

含硫铁物料脱硫工艺技术现状

罗立群，雷严明，Niyonzima Jean Christophe

(武汉理工大学资源与环境工程学院，矿物资源加工与环境湖北省重点实验室，
湖北 武汉 430070)

摘要：硫在含铁物料的开发利用中是有害杂质元素，因此需要脱除。本文介绍了含铁物料中硫的来源、产出特征与危害，归纳了以浮选法、焙烧法、浸出法处理含铁物料脱硫的技术现状，介绍了此 3 种脱硫方法的适用条件、应用特色，并比较了各自的优缺点。展望未来含硫铁物料脱硫研究与发展方向，指出浮选法需合理选择磨选流程和药剂制度，注重铜离子复合活化剂、黄药类组合捕收剂提高浮选脱硫指标；焙烧法根据含硫矿物组成和热力学性质选择合适的焙烧炉型、筛选适宜的热工制度；生物浸出应结合多形态硫元素的迁移演变特征，培育良性高效菌种、实施短周期高效浸出，以实现高效脱硫。

关键词：含铁物料；脱硫；黄铁矿；氧化焙烧；生物浸出

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2022.06.020

中图分类号：TD981; TF046 文献标志码：A 文章编号：1000-6532 (2022) 06-0116-08

钢铁是国民经济发展的基础物质，我国经济体量庞大，对作为炼铁原料的含铁物料需求旺盛。而我国铁矿石资源虽然储量大、但含铁品位低、嵌布粒度细、杂质含量多，具有“贫、细、杂”的特点^[1-2]。因地域矿产资源产出的原因，新疆、云南、贵州等西部边远铁矿资源中，虽然矿石中含铁较高，但许多铁矿石含有硫以及铅、锌等其他杂质元素，部分矿石中硫含量较高，一般为 1.0%~2.0% 不等^[3]。同时，为拓展含铁物料来源，提高矿产资源的利用率，通常包括硫铁矿烧渣、有色金属伴生铁矿资源中回收的含铁物料，常常含有一定的硫元素杂质。这些残留或伴生的含硫矿物粒度细、嵌布关系复杂，通过常规选冶技术难以去除，容易导致钢铁制品的热脆性，影响钢铁产品的质量。因此，通过研究含铁物料中硫的来源和脱除方法，总结含硫铁物料独特的脱硫工艺和适用技术，以期推动和促进含硫铁矿资源的技术发展。

1 含铁物料中硫的来源与危害

1.1 含铁物料中硫的来源

物相是物质中具有特定的物理化学性质的相，硫的物相有硫化物、硫酸盐、自然硫 3 种形式。含铁物料中硫多以硫化物的形式存在，其中硫化物多为黄铁矿、磁黄铁矿、白铁矿等含铁硫化物，以及铅、锌、铜等有色金属硫化矿。表 1 总结了含铁物料中硫的产出与特征，为考查含铁物料脱硫过程中硫相转化、脱除分析提供依据。

表 1 含铁物料中硫的产出与特征
Table 1 Output and characteristics of sulfur in iron-containing materials

硫的形式	硫化物	硫酸盐	自然硫
硫的产出	黄铁矿、磁黄铁矿、白铁矿	绿矾	硫单质
硫的价态	S ²⁻ , S ⁻	SO ₄ ²⁻	S
矿物晶体特性	立方体单晶，粒状，致密块状集合体	浅绿色单斜晶体	斜方晶系
可选性	随矿物表面氧化可浮性逐渐降低	高温分解为氧化铁和二氧化硫	高温下与氧强烈作用生成二氧化硫

收稿日期：2021-07-12

基金项目：国家自然科学基金 (51874219)

作者简介：罗立群 (1968-)，男，博士，高级工程师，博士生导师，研究方向为矿物资源的高效利用与清洁生产研究。

1.2 含铁物料中硫的危害

硫在含铁物料中成为有害元素，主要存在3个方面的危害与影响。一是入炉铁精矿含硫量过高会危害炼钢过程并且影响炼出的精钢性能，因硫在钢中以硫化铁 (FeS) 的形态存在，FeS 和 Fe 形成低熔点 (985℃) 共晶体。当钢材热加工时，由于 FeS 化合物的过早熔化而导致工件开裂形成“热脆性”，即含硫高会导致钢材产生“热脆”性，对钢的塑性、韧性、焊接性能、厚度方向性能、疲劳性能和耐腐蚀性都有不利影响。二是硫在高温炼铁过程中会转变为二氧化硫气体，在空气中形成酸雨，严重污染环境。炼铁企业为更好地控制环境和保证经济效益，对铁精矿质量的要求越来越高，通常铁品位>65%，硫含量<0.10%^[4]。三是堆积的含硫铁矿物料，如：硫酸烧渣、有色金属矿伴生铁矿物，在自然风化条件下会通过化学反应、生物反应、电化学反应等产生酸性矿山废水，严重污染环境^[5]，可见降低含铁物料中的硫含量格外重要。

