

有色综述

引文格式:王鸿运,刘燕,张延安,等. 高硫铝土矿脱硫方法研究进展[J]. 中国有色冶金,2024,53(4):13-23.

WANG Hongyun, LIU Yan, ZHANG Ting'an, et al. Research progress on desulfurization methods for high sulfur bauxite [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024,53(4):13-23.

高硫铝土矿脱硫方法研究进展

王鸿运^{1,2}, 刘燕^{1,2}, 张延安^{1,2}, 李小龙^{1,2}

(1. 东北大学 冶金学院, 辽宁 沈阳 110819; 2. 东北大学 多金属共生矿生态化冶金教育部重点实验室, 辽宁 沈阳 110819)

[摘要] 高品质铝土矿在我国属于紧缺性矿产资源,我国有大量高硫铝土矿资源,但高硫铝土矿冶炼会降低 Al_2O_3 溶出率、降低赤泥沉降性能、污染氢氧化铝产品、腐蚀生产设备等,因此高硫铝土矿脱硫技术成为实现其高效综合利用、缓解铝土矿资源短缺的关键。目前高硫铝土矿脱硫技术主要分为预处理脱硫和溶出过程脱硫。预处理脱硫包括浮选法、焙烧法、电化学脱硫、微生物脱硫等。浮选法适合于含硫较低的铝矿石资源,对于低品位、高硫含量的铝矿石则存在浮选药剂用量大、废水排放量大等问题;焙烧法脱硫效率高,但传统堆积焙烧存在焙烧时间长、能耗高等问题;电化学脱硫具有低温、常压、高脱硫率、无二次污染等优点,但存在能耗高、生产规模受限制等问题;微生物脱硫生产成本和能耗较低、环保性较高,但特定菌种对生长环境要求苛刻,培育菌种周期长。溶出过程脱硫包括氧化蒸发法脱硫、沉淀法脱硫和石灰法脱硫等。氧化蒸发法能够清除铝酸钠溶液中大部分 S^{2-} ,但对其他形态硫氧化效果不明显;沉淀法脱硫操作较为简单,但存在脱硫剂成本高,难以应用于实际生产的问题;石灰法只能脱除溶液中 SO_4^{2-} ,对其他类型硫离子并未产生显著去除作用。未来,建议从以下几个方向着手解决高硫铝土矿脱硫问题:开发低温高效、低能耗焙烧工艺;改善或者研发新型脱硫捕收剂;筛选高效、易培育菌种,研究混合菌脱硫效果。

[关键词] 铝冶炼;高硫铝土矿;预处理脱硫;溶出过程脱硫;浮选脱硫;焙烧脱硫;微生物脱硫

[中图分类号] TF821 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-6103(2024)04-0013-11

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.04.002

我国是全球最大的氧化铝生产国,2023年氧化铝产量约为8244万t,占比约为全球总产量的58%,但我国并不属于铝土矿资源丰富的国家,铝土矿基础储量仅占全球铝土矿储量的3%左右^[1-2],并且主要是中低品位的一水硬铝石型铝土矿。目前,我国氧化铝的生产主要依赖于高品质铝土矿的进口,对外依存度高达60%,铝土矿资源已被我国列为紧缺性矿产资源。

国内有大量高硫铝土矿资源分布在云南、贵州、

四川、河南等省份,总体储备约20亿t,硫含量超过0.7%。铝土矿中硫含量增加会导致一系列问题,包括 Al_2O_3 溶出率降低、溶液脱硅困难、产品质量变差、种分效率降低、容器结疤、钢制管道腐蚀和赤泥洗涤分离困难等^[3-5]。因此,高硫铝土矿脱硫技术成为实现其高效综合利用、缓解我国铝土矿资源短缺的关键。

本文对我国高硫铝土矿的矿物特点及资源分布进行了阐述,分析高硫铝土矿中硫元素在拜耳工艺中的危害,对预处理脱硫和溶出过程脱硫两大类脱硫工艺及特点进行综述,并介绍关键脱硫装备,以期为我国高硫铝土矿高效脱硫及开发利用提供参考依据。

[收稿日期] 2023-12-11

[第一作者] 王鸿运(1999—),辽宁葫芦岛人,硕士研究生,研究方向为反应器的设计与应用。

1 高硫铝土矿矿物特点及资源分布

1.1 矿物特点

高硫铝土矿是指硫含量在 0.7% 以上的铝土矿,主要成分有氧化铝(Al_2O_3)、氧化硅(SiO_2),还含有少量氧化铁(Fe_2O_3)、二氧化钛(TiO_2)以及硫(SO_4^{2-} 或 S^{2-})等。不同地区高硫铝土矿,成分含量上各有差异,典型高硫铝土矿成分如表 1 所示。

表 1 典型高硫铝土矿化学成分

Table 1 Chemical composition of high-sulfur bauxite

编号	成分						研究者
	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	S_T	A/S*	
1#	55.2	11.89	7.47	2.88	1.61	4.64	李俊 ^[6]
2#	68.25	4.36	5.56	3.81	2.01	15.67	刘龙 ^[7]
3#	59.16	7.15	12.68	—	1.82	8.27	吕国志 ^[8]
4#	65.16	4.33	9.20	5.88	2.28	15.05	胡小莲 ^[9]
5#	68.61	7.81	5.69	2.52	4.15	8.78	梁佰战 ^[10]

注:A/S 表示铝硅比。

严峥^[11]对河南某地高硫铝土矿进行 X-射线衍射(XRD)及半定量物相组成分析。矿相组成较为复杂,一水硬铝石和一水软铝石是主要的含铝矿相;黄铁矿及菱铁矿是主要的含铁矿相;硅酸盐矿物主要包括高岭石和绿泥石;硫主要存在于黄铁矿中。高岭石粒径较细,常与绿泥石、伊利石等矿物共生,以星点状形式分布;绿泥石存在形式为片状结合体或不规则粒状,三者与一水硬铝石共生嵌布现象明显^[12]。X-射线衍射(XRD)分析结果见图 1,物相组成半定量分析结果如表 2 所示。

表 2 铝土矿矿样的物相分析结果

Table 2 Phase analysis results of bauxite ore samples

成分	%					
	一水硬铝石	一水软铝石	绿泥石	高岭石	石英	伊利石
含量	48.2	6.1	12.1	16.3	3.3	3.8
成分	%					
	方解石	锐钛矿	金红石	黄铁矿	菱铁矿	白云石
含量	0.7	2.7	0.4	2.3	3.1	1.0

卯松等^[13]对贵州某地高硫铝土矿进行扫描电镜检测分析,利用扫描电子显微镜(SEM)在不同倍

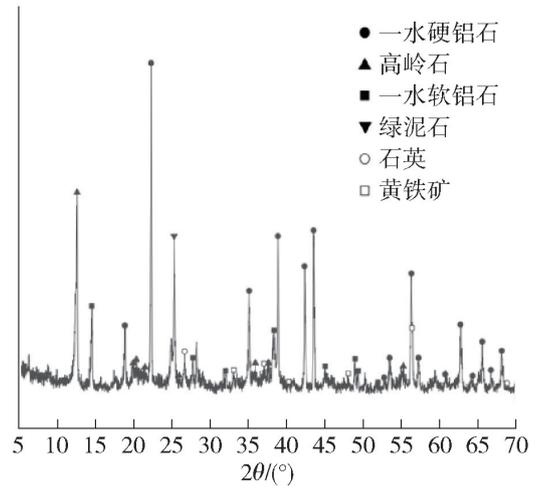


图 1 铝土矿试样 X-射线衍射图^[11]

