

doi: 10.3969/j.issn.1005-7854.2022.02.006

高硫磁铁矿脱硫的意义及脱除法研究现状

杨 晖¹ 于 蕾² 魏明安^{2,3}

- (1. 中国科学技术信息研究所, 北京 100038;
2. 北京耐磨矿冶能效技术研究院有限公司, 北京 100070;
3. 北京环磨科技有限公司, 北京 100070)

摘 要: 磁铁矿是钢铁工业中的主要矿物原料, 随着对铁精矿质量要求的不断提高, 有效脱硫对提高我国铁矿资源的利用率及环境保护有着重要的意义。通过总结介绍磁铁矿精矿硫的赋存形态、危害及脱除工艺研究现状, 以期为矿山企业高硫磁铁矿脱硫提供一定的技术参考, 改善企业经营现状。

关键词: 磁铁矿; 磁黄铁矿; 脱硫; 浮选

中图分类号: TD951; TD923.1

文献标志码: A

文章编号: 1005-7854(2022)02-0035-05

Significance of desulfurization of high sulfur magnetite and research status of desulfurization methods

YANG Hui¹ YU Lei² WEI Ming-an^{2,3}

- (1. Institute of Scientific and Technical Information of China, Beijing 100038, China;
2. Beijing Energy Efficiency Research Institute of Mining and Metallurgy Co. Ltd., Beijing 100070, China;
3. Beijing High Mill Technology Co. Ltd., Beijing 100070, China)

Abstract: Magnetite is the main mineral raw material in the iron and steel industry. With the continuous improvement of the quality requirements of iron concentrate, effective desulfurization is of great significance to improve the utilization rate of iron ore resources and environmental protection in China. By summarizing and introducing the existing forms and harm of sulfur in magnetite concentrate and the research status of its removal process, it is expected to provide certain technical reference for desulfurization of high sulfur magnetite in mining enterprises and improve the operation status of enterprises.

Key words: magnetite; pyrrhotite; desulphurization; flotation

铁矿石是钢铁工业的主要原料, 磁铁矿则是被广泛利用的原料矿物之一。我国矿产资源的禀赋特点决定了需要开发利用各种资源, 含硫磁铁矿的应用得到了越来越多的关注, 这类矿石中含有的硫大部分是磁黄铁矿中含有的硫, 矿物可选性的相似性导致了这类矿石选矿精矿中含硫超标, 造成铁精矿

无法销售或者需要降价销售。因此, 降低铁精矿的含硫量, 加强国内铁矿资源的高效利用不仅可有效解决钢铁工业原料资源短缺的问题, 也是改善企业经营状况的关键。本文主要介绍了目前高硫磁铁矿的脱硫技术现状, 以期为矿山企业提供一定的参考。

1 中国铁矿资源特点

铁矿石是重要的战略资源, 是钢铁工业的主要基础原料, 中国目前的钢铁冶炼产能全球第一, 但

收稿日期: 2021-05-20

第一作者: 杨晖, 工程师, 主要从事包括有色金属信息在内的科技成果库建库工作, 科技专家数据库的建设及相关工作。E-mail: yanghui@wanfangdata.com.cn

铁矿石对外依存度非常高(据中国海关总署数据,2020年我国铁矿石进口量达11.7亿t,铁矿石资源对外依存度达到82.3%),铁矿资源的安全保障度非常低。国内外铁矿石的矿物组成和全铁品位差距较大,南非、印度、澳大利亚、巴西等国开采的铁矿石多为赤铁矿,品位较高,基本大于55%(多为高于60%的富矿),这些国家大型、超大型铁矿数量较多,生产的铁矿石品质稳定,且矿石中有害杂质较少,可直接入高炉,矿石烧结、冶炼性能较好。加拿大、中国、乌克兰和美国等国家的铁矿石平均品位30%左右,以磁铁矿为主。而中国铁矿山多以中小型为主,大型、超大型矿山少。矿石禀赋总体是贫矿多、富矿少,(共)伴生矿多、单一矿少,有害杂质(硫、磷、砷、锌和铅等)种类多、纯净矿少,且多为含铁品位较低的磁铁矿石,无法直接进入高炉冶炼,大多需提纯烧结或制球后才能入炉,生产成本相对较高。

