

试验研究

引文格式:马竞男,吕国志,宋硕佳,等.高硫铝土矿碱基氢还原试验研究[J].中国有色冶金,2026,55(1):134-143.

MA Jingnan, LYU Guozhi, SONG Shuojia, et al. Base hydrogen reduction technology of high-sulfur bauxite [J]. China Nonferrous Metallurgy, 2026, 55(1): 134-143.

高硫铝土矿碱基氢还原试验研究

马竞男,吕国志,宋硕佳,赵柏强,张延安

(东北大学冶金学院,辽宁沈阳 110819)

[摘要] 硫在高硫铝土矿中存在形式复杂,主要以硫化物为主,若未经有效脱硫处理,不仅会对生产设备造成腐蚀和损耗,还会降低氧化铝产品的质量。目前脱硫方法存在成本高、能耗大、脱硫效率有限以及环境污染等问题。本研究提出碱基氢还原焙烧脱硫方法,在焙烧过程中,碱性介质氧化钙与硫化物 FeS_2 发生反应生成硫化钙(CaS),起到脱硫固硫作用;同时在氢气的还原作用下进一步促进 Fe^{2+} 生成单质铁(Fe),可以实现铁资源的回收。研究考察了工艺参数对脱硫效果的影响,并利用多种表征技术对矿石的微观形貌及晶型结构进行分析,验证其焙烧脱硫机理。结果表明,最优工艺参数为还原温度 700°C 、还原时间80 min、碱度1、氢气流速 $1.4\text{ m}^3/\text{h}$,此条件下,高硫铝土矿的还原率达到95.83%,脱硫率达到99.72%;SEM和EDS表征结果显示焙烧后的矿石表面致密化,并且硫的去除效果显著,验证了该方法的脱硫机理。相较于传统的高硫铝土矿预处理工艺,碱基氢还原法在有效脱硫固硫同时,增加了铁的资源回收,为高硫铝土矿的清洁高效利用提供了一种具有经济可行性的技术途径。

[关键词] 高硫铝土矿;焙烧脱硫;碱基氢还原;固硫;还原率;脱硫率;铁资源回收

[中图分类号] TF821; TF803.12 [文献标志码] A [文章编号] 1672-6103(2026)01-0134-10

DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2026.01.015

0 引言

铝土矿是生产氧化铝的主要原料,我国铝土矿资源较匮乏,相较于全球主要铝土矿资源国(如几内亚、澳大利亚和巴西),铝土矿储量仅为全球的

2%,每年从国外进口的铝土矿超过1亿t。随着氧化铝行业发展,国内高品质铝土矿资源的日益枯竭,因此亟需开发低品位铝土矿和复杂矿种(如高硫铝土矿)。当铝土矿中的硫含量超过0.5%时,通常被定义为高硫铝土矿,生产过程中若未经有效脱硫处理,不仅会对生产设备造成腐蚀和损耗,还会降低氧化铝产品的质量,甚至对环境造成不利影响^[1-8]。该类矿石目前脱硫工艺包括浮选法、焙烧法。浮选法在磨矿过程中为了达到浮选的精度要求,容易使得脉石矿物泥化,产生大量废水,从而增加了能源消耗。焙烧法在含氧氛围下硫会与氧气产生二氧化硫气体,尾气的处理会产生额外的成本负担^[9,10]。同时,在生产中若设备内含有水分,二氧化硫会与设备内的水分、氧气反应生成亚硫酸,倘

[收稿日期] 2025-07-28 [修订日期] 2025-09-12

[录用日期] 2025-09-17 [出版日期] 2026-02-01

[第一作者] 马竞男(2000—),女,辽宁本溪人,硕士,主要研究方向为特殊冶金。

[通信作者] 吕国志,博士,教授,主要研究方向为加压湿法冶金和非传统冶金资源清洁利用。

[基金项目] 国家自然科学基金(ZX20230386);东北大学交叉融合与协同发展项目(N2225013);2023年制造业高质量发展高工业基地重建专项(2023ZY01019-11);江西省“双千计划”项目(项目编号S2021DQKJ2198);第六批顶尖人才支持基金(QNBJ-2022-04)。

若体系中存在金属离子,则会与其发生反应,生成难溶性硫酸盐固体沉积物导致设备结疤,进而影响生产。综合来看,这些方法存在成本高、能耗大、脱硫效率有限以及环境污染问题^[11,12]。因此,开发符合环境友好的高硫铝土矿高效脱硫方法,已成为当前铝工业亟待解决的重要问题。

硫在高硫铝土矿中存在形式复杂,主要以硫化物为主。本文以高硫铝土矿为研究对象,提出了碱基氢还原焙烧脱硫方法。在焙烧过程中,碱性介质氧化钙的引入与硫化物 FeS_2 发生反应,生成硫化钙 (CaS),同时在氢气的还原作用下进一步促进 Fe^{2+} 生成单质铁 (Fe)。这一过程有效分解并稳定了硫化物中的硫元素,实现了高硫铝土矿的高效脱硫,同时实现含铁资源的高效回收^[13-18]。

试验采用碱基氢还原方法处理高硫铝土矿,系统考察了还原温度、还原时间、矿石碱度及氢气流速等关键工艺参数对脱硫效果及铁还原率的影响。此外,利用扫描电子显微镜 (SEM) 和 X 射线衍射 (XRD) 对焙烧前后的矿石微观形貌与晶型结构变化进行表征与分析,进一步探讨高硫铝土矿的焙烧脱硫机理。研究结果不仅为高硫铝土矿的资源化利用提供了理论依据和技术支持,也为铝工业的绿色发展开辟了新途径。

1 试验方法

1.1 原料

试验所用高硫铝土矿采自贵州遵义,主要化学成分表 1。矿石的 XRD 图谱如图 1 所示。由图 1 可见,铝土矿的主要矿相为一水硬铝石,同时含有一

定量的锐钛矿、石英和黄铁矿。硫元素主要以黄铁矿 (FeS_2) 的形式存在。

表 1 高硫铝土矿的主要化学成分(质量比)

Table 1 Main chemical compositions of high-sulfur

	bauxite(mass percent)						%
成分	Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	MgO	SO_3	K_2O	TiO_2
含量	60.60	23.8	6.16	1.10	2.18	1.05	3.46

