



硫化焙烧技术回收重金属研究现状及展望

贺壮志¹, 朱阳戈¹, 刘牡丹², 张行荣¹, 何晓娟²

(1. 矿冶科技集团有限公司 矿物加工科学与技术国家重点实验室, 北京 102628;

2. 广东省科学院 资源利用与稀土开发研究所 稀有金属分离与综合利用国家重点实验室, 广州 510650)

摘要: 氧化矿和二次资源难以采用成熟的浮选技术对其中重金属资源进行回收, 而通过硫化技术的预处理, 可使物料中生成可浮性较强的重金属硫化物。硫化技术中, 中高温焙烧技术可对重金属进行硫化, 在提高硫化率的同时, 改善物料的物化性质。因此, 硫化焙烧技术的效率高、适用性强, 广泛应用于难选物料的预处理。本文结合重金属的硫化反应热力学分析, 通过硫化焙烧在氧化矿和二次资源的研究实例, 归纳焙烧条件对硫化物的生成和分离性质的影响, 从“硫化的最终目的是金属的有效分选”的角度出发, 指出硫化焙烧技术应完善的研究内容, 并对未来的技术发展进行展望。

关键词: 硫化焙烧; 重金属; 氧化矿; 二次资源

文章编号: 1004-0609(2022)-06-1747-12

中图分类号: TF802.67

文献标志码: A

引文格式: 贺壮志, 朱阳戈, 刘牡丹, 等. 硫化焙烧技术回收重金属研究现状及展望[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(6): 1747–1758. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-41044

HE Zhuang-zhi, ZHU Yang-ge, LIU Mu-dan, et al. Research status and prospect of sulfidation roasting for heavy metals recovery[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2022, 32(6): 1747–1758. DOI: 10.11817/j.ysxb.1004.0609.2021-41044

浮选技术由于20世纪初黄药、黑药的应用, 发展成为一门成熟的工业技术^[1], 随后, 浮选技术和理论得到不断的发展和完善。硫化矿是主要的重金属资源^[2-4], 例如, 目前全世界原生铜产量中, 约90%来自硫化铜矿^[5]。但是随着资源的开发, 易选硫化矿日趋匮乏, 为弥补资源的短缺, 人们加强了对氧化矿和二次资源的利用。但是氧化矿可浮性差, 二次资源物化性质复杂, 难以直接采用浮选技术富集。为继续发挥硫化矿浮选的技术和理论优势, 需将资源中的金属存在形式转化为硫化物, 因此, 氧化矿和二次资源的硫化技术得到了开发和

应用^[6]。

硫化技术包括表面硫化^[7]、机械硫化^[8]、水热硫化^[9]和硫化焙烧^[10]。其中, 表面硫化的硫化效率较低^[11]; 机械硫化易导致硫化物晶格缺陷和粒度过细不利于浮选^[12]; 水热硫化则需要高温高压的反应体系, 技术水平要求较高, 经济可行性较低^[13]; 硫化焙烧是将物料与硫化剂在一定气氛下进行焙烧, 中高温环境下有利于硫化物晶体颗粒的生长^[14]。一般认为, 晶体结构较完整的硫化物更利于浮选处理^[15], 因此焙烧产物更适合采用浮选回收。

在当前经济条件下, 硫化焙烧技术实用性强, 已广泛应用于氧化矿和二次资源。本文结合重金属

基金项目: 中南矿产资源开发利用联合研究中心重点研发计划资助项目(2018YFE0121000); 广东省自然科学基金资助项目(2020A1515010729)

收稿日期: 2021-05-13; **修订日期:** 2021-09-01

通信作者: 朱阳戈, 正高级工程师, 博士; 电话: 18701689731; E-mail: zhuyangge@bgrimm.com

硫化反应热力学分析,通过硫化焙烧在氧化矿和二次资源中的研究实例,归纳焙烧条件对硫化物的生成和浮选的影响,从“硫化的最终目的是金属的有效分选”的角度出发,指出硫化焙烧技术应完善的研究内容,并对未来的技术发展进行展望。

1 典型硫化焙烧热力学分析

硫化焙烧是将硫化剂和物料进行混合,在还原或惰性气氛下进行高温焙烧,生成金属硫化物的过程,硫化剂主要为硫磺或黄铁矿。以铜、铅、锌、镍等金属氧化物作为热力学的研究对象,分别采用硫磺和黄铁矿为硫化剂,对在还原气氛(碳粉)和惰性气氛下进行的硫化反应^[16]进行热力学分析。利用热力学原理,通过 HSC Chemistry 6.0 软件中的“Reaction Equations”模块,计算硫化反应式 ΔG° - T 关系式,并绘制 ΔG° - T 关系曲线。

由于硫磺的熔点和沸点分别约为 120 °C 和 445 °C,因此,焙烧温度在 500~1400 °C 的范围内,硫磺以气态形式存在。在惰性气氛下,硫化产物主要为 MeS、SO₂;在还原气氛下,硫化主要产物为

MeS 和 CO₂^[14]。金属氧化物与硫磺的反应方程式和 ΔG° - T 关系式见表 1, ΔG° - T 关系曲线图见图 1(a)。由图 1(a)可知,在惰性气氛下,除 Cr₂O₃ 硫化反应外,其余金属氧化物硫化反应的 $\Delta G<0$,反应自发。在还原气氛下,各硫化反应的 $\Delta G<0$,反应自发。两种气氛相比,还原气氛下硫化反应的 ΔG 更低,更利于硫化反应的进行;在还原气氛下,硫化反应的 ΔG 随温度的升高而降低,高温利于硫化反应的进行。

在黄铁矿过量的情况下,惰性气氛下硫化产物主要为 MeS、FeS 和 SO₂;还原气氛下硫化产物主要为 MeS、FeS 和 CO₂^[15]。金属氧化物与黄铁矿的反应方程式和 ΔG° - T 关系式见表 2, ΔG° - T 关系曲线图见图 1(b)。由图 1(b)可知,在惰性气氛下,Cr₂O₃在温度大于 1100 °C 时,反应自发,其余金属氧化物硫化反应的 $\Delta G<0$,反应自发。在还原气氛下,Cr₂O₃在温度大于 700 °C 时,反应自发,其余金属氧化物硫化反应的 $\Delta G<0$,反应自发。两种气氛下,硫化反应的 ΔG 随温度的升高而降低,高温更利于硫化反应的进行;还原气氛下,硫化反应的 ΔG 更低,更利于硫化反应的进行。

表 1 金属氧化物与硫磺硫化反应方程式及 ΔG° - T 关系式

Table 1 Sulfidation reaction and ΔG° - T relationship of metal oxides with sulphur