2 含铁物料浮选脱硫工艺

2.1 浮选脱硫技术思路

浮选法脱硫分为正浮选法和反浮选法。正浮选法原理是使物料中的含硫颗粒与浮选气泡选择性接触，并随之上浮实现分离。反浮选法过程是对含硫矿物颗粒进行抑制而留在矿浆中，选出其他矿物进行分离。赤铁矿中的硫一般以黄铁矿、磁黄铁矿的形式存在^[6]，少数含铅锌赤铁矿中的硫又以闪锌矿、方铅矿的形式存在，因此赤铁矿浮选脱硫主要是考虑脱除黄铁矿和磁黄铁矿中硫化

矿物的硫。但是铁矿石中的黄铁矿多与细粒状赤铁矿连生，呈不同程度的交代、包裹，单体解离较困难^[7]，而且磁黄铁矿易氧化、难活化，可浮性差，因此难以通过浮选有效分离^[8]。故需要从磨矿细度、选别流程、药剂制度等方面探讨赤铁矿浮选脱硫的有效方法。

考虑到含铁硫化物易与赤铁矿连生，其单体解离程度较低，故需要适当磨矿细度来使硫化物表面裸露而易于浮选分离。但过磨又会使磁黄铁矿等含硫矿物泥化，聚集在铁精矿表面，不利于浮选分离。为了得到铁品位高、含硫量低的合格铁精矿，可采用精矿再磨，使硫化矿物充分单体解离，而且再磨可洗掉硫化物表面的氧化膜，增强矿物对捕收剂的吸附能力，增加硫化物可浮性^[9]。Qiu 等^[10]研究发现多段磨矿的脱硫效果较好，脱硫率达 90% 以上，采用多级磨矿的分选工艺，一是减轻了泥浆的损失和对分选过程的影响，二是有效地降低了磨矿循环负荷，增加了单体解离颗粒数量，有利于目的矿物的回收。

王晓伟^[11]对黄铁矿、白铁矿、磁黄铁矿的电子结构及其参数特征进行分析，得出结论：白铁矿的天然可浮性最好，黄铁矿次之，磁黄铁矿可浮性最差。含铁物料中硫主要以黄铁矿和磁黄铁矿的形式存在，为此总结含硫矿物的性质和浮选药剂制度见表 2。由表 2 可知，磁黄铁矿的捕收剂一般采用黄药类组合捕收剂^[12-13]、活化剂一般包括少量硫化钠、Cu²⁺、草酸、氟硅酸钠、硫酸铵等^[14]，对氧化铁矿物的抑制剂通常采用硅酸钠。而在反浮选中对磁黄铁矿进行抑制，主要加入石灰、氯化物、碳酸钠、CMC 等抑制剂^[15]。

表 2 含硫矿物的性质与浮选药剂制度

Table 2 Nature and flotation agent system of sulfur-containing iron minerals

含硫矿物	化学式	密度	磁性	矿浆pH值	抑制剂	活化剂	捕收剂
黄铁矿 (白铁矿)	FeS ₂	4.9~5.2	弱磁性	酸性，大于11被抑制	石灰、硫化物、淀粉、CMC	硫酸铜，草酸	组合黄药类
磁黄铁矿	Fe _{1-x} S, FeS, Fe ₇ S ₈	4.6~4.7	强磁性矿物	5~6硫酸活化	石灰、有机抑制剂RC	硫化钠、草酸、 硫酸铵、硫酸铜 ^[8]	组合黄药类

2.2 浮选脱硫技术方法

浮选法脱硫工艺研究现状见表 3，由表 3 可知采用磁-浮联合、阶磨阶选的原则流程，脱硫效果好，最大脱硫率高达 97.96%。彭会清等确定磨矿细度为-0.074 mm 82.33%，采用一粗两精一扫的浮选流程和高效活化剂 PL 和复合捕收剂 CZN+CZA，

使铁精矿硫含量从 1.59% 降到 0.078%^[16]。张建超在磨矿细度为-0.045 mm 70.68% 条件下，采用 2 次反浮选和用氟硅酸钠为磁黄铁矿的活化剂、戊基黄药为硫化矿物捕收剂，最终精矿的含硫量降至 0.39%^[17]。Yu 等^[18]用黄药与双黄药组合捕收从磁铁矿中浮选分离磁黄铁矿，有效地增强了磁黄

铁矿表面的疏水性。刘兴华^[19]对某含磁黄铁矿的磁铁矿以丁基黄药类的复合捕收剂，经先浮选后磁选的工艺流程，将铁精矿品位由 51.76% 提高到 66% 以上，硫含量由 3.76% 降至 0.3%，有效地实