Fig. 1 X-ray diffraction pattern of bauxite sample^[11]

率下研究其形貌特征。一水硬铝石晶粒尺寸较大,主要呈现柱状或板状,表现出混乱堆积、大小各异特性。其他矿物晶粒尺寸较小,覆盖在一水硬铝石晶体表面,呈碎屑状分布,如图 2 所示。

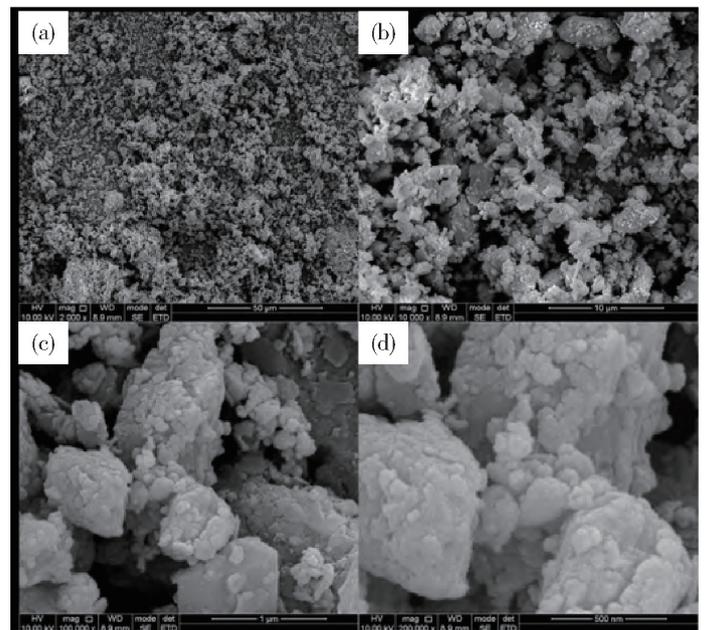


图 2 高硫铝土矿扫描电镜图^[13]

Fig. 2 Scanning electron microscopy of high-sulfur bauxite^[13]

1.2 资源分布

目前,我国高硫铝土矿储量约 8 亿 t,主要分布在河南、贵州、广西、重庆、山东和云南等省份^[7]。具体来说,42.8% 的矿石属于中低品质,而 57.2% 的矿石属于高品质($m(Al_2O_3):m(SiO_2) > 7$),我国高硫铝土矿资源分布情况如图 3 所示。

河南铝土矿具有高铁、高硫的特点,且资源储量非常丰富^[14]。贵州铝土矿主要分布在贵阳、遵义两

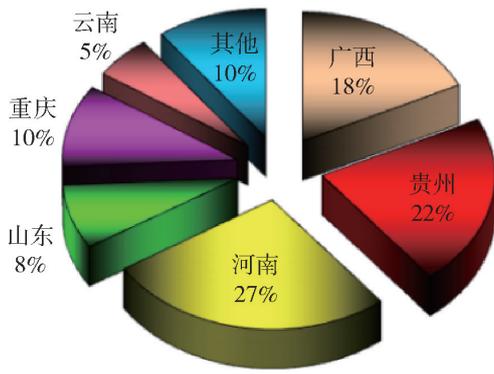


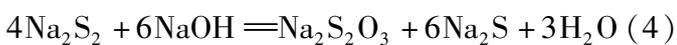
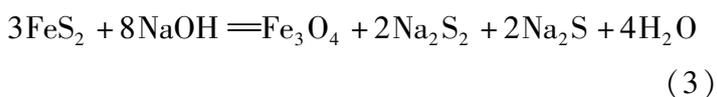
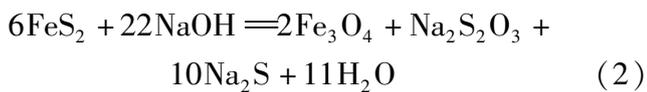
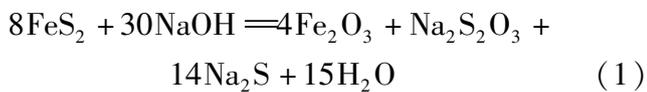
图3 我国高硫铝土矿资源及分布^[2]

Fig.3 The distribution of high-sulfur bauxite in China^[2]

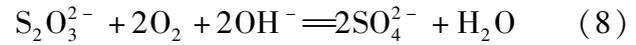
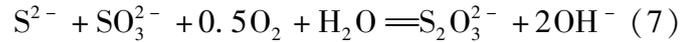
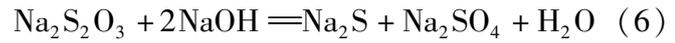
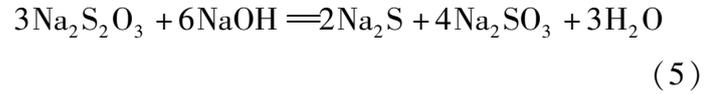
个地区,氧化铝含量在66%以上、平均铝硅比大于7,绝大多数属于高硫型铝土矿^[15]。贵州地区95%的高硫铝土矿集中分布在清镇猫场、织金马场和尚嵇等地,60%以上属于高品位铝土矿^[16]。广西平果矿的铝硅比为7~10,平均硫含量5%;重庆矿平均硫含量2.5%,大部分属于中铁、中低品位高硫铝土矿^[17];山东淄博地区的高硫铝土矿,平均硫含量为1.9%~8.33%。

2 硫的危害

高硫铝土矿中大部分的硫以二硫化亚铁(FeS_2)形式存在,少部分以硫酸盐形式存在。 FeS_2 有黄铁矿和白铁矿^[18-19]两种存在形式,在溶出过程中,当温度升至180℃时,黄铁矿开始分解,随着温度进一步提升,白铁矿与碱溶液反应逐渐剧烈,最初反应生成二硫化钠,后续再进一步反应生成硫化钠和硫代硫酸钠^[20-21],主要反应见式(1)~(4)。



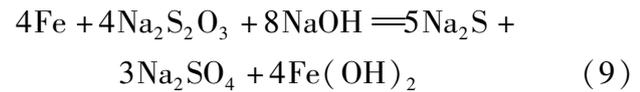
黄铁矿溶出反应生成的 Na_2SO_3 稳定性很低,且随着温度升高,稳定性相对降低。当处于230~235℃高压溶出环境下时,会和碱液反应并进行分解,这一现象可以通过式(5)和式(6)来描述;低价态硫(S^{2-} 、 S_2^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-})离子会在空气作用下被氧化,转变为 SO_4^{2-} ,如式(7)、式(8)所示。



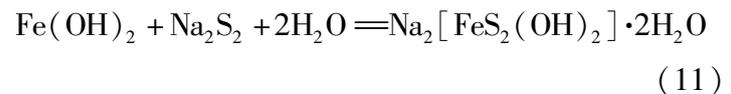
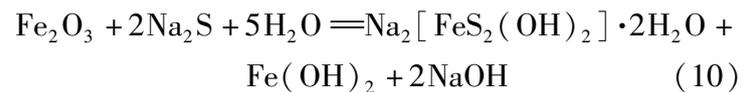
不同形式硫在铝酸钠溶液中累积,对溶出、蒸发等生产工序都有不利影响。当硫化物及硫酸盐累积到一定浓度后,会对氧化铝生产设备、产能及氧化铝产品造成以下危害。

1)降低铝土矿溶出率,增加碱耗。硫含量过高,碱耗量势必会增加,铝土矿中每1份硫大约损失1~1.5份的 NaOH ,这使得溶液中的碱浓度降低,从而降低了氧化铝溶出产量,增加生产成本。