Reaction No.	Sulfidation reaction (inert atmosphere)	$\Delta_r G_T^\circ$ - T relationship
1-1	$4/3\text{CuO}+\text{S}_2(\text{g})=4/3\text{CuS}+2/3\text{SO}_2(\text{g})$	$\Delta_r G_T^\circ=-193.409+0.030T$
1-2	$4/3\text{PbO}+\text{S}_2(\text{g})=4/3\text{PbS}+2/3\text{SO}_2(\text{g})$	$\Delta_r G_T^\circ=-166.793+0.033T$
1-3	$4/3\text{ZnO}+\text{S}_2(\text{g})=4/3\text{ZnS}+2/3\text{SO}_2(\text{g})$	$\Delta_r G_T^\circ=-129.809+0.042T$
1-4	$4/3\text{NiO}+\text{S}_2(\text{g})=4/3\text{NiS}+2/3\text{SO}_2(\text{g})$	$\Delta_r G_T^\circ=-124.027+0.043T$
1-5	$4/3\text{SnO}+\text{S}_2(\text{g})=4/3\text{SnS}+2/3\text{SO}_2(\text{g})$	$\Delta_r G_T^\circ=-98.412+0.036T$
1-6	$4/9\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{S}_2(\text{g})=4/9\text{Cr}_2\text{S}_3+2/3\text{SO}_2(\text{g})$	$\Delta_r G_T^\circ=16.056+0.033T$
1-7	$4/9\text{Sb}_2\text{O}_3+\text{S}_2(\text{g})=4/9\text{Sb}_2\text{S}_3+2/3\text{SO}_2(\text{g})$	$\Delta_r G_T^\circ=-102.684+0.040T$
Reaction No.	Sulfidation reaction (reducing atmosphere)	$\Delta_r G_T^\circ$ - T relationship
1-8	$2\text{CuO}+\text{S}_2(\text{g})+\text{C}=2\text{CuS}+\text{CO}_2(\text{g})$	$\Delta_r G_T^\circ=-322.506-0.029T$
1-9	$2\text{PbO}+\text{S}_2(\text{g})+\text{C}=2\text{PbS}+\text{CO}_2(\text{g})$	$\Delta_r G_T^\circ=-282.582-0.025T$
1-10	$2\text{ZnO}+\text{S}_2(\text{g})+\text{C}=2\text{ZnS}+\text{CO}_2(\text{g})$	$\Delta_r G_T^\circ=-227.106-0.011T$
1-11	$2\text{NiO}+\text{S}_2(\text{g})+\text{C}=2\text{NiS}+\text{CO}_2(\text{g})$	$\Delta_r G_T^\circ=-218.435-0.010T$
1-12	$2\text{SnO}+\text{S}_2(\text{g})+\text{C}=2\text{SnS}+\text{CO}_2(\text{g})$	$\Delta_r G_T^\circ=-180.012-0.020T$
1-13	$2/3\text{Cr}_2\text{O}_3+\text{S}_2(\text{g})+\text{C}=2/3\text{Cr}_2\text{S}_3+\text{CO}_2(\text{g})$	$\Delta_r G_T^\circ=-8.308-0.024T$
1-14	$2/3\text{Sb}_2\text{O}_3+\text{S}_2(\text{g})+\text{C}=2/3\text{Sb}_2\text{S}_3+\text{CO}_2(\text{g})$	$\Delta_r G_T^\circ=-186.419-0.015T$

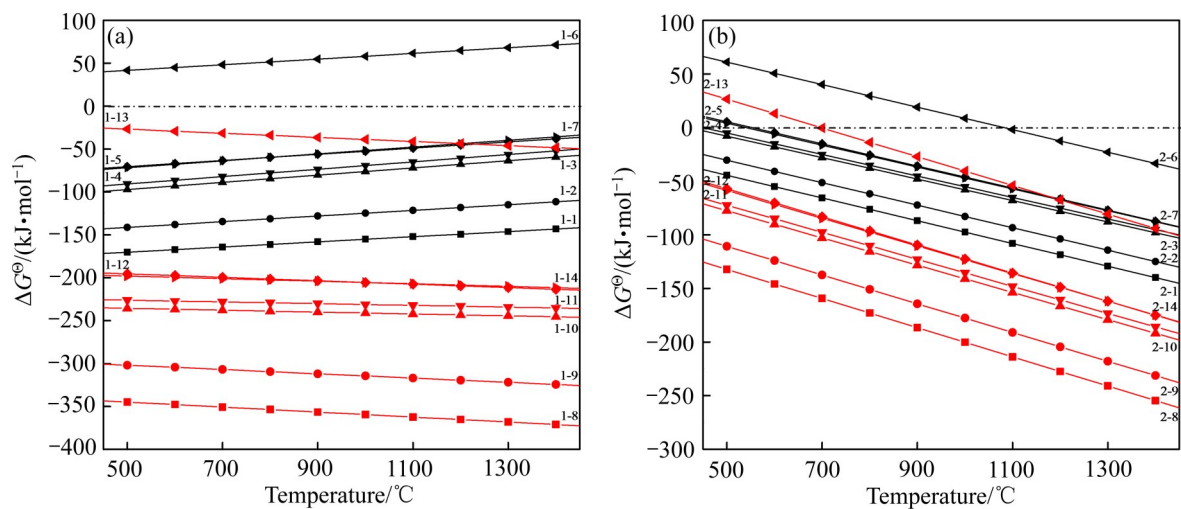


图1 金属氧化物硫化反应的 $\Delta_r G^\ominus - T$ 曲线

Fig. 1 $\Delta_r G^\ominus - T$ curves of sulfidation reaction of metal oxides: (a) Sulphur; (b) Pyrite

表2 金属氧化物与黄铁矿硫化反应方程式及 $\Delta_r G^\ominus - T$ 关系式

Table 2 Sulfidation reaction and $\Delta_r G^\ominus - T$ relationship of metal oxides with pyrite		
Reaction No.	Sulfidation reaction (inert atmosphere)	$\Delta_r G_T^\ominus - T$ relationship
2-1	$2/3\text{CuO} + \text{FeS}_2 = 2/3\text{CuS} + \text{FeS} + 1/3\text{SO}_2(\text{g})$	$\Delta_r G_T^\ominus = 37.424 - 0.106T$
2-2	$2/3\text{PbO} + \text{FeS}_2 = 2/3\text{PbS} + \text{FeS} + 1/3\text{SO}_2(\text{g})$	$\Delta_r G_T^\ominus = 50.732 - 0.105T$
2-3	$2/3\text{ZnO} + \text{FeS}_2 = 2/3\text{ZnS} + \text{FeS} + 1/3\text{SO}_2(\text{g})$	$\Delta_r G_T^\ominus = 69.224 - 0.100T$
2-4	$2/3\text{NiO} + \text{FeS}_2 = 2/3\text{NiS} + \text{FeS} + 1/3\text{SO}_2(\text{g})$	$\Delta_r G_T^\ominus = 72.114 - 0.100T$
2-5	$2/3\text{SnO} + \text{FeS}_2 = 2/3\text{SnS} + \text{FeS} + 1/3\text{SO}_2(\text{g})$	$\Delta_r G_T^\ominus = 84.922 - 0.103T$
2-6	$2/9\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{FeS}_2 = 2/9\text{Cr}_2\text{S}_3 + \text{FeS} + 1/3\text{SO}_2(\text{g})$	$\Delta_r G_T^\ominus = 142.156 - 0.105T$
2-7	$2/9\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{FeS}_2 = 2/9\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{FeS} + 1/3\text{SO}_2(\text{g})$	$\Delta_r G_T^\ominus = 82.786 - 0.102T$
Reaction No.	Sulfidation reaction (reducing atmosphere)	$\Delta_r G_T^\ominus - T$ relationship
2-8	$\text{CuO} + \text{FeS}_2 + 1/2\text{C} = \text{CuS} + \text{FeS} + 1/2\text{CO}_2(\text{g})$	$\Delta_r G_T^\ominus = -27.125 - 0.136T$
2-9	$\text{PbO} + \text{FeS}_2 + 1/2\text{C} = \text{PbS} + \text{FeS} + 1/2\text{CO}_2(\text{g})$	$\Delta_r G_T^\ominus = -7.163 - 0.134T$
2-10	$\text{ZnO} + \text{FeS}_2 + 1/2\text{C} = \text{ZnS} + \text{FeS} + 1/2\text{CO}_2(\text{g})$	$\Delta_r G_T^\ominus = 20.575 - 0.127T$
2-11	$\text{NiO} + \text{FeS}_2 + 1/2\text{C} = \text{NiS} + \text{FeS} + 1/2\text{CO}_2(\text{g})$	$\Delta_r G_T^\ominus = 24.911 - 0.126T$
2-12	$\text{SnO} + \text{FeS}_2 + 1/2\text{C} = \text{SnS} + \text{FeS} + 1/2\text{CO}_2(\text{g})$	$\Delta_r G_T^\ominus = 44.122 - 0.131T$
2-13	$1/3\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{FeS}_2 + 1/2\text{C} = 1/3\text{Cr}_2\text{S}_3 + \text{FeS} + 1/2\text{CO}_2(\text{g})$	$\Delta_r G_T^\ominus = 129.974 - 0.134T$
2-14	$1/3\text{Sb}_2\text{O}_3 + \text{FeS}_2 + 1/2\text{C} = 1/3\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{FeS} + 1/2\text{CO}_2(\text{g})$	$\Delta_r G_T^\ominus = 40.919 - 0.129T$