现了磁铁矿综合回收和磁黄铁矿的排除。目前，有关铁矿浮选脱硫的组合药剂制度和矿物与药剂作用机理仍在研究中。

表 3 浮选法脱硫工艺研究现状
Table 3 Flotation desulfurization process research status

矿物来源	选别流程	硫的存在形式	原矿/%TFe S		精矿/%TFe S		铁回收率/%	参考文献作者
江西省	两次反浮选粗选	磁黄铁矿黄铁矿	62.36	1.87	64.03	0.39	95.64	张建超 ^[17]
内蒙古	一次粗选四次精选	磁黄铁矿黄铁矿	63.83	1.59	67.59	0.35	96.51	杨峰涛 ^[20]
山东省	一粗一扫混合浮选	磁黄铁矿	44.47	0.536	68.81	0.201	92.23	韩西鹏 ^[21]
安徽省	浮选强磁再磨再浮选	黄铁矿	43.29	20.58	59.00	0.42	42.00	赵忠花 ^[22]
四川省	一段磨矿一段选别	黄铁矿	14.34	0.378	62.85	0.076	48.45	张敏 ^[23]
/	一粗二精一扫	磁黄铁矿黄铁矿	41.55	1.59	67.00	0.078	91.88	彭会清 ^[16]
新疆省	一粗三精三扫	磁黄铁矿黄铁矿闪锌矿	35.65	1.56	67.40	0.29	86.78	卜显忠 ^[24]
山西省	一次粗选反浮选	磁黄铁矿	66.39	0.32	67.35	0.17	86.91	张洋洋 ^[25]

2.3 浮选脱硫技术动态

国外对赤铁矿的脱硫浮选研究中，Soltanmohammadi 等^[26]研究了戊基黄原酸钾、乙基黄原酸钠、异丙基黄原酸钠三种黄药捕收剂对黄铁矿的捕收效果，发现戊基黄原酸钾对黄铁矿捕收效果较好，即脱硫效果较好，可获得铁品位为 70.24%，硫品位为 0.041% 的铁精矿，铁回收率为 95.11%，硫去除率为 92.24%。Nakhaei 等^[27]对高硫铁尾矿先进行重磁分离后再进行反浮选脱硫效果较好，可得到铁品位 63.7%，硫品位 0.085% 的最终精矿。

针对不同磨矿制度和工艺得到不同的浮选脱硫指标，为此，建议浮选脱硫应结合磨矿后含硫矿石粒径分布而采用不同的阶磨阶选工艺；药剂制度应重点关注铜离子复合活化剂、黄药类组合捕收剂对浮选脱硫指标的提高。磁浮联合工艺可有效提高磁铁矿石选别的精矿品位，降低精矿中的 S 含量^[28]。Lv 等^[29]对某高磷高硫铁矿经过还原焙烧后采用浮选、浸出、磁选相结合的方法最终得到铁品位 85.11%，硫、磷杂质分别为 0.236%、0.116% 的铁精矿。

3 含铁物料焙烧脱硫工艺

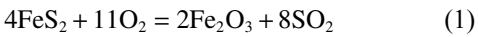
3.1 焙烧脱硫技术原理

在含硫铁矿浮选脱硫过程中，精矿中的铁品位会随着含铁硫化物的分离有所提高，而在铁矿高温焙烧脱硫时，硫化物在不同的条件下发生分

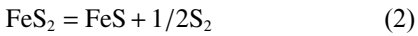
解、氧化、还原等反应进而脱硫，此时铁收率损失较小。同时焙烧脱硫工艺操作简单、脱硫效果好，在铁矿脱硫中应用广泛。铁矿焙烧脱硫一般多采用氧化焙烧，使杂质硫氧化为二氧化硫或三氧化硫气体脱除。

黄铁矿在 540℃ 的温度下开始热分解为 FeS 和元素硫，热分解过程属于一种复杂的气-固相反应，热分解机理为未反应缩合模型^[30]。白铁矿与黄铁矿属于同质多象变体，温度高于 350℃ 时变为黄铁矿。磁黄铁矿在 750℃ 下仍有残留，这是由磁黄铁矿的结晶结构引起的，磁黄铁矿中游离硫的解离压小，焙烧过程中不会发生龟裂碎散的现象，磁黄铁矿中的硫在一硫化铁中的固溶性导致其比黄铁矿更难焙烧脱硫。含铁硫化物焙烧反应见式 (1)~(4)。

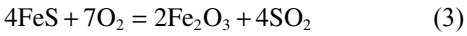
黄铁矿氧化焙烧见式 (1):



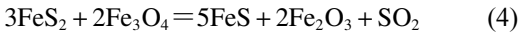
黄铁矿在 650℃ 时还会发生热离解见式 (2):



黄铁矿热离解生成的磁黄铁矿氧化焙烧见式 (3):



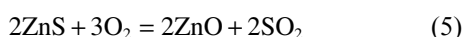
有磁铁矿存在时，黄铁矿与磁铁矿还会生成磁黄铁矿，有一定脱硫效果见式 (4):



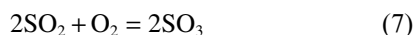
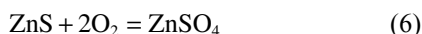
含铅锌赤铁矿中的硫主要是以金属硫化物、

硫酸盐形式存在，少量单质硫。金属化合物如黄铁矿在有氧高温条件下容易发生分解反应，即 $\text{FeS}_2 \rightarrow \text{FeS} \rightarrow \text{S}_2$ ；单质硫在高温下较易氧化生成二氧化硫脱除；硫酸盐分解温度较高，不易脱除。铁在不同温度区间继续被氧化焙烧产生 FeO 、 Fe_3O_4 、 Fe_2O_3 ；铅、锌硫化物先转化为氧化物，然后与生成的 SO_2 作用生成硫酸盐。含铅锌硫化物焙烧反应见式 (5)~(9)。