含硫大于0.3%的铁矿石称为高硫矿石,根据矿石中含硫矿物的不同,铁精矿的脱硫方法也有很大的不同。据不完全统计,我国铁矿石储量有500多亿吨,但绝大部分是贫铁矿石,其中低品位难选矿石又占比很大。我国存在广泛的矽卡岩型铁矿床,有用铁矿物大多为磁铁矿,含硫矿物主要是黄铁矿和磁黄铁矿。这类矿石经过单一磁选就可以获得高品质的铁精矿,但是由于磁黄铁矿具有强磁性质经常在磁选过程中进入铁精矿,导致含硫量超标,影响铁精矿的质量,甚至使一些铁精矿无法销售。如果国内这些低品位难选的矿石选矿技术实现突破,将大幅降低选矿成本,提升与进口铁矿石之间的竞争力,并有机会扭转我国铁矿石资源受制于人的被动局面。因此,加大国内铁矿石开发力度,扩大国内铁矿石供给是很重要的一个环节。含硫磁铁矿资源的开发利用,对缓解我国铁矿石资源的短缺具有十分重大的意义。

2 高硫磁铁矿脱硫的意义及技术难点分析

2.1 脱硫的意义

铁精矿是钢铁冶炼的主要原料,其质量高低直接影响钢铁产品品质的好坏。在我国磁铁矿是铁矿石的主要组成矿物之一,含硫磁铁矿石在选矿回收过程中得到的铁精矿经常因含硫超标无法有效利用,而硫通常是伴生在磁铁矿中的主要有害杂质,

铁精矿含硫量是评价精矿质量的重要标准之一。不同的钢种对其原料中硫的含量有不同的要求,一般要求小于0.3%,铁精矿必须脱硫达到国家标准后才可用于炼钢。

超标的硫在铁精矿的冶炼过程中主要有以下几方面的问题:1)对产品质量和性能有较大的影响。硫含量过高会导致钢材性能变差,如增加钢的热脆性,在加工过程中会在晶格位置处发生断裂,导致后续的钢坯、钢管、轧制部件等钢产品表面裂纹增多,降低钢材的延展性和韧性,同时降低钢材的耐腐蚀性;2)增大高炉的焦炭和溶剂的消耗量,降低高炉的生产能力,增加高炉的生产成本;3)冶炼过程中释放出二氧化硫等有毒有害气体,造成环境污染;4)许多矿企因生产的铁精矿中硫含量超标导致产品无法销售,加剧了企业经营困难程度。

因此,有效脱除铁精矿中的杂质硫,可以提高铁矿资源的利用率,针对高硫磁铁矿脱硫技术的研究一直是行业热点和世界难题。

2.2 高硫磁铁矿精矿脱硫技术难点

一般情况下,高硫磁铁矿中硫主要以磁黄铁矿的形式存在,其次为黄铁矿和黄铜矿。

磁黄铁矿组成为 Fe_{1-x}S ($0 < x < 0.223$),由于组成中铁原子亏损数不相同,其成分及结构也不尽相同^[1,2]。随S/Fe比值变大,其晶体结构就会由六方晶系转变为单斜晶系,磁性由弱转强,可浮性由差变好。磁黄铁矿是主要杂质矿物时,高硫磁铁矿精矿脱硫的技术难点主要有:1)由于单斜晶系的磁黄铁矿为强磁性矿物,磁选时易随磁铁矿选入铁精矿中,因此很难通过磁选工艺将磁黄铁矿和磁铁矿有效分离;2)磁黄铁矿由于晶体结构组成变化较大,因此其具有结晶程度差、易碎、易泥化、易氧化、浮游速度慢等特点,是一种容易被抑制但较难浮选硫化铁矿物,大大地影响了其有效浮选脱除;3)磁黄铁矿的嵌布方式比较复杂,使得磁铁矿脱硫难度加大;4)磁选后剩磁作用,磁黄铁矿与磁铁矿之间存在较强的磁力团聚作用,二者易产生磁团聚,尤其是矿物粒度较细时,磁团聚现象尤为严重,造成铁精矿中有害杂质硫含量富集,严重影响铁精矿质量。如何实现磁黄铁矿和磁铁矿的有效分离是铁矿选矿的研究重点,也是铁精矿脱硫的关键。

当铁精矿中的硫主要以黄铁矿和黄铜矿等矿物为主时,其脱除难度一般为:1)硫化物没有达到单

体解离,被磁铁矿包裹夹杂;2)硫化物表面被磁黄铁矿污染,造成其具有一定的磁性,无法与磁铁矿用磁选分离;3)被磁铁矿形成的磁团聚包裹夹杂。这种情况只要采取相对应的技术措施,铁精矿含硫问题一般是可以得到解决的。