2 硫化焙烧技术的研究进展

现阶段, 硫化焙烧技术配合浮选技术已广泛应用于氧化矿和二次资源的处理, 回收物料中的铜、铅、锌和镍等重金属。

2.1 氧化矿

硫化焙烧技术在氧化矿处理方面的应用^[6]具体

包括氧化铅锌矿、红土镍矿和黄锑矿, 以及分离钛铁精矿中的铬。

2.1.1 氧化铅锌矿的硫化焙烧

硫化焙烧技术在白铅矿、菱锌矿和异极矿等氧化铅锌矿的应用研究较多, 通过对化学纯的氧化铅和氧化锌进行硫化焙烧试验, 进行其反应机理的研究^[6]。

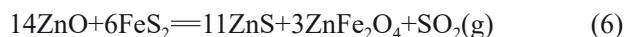
白铅矿主要化学成分为 PbCO_3 , 焙烧过程中 PbCO_3 首先分解为 PbO , 然后再发生硫化反应; 当

硫化剂不足时,生成 PbSO_4 和 $\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$ 等中间产物,具体反应见式(1)~(4):



郑永兴等^[17]使用黄铁矿作为硫化剂,采用电子探针显微分析研究焙烧产物,发现 PbS 、 PbSO_4 和 $\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$ 等物质附着在颗粒表面形成明显的分层结构;并且通过条件试验证明,增加黄铁矿用量可促进 PbS 在颗粒表面形成。戈保梁等^[18]在采用硫磺作为硫化剂的研究中,当硫磺用量为 S-PbCO_3 摩尔比为1.8时,焙烧产物中铅的浮选回收率最高,铅回收率达到88%。

菱锌矿的主要化学成分为 ZnCO_3 ,也是首先分解为 ZnO 再发生硫化反应;当黄铁矿用量不足时,生成中间产物 ZnFe_2O_4 ,增加黄铁矿用量时, ZnFe_2O_4 会转化为 $\text{ZnS}+\text{Fe}_3\text{O}_4$,最后生成 $\text{ZnS}+\text{FeS}$ ^[19],具体反应见式(5)~(8):

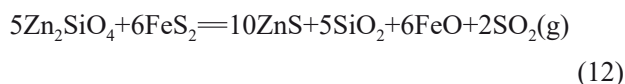
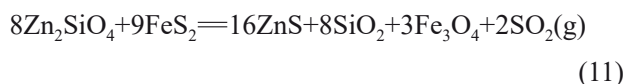
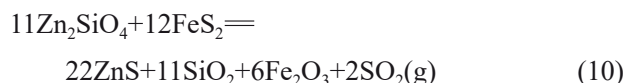


孔燕等^[20]认为过量引入黄铁矿,可以提高硫化率,但会降低矿石中锌的品位;通过试验,确定黄铁矿的用量为矿石质量的25%,锌硫化率可达到83.59%,一次粗选后回收率可达到64.7%。蓝卓越等^[21]则采用硫磺作为硫化剂,发现菱锌矿首先分解成红锌矿(ZnO),随着硫磺用量的增加,红锌矿表面最终生成 ZnS 和 ZnS_2 。

针对碳酸铅锌矿中具有回收价值的铅和锌,郑永兴等^[22]采用温度梯度的方法,研究温度对硫化焙烧的影响;发现提高保温阶段的温度有利于生成表面粗糙、晶格完整的硫化物;最终在450℃下焙烧60 min、750℃下保温30 min的条件下,铅锌的硫化率分别达到96.50%和97.29%。CHEN等^[23]采用“硫化焙烧-浮选”工艺处理碳酸铅锌矿时,得到了锌品位为32.1%、铅品位为8.0%的铅锌混合精矿。李勇等^[24]指出减少和避免硫化焙烧过程中 SO_2 的生成,是该工艺进一步研究的主题。蓝卓越等^[25]开发

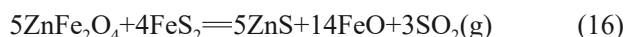
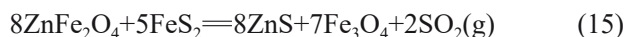
了“硫化焙烧-选矿-浸出”工艺综合回收碳酸铅锌矿中的锌、铅、铁和硅,硫化焙烧在还原气氛下进行,同时将赤铁矿还原为磁铁矿;然后通过浮选回收铅锌,磁选回收铁,三者回收率分别达到86.04%、69.08%和64.87%,采用盐酸浸出尾矿中的 Ca^{2+} 和 Fe^{2+} ,得到含 SiO_2 81.05%的浸出渣。

异极矿的主要化学成分为 $\text{Zn}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{OH})_2\cdot\text{H}_2\text{O}$,在温度500~800℃范围内,发生分解反应生成 Zn_2SiO_4 (硅锌矿);在 Zn_2SiO_4 的硫化反应中,随着硫化剂 FeS_2 用量的增加,反应产物中含铁物相由 $\text{Fe}_2\text{O}_3\rightarrow\text{Fe}_3\text{O}_4\rightarrow\text{FeO}\rightarrow\text{FeS}$ 转化,具体反应见式(9)~(13):



针对含白铅矿、菱锌矿和石灰石的异极矿,闵小波等^[26]使用异极矿质量25%的黄铁矿,在900℃的温度下焙烧20 min,异极矿中铅和锌的硫化率分别达到98.08%和90.55%。柯勇等^[27]则通过合成 Zn_2SiO_4 ,研究异极矿和硅锌矿的硫化反应;控制 FeS_2 用量和焙烧温度和时间,在生成 ZnS 和 SiO_2 的同时,生成利于磁选回收的 Fe_3O_4 。

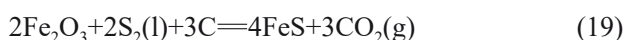
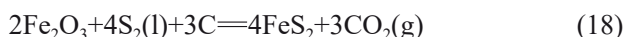
锌铁尖晶石的主要化学成分为 ZnFe_2O_4 ,随着硫化剂 FeS_2 用量的增加,反应产物中含铁物相同样由 $\text{Fe}_2\text{O}_3\rightarrow\text{Fe}_3\text{O}_4\rightarrow\text{FeO}\rightarrow\text{FeS}$ 转化,具体反应见式(14):



闵小波等^[28]通过TG-DTA、XRD、XPS和SEM等分析手段,得出焙烧环境下,黄铁矿和锌铁尖晶石的硫化反应分为六个阶段:黄铁矿的分解、缺氧环境的形成、气态硫诱导尖晶石中氧的迁移、 $\text{ZnFe}_2\text{O}_{4-x}$ 的形成、 Fe^{2+} 的迁移和 ZnO 的生成、硫氧

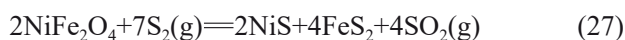
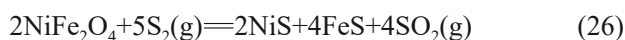
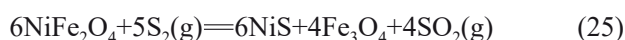
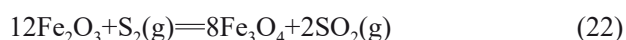
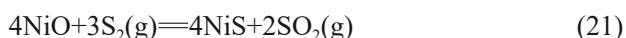
的界面交换反应。