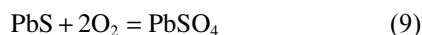
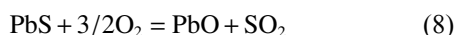
对含铅锌铁物料，当焙烧温度达到 950°C 时，硫化锌氧化生成氧化锌见式 (5)：



硫酸锌和三氧化硫的生成^[31] 见式 (6)~(7)：



在焙烧温度大于 500°C 时，硫化铅氧化焙烧反应式见式 (8)~(9)：



但是在还原条件下，硫不易脱除，刘占华等^[32] 对内蒙古某高硫铁尾矿进行脱硫回收铁进行研究表明采用直接还原焙烧-磁选方法获得铁品位为 93.57%，硫含量为 0.39% 的回收产品。魏晨曦等^[33] 对含铅锌难选赤褐铁矿还原焙烧过程研究表明，在铁矿物的磁化焙烧和富氏体温区，仍可见硫化铅锌杂质矿物，在深度还原阶段未见铅锌杂质矿物存在。

3.2 焙烧脱硫技术现状

氧化焙烧脱硫是行之有效的脱硫方法，动力学研究^[34] 表明黄铁矿的焙烧分为三个不同的阶段，采用不同焙烧温度多阶段焙烧可实现硫元素的有效脱除。张红强等^[35] 对白云鄂博含硫铁精矿进行氧化焙烧表明经过干燥 (230°C 、 320°C)、预热 (575°C 、 1000°C)、焙烧 (1250°C) 3 个升温阶段，能够实现有害元素 S 的脱除，总脱硫率高达 99.88%。张溅波等^[36] 对攀枝花钛铁矿氧化脱硫机理进行了研究表明在氧化温度为 $650\sim 750^\circ\text{C}$ 时，仅发生 FeS 的脱除；当氧化温度升至 $950\sim 1050^\circ\text{C}$ 时，可脱除大部分的 FeS 和固溶 S。

焙烧法脱硫其不足之处在于其成本高、耗能较大、而且焙烧生成的二氧化硫气体会与金属硫化物继续反应，生成金属硫酸盐较稳定如硫酸铅

等，焙烧不易脱除，导致一定温度条件下硫的脱除率存在理论极限值，脱硫不彻底，进一步脱硫须采用浸出、浮选等方式脱除以硫酸盐形式存在的硫。另外排出的二氧化硫气体须进行收集，避免排到大气污染环境。表 4 总结了 4 种含硫矿物的主要热力学性质，为含铁物料焙烧脱硫的热工制度提供依据。

表 4 含铁物料中 4 种含硫矿物的热力学性质
Table 4 Hermodynamic properties of four sulfur-bearing minerals in iron-bearing materials

硫化物	PbS	ZnS	FeS	FeS ₂
着火温度/K(0.1 mm)	827	920		598
熔点/K	1408	升华	>923	1444
沸点/K	1554	1938		无
$\Delta H^\circ/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-94.23	-202.90		
$\Delta G^\circ/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	-92.6	-197.90		
放出反应热/ ($\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$)		146.5	172	92.8

常规的焙烧加热存在热损耗，能量利用率不高问题，微波焙烧是研究硫元素在含铁物料中迁移规律的新方法，其因具有加热速度快、加热均匀、热效率高等优点而渐渐得到广泛的关注^[37]。

4 含铁物料浸出脱硫工艺

相比于浮选脱硫和焙烧脱硫，浸出脱硫成本低、操作简便、生产设备简单，有利于环境保护，浸出脱硫对铁矿资源利用具有现实指导意义。浸出脱硫主要是通过化学药剂或者微生物对含硫铁矿进行溶解、萃取、电积、沉淀等方式浸出，含硫铁矿被溶解或发生反应生成单质硫、硫酸盐等。目前以离子液体作为浸出剂浸出黄铜矿、黄铁矿等开始了广泛的研究，离子液体因其优良的化学溶解性、环境友好等优点具有广阔的发展前景。

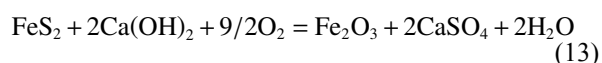
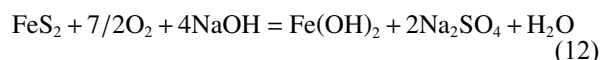
4.1 化学浸出脱硫

化学浸出按浸出介质可分为酸性浸出和碱性浸出。酸性浸出一般是指以硫酸、过氧化氢、三氧化二铁 (在酸性条件下，实际是三价铁离子作用) 为脱硫氧化浸出剂对硫铁矿进行高压氧化浸出，酸性浸出剂中加压氧化黄铁矿的产物主要有 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 SO_4^{2-} 和 S^0 等。三价铁以硫酸高铁或铁矾的形式沉淀，产物形式随氧化条件而变化，主