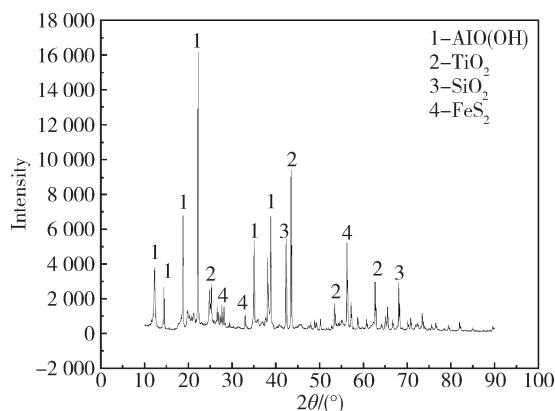


图 1 高硫铝土矿样的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD pattern of high-sulfur bauxite sample

图 2 为高硫铝土矿的扫描电镜 (SEM-EDS) 结果。如图 2(a) 所示,高硫铝土矿的微观结构呈现不规则的团聚体形态,其表面粗糙,并存在大量孔隙和裂缝。此外,通过图 (b) — (e) 的 EDS 能谱分析可知,铝、氧和硫元素在高硫铝土矿中呈均匀弥散分布,铁元素主要以黄铁矿 (FeS_2) 的形式局部富集,是高硫铝土矿中硫的主要载体矿物之一,其嵌布形态 (细粒、局部集中) 也决定了后续脱硫工艺的难度。

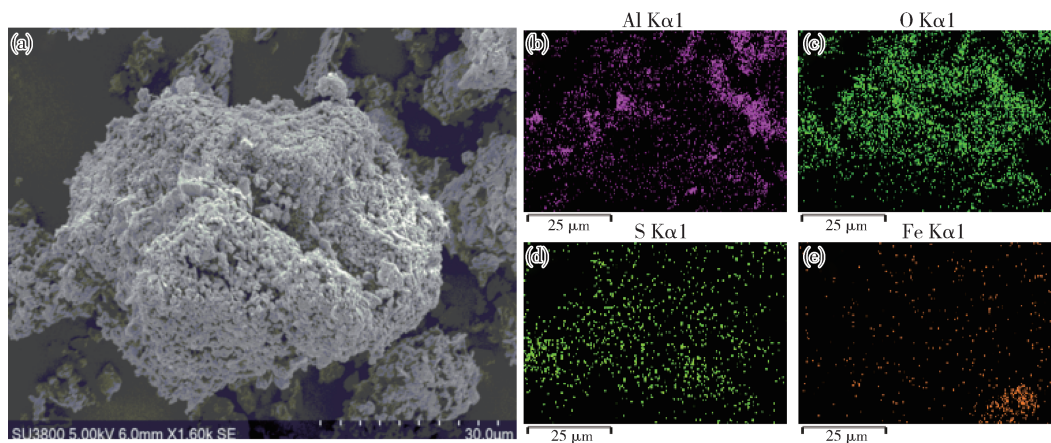


图 2 高硫铝土矿矿样的 SEM 与 EDS 图

Fig. 2 SEM and EDS diagrams of high-sulfur bauxite samples

1.2 气体流量换算

试验中用于气体测量的浮子流量计由制造厂商以空气为检定介质,并在 101 325 Pa 和 293.15 K 的标准条件下进行标定。当转子流量计用于测量其他气体的体积流量时,可根据式(1)对其读数进行校正^[19]。

$$Q_v = Q_{v1} \sqrt{\frac{Z_1}{Z_2}} \cdot \sqrt{\frac{\rho_1 P_2 T_1}{\rho_2 P_1 T_2}} \quad (1)$$

式中: Q_{v1} 为仪表示数, m^3/h ; Q_v 为修正后实测体积流量, m^3/h ; P_1 、 T_1 分别为 101 325 Pa 和 293.15 K; P_2 、 T_2 分别为工况状态下的绝对压力(Pa)和绝对温度(K); ρ_1 、 Z_1 分别为 101 325 Pa、293.15 K 条件下空气的密度(kg/m^3)和压缩系数(量纲为 1); ρ_2 、 Z_2 分别为被测气体在工况状态下的密度(kg/m^3)和压缩系数(量纲为 1)。

1.3 试验方法

高硫铝土矿碱基氢还原工艺流程如图 3 所示。首先,将高硫铝土矿置于 100℃ 的烘箱中干燥 12 h; 然后使用棒磨机将矿石研磨成粉末,并通过振动筛筛选出粒径小于 100 μm 的高硫铝土矿粉末。按照钙硅比 1:1 的比例添加 CaO,将高硫铝土矿粉末与氧化钙均匀混合后,在造球机制成直径为 10~12 mm 的。最终,将放置于电阻炉内,通入 30 min 氮气以排除炉内空气后启动加热。当温度达到目标还原温度后,向电阻炉内通入氢气,高硫铝土矿发生碱基氢还原反应,反应产生的尾气通过顶部管路排出,并经除尘和燃烧处理后排入大气。电阻炉的两端连接至 U 型管压力计,用于监测和记录炉床内的压力变化。每次试验前,需对试验装置的整体气密性进行严格检测,以确保试验过程的安全性和可靠性。反应结束后,采用 XRF 以及化学分析对转型渣化学成分进行分析,并利用 X 射线衍射仪(XRD)和扫描电子显微镜-能谱仪(SEM-EDS)研究了还原产物的矿相演变过程及微观形貌。