此外,研究人员利用化学纯氧化铅和氧化锌研究焙烧条件对硫化物的影响,以及硫化剂的作用机理。现阶段普遍认为高温不仅利于氧化物的硫化,还利于硫化物晶体粒度的生长,郑永兴等^[29]研究发现,当焙烧温度达到750℃时,PbS的平均晶体粒度可达到10 μm,利于浮选回收。硫磺作为硫化剂时,硫磺高温易挥发导致其用量较大。韩俊伟等^[14]认为在还原气氛下,添加Fe₂O₃在硫化焙烧过程中可起到固硫的效果,Fe₂O₃可与硫磺生成FeS₂和FeS,具体反应见式(18)和(19),而FeS₂和FeS可在后期反应中充当硫化剂,从而减少硫磺的损失。黄铁矿作为硫化剂时,黄铁矿分解出的硫磺起着硫化剂的作用。郑永兴等^[30]研究PbO-FeS₂的反应体系时,发现当温度达到700℃时,PbO-S₂会成为主要的反应体系。郑永兴等^[30]研究发现,FeS₂分解产生的FeS可充当活化剂,具体反应见式(20),有效促进硫化反应的进行;并且焙烧环境下铁元素可呈熔融状态,有利于硫化物晶体颗粒的生长。因此,黄铁矿作为硫化剂时,焙烧产物更利于浮选^[15]。关于添加剂的研究中,碳可以吸收SO₂、降低黄铁矿的分解温度和促进氧化物的硫化反应,Na₂CO₃可以降低氧化物的硫化温度和硫化物晶体的生长温度^[10]。



2.1.2 红土镍矿的硫化焙烧

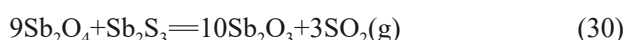
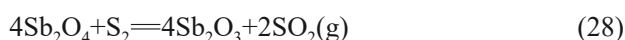
红土镍矿的化学成分较复杂,通过硫化焙烧可以改善其物理化学性质,然后采用浮选、磁选或浸出工艺都可以提高镍、铁的回收率。褐铁型红土镍矿中NiO可硫化生成NiS,而随着硫化剂用量的增加,Fe₂O₃硫化产物由Fe₃O₄→FeO→FeS转化,镍铁尖晶石中随着硫化剂用量的增加,含铁物相Fe₃O₄同样由Fe₃O₄→FeO→FeS转化,具体反应见式(21)~(27)^[31-35]:



要选择性硫化,需要在NiS生成的同时,控制Fe₃O₄的生成。PICKLES等^[31]通过对Fe-Ni-Co-Mg-Si-O-H-S-C-Cl体系进行热力学研究,从热力学角度指出选择性硫化具有可行性。ABIDIN等^[32]在硫化焙烧中加入褐煤,发现还原气氛下可促进选择性硫化的进行。HARRIS等^[33-35]研究指出,在950~1050℃温度下进行硫化焙烧,有利于选择性硫化的进行;同时指出NiS晶体粒度较小、磨矿粒度过细,导致镍的浮选回收率较低,仅为35%~45%。

2.1.3 黄锑矿的硫化焙烧

黄锑矿的主要化学成分为Sb₂O₄,随着硫化剂用量的增加,反应产物由Sb₂O₄→Sb₂O₃→Sb₂S₃转化,具体反应见式(28)和(29)。WANG等^[36]指出,焙烧过程中硫磺要过量,否则Sb₂S₃会与Sb₂O₄反应生成Sb₂O₃,具体反应见式(30),不利于浮选;随着硫化剂用量的增加、焙烧温度的升高和焙烧温度的延长,黄锑矿颗粒表面的Sb₂S₃层会变厚,锑的浮选回收率也可达到95%。WANG等^[37]研究发现,在硫化剂用量为S/Sb摩尔比为1.5时,黄锑矿在450℃下焙烧30 min后,锑的浮选回收率最高。



2.1.4 钛铁矿硫化焙烧除铬

钛铁矿的主要化学成分为FeTiO₃,其中杂质铬铁矿难以分离;通过选择性硫化铬铁矿,然后采用浮选、磁选进行分离,最后可得到合格的TiO₂。FeTiO₃和FeCr₂O₄的硫化反应体系较复杂,采用HSC Chemistry 6.0中的“Lpp Diagrams-Stability diagrams”模块,绘制Fe-Ti/Cr-S-O四元体系的等温优势区位图,结果如图2所示。由图2可知,在保证生成TiO₂的同时,提高FeCr₂O₄的硫化,控制反应体系中的硫、氧分压成为关键^[38];RHAMDHANI等^[39]通过试验得出,在硫化焙烧环境下,当氧分压 $p(\text{O}_2) \leq 6.9 \times 10^{-14} \text{ Pa}$,硫分压 $p(\text{O}_2) \leq 1 \times 10^{-1} \text{ Pa}$ 时,可以有效实现铬铁矿的选择性硫化。

针对含铬铁矿的钛铁精矿,普遍认为其风化程度越高,越有利于选择性硫化;并且硫化焙烧除采用硫磺外,还可以直接通入 H_2S 、 SO_2 气体作为硫化剂。AHMAD等^[40-42]通过硫化焙烧试验指出, H_2S 作为硫化剂还兼具还原性,但是使用碳和硫磺组合,更容易实现铬铁矿的选择性硫化。

2.2 二次资源

在二次资源利用方面,硫化焙烧技术由于适用性较强,应用范围较广,可用于硫化焙烧含重金属废渣、污泥和飞灰等二次资源。

2.2.1 锌浸出渣的硫化焙烧

锌的湿法冶炼行业产生的浸出渣统称为锌浸出渣,废渣中有价金属的成分复杂,例如,针对主要有价成分为 ZnSO_4 和 PbSO_4 的锌浸出渣,可直接采用还原焙烧使其转化为硫化物,具体反应见式(31)~(33)。还原焙烧中温度的控制成为关键,郑永兴等^[43-44]确定了锌浸出渣中, PbSO_4 还原为 PbS 的最适温度为 $700\text{ }^\circ\text{C}$,虽然高温利于提高硫化率,但温度过高 PbSO_4 会直接分解成单质 Pb ,或被还原

成 PbO ,不利于 PbS 的生成,具体反应见式(34)和(35)。添加少量硫化剂可将分解的氧化物进行硫化,提高铅、锌的硫化率,具体反应见式(36);郑永兴等^[45]在硫化焙烧中,仅添加了相对物料质量分数2%的黄铁矿,即可硫化物料中69.76%的铅和71.89%的锌。针对主要有价成分为 ZnFe_2O_4 的锌浸出渣,闵小波等^[46]通过控制硫化剂用量等条件,使生成 ZnS 的同时生成 Fe_3O_4 ,最后通过磁选和浮选,综合回收锌和铁。针对黄钾铁矾法产生的废渣,有价成分包括 $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ 、 ZnFe_2O_4 和 Zn_2SiO_4 ,ZHANG等^[47]通过硫化焙烧,获得主要焙烧产物 ZnS 和 FeS ,焙烧温度和还原剂对锌、铁的硫化影响较大。

