

# 磁铁矿精矿脱硫脱氟技术研究进展

肖巍<sup>1,2</sup>, 杨娟<sup>1</sup>, 刘剑飞<sup>2</sup>, 宋群<sup>3</sup>, 李宏静<sup>2</sup>, 张鹤<sup>1</sup>, 余俊甫<sup>1</sup>

1. 西安建筑科技大学资源工程学院, 陕西西安 710055;
2. 包钢集团矿山研究院(有限责任公司), 内蒙古包头 014000;
3. 安徽恒宇环保设备制造股份有限公司, 安徽阜阳 236000

中图分类号: TD951.1 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2023)04-0155-10  
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2023.08.003

**摘要** 磁铁矿是钢铁工业的原料之一, 脱除其中有害杂质硫和氟是选矿行业长期以来面临的一个技术难题。主要总结了高硫氟磁铁矿的脱硫和脱氟技术, 特别是浮选法在磁铁矿精矿脱硫脱氟工艺中的应用情况, 同时提出了一种同步反浮选脱硫脱氟的新方法, 并对未来磁铁矿精矿脱硫脱氟技术的研究提出建议。

**关键词** 磁铁矿; 反浮选; 脱硫; 脱氟; 同步脱除

## 引言

随着现代科技的迅猛发展, 钢材质量标准也越来越高, 世界范围内的钢铁工业都在努力降低钢铁原料铁精矿中硫和氟等有害杂质含量。铁精矿是钢铁冶炼的主要原料, 其含硫与含氟的多少将直接影响生产的钢铁产品的质量。

作为炼铁的原材料, 铁精矿若含硫超标会使钢铁产品产生“热脆性”和“冷脆性”, 还会危及高炉生产, 因此, 冶炼要求铁精矿含硫量在0.40%以下<sup>[1]</sup>。而磁铁矿精矿中的硫主要以黄铁矿和磁黄铁矿形式产出, 难以脱除。在焙烧或烧结过程中, 铁精矿中的氟会以气态SiF<sub>4</sub>、HF和含氟粉尘的形式进入大气, 造成严重的氟污染问题。此外, 高氟原料还会使高炉冶炼中烧结矿产生疏松多孔薄壁结构, 不利于炼铁<sup>[2-3]</sup>; 冶炼要求铁精矿中氟含量不高于0.40%<sup>[4-6]</sup>。铁精矿中主要含氟矿物是萤石(CaF<sub>2</sub>), 其次是氟碳铈矿<sup>[7]</sup>。萤石是生产氢氟酸的原料, 世界50%以上的萤石用于生产氢氟酸, 而氢氟酸是整个氟化工产业的基础产品<sup>[8]</sup>。而化工原料用的萤石对品位要求比较高, CaF<sub>2</sub>含量需大于95%<sup>[9]</sup>。

由于磁黄铁矿的强磁性, 高硫磁铁矿精矿脱硫一般采用浮选法脱除磁黄铁矿, 萤石矿一般也采用浮选法与磁铁矿分离。高硫氟磁铁矿精矿脱硫脱氟长期以

来都是钢铁行业面临的难点也是重点, 加大对高硫氟磁铁矿脱硫脱氟工艺的研究势在必行。

## 1 高硫磁铁矿精矿脱硫技术

### 1.1 磁铁矿精矿中磁黄铁矿难以脱除的原因

磁黄铁矿化学通式为Fe<sub>1-x</sub>S(x=0~0.233), 式中x表示磁黄铁矿结构中空位的数量, 内部构造中铁原子空缺的多少决定其磁力的强弱。磁黄铁矿表面呈暗青铜黄色, 常呈致密粒状块体, 晶形呈板状, 硬度3.5~4.5, 磁黄铁矿具有易碎、易泥化和易氧化的特性, 浮选中容易被抑制, 可浮性差, 难以被浮选分离。

磁黄铁矿分为单斜、六方和斜方3种同质异象变体, 因为斜方磁黄铁矿在自然界中几乎不存在, 目前所研究的磁黄铁矿主要为单斜和六方晶系<sup>[10-11]</sup>, 晶体结构的不同直接导致矿物性质和分选过程的不同, 并且两者在矿物磁性、可浮性和化学作用方面具有不同的性能, 磁性越强, 可浮性越好<sup>[12]</sup>。六方磁黄铁矿具有顺磁性, S/Fe比值相对较小, 在其组成成分中铁原子摩尔分数约为47.8%~47.0%<sup>[13]</sup>, 单斜磁黄铁矿具有铁磁性, S/Fe比值相对较大, 在其组成成分中铁原子摩尔分数为47.0%~46.5%<sup>[14]</sup>。陈北辰<sup>[15]</sup>提出, 磁黄铁矿的浮选行为会受到其自身硫铁原子比的影响, 硫铁比越高, 磁黄铁矿的浮选回收率越高。磁铁矿精矿中磁黄

收稿日期: 2022-12-26

基金项目: 国家自然科学基金(52004197); 中国博士后科学基金(2022M712618); 陕西自然科学基金基础研究计划(2020JQ-667)

作者简介: 肖巍(1985—), 男, 博士, 副教授, 研究方向为绿色浮选药剂的研究与开发, 纳米气泡理论与应用。

通信作者: 杨娟(1999—), 女, 硕士, 研究方向为磁铁矿浮选脱氟脱硫, E-mail: 1923529868@qq.com。

铁矿难以脱除的主要原因如下:

(1)磁黄铁矿<sup>[16]</sup>易泥化,颗粒质量小、动量小、与气泡的碰撞概率小,磁黄铁矿粒与气泡之间的能垒难于克服,难以黏附于气泡表面,加大浮选分离难度。

(2)磁黄铁矿易氧化,相同条件下是黄铁矿氧化速度的几十倍。易在磁黄铁矿表面生成 FeO(OH), Fe(OH)<sub>3</sub> 等亲水层<sup>[17]</sup>,加大黄药类捕收剂在其表面吸附的难度,可浮性降低。

(3)梁冬云<sup>[14]</sup>通过浮选试验证明了单斜晶系磁黄铁矿的可浮性优于六方磁黄铁矿,两者可浮性的参差不齐,导致在同一选别条件下无法将两种晶系的磁黄铁矿同时从高硫磁铁矿中有效脱除。

(4)从磁铁矿精矿中难以脱除其中的单斜磁黄铁矿<sup>[18-19]</sup>。在磁选分离过程中,因单斜磁黄铁矿有磁性<sup>[20]</sup>,易富集于磁铁矿精矿中,因此磁黄铁矿与磁铁矿通过磁选分离是很难的<sup>[21-22]</sup>,磁选后,剩磁作用还会使二者发生磁团聚,让磁铁矿和磁黄铁矿通过磁选法进行分离变得更加困难<sup>[23]</sup>。

## 1.2 浮选脱硫工艺

### 1.2.1 浮选脱硫工艺

浮选法是目前脱除磁铁矿精矿中硫的主要方法,浮选法用于磁铁矿精矿脱硫时,污染少,效果好,但成本高,浮选一般在酸性下效果很好,而酸性条件下又不利于设备维护,而辅加磁选又可助脱其中磁性较差的六方磁黄铁矿。