试验后,按照 GB/T 6730.73-2016、YB/T 4509-2017,通过化学滴定分析测定并计算高硫铝土矿铁的还原率,还原率(R)的计算方法见式(2)。

$$R = \frac{T_2}{T_1} \times 100\% \quad (2)$$

式中: T_1 为还原产物中总铁含量,%, T_2 为还原产物中金属铁含量,%。

脱硫率计算公式见式(3)。

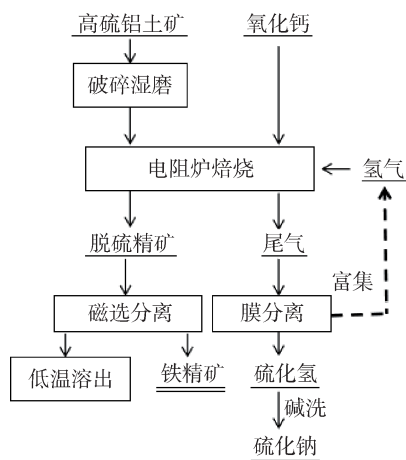


图3 工艺生产流程

Fig. 3 Flow chart of process production

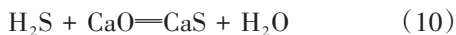
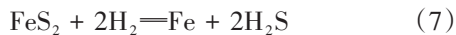
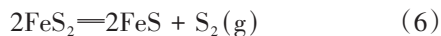
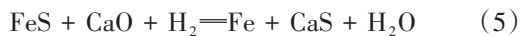
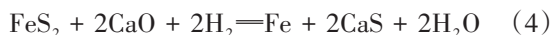
$$\eta = \frac{\omega_{Fe} \times \frac{2M_S}{M_{Fe}} + \omega_{FeS} \times \left(\frac{2M_S}{M_{FeS}} - \frac{M_S}{M_{FeS}} \right)}{\omega_{Fe} \times \frac{2M_S}{M_{Fe}} + \omega_{FeS} \times \frac{2M_S}{M_{FeS}}} \times 100\% \quad (3)$$

式中: ω_{Fe} 为还原产物中铁的含量,%; ω_{FeS} 为还原产物中 FeS 的含量,%; M_{Fe} 为铁的相对原子质量, g/mol; M_{FeS} 为 FeS 的相对原子质量, g/mol; M_S 为 S 的相对原子质量, g/mol; η 为脱硫率, %。

2 结果与讨论

2.1 热力学研究

采用 FACTSAGE 6.4 软件对还原过程中可能发生的反应进行了初步热力学分析,对侧搅拌流化床中黄铁矿碱基氢还原过程进行了标准吉布斯自由能变计算分析。式(4)~(10)是高硫铝土矿碱基氢还原过程中可能发生的反应方程式^[20,21]。



不同还原温度条件下高硫铝土矿碱基氢还原过程中可能发生反应的标准吉布斯自由能变化如图 4 所示。从图 4 可以看出,黄铁矿的碱基氢还原反应(反应(4))在 273~1 473 K 范围内的吉布斯自由能均为负值,且随温度升高变得更为负值,表明升

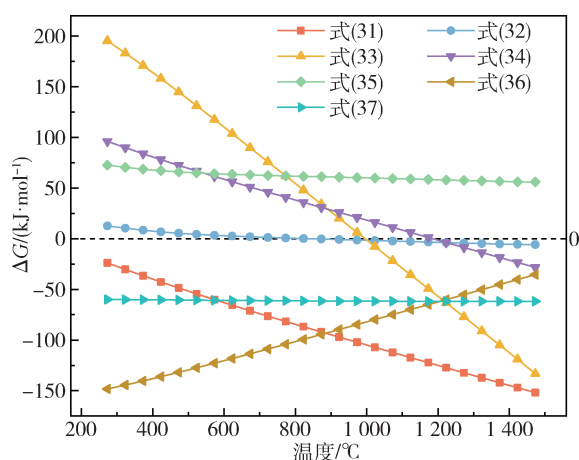


图4 还原过程可能发生反应的标准吉布斯自由能变

Fig. 4 Standard Gibbs free energy change of the possible reaction in the reduction process

温有利于反应的发生。当温度高于1300 K时,除反应(8)外,其他反应的标准吉布斯自由能均为负值,反应都可以自发进行。在反应体系中没有氧化钙时,FeS不能与氢气直接反应。相反,当体系中存在氧化钙时,FeS可以被氢气还原为Fe,氧化钙的存在使FeS与氢气的反应在理论上成为了可能,后续将通过试验进一步验证。

2.2 试验结果与分析

2.2.1 还原温度对高硫铝土矿的影响

探究不同还原温度(50℃、550℃、600℃、650℃、700℃)对高硫铝土矿碱基氢还原过程的影响。其他试验条件为氢气流速1.2 m³/h、碱度为1、还原时间60 min。试验结果铝土矿的还原率及脱硫率如图5所示。

图5表明,随着还原温度的升高,高硫铝土矿中的铁还原率呈现出明显的提升趋势。具体来看,在较低温度下,铁还原反应的效率较低。这可能是由于温度不足以提供足够的反应动力,从而限制了还原过程的进行。在温度从500℃逐渐提高到700℃的过程中,样品的还原率从64.59%逐步增加到92.93%,脱硫率增加到97.57%。表明高温条件下反应活性得到增强,有利于更多的铁氧化物转化为铁。到了700℃时,铁还原率显示出该温度条件下铁的还原效果接近最佳状态。此时,温度已足够高,反应几乎达到饱和状态,可能是由于温度达到某一临界点后,铁还原反应的速率大幅提高,并且

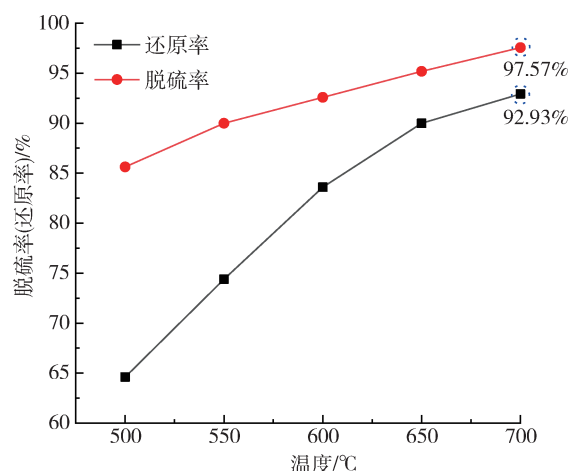


图5 不同还原温度对还原度及脱硫率的影响

Fig. 5 Effect of different reduction temperature on reductive degree and desulfurization rate

还原过程趋于完成。

为深入研究还原过程中物相的演变情况,通过X射线衍射仪对不同还原时间下的还原产物进行了表征与分析。表征结果见图6。

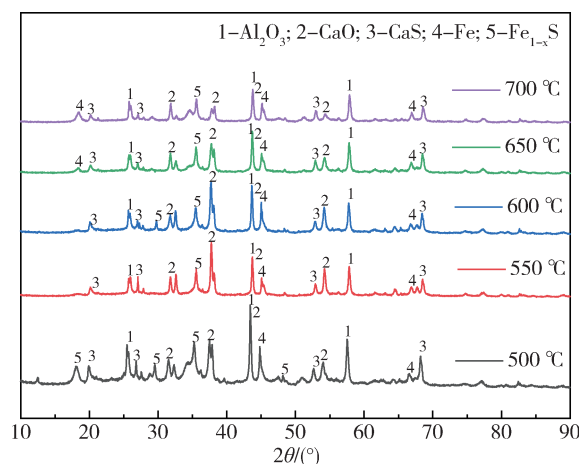


图6 不同还原温度下还原产物XRD图

Fig. 6 XRD patterns of reduction products at different reduction temperatures

从图6可以显看出,高硫铝土矿在500~700℃范围内还原产物的主要成分包括Fe、Fe_{1-x}S、CaS和CaO。在还原温度为500℃时,Fe、Fe_{1-x}S、CaS和CaO的峰值较为低,表明在较低温度下还原反应尚未完全进行,产物中铁和硫化钙的生成较少。

随着温度的逐步升高,从550℃到600℃,Fe、Fe_{1-x}S、CaS和CaO的峰值逐渐增大,说明温度的提高促进了还原反应的进行。尤其在600℃至700℃的

温度区间, Fe 和 CaS 的峰强度迅速增大, 表明在该温度范围内, 铁和硫化钙的生成得到了显著增强。这与试验结果相吻合, 反映出在 700℃ 时, 产物中含有大量的金属 Fe 和 CaS, 而 FeS 和 CaO 的含量相对较少, 说明 700℃ 是一个理想的还原温度, 此时还原反应基本完成, 生成了大量金属铁和硫化钙。

因此, 700℃ 时的 XRD 图谱显示了一个较为完整的还原结果, 产物主要由 Fe 和 CaS 组成, 而 FeS 和 CaO 的含量较低。这一结果验证了温度对高硫铝土矿还原过程的显著影响, 随着温度的升高, 反应趋向于更完整的还原, 尤其是金属 Fe 的生成。

2.2.2 还原时间对高硫铝土矿的影响

探究不同还原时间 (20 min、40 min、60 min、80 min、100 min) 对高硫铝土矿碱基氢还原过程的影响, 其他试验条件为氢气流速 1.2 m³/h、碱度为 1、还原温度为 700℃。试验结果铝土矿的还原率及脱硫率见图 7。

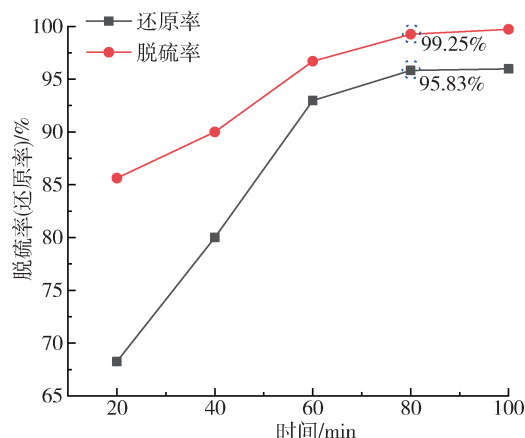


图7 不同还原时间对还原度及脱硫率的影响

Fig. 7 Effect of different reduction time on reductive degree and desulfurization rate

图7表明, 随着还原时间的延长, 样品的还原率呈现出先升高后减缓的趋势。具体而言, 刚开始时, 还原率随着时间的延长迅速提升, 表明在初期阶段, 反应较为剧烈, 反应物的转化率较高。到了 80 min 时, 样品的还原率已经达到 95.83%, 脱硫率达到 99.25%。这时还原反应基本完成, 反应的效率接近最大值。继续延长还原时间, 虽然还原率略有提高, 但增幅非常有限。这表明, 经过 80 min 后, 反应逐渐趋于饱和, 剩余的可还原物质变得较少, 进一步延长对反应进程的影响变小。此外, 气体

利用率也表现出较低的增长, 说明在这个阶段, 气体的反应效率不高, 反应物的消耗减少。

图8为不同时间下的高硫铝土矿还原产物的XRD图。由图8可看出, 在还原时间为 20 min 时, 金属铁(Fe)和硫化铁(Fe_{1-x}S)的峰值较低, 反应尚未充分进行。随着还原时间延长至 40 min 和 60 min, Fe 和 Fe_{1-x}S 的峰值明显增大, 表明铁的还原进程加速, 同时硫化钙(CaS)的生成量也逐步增加, 反应效率逐步提高。在 80 min 时, Fe 和 CaS 的峰值达到最大, 说明此时铁还原过程基本完成, 产物中金属铁和硫化钙的含量较高, 而 FeS 和 CaO 的含量相对较少, 显示出最佳还原效果。进一步延长还原时间至 100 min, 虽然 Fe 和 CaS 的峰值略有增加, 但增幅较小, 反应趋于饱和, 表明 80 min 为最佳还原时间, 进一步延长对还原率的提升作用有限, 且可能导致资源浪费。因此, 80 min 为本试验的最佳反应时间。

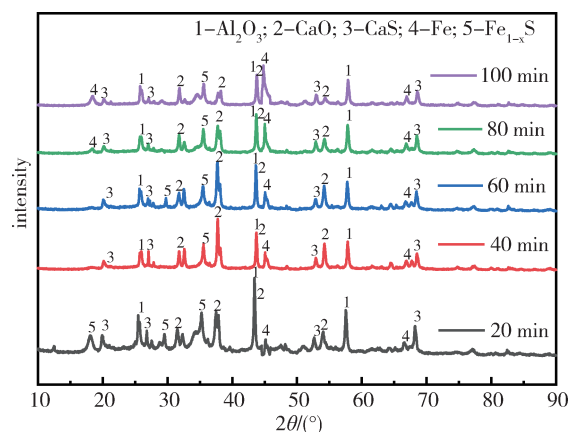


图8 不同还原时间下还原产物XRD图

Fig. 8 XRD patterns of reduction products at different reduction time

2.2.3 碱度对高硫铝土矿的影响

探究碱度对高硫铝土矿碱基氢还原过程的影响, 其他试验条件为氢气流速 1.2 m³/h、还原时间为 80 min、还原温度为 700℃。试验结果铝土矿的还原率及脱硫率见图9。

图9表明, 在不同碱度条件下的还原反应中, 随着碱度的增加, 铁的还原率逐渐增加。当碱度为 1 时, 其还原率为 91.4%, 脱硫率为 99.69%。表明在这一碱度条件下, 铁的还原反应已经达到较高的效率。然而, 当碱度进一步提高时, 样品的还原率仅

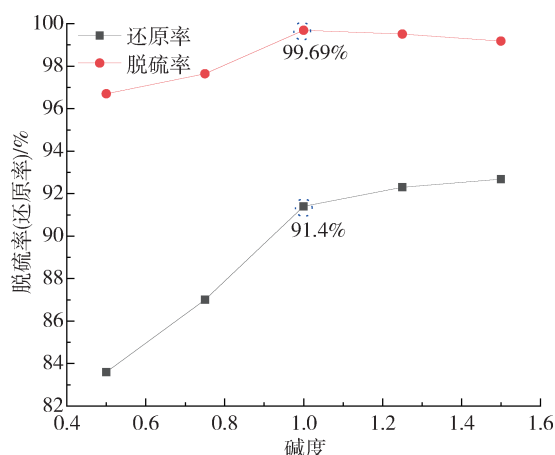


图9 不同碱度对还原度及脱硫酸率的影响

Fig. 9 Effect of different alkalinity on reductive degree and desulfurization rate

有小幅度的增加。例如,当碱度增加至1.4时,还原率为92.3%,继续增加碱度至1.5,铁的还原率为92.5%,变化不大,仍维持在92%左右。随着碱度的继续增加,虽然反应速率有所提升,但相比于低碱度时的变化,增幅趋于平稳,表明碱度对还原反应的促进作用逐渐减弱。最终,进一步提高碱度对还原率的影响趋于微小,显示出在一定碱度范围内,反应已经接近饱和,超过此范围对反应效果的提升贡献有限。这表明,最佳碱度区间已经接近于初始的碱度1,进一步提高碱度所带来的效益较为有限。因此,为了提高试验的经济性和反应效率,在碱度为1时进行还原反应可能是最佳选择。

为进一步研究碱度对碱基氢还原过程矿相转变的影响,分析不同碱度下还原产物的XRD,见图10。从图10可以看出,在较低的碱度为0.5的条件下,Fe峰较为微弱,主要由CaO、FeS和CaS相组成。此时,铁的还原反应并未显著进行,反应较为缓慢。FeS和CaO的峰值相对较高,表明反应尚未达到较高的还原程度。碱度为0.75~1时,随着碱度增加,Fe的峰值逐渐增强,表明铁的还原反应逐步加速,金属铁的生成量增加。此时,Fe和CaS的峰值逐渐增大,而FeS和CaO的峰值相对下降,显示出还原反应逐步完成,且硫化钙的生成量有所增加。当碱度进一步增大为1.25至1.5时,Fe峰的强度仍然增强,但增幅趋于平稳。特别是在碱度为1时,Fe的峰值达到一个较高水平,而继续增加碱度时,Fe峰的变化幅度变小,表明此时还原反应已经趋于饱和。

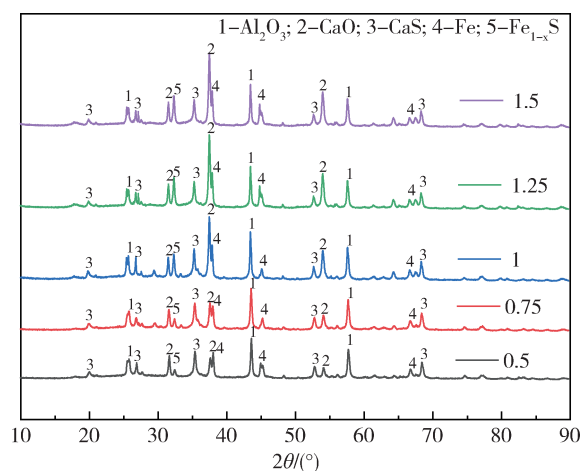


图10 不同碱度下还原产物XRD图

Fig. 10 XRD patterns of reduction products at different alkalinity

此时,气体利用率较低,碱度过高反而不利于氢还原反应的进行。

2.2.4 氢气流速对高硫铝土矿的影响

探究不同氢气流速(1 m³/h、1.2 m³/h、1.4 m³/h、1.6 m³/h、1.8 m³/h)对高硫铝土矿碱基氢还原过程的影响,其他试验条件为碱度=1、还原时间80 min、还原温度700℃。试验结果铝矿石的还原率及还原率见图11。

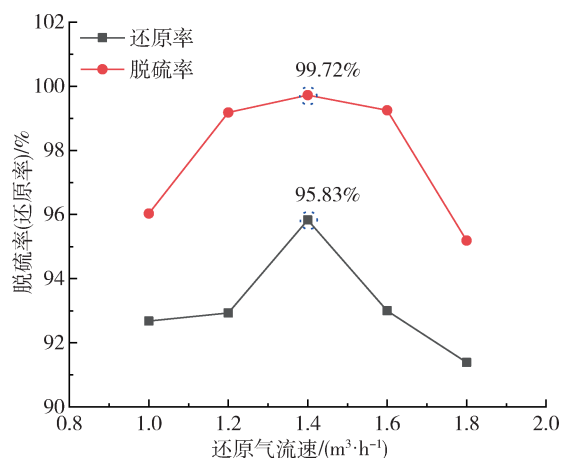


图11 不同氢气流速对还原度及脱硫酸率的影响

Fig. 11 Effect of different hydrogen flow rates on reductive degree and desulfurization rate

图11表明,在不同氢气流速下的还原率和脱硫酸率表现出明显的变化趋势。当氢气流速为1.4 m³/h时,样品的还原率达到最大值95.83%,并且脱硫酸率为99.72%,显示出此时还原反应的效率最佳。此

时,氢气流速既能够充分提供反应所需的氢气,又不会过度稀释反应气体,从而实现最优的还原和脱硫效果。然而,当氢气流速继续增加时,虽然氢气的供应量增加,但还原率却明显下降。这表明,过高的氢气流速可能导致反应区气体的过度稀释,反而降低了氢还原反应的效率,气体中的活性氢分子浓度降低,进而影响了还原反应的进行。不同氢气下的还原产物XRD图谱见图12。

从图12可看出,在气体流量为 $1.0\text{ m}^3/\text{h}$ 时,产物中主要含有CaO和FeS相。此时,Fe的峰值较小,说明还原反应尚未完全进行,铁的还原率较低。CaO和FeS的峰值较大,表明这些相在产物中的含量较高,反应不完全,导致生成了较多的CaO和FeS。随着还原气体流量的增加至 $1.4\text{ m}^3/\text{h}$ 时,Fe和CaS的峰值逐渐增大,表明在这些流量下,铁的还原反应加速,生成了更多的金属铁(Fe)和硫化钙(CaS)。同时,FeS的峰值逐渐减小,表明FeS的含量下降,表明铁还原过程较为完整,反应逐渐向完全还原转化。当气体流量继续增加至 $1.6\text{ m}^3/\text{h}$ 和 $1.8\text{ m}^3/\text{h}$ 时,虽然FeS和CaO的峰值略有增加,但同时Fe和

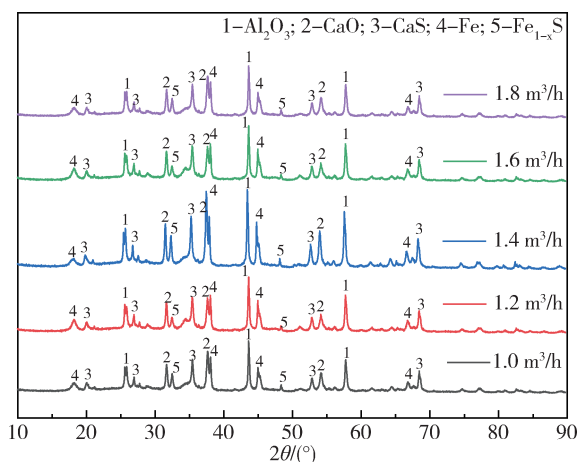


图12 不同氢气流速下还原产物XRD图

Fig. 12 XRD patterns of reduction products at different hydrogen flow rates

CaS的峰值略微下降,说明反应开始变得不完全。氢气的过量供应导致气体的稀释效应,减少了反应效率,导致产物中的Fe和CaS相的含量略微下降。

还原温度 700°C 、还原气流量 $1.4\text{ m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ 、还原时间 80 min 、碱度为1的焙烧矿的扫描电镜(SEM)和能谱仪(EDS)如图13。

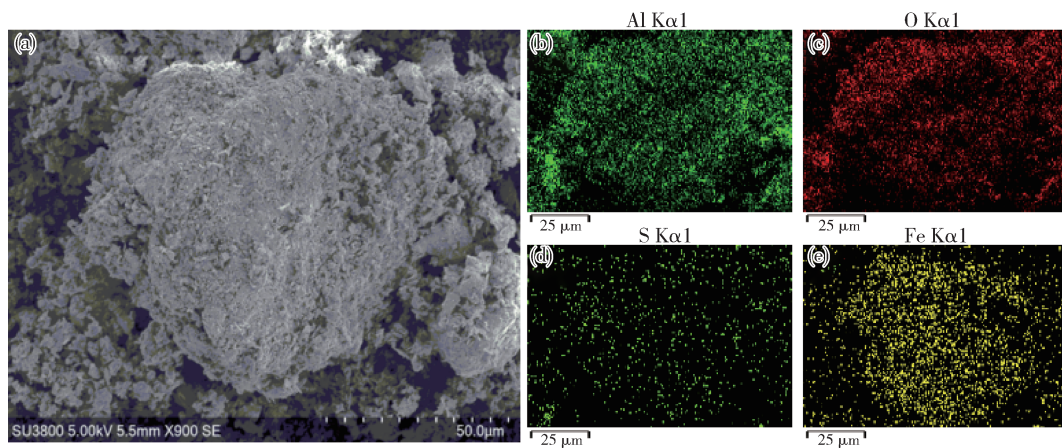


图13 最佳焙烧矿的SEM和EDS图

Fig. 13 SEM and EDS diagram of raw ore and the best roasted ore

从图13可看出,原矿表面存在不同大小的气孔,而在焙烧过程中,这些气孔变得更加紧密,表面结构发生了显著变化。这一变化可能是由于高温下矿石发生了烧结作用或水分挥发所致,导致矿石表面逐渐致密化。此外,焙烧后矿石表面的硫元素明显减少,铁元素明显增加,这表明碱基氢还原反应在脱硫过程中起到了关键作用。氢气与矿石中

的硫化物反应,从而有效去除了硫元素。结合SEM和EDS的结果,可以看出焙烧后的矿石表面致密化,并且硫的去除效果显著,这为进一步优化高硫铝土矿的脱硫工艺提供了有力的试验依据。

3 经济效益分析

传统的高硫铝土矿预处理以空气中氧气为原

料,相较于碱基氢还原节省了燃料成本的费用,但传统的预处理需要在高温条件下进行,高温焙烧需要大量的电能和热能。碱基氢还原前期氢气成本较高,因其脱硫效率高,总体消耗量可控,采用的电阻炉整体能源利用率也比传统预处理更高,且设备投资相对较低(主要包括气体输送系统)。

在人工方面传统焙烧法涉及高温焙烧、原料装填、废气处理等环节,需要投入大量人力,且需要专业人员对焙烧炉温度、废气排放情况进行实时监控。碱基氢还原法采用自动化气体输送,人工干预相对较少。以100 t矿石为例,对传统预处理和碱基氢还原工艺经济效益做了对比,见表2。

表2 传统预处理和碱基氢还原工艺经济效益对比

Table 2 Comparison of economic benefits between traditional pretreatment and base hydrogen reduction process

项目	传统工艺	碱基氢还原工艺
生产规模/(t/年)	100	100
原料成本/元	51 100	51 100
燃料成本/元	0	9 400
电费成本/元	12 000	6 000
SO ₂ 排放量/kg	6 000	0
环保罚款/元	60 000~600 000	0

综合生产成本、人工成本、环境成本,碱基氢还原前期投入的设备材料较大,但长期看可以减少人工成本,避免SO₂排放罚款,符合国家环保政策,有助于申请绿色技术补贴和碳交易收益。

4 结论

针对目前焙烧预处理高硫铝土矿存在的二氧化硫处理成本大、环境污染、设备腐蚀等问题,本研究采用碱基氢还原方法处理高硫铝土矿,考察关键工艺参数对脱硫效果及铁还原率的影响,并利用扫描电子显微镜(SEM)和X射线衍射(XRD)对焙烧前后的矿石微观形貌与晶型结构变化进行表征与分析,得出以下主要结论。

1)通过热力学研究分析,发现碱基氢还原反应在273~1473K范围内更趋向于生成硫化钙(CaS)和金属铁(Fe)。在该温度范围内,反应的吉布斯自由能变化均为负值,且随温度升高趋于更负值,表明温度的升高有利于反应的自发进行。

2)在碱基氢还原过程中,铁矿物被还原为金属铁,而黄铁矿中的硫元素转化为硫化钙(CaS)。这些结果验证了碱基氢还原技术能够有效将高硫铝土矿中含铁矿物还原为金属铁,并通过氢还原反应显著去除矿石中的硫,进而为高硫铝土矿碱基氢还原脱硫工艺的应用提供理论依据。

3)在高硫铝土矿的碱基氢还原过程中,最佳操作参数为还原温度700℃、还原气流量1.4 m³·h⁻¹、还原时间80 min、碱度=1,在此条件下,还原率达到了95.83%,脱硫率99.72%。表现出理想的还原效果和脱硫性能。

4)相较于传统的高硫铝土矿预处理工艺,碱基氢还原法在有效消除环境污染的同时,提高了铁的提取效率,为高硫铝土矿的清洁高效利用提供了一种具有经济可行性的技术途径。

[参考文献]

- [1] LIU Y, LIN C, WU Y. Characterization of red mud derived from a combined Bayer Process and bauxite calcination method [J]. Journal of Hazardous Materials, 2007, 146(1): 255-261.
- [2] EYER S L, BHARGAVA S, SUMICH M, et al. Removal of organics from Bayer liquor and wet oxidation [J]. Light Metals, 2000, 1: 45-51.
- [3] PIGA L, POCHETTI F, STOPPA L. Application of thermal analysis techniques to a sample of red mud—a by-product of the bayer process for magnetic separation [J]. Thermochimica Acta, 1995, 254: 337-345.
- [4] LIU Z, YAN H, MA W, et al. Digestion behavior and removal of sulfur in high-sulfur bauxite during bayer process [J]. Minerals Engineering, 2020, 149: 106237.
- [5] WANG R K, LI J Q, CHEN C Y. Analysis on desulfurization of high-sulfur bauxite [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2014, 42: 33-35.
- [6] XIONG D L, MA Z M, PENG J C, et al. Present situation of research on desulphurization of high sulfur bauxite [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2012, 32, 53-58.
- [7] CHAI W, HAN G, HUANG Y, et al. Flotation separation of pyrite from refractory high-sulfur bauxite [C]. Light Metals Symposium, 2018, 175-179.
- [8] 王松林. 低品位高硫高碳铝土矿除硫脱硅脱碳工艺研究[J]. 绿色矿冶, 2025, 41(2): 75-80.
WANG Songlin. Study on desulfurization, desilication and decarburization process of low grade high sulfur and high carbon bauxite [J]. Sustainable Mining and Metallurgy, 2025, 41(2): 75-80.
- [9] 王一雍. 一水硬铝石强化溶出过程的基础研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2008: 58-60.

- WANG Yiyong. Basic research on intensified digestion of diaspore[D]. Shenyang: Northeastern University, 2008: 58-60.
- [10] 陈霞. 焙烧预处理对一水硬铝石矿微观结构和溶出性能[D]. 沈阳: 东北大学, 2007: 48-50.
- CHEN Xia. Effect of roasting pretreatment on microstructure and dissolution properties of diaspore [D]. Shenyang: Northeastern University, 2007: 48-50.
- [11] 彭磊红, 邓政斌, 唐云, 等. 高硫铝土矿脱硫技术研究进展[J]. 湿法冶金, 2023, 42(5): 443-449.
- PENG Leihong, DENG Zhengbin, TANG Yun, et al. Research progress on desulfurization technology of high-sulfur bauxite [J]. Hydrometallurgy, 2023, 42 (5): 443-449.
- [12] 王明明等. 高硫铝土矿悬浮态焙烧脱硫试验研究[J]. 非金属矿, 2022, 45(5): 6-9.
- WANG Mingming et al. Experimental study on desulfurization of high-sulfur bauxite by suspension roasting [J]. Nonmetallic ore, 2022, 45(5): 6-9.
- [13] 程敢, 李玉龙, 张梦妮. 高硫铝土矿的脱硫技术研究进展[J]. 中国有色金属学报, 2022, 32(10): 3374-3387.
- CHENG Gan, LI Yulong, ZHANG Mengni. Research progress on desulfurization technology of high-sulfur bauxite [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2022, 32 (10): 3374-3387.
- [14] 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A, 2017, 31(3): 84-93.
- ZHENG Licong, XIE Keqiang, LIU Zhanwei, et al. Research progress on desulfurization of monohydrate diaspore-type high-sulfur bauxite[J]. Materials Review A, 2017, 31(3): 84-93.
- [15] 李林松, 金会心, 刘文纪, 等. 铝土矿资源状况及高硫铝土矿脱硫方法[J]. 广州化工, 2021, 49(17): 18-22.
- LI Linsong, JIN Huixin, LIU Wenji, et al. Aluminum ore resources and desulfurization methods for high-sulfur bauxite [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2021, 49(17): 18-22.
- [16] 李惠林. 高硫铝土矿的使用影响分析-以贵州矿石为例[J]. 世界有色金属, 2022, 5: 196-198.
- LI Huilin. Analysis on the application impacts of high-sulfur bauxite: a case study of guizhou ores [J]. World Nonferrous Metals, 2022, 5: 196-198.
- [17] 金会心, 吴复忠, 李军旗, 等. 高硫铝土矿微波焙烧脱除黄铁矿硫[J]. 中南大学学报(自然科学版), 2020, 51(10): 2707-2718.
- JIN Huixin, WU Fuzhong, LI Junqi, et al. Removal of pyrite sulfur from high-sulfur bauxite by microwave roasting [J]. Journal of Central South University (Natural Science Edition), 2020, 51(10): 2707-2718.
- [18] 宋翔宇. 从某高硫铝土矿中浮选分离硫铝试验研究[J]. 湿法冶金, 2012, 31(4): 243-247.
- SONG Xiangyu. Experimental study on flotation separation of sulfur and aluminum from a high-sulfur bauxite [J]. Hydrometallurgy, 2012, 31(4): 243-247.
- [19] 陈李. 浮子流量计检定介质与刻度介质不同时的刻度换算和粘度修正方法[J]. 计量与测试技术, 2013, 40(6): 60, 62.
- CHEN Li. Scale conversion and viscosity correction method for different calibration media and calibration media of float flowmeter[J]. Metering and testing technology, 2013, 40(6): 60, 62.
- [20] QI Y Q, LI W, CHEN H K, LI B Q. Desulfurization of coal through pyrolysis in a fluidized-bed reactor under nitrogen and 0.6% O₂-N₂ atmosphere[J]. Fuel and Energy Abstracts, 2004, 45(6): 705-712.
- [21] 戚立宽. 低品位和高硫铝土矿的处理法[J]. 轻金属, 1995(1): 14-16.
- QI Likuan. Treatment of low-grade and high-sulfur bauxite[J]. Light metals, 1995(1): 14-16.

Base hydrogen reduction technology of high-sulfur bauxite

MA Jingnan, LYU Guozhi, SONG Shuoja, ZHAO Baiqiang, ZHANG Ting'an

(School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: The form of sulfur in high-sulfur bauxite is complex, mainly sulfide. If it is not effectively desulfurized, it will not only cause corrosion and loss to the production equipment, but also reduce the quality of alumina products. At present, the desulfurization method has the problems of high cost, high energy consumption, limited desulfurization efficiency and environmental pollution. In this study, a method of base hydrogen reduction roasting desulfurization was proposed. During the roasting process, calcium oxide in the alkaline medium reacted with sulfide FeS₂ to form calcium sulfide (CaS), which played a role in desulfurization and sulfur fixation. At the same time, under the reduction of hydrogen, Fe²⁺ is further promoted to generate elemental iron (Fe), which can be recovered. The influence of process parameters on the desulfurization effect was investigated, and the microstructure and crystal structure of the ore were analyzed by various characterization techniques to verify the roasting desulfurization mechanism. The results show that the optimal process parameters are reduction

temperature of 700°C, reduction time of 80 min, alkalinity of 1 and hydrogen flow rate of 1.4 m³/h. Under these conditions, the reduction rate of high-sulfur bauxite reaches 95.83%, and the desulfurization rate reaches 99.72%. SEM and EDS characterization results show that the surface of the roasted ore is densified, and the removal effect of sulfur is significant, which verifies the desulfurization mechanism of the method. Compared with the traditional pretreatment process of high-sulfur bauxite, the base hydrogen reduction method increases the recovery of iron resources while effectively desulfurization and sulfur fixation, which provides an economic and feasible technical way for the clean and efficient utilization of high-sulfur bauxite.

Key words: high-sulfur bauxite; desulfurization with roasting technique; base hydrogen reduction; desulfurization; reduction rate; desulfurization rate; iron recovery

中国恩菲8项成果获得2025年度中国有色金属工业科学技术奖

近日,中国恩菲工程技术有限公司8项成果获得2025年度中国有色金属工业科学技术奖,包括一等奖5项、二等奖3项,获奖数量和水平位居行业前列。其中,“重有色冶炼过程优化智能控制系统开发与应用”项目、“飞灰中二噁英低温断键脱毒无害化成套技术装备开发及应用”项目、“新型短流程炼铜技术与成套装备”项目、“铜铅锌联合冶炼与多源固废协同利用技术及应用”项目、“锌冶炼渣天然气协同多点补风强化焙烧技术及装备”项目获得一等奖,“超大规模中线法尾矿库安全绿色筑坝技术研究及应用”项目、“复杂矿体大盘区膏体充填绿智化开采技术创新与示范”项目、“深部复杂构造岩溶金属矿床水害主动立体防控关键技术及工程应用”项目获得二等奖。

中国恩菲工程技术有限公司牵头完成的“重有色冶炼过程优化智能控制系统开发与应用”项目,针对重有色冶炼过程控制耦合复杂、关键参数依赖人工经验等行业难题,通过机理建模与数据驱动融合,研发智能优化控制系统。该项目揭示“物质-能量-数据”多尺度耦合机制,建立“机理-数据”双驱动优化控制框架;研发“多源数据-AI驱动-机理协同”技术,实现参数自动校正与关键指标超前预测;构建“感知-预测-决策-进化”智能控制框架,系统解决数据异构、强耦合等共性瓶颈难题。该项目整体技术达到国际领先水平,在豫光集团等企业成功应用,实现全厂作业率年均提升1%~2%,有力支撑行业智能制造转型升级。

中国恩菲工程技术有限公司牵头完成的“垃圾焚烧飞灰低温断键脱毒技术研究及应用”项目,针对飞灰中二噁英传统处置技术能耗高、二次污染严重的行业难题,构建低温(400°C)、低耗(200 kWh/t)的“分子断键-活性自给-装备协同”脱毒新体系。该项目揭示二噁英在低温下“优先脱氯-协同断键”的靶向脱毒机制,脱毒率达90%;首创场域梯度效应的定向分解工艺,在350°C、低氧条件下,脱毒率提升至99.6%,能耗降低80%;研制动态密封、均匀传质的连续反应装备,单台处理能力达50吨/天;开发全流程智能协同控制系统,实现无人化操作与毫秒级异常响应。该项目获得授权专利13项,编制标准7项,整体技术达到国际领先水平,已在宁波、雄安等多地推广应用,年处置规模超10万吨,为我国飞灰绿色低碳无害化处置提供全新途径。

中国有色金属工业科学技术奖是经国家科学技术奖励工作办公室批准设立的首批社会力量奖项,被誉为中国有色金属行业的最高科技荣誉,具备提名国家科学技术奖资格。奖项由中国有色金属工业协会和中国有色金属学会联合设立,旨在表彰对行业科技进步作出重要贡献的单位与个人,激励高水平科研与技术创新,推动行业可持续发展和国际竞争力提升,具有广泛的认可度和影响力。

(资料来源:中国恩菲)