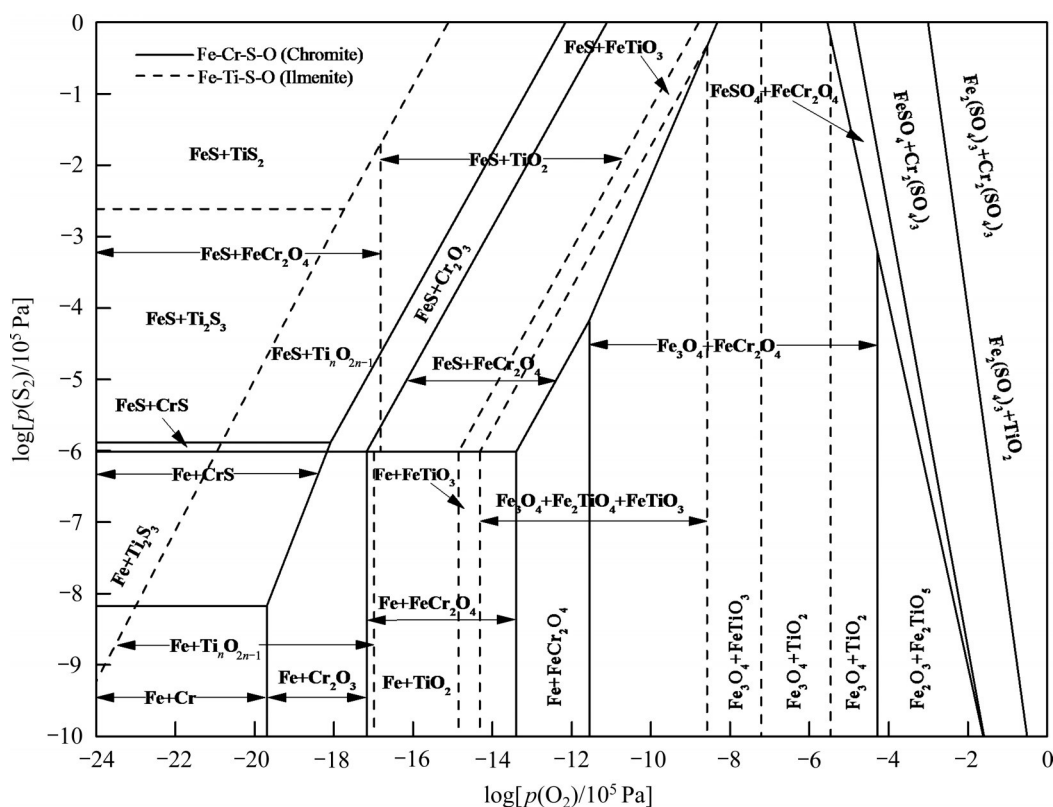
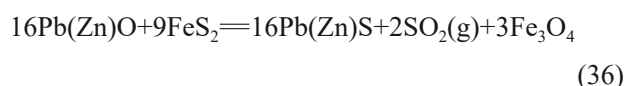
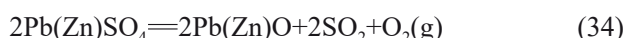
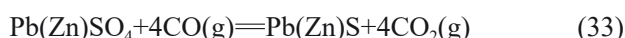
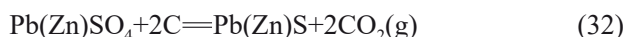
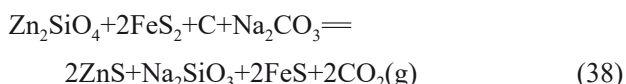


图2 Fe-Cr/Ti-S-O体系的等温优势区位图

Fig. 2 Combined phase stability diagrams for Fe-Cr/Ti-S-O system (1100 °C)

2.2.2 铅冶炼渣的硫化焙烧

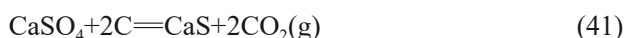
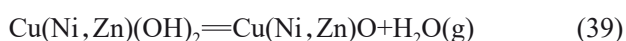
铅的火法冶炼行业产生的冶炼渣统称为铅冶炼渣,废渣成分非常复杂。针对主要有价成分为 Zn_2SiO_4 的铅冶炼渣,通过在硫化焙烧中使用添加剂,可促进硫化焙烧的进行,具体反应见式(37)和(38):



韩俊伟等^[48]研究发现,钠盐会与硅锌矿反应破坏其Si—O键,释放其中的锌离子,并指出碳酸钠反应能力最强,其次是硫化钠和氯化钠。郑永兴等^[49-50]在硫化焙烧中添加碳酸钠后,反应体系发生变化,促进硫化焙烧的进行和ZnS粒度的增大,ZnS的粒度可达到 $2.63\text{ }\mu\text{m}$ 。通过控制焙烧温度同样可以提高ZnS的粒度,韩俊伟等^[51-52]分别采用硫磺和黄铁矿作为硫化剂,当焙烧温度分别超过 $1000\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1100\text{ }^\circ\text{C}$ 后,ZnS粒度明显增大。

2.2.3 重金属污泥的硫化焙烧

重金属污泥的有价成分差异较大,电镀污泥的有价成分主要为氢氧化物。硫化焙烧含铜镍的电镀污泥时,氢氧化物先分解为氧化物,具体反应见式(39),再进行硫化反应。电镀污泥的硫化焙烧体系中,化学反应复杂,吕昊子等^[53]采用MLA技术对焙烧前后的物相进行分析,发现焙烧后污泥中82.45%的铜和78.18%的镍集中赋存于黄铜矿、斑铜矿、辉铜矿、镍黄铁矿和针镍矿中,铜镍得到有效硫化,可实现浮选的有效回收。硫化焙烧含 CaSO_4 的中和污泥时,其中锌主要以 $\text{Zn}(\text{OH})_2$ 形式存在,焙烧过程中 CaSO_4 可充当硫化剂,具体反应见式(40)。ZHANG等^[54]在还原气氛的焙烧试验中,获得的焙烧产物主要包括ZnS、 CaCO_3 和CaS;焙烧过程中保证碳的用量,可促进 CaSO_4 向CaS的转化,降低 SO_2 的排放,具体反应见式(41):



2.2.4 飞灰的硫化焙烧

飞灰中有价成分主要以氧化物形式存在,例如含锌高炉灰中锌主要以ZnO形式存在,并且还含有

Fe_2O_3 、 SiO_2 和 Al_2O_3 等氧化物。飞灰中物相的嵌布关系复杂,各元素物相没有明确的界限。孔燕等^[55]对焙烧后的产物进行物相分析,发现生成的ZnS结晶较完整,且与脉石矿物分离;说明硫化焙烧不仅可以重构物相,还可以改善物相之间的嵌布关系,使焙烧产物中硫化物利于磨矿解离、浮选回收。飞灰中的氧化物还存在粒度过细的问题,WANG等^[56]研究发现,通过调节焙烧温度可使ZnS粒度长大,当温度超过 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 后焙烧物料中有液相的形成,通过液桥作用可有效促进ZnS颗粒的生长。

3 硫化焙烧联合工艺研究

硫化焙烧技术还广泛应用于冶金行业,主要依据重金属硫化条件的不同和硫化物物化性质的不同,对物料中多金属进行选择性和硫化物的选择性分离。

3.1 “硫化焙烧-浸出”工艺

在铜的冶炼行业中,针对黄铜精矿中铜铁的分离,可采用“硫化焙烧-浸出”工艺;黄铜矿在 $350\text{--}400\text{ }^\circ\text{C}$ 下进行硫化焙烧,即可转化为CuS和 FeS_2 ,具体反应见式(42),然后通过浸出作业得到含 Cu^{2+} 浸出液,实现铜铁的分离。关于CuS与 FeS_2 之间的嵌布关系^[57],PADILLA等^[58]对焙烧产物进行了物相分析,发现CuS罩盖在 FeS_2 颗粒的表面,更利于 Cu^{2+} 的浸出,通过 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$ 的浸出体系,45 min内超90%的铜被溶出。该工艺同样可以分离辉钼精矿中的黄铜矿,硫化焙烧中辉钼矿不发生转变;然后在浸出作业中,PADILLA等^[59-60]采用 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NaCl-O}_2$ 浸出体系处理辉钼精矿焙烧产物,最终浸出渣中铜含量下降至0.2%。



