

doi: 10.3969/j.issn.1671-9492.2024.05.001

高硫高铁铝土矿脱硫除铁研究进展

李晓坤, 段语嫣, 赵冰, 袁帅

(东北大学资源与土木工程学院, 沈阳 110819)

摘要:铝是人们现代生活中重要的金属材料,铝土矿是生产铝的主要原料,随着国内铝工业的持续发展,铝土矿资源的需求量在逐年增加。但国内铝土矿资源品质较低,供给不足,铝土矿对外依存度较高,严重制约了我国铝资源的供应安全,对我国铝工业的可持续性发展产生较大威胁。为了应对我国高品质铝土矿资源的匮乏问题,开发高硫高铁等复杂难选铝土矿资源,对确保我国铝土矿资源的战略安全至关重要。我国高硫高铁等复杂铝土矿资源量大,约 15 亿 t 以上,并伴生其他战略金属资源,目前亟待高效开发,利用先进工艺可实现此类典型贫杂铝土矿的工业化应用。铝土矿中过多的硫杂质和铁杂质会对拜耳法提铝工艺产生不可忽视的影响,如腐蚀设备和管道、增加碱耗和赤泥量、影响氧化铝的质量等。因此,从我国高硫高铁铝土矿的资源现状及特点入手,综述了高硫高铁铝土矿脱硫除铁工艺现阶段的研究进展,总结了浮选脱硫、预焙烧脱硫、生物法脱硫、湿法脱硫等主要脱硫技术及物理法除铁、化学法除铁、生物法除铁等主要除铁技术,探讨了各种工艺的工业化应用水平并列举了几个典型高硫高铁铝土矿的工业化应用实例,将为我国开发利用复杂铝土矿资源提供理论支撑,使难利用铝资源得到有效利用,降低我国对国外铝资源的依赖水平,提高铝土矿资源的保障力。

关键词:高硫高铁铝土矿;脱硫;除铁;研究现状

中图分类号:TD952;TD925

文献标志码:A

文章编号:1671-9492(2024)05-0001-13

Research Progress of Desulphurization and Iron Removal from High-sulfur and High-iron Bauxite

LI Xiaokun, DUAN Yuyan, ZHAO Bing, YUAN Shuai

(School of Resources and Civil Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China)

Abstract: Aluminum is an important metal material in people's modern life, and bauxite is the main raw material for the production of aluminum. With the continuous development of domestic aluminum industry, the demand for bauxite resources is increasing year by year. However, the quality of domestic bauxite resources is poor, the supply is insufficient, and the degree of external dependence of bauxite is high, which brings a serious threat to the supply security of aluminum resources in China and restricts the sustainable development of China's aluminum industry. In order to cope with the scarcity of high-quality bauxite resources in China, the development of complex and difficult-to-process bauxite resources, such as high sulfur and high iron bauxite, is crucial to ensuring the strategic security of China's bauxite resources. China has a large amount of complex bauxite resources, such as high-sulfur and high-iron bauxite, which is more than 1.5 billion tons, accompanied by other strategic metal resources, which is urgently needed to be efficiently developed and advanced technology is used to realize the industrial application of this kind of typical poor and miscellaneous bauxite. Excessive sulfur and iron impurities in bauxite will have non-negligible effects on the process of aluminum extraction by Bayer process, such as corroding equipment and pipes, increasing alkali consumption and red mud, affecting the quality of alumina and so on. Therefore, starting with the present situation and characteristics of high-sulfur and high-iron bauxite resources in China, the current research progress of desulphurization and iron removal process of high-sulfur and high-iron bauxite has been summarized. The main desulfurization technologies such as flotation desulfurization, pre-roasting desulfurization, biological desulfurization and physical iron removal,

收稿日期:2023-11-16

基金项目:国家重点研发计划项目(2022YFC2904403);省部共建复杂有色金属资源清洁利用国家重点实验室开放课题(CNMRCUKF2301)

作者简介:李晓坤(1999—),男,山东烟台人,硕士研究生,主要从事复杂难选矿产资源高效开发与利用研究。

通信作者:赵冰(1990—),女,辽宁沈阳人,博士,副教授,主要从事大宗固废无害化资源化处理以及复杂难选矿产资源高效开发与利用研究。

chemical iron removal and biological iron removal are summarized. The industrial application level of various processes is discussed and several typical examples of industrial application of high-sulfur and high-iron bauxite are given. It will provide theoretical support for the development and utilization of complex bauxite resources in China, make effective use of difficult-to-process aluminum resources, reduce China's dependence on foreign aluminum resources, and improve the supporting force of bauxite resources.