2)腐蚀钢制生产设备。在铝酸钠溶液里,硫代硫酸盐与金属铁产生化学反应,使溶液对钢制设备的侵蚀程度增强^[22],发生的反应见式(9)。



3)降低赤泥沉降性能。由于硫的带入,溶液中的 $\text{Fe}(\text{OH})_2$ 与 Na_2S 反应生成羟基硫代铁酸钠 $\text{Na}_2[\text{FeS}_2(\text{OH})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 进入赤泥,并与较多的 H_2O 、 $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ 、 Na^+ 结合,导致溶液黏度增加,使赤泥分离变得困难^[21]。反应过程如式(10)、式(11)所示。



4)污染氢氧化铝产品。在溶出过程中,硫化亚铁(FeS)会分散在拜尔溶液中,生成有害的水溶胶物质进入氧化铝精液中,使氧化铝中铁含量升高,产品质量变差^[23-25],同时降低设备生产能力。

3 脱硫工艺及相关设备的研究进展

目前,国内外高硫铝土矿脱硫方法总结如图4所示。一类是对铝土矿进行预处理脱硫,降低硫含量,使其达到氧化铝生产标准;另一类是在氧化铝溶出过程中脱硫,将铝酸钠溶液中的硫脱除。

3.1 预处理脱硫

3.1.1 浮选法

浮选法脱硫是经济性能较好的一种提质选分方法,其根据矿物表面物化性质差异从矿浆中浮出固

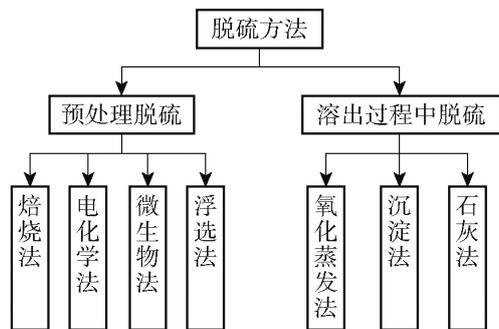


图4 脱硫方法

Fig. 4 Desulfurization method

体矿物,矿石性质、浮选药剂、浮选设备及工艺参数等对浮选过程有较大影响。浮选法适用范围广,90%以上有色金属矿石用浮选法选别。浮选法选分效率较高,可以有效将低品级矿转变为高品级精矿,尤其适合处理含有微小颗粒、组成复杂的矿石。高硫铝土矿中铝矿物赋存状态为氢氧化物和氧化物,硫大多以黄铁矿形式存在,黄药类捕收剂对黄铁矿有较好捕收效果,而不会捕集铝矿物。浮选工艺主要根据“抑多浮少”的原理,通过药剂与矿石的协同作用,达到浮选除硫效果。

王晓民等^[26]对重庆某地硫含量2.08%的高硫铝土矿进行反浮选脱硫试验,选择乙黄药作捕收剂、松油醇作起泡剂,采用单因素研究方法考察浮选药剂用量、浮选矿浆的浓度、pH值、浮选时间等因素对浮选过程的影响,试验设备是XFD型单槽浮选机。试验首先将矿石粒度控制在一定范围,在浮选槽中调成矿浆,并调控pH值;加入硫酸铜活化,充分搅拌后加入乙黄药;搅拌2min后加入松油醇,1min后开始刮泡。通过两次精选后硫含量降到了0.65%,脱硫率为68.75%。

贵州遵义硫含量在4%以上的高硫铝土矿储量很大,矿石受氧化酸化影响严重,只通过单一浮选工艺处理很难获得合格铝精矿。张建强等^[27]对硫含量7.29%的超高型铝土矿进行重选-浮选脱硫试验,对原生矿石进行“一粗二精三扫”脱硫实验(图5),再分别对摇床分选处理后的重选铝精矿和次生矿泥进行浮选脱硫实验,最终可综合得到硫含量为0.4%的铝精矿和硫含量为35.05%的硫精矿,实现超高型铝土矿的高效利用。超高硫型铝土矿可选性较差,单一浮选法难以实现较好脱硫效果,将重选工艺引入铝土矿选矿过程中,有利于高硫铝土矿在预处理阶段脱硫。

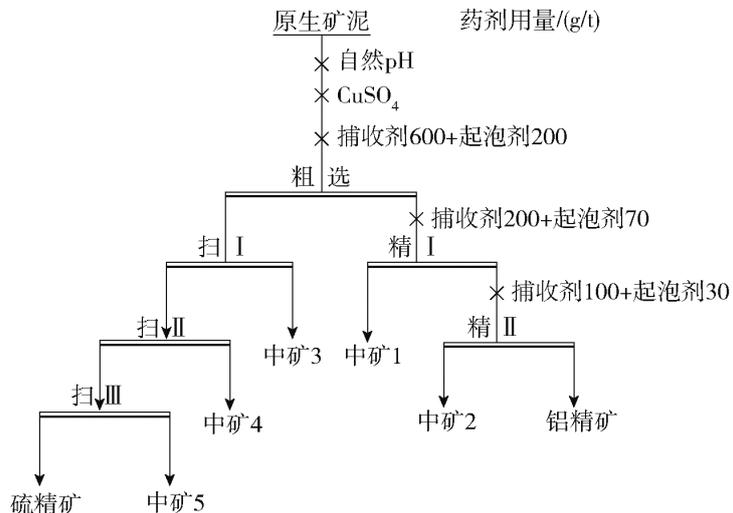


图5 原生矿泥试验流程图

Fig. 5 Full process test diagram of heavy floating joint

超声波在液相体系中能产生空化效应,对浮选过程产生一定影响。欧阳嘉俊等^[28]对硫含量为2.3%的高硫铝土矿进行“1粗1扫”反浮选试验,浮选过程加入超声波处理,探索超声波不同处理方式对浮选脱硫效果的影响。试验装置采用自制的超声单槽浮选机,试验流程如图6所示。试验方案:在图中箭头I处进行浮选前超声处理;箭头II处进行浮选中同步超声处理;在浮选前和浮选过程均进行超声处理。结果表明,经过前置超声波处理后,脱硫效果有所提升;同步超声处理效果要优于前置超声,但超声时间大于4min后,脱硫效果变差;在前置-同步联合超声处理的方式下,脱硫效果变化趋势不合理,其机理有待考察。一定时间内加入超声处理,可能是超声在液体中产生巨大冲击力,增加了气泡和黄铁矿颗粒相互碰撞机会,有利于硫矿物选出;或是超声处理促使药剂在矿石表面的化学吸附,使脱硫效果增强。超出一定时间,脱硫效果反而下降,还需进行相关试验进一步探索,解释其内在机理,排除偶然性。

浮选法的优点在于工艺流程简单,对空气无污染,针对硫含量较低的矿石脱硫效果好;缺点在于各地高硫铝土矿品位各不相同,浮选效果参差不齐,对于品位差、硫含量高的矿石来说,浮选药剂的用量增大,浮选工序有大量废水排出,导致能耗增加,使氧化铝生产工艺流程更加复杂化,适应性降低。

3.1.2 焙烧法

焙烧法是一种流程简单且高效的火法脱硫工

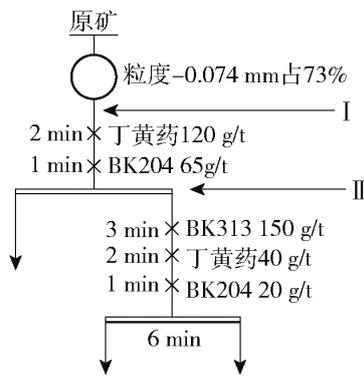
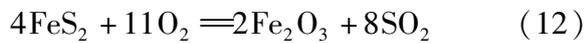