阶段磨矿—阶段浮选脱硫工艺适于处理嵌布粒度较细、含硫类型(磁黄铁矿和黄铁矿)单一的铁矿石,适当磨矿还能有效擦洗硫化矿表面的氧化薄膜,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。张建超<sup>[24]</sup>针对江西某铜铁矿处理产出的铁精矿含硫高的问题(硫主要以磁黄铁矿和黄铁矿的形式存在),将试样磨矿至细度为-45 μm 占 70.68%,进行了 2 次反浮选,戊基黄药作为捕收剂,选用氟硅酸钠作活化剂,最终精矿含硫量降至 0.39%。李博琦<sup>[25]</sup>针对吉林某选厂 S 品位为 0.64% 的高硫铁精矿进行了脱硫试验(硫主要以磁黄铁矿的形式存在),比较了磨矿后浮选和直接浮选两种选别工艺:磨矿后再浮选最终硫品位为 0.104%;直接浮选最终铁精矿硫品位为 0.112%。云南某铁矿石铁品位较低仅为 20.18%,硫含量高,谢峰<sup>[26]</sup>采用阶段磨矿阶段选别反浮选工艺,最终得到铁品位为 64.15%、S 含量低至 0.26% 的合格铁精矿。刘兴华<sup>[27]</sup>对朝阳新华铂矿磁铁矿精矿进行了浮选脱硫试验(硫主要以磁黄铁矿的形式存在),对该磁铁矿精矿再磨至-0.044 mm 含量占 85%,选用捕收剂丁黄药与异丁基黄药混合,进行了 1 次粗选 2 次精选,最终获得硫含量为 0.43% 的铁精矿,

S 去除率达 53.16%。徐修生<sup>[28]</sup>进行了磁铁矿与磁黄铁矿的分离试验,在-76 μm 占 85% 的情况下,进行了一次粗选两次精选反浮选试验,最终获得硫品位低至 0.25% 的铁精矿。

麦笑宇<sup>[29]</sup>针对含硫 0.22% 的金山店铁精矿采用丁基黄药、松醇油进行一次反浮选,使得铁精矿硫含量降到了 0.04%,脱硫效果显著。在磁选工艺的合适地点放置德瑞克高频细筛,能有效克服磁选磁团聚给浮选带来的影响。孙炳泉<sup>[30]</sup>在浮选前脱磁处理消除磁团聚,可以使磁黄铁矿回收率从 78.69% 提高到 83.07%,脱硫效果显著。张锦瑞<sup>[31]</sup>通过浮选前脱磁处理硫品位为 1.92% 的含磁黄铁矿的磁铁矿,最终得到硫品位为 0.20% 的铁精矿。龙冰<sup>[32]</sup>发现柿竹园磁铁矿粗精矿矿石粒度细、含硫高(硫主要以磁黄铁矿的形式存在),决定先脱磁再反浮选脱硫,捕收剂选用丁基黄药与丁铵黑药,再通过阶段磨矿阶段选别,最终获得含硫 0.99% 的磁铁矿粗精矿。

### 1.2.2 浮选脱硫药剂

晶体中缺铁结构导致磁黄铁矿易被氧化,是降低磁黄铁矿可浮性的主要原因,合理使用活化剂<sup>[33]</sup>则成为了浮选法脱硫分离的主要研究方向。

目前浮选脱硫活化剂主要有:(1)无机酸类,如磷酸、硫酸、碳酸等;(2)有机酸类,如醋酸、草酸、羧酸等;(3)无机盐类,如硫化钠、氟硅酸钠、碳酸盐、硫酸盐、铵盐等。国内最常用的活化剂主要是硫酸和 CuSO<sub>4</sub>,大部分选矿厂还采用多种活化剂组合的方式,而伴随着工艺、设备的不断更新,大量新型药剂也不断得到验证并涌入市场。

李亮<sup>[34]</sup>利用新型活化剂 MHH-1 对新疆地区某铁选厂和进口某高硫磁铁矿精矿(硫化矿物主要为 Fe<sub>1-x</sub>S 和 FeS<sub>2</sub>)进行反浮选脱硫,最终可实现铁精矿含硫量均降到 0.27% 以下,效果比普通活化剂好,且成本较低。某高硫铁精矿铁品位为 60%、含硫高达 4.15%,主要含硫矿物为磁黄铁矿,黄荣强<sup>[35]</sup>对铁精矿进行细磨、加活化剂碳酸钠,浮选后硫含量降到了 0.45%。宁发添<sup>[36]</sup>针对某磁铁矿精矿含硫高的问题(其中硫化矿物主要为磁黄铁矿),以碳酸铵为调整剂、GN 为捕收剂、GA 为活化剂,在弱碱性的矿浆中反浮选脱除硫,得到的铁精矿含硫低至 0.18%。为脱除山东莱州铁精矿中的磁黄铁矿,李桂芹<sup>[37]</sup>添加硫酸铜以及氟硅酸钠作活化剂,浮选扫选尾矿再磁选,使铁精矿中硫含量降低至 0.42%。常富强<sup>[38]</sup>针对云南龙陵磁铁矿高含硫的问题(硫化矿物主要为磁黄铁矿和黄铁矿),通过试验对比了不同类型活化剂效果,结果发现在 140 g/t 用量的硫酸铜与 200 g/t 的硫酸组合使用时,铁精矿中硫含量从 0.95% 降到了 0.2%。

虽然对磁黄铁矿活化机理研究较少,但目前认为

黄铁矿和磁黄铁矿活化机理基本一致,两者可以通用。针对磁黄铁矿被抑制原因,活化剂活化机理可以从以下几个方面<sup>[39]</sup>研究:(1)与矿浆中  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{OH}^-$  反应时,生成难溶盐或络合物,从而消除这些离子的不利影响,如活化剂的  $\text{SO}_4^{2-}$  等阴离子能消除  $\text{Ca}^{2+}$  等的影响,大量研究表明磁黄铁矿容易受到溶液中钙离子的抑制,因为其易与磁黄铁矿表面氧化产生的  $\text{SO}_4^{2-}$  离子反应,生成硫酸钙亲水薄膜<sup>[40]</sup>;(2) $\text{H}^+$  等阳离子能降低矿浆 pH 值,清洗矿物表面的亲水膜,露出新鲜表面,如加入  $\text{H}^+$ 、铵盐或硫酸盐等,能与矿物表面亲水物质  $\text{CaSO}_4$ 、 $\text{Ca}(\text{OH})_2$  和  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  等发生反应,去除了磁黄铁矿表面的亲水膜,露出新鲜表面;(3)提高自身氧化电位,防止氧化的进一步进行,有研究<sup>[41]</sup>结果表明,磁黄铁矿被石灰抑制后,硫酸、草酸对其均可活化,且草酸的活化效果更明显,其活化机理<sup>[42]</sup>是,降低溶液的 pH 值,提高了磁黄铁矿表面氧化电位,抑制矿物表面的氧化,还能络合溶液中过量的钙离子,防止钙离子与磁黄铁矿表面硫酸根离子反应生成硫酸钙亲水膜;(4)与硫化钠盐类反应,产生  $\text{HS}^-$ ,可排挤在磁黄铁矿表面生成的  $\text{CaSO}_4$  等亲水薄膜,还会吸附在磁黄铁矿表面上,进而氧化生成单质硫,利于捕收剂的吸附。

所以目前来看,活化理论和新型活化剂的研究显得尤为重要<sup>[43-46]</sup>。大量试验均验证了活化磁黄铁矿是高硫磁铁矿精矿浮选脱硫的必要手段<sup>[47-53]</sup>。

### 1.3 微生物脱硫

微生物脱硫是一个由好氧、嗜酸性铁或硫氧化细菌或古细菌使金属硫化物氧化至金属离子和硫酸盐的过程<sup>[54-56]</sup>,是一种有效的铁精矿脱硫方法,同时也是对环境污染较低的一种方法。现有研究主要从微生物生长、选育,微生物与矿物的作用等方面展开。现如今国内外研究者已经对铁精矿微生物法脱硫做了大量的研究<sup>[57-59]</sup>。卢梦<sup>[60]</sup>以嗜酸菌 LM-1(嗜酸菌群)与菌株 LM-2(嗜酸性氧化亚铁硫杆菌(T.f 菌))对铁精矿进行脱硫试验,结果表明嗜酸菌群对铁精矿的脱硫率达到 79.8%,含硫量从 2.08% 降到 0.42%,T.f 菌对铁精矿的脱硫率达到 45.7%,含硫量从 2.08% 降到 1.13%。刘德洪<sup>[61]</sup>也采用了微生物法对朝鲜某朝鲜硫铁矿烧渣经磁选后获得的铁精矿进行了脱硫处理,采用的微生物是氧化亚铁硫杆菌,最终含硫量从 1.14% 降到 0.45%,脱硫率达 60.5%。Qin 等<sup>[62]</sup>的研究结果表明,混合嗜酸菌与氧化亚铁硫杆菌可有效降低铁精矿中的硫含量,30 d 内硫脱除率分别为 79.8% 和 45.7%。

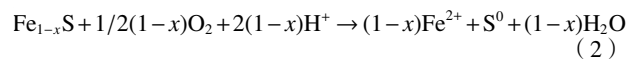
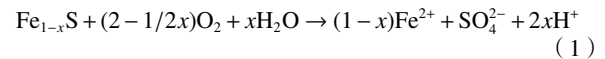
微生物浸出技术是生物、冶金、化学和矿物等多学科交叉的一门技术。截至目前,据报道<sup>[63-66]</sup>可用于浸出硫化矿物的微生物有多种,在有氧的情况下,它们可通过氧化硫化矿物、*gog* 铁离子以及元素硫等来

获得能量,并依靠固定碳或一些有机营养物而生长。经长期研究,目前主要铁精矿脱硫的微生物如表 1 所示:

截至目前,关于铁精矿生物浸出<sup>[67-68]</sup>金属硫化物的机理一直存在着很多争议,而直接作用和间接作用占据着主导地位。

#### (1) 直接作用机理

直接作用机理<sup>[69]</sup>是指细菌吸附在矿物表面,通过释放相应酶促进硫化物溶解的过程。

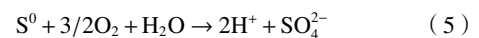
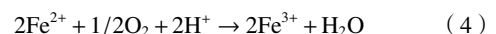
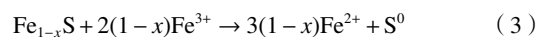


但是更深层次的研究结果显示,直接作用机理<sup>[70]</sup>并没有真实发生,金属硫化物的细菌氧化是通过  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{H}^+$  对其晶格的腐蚀作用所导致的,而非细菌的酶的催化作用所导致。

细菌与铁精矿直接作用是微生物铁精矿脱硫的一种重要的方式。细菌直接附着在硫化矿上,卢梦<sup>[60]</sup>利用铁氧化酶和硫氧化酶的催化氧化作用,将表面的硫化矿溶解为可溶性硫酸盐进入到浸出液中,从而降低硫含量。

#### (2) 间接作用机理

硫化矿的浸出过程是将三价铁作为中间体的氧化还原反应完成的,三价铁作为氧化剂氧化金属硫化物,产生了二价铁离子和元素硫,在细菌浸出过程中,会将二价铁氧化成三价铁,最终三价铁又重新参与到溶解反应过程中,构成了一个氧化循环。反应过程产生的元素硫会被硫氧化菌进一步氧化成硫酸,能消除部分硫膜的覆盖带来的抑制作用,并为反应系统提供酸性条件,此过程不一定需要细菌吸附在矿物表面。



据 Qin<sup>[62]</sup> 等报道,在细菌 *A.ferrooxidans* 的作用下, $\text{Fe}^{2+}$  被氧化为  $\text{Fe}^{3+}$  后, $\text{Fe}^{3+}$  作为氧化剂氧化硫化矿,生成  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{S}^0$ 。*A.ferrooxidans* 又将  $\text{Fe}^{2+}$  和  $\text{S}^0$  依次氧化为  $\text{Fe}^{3+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$ 。 $\text{Fe}^{3+}$  还可以氧化铁精矿中的硫,从而显著提高浸出率<sup>[71-73]</sup>。

直接作用和间接作用其作用机理如图 1 所示。

#### (3) 联合作用<sup>[74]</sup>机理

在浸出过程中既有细菌直接作用,又有经铁离子氧化的间接作用,尤其是有铁离子的情况下,很多时候这两种作用都会同时发生,只是说两种作用的主次不一样。冯雅丽<sup>[75]</sup>以含硫量为 3.18% 的黄铁矿烧渣为研究对象,利用氧化亚铁硫杆菌进行黄铁矿烧渣脱硫,研究了矿浆浓度、 $\text{Fe}^{3+}$  及 pH 值对脱硫率的影响。研究表明,T.f 菌对黄铁矿烧渣脱硫是直接浸出作用与间接浸出作用的结合,将硫含量降至 0.42%,达到了冶



表 1 铁精矿脱硫的微生物汇总表

Table 1 Microbial summary table for desulfurization of iron concentrate

种类	名称	营养类型	氧化对象
中温菌 <i>Mesophile</i>	<i>Thiobacillus ferrooxidans</i>	自养	Fe <sup>2+</sup>
	<i>Thiobacillus thiooxidans</i>	自养	S <sup>0</sup>
	<i>Leptospirillum ferrooxidans</i>	自养	Fe <sup>2+</sup>
	<i>Leptospirillum ferriphilum</i>	自养	Fe <sup>2+</sup>
	<i>Acidiphilum spp</i>	异养	S <sup>0</sup>
	<i>Acidiphilum SJH</i>	异养	S <sup>0</sup>
中等嗜热菌 <i>Moderatethermophile</i>	<i>Acidithiobacillus caldus</i>	自养或异养	S <sup>0</sup>
	<i>Sulfobacillus acidophilus</i>	自养或异养	S <sup>0</sup> 、Fe <sup>2+</sup>
	<i>Sulfobacillus thermosulfidooxidans</i>	自养或异养	S <sup>0</sup> 、Fe <sup>2+</sup>
	<i>Acidimicrobium ferrooxidans</i>	自养	S <sup>0</sup> 、Fe <sup>2+</sup>
	<i>Alicyclobacillus spp</i>	自养	S <sup>0</sup> 、Fe <sup>2+</sup>
	<i>Alicyclobacillus disulfidooxidans</i>	自养	S <sup>0</sup> 、硫化物
	<i>Alicyclobacillus torlerans</i>	自养	S <sup>0</sup> 、硫化物
	<i>Ferroplasma acidammanus</i>	自养	S <sup>0</sup> 、硫化物
	<i>Ferroplasma cyperxacervatum</i>	自养	S <sup>0</sup> 、硫化物
	<i>Ferroplasma acidophilum</i>	自养	S <sup>0</sup> 、硫化物
	<i>Moiallosphaera hakonensis</i>	异养	S <sup>0</sup> 、硫化物、Fe <sup>2+</sup>
	<i>Acidianus brierleyi</i>	自养或异养	S <sup>0</sup> 、Fe <sup>2+</sup>
	<i>Acidianus infernus</i>	自养或异养	S <sup>0</sup> 、Fe <sup>2+</sup>
	<i>Sulfolobus acidocaldarius</i>	异养	S <sup>0</sup>
	<i>Sulfolobus metallicus</i>	自养	S <sup>0</sup>
	<i>Acidianus Ambivalens</i>	自养	S <sup>0</sup> 、Fe <sup>2+</sup>
	<i>Sulfolobus aceticus</i>	异养	S <sup>0</sup>
	<i>Ferroglobus placidus</i>		Fe <sup>2+</sup>
极端嗜热菌 <i>Extreme thermophile</i>	<i>Hydrogenobaculum acidophilus</i>	异养	氧化S、H <sup>+</sup> 产生硫酸
	<i>Leptospirillum thermo ferrooxidans</i>	自养	FeS
	<i>Metallosphaera sedula</i>	自养	S、硫化物
	<i>Metallosphaera prunae</i>	自养	S、硫化物
	<i>Sulfolobus metallicus</i>	自养	S、硫化物
	<i>Sulfolobus rivotincti</i>	自养	S、硫化物
<i>Sulfolobus shibatae</i>	自养	S、硫化物	

炼钢铁原料的标准。

虽然微生物法脱硫的效果非常显著,但同样存在缺陷,其浸出时间过长,效率太低,微生物菌体的培养环境也随矿物种类、季节、地域的不同受到很多的限制,均需要大量的试验去改善<sup>[76]</sup>,且当前利用微生物法脱硫的各项研究还不够完善,大多数为小型试验或者批量试验。在机理方面,虽然目前关于金属硫化矿物细菌浸出方面的研究有很多,但对机理的认识还不是很统一,存在着一些争议,因此,为更好地了解细菌如何溶解或暴露金属硫化物,继续探究细菌对硫化矿物的浸出机理很有必要。

### 1.4 联合脱硫工艺

硫含量对冶炼产品的工业性能会有严重的破坏<sup>[75]</sup>。在实际生产中铁精矿中硫含量是决定铁精矿产品品质的重要因素之一,高硫磁铁矿精矿中的强磁性的磁黄铁不能通过磁选分离,必须联合其他工艺。常见的有磁选—浮选工艺、磁选—磨矿—浮选、磁选—焙烧—浮选工艺<sup>[76]</sup>。

对于理论品位低、含硫种类多的弱磁性铁矿石,通过磁选—浮选联合工艺可得到杂质含量低的铁精矿,有效提高产品质量。马崇振<sup>[77]</sup>针对国外某高硫铁矿先采用阶段磨矿阶段磁选,进而采用一次粗选三次精选三次扫选的反浮选进行脱硫(硫化矿物主要是磁黄铁矿),最终得到了铁精矿硫含量 0.047%、硫脱除率 97.35% 的良好选别指标。齐银山<sup>[78]</sup>针对山东牟平

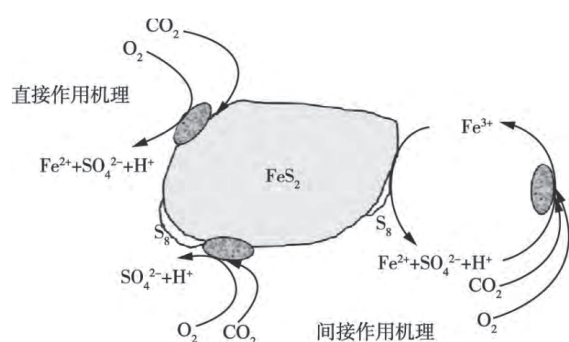


图1 硫化矿物细菌浸出直接/间接作用机理

Fig. 1 Direct/indirect mechanism of bacterial leaching of sulfide minerals

某含硫 0.402% 的选铁尾矿(硫化矿物主要是磁黄铁矿),先弱磁选预处理,粗精矿磨矿至 $-0.076\text{ mm}$ 占 92%,采用一粗二扫浮硫,最后经一段弱磁选,得到铁精矿含硫 0.915% 的选矿指标。蒙古国某磁铁精矿含硫较高,李永亨<sup>[79]</sup>采用磨矿+反浮选+磁选工艺,该工艺获得的铁精矿含硫 0.35%,达到了降硫的目的。罗帅<sup>[80]</sup>对原矿硫品位为 3.92% 的云南某高硫铁矿(硫主要以黄铁矿和磁黄铁矿的形式存在)进行了脱硫试验。对磁选抛尾后得到的铁精矿,先经过磨矿,再进行了一次粗选一次精选二次扫选浮选,尾矿再进行一次磁选,获得含硫量为 0.29% 的铁精矿。赵志强<sup>[81]</sup>对云南某高硫铁矿石(主要硫化矿物为磁黄铁矿和黄铁矿)进行了脱硫试验,将磨矿细度定为 $-74\ \mu\text{m}$ 占 60%,经 1 次弱磁选,再对弱磁选精矿进行反浮选,选用组合活化剂 NC 和新型捕收剂 DY,最终获得的优质铁精矿含硫低至 0.08%。孟宪瑜<sup>[33]</sup>发现,在弱酸性介质中添加硫化钠和硫酸铜组合可以强化磁黄铁矿浮选,然后采用先浮选后磁选的联合工艺,最终铁精矿中硫的含量降到 0.11%。

刘占华<sup>[82]</sup>针对经过浮选产生的 S 含量为 5.87% 的高硫铁尾矿,采用磁选—直接还原焙烧联合工艺方法获得 S 含量 0.39% 的直接还原铁产品。余俊<sup>[83]</sup>针对巴彦淖尔高硫铁矿,在  $800\text{ }^\circ\text{C}$  条件下将含硫的铁矿物进行焙烧,得到的铁精矿品位 58.27%、硫品位 0.43%。由于焙烧过程中硫被氧化产生  $\text{SO}_2$ 、 $\text{SO}_3$  等污染物污染环境,且焙烧成本较高且对选厂的密闭环境要求较高,故焙烧—浮选联合工艺没有得到大范围推广。

## 2 高氟磁铁矿精矿脱氟工艺研究现状

萤石矿物属等轴晶系,晶形多呈立方体,少数为菱形十二面体及八面体。萤石常与石英、方解石、重晶石、高岭石、金属硫化物共生。目前,我国针对萤石矿的选矿方法主要是手选法、重选法、浮选法<sup>[84]</sup>。而目前现有技术中,针对微细粒矿物最好的选别方法

便是浮选,同时也是目前分离萤石与磁铁矿的最佳方法<sup>[8]</sup>。

在萤石的浮选过程中,常用的捕收剂有脂肪酸类、烷基磺酸盐及烷基硫酸盐类、磷酸类等,另外有研究人员使用胺类捕收剂也取得了较好的浮选效果。目前最常用的是脂肪酸类捕收剂,特别是油酸,由于其价格低廉、捕收性能好,且能在矿物表面形成稳定的化学吸附,因而长期被应用于萤石的浮选。

康德伟<sup>[85]</sup>针对白云鄂博磁选铁精矿氟含量较高的问题,进行了反浮选脱氟试验,该矿石氟含量为 2.40%,用 GE-28 作为捕收剂,采用 1 次粗选 1 次精选浮选流程,获得了氟含量为 0.42% 的磁铁精矿。石小敏<sup>[86]</sup>将餐饮废油经预处理、皂化、酸化等步骤合成了 JZQ-F 捕收剂,应用于铁精矿反浮选脱氟试验后,获得了良好闭路试验指标:铁精矿中铁品位达到 67.31%,铁回收率 96.50%,氟品位降低到 0.36%。康德伟<sup>[87]</sup>针对包头某钢铁厂铁精矿脱氟问题,使用两种不同的捕收剂 TF-1 和 GE-28 分别对铁精矿进行脱氟研究,采用“一粗一扫一精”的闭路试验流程,使用捕收剂 TF-1 比捕收剂 GE-28 降低氟含量 0.16%,铁精矿品位提高 0.20%。欧阳崇钟<sup>[88]</sup>对某高氟铁矿进行了脱氟的工艺研究,采用阶段磨矿—阶段弱磁选—弱磁铁精矿反浮选—浮选尾矿再磨再选工艺流程,获得氟含量为 0.38% 的铁精矿,脱氟效果良好。温贵<sup>[89]</sup>对包钢白云鄂博铁矿原选厂磁铁矿采用了阶段磨矿、阶段弱磁选、反浮选工艺,浮选精矿氟含量降低了 0.01 百分点达到 0.26%。丘世澄<sup>[90]</sup>对某碳酸盐型低品位萤石进行工艺试验,采用脱硫—粗选萤石—精选,通过 1 次粗选 5 次精选 2 次扫选,获得的萤石精矿  $\text{CaF}_2$  品位为 98.07%、回收率为 80.80%。

## 3 高硫氟磁铁精矿脱硫脱氟新方法

高硫氟磁铁精矿脱硫脱氟的研究报道中,反浮选异步脱硫脱氟是常规的方法。从铁矿脱硫、脱氟技术的研究可知,异步脱硫脱氟存在流程相对复杂、药剂添加种类多、药剂用量大等诸多问题。硫酸铜常作为脱硫过程中的活化剂,张波<sup>[91]</sup>发现,铜离子、铁离子活化萤石效果很好,在碱性条件下,铜离子、铁离子会形成氢氧化物、络合物沉淀,吸附在萤石的表面,为捕收剂创造吸附的活性位点,实现了对萤石的活化。欧阳崇德<sup>[88]</sup>采用水玻璃作抑制剂、脂肪酸类药剂 CY-50 作捕收剂,对铁精矿进行选择性脱氟试验,取得较好的脱氟效果。而萤石浮选常使用的抑制剂水玻璃,还能作为分散剂,有效减少因为磁团聚带来的浮选脱硫问题,为硫氟同步脱除奠定了基础。

一直以来,包钢生产烧结矿或球团矿的主要含铁原料都是自产的白云鄂博铁精矿,针对包钢磁选铁精矿硫氟超标问题,其中氟元素主要以萤石、氟碳铈矿

等形态存在,硫主要以黄铁矿和磁黄铁矿的形式存在。为了实现对高硫氟磁铁矿精矿硫氟的高效率、低成本脱除目标,结合磁黄铁矿以及萤石矿物学特征,作者进行了一系列反浮选同步脱氟脱硫初步探索试验,主要是黄药类捕收剂与黑药组合,同步加入脂肪酸类捕收剂,添加活化剂草酸、分散剂六偏磷酸钠以及 pH 调整剂等药剂,初步结果显示,相比分步脱硫脱氟试验效果,同步浮选硫和氟的回收率均大幅上升,效果显著,因此,含硫含氟磁铁矿精矿同步反浮选展现出较好前景。

而关于高效脱硫脱氟捕收剂以及调整剂实现硫氟的同步浮选技术今后是否能有效实施,主要在于以下 2 个方面:(1)不同矿物药剂同步添加是否会出现矿物的竞争吸附,降低目的矿物的捕收效果。(2)能否在实现硫氟有效回收的同时也能实现对磁铁矿物的有效抑制。

#### 4 结语

虽然我国铁矿储量大,但是矿床种类多,成因及成矿条件较为复杂,开采难度越来越大。高品质的铁矿产品生产是 21 世纪以来中国矿业一直追求的目标。铁矿石中含硫含氟量越低越好,而浮选法在磁铁矿脱硫脱氟工艺中普遍应用,磁黄铁矿的药剂研究方向主要在活化剂和捕收剂上,萤石浮选药剂的研究方向则集中在抑制剂和捕收剂方面,而在同步浮选脱硫脱氟工艺研究中,新型组合捕收剂及活化剂的开发则是高硫氟磁铁矿脱硫脱氟技术的主要发展趋势,同时,在同步浮选脱硫脱氟过程中实现对磁铁矿的选择性抑制也将是此类磁铁矿资源高效开发的重点。突破传统脱硫脱氟工艺,寻求更为高效的脱硫脱氟新方法,更有望实现高硫氟磁铁矿石脱硫、脱氟。

#### 参考文献:

- [1] 饶峰,童雄,黄宇林,等.云南文山某铁精矿脱硫的试验研究[J].云南冶金,2007(5):13-16.  
RAO F, TONG X, HUANG Y L, et al. Experimental study on desulfurization of an iron concentrate from Wenshan, Yunnan Province[J]. Yunnan Metallurgy, 2007(5): 13-16.
- [2] 张鸣一.铁精矿焙烧过程中氟化物生成的热力学与动力学[D].包头:内蒙古科技大学,2014.  
ZHANG M Y. Thermodynamics and kinetics of fluoride formation during roasting of iron concentrate[D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science and Technology, 2014.
- [3] 蔡隆九,宋玉萍,王伟华.包钢的氟污染及其治理[J].包钢科技,2002(1):78-80.  
CAI L J, SONG Y P, WANG W H. Fluorine pollution of Baotou Steel and its treatment[J]. Baotou Steel Technology, 2002(1): 78-80.
- [4] 杨振刚.白云鄂博铁精矿焙烧过程氟、钾、钠逸出研究[D].包头:内蒙古科技大学,2015.  
YANG Z G. Study on the escape of Fluorine, potassium and sodium during roasting of Bayan Obo iron Concentrate[D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science and Technology, 2015.
- [5] 张芳.白云鄂博铁精矿焙烧过程氟化物逸出机理研究[D].北京:北京科技大学,2015.  
ZHANG F. Study on the mechanism of fluoride escape during the roasting of Bayan Obo iron concentrate[D]. Beijing: University of Science and Technology Beijing, 2015.
- [6] ZHANG Y, ZHANG Q. Flow process and energy release of hydrogen in fluorine[J]. *International Journal of Hydrogen Energy*, 2023, 48(5): 2044-2054.
- [7] 宋忠宝,栗亚芝,张江华,等.一种重要的非金属资源——萤石矿的开发及利用[J].西北地质,2005(4):54-59.  
SONG Z B, LI Y Z, ZHANG J H, et al. Development and utilization of fluorite ore, an important non-metallic resource[J]. *Northwestern Geology*, 2005(4): 54-59.
- [8] 朱建光.萤石浮选的几个问题[J].国外金属矿选矿,2004(6):4-9.  
ZHU J G. Several problems of fluorite flotation[J]. *Mineral Processing of Metal Ore Abroad*, 2004(6): 4-9.
- [9] 许宁.磷肥工业废气中氟资源的综合利用[J].江苏化工,2006(15):17-19.  
XU N. Comprehensive utilization of fluorine resources in waste gas of phosphate fertilizer industry[J]. *Chemical Industry in Jiangsu Province*, 2006(15): 17-19.
- [10] 覃武林.高碱抑制硫铁矿及活化浮选机理研究[D].长沙:中南大学,2009.  
TAN W L. Study on mechanism of high alkali inhibiting pyrite and activated flotation[D]. Changsha: Central South University, 2009.
- [11] MILLER JD, LI J, DAVIDTZ JC, et al. A review of pyrrhotite flotation chemistry in the processing of PGM ores[J]. *Minerals Engineering*, 2005, 18(8): 855-865.
- [12] 洪秋阳.磁黄铁矿晶体化学和可浮性研究[D].长沙:中南大学,2011.  
HONG Q Y. Study on crystal chemistry and floatability of pyrrhotite[D]. Changsha: Central South University, 2011.
- [13] 洪秋阳,汤玉和,王毓华,等.磁黄铁矿结构性质与可浮性差异研究[J].金属矿山,2011(1):64-67.  
HONG Q Y, TANG Y H, WANG Y H, et al. Study on structural properties and floatability difference of pyrrhotite[J]. *Metal Mine*, 2011(1): 64-67.
- [14] 梁冬云,何国伟,邹霓.磁黄铁矿的同质多象变体及其选别性质差异[J].广东有色金属学报,1997(1):1-5.  
LIANG D Y, HE G W, ZOU N. Homogenous polyimage variants of pyrrhotite and their differences in sorting properties[J]. *Guangdong Journal of Nonferrous Metals*, 1997(1): 1-5.
- [15] 陈北辰.强化磁黄铁矿浮选因素的探讨[J].化工矿山技术,1986(1):13-15.  
CHEN B C. Discussion on strengthening flotation factors of pyrrhotite[J]. *Chemical Mining Technology*, 1986(1): 13-15.
- [16] LASKOWSKI J, XU Z, YOON R. Energy barrier in particle-to-bubble attachment and its effect on flotation kinetics[J]. *Industrie Minerale Mines Et Carrieres Les Techniques*, 1992: 95.
- [17] 95/00859 Environmental geochemistry of sulfide oxidation[J]. 1995, 36(1): 50.
- [18] 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: 4-12.
- [19] 程建忠,刘占全,耿郑州,等.高硫磁铁矿浮选脱硫工艺及机理研究现状[J].矿产保护与利用,2013(5):51-54.  
CHENG J Z, LIU Z Q, GENG Z Z, et al. Research status of flotation



- desulfurization technology and mechanism of high sulfur magnetite[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2013(5): 51-54.
- [20] 刘能云, 邓海波, 王虹. 分离高硫磁铁矿中磁黄铁矿的研究进展[J]. 有色矿冶, 2009, 25(5): 17-20.  
LIU N Y, DENG H B, WANG H. Research progress on separation of pyrrhotite from high sulfur magnetite[J]. Non-Ferrous Metallurgy, 2009, 25(5): 17-20.
- [21] HE M F, QIN W Q, LI W Z, et al. Flotation performances of polymorphic pyrrhotite[J]. Journal of Central South University, 2012, 19(1): 238-243.
- [22] CHANDRA A, GERSON A. A review of the fundamental studies of the copper activation mechanisms for selective flotation of the sulfide minerals, sphalerite and pyrite[J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2009, 145(1/2): 97-110.
- [23] 杨菊, 吴熙群, 李成必. 难选磁黄铁矿浮选工艺研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2002(4): 11-13.  
YANG J, WU X Q, LI C B. Study on flotation process of refractory pyrrhotite[J]. Non-Ferrous Metals (Beneficiation part), 2002(4): 11-13.
- [24] 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. Desulphurization experiment of high sulfur iron concentrate by reverse flotation[J]. Modern Mining, 2020, 36(7): 125-127.
- [25] 李博琦, 谢贤, 纪翠翠, 等. 吉林某选厂铁精矿脱硫试验研究[J]. 有色金属工程, 2021, 11(4): 88-95.  
LI B Q, XIE X, JI C C, et al. Experimental study on desulphurization of iron Concentrate in Jilin Concentrator[J]. Non-Ferrous Engineering, 2021, 11(4): 88-95.
- [26] 谢峰, 童雄, 吕晋芳. 云南某低品位难选磁铁矿选矿试验研究[J]. 矿冶, 2011, 20(4): 47-50.  
XIE F, TONG X, LV J F. Experimental study on beneficiation of a low-grade refractory magnetite from Yunnan[J]. Mining and Metallurgy, 2011, 20(4): 47-50.
- [27] 刘兴华, 李淑菲, 袁致涛, 等. 朝阳新华铅矿铁精矿脱硫试验研究[J]. 有色矿冶, 2011, 27(4): 23-26.  
LIU X H, LI S F, YUAN Z T, et al. Flotation desulfurization of iron concentrate in chaoyang Xinhua molybdenum mine[J]. Non-Ferrous Mining and Metallurgy, 2011, 27(4): 23-26.
- [28] 徐修生. 磁黄铁矿与磁铁矿分离的试验研究[J]. 金属矿山, 2004(6): 36-39.  
XU X S. Test research on separation of pyrrhotite from magnetite[J]. Metal Mine, 2004(6): 36-39.
- [29] 麦笑宇. 金山店铁矿铁精矿降硫试验研究[J]. 矿冶工程, 2005, 25(5): 30-32.  
MAI X Y. Study on the reducing sulfur in iron concentrate from Jinshandian Iron Mine[J]. Metal Materials and Metallurgy Engineering, 2005, 25(5): 30-32.
- [30] 孙炳泉. 影响磁黄铁矿可浮性因素的探讨[J]. 安徽冶金, 1991(1): 29-34.  
SUN B Q. Discussion on the factors affecting the floatability of pyrrhotite[J]. Anhui Metallurgy, 1991(1): 29-34.
- [31] 张锦瑞. 含硫磁铁矿的选矿试验研究[J]. 矿业快报, 2000(10): 1-3.  
ZHANG J R. Experimental research on the beneficiation of sulphur-containing magnetite ore[J]. Express Information of Mining Industry, 2000(10): 1-3.
- [32] 龙冰, 谢加文, 黄伟生, 等. 柿竹园磁铁矿粗精矿提质选矿试验[J]. 矿产综合利用, 2022(4): 41-47.  
LONG B, XIE J W, HUANG W S, et al. Experimental study on beneficiation of coarse concentrate from Shizhuyuan magnetite mine[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2022(4): 41-47.
- [33] 孟宪瑜. 磁铁矿与磁黄铁矿的浮选分离的试验研究[J]. 有色矿冶, 2011, 27(5): 16-17.  
MENG X Y. Experimental study on flotation separation of magnetite and pyrrhotite[J]. Non-Ferrous Metallurgy, 2011, 27(5): 16-17.
- [34] 李亮, 徐修生. 新型活化剂MHH-1在分离磁黄铁矿与磁铁矿中的应用[J]. 矿业快报, 2004(6): 50-51.  
LI L, XU X S. Application of novel activator MHH-1 in separation of pyrrhotite and magnetite[J]. Express Information of Mining Industry, 2004(6): 50-51.
- [35] 黄荣强, 阙绍娟. 某铁精矿降硫试验[J]. 现代矿业, 2013, 29(6): 102-104.  
HUANG R Q, QUE S J. Test on sulfur reduction of an iron concentrate[J]. Modern Mining, 2013, 29(6): 102-104.
- [36] 宁发添. 某进口铁矿石磁选铁精矿浮选脱硫试验研究[J]. 大众科技, 2021, 23(10): 38-40.  
NING F T. Experimental study on desulphurization by flotation of magnetic separation concentrate of imported iron ore[J]. Popular Science and Technology, 2021, 23(10): 38-40.
- [37] 李桂芹. 含有磁黄铁矿的铁矿石选别中硫的活化[J]. 化工矿山技术, 1996(6): 27-29.  
LI G Q. Activation of sulfur in the separation of iron ore containing pyrrhotite[J]. Chemical Mining Technology, 1996(6): 27-29.
- [38] 常富强. 云南龙陵含硫铁矿石降硫试验研究[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2011.  
CHANG F Q. Experimental study on sulfur reduction of sulfur-bearing iron ore from Longling, Yunnan province[D]. Kunming: Kunming University of Science and Technology, 2011.
- [39] 杨云, 赵冠飞, 刘松, 等. 磁黄铁矿活化剂及机理研究现状[J]. 矿冶工程, 2012, 32(z1): 290-293.  
YANG Y, ZHAO G F, LIU S, et al. Research status of pyrrhotite activator and its mechanism[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2012, 32(z1): 290-293.
- [40] COMSTOCK M. Environmental geochemistry of sulfide oxidation, copyright, 1993 advisory board, foreword[J]. ACS Books, 1994.
- [41] 覃武林, 孙伟, 张英, 等. 基于交流阻抗技术的磁黄铁矿活化浮选研究[J]. 矿冶工程, 2009, 29(2): 32-35.  
TAN W L, SUN W, ZHANG Y et al. Study on activated flotation of pyrrhotite based on AC impedance technology[J]. Metal Materials and Metallurgy Engineering, 2009, 29(2): 32-35.
- [42] 黄红军. 低活性难选硫铁矿高效活化应用基础研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011.  
HUANG H J. Basic research on high efficiency activation of refractory pyrite with low activity[D]. Changsha: Central South University, 2011.
- [43] XI X J, KELEBEK S. Activation of xanthate flotation of pyrite by ammonium salts following its depression by lime[Z]. Elsevier, 2000, 13: C8b-C43b.
- [44] 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 desulphurization by flotation of an iron concentrate[J]. Metal Mine, 2005(12): 35-37.
- [45] 牛福生, 白丽梅, 吴根, 等. 宣钢龙烟细赤铁矿磁一反浮选试验研究[J]. 金属矿山, 2008(2): 49-52.  
NIU F S, BAI L M, WU G, et al. Experimental study on high intensity magnetic-reverse flotation of Longyan oolitic hematite from

- Xuangang[J]. *Metal Mine*, 2008(2): 49-52.
- [46] WU B C, DENG S, WANG H Y, et al. Insight into the degradation of ammonium dibutyl dithiophosphate by natural pyrrhotite-activated peroxydisulfate: Activation mechanisms, DFT studies[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 401: 126105.
- [47] 周庆华, 崔毅琦, 童雄. 国内外磁黄铁矿浮选的研究概况[J]. *金属矿山*, 2005(5): 24-26.  
ZHOU Q H, CUI Y Q, TONG X. Research overview of pyrrhotite flotation at home and abroad[J]. *Metal Mine*, 2005(5): 24-26.
- [48] 王志强, 吕宪俊, 褚会超, 等. 尾矿的火山灰活性及其在水泥混合材料中的应用[J]. *硅酸盐通报*, 2017, 36(1): 97-103.  
WANG Z Q, LU X J, CHU H C, et al. The volcanic ash activity of the tailings and its application in cement mixed materials[J]. *Bulletin of the Chinese Ceramic Society*, 2017, 36(1): 97-103.
- [49] BOZKERT V, XU Z, FINCH J. Pentlandite/pymhotite interaction and xanthate adsorption[J]. *Int J Miner Process*, 1998, 52: 203-214.
- [50] 陆长龙. 朝阳新华铜矿铁精矿脱硫试验研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2008.  
LU Z L. Experimental study on desulphurization of iron concentrate from Chaoyang Xinhua molybdenum mine[D]. Shenyang: Northeastern University, 2008.
- [51] 王云亮. 铁精矿提质降硫试验研究与生产实践[J]. *中国矿山工程*, 2006(1): 41-44.  
WANG Y L. Experimental research and production practice on quality improvement and sulfur reduction of iron concentrate[J]. *China Mine Engineering*, 2006(1): 41-44.
- [52] 刘晓菲, 马英强, 邹元辉, 等. 磁黄铁矿浮选分离研究进展[J]. *世界有色金属*, 2017(8): 241-242.  
LIU X F, MA Y Q, ZOU Y H, et al. Research progress in flotation separation of pyrrhotite[J]. *Non-Ferrous Metals of the World*, 2017(8): 241-242.
- [53] KWONG E. Abiotic and biotic pyrrhotite dissolution[D]. University of Waterloo, 1995.
- [54] 王淀佐, 李宏煦, 阮仁满. 硫化物的生物冶金及其研究进展[J]. *矿冶*, 2002, 11(z1): 8-12, 59.  
WANG D Z, LI H X, RUAN R M. Research progress in bio-metallurgy of sulfide ore[J]. *Mining and Metallurgy*, 2002, 11(z1): 8-12, 59.
- [55] THIEMAN W. Introduction to biotechnology[M]. Pearson Education India, 2009.
- [56] BASKAR C, BASKAR S, DHILLON R. Biomass conversion: The interface of biotechnology, chemistry and materials science[M]. Springer Science & Business Media, 2012.
- [57] CHEN S, QIU G Z, QIN W Q, et al. Bioleaching of sphalerite by acidithiobacillus ferrooxidans and acidithiobacillus thiooxidans cultured in 9K medium modified with pyrrhotite[J]. *Journal of Central South University of Technology*, 2008, 15(4): 503-507.
- [58] GLEISNER M, HERBERT J, KOCKUM P. Pyrite oxidation by acidithiobacillus ferrooxidans at various concentrations of dissolved oxygen[J]. *Chemical Geology*, 2006, 225(1/2): 16-29.
- [59] 田翱宇. 硫铁矿烧渣的微生物脱硫的试验研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2004.  
TIAN A Y. Experimental study on microbial desulfurization of pyrite cinder[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2004.
- [60] 卢梦. 嗜酸菌对铁精矿的液浸脱硫研究及安全评价[D]. 天津: 天津理工大学, 2021.  
Research and safety evaluation of leaching desulfurization of iron concentrate by acidophilus [D]. Tianjin, Tianjin University of Technology, 2021.
- [61] 刘德洪, 金文杰, 朱新宇. 微生物法脱除大石桥硫铁矿烧渣中硫的研究[J]. *工业安全与环保*, 2006, 32(8): 10-11.  
LIU D H, JIN W J, ZHU X Y. Research on removing sulfur from Dashiqiao pyrite slag with microorganism[J]. *Industrial Safety and Environmental Protection*, 2006, 32(8): 10-11.
- [62] QIN, S.Y., LIU, X.L., LU, M. Acidithiobacillus ferrooxidans and mixed acidophilic microbiota oxidation to remove sulphur impurity from iron concentrate[J]. *Biochemical Engineering Journal*, 2022, 187.
- [63] CUI X L, ZUO H E, WEN J K, et al. Bioleaching and desulfurization of pyrite roasting residues by NB bacteria for the recovery of Cu, Zn and the magnetic materials[C]. *Trans Tech Publ*, 2017: 451-455.
- [64] 贺治国, 钟慧, 胡岳华, 等. 金属硫化物生物浸出过程微生物多样性及复杂界面作用机理[Z]. 2014.  
HE Z G, ZHONG H, HU YH, et al. Microbial diversity and complex interfacial mechanism of metal sulfide ore bioleaching process[Z]. 2014.
- [65] 李邦梅. 嗜酸氧化亚铁硫杆菌分离鉴定及其与硫化矿物相互作用的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2007.  
LI B M. Isolation and identification of acidithiobacillus ferrooxidans and their interaction with sulfide minerals[D]. Changsha: Central South University, 2007.
- [66] RAWLINGS D. Biomining: theory, microbes and industrial processes[M]. Springer Science & Business Media, 2013.
- [67] 张雁生. 低品位原生硫化铜矿的细菌浸出研究[D]. 长沙: 中南大学, 2007.  
ZHANG Y S. Study on bacterial leaching of low grade primary copper sulfide ore[D]. Changsha: Central South University, 2007.
- [68] 张仕奇, 杨洪英, 佟琳琳, 等. 硫化铜细菌浸出机理及协同作用研究现状[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2021(4): 1-10.  
ZHANG S Q, YANG H Y, TONG L L, et al. Research status of bacterial leaching mechanism and synergistic action of sulfide ore[J]. *Non-Ferrous Metal (smelting part)*, 2021(4): 1-10.
- [69] SAMPSON M, PHILLIPS C, BALL A. Investigation of the attachment of thiobacillus ferrooxidans to mineral sulfides using scanning electron microscopy analysis[J]. *Minerals Engineering*, 2000, 13(6): 643-656.
- [70] SAND W, GEHRKE T, JOZSA P, et al. (Bio) chemistry of bacterial leaching—direct vs. indirect bioleaching[J]. *Hydrometallurgy*, 2001, 59(2-3): 159-175.
- [71] LACEY D, LAWSON F. Kinetics of the liquid-phase oxidation of acid ferrous sulfate by the bacterium Thiobacillus ferrooxidans[J]. *Biotechnology and Bioengineering*, 1970, 12(1): 29-50.
- [72] WASSERMAN E, FELMY A. Computation of the electrical double layer properties of semipermeable membranes in multicomponent electrolytes[J]. *Applied and Environmental Microbiology*, 1998, 64(6): 2295-2300.
- [73] WAKAO N, MISHINA M, SAKURAI Y, et al. Bacterial pyrite oxidation III. Adsorption of thiobacillus ferrooxidans cells on solid surfaces and its effect on iron release from pyrite[J]. *The Journal of General and Applied Microbiology*, 1984, 30(1): 63-77.
- [74] 金哲男, 徐家振, 符岩. 细菌浸出技术处理低品位铜矿的应用现状和前景[J]. *有色矿冶*, 2000(1): 24-26.  
JIN Z N, XU J Z, FU Y. Application status and prospect of bacterial leaching for treatment of low grade copper ore[J]. *Non-Ferrous Metallurgy*, 2000(1): 24-26.
- [75] 刘能云, 邓海波, 王虹. 分离高硫磁铁矿中磁黄铁矿的研究进展[J]. *有色矿冶*, 2009, 25(5): 17-20.  
LIU N Y, DENG H B, WANG H. Research progress on separation of pyrrhotite from high-sulfur magnetite[J]. *Non-ferrous metallurgy*, 2009,



- 25(5): 17-20.
- [ 76 ] 常文. 蒙古矿浮选脱硫试验研究与生产应用[D]. 内蒙古, 内蒙古科技大学, 2021.  
CHANG, W. Review on the progress of mineral microbial leaching[D]. Inner Mongolia, Inner Mongolia University of Science and Technology, 2021.
- [ 77 ] 马崇振. 国外某高硫铁矿提铁降硫试验研究[J]. 矿冶工程, 2022, 42(3): 76-79.  
MA C Z. Study on iron extraction and sulfur reduction of a high pyrite abroad[J]. Metal Materials and Metallurgy Engineering, 2022, 42(3): 76-79.
- [ 78 ] 齐银山, 张业清, 张清河, 等. 山东牟平某尾矿选铁工艺研究[J]. 矿业快报, 2006(12): 44-46.  
QI Y S, ZHANG Y Q, ZHANG Q H, et al. Study on iron separation process of a tailing from Muping, Shandong Province[J]. Express Information of Mining Industry, 2006(12): 44-46.
- [ 79 ] 李永亭, 张云龙. 蒙古国某含硫磁铁精矿脱硫试验研究[J]. 现代矿业, 2021, 37(9): 142-145.  
LI Y T, ZHANG Y L. Experimental study on desulphurization of a magnet concentrate containing sulfur in Mongolia[J]. Modern Mining Industry, 2021, 37(9): 142-145.
- [ 80 ] 罗帅, 刘全军, 杨绍晶. 云南某高硫铁矿脱硫试验研究[J]. 矿业研究与开发, 2019, 39(3): 15-19.  
LUO, LIU Q J, YANG S J. Experimental study on desulfurization of a high pyrite in Yunnan Province[J]. Mining Research and Development, 2019, 39(3): 15-19.
- [ 81 ] 赵志强, 戴惠新. 云南某高硫铁矿石深度降硫试验研究[J]. 金属矿山, 2007(8): 31-33.  
ZHAO Z Q, DAI H X. Experimental study on deep sulfur reduction of a high sulfur iron ore in Yunnan[J]. Metal Mine, 2007(8): 31-33.
- [ 82 ] 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. Study on recovery of iron from a high sulfur iron tailings in Inner Mongolia[J]. Metal Materials and Metallurgy Engineering, 2012, 32(1): 46-49.
- [ 83 ] 余俊, 葛英勇. 西部铜业巴彦淖尔高硫铁矿焙烧-磁选-浮选试验研究[J]. 现代矿业, 2010, 26(1): 102-104.  
YU J, GE Y. Experimental study on roasting-magnetic separation-flotation of Bayannur high pyrite in western copper industry[J]. Modern Mining, 2010, 26(1): 102-104.
- [ 84 ] MOROZOV V, BALDAUF H, SCHUBERT H. On the role of the ion composition of the aqueous phase in the flotation of fluorite and calcite[J]. International Journal of Mineral Processing, 1992, 35(3/4): 177-189.
- [ 85 ] 康德伟, 李解, 李保卫, 等. 白云鄂博磁选铁精矿提铁降氟试验[J]. 金属矿山, 2017(9): 78-81.  
KANG D W, LI J, LI B W, et al. Experiment on iron improvement and fluorine Reduction of magnetic iron concentrate from Bayan Obo[J]. Metal Mine, 2017(9): 78-81.
- [ 86 ] 石小敏, 于慧梅. 餐饮废油制备JZQ-F捕收剂及其铁精矿脱氟试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2022(4): 111-116.  
Shi Xiaomin, Yu Huimei. Experimental study on preparation of JZQ-F collector from catering waste oil and its defluorination of iron concentrate[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing), 2022(4): 111-116.
- [ 87 ] 康德伟, 李解, 李保卫等. 不同捕收剂对铁精矿提铁降氟的影响[J]. 矿产综合利用, 2018, 212(4): 58-61.  
KANG D W, LI X, LI B, et al. Effects of different collectors on iron extraction and fluorine reduction of iron concentrate[J]. Comprehensive Utilization of Mineral Resources, 2018, 212(4): 58-61.
- [ 88 ] 欧阳崇钟, 刘兴华, 马鸣泽, 等. 某高氟铁矿脱氟工艺研究[J]. 矿冶工程, 2021, 41(2): 59-62.  
OUYANG C Z, LIU X H, MA M Z, et al. Study on defluorination technology of a high fluoride iron ore[J]. Metal Materials and Metallurgy Engineering, 2021, 41(2): 59-62.
- [ 89 ] 温贵, 刘亚峰, 程素苹. 包钢白云鄂博铁矿磁铁矿选矿工艺研究[J]. 现代矿业, 2009, 25(5): 97-98.  
WEN G, LIU Y F, CHENG S P. Research on magnetite beneficiation technology of Bayan Obo iron mine of Baotou steel[J]. Modern Mining Industry, 2009, 25(5): 97-98.
- [ 90 ] 丘世澄, 胡真, 邱显扬. 某难选萤石矿浮选试验研究[J]. 金属矿山, 2019(12): 103-107.  
QIU S C, HU Z, QIU X Y. Experimental study on flotation of a refractory fluorite ore[J]. Metal Mine, 2019(12): 103-107.
- [ 91 ] 张波, 李解, 张雪峰, 等.  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ 对萤石浮选的活化作用机制[J]. 稀有金属, 2016, 40(9): 963-968.  
ZHANG B, LI J, ZHANG X F, et al. Activation mechanism of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  on fluorite flotation[J]. Rare Metal, 2016, 40(9): 963-968.

## Research Progress in Desulphurization and Defluorination of Magnetite Concentrate

XIAO Wei<sup>1,2</sup>, YANG Juan<sup>1</sup>, LIU Jianfei<sup>2</sup>, SONG Qun<sup>3</sup>, LI Hongjing<sup>2</sup>, ZHANG He<sup>1</sup>, YU Junfu<sup>1</sup>

1. School of Resource Engineering, Xi'an University of Architecture and Technology, Xi'an 710055, China;

2. Baogang Group Mining Research Institute Co., LTD., Baotou 014000, China;

3. Anhui Hengyu Environmental Protection Equipment Manufacturing Co., LTD., Fuyang 236000, China

**Abstract:** Magnetite concentrate is one of the raw materials of iron and steel industry. The removal of harmful impurities sulfur and fluorine is a technical problem faced by mineral processing industry for a long time. This paper summarizes the desulphurization and defluorination technology of high sulfur fluorine magnetite concentrate, especially the application of flotation method in the desulphurization and defluorination process of magnetite concentrate. At the same time, a new method of synchronous reverse flotation desulphurization and defluorination is put forward, and suggestions for future research on desulphurization and defluorination technology of magnetite concentrate are put forward.

**Keywords:** magnetite reverse flotation; desulfurization; defluorination; synchronous removal

引用格式: 肖巍, 杨娟, 刘剑飞, 宋群, 李宏静, 张鹤, 余俊甫. 磁铁矿精矿脱硫脱氟技术研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2023, 43(4): 155-164.

XIAO Wei, YANG Juan, LIU Jianfei, SONG Qun, LI Hongjing, ZHANG He, YU Junfu. Research progress in desulphurization and defluorination of magnetite concentrate[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2023, 43(4): 155-164.

投稿网址: <http://kcbhyly.xml-journal.net>

E-mail: [kcbh@chinajournal.net.cn](mailto:kcbh@chinajournal.net.cn)