Key words: high-sulfur and high-iron bauxite; desulfurization; iron removal; research status

铝是一种轻金属,其化合物分布广泛,铝在地壳中的平均含量为 8.8%,排在氧和硅之后,居第三位^[1]。金属铝具有比重小、导热导电性能好、熔点低等许多优点,广泛应用于国民经济各部门,在我国属国家战略性矿产资源^[1-3]。生产氧化铝的原料以铝土矿为主,世界上约 95% 以上的氧化铝原料来自于铝土矿^[4]。从图 1 可以看出,铝土矿储量前五的国家有几内亚、澳大利亚、越南、巴西、牙买加,占到全球储量的 73.4%,而我国铝土矿储量相对匮乏,仅占 2.3%^[5]。根据我国国土资源部发布的《中国矿产资源报告(2023)》^[6]可知,截至到 2022 年底我国查明资源储量铝土矿仅有 6.75 亿 t。

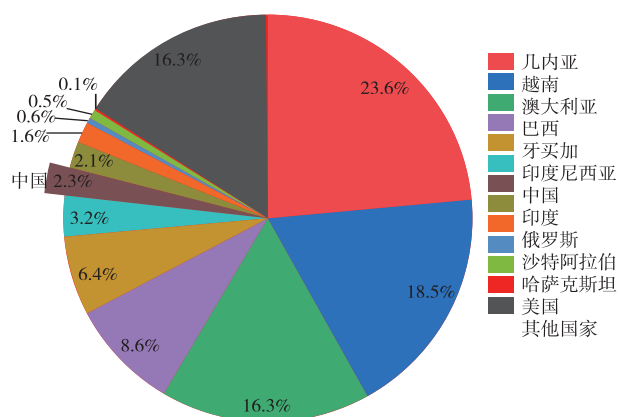


图 1 全球铝土矿储量分布图

Fig. 1 Distribution map of global bauxite reserves
(数据来源:USGS^[7])

世界铝土矿产量的大部分(约 85%)被用作拜耳法工艺制造氧化铝的原料^[8]。拜耳法基本原理是利用了 NaOH 和 Al_2O_3 之间的可逆反应。在高温环境下,用苛性钠(NaOH)溶出 Al_2O_3 ,经过滤得到铝酸钠溶液与赤泥(残渣)。分离赤泥后的铝酸钠溶液,冷却后加 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 作种子进行分解,后续经煅烧得到氧化铝成品^[8]。在拜耳法生产氧化铝过程中,如果铝土矿中硫含量过高,会增加碱耗、抑制氧化铝的溶出;如果铝土矿中铁含量过高,会影响氧化铝的质量,同时还会导致赤泥量的增多。高硫高铁铝土矿中因硫、铁元素含量过高、矿物嵌布粒度细、有用元素与其他伴生元素连生等特点,很难实现矿物的

单体解离,无法获得合格铝土矿精矿,导致生产的氧化铝产品质量低且难以采用高效低耗的拜耳法处理。因此,针对铝土矿中的硫、铁等有害杂质含量过高的特点,必须采用适宜的技术手段进行除杂后,才能更好地用于拜耳法工艺生产氧化铝。本文就高硫高铁铝土矿工业化应用难点,综述了目前处理此类典型贫杂铝土矿的脱硫除铁方法,以期为我国高硫高铁铝土矿资源开发利用提供研究方向和理论依据。

1 我国高硫高铁铝土矿资源现状

1.1 高硫高铁铝土矿资源特点

相对于世界铝土矿资源来说,我国铝土矿资源禀赋较差,矿石主要以一水硬铝石为主,铝硅比较低,矿石中伴生元素复杂,优质铝矿资源匮乏。随着我国工业化和城镇化发展,原铝的需求快速增加,由于铝土矿是铝工业生产的上游产品,国内铝土矿的供需缺口越来越大,2022 年我国铝土矿对外依存度达 68.30%,并呈逐年递增趋势^[9]。从产地上看,我国铝土矿资源分布较为集中,90% 以上的铝土矿资源分布在山西、河南、贵州和广西等地^[10]。从全国铝工业产业布局来看,山西省保有铝土矿资源量居全国第一,氧化铝产量占全国的 30%,但铝土矿开采量却不能满足市场需求,一部分氧化铝企业依靠进口矿石,而本地高硫高铁铝土矿却未得到较好的开发利用^[11]。在黔贵地区,清镇市铝土矿已探明储量 5.18 亿 t,总体储量占全省总储量 60% 以上,居贵州第一^[12]。另外,广西省的铝土矿资源量在我国众多铝土矿资源中名列前茅,以大中型规模为主,具有资源储量大、品位高、埋藏浅、分布集中、可露天开采、易于集中开发等优点^[13]。然而,这些铝土矿中大多属于高铁、高硫、中铝硅比型铝土矿,目前尚未得到有效开发利用而成为“呆滞矿”^[14]。