图6 超声波强化浮选示意图

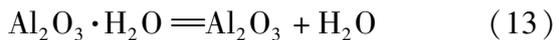
Fig. 6 Schematic diagram of ultrasonic enhanced flotation

艺,但环保性较差。目前,焙烧脱硫的方式主要有静态焙烧、流态化焙烧、悬浮焙烧、输送床焙烧等。预焙烧脱硫即高硫铝土矿在特定温度下进行氧化焙烧,产生的热能会使Fe—S键断裂,S分离出来与O₂结合,最终转化为SO₂进入烟气中,从而实现脱硫目标。焙烧过程主要是脱除黄铁矿中的硫,同时还伴随着一水硬铝石和高岭石脱水反应,以及菱铁矿氧化放热反应^[29]。发生的主要化学反应见式(12)~(15)。

黄铁矿脱硫



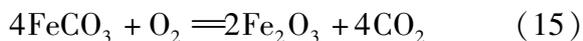
一水硬铝石脱水



高岭石的脱水



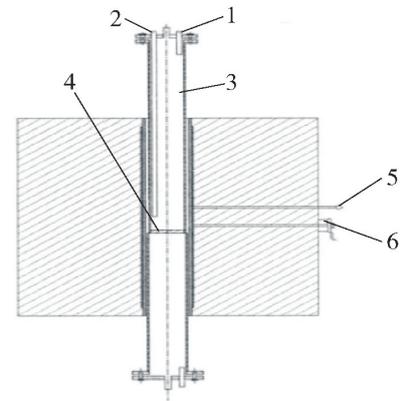
菱铁矿氧化反应



赵聪等^[30]主要针对粒径较粗的高硫铝土矿进行静态焙烧脱硫,反应在电阻炉中完成,微型往复式空气压缩机提供空气,保证铝土矿中黄铁矿与氧气充分反应。试验先将瓷盘放入炉内中,待电阻炉升高到指定温度,打开空气压缩机排气阀,调节气体流量,将铝土矿矿样放入瓷盘中进行反应。试验结果表明,在矿石粒度40目(0.35 mm)、温度750℃、焙烧时间30 min条件下,6种不同高硫铝土矿的硫含量均降到0.7%以下。传统静态焙烧,物料呈现堆积态,导致生成的SO₂气体较难及时排出,从而造成脱硫效率较低。

吴许建^[31]针对高硫型一水硬铝石共生矿进行流态化焙烧脱硫试验,流态化可以增加气固两相的

接触面积,提高脱硫反应的动力学条件。焙烧脱硫反应在SK2-4-12型流化床中进行,加热装置是电阻丝,试验设备结构如图7所示。将高硫铝土矿放入行星式球磨机中球磨,控制合适粒度。试验过程中,先将炉体预热到指定温度,流化床的底部通入空气使颗粒在反应器中处于流态化,待温度达到稳定后开始计时,反应结束后停止通气,将反应后的管内物料取出分析,主要考察焙烧温度以及氧气浓度等对流态化焙烧脱硫效果的影响。结果表明氧气浓度增加和温度升高均对脱硫有利,当温度大于800℃、焙烧10~30 min后,硫含量降低到0.7%以下。



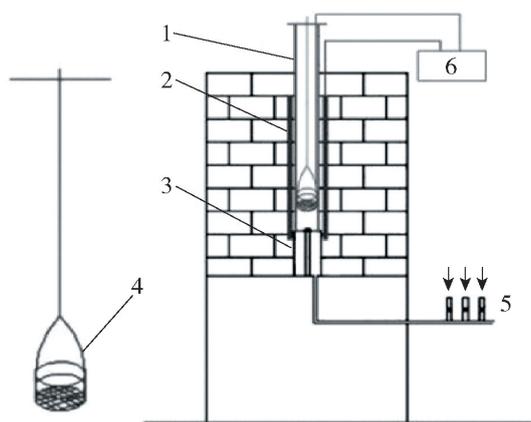
1 - 进料口; 2 - 控温偶; 3 - 管体; 4 - 筛板; 5 - 测温偶; 6 - 电源

图7 流化床结构图

Fig. 7 Structure diagram of fluidized bed

陈延信等^[32]自制悬浮焙烧试验装置,如图8所示,该装置主要由配气系统、焙烧系统、温度控制系统等3部分构成。通过调节气阀和流量计来控制炉内风速和气体配比;采用U型硅碳棒加热刚玉管,外用保温材料填充减少热损失;自动控温仪可根据检测到的温度进行实时调节,保证炉内温度恒定。试验主要考察焙烧时间和时间对脱硫率的影响,在焙烧时间60~120 s、焙烧温度600~650℃时,脱硫率可达到70%~77%。该反应器操作简单,反应过程较易控制。但由于试验装置局限性,物料只是尽可能接近悬浮态,未达到真正意义上悬浮。尽管工艺已取得半工业化试验成功,整体设备较为完整,但SO₂气体并未进行合理固硫处理,应重点关注尾气处理问题。同时,温控系统及给料系统调节未实现全自动化控制,可能对焙烧效果造成影响。

赵博等^[33]建立了一种输送床焙烧新工艺,具体工艺流程如图9所示。将矿粉送至输送床焙烧系统的悬浮预热部分,粉末在预热器中预热,预热器的顺



1 - 刚玉管; 2 - U型硅碳棒; 3 - 通气管; 4 - 自制的装料斗;
5 - 流量计; 6 - 自动控温仪

图 8 烧炉系统示意图

Fig. 8 Schematic diagram of roasting furnace system

序分别为 P1 (P1A 和 P1B)、P2A 和 P2B, 随后流入外循环输送床, 在燃烧器产生的高温烟气下进行气固两相输送态脱水、脱硫反应。最后, 气固两相流入 C0 中完成气固分离, 再由 C1、C2、C3 组成的三级旋风冷却系统冷却, 冷却后的低温焙烧矿放入产品槽, SO₂ 废气净化处理后排空。试验结果表明, 物料有效停留时间在 2 s 左右, 硫化物型硫可以降低到 0.01%, 实现快速脱硫。该稀相输送床设备能够使颗粒分散于气相中, 有效增加气固反应的接触面积, 但工艺流程相对复杂, 设备投资较大。

焙烧法的优点在于脱硫效率较高, 且在焙烧过程中一水硬铝石在高温下脱水, 晶体结构发生改变, 矿石溶出性能得到改善。然而传统堆积态焙烧存在焙烧时间长, 焙烧温度高的缺陷, 导致能耗增加; 同时焙烧反应产生 SO₂ 气体, 需进行有效处理后排放, 导致经济成本增加。焙烧脱硫实现工业化应用的关键在于对焙烧条件控制, 尽可能降低工业应用成本, 提高焙烧矿的稳定性。

3.1.3 电化学脱硫

电解脱硫技术在高硫铝土矿中的应用, 主要是利用电化学氧化手段, 将矿物中固态硫氧化成可溶性硫, 经过固液分离后得到洁净矿物, 从而完成脱硫。电化学脱硫具有低温、常压、高脱硫率、无二次污染等优点, 缺点在于耗能大, 大规模生产受到限制, 国内针对电化学法脱硫的研究较少。