要反应方程见式 (10)~(11)。



碱性介质中硫以硫酸盐的形式浸出, 铁以三氧化二铁的形式回收, 较酸性浸出反应速度慢, 反应时间长, 浸出效率低。但由于碱性介质对设备腐蚀性较小, 与酸性处理法相比, 设备成本更低^[38]。具体反应见式 (12)~(13)。



Karaca 等^[39]采用微波加热和化学浸出结合的方法, 先利用微波加热将黄铁矿转化为 SO_2 、 FeSO_4 、 FeS , 然后利用 H_2SO_4 、 H_2O_2 浸出萃取,

可使铁矿石中的硫脱除率达到 84% 左右。谢海泉等^[40]对某磷肥厂的黄铁矿烧渣, 采用稀硫酸溶液为浸出剂, 铁精矿铁品位从 58% 升至 62%, 硫含量从 0.7% 降至 0.2%。

4.2 生物浸出脱硫

生物浸出具有药剂用量少, 成本低、易操作、对环境友好等优点。在浸出过程中, 微生物从铁和硫的氧化中获得能量, 生物浸出脱硫的机理与特点见表 5。有研究^[41-42]认为细菌对黄铁矿等的作用机理分为直接作用和间接作用, 直接作用就是微生物直接参与黄铁矿的催化氧化, 进而使含硫铁矿如黄铁矿中的硫铁分离; 间接作用就是依赖微生物的代谢产物来氧化黄铁矿, 相比于外加无机氧化剂如 Fe^{3+} 、 H_2O_2 等氧化硫铁矿, 微生物的代谢产物氧化浸出效率更高。

表 5 生物浸出脱硫的机理与特点

Table 5 Mechanism and characteristics of bioleaching desulfurization

浸出方式	反应式及作用机理	影响因素
微生物直接作用	$4\text{FeS}_2 + 15\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}^+ + 8\text{SO}_4^{2-} + 4\text{Fe}^{3+}$ 利用微生物自身的氧化或还原特性, 使矿物的某些组分氧化或还原, 接着使硫化物溶解氧化 $\text{FeS}_2 + 14\text{Fe}^{3+} + 8\text{H}_2\text{O} \rightarrow 15\text{Fe}^{2+} + 2\text{SO}_4^{2-} + 16\text{H}^+$ $\text{FeS}_2 + 2\text{Fe}^{3+} \rightarrow 3\text{Fe}^{2+} + 2\text{S}^0$	Fe^{3+} 的浓度及作用机理、电动电位、pH 值、微生物代谢产物层等因素对浸出有明显影响。
微生物间接作用	$2\text{Fe}^{2+} + 1/2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$ 利用微生物的代谢产物如三价铁为氧化剂浸出金属硫化物、单质硫作为能量在细菌的作用下生成硫酸	根据上述影响因素探究强化生物浸出的途径有: 添加催化离子、添加表面活性剂、超声波处理、合理利用菌种等。
微生物复合作用	既有微生物直接作用又有间接作用	黄铁矿生物氧化浸出以直接作用为主。

刘晓荣等^[43]研究了氧化亚铁硫杆菌在酸性溶液中浸出黄铁矿和磁黄铁矿, 脱硫率分别为 65.65%、50.49%。Shang 等^[44]采用浸出法对铁品位 53%, 硫含量 2.8% 的高硫磁铁矿进行了脱硫研究, 表明在高温硫杆菌、螺旋菌混合培养浸出下, 铁矿中硫含量降低 95%, 铁回收率为 94%。何威等^[45]利用嗜酸嗜铁混合菌进行了磁黄铁矿的浸出实验, 表明混合菌的存在会促进磁黄铁矿溶解, 浸出 7 d, 混合菌的铁浸出率达 76%。矿物中的部分硫元素被氧化为硫酸根。目前生物浸出法存在浸出周期长, 浸出废液待处理等问题需处理。

5 结 论

(1) 硫在含铁物料的开发利用中是有害元素, 影响钢铁产品的性能, 需要预先脱除。含硫杂质以硫化物、硫酸盐、自然硫 3 种形式存在, 且多以硫化物为主, 主要为黄铁矿、磁黄铁矿、白铁

矿等含铁硫化物, 以及铅、锌、铜等有色金属硫化物。

(2) 针对含铁物料的脱硫方法采用浮选法、焙烧法、浸出法等 3 种方法处理均能获得较好的脱硫效果。浮选法脱硫对硫化矿物的脱除行之有效, 但需要注意含硫杂质的嵌布特性和解离状态, 以及磁黄铁矿易氧化、难活化, 可浮性易变化的特征, 合理选择磨矿选别流程和药剂制度, 注重铜离子复合活化剂、黄药类组合捕收剂提高浮选脱硫指标。

(3) 氧化焙烧脱硫技术对硫化物和自然硫的脱除效果优良, 但需要注意脱硫产物的收集处理, 避免对环境的影响。为节能降耗和提高热效率, 可根据含硫矿物的组成和热力学性质选择合适的焙烧炉型、筛选适宜的热工制度。浸出脱硫工艺虽然总体环境友好具有发展前景, 但流程和周期较长且需要考虑脱水与废水的处理。