3 磁铁矿精矿脱硫技术研究现状

3.1 国内外磁铁矿精矿脱硫工艺

目前,国内外磁铁矿精矿脱硫研究最多的方法是氧化焙烧法、浮选法、磁选—浮选联合法,此外还有单一磁选法和微生物脱硫法等。

1)单一磁选法。对于比磁化系数相差较大的矿物利用磁选法进行脱硫是可选方法。该方法主要是利用矿物的磁性差异将磁性矿物与非磁性矿物分离,针对的含硫矿物是黄铁矿、黄铜矿等。由于磁黄铁矿和磁铁矿的比磁化系数相差较小,因此一般难以利用单一磁选法脱除磁铁矿包含的磁黄铁矿,将硫含量降到可以接受的范围。磨矿细度和磁场强度是影响磁选法脱硫效果的主要因素,在磁选过程中不可避免有细颗粒矿物被包裹夹杂,在磁选过程中可能需要脱磁作业进行配合。

2)微生物脱硫法。微生物脱硫法是利用微生物附着在矿物表面与矿物中的硫化物发生反应,使该矿物氧化而溶解;或者利用微生物的氧化-还原反应以及催化作用脱除矿物中的硫,主要研究方向为微生物的选择、培养、浸出技术等。微生物脱硫技术目前尚不成熟,多为小型试验或批量试验。

3)铁精矿氧化焙烧脱硫法相对简单。是将含硫铁精矿球团化或烧结过程中进行加热焙烧^[3],使金属硫化物发生氧化反应,生成二氧化硫气体和铁的氧化物,脱除绝大部分硫。但焙烧释放的二氧化硫气体如果排空会造成环境污染,脱硫过程中利用石灰中和生成脱硫石膏是一个比较好的方法,但是脱硫石膏的处理目前并没有比较好的方法,同时存在脱硫塔等装置生产成本低,无法实现大规模工业生产的问题。

4)浮选法或磁选—浮选脱硫法。是目前研究和应用最多的铁精矿脱硫方法,通过选择合适的药剂制度,提高磁黄铁矿的浮游活性,达到磁黄铁矿和磁铁矿的浮选分离,实现脱硫的目的。选择合适的介质条件和药剂制度是磁铁矿浮选脱硫的关键。浮选法优点是脱硫效果好,无有害尾气产生,对空气污染小,所得产品可分别作为含硫低的优质铁精矿

和含硫高的硫精矿出售,有利于矿物的综合利用。生产过程中可循环使用选矿回水,不需外排,对环境无污染。缺点是药剂成本高,脱硫浮选一般在酸性或弱酸性条件下进行,酸性条件对设备有腐蚀性。

3.2 浮选法脱硫技术研究现状

浮选法是通过加入调整剂、抑制剂、活化剂、捕收剂和起泡剂等选矿药剂中的几种药剂组成一种药剂制度,在矿浆中改变特定矿物表面的浮游特性,使其可浮或者不可浮,实现不同矿物浮选分离的一种方法。

在磁黄铁矿与其他硫化矿物浮选分离过程中,磁黄铁矿常常是被抑制的对象,常用的抑制剂有石灰、硫化钠、碳酸钠、亚硫酸盐、次氯酸钙、氰化物等^[4]。其中石灰是磁黄铁矿与其他硫化矿浮选分离最常用的抑制剂。

磁黄铁矿与磁铁矿的浮选分离研究最多的是调整剂、活化剂和捕收剂以及相关药剂的组合。

磁黄铁矿的结构特征使其易在空气中氧化导致可浮性变差。研究表明,在酸性矿浆条件下,可以有效改善磁黄铁矿的浮选效果,通常硫酸、草酸的一种或两种组合被选择用作调整剂^[5,6]。这些调整剂除了调整矿浆 pH 值外,还有清洗磁黄铁矿表面,溶解其表面罩盖的氧化性亲水薄膜和矿泥等杂质的作用,有利于浮选过程中磁黄铁矿表面捕收剂层的形成,改进其可浮性。

研究最多的 pH 值范围是 5~6.5,但也有部分研究者提出,磁黄铁矿的浮选 pH 值应该在 4 左右,甚至更低,当然也有在弱碱性条件下开展脱硫试验研究的。

磁黄铁矿的可浮性较差,必须经过活化才能有效脱除。因此活化剂的选择非常重要,常用的活化剂有硫酸铜、硫化钠、水玻璃、硫代硫酸钠、硝酸铵、草酸、硫酸铵、氟硅酸钠等^[6-11],一般而言,组合活化剂相对于单一活化剂的活化效果更好。还有一些报道针对不同的矿石采用了不同的代号药剂,也取得了非常不错的回收效果。

