Present Status and Trends of De-phosphorizing of High Phosphorus Iron Ore[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 1998(6).
- [11] 周光俊, 胡国英. 美国蒂尔登铁矿浮选降磷研究[J]. 矿冶工程, 1991(2):19-22.
- Zhou G J, Hu G Y. Studies on phosphorus-reduction from tilden iron ore[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 1991(2):19-22.
- [12] Gong Wen Qi, A Parentich, L.H Little, et al. Selective flotation of apatite from iron oxides[J]. International Journal of Mineral Processing, 1992, 34(1-2):83-102.
- [13] 吴熙群, 李成必, 刘金贵. 低品位含磷磁铁矿的回收[J]. 矿冶, 2002(3):35-38+21.
- Wu X Q, Li C B, Liu J G. Recovery of low-grade magnetic ores containing apatite[J]. Mining and Metallurgy, 2002(3):35-38+21.
- [14] 梅光军, 翁孝卿, 饶鹏. 宜昌高磷赤铁矿反浮选提铁降磷试验研究[J]. 武汉理工大学学报, 2010(19):22-23.
- Mei G J, Weng X Q, Rao P. Experimental research on iron increase and phosphorus reduction of high-phosphorus oolitic hematite in yichang by reverse flotation[J]. Journal Of Wuhan University Of Technology, 2010(19):22-23.
- [15] 陈有垒, 张裕书, 杨耀辉, 等. 重庆巫山桃花铁矿选矿脱泥-反浮选试验[J]. 现代矿业, 2012, 28(1):89-92.
- Chen Y L, Zhang Y S, Yang Y H, et al. Concentration Desliming-Reverse Flotation Test of Taoshan Iron Mine in Wushan, Chongqing[J]. Modern Mining, 2012, 28(1):89-92.
- [16] 闫武, 张裕书, 刘亚川. 鄂西某高磷鲕状赤铁矿浮选工艺研究[J]. 中国矿业, 2011, 20(11):71-73.
- Yan W, Zhang Y S, Liu Y C. Flotation research on a high phosphorus-bearing oolitic hematite ore in Erxi[J]. CHINA MINING MAGAZINE, 2011, 20(11):71-73.
- [17] 余侃萍, 余永富, 肖国光. 新型高磷铁矿反浮选捕收剂的研制及浮选性能评价[J]. 矿冶工程, 2011, 31(6):28-32.
- Yu K P, Yu Y F, Xiao G G. New Collector RFP-138 and Its Performance in Reverse Flotation of High-phosphorus Hematite[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2011, 31(6):28-32.
- [18] 吴猛, 付翔宇, 柏少军, 等. 高磷铁精矿原浆反浮选提质降磷试验研究[J]. 矿产综合利用, 2017(1):57-60.
- Wu M, Fu X Y, Bai S J, et al. Experimental Study on Upgrade and Dephosphorization of a High Phosphorus Iron Concentrate by Raw Material Reverse Flotation[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2017(1):57-60.
- [19] 柏少军, 文书明, 刘殿文, 等. 云南某高磷褐铁矿石选冶联合工艺研究[J]. 金属矿山, 2010(1):54-58.
- Bai S J, Wen S M, Liu D W, et al. Research on Dressing-Metallurgy Combination Processing for Yunnan a High Phosphorous Limonite Ore[J]. Metal Mine, 2010(1): 54-58.
- [20] Ince D E, Johnston C T, Moudgil B M. Fourier-Transform Infrared Spectroscopic Study of Adsorption of Oleic-Acid Oleate On Surfaces of Apatite and Dolomite[M]// Создание долголетних культурных пастбищ. Изд-во М-ва сел. хозяйства РСФСР, 1991.
- [21] Free M L, Miller J D. The significance of collector colloid adsorption phenomena in the fluorite/oleate flotation system as revealed by FTIR/IRS and solution chemistry analysis[J]. International Journal of Mineral Processing, 1996, 48(3):197-216.
- [22] H. Sis, S. Chander. Reagents used in the flotation of phosphate ores: A critical review[J]. Minerals Engineering, 2003, 16(7):577-585.
- [23] 余锦涛, 郭占成, 唐惠庆. 高磷鲕状铁矿酸浸脱磷[J]. 工程科学学报, 2013, 35(8):986-993.
- Yu J T, Guo Z C, Tang H Q. Phosphorus removal from high phosphorus oolitic iron ore by acid leaching[J]. Chinese Journal of Engineering, 2013, 35(8):986-993.
- [24] 皮科武, 龚文琪, 李育彪. 鄂西某高磷铁矿石浸出脱磷试验研究[J]. 中国矿业, 2010, 19(9):78-81.
- Pi K W, Gong W Q, Li Y B. Experimental study on leaching dephosphorization of high-phosphorus iron ore in western Hubei[J]. CHINA MINING MAGAZINE, 2010, 19(9):78-81.
- [25] Xia W T, Ren Z D, Gao Y F. Removal of Phosphorus From High Phosphorus Iron Ores by Selective HCl Leaching Method[J]. Journal of Iron and Steel Research, International, 2011, 18(5):0-4.
- [26] Cheng C Y, Misra V N, Clough J, et al. Dephosphorisation of Western Australian iron ore by hydrometallurgical process[J]. Minerals Engineering, 1999, 12(9):1083-1092.
- [27] Wang H H, Li G Q, Zhao D, et al. Dephosphorization of high phosphorus oolitic haematite by acid leaching and the leaching kinetics[J]. Hydrometallurgy, 2017, 171.
- [28] 罗立群, 高志. 铁(锰)矿物的微生物脱磷技术分析[J]. 现代矿业, 2008, 24(8):39-44.
- Luo L Q, Gao Z. Analysis of Microorganism Dephosphorization Technology for Iron (Manganese) Minerals[J]. Modern Mining, 2008, 24(8):39-44.
- [29] 高培基. 资源环境微生物技术[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
- Gao P J. Resources and Environment Microbiology[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2004.
- [30] Rea S M, Mcsweeney N J, Dwyer R B, et al. Application of biotechnology in iron ore beneficiation[J]. Iron Ore, 2015:373-391.
- [31] 孙灵芝, 李士琦, 汪玉娇, 等. 氧化硫硫杆菌对难选恩施赤铁矿脱磷的影响[J]. 过程工程学报, 2011, 11(4):585-589.
- Sun L Z, Li S Q, Wang Y J, et al. Study on Application of Acidithiobacillus thiooxidans in Dephosphorization of Hematite in Enshi[J]. The Chinese Journal of Process Engineering, 2011,