(4) 因含硫铁物料中的硫元素杂质复杂多样,

单一的浮选、焙烧、浸出工艺无法实现有害杂质硫元素的高效脱除。未来宜研发浮选、焙烧、浸出脱硫的联合新工艺,研制快速浮选的高效新药剂,明确多形态硫元素在焙烧过程中的迁移演变特征,培育良性高效菌种、实施短周期高效浸出,以提高含硫铁物料的脱硫效果。

参考文献:

- [1] 丁湛, 文书明, 李春龙, 等. 铁矿石脱磷硫工艺现状及同步脱除新方法[J]. *矿产综合利用*, 2020(3):56-62+32.
- DING Z, WEN S M, LI C L, et al. Status of iron phosphorus and sulfur removal process and new method of simultaneous removal[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2020(3):56-62+32.
- [2] 侯卉, 胡旺阳, 李兵. 我国铁矿石资源可持续发展的战略分析[J]. *金属矿山*, 2007(10):18-21.
- HOU H, HU W Y, LI B. Strategic analysis of the sustainable development of China's iron ore resources[J]. *Metal Mine*, 2007(10):18-21.
- [3] 李丹龙, 赵艺, 孟宇航, 等. 一种新型阻垢剂对黄铁矿浮选的应用研究[J]. *矿产综合利用*, 2019(5):52-55.
- LI D L, ZHAO Y, MENG Y H, et al. Research on the application of a new type scale inhibitor on the flotation of pyrite[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(5):52-55.
- [4] 余永富. 国内外铁矿选矿技术进展及对炼铁的影响[J]. *矿冶工程*, 2004, 24(1):26-29.
- YU Y F. Progress of iron ore processing technology at home and abroad and its influence on ironmaking[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2004, 24(1):26-29.
- [5] 任海兵. 对我国硫铁矿资源开发及利用的思考[J]. *中国矿业*, 2010, 19(3):36-39.
- REN H B. Reflections on the development and utilization of sulfur iron ore resources in China[J]. *China Mining Magazine*, 2010, 19(3):36-39.
- [6] Rezvanipour Hassan, Mostafavi Ali, Ahmadi Ali, et al. Desulfurization of iron ores: Processes and challenges[J]. *Steel Research International*, 2018, 89(7):1-14.
- [7] 胡天喜, 文书明. 硫铁矿选矿现状与发展[J]. *化工矿物与加工*, 2007(8):1-4.
- HU T X, WEN S M. Status and development of sulfur iron ore beneficiation[J]. *Industrial Minerals & Processing*, 2007(8):1-4.
- [8] 耿郑州. 难处理高硫铁精矿浮选脱硫及其机理研究[D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2014.
- GENG Z Z. Flotation desulfurization and its mechanism of difficult-to-treat high-sulfur iron ore concentrate[D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science and Technology, 2014.
- [9] 张元龙. 含硫铁矿提铁降杂试验及机理研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2013.
- ZHANG Y L. Iron extraction and impurity reduction test and mechanism study of iron ore containing sulfur[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2013.
- [10] QIU T S, WU C Y, AI G H, et al. Effects of multi-stage grinding process and grinding fineness on desulfurization separation of high-sulfurous iron ore[J]. *Procedia Engineering*, 2015, 102:722-730.
- [11] 王晓伟. 浅谈白铁矿、黄铁矿和磁黄铁矿的电子结构及其可浮性[J]. *电子测试*, 2016(11):166-167.
- WANG X W. Discussion on electronic structure and floatability of white iron, pyrite and pyrrhotite[J]. *Electronic Test*, 2016(11):166-167.
- [12] Adkins S J, Pearse M J. The influences of collector chemistry on kinetics and selectivity in base-metal sulphide flotation[J]. *Minerals Engineering*, 1992, 5(3/4/5):295-310.
- [13] Lotter N O, Bradshaw D J. The formulation and use of mixed collectors in sulphide flotation[J]. *Minerals Engineering*, 2010, 23(11):945-951.
- [14] Allison S A, O'connor C T. An investigation into the flotation behaviour of pyrrhotite[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2010, 98(3):202-207.
- [15] Arvidson B, Klemetti M, Knuutinen T, et al. Flotation of pyrrhotite to produce magnetite concentrates with a sulphur level below 0.05% w/w[J]. *Minerals Engineering*, 2013:50-51.
- [16] 彭会清, 李禄宏, 徐林. 某铁精矿浮选脱硫试验研究[J]. *金属矿山*, 2005(12):35-37.
- PENG H Q, LI L H, XU L. Experimental study on flotation desulfurization of an iron concentrate[J]. *Metal Mine*, 2005(12):35-37.
- [17] 张建超. 高硫铁精矿反浮选脱硫试验[J]. *现代矿业*, 2020, 36(7):125-127.
- ZHANG J C. Desulfurization test of high sulphide iron concentrate by reverse flotation[J]. *Modern Mining*, 2020, 36(7):125-127.
- [18] YU J, GE Y Y, CAI X W. The Desulfurization of magnetite ore by flotation with a mixture of xanthate and dioxanthogen[J]. *Minerals*, 2016, 6(3):70.
- [19] 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, 34(4):47-51.