1.2 高硫高铁铝土矿元素特点

我国铝土矿资源中,以高硫、中高铁含量的一水硬铝石型铝土矿为主,该类铝土矿铝硅比偏高,经脱硫除铁处理后更适合采用拜耳法工艺生产氧化铝。

根据铝土矿的主要产地,将各地有代表性的铝土矿矿样^[14-18]进行了汇总,其化学组成如表 1 所示。铝土矿中如果硫含量超过 0.7%,则被视为高硫铝土矿。硫含量过高会增加碱耗,生成复盐,增大体系黏度、影响赤泥沉降,抑制氧化铝的溶出,同时会造成设备腐蚀;如果全铁含量超过 15%,则被视为高铁铝

土矿,铁含量过高但不利于赤泥沉降,增加赤泥的数量,还会导致碱的消耗增加,Fe 元素还会与 Al 元素发生同晶置换,使 Al_2O_3 很难被溶出^[14]。铁矿物和铝矿物经常表现为类质同象^[19-20],使得采用常规方法分离这两种矿物十分困难。因此,高硫高铁铝土矿若不经处理,难以作为生产氧化铝的合格原料。

表 1 我国部分地区典型高硫高铁铝土矿的化学组成

Table 1 Chemical composition of typical high-sulfur and high-iron bauxite in some areas of China

产地	矿区	主要元素含量/%				A/S
		S	TFe	Al_2O_3	SiO_2	
广西	百色	1.54	15.30	46.52	15.17	3.07
河南	豫西	1.21	7.05	58.09	13.10	4.43
云南	文山	6.80	14.70	49.39	7.87	6.27
山西	保德	0.051	20.03	50.41	4.53	11.12
贵州	遵义	10.79	16.41	53.93	4.51	11.96

1.3 高硫高铁铝土矿分布情况

目前我国已勘探出的高硫铝土矿资源中,超过 50%的矿石具有较高品位,特别是高硫一水硬铝石型铝土矿的储量高达 5.6 亿 t,里面高品位矿($A/S > 7$)占 57.2%^[21]。我国广西地区分布着大量的高硫高铁铝土矿,约有数亿 t 的储量,主要产地在桂西,矿石多为一水硬铝石型铝土矿。山西省也是我国铝土矿分布大省,约有 1 亿 t 以上的高铁铝土矿,主要产地在保德,该地为红土-沉积型矿床。此外,河南巩义、云南文山、贵州黔中等地也是高硫高铁铝土矿的主要产地。由于该类铝土矿矿石矿物成分复杂、共生关系紧密、矿石嵌布粒度细而不均等特点,工业化利用困难,对其研究工作尚处于空白,目前多数未得到有效开发利用而成为“呆滞矿”。

1.4 高硫高铁铝土矿矿物特点

我国高硫高铁铝土矿资源中所含的矿物种类较多,铝质矿物主要包括有三水铝石、一水软铝石以及一水硬铝石,铁质矿物有针铁矿、赤铁矿、菱铁矿及黄铁矿,硅质矿物包含高岭石、伊利石等铝硅酸盐矿物和石英,钛质矿物有金红石和锐钛矿,还有组成底板灰岩的钙质矿物白云石及方解石^[22]。其中,在已探明的铝土矿储量中,98%以上以一水硬铝石型铝土矿存在。而其中的高硫铝土矿中包含的硫,80%~90%则是以硫化铁为主,同时以黄铁矿及其异构体白铁矿等形式赋存,另含有少许硫酸盐^[23-24]。另外一水硬铝石型高铁铝土矿中的铁矿物主要以赤铁矿、褐铁矿为主,并有少量以针铁矿、黄铁矿、磁铁矿等矿物形式存在^[25]。

2 脱硫工艺研究现状

受到地质成矿因素的影响,硫在铝土矿中以不

同形式存在,主要分为硫化物型和硫酸盐型。我国目前对铝土矿脱硫从两个角度出发:一是对矿石进行预处理脱硫,从源头开始避免硫进入氧化铝生产流程,这种方法主要包括选矿法脱硫、火法脱硫和生物法脱硫;二是在拜耳法溶出过程中,从铝酸钠溶液中进行脱硫处理^[26]。

2.1 浮选脱硫

针对黄铁矿等主要含硫矿物,浮选法有更成熟的脱除流程。浮选脱硫主要是通过添加浮选药剂脱除矿石中含硫矿物,从而实现矿石中硫杂质的降低、铝土矿品质的提升^[27],使铝精矿更适于拜耳法生产氧化铝,提高氧化铝生产经济效益^[28]。