高级黄药常被选为磁黄铁矿的捕收剂,但更多的研究采用了两种以上的组合药剂,包括丁基黄药、戊基黄药、乙基黄药、Y89、异丁基黄药、双黄药、丁基铵黑药、煤油或柴油等^[8-14]。

除常用的药剂制度被广泛采用以外,有些学者和科研单位也根据不同的矿石性质研发了多种新型

活化剂和捕收剂^[15,16]，用于磁黄铁矿与磁铁矿的浮选分离，并且有些还取得了不错的脱硫效果，大大降低了铁精矿中的硫含量，使得原来不能被有效利用的含硫铁精矿可以销售，大大提高了资源利用率。

除了浮选药剂制度以外，浮选工艺、再磨工艺及脱磁技术的有机结合也是非常重要的研究方向，各种高效的浮选设备如浮选柱^[17]等的研究也取得了不错的效果。

4 结论

1)作为钢铁冶炼的原料，铁精矿含硫高时不但会降低钢铁产品的质量和性能，而且会增加冶炼成本、污染环境。因此，高硫磁铁矿脱硫技术的进步对我国铁矿资源的高效利用，降低铁矿资源对外依存度，以及我国钢铁行业的可持续发展意义重大。

2)浮选法脱硫是目前广泛使用的成熟技术。但由于铁精矿中含硫矿物不同，所使用的浮选药剂制度和流程结构不尽相同。磁黄铁矿作为铁精矿中含硫的主要杂质矿物，其晶体结构(六方晶系、单斜晶系)决定了浮选脱除磁黄铁矿的难度和成本。因此，为有效降低铁精矿的硫含量，提高铁精矿品质，需要根据矿石性质的不同采用合适的介质条件和药剂制度进行反浮选脱硫。

3)加强新型环保复合药剂的研究是将来磁铁矿浮选脱硫研究的重点方向。

参考文献

- [1] 西北大学地质系矿物教研室. 矿物学[M]. 北京: 地质出版社, 1981.
Mineral teaching and research office of Northwest University Geology Department. Mineralogy [M]. Beijing: Geological Publishing House, 1981.
- [2] 孙传尧主编. 当代世界的矿物加工技术与装备——第十届选矿年评[M]. 北京: 科学出版社, 2006: 109-112.
SUN C Y(Chief Editor). Mineral processing technology and equipment in the contemporary world——The 10th annual review of mineral processing[M]. Beijing: Science Press, 2006: 109-112.
- [3] 张红强. 白云鄂博铁精矿球团制备过程中硫氧化行为研究 [D]. 包头: 内蒙古科技大学, 2018.
ZHANG H Q. Study on sulfur oxidation behavior during pellets preparation of Bayan Obo iron ore concentrate[D]. Baotou: Inner Mongolia University of Science & Technology, 2018.
- [4] 邱显扬, 马先峰, 何晓娟, 等. 磁黄铁矿黄铜矿浮选分离研究进展[J]. 矿业工程, 2011, 9(6): 29-31.
QIU X Y, MA X F, HE X J, et al. Research progress in flotation separation of pyrrhotite from chalcopyrite[J]. Mining Engineering, 2011, 9(6): 29-31.
- [5] 苏建芳, 王中明, 刘书杰, 等. 加拿大某磁铁矿脱除磁黄铁矿浮选试验研究[J]. 矿产综合利用, 2017, 8(4): 42-45.
SU J F, WANG Z M, LIU S J, et al. Experimental study on desulphurization by flotation for a magnetite ore from Canada[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2017, 8(4): 42-45.
- [6] 廖军平, 黄自力, 崔军, 等. 某高硫磁铁矿精矿磁选—脱磁—复合活化反浮选脱硫试验[J]. 矿产保护与利用, 2019, 8(4): 125-130.
LIAO J P, HUANG Z L, CUI J, et al. Desulfurization experiment of a high sulfur iron concentrate by magnetic separation-demagnetization-composite activation reverse flotation[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 8(4): 125-130.
- [7] 王英姿, 胡义明, 周永诚, 等. 山西某磁选铁精矿浮选脱硫试验[J]. 金属矿山, 2019(7): 70-74.
WANG Y Z, HU Y M, ZHOU Y C, et al. Experimental research on flotation desulfurization of a magnetic separation iron concentrate in Shanxi[J]. Metal Mine, 2019(7): 70-74.
- [8] 李保健, 齐美超, 刘军, 等. 国外某高硫富磁铁矿选矿试验[J]. 现代矿业, 2017(9): 134-135, 139.
LI B J, QI M C, LIU J, et al. Beneficiation test of a foreign high-sulfur magnetite ore [J]. Modern Mining, 2017(9): 134-135, 139.
- [9] 张建超. 高硫铁精矿反浮选脱硫试验[J]. 现代矿业, 2020(7): 125-127.
ZHANG J C. Test of high sulfur iron concentrate desulfurization by reverse flotation [J]. Modern Mining, 2020(7): 125-127.
- [10] 刘国蓉, 刘万峰, 刘承帅. 某磁铁矿提质降杂技术[J]. 矿冶, 2018, 12(6): 10-16.
LIU G R, LIU W F, LIU C S. Quality improvement and impurity reduction technology of a magnetite ore [J]. Mining and Metallurgy, 2018, 12(6): 10-16.