为降低电化学脱硫成本, 吕艾静等^[34]用 NaOH 作为电解液, 研究电解液的循环利用对电解脱硫的影响, 试验没有探究出最佳的脱硫条件, 重点研究电

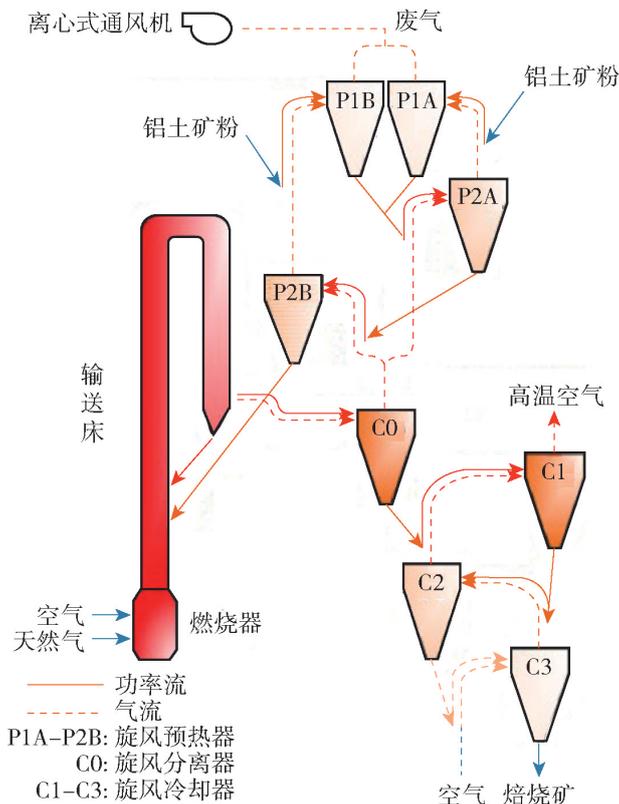


图 9 输送床脱硫工艺^[33]

Fig. 9 Flow chart of the roasting experiment in the conveying system

解质回收利用的可行性。试验装置如图 10 所示, 包括 DC-3006 循环水浴和 WYK-3030S 直流电源。每次试验在滤液中加入 1.0 mol/L 氢氧化钠至 400 mL, 再循环作为电解液。在碱性溶液中, 水电解在阳极上产生了大量强氧化剂, 一部分氧化剂通过反应生成氧气, 另一部分则与黄铁矿反应产生 Fe(OH)₃, 铝土矿中大部分 S 通过复杂的价态变化被氧化成 SO₄²⁻, 碱液中电解脱硫机理如图 11 所示, 过渡态含硫离子的生成不影响电解液回收利用。

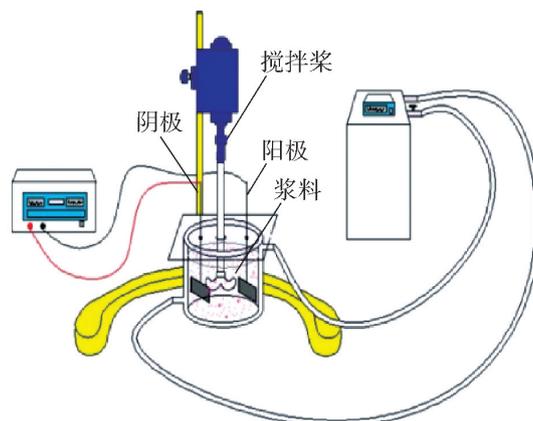


图 10 电解脱硫装置图^[34]

Fig. 10 Electrolytic desulfurization device Diagram

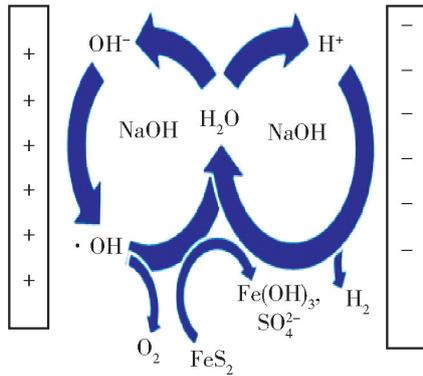
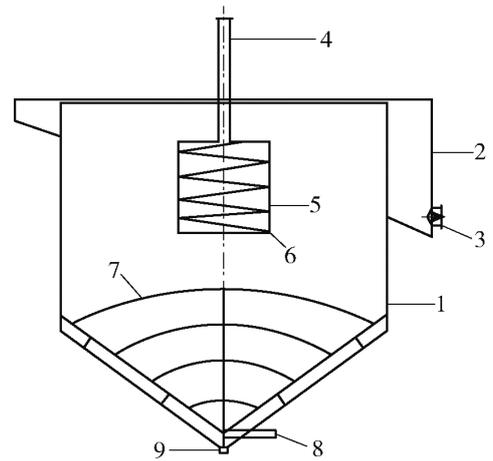


图 11 碱性溶液中 BWS 电解除硫机理

Fig. 11 Mechanism of BWS electrolytic desulfurization in alkaline solution



1-槽主体；2-溢流槽；3-溢流出口；4-入料口；5-旋流入料器；6-料浆喷嘴；7-气体分布器；8-进气管；9-出料口

图 12 脱硫装置示意图

Fig. 12 Schematic diagram of desulfurization equipment

3.1.4 微生物脱硫

微生物脱硫是将生物技术与湿法冶金结合的一种新工艺,其原理是细菌吸附在黄铁矿表面,直接把黄铁矿中硫氧化为 SO_4^{2-} ;另一种是细菌将黄铁矿中 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} , Fe^{3+} 再将黄铁矿氧化分解,促使反应循环进行。王朋^[35]对某地高硫铝土矿进行微生物法脱硫研究,矿石 S 含量为 3.83%,试验所用菌种来源于河南某铝土矿。经过筛选和驯化,培育出 5 株具有优良脱硫效果的氧化亚铁硫杆菌。摇床浸矿试验的脱硫率均超过 70%,其中 SX-1[#]型氧化亚铁硫杆菌株效果最佳,脱硫率为 83.57%。李寿朋等^[36]选用氧化特性不同的 6 株中等嗜热菌,并在试验前进行活化,对含 S 量为 1.31% 的重庆南川高硫铝土矿进行脱硫研究;试验根据微生物的特性,构建了 MC_{Fe} 、 MC_{S} 单独菌株以及 $\text{MC}_{\text{Fe+S}}$ 混合菌株;脱硫试验结果表明, MC_{S} 不能直接脱硫; MC_{Fe} 的脱硫效果较好,硫含量降至 0.58%; $\text{MC}_{\text{Fe+S}}$ 脱硫性能最强,硫含量能降到 0.49%。

陈湘清等^[37]发明一种试验装置,能同时进行化学-微生物法浸出脱硫,装置具体结构如图 12 所示。将矿浆和化学脱硫剂同时加入进料口,气体分布器从底部充气,进行大气量快速脱硫。经过一次脱硫的矿浆进行二次磨矿,接种生物浸出菌种后进入槽主体,底部气体分布器充气实现气液固三相强化传质,进行低气量慢速生物浸出脱硫。该装置操作简单,能降低高硫铝土矿脱硫的成本,实现高硫铝土矿脱硫工业化生产。

微生物法脱硫生产工艺成本和能耗较低、环保性较高,但特定菌种对生长环境要求苛刻,培育菌种周期长;较难驯化的菌种,会大幅增加脱硫时间;在

浸出过程中微生物的某些代谢产物会包裹在矿石表面,降低脱硫效果。目前,微生物脱硫研究处在试验阶段,应突破特定菌种筛选、培育环境苛刻等限制,未来微生物脱硫很有可能成为市场的主要脱硫手段。