- LIU X H, LIAO Z H, YAN X H, et al. Experimental study on comprehensive recovery of magnetite and pyrrhotite[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2014, 34(4):47-51.
- [20] 杨峰涛, 李玉凤, 王晓旭. 内蒙某铁精矿浮选脱硫试验[J]. 华北理工大学学报(自然科学版), 2016, 38(4):13-18.
- YANG F T, LI Y F, WANG X X. Flotation desulfurization test of an iron concentrate in Inner Mongolia[J]. *Journal of North China University of Science and Technology(Natural Science Edition)*, 2016, 38(4):13-18.
- [21] 韩西鹏. 金鼎铁矿浮选脱硫试验[J]. *现代矿业*, 2017, 33(10):112-113,116.
- HAN X P. Flotation desulfurization test of jingding iron ore[J]. *Modern Mining*, 2017, 33(10):112-113,116.
- [22] 赵忠花. 某硫铁矿选矿工艺流程优化设计[J]. *化工矿物与加工*, 2016, 45(12):56-58.
- ZHAO Z H. Optimization design of beneficiation process of a pyrite mine[J]. *Industrial Minerals & Processing*, 2016, 45(12):56-58.
- [23] 张敏. 攀西某铁矿选矿试验研究[J]. *矿冶工程*, 2017, 37(1):57-59.
- ZHANG M. Experimental study on beneficiation of an iron ore in panxi[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2017, 37(1):57-59.
- [24] 卜显忠, 陈彤, 薛季玮, 等. 新疆某铁矿降锌脱硫工艺研究[J]. *金属矿山*, 2021(2):77-84.
- BU X Z, CHEN T, XUE J W, et al. Studying on zinc reduction and desulfurization technology of an iron ore in Xinjiang[J]. *Metal Mine*, 2021(2):77-84.
- [25] 张洋洋, 吴雪兰, 陈意帆, 等. 某铁精矿浮选脱硫探究试验[J]. *科技视界*, 2020(28):115-118.
- ZHANG Y Y, WU X L, CHEN Y F, et al. Experimental study on flotation desulfurization of an iron concentrate[J]. *Science & Technology Vision*, 2020(28):115-118.
- [26] Soltanmohmmadi Valid, Noaparast Mohammad, Kohsari Amir Hossein, et al. Influence of flotation parameters on decreasing sulfur and phosphorus content in the gol-e-gohar iron ore concentrate[J]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2011, 46: 173-190.
- [27] Nakhaei Fardis, Irannajad Mehdi. Sulphur removal of iron ore tailings by flotation[J]. *Taylor & Francis*, 2017, 38(12):1755-1763.
- [28] 邱廷省, 赵冠飞, 朱冬梅, 等. 含硫铁矿石脱硫技术研究现状[J]. *矿山机械*, 2013, 41(3):12-16.
- QIU T S, ZHAO G F, ZHU D M, et al. Research status of desulfurization technology of ferrite bearing ore[J]. *Mining & Processing Equipment*, 2013, 41(3):12-16.
- [29] LV C, WEN S M, BAI S J, et al. Recovery of iron from a high phosphorus and sulphur iron ore by using various methods[J]. *Advanced Materials Research*, 2014, 2913:437-441.
- [30] 马淑贤, 孙春宝, 张晓亮, 等. 微波焙烧黄铁矿热分解动力学研究[J]. *中国矿业*, 2018, 27(5):138-142.
- MA S X, SUN C B, ZHANG X L, et al. Study on the kinetics of thermal decomposition of microwave roasted pyrite[J]. *China Mining Magazine*, 2018, 27(5):138-142.
- [31] 王伟伟, 黄帮福, 刘江伟, 等. 低品位矿高炉锌平衡探究[J]. *河北冶金*, 2018(1):38-41,63.
- WANG W W, HUANG B F, LIU J W, et al. Study on zinc balance in blast furnace of low grade ore[J]. *Hebei Metallurgy*, 2018(1):38-41,63.
- [32] 刘占华, 孙体昌, 孙昊, 等. 从内蒙古某高硫铁尾矿中回收铁的研究[J]. *矿冶工程*, 2012, 32(1):46-49.
- LIU Z H, SUN T C, SUN H, et al. Research on recovery from a high sulphur iron tailings in inner mongolia[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2012, 32(1):46-49.
- [33] 魏晨曦, 罗立群, 郑波涛, 等. 含铅锌难选赤褐铁矿还原焙烧及铅锌杂质同步脱除效果研究[J]. *中国矿业*, 2019, 28(12):161-166.
- WEI C X, LUO L Q, ZHENG B T, et al. Study on reduction roasting and synchronous removing of lead and zinc impurities of rerefractory hematitecontaining lead and zinc[J]. *China Mining Magazine*, 2019, 28(12):161-166.
- [34] Asaki Z, Kondo Y. Oxidation kinetics of iron sulfide in the form of dense plate, pellet and single particle[J]. *Journal of Thermal Analysis*, 1989, 35(6):1751-1759.
- [35] 张红强, 张婧, 罗果萍, 等. 白云鄂博铁精矿硫氧化焙烧过程动力学研究[J]. *内蒙古科技大学学报*, 2018, 37(1):30-37.
- ZHANG H Q, ZHANG J, LUO G P, et al. Kinetics study on sulfur oxidation roasting process of Bayan Obo iron concentrate[J]. *Journal of Inner Mongolia University of Science and Technology*, 2018, 37(1):30-37.
- [36] 张澌波, 赵青娥, 缪辉俊. 攀枝花钛铁矿氧化脱硫机理研究[J]. *钢铁钒钛*, 2014, 35(6):1-5.
- ZHANG J B, ZHAO Q E, LIAO H J. Study on oxidation desulfurization mechanism of Panzhuhua ilmenite[J]. *Iron Steel Vanadium Titanium*, 2014, 35(6):1-5.
- [37] 王德英, 孙广周, 罗兴, 等. 微波焙烧在难选铁矿中的应用