- 11(4):585-589.
- [32] 姜涛, 金勇士, 李骞, 等. 氧化亚铁硫杆菌浸出铁矿石脱磷技术 [J]. 中国有色金属学报, 2007, 17(10):1718-1722.
- Jiang T, Jin Y S, Li Q, et al. Dephosphorization technology of iron ores by *Acidithiobacillus ferrooxidans*[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2007, 17(10):1718-1722.
- [33] H.L.Ehrlich, 李旭东. 矿石微生物浸出进展述评 [J]. 湿法冶金, 1989(3):70-73+67.
- H.L.Ehrlich, Li X D. Review on progress of mineral microbial leaching[J]. Hydrometallurgy of China, 1989(3):70-73+67.
- [34] Cheng-Yan X U, Sun T C, Kou J, et al. Mechanism of phosphorus removal in beneficiation of high phosphorous oolitic hematite by direct reduction roasting with dephosphorization agent[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2012, 22(11):2806-2812.
- [35] Ponomar V P. Thermomagnetic properties of the goethite transformation during high-temperature treatment[J]. Minerals Engineering, 2018, 127:143-152.
- [36] 何洋, 王化军. 惠民高磷铁矿石还原焙烧同步脱磷工艺研究 [J]. 金属矿山, 2011, V40(3):60-62.
- He Y, Wang H J. Research on the Reduction Roasting and Synchronous Dephosphorization of Huimin High Phosphorus Iron Ore[J]. Metal Mine, 2011, V40(3):60-62.
- [37] 王秋林, 陆小苏, 彭泽友, 等. 高磷鲕状赤铁矿焙烧-磁选-反浮选试验研究 [J]. 湖南有色金属, 2009, 25(04):12-15.
- Wang Q L, Lu X S, Peng Z Y, Liu X Y. An Experimental Research on Roasting-magnetic Separation-Reverse Flotation of Oolite Hematite from Exi Iron Ore[J]. Hunan Nonferrous Metals, 2009, 25(04):12-15.
- [38] 于慧梅, 王化军. 包钢选厂高硫磁选铁精矿反浮选脱硫试验研究 [J]. 金属矿山, 2012 (1): 63-66.
- Yu H M, Wang H J. Experimental Research on Desulphurization of High Sulphur Iron Concentrate from Baogang Concentrator by Reverse Flotation[J]. Metal Mine, 2012 (1): 63-66.
- [39] 蒋方珂, 漆小莉. 攀枝花选矿厂次铁精矿降硫试验研究 [J]. 矿业快报, 2001(12):18-20.
- Jiang F K, Qi X L. Experimental Research on Sulfur Reduction of Secondary Iron Concentrate in Panzhihua Concentrator[J]. Modern Mining, 2001(12):18-20.
- [40] 于雪, 陈新林. 朝鲜某含磁黄铁矿的铁矿石选矿工艺研究 [J]. 矿冶工程, 2014(Z1):154-157.
- Yu X, Chen X L. Study on the Beneficiation Process of Iron Ore Containing a Magnetic Pyrite in North Korea[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2014(Z1):154-157.
- [41] 马妮娅, 杨会兵. 某铁矿石可选性研究 [J]. 科技传播, 2014 (5):102-103.