3.2 溶出过程脱硫

3.2.1 氧化蒸发法脱硫

氧化蒸发法是通过添加氧化剂,将铝酸钠溶液中低价硫离子氧化成高价态硫,在蒸发工序中以复盐形态析出,从而达到脱硫目的。

在工业领域,氧化剂分为气态氧化剂(如臭氧、氧气等)、液态氧化剂(如双氧水等)、固体氧化剂(如硝酸钠、过氧化钠等)。胡小莲^[38]采用湿式氧化法脱除铝酸钠溶液中的 S^{2-} ,使其氧化成高价态的 SO_4^{2-} ,从而减少溶出液中硫化物含量。脱硫试验的反应器为 ZCF-3 型 GS-0.5 型磁力搅拌高压釜(图 13),材质选用不锈钢 1Cr18Ni9Ti,附带电磁搅拌装置和自动控温装置。试验较为简单,即向高压反应釜内通入氧气,氧化铝酸钠溶液中的 S^{2-} ,在最佳的温度和压力条件下,脱硫率能达到 99%。

氧化法能够清除铝酸钠溶液中大部分 S^{2-} ,但对其他形态硫氧化效果不明显。关于湿式氧化处理拜耳液研究大部分只停留在试验室或中试阶段,未来还需进一步解决气态氧化剂的安全隐患,改善固态氧化剂消耗量大、投资成本高等问题,实现氧化法脱硫的工业应用。

3.2.2 沉淀法脱硫

沉淀法有两种脱硫形式,一种是硫化物沉淀法,

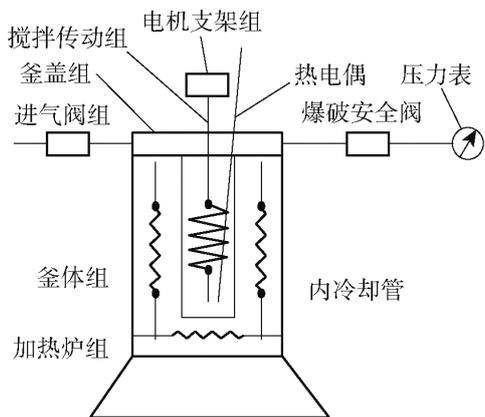


图 13 高压釜结构

Fig. 13 Structure of autoclave reactor

通过添加氧化锌、氧化铜等作为脱硫剂,与铝酸钠溶液中的 S^{2-} 离子反应生成沉淀,将硫脱除。另一种是硫酸钡沉淀法,通过添加钡盐使溶液中的 SO_4^{2-} 与 Ba^{2+} 反应生成沉淀,将硫带入赤泥中与溶液分离。刘龙等^[39]研究添加氧化锌对高硫铝土矿脱硫的影响,试验在 XGFY-6 × 150 型反应釜中完成,高压釜内可放置 6 个容积为 150 mL 的钢弹,釜内承受最大压力为 100 kg/cm^2 ,设备示意如图 14 所示。在钢弹内添加原料和母液,混入碱液、石灰及氧化锌后密封,当达到目标温度后放入钢弹,达到溶出时间后取出,冷却过滤后反复洗涤,取样分析。试验结果表明: S^{2-} 含量随氧化锌加入量增加而降低,但其他价态硫未发生改变,理论上 10% 的氧化锌添加量是很好选择,适合处理硫含量不超过 1.373% 的高硫铝土矿。

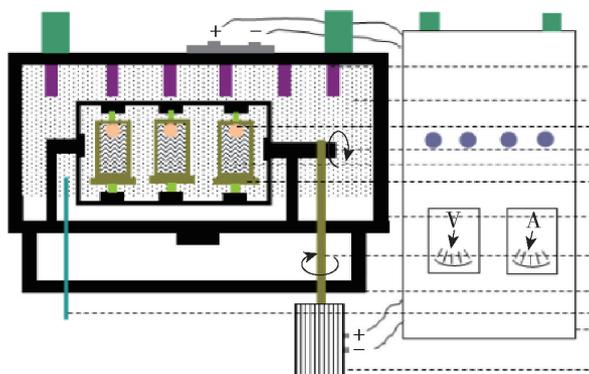


图 14 高压釜示意图

Fig. 14 Autoclave reactor schematic diagram

沉淀法脱硫操作较为简单,然而其无法消除溶出过程中硫元素对钢铁设备腐蚀难题,且当硫含量过高时,脱硫剂用量也会增加,使用价格昂贵的钡盐、锌盐会导致成本大幅上升,难以应用于实际生产。

3.2.3 石灰法脱硫

石灰法即采用石灰作为脱硫剂,在溶出过程中促进一水硬铝石溶解,改善矿石溶出性能,与铝酸钠溶液中 SO_4^{2-} 形成水合硫铝酸钙,一定条件下被分解转化为 $CaSO_4$ 进入赤泥,从而使硫脱除。该方法仅适用于铝酸钠溶液浓度极低的情况,且硫脱除率较低。刘洪波等^[40]针对贵州某地高硫铝土矿中硫与氧化铝嵌布关系复杂的特点,选择溶出过程中脱硫;将铝土矿、石灰和循环母液按比例配好,放入反应釜中反应,达到溶出时间后取出,冷却并进行液固分离;在适宜条件下,氧化铝相对溶出率在 95% 以上,S 溶出率为 23.62%,S 与 Al_2O_3 的分离效果较好。

石灰法脱硫工艺问题在于,溶出过程中可能生成水合硫铝酸钙,造成氧化铝损失,导致其溶出率下降;石灰法只能脱除溶液中 SO_4^{2-} ,对其他类型硫离子并未产生显著去除作用。同时石灰用量过大会影响产品质量,大大降低脱硫效果。

4 结语

随着我国高品位铝土矿的消耗,对低品位、难处理高硫铝土矿开发利用具有重要意义。目前脱硫方法主要集中在浮选法和焙烧法,其中微波是焙烧和浮选脱硫的重要辅助方法。近些年来,预处理、溶出过程中脱硫均取得一定研究进展,但在工业化应用上还存在一定局限性,建议未来加大对以下几点技术难题的攻克。

1) 开发低温高效、低能耗焙烧工艺。对现有焙烧设备进行完善,优化氧化焙烧条件;同时应利用氧化焙烧反应特点,从增大气固相接触面积、加强气固相反应传热传质角度出发,研发新的焙烧设备,以期实现节能减排,降低工业成本。

2) 改善或者研发新型脱硫捕收剂。对有毒性和刺激性的传统捕收剂黄药进行改性,提高其选择性和适应性、降低毒性和刺激性;加大对新型脱硫捕收剂研究与开发,以满足绿色环保要求。

3) 加强微生物法脱硫的研发。微生物法具有脱硫成本低、对环境污染小等优势,但需要进一步在菌种培育上做研究,筛选高效、易培育菌种,通过混合菌的研究,提升混合菌种脱硫效率。

[参考文献]

[1] 张坤,郭珍旭,刘长森. 铝土矿浮选抑制剂及作用机理研究进展[J]. 矿产保护与利用, 2015, 35(6): 65-70.