用前景[J]. *矿产综合利用*, 2013(1):1-3,13.

WANG D Y, SUN G Z, LUO X, et al. Application prospect of microwave roasting in refractory iron ore[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2013(1):1-3,13.

[38] 张文波. 加压氧化浸出工艺的机理研究[J]. *黄金科学技术*, 2011, 19(5):40-44.

ZHANG W B. Study on the mechanism of pressure oxidation leaching process[J]. *Gold Science and Technology*, 2011, 19(5):40-44.

[39] Çavusoglu Buğra, Karaca Hüseyin. Removal of sulfur from iron ore with physical and chemical methods[J]. *Journal of the Turkish Chemical Society, Section B:Chemical Engineering*, 2017(1):103-114.

[40] 谢海泉, 党元林, 张富新. 黄铁矿烧渣的脱硫及资源化[J]. *矿产综合利用*, 2005(3):42-45.

XIE H Q, DANG Y L, ZHANG F X. Desulfurization and resource utilization of pyrite cinder[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2005(3):42-45.

[41] 武彪, 温建康, 王淀佐. 黄铁矿表面 XPS 分析与生物浸

出机制研究[J]. *稀有金属*, 2017, 41(6):720-724.

WU B, WEN J K, WANG D Z. Study on surface XPS analysis and bioleaching mechanism of pyrite[J]. *Chinese Journal of Rare Metals*, 2017, 41(6):720-724.

[42] Sand Wolfgang, Gehrke Tilman, Jozsa Peter-Georg, et al. (Bio)chemistry of bacterial leaching —direct vs. indirect bioleaching[J]. *Hydrometallurgy*, 2001, 59(2):159-175.

[43] 刘晓荣, 姜圣才. 磁黄铁矿和黄铁矿的生物浸出研究[J]. *矿冶工程*, 2006, 26(6):39-42.

LIU X R, JIANG S C. Bioleaching of pyrrhotite and pyrite[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2006, 26(6):39-42.

[44] SHANG H, WEN J K, WU B, et al. Study on bioleaching of sulfur in Iron ore by mixed culture[J]. *Advanced Materials Research*, 2015, 3929:371-374.

[45] 何威, 赵开乐. 微生物浸出磁黄铁矿的试验研究[J]. *有色金属(选矿部分)*, 2019(3):23-27+32.

HE W, ZHAO K L. Experimental study on microbial leaching of pyrrhotite[J]. *Nonferrous Metals(Mineral Processing Section)*, 2019(3):23-27+32.

Research Status of Sulfur Containing Iron Materials Desulfurization Technology

Luo Liqun, Lei Yanming, Niyonzima Jean Christophe

(School of Resources and Environmental Engineering, Wuhan University of Technology, Key Laboratory of Mineral Resources Processing and Environment in Hubei Province, Wuhan, Hubei, China)

Abstract: Sulfur is a harmful impurity element that needs to be removed in the development and utilization of iron-containing materials. The sources, occurrence characteristics and hazards of sulfur in iron-containing materials were introduced successively. The technical status of desulfurization of iron-containing materials from three aspects of flotation, roasting and hydrometallurgy was summarized in proper sequence. Moreover, the applicable conditions and application characteristics of these three desulfurization methods were discussed and the advantages and disadvantages of each other were compared. Looking forward to the future research and development direction of sulfur-containing iron material desulfurization, it is pointed out that the flotation method needs to be chosen the grinding flowsheets and reagent systems reasonably, and pay attention to the copper ion composite activator and the xanthate-type composite collector to improve the flotation desulfurization index. The roasting method will be selected the appropriate roaster type and selected the appropriate thermal system according to the composition and thermodynamic properties of sulfur-containing minerals. Biological leaching should be combined the migration and evolution characteristics of multi-form sulfur elements, by cultivating benign and high-efficiency bacteria, and implementing short-period high-efficiency leaching to achieve high-efficiency desulfurization.

Keywords: Iron-containing materials; Desulfurization; Pyrite; Oxidation roasting; Bioleaching