- Ma N Y, Yang H B. Study on iron ore optional[J]. Public Communication of Science & Technology, 2014 (5):102-103.
- [42] 黄和平. 安庆铜矿铁精矿脱硫实践 [J]. 金属矿山, 2005(8):413-415.
- Huang H P. Practice of desulphurization of iron concentrate in Anqing copper mine[J]. Metal Mine, 2005(8):413-415.
- [43] 殷召阳. 降低冶山铁矿下部矿体铁精矿含硫的试验研究 [J]. 矿业快报, 2006(1):26-28.
- Yin Z Y. Experimental research on reducing sulphur content in iron concentrate of lower ore body of Yeshan iron mine[J]. Modern Mining, 2006(1):26-28.
- [44] 刘兴华, 廖振鸿, 严小虎, 等. 磁铁矿与磁黄铁矿综合回收试验研究 [J]. 矿冶工程, 2014(4):47-51.
- Liu X H, Liao Z H, Yan X H, Chen W. Comprehensive Recovery of Magnetite and Pyrrhotite from a Low-grade Iron Ore[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2014(4): 47-51.
- [45] 杨书春, 袁凤香, 沈臻, 等. 某嵌布粒度超细高硫铁精矿反浮选除硫试验 [J]. 现代矿业, 2013(12):98-100.
- Yang S C, Yuan F X, Shen Z, Liu G C, Yao J N. Reverse flotation desulfurization test of an ultra-fine high-sulfur iron concentrate with inlaid cloth[J]. Modern Mining, 2013(12): 98-100.
- [46] 陈典助, 罗立群. 选铜尾矿中高硫铁资源的综合回收 [J]. 中国矿山工程, 2005(6):18-20, 23.
- Chen D Z, Luo L Q. Comprehensive recovery of iron raw materials containing sulphur in copper residue[J]. China Mine Engineering, 2005(6):18-20, 23.
- [47] Bulut G, Atak S. Role of dixanthogen on pyrite flotation: solubility, adsorption studies and Eh, FTIR measurements[J]. Mining Metallurgy & Exploration, 2002, 19(2):81-86.
- [48] Ignatkina V A, Bocharov V A, F. G. D' yachkov. Collecting properties of diisobutyl dithiophosphinate in sulfide minerals flotation from sulfide ore[J]. Journal of Mining Science, 2013, 49(5):795-802.
- [49] 杜建发, 冷玉泉. 稳定梅山铁精矿脱硫降磷生产质量的探讨 [J]. 金属矿山, 2002 (增刊): 148-150.
- Du J F, Leng Y Q. Discussion on Stabilizing Production Quality of Desulfurization and Phosphorus Reduction of Meishan Iron Concentrate[J]. Metal Mine, 2002 (Supplement): 148-150.
- [50] 印万忠, 刘莉君, 刘明宝, 等. 难选铁矿石选矿技术 [M]. 化学工业出版社, 2014.
- Yin W Z, Liu L J, Liu M B, Li C. Beneficiation Technology of Refractory Iron ore[M]. Chemical Industry Press, 2014.
- [51] 柏少军, 文书明, 刘殿文, 等. 云南某难选菱铁矿石选矿试验研究 [J]. 金属矿山, 2010 (5): 73-76.
- Bai S J, Wen S M, Liu D W, et al. Research on Mineral Processing Test for a Refractory Siderite in Yunnan[J]. Metal Mine, 2010 (5): 73-76.