- ZHANG Kun, GUO Zhenxu, LIU Changmiao. Research progress on bauxite flotation inhibitors and their mechanism of action[J]. Mineral Protection and Utilization, 2015, 35(6): 65-70.
- [2] 闫瑾. 中国铝土矿供给保障问题研究[J]. 世界有色金属, 2021(16): 159-162.
- YAN Jin. Research on the supply guarantee of bauxite in China[J]. World Nonferrous Metals, 2021(16): 159-162.
- [3] 刘国红, 任静勇. 选矿拜耳法氧化铝生产过程中硫的危害及脱除方法[J]. 世界有色金属, 2019(8): 14-15.
- LIU Guohong, REN Jingyong. The hazards and removal methods of sulfur in the Bayer process of alumina production in mineral processing[J]. World Nonferrous Metals, 2019(8): 14-15.
- [4] 岳紫龙, 杨昌龙. 贵州某铝土矿脱硫试验[J]. 现代矿业, 2017, 33(5): 169-171.
- YUE Zilong, YANG Changlong. Desulfurization test of a bauxite mine in Guizhou[J]. Modern Mining, 2017, 33(5): 169-171.
- [5] 姚杰, 张建强, 张站云. 重庆高硫铝土矿反浮选脱硫试验研究[J]. 轻金属, 2021(3): 1-4.
- YAO Jie, ZHANG Jianqiang, ZHANG Zhanyun. Experimental study on reverse flotation desulfurization of high sulfur bauxite in Chongqing[J]. Light metals, 2021(3): 1-4.
- [6] 李骏. 高硫铝土矿悬浮焙烧脱硫试验研究[D]. 西安: 西安建筑科技大学, 2016.
- LI Jun. Experimental Study on desulfurization of high sulfur bauxite by suspension roasting[D]. Xi'an: Xi'an University of Architecture and Technology, 2016.
- [7] 刘龙. 高硫铝土矿溶出过程脱硫的研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2017.
- Liu Long. Research on desulfurization during the leaching process of high sulfur bauxite[D]. Guiyang: Guizhou University, 2017.
- [8] 吕国志, 张廷安, 鲍丽, 等. 高硫铝土矿的焙烧预处理[J]. 过程工程学报, 2008(5): 892-896.
- LYU Guozhi, ZHANG Ting'an, BAO Li, et al. Roasting pretreatment of high sulfur bauxite[J]. Journal of Process Engineering, 2008(5): 892-896.
- [9] 胡小莲. 高硫铝土矿中硫在溶出过程中的行为及除硫工艺研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011.
- Hu Xiaolian Research on the Behavior of Sulfur in the Dissolution Process of High Sulfur Bauxite and Its Desulfurization Process[D]. Changsha: Central South University, 2011.
- [10] 梁佰战, 陈肖虎, 冯鹤, 等. 高硫铝土矿微波脱硫溶出试验[J]. 有色金属(冶炼部分), 2011(3): 23-26.
- LIANG Baizhan, CHEN Xiaohu, FENG He, et al. Microwave desulfurization and dissolution test of high sulfur bauxite[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2011(3): 23-26.
- [11] 严峥. 一种新型组合捕收剂用于低品位高硫铝土矿同步脱硫脱硅的研究[D]. 武汉: 武汉理工大学, 2021.
- YAN Zheng. A new type of combined collector for synchronous desulfurization and desilication of low grade high sulfur bauxite[D]. Wuhan: Wuhan University of Technology, 2021.
- [12] 刘伟, 樊大林. 一种高硫铝土矿同步浮选脱硫脱硅的方法: 201510593716.1[P]. 2018-02-02.
- LIU Wei, FAN Dalin. A method for simultaneous flotation desulfurization and desilication of high sulfur bauxite: 201510593716.1[P]. 2016-01-13[2018-02-02].
- [13] 卯松, 李先海, 张覃. 贵州某高硫铝土矿工艺矿物学研究[J]. 矿产保护与利用, 2022, 42(3): 146-150.
- MAO Song, LI Xianhai, ZHANG Qin. Research on Process Mineralogy of a High Sulfur Bauxite Mine in Guizhou[J]. Mineral Protection and Utilization, 2022, 42(03): 146-150.
- [14] 张伦和. 铝土矿资源合理开发与利用[J]. 轻金属, 2012(2): 3-11.
- ZHANG Lunhe. Reasonable development and utilization of bauxite resources[J]. Light Metals, 2012(2): 3-11.
- [15] 付世伟. 贵州高硫铝土矿开发利用前景分析[J]. 矿产勘查, 2011, 2(2): 159-164.
- FU Shiwei. Analysis of the development and utilization prospects of Guizhou high sulfur bauxite mine[J]. Mineral Exploration, 2011, 2(2): 159-164.
- [16] 王秋霞, 张克仁, 赵军伟, 等. 我国铝土矿资源及开发利用现状, 问题及对策[J]. 矿产保护与利用, 2008(5): 48-49.
- WANG Qiuxia, ZHANG Keren, ZHAO Junwei, et al. Current situation, problems and countermeasures of bauxite resources and development in China[J]. Mineral Protection and Utilization, 2008(5): 48-49.
- [17] 郑立聪, 谢克强, 刘战伟, 等. 一水硬铝石型高硫铝土矿脱硫研究进展[J]. 材料导报, 2017(5): 84-93+105.
- ZHENG Licong, XIE Keqiang, LIU Zhanwei, et al. Research progress on desulfurization of diaspore type high sulfur bauxite[J]. Material Introduction, 2017, (5): 84-93, 105.
- [18] 刘诗华. 湿式氧化法脱除工业铝酸钠溶液中负二价硫离子的研究[D]. 长沙: 中南大学, 2011.
- LIU Shihua. Study on the removal of negative divalent sulfur ions from industrial sodium aluminate solution by wet oxidation method[D]. Changsha: Central South University, 2011.
- [19] 胡小莲, 陈文汨, 谢巧玲. 高硫铝土矿氧化钙焙烧脱硫研究[J]. 轻金属, 2010(1): 9-14.
- HU Xiaolian, CHEN Wenmi, XIE Qiaoling. Research on Desulfurization of High Sulfur Bauxite by Calcium Oxide Roasting[J]. Light Metals, 2010(1): 9-14.
- [20] 张念炳, 白晨光, 黎志英. 高硫铝土矿中含硫矿物赋存状态及脱硫效率研究[J]. 电子显微学报, 2009, 28(3): 229-234.
- ZHANG Nianbing, BAI Chenguang, LI Zhiying. Study on the occurrence state and desulfurization efficiency of sulfur containing minerals in high sulfur bauxite[J]. Journal of Electronic Microscopy, 2009, 28(3): 229-234.
- [21] 王鹏, 魏德洲. 高硫铝土矿脱硫技术[J]. 金属矿山, 2012, 41(1): 108-110.
- WANG Peng, WEI Dezhou. High sulfur bauxite desulfurization