2.1.1 反浮选工艺

苏联乌拉尔工学院是最早进行高硫铝土矿浮选脱硫方面的研究的,他们对硫含量 2%的高硫铝土矿进行浮选脱硫,成功将铝土矿中的硫降至 0.4%,同时使氧化铝的损失维持在很低水平,氧化铝回收率高达 99.17%^[29]。

张站云等^[27]通过“一粗两精三扫”反浮选脱硫闭路试验流程,针对硫含量 7.18%的高硫铝土矿原矿,进行了 pH 值、抑制剂用量、活化剂用量、捕收剂用量等条件试验,得到了浮选铝精矿产率 81.38%、硫含量为 0.45%、 Al_2O_3 回收率 96.15%的良好指标。李莎莎等^[30]针对硫含量为 5.58%的西南某地高硫铝土矿,以松醇油为起泡剂、硫酸为调整剂、丁基黄药为捕收剂,进行了“一粗两精两扫”的反浮选脱硫试验,得到了硫含量为 0.33%、氧化铝含量为 55.89%的铝精矿和硫含量为 26.83%、回收率为 95.34%的硫精矿,有效降低了铝土矿中的硫含量。在对河南登封高硫铝土矿的反浮选脱硫试验中,杨桐桐^[31]应用了一种经过合成改性的咪唑类药剂

在硫化物的电化学浮选过程中,控制硫化物的浮选和分离特性,主要通过调整浮选体系中的电化学环境实现^[35]。这一过程中的关键控制因素包括矿浆电位、pH 值以及药剂浓度等。矿浆电位的电化学调控分为:外控电位法和化学法。外控电位法通过在浮选槽内部安置电极来调节电位;而化学法则是通过向浮选矿浆中添加氧化剂和还原剂来实现电位调节^[36]。其中,外控电位法电解脱硫的过程主要依赖于电化学氧化,阳极上电解水产生的氧化剂可将黄铁矿氧化成硫酸盐,实现固液分离脱硫。为了降低铝土矿电解脱硫的能耗,LÜ 等^[37]研究了电解液循环次数对电解脱硫体系效果的影响。结果表明,随着循环次数的增加,脱硫率并没有明显变化,铝土矿中的大部分硫最终被氧化成 SO_4^{2-} 进入电解液中。GONG 等^[38]研究了不同体系下铝土矿电解法脱硫的反应动力学和矿相演变规律(图 3)。结果表明,NaCl 体系中的脱硫率随电流密度的增大而增大,在 0.22 A/cm^2 时,脱硫率可达 96%;而在 NaOH 体系中,脱硫率随电流密度的增大呈先增大后减小的趋势,且 NaCl 体系的脱硫率明显高于 NaOH 体系。

预焙烧脱硫就是对铝土矿在氧化气氛下焙烧处理,能够将矿物中的硫元素以 SO_2 的形式从高硫铝

土矿中脱除。在高硫含量的铝土矿中,硫通常以黄铁矿(FeS_2)的形态存在。在焙烧过程中, FeS_2 吸收外部热量,导致 Fe-S 键断裂,这使得硫离子与矿石分离并向表面扩散。随后,在氧化环境中,这些硫离子与 O_2 反应,形成 SO_2 气体,并从矿石中除去^[39]。

2.2.1 传统焙烧脱硫

传统焙烧脱硫采用马弗炉或回转窑等进行静态焙烧、碱石灰烧结等。碱石灰烧结生产氧化铝过程中,通过加入无烟煤等作还原剂,可以将原料中的黄铁矿和其他含硫化合物在烧结时生成的 Na_2SO_4 转变为 NaS , Fe_2O_3 转化为 FeO ,最终生成 FeS ,将大部分硫转入赤泥中^[40]。马兴飞等^[41]采用马弗炉在焙烧温度 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 、焙烧时间 180 s 、矿石粒径 $48\text{ }\mu\text{m}$ 的条件下对低品位高硫铝土矿进行焙烧脱硫试验,结果显示铝土矿中硫的脱除率达到 75.83% 、焙砂中硫含量为 0.29% 。在相同条件下对焙烧矿进行溶出试验,氧化铝的相对溶出率为 97.63% ,较原矿提高了 7.32 个百分点。魏国令等^[42]采用电阻炉在焙烧温度 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 、时间 30 min 条件下焙烧脱硫,焙烧矿中的硫降至 0.68% ,后续溶出过程中硫的溶出率降低了 14% ,降低了设备腐蚀带来的损耗,且氧化铝的相对溶出率可以提高到 95% 以上。对河南某一水硬铝石型高硫铝土矿,胡小莲等^[43]采用马弗炉进行了焙烧脱硫研究,对焙烧过程矿石的物相变化进行了分析研究。结果显示,添加 CaO 焙烧的脱硫效果更好, CaO 会促进脱硫反应的进行并起到固硫作用。