3.2 “硫化焙烧-挥发”工艺

部分硫化物的蒸气压较大、易挥发,例如SnS。因此,针对含锡铁精矿可采用“硫化焙烧-挥发”工艺,将 SnO_2 转化为SnS使其挥发,实现锡铁分离。由于硫化焙烧中极易生成锡铁尖晶石和锡铁合金,从而影响SnS的生成和挥发,因此反应

中需严格控制焙烧条件。YU等^[61-62]采用CO气体作为还原剂时,需严格控制其在焙烧体系中的含量,当CO含量过低时会生成锡铁尖晶石,当CO含量过高时会生成锡铁合金。采用高硫煤作为硫化剂时,会因形成强还原气氛而生成锡铁合金。WANG等^[63]研究发现,当焙烧温度超过950℃时,含锡铁精矿可形成锡铁合金,但是随着温度的升高,锡铁合金中锡含量降低。ZHANG等^[64]指出一定范围内,提高温度、延长时间和增加硫化剂用量,可提高锡的去除率和铁的还原率。针对硫化剂的选择,YU等^[65]创新性地采用废轮胎橡胶,其可在 $N_2+CO+CO_2$ 的气氛下热解出CO、 H_2S 、 SO_2 和COS,可同时作为硫化剂和还原剂。除分离锡铁外,根据 Sb_2O_4 硫化趋势更强且 Sb_2S_3 饱和蒸气压更大的特点,卢红波等^[66]采用“硫化焙烧-挥发”工艺,使用黄铁矿作为硫化剂分离锡阳极泥中的锑。TAN等^[67]则采用该工艺分离烟尘中的砷和锑,主要利用硫化焙烧来破坏烟尘中固熔体(Sb , As) $_2O_3$,使固熔体中的Sb硫化为 Sb_2S_3 的同时, As_2O_3 得以解离释放和挥发。

4 总结与展望

硫化焙烧是一个复杂的化学反应过程,其主要目的是控制反应条件生成重金属硫化物。当前研究中,主要以重金属硫化率作为硫化焙烧的评价指标。典型硫化焙烧的热力学分析和研究进展指出,还原气氛可以促进硫化反应的进行,并且提高焙烧温度、延长焙烧时间和增加硫化剂用量可提高重金属的硫化率。关于两种主要硫化剂的研究中:1)控制硫化剂用量可调控焙烧产物种类,如通过控制黄铁矿用量,使焙烧生成目的硫化物的同时,生成利于磁选回收的磁铁矿;2)硫磺作为硫化剂的优点是不引入其他金属元素,但是高温条件下易挥发,会导致其用量较大;3)黄铁矿在焙烧环境下形成熔融形态,可促进硫化物颗粒的生长,但是铁元素的引入不仅降低了物料中重金属的品位,还可能与重金属生成尖晶石和合金,影响重金属的浮选回收。

矿物的晶体结构和性质是影响其浮选分离效率的主要因素,因此,硫化焙烧应以生成晶体结构完

整、晶体粒度较大的硫化物为主要目的,研究重点应集中在反应条件对硫化物表面结构和晶体粒度的影响。当前研究指出,提高焙烧温度、使用黄铁矿作为硫化剂和添加矿化剂,可改善硫化物的表面结构,提高晶体粒度。但是当前存在硫化焙烧过程中晶体生长机理不明确,调控技术不完善等问题。未来的硫化焙烧技术研究中:1)应采用重金属硫化物的表面结构和晶体粒度作为评价焙烧的参数;2)明确焙烧过程中硫化物晶体的生长机理,完善晶体的调控技术;3)开发促进硫化物结晶和生长的添加剂。

以上研究的完善,可使硫化焙烧生成晶体结构完整的重金属硫化物,达到重金属分离与回收的最终目的。

REFERENCES

- [1] 王淀佐,邱冠周,胡岳华.资源加工学[M].北京:科学出版社,2005:1-14.
WANG Dian-zuo, QIU Guan-zhou, HU Yue-hua. Resource processing[M]. Beijing: Science Press, 2005: 1-14.
- [2] 邱冠周,伍喜庆,王毓华,等.近年浮选进展[J].金属矿山,2006(1):41-52.
QIU Guan-zhou, WU Xi-qing, WANG Yu-hua, et al. Advance in flotation in recent years[J]. Metal Mine, 2006(1): 41-52.
- [3] 胡岳华,王淀佐.现代浮选化学研究进展与展望[J].中国科学基金,2001,15(2):78-82.
HU Yue-hua, WANG Dian-zuo. Development and prospect of modern flotation chemistry[J]. Bulletin of National Science Foundation of China, 2001, 15 (2): 78-82.
- [4] 王淀佐.有色金属资源加工提取技术研发的新进展[J].上海金属,2006,28(6):1-6.
WANG Dian-zuo. Progress in research and development of process and extraction technologies of nonferrous metals resource[J]. Shanghai Metals, 2006, 28(6): 1-6.
- [5] 吴熙群,胡志强,王立刚,等.我国硫化铜矿选矿技术现状及进展[J].有色金属(选矿部分),2019(5):9-14.
WU Xi-qun, HU Zhi-qiang, WANG Li-gang, et al. Development status of mineral processing technology on copper sulfide ore of China[J]. Nonferrous Metals(Mineral Processing Section), 2019(5): 9-14.
- [6] 周波生,闵小波,柯勇.硫化法回收金属研究现状及前景