- technology[J]. *Metal Mines*, 2012, 41(1): 108-110.
- [22] 王如凯, 李军旗, 陈朝轶. 高硫铝土矿脱硫浅析[J]. *广州化工*, 2014(22): 33-35.
WANG Rukai, LI Junqi, CHEN Chaoyi. Analysis of desulfurization of high sulfur bauxite[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2014(22): 33-35.
- [23] Ayhan Demirbas. Demineralization and desulfurization of coals via column froth flotation and different methods[J]. *Energy Conversion and Management*, 2002, 43(7): 885-895.
- [24] LI Zhiying, ZHANG Nianbin, HE Runde. Research on the new method of desulphurizing in producing alumina with exploitable sulfur-containing and high grade bauxite[J]. *Journal of Guizhou University of Technology*, 2007(2): 29-32.
- [25] 熊道陵, 马智敏, 彭建城. 高硫铝土矿中硫的脱除研究现状[J]. *矿产保护与利用*, 2012(5): 53-58.
XIONG Daoling, MA Zhimin, PENG Jiancheng. Research status of sulfur removal from high sulfur bauxite[J]. *Mineral Protection and Utilization*, 2012(5): 53-58.
- [26] 王晓民. 高硫铝土矿浮选除硫及溶出性能的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2010.
WANG Xiaomin. A study on the flotation desulfurization and leaching performance of high sulfur bauxite[D]. Shenyang: Northeastern University, 2010.
- [27] 张建强, 杜五星, 马俊伟. 难选超高硫铝土矿重浮联合脱硫工艺技术研究[J]. *轻金属*, 2022(12): 1-6.
ZHANG Jianqiang, DU Wuxing, MA Junwei. Research on heavy floatation combined desulfurization technology for refractory ultra high sulfur bauxite[J]. *Light Metals*, 2022(12): 1-6.
- [28] 欧阳嘉骏, 陈艺锋, 王宇菲. 超声波强化铝土矿浮选脱硫研究[J]. *中国矿山工程*, 2015, 44(2): 15-18.
OUYANG Jiajun, CHEN Yifeng, WANG Yupei. Research on ultrasonic enhanced flotation desulfurization of bauxite[J]. *China Mining Engineering*, 2015, 44(2): 15-18.
- [29] 陈延信, 赵博, 酒少武. 高硫铝土矿悬浮态焙烧脱硫[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2016, 47(8): 2577-2583.
CHEN Yanxin, ZHAO Bo, JIU Shaowu. Suspension roasting desulfurization of high sulfur bauxite[J]. *Journal of Central South University (Natural Science Edition)*, 2016, 47(8): 2577-2583.
- [30] 赵聪. 高硫铝土矿焙烧脱硫及其溶出动力学研究[D]. 贵州: 贵州大学, 2016.
ZHAO Cong. Study on desulfurization and dissolution kinetics of high sulfur bauxite during roasting[D]. Guizhou: Guizhou University, 2016.
- [31] 吴许建. 高硫铝土矿流态化焙烧脱硫过程的研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2013.
WU Xujian. Research on the desulfurization process of fluidized roasting of high sulfur bauxite[D]. Shenyang: Northeast University, 2013.
- [32] 陈延信, 李骏, 赵博. 高硫铝土矿分散态焙烧脱硫试验[J]. 有色金属(冶炼部分), 2016(3): 19-21, 25.
CHEN Yanxin, LI Jun, ZHAO Bo. Desulfurization experiment of dispersed calcination of high sulfur bauxite[J]. *Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy)*, 2016(3): 19-21, 25.
- [33] 赵博, 陈延信, 酒少武. 南川地区高硫铝土矿稀相输送床焙烧特征[J]. *中国有色金属学报*, 2021, 31(12): 3645-3654.
ZHAO Bo, CHEN Yanxin, JIU Shaowu. Roasting characteristics of high sulfur bauxite in dilute phase transport bed in Nanchuan area[J]. *Chinese Journal of Non ferrous Metals*, 2021, 31(12): 3645-3654.
- [34] LYU Aijing, SHEN Yiqi, GONG Xuzhong. The effect of electrolyte circulation on electrolytic desulfurization of bauxite[J]. *Transactions of Non Ferrous Metals Society of China*, 2016, 26(6): 1714-1720.
- [35] 王朋. 铝土矿矿山微生物区系分析及浸矿微生物的筛选[D]. 长沙: 湖南农业大学, 2006.
Wang Peng. Microbial flora analysis and screening of leaching microorganisms in bauxite mines[D]. Changsha: Hunan Agricultural University, 2006.
- [36] 李寿朋, 王瑞, 郭玉婷. 中等嗜热菌群协同脱除高硫铝土矿中的硫[J]. *中国有色金属学报*, 2016, 26(11): 2393-2402.
LI Shoupeng, WANG Rui, GUO Yuting. Moderate thermophilic microbiota synergistically removes sulfur from high sulfur bauxite[J]. *Chinese Journal of Metals*, 2016, 26(11): 2393-2402.
- [37] 陈湘清, 李花霞, 吴国亮. 一种铝土矿的脱硫方法及装置: CN103706460B[P]. 2017-01-18.
CHEN Xiangqing, LI Huaxia, WU Guoliang. A desulfurization method and device for bauxite: CN103706460B[P]. 2017-01-18.
- [38] 胡小莲, 陈文汨. 采用湿式氧化法脱除铝酸钠溶液中硫的研究[J]. *中南大学学报(自然科学版)*, 2011, 42(10): 2911-2916.
HU Xiaolian, CHEN Wenmi. Study on the removal of sulfur from sodium aluminate solution using wet oxidation method[J]. *Journal of Central South University (Natural Science Edition)*, 2011, 42(10): 2911-2916.
- [39] 刘龙, 李军旗, 陈朝轶. 优化条件下氧化锌对高硫铝土矿溶出过程脱硫的影响[J]. *有色金属(冶炼部分)*, 2017(1): 28-31.
LIU Long, LI Junqi, CHEN Chaoyi. The effect of zinc oxide on desulfurization during the leaching process of high sulfur bauxite under optimized conditions[J]. *Nonferrous metals (Extractive Metallurgy)*, 2017(1): 28-31.
- [40] 刘洪波, 刘安荣, 彭伟. 某高硫铝土矿选择性溶出氧化铝试验研究[J]. *湿法冶金*, 2020, 39(1): 7-11.
LIU Hongbo, LIU Anrong, PENG Wei. Experimental study on selective dissolution of aluminum oxide from a high sulfur bauxite[J]. *Hydrometallurgy*, 2020, 39(1): 7-11.

Research progress on desulfurization methods for high sulfur bauxite

WANG Hongyun^{1,2}, LIU Yan^{1,2}, ZHANG Ting'an^{1,2}, LI Xiaolong^{1,2}

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

2. Key Laboratory for Ecological Metallurgy of Multimetallic Mineral (Ministry of Education),
Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: Bauxite resources are a scarce mineral resource in China, with a large amount of high sulfur bauxite resources. However, the smelting of high sulfur bauxite will reduce the Al_2O_3 leaching rate, decrease the settling performance of red mud, pollute aluminum hydroxide products, and corrode production equipment. Therefore, desulfurization technology of high sulfur bauxite has become the key to achieving efficient and comprehensive utilization and alleviating the shortage of bauxite resources. At present, the desulfurization technology of high sulfur bauxite mainly includes pre-treatment desulfurization and leaching process desulfurization. Pre-treatment desulfurization includes flotation, calcination, electrochemical desulfurization, microbial desulfurization, etc. The flotation method is suitable for aluminum ore resources with low sulfur content. However, for low-grade and high sulfur aluminum ore, there are problems such as high dosage of flotation reagents and large discharge of wastewater; The desulfurization efficiency of the roasting method is high, but traditional stacking roasting has problems such as long roasting time and high energy consumption; Electrochemical desulfurization has advantages such as low temperature, atmospheric pressure, high desulfurization rate, and no secondary pollution, but there are problems such as high energy consumption and limited production scale; Microbial desulfurization has lower production costs and energy consumption, and higher environmental friendliness, but specific bacterial strains have strict requirements for growth environment and long cultivation cycle. The desulfurization process of dissolution includes oxidation evaporation desulfurization, precipitation desulfurization, and lime desulfurization. The oxidation evaporation method can remove most of S^{2-} from sodium aluminate solution, but its effect on the oxidation of other forms of sulfur is not significant; The precipitation method for desulfurization is relatively simple, but it has the problem of high cost of desulfurizers and difficulty in practical production; The lime method can only remove SO_4^{2-} from the solution and does not have a significant removal effect on other types of sulfur ions. In the future, it is recommended to address the desulfurization problem of high sulfur bauxite in the following directions: developing low-temperature, high-efficiency, and low-energy consumption roasting processes; Improve or develop new desulfurization and capture agents; Screening efficient and easy to cultivate bacterial strains, and studying the desulfurization effect of mixed bacteria.

Key words: aluminum smelting; high sulfur bauxite; pre-treatment desulfurization; desulfurization during dissolution process; flotation desulfurization; roasting desulfurization; microbial desulfurization