(下转 32 页)

## The Development and Research Progress of Titanium Gypsum Exploitation and Utilization

Jin Biqiang, Zhang Tingting, Zhu Jingping, He Kehan, Liu Hong  
(School of Science, Xichang University, Xichang, Sichuan, China)

**Abstract:** Titanium gypsum is a solid waste gypsum, which is the by-products in the production of titanium dioxide by sulphuric acid method. Because the titanium gypsum has not been used effectively, it not only causes environmental pollution and waste of land resources, but also makes the calcium source and sulfur source in titanium gypsum lose greatly. The iron, vanadium, titanium and chromium elements containing in the titanium gypsum limit its development and utilization. In recent years, titanium gypsum has been applied to the traditional building materials such as cement, concrete, sintering brick, etc., as well as the new materials such as soil conditioner, wall paper fire-retardant and calcium sulfate whisker. In this paper, the composition, purification methods, development and utilization of titanium gypsum are reviewed, it also prospect that future utilization of the titanium gypsum according to relevant research.

**Keywords:** Titanium gypsum; Calcium sulfate whisker; Materials of architecture; Soil conditioner

////////////////////////////////////  
(上接 62 页)

## Current Status of Iron Ore Dephosphorization and Desulphurization Process and a New Method for Simultaneous Removal

Ding Zhan<sup>1</sup>, Wen Shuming<sup>1,2</sup>, Li Chunlong<sup>2</sup>, Yu Pan<sup>1</sup>, Wu Meng<sup>1</sup>, Bai Shaojun<sup>1,2</sup>

(1.Faculty of Land Resources Engineering, Kunming University of Science and Technology, Kunming, Yunnan, PR China; 2.State Key Laboratory of Complex Nonferrous Metal Resources Clean Utilization, Kunming, Yunnan, China)

**Abstract:** Iron ore resources in China are increasingly becoming lean, thin and miscellaneous. The efficient development and utilization of iron ore resources with high content of phosphorus and sulfur has increasingly attracted the attention of researchers. There are many dephosphorization methods for high-phosphorus iron ore, such as flotation method, chemical leaching method, microbial method and magnetization roasting method. However, the flotation method is widely used due to the low cost and relatively stable separation index. In view of the few reviews on the development and utilization of high phosphorus and sulfur iron ore in China in recent years, this paper first summarizes the phosphorus-containing iron ore sorting process, and introduces the flotation dephosphorization process, also a new method for synchronization flotation separation of sulphur and phosphorus in iron ore by induced activation of calcium elements was provided.

**Keywords:** Iron ore; Dephosphorization; Desulfuration; Flotation