- 展望[C]//第五届重金属污染防治及风险评价研讨会. 北京: 中国环境科学学会, 2015: 326–337.
- ZHOU Bo-sheng, MIN Xiao-bo, KE Yong. Research status of sulfidation of heavy-metal-containing slags for heavy metals recovery[C]//The 5th Heavy Metal Pollution Prevention and Risk Assessment Seminar. Beijing: Chinese Society for Environmental Sciences, 2015: 326–337.
- [7] FENG Qi-cheng, ZHAO Wen-juan, WEN Shu-ming, et al. Copper sulfide species formed on malachite surfaces in relation to flotation[J]. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2017, 48: 125–132.
- [8] CHAI Li-yuan, LIANG Yan-jie, KE Yong, et al. Mechanochemical sulfidization of zinc oxide by grinding with sulfur and reductive additives[J]. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 2013, 23(4): 1129–1138.
- [9] LI Cun-xiong, WEI Chang, DENG Zhi-gan, et al. Hydrothermal sulfidation and flotation of oxidized zinc-lead ore[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2014, 45(3): 833–838.
- [10] LIU Wei, ZHU Lin, HAN Jun-wei, et al. Sulfidation mechanism of ZnO roasted with pyrite[J]. *Scientific Reports*, 2018, 8: 9516.
- [11] KUCCHAR D, FUKUTA T, ONYANGO M S, et al. Sulfidation treatment of molten incineration fly ashes with Na_2S for zinc, lead and copper resource recovery[J]. *Chemosphere*, 2007, 67(8): 1518–1525.
- [12] KE Yong, CHAI Li-yuan, LIANG Yan-jie, et al. Sulfidation of heavy-metal-containing metallurgical residue in wet-milling processing[J]. *Minerals Engineering*, 2013, 53: 136–143.
- [13] CHAI Li-yuan, KE Yong, MIN Xiao-bo, et al. Separation and recovery of ZnS from sulfidized neutralization sludge via the hydration conversion of CaSO_4 into bulk $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ crystals[J]. *Separation and Purification Technology*, 2015, 154: 76–81.
- [14] HAN Jun-wei, LIU Wei, ZHANG Tian-fu, et al. Mechanism study on the sulfidation of ZnO with sulfur and iron oxide at high temperature[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 42536.
- [15] 印万忠, 孙传尧. 矿物晶体结构与表面特性和可浮性关系的研究[J]. *国外金属矿选矿*, 1998, 35(4): 8–11.
- YIN Wan-zhong, SUN Chuan-yao. Effects of mineral crystal structure and surface properties on its floatability[J]. *Metallic Ore Dressing Abroad*, 1998, 35(4): 8–11.
- [16] 张海亮. 含铜电镀污泥工艺矿物学及硫化焙烧矿化机理研究[M]. 长沙: 中南大学, 2018.
- ZHANG Hai-liang. The Study on Copper-containing Electroplating Sludge Process Mineralogy and Sulfide Roasting Process Mineralization Mechanism[M]. Changsha: Central South University, 2018.
- [17] ZHENG Yong-xing, NING Ji-lai, XIE Hai-yun, et al. Study on surface modification of cerussite by thermochemical processing with pyrite[J]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2020, 57(1): 156–167.
- [18] GE Bao-liang, PANG Jie, ZHENG Yong-xing, et al. Sulfidation mechanism of cerussite in the presence of sulphur at high temperatures[J]. *Journal of Central South University*, 2020, 27(11): 3259–3268.
- [19] LÜ Jing-fang, TONG Xiong, ZHENG Yong-xing, et al. Study on the surface sulfidization behavior of smithsonite at high temperature[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 437: 13–18.
- [20] 孔燕, 刘维, 覃文庆, 等. 低品位氧化锌矿硫化焙烧回收锌工艺研究[J]. *矿冶工程*, 2014, 34(3): 85–89.
- KONG Yan, LIU Wei, QIN Wen-qing, et al. Study on zinc recovery from low-grade zinc oxide ore by sulfidation roasting technique[J]. *Mining and Metallurgical Engineering*, 2014, 34(3): 85–89.
- [21] LAN Zhuo-yue, LAI Zhen-ning, ZHENG Yong-xing, et al. Thermochemical modification for the surface of smithsonite with sulfur and its flotation response[J]. *Minerals Engineering*, 2020, 150: 106271.
- [22] ZHENG Yong-xing, LIU Wei, QIN Wen-qing, et al. Sulfidation roasting of lead and zinc carbonate with sulphur by temperature gradient method[J]. *Journal of Central South University*, 2015, 22(5): 1635–1642.
- [23] CHEN Lu-zheng, WANG Cong-bing, ZHENG Yong-xing, et al. Flotation of a low-grade zinc oxide ore after surface modification at high temperature[J]. *JOM*, 2019, 71(9): 3166–3172.
- [24] LI Yong, WANG Ji-kun, WEI Chang, et al. Sulfidation roasting of low grade lead – zinc oxide ore with elemental sulfur[J]. *Minerals Engineering*, 2010, 23(7): 563–566.
- [25] LAN Zhuo-yue, LAI Zhen-ning, ZHENG Yong-xing, et al. Recovery of Zn, Pb, Fe and Si from a low-grade mining ore by sulfidation roasting-beneficiation-leaching processes[J]. *Journal of Central South University*, 2020, 27(1): 37–51.
- [26] MIN Xiao-bo, XUE Ke, KE Yong, et al. Sulfidation roasting of hemimorphite with pyrite for the enrichment of Zn and Pb [J]. *JOM*, 2016, 68(9): 2435–2442.
- [27] KE Yong, PENG Ning, XUE Ke, et al. Sulfidation behavior

- and mechanism of zinc silicate roasted with pyrite[J]. *Applied Surface Science*, 2018, 435: 1011–1019.
- [28] MIN Xiao-bo, ZHOU Bo-sheng, KE Yong, et al. Sulfidation behavior of ZnFe_2O_4 roasted with pyrite: Sulfur inducing and sulfur-oxygen interface exchange mechanism[J]. *Applied Surface Science*, 2016, 371: 67–73.
- [29] ZHENG Yong-xing, LÜ Jin-fang, WANG Hua, et al. Formation of zinc sulfide species during roasting of ZnO with pyrite and its contribution on flotation[J]. *Scientific Reports*, 2018, 8: 7839.
- [30] ZHENG Yong-xing, LÜ Jin-fang, WANG Hua, et al. Efficient sulfidization of lead oxide at high temperature using pyrite as vulcanizing reagent[J]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2018, 54(2): 270–277.
- [31] PICKLES C A, HARRIS C T, PEACEY J, et al. Thermodynamic analysis of the Fe-Ni-Co-Mg-Si-O-H-S-C-Cl system for selective sulphidation of a nickeliferous limonitic laterite ore[J]. *Minerals Engineering*, 2013, 54: 52–62.
- [32] ABIDIN F, HARJANTO S, PERMATASARI N V, et al. Thermodynamics and phase transformation analysis on selective sulphidation of limonitic nickel ores mixed with carbon additives[J]. *AIP Conference Proceedings*, 2020, 2255(1): 060032.
- [33] HARRIS C T, PEACEY J G, PICKLES C A. Selective sulphidation of a nickeliferous lateritic ore[J]. *Minerals Engineering*, 2011, 24(7): 651–660.
- [34] HARRIS C T, PEACEY J G, PICKLES C A. Selective sulphidation and flotation of nickel from a nickeliferous laterite ore[J]. *Minerals Engineering*, 2013, 54: 21–31.
- [35] HARRIS C T, PICKLES C A, PEACEY J G. A thermodynamic analysis of the selective sulphidation of nickel from a nickeliferous lateritic ore[J]. *High Temperature Materials and Processes*, 2012, 31(4/5): 603–611.
- [36] WANG Yu-hua, YU Shi-lei, WANG Jin-ming, et al. Investigation on the phase transformation and floatability of sulphidized cervantite[J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 2017, 38(5): 274–283.
- [37] WANG Jin-ming, WANG Yu-hua, YU Shi-lei, et al. Study on sulphidization roasting and flotation of cervantite[J]. *Minerals Engineering*, 2014, 61: 92–96.
- [38] AHMAD S, RHAMDHANI M A, POWNCEBY M I, et al. Selective sulfidising roasting for the removal of chrome spinel impurities from weathered ilmenite ore[J]. *International Journal of Mineral Processing*, 2016, 146: 29–37.
- [39] RHAMDHANI M A, AHMAD S, POWNCEBY M I, et al. Selective sulphidation of impurities in weathered ilmenite. Part 1-Applicability to different ilmenite deposits and simulated Becher kiln conditions[J]. *Minerals Engineering*, 2018, 121: 55–65.
- [40] AHMAD S, RHAMDHANI M A, POWNCEBY M I, et al. Analysis of sulfidation routes for processing weathered ilmenite concentrates containing impurities[C]//6th International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing. Orlando: The Minerals, Metals, & Materials Society, 2015: 453–460.
- [41] AHMAD S, RHAMDHANI M A, POWNCEBY M I, et al. Sulfidising roast treatment for the removal of chrome spinels from murray basin ilmenite concentrates[C]//6th Annual High Temperature Processing Symposium. Melbourne: Swinburne University of Technology, 2014: 36–39.
- [42] AHMAD S, RHAMDHANI M A, POWNCEBY M I, et al. Thermodynamic assessment and experimental study of sulphidation of ilmenite and chromite[J]. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 2014, 123(3): 165–177.
- [43] ZHENG Yong-xing, NING Ji-lai, LIU Wei, et al. Reaction behaviors of Pb and Zn sulfates during reduction roasting of Zn leaching residue and flotation of artificial sulfide minerals[J]. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 2021, 28(3): 358–366.
- [44] ZHENG Yong-xing, LIU Wei, QIN Wen-qing, et al. Reduction of lead sulfate to lead sulfide with carbon monoxide[J]. *Journal of Central South University*, 2015, 22(8): 2929–2935.
- [45] ZHENG Yong-xing, NING Ji-lai, LIU Wei, et al. An innovative technology for recovery of zinc, lead and silver from zinc leaching residue[J]. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 2016, 52(20): 943–954.
- [46] MIN Xiao-bo, JIANG Guang-hua, WANG Yun-yan, et al. Sulfidation roasting of zinc leaching residue with pyrite for recovery of zinc and iron[J]. *Journal of Central South University*, 2020, 27(4): 1186–1196.
- [47] ZHANG Bo, ZHU Lin, LIU Wei, et al. Sulfidation and sulfur fixation of jarosite residues during reduction roasting[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2019, 50(2): 761–771.
- [48] HAN Jun-wei, LIU Wei, QIN Wen-qing, et al. Effects of sodium salts on the sulfidation of lead smelting slag[J]. *Minerals Engineering*, 2017, 108: 1–11.
- [49] ZHENG Yong-xing, LIU Wei, QIN Wen-qing, et al.