传统焙烧脱硫采用马弗炉或回转窑等进行静态焙烧,焙烧过程中存在传热效率低、焙烧不充分导致脱硫所需焙烧时间长、焙烧温度高等问题,焙烧过程容易因焙烧不均匀发生“欠烧”或“过烧”的情况,同时脱硫产生 SO_2 气体无法及时排出系统而富集在矿粉上,影响体系反应的进行。

2.2.2 流态化焙烧脱硫

陈延信等^[44]采用自主研发的高固比悬浮焙烧—快速冷却装置对进行高硫铝土矿焙烧脱硫试验,探究铝土矿在悬浮状态下焙烧的脱硫效果。结果表明,相较于传统静态焙烧,通过悬浮态焙烧技术,可以在低温环境中快速将高硫铝土矿中的硫脱除,在 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 焙烧 120 s 时,流态化焙烧可实现 76.98% 的脱硫率。王明明等^[45]采用自主开发的悬浮态焙烧炉,针对硫含量超过 0.7% 的高硫铝土矿,开展了一系列焙烧脱硫试验。在焙烧温度为 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 、焙烧时间为 1.6 s 时,硫化物型脱硫率最高可达 99.52% ;在焙烧温度为 $550\sim 650\text{ }^\circ\text{C}$ 时,硫化物型脱硫率超过

82.63% ,焙烧矿中氧化铝含量大于 62% 、全硫含量小于 0.4% 、其中硫化物型硫含量小于 0.2% ,远远超过工业脱硫指标。赵磊等^[46]对贵州某地的高硫铝土矿进行了半工业试验,该试验采用 500 kg/h 的循环流态化焙烧技术(图 4),在 $550\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 温度下进行焙烧,得到的焙砂中硫化物含量为 $0.1\%\sim 0.2\%$ 、产率为 $90\%\sim 94\%$ 。该研究提供了稳定的循环流化焙烧技术参数,可更好的为高硫铝土矿的焙烧脱硫工程设计服务。

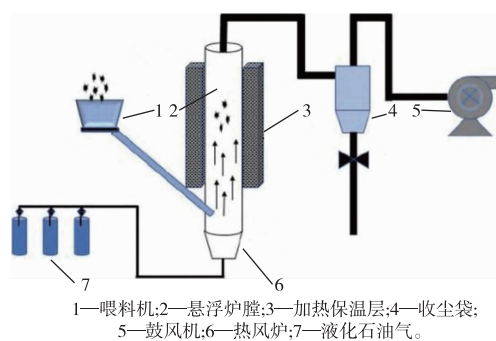


图 4 西安建筑科技大学自研悬浮态焙烧炉

Fig. 4 Suspension roaster developed by Xi'an

University of Architectural Science and Technology

相较于传统的焙烧方法,流态化焙烧方法传质传热效率更高、反应更快、能耗更低,拥有更广阔的市场前景。

2.2.3 微波焙烧脱硫

张念炳等^[47]为解决传统马弗炉焙烧铝土矿脱硫效率不高的问题,采用微波焙烧方式对铝土矿进行试验。在微波温度 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 、焙烧 2 min 时,获得硫含量低于 0.7% 的焙烧矿;在微波温度 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 、焙烧 10 min 时,硫含量降低为 0.23% 。大量研究表明,微波焙烧脱硫是一种短时有用的脱硫方法,它主要是利用矿石中不同矿物成分吸波能力的差异进行的。微波焙烧与传统焙烧加热方式不同,能够对矿物选择性加热、且加热迅速且均匀,具有自身独特的优势。

综上所述,焙烧脱硫法存在能耗较大,易出现“欠烧”或“过烧”问题,同时还会产生 SO_2 气体,需要对尾气进行处理,导致经济成本较高。目前,流态化焙烧脱硫技术的发展前景看似更加广阔,对于焙烧脱硫法的研究主要集中在焙烧后对矿石性质和溶出性能的影响,需要进一步探索更高效低能的焙烧方法。

2.3 生物法脱硫

微生物浸矿技术成功将生物技术应用到湿法冶

金工艺中,这项技术通过利用微生物在代谢过程中表现出的氧化还原特性,促进了矿石中不同组分间反应的进行。通过培养特定微生物,可以将目标组分以溶解或沉淀的方式从原矿中分离出来。将铝土矿中的黄铁矿通过微生物脱硫的过程涉及直接和间接两种机制:直接机制表现为细菌直接附着在黄铁矿表面,直接把黄铁矿中的硫氧化分解为 SO_4^{2-} ,间接机制表现为细菌先把 Fe^{2+} 氧化为 Fe^{3+} ,随后 Fe^{3+} 作用于黄铁矿,使其氧化分解,促进反应循环进行。

氧化亚铁硫杆菌的驯化培育促进了生物技术在铝土矿脱硫生产中的应用,氧化亚铁硫杆菌是一种具有硫氧化能力的细菌,它在体系里生长繁殖过程中会将硫的中间产物氧化为硫酸,进而促进黄铁矿的溶解^[48]。周吉奎等^[49]成功从富硫煤矿中提取了3种氧化亚铁硫杆菌,用重庆某高硫铝土矿矿石试验了他们的脱硫效果,在最佳的工艺条件下,3种细菌均达到了74%的脱硫效果,其中SX-1菌的脱硫率达到83.57%。经过微生物氧化处理,矿石中的硫含量由原矿的3.83%有效减少到0.69%。该研究成功证明了,对于以黄铁矿为主的高硫铝土矿,利用微生物氧化脱硫是极其有效的。

研究表明,利用微生物进行浸矿是一种成本效益高、脱硫效率明显并且环境友好的技术,对于丰富扩展选矿工艺具有极高的价值。该技术在处理少量矿石时,能够有效且稳定地处理多种复杂反应,对铝土矿脱硫效果显著。但主要问题在细菌的选择和培育上,存在细菌培育条件复杂、成活率低、处理周期长等问题,因此目前尚未得到大规模工业应用。

2.4 湿法脱硫

2.4.1 沉淀法

沉淀法就是在氧化铝生产过程中,通过向溶出液中添加石灰、氧化锌或含钡脱硫剂等,使溶液发生化学反应生成不溶的含硫沉淀物。氧化锌会使溶液中的硫生成不溶解的 Zn_3S_2 析出,而含钡脱硫剂包含 BaO 、 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 和 BaAl_2O_4 等,在溶液中脱硫剂中的钡离子会与 SO_4^{2-} 等反应生成钡盐沉淀物而脱除。

添加石灰脱硫的实质是将 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 在溶液中与铝酸钠反应生成铝硅酸钙沉淀,过滤后随赤泥将硫排出^[21]。添加氧化锌脱硫,实质是 Zn^{2+} 在溶液中与 S^{2-} 反应生成难溶的硫化锌沉淀,随后沉降进入赤泥脱除^[50]。含钡脱硫剂进入溶液中会以 Ba^{2+} 的形式与铝酸钠溶液中的 SO_4^{2-} 生成 BaSO_4 沉淀物^[51]。不同脱硫剂都有各自的不足:石灰脱硫剂会产生大量赤泥,氧化锌脱硫剂价格昂贵,钡盐脱硫剂不能直

接脱除 S^{2-} ^[52]。张念炳等^[53]从热力学角度对铝酸钠溶液脱硫过程进行研究,结果显示添加一定量的钡盐有利于脱硫,但添加过量会使脱硫剂反应不完全造成损失。胡四春等^[54]利用铝酸钡对铝土矿溶出后的赤泥洗液进行脱硫试验,在脱硫温度 $65\text{ }^\circ\text{C}$ 、时间 20 min 、铝酸钡添加量 100% 的条件下,赤泥的脱硫率可达到 95% 。LIU等^[55]研究探讨了在拜耳法工艺中加入 Zn 或 ZnO 从高硫铝土矿中脱硫的效果,结果表明,在溶出过程中加入 Zn 可以有效去除铝酸钠溶液中不同价态的硫;添加 ZnO 可去除溶液中的 S^{2-} ,但其他硫化物($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 和 SO_4^{2-})不受影响。ZHOU等^[56]提出了一种在铝酸钠溶液种分之前进行黄铁矿种子沉淀的新工艺,将含黄铁矿的溶出液在水浴中制备种子,再用黄铁矿种子进行种分,同时去除铝酸钠溶液中的硫元素和铁元素。结果显示,在最佳工艺条件下,溶出液中硫元素和铁元素的去除率分别达到 76% 和 87% ,而氧化铝的损失率低于 2% 。结果表明,以黄铁矿为原料制备的硫铁种子可有效地去除溶出液中的硫和铁,该方法是一种经济高效的铝土矿除硫工艺。

沉淀法脱硫的效率较高,但脱硫过程脱硫剂消耗量大、价格昂贵,且后续脱硫渣回收再生工艺复杂,导致脱硫费用较高,难以实现大规模应用。

2.4.2 氧化法

氧化法主要是通过向铝酸钠溶液中添加氧化剂,溶液中的低价态硫离子受到氧化作用,全部转化为 SO_4^{2-} ,在后续的蒸发工序中, SO_4^{2-} 会以复盐碳酸钡的形式析出,达到除硫的目的^[26]。目前已经进行研究的氧化剂包含 NaNO_3 、 MnO_2 、 H_2O_2 以及空气跟氧气等^[57]。苏联学者对空气氧化法进行了大量的研究,在铝土矿溶出过程中通过向溶液中通入空气,将矿石中硫化物氧化为 Na_2SO_4 ,然后随溶液蒸发而析出。但缺点是蒸发过程中会在蒸发器表面析出大量复盐,使蒸发器表面结垢,作业难以长时间正常运行。鉴于铝酸钠溶液中 S^{2-} 的存在影响氧化铝产品的品位,胡小莲等^[58]研究了湿式氧化法脱除拜耳液中的 S^{2-} ,试验通过往高压釜内通入氧气进行氧化脱硫,在反应温度为 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 、氧气压力为 3.0 MPa 、 S^{2-} 浓度为 31.2 mmol/L 的条件下, S^{2-} 的去除率为 99% 。LIU等^[59]详细研究了温度、氧化时间和氧浓度对高硫铝土矿湿法氧化转化硫的影响。结果表明,在湿法氧化溶出过程中,温度、时间和氧浓度的提高有利于实现铝酸钠溶液中低价硫(S^{2-} 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)的氧化。通过反应可以将溶液中的活性硫(S^{2-} 和

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$)完全氧化为惰性硫 SO_4^{2-} ,并通过放电和苛化完全去除 SO_4^{2-} ,从而消除硫对氧化铝产品质量的不良影响。

在溶出过程中进行的湿法脱硫虽然也能达到较好的脱硫效果,但在氧化过程中存在硫元素对钢铁设备腐蚀严重的问题,而且成本较高,目前大部分只停留在实验室或中试阶段。

3 除铁工艺研究现状

铝土矿中含铁矿物包含多种,其中最主要的含铁物相是赤铁矿和针铁矿,由于铁是惰性的,在拜耳法溶出过程中很少反应进入溶液,主要存在于赤泥中被排出。但在实际生产过程中,由于含铁物相的复杂性及反应的不可控性,铁会絮凝成胶体形态,降低赤泥的沉降分离性能,影响工艺流程,不利于氧化铝的生产。所以如果在溶出之前实现铝土矿中铁矿物和铝矿物的高效分离,可以提高氧化铝的生产效率,并减少赤泥的产量,降低赤泥的应用难题。目前,针对铝、铁矿物的分离国内外进行了广泛研究,主要除铁方法大致可分为物理法除铁、化学法除铁和生物法除铁。

3.1 物理法除铁

在我国,针对铝土矿的除铁主要聚焦于物理方法,这些方法主要包括浮选法、磁选法以及磁选与浮选的联合应用等方法^[60]。

3.1.1 浮选工艺

针对 Al_2O_3 含量 61.44%、 Fe_2O_3 含量 1.38%、 TiO_2 含量 2.00% 的陕西阳泉铝土矿,朱友益^[61]采用了“一次粗选、三次精选”的开路浮选流程,可获得产率约 30%、 Al_2O_3 含量 73.56% 的浮选精矿产品,烧后熟料 Al_2O_3 含量为 86.16%,达到了特级耐火粘土原料的指标要求。欧阳坚等^[62]采用疏水聚团浮选工艺去除陕西阳泉铝土矿浮选尾矿中含铁、钛的细小杂质矿物,使其中的 TiO_2 和 Fe_2O_3 含量降低到 1.88% 和 0.85%,最终产品可直接用作合成莫来石的原料。与直接浮选工艺相比,疏水聚团浮选能更有效提高细小杂质矿物的去除率。

3.1.2 磁选工艺

谢美芳等^[63]针对 Fe 含量为 9.42% 的高铁低铝难处理铝土矿,采用了“一粗二精”的高梯度磁选除铁提铝工艺,获得了 Al_2O_3 品位为 73.88%、Fe 含量为 1.15% 的铝精矿,该铝精矿满足了作为耐火材料的要求,同时获得的铁精矿作为水泥原料,通过磁选工艺实现了该高铁铝土矿资源的综合利用。对某一

水硬铝石型高铁铝土矿,陈志友等^[64]进行了两段磨矿加强磁选的试验研究,最终铁精矿的 TFe 品位为 50.15%、回收率为 54.53%,铝精矿中的 Al_2O_3 含量从 49.54% 提高到 58.73%。磁选方法通常被用来对 20~100 μm 的粗粒赤铁矿和褐铁矿进行分离,然而,一些铁矿石的晶体颗粒尺寸小于 2 μm ,这些微小颗粒往往浸入矿物的胶结物或鲕粒中,导致矿物单体解离度低。因此,传统的磨矿和磁选方法难以有效分离这些微小颗粒,结果导致铁精矿的回收率也相对较低。

3.1.3 磁浮联合工艺

对于高铁—水硬铝石型铝土矿的铝铁分离,某些矿物其本身具有较高铝硅比,除铁后便可更好应用。魏党生^[65]采用了强磁—阴离子反浮选联合工艺,连续稳定试验可获得铝精矿品位 67.45%、回收率 71.84%,铁精矿 TFe 品位 56.1%、回收率 51.47% 的选矿指标。针对广西某高硅高铁铝土矿,需要通过选矿方法降铁脱硅以提高产品 Al_2O_3 品位,卢琳等^[66]通过多种选矿方法如强磁选、重—磁联合、单一浮选、浮—磁联合、脱泥—强磁联合、脱泥—磁—浮联合等流程的对比研究,发现采用脱泥、磁选、浮选的联合工艺流程可以显著提高产品指标,该工艺所得产品中 Al_2O_3 品位大于 68%,降铁脱硅提高 Al_2O_3 品位的效果最好,显著优于其他工艺流程。

综上,浮选除铁具有流程简单、对设备腐蚀性低等优点,磁选除铁具有处理量大、处理速度快、经济效益高等优点。对于那些具有较大结晶粒度、嵌布关系简单且铝铁易于分离的铝土矿,物理法除铁是一种高效的方式,且具有流程简单、成本低等优点。但对于那些具有较小结晶粒度、嵌布关系复杂且解离度低的铝土矿,物理法则很难实现铝铁组分的有效分离富集。

3.2 化学法除铁

化学法除铁主要是通过将不同价态的铁实现转化,达到易于去除的状态,目前,化学法除铁主要分为酸浸工艺和焙烧工艺。

3.2.1 酸浸工艺

赵爱春等^[67]对广西高铁铝土矿进行了酸浸规律研究,探讨了低温酸浸法在提铝和提铁两方面的效果,主要研究了硫酸浓度、浸出温度、时间及液固比等因素是如何影响铝土矿中铝和铁浸出的。在浸出时间 60 min、浸出温度 100 $^{\circ}\text{C}$ 、液固比 5:1、硫酸浓度 20% 的最佳浸出条件下,铁的浸出率为 98.68%、铝的浸出率为 3.02%,溶出比为 32.68,能

够分阶段从高铁铝土矿中提取铝和铁。以节能减排、实现铝土矿浮选尾矿综合再利用为目标,刘万城等^[68]对浮选尾矿中的铁进行了络合酸浸除铁的研究。当使用70 g/L草酸,将浸出温度设定为95℃,液固比为5,并持续处理4小时,可以实现铁尾矿中 Fe_2O_3 含量稳定保持在0.8%以下,达到94%以上的除铁率,且 Al_2O_3 损失率仅为2%左右,最终产品可用作制取铝硅合金的原料。

3.2.2 磁化焙烧工艺

磁化焙烧工艺结合了选矿和火法冶金的优点,可通过对高铁铝土矿进行除铁富铝处理,实现资源的高效化利用。对于高铁铝土矿而言,目前可以采用磁化焙烧或金属化还原技术。在反应过程中,磁化焙烧使用还原性气体作还原剂,金属化还原使用固体碳作还原剂,主要目的是将矿石中赤、褐铁矿等弱磁性铁矿物转化为强磁性磁铁矿或金属铁,然后通过弱磁选或熔分技术实现铁与铝的有效分离^[69]。

东北大学针对复杂难选铁矿石品位低、粒度细、嵌布关系复杂的特点,利用自主研发的铁矿磁化焙烧系统,开发了一种针对复杂难选铁矿“预富集—磁化焙烧—磁选”的选冶联合新工艺。于天一^[70]针对广西地区高铁铝土矿,利用该工艺开展磁化焙烧除铁研究,在还原温度600℃、总气量800 mL、氢气浓度25%、焙烧4 min的条件下进行试验,获得了全铁品位5.67%、 Al_2O_3 含量77.18%、铝回收率80.64%、除铁率超过85%的铝精矿产品。通过运用悬浮磁化焙烧—磁选技术,WANG等^[71]有效地从高铁铝土矿中分离并回收了铁矿物,在焙烧温度650℃、焙烧20 min、CO浓度20%、焙烧产品粒度小于37 μm 粒级含量占67.14%的条件下,可获得总铁品位为56.71%、铁回收率为90.50%的磁选精矿。对焙烧