- [11] 徐彬, 李国峰, 李凤久, 等. 河北某磁铁精矿提铁降硫试验研究[J]. 矿产综合利用, 2018(6): 76-80.
XU B, LI G F, LI F J, et al. Experimental research on desulfurization of a magnetic concentrate ore[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2018(6): 76-80.
- [12] 张洪周. 某高硫磁铁矿浮选脱硫工艺研究 [D]. 唐山: 华北理工大学, 2019.
ZHANG H Z. Study on flotation desulfurization process of a high sulfur magnetite [D]. Tangshan: North China University of Science and Technology, 2019.
- [13] 张超, 李解, 李保卫, 等. 捕收剂对铁精矿浮选脱硫的影响[J]. 矿产综合利用, 2019(1): 44-47.
ZHANG C, LI J, LI B W, et al. Effect of collector on flotation desulphurization of iron concentrate[J]. Multipurpose Utilization of Mineral Resources, 2019(1): 44-47.
- [14] PATTANAIK A, VENUGOPAL R. Investigation of adsorption mechanism of reagents (surfactants) system and its applicability in iron ore flotation-An overview[J]. Colloids and Interface Science Communications, 2018, 25: 41-65.
- [15] 张云海, 刘方. 捕收剂 BK420A 在铁矿浮选脱硫中的应用[J]. 有色金属(选矿部分), 2013(增刊 1): 244-246.
ZHANG Y H, LIU F. Application of collector BK420A in iron ore flotation desulfurization [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2013(S1): 244-246.
- [16] 陈雯. 浮选分离某磁铁矿和富含磁黄铁矿的试验研究[J]. 金属矿山, 2003(5): 33-35.
CHEN W. Experimental research of separating magnetite from strongly magnetic pyrrhotite by flotation[J]. Metal Mine, 2003(5): 33-35.
- [17] 代献仁, 陈洲, 袁启东, 等. 安徽某铜矿山浮选柱半工业试验[J]. 金属矿山, 2020(4): 78-83.
DAI X R, CHEN Z, YUAN Q D, et al. Pilot test of flotation column in a copper mine in Anhui province[J]. Metal Mine, 2020(4): 78-83.

(编辑: 汪东芳)

(上接第 15 页)

- [10] 肖保峰, 姚香. 阿舍勒铜矿深孔阶段空场嗣后充填采矿法试验与应用[J]. 采矿技术, 2006(3): 195-198, 206.
XIAO B F, YAO X. Experiment and application of deep hole stage open stope backfill mining method in Ashele copper mine [J]. Mining Technology, 2006(3): 195-198, 206.
- [11] 王薪荣, 徐曾和, 许洪亮. 空场嗣后充填采矿法工艺技术探讨[J]. 中国矿业, 2017, 26(8): 99-103.
- WANG X R, XU C H, XU H L. Discussion on mining technologies for open stoping with subsequent filling[J]. China Mining Magazine, 2017, 26(8): 99-103.
- [12] 蔡美峰, 何满潮, 刘东燕. 岩石力学与工程[M]. 北京: 科学出版社, 2002: 63-70.
CAI M F, HE M C, LIU D Y. Rock mechanics and engineering[M]. Beijing: Science Press, 2002: 63-70.

(编辑: 周叶)