- Improvement for sulphidation roasting and its application to treat lead smelter slag and zinc recovery[J]. Canadian Metallurgical Quarterly, 2015, 54(1): 92–100.
- [50] ZHENG Yong-xing, LIU Wei, QIN Wen-qing, et al. Mineralogical reconstruction of lead smelter slag for zinc recovery[J]. Separation Science and Technology, 2014, 49(5): 783–791.
- [51] HAN Jun-wei, LIU Wei, WANG Da-wei, et al. Selective Sulfidation of lead smelter slag with pyrite and flotation behavior of synthetic ZnS[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2016, 47(4): 2400–2410.
- [52] HAN Jun-wei, LIU Wei, WANG Da-wei, et al. Selective sulfidation of lead smelter slag with sulfur[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2016, 47(1): 344–354.
- [53] 吕昊子, 贺壮志, 陈志强, 等. 含铜、镍电镀污泥硫化烧结-浮选工艺[J]. 中国有色金属学报, 2020, 30(4): 942–950.
- LÜ Hao-zhi, HE Zhuang-zhi, CHEN Zhi-qiang, et al. Sulfidation sintering-flotation process of copper-nickel-bearing electroplating sludge[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2020, 30(4): 942–950.
- [54] ZHANG Tian-fu, LIU Wei, HAN Jun-wei, et al. Selective separation of calcium from zinc-rich neutralization sludge by sulfidation roasting and HCl leaching[J]. Separation and Purification Technology, 2021, 259: 118064.
- [55] 孔燕, 刘维, 覃文庆, 等. 硫化焙烧法回收高炉含锌粉尘中的锌[J]. 矿产保护与利用, 2013(2): 34–38.
- KONG Yan, LIU Wei, QIN Wen-qing, et al. Recovery of zinc from zinc-bearing blast furnace dust by sulfidation roasting[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2013(2): 34–38.
- [56] WANG Cong-bing, CHEN Lu-zheng, ZHENG Yong-xing, et al. Sulfidation behaviour of blast furnace dust at high temperatures[J]. Russian Journal of Non-Ferrous Metals, 2019, 60(4): 363–371.
- [57] 宋宁, 刘纯鹏. 黄铜矿加硫焙烧提铜新工艺[J]. 有色金属, 2005(2): 84–87.
- SONG Ning, LIU Chun-peng. A new technique to make copper removing iron from chalcopyrite[J]. Nonferrous Metals, 2005(2): 84–87.
- [58] PADILLA R, PAVEZ P, RUIZ M C. Kinetics of copper dissolution from sulfidized chalcopyrite at high pressures in $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$ [J]. Hydrometallurgy, 2008, 91(1/2/3/4): 113–120.
- [59] PADILLA R, LETELIER H, RUIZ M C. Copper removal from molybdenite by sulfidation-leaching process[J]. Materials Processing Fundamentals, 2013(1): 217–223.
- [60] PADILLA R, LETELIER H, RUIZ M C. Kinetics of copper dissolution in the purification of molybdenite concentrates by sulfidation and leaching[J]. Hydrometallurgy, 2013, 137: 78–83.
- [61] YU Yong, LI Lei, WANG Jia-yun, et al. Phase transformation of Sn in tin-bearing iron concentrates by roasting with FeS_2 in CO-CO_2 mixed gases and its effects on Sn separation[J]. Journal of Alloys and Compounds, 2018, 750: 8–16.
- [62] YU Yong, LI Lei, SANG Xiu-li. Removing tin from tin-bearing iron concentrates with sulfidation roasting using high sulfur coal[J]. ISIJ International, 2016, 56(1): 57–62.
- [63] WANG Jing-cheng, LI Lei, YU Yong. Tin recovery from a low-grade tin middling with high Si content and low Fe content by reduction-sulfurization roasting with anthracite coal[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2021, 28(2): 210–220.
- [64] ZHANG Ren-jie, LI Lei, YU Yong. Reduction roasting of tin-bearing iron concentrates using pyrite[J]. ISIJ International, 2016, 56(6): 953–959.
- [65] YU Yong, LI Lei, WANG Jia-yun, et al. Sn separation from Sn-bearing iron concentrates by roasting with waste tire rubber in $\text{N}_2+\text{CO}+\text{CO}_2$ mixed gases[J]. Journal of Hazardous Materials, 2019, 371: 440–448.
- [66] 卢红波, 尹久发, 张启旺, 等. 锡阳极泥硫化焙烧分离锑的热力学研究[J]. 稀有金属, 2013, 37(5): 845–850.
- LU Hong-bo, YIN Jiu-fa, ZHANG Qi-wang, et al. Thermodynamics of separation stibium from tin anode slime by sulfidation roasting[J]. Chinese Journal of Rare Metals, 2013, 37(5): 845–850.
- [67] TAN Cheng, LI Lei, ZHONG Da-peng, et al. Separation of arsenic and antimony from dust with high content of arsenic by a selective sulfidation roasting process using sulfur[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2018, 28(5): 1027–1035.

Research status and prospect of sulfidation roasting for heavy metals recovery

HE Zhuang-zhi¹, ZHU Yang-ge¹, LIU Mu-dan², ZHANG Xing-rong¹, HE Xiao-juan²

(1. State Key Laboratory of Mineral Processing Science and Technology,
BGRIMM Technology Group, Beijing 102628, China;

2. State Key Laboratory of Rare Metals Separation and Comprehensive Utilization,
Institute of Resource Utilization and Rare Earth Development,
Guangdong Academy of Science, Guangzhou 510650, China)

Abstract: It's difficult to use flotation for heavy metals recovery from oxide ore or secondary resource. But through the pretreatment of sulfidation, heavy metal sulfides, with strong floatability, can be generated in the material. In sulfidation technology, heavy metals can be sulfidated in the medium-high temperature roasting atmosphere, which can improve the sulfidation rate of heavy metals and physicochemical properties of the material. Therefore, the sulfidation roasting, which has high efficiency and strong applicability, has been widely used in the pretreatment of refractory materials. By combining the thermodynamic analysis of the sulfidation reaction of heavy metals and the research examples of sulfidation roasting in oxide ore and secondary resource, the influences of roasting conditions on the formation and property of heavy metal sulfides were analyzed. Then, from the standpoint that the ultimate goal of sulfidation is effective separation of metals, the research contents of sulfidation roasting that should be perfected in the future were concluded, and the future technological development was prospected.

Key words: sulfidation roasting; heavy metals; oxide ore; secondary resource

Foundation item: Project(2018YFE0121000) supported by the Key Research and Development Program of China-South Africa Joint Research Center for Mineral Resources Development and Utilization, China; Project(2020A1515010729) supported by the Natural Science Foundation of Guangdong Province, China

Received date: 2021-05-13; **Accepted date:** 2021-09-01

Corresponding author: ZHU Yang-ge; Tel: +86-18701689731; E-mail: zhuyangge@bgrimm.com

(编辑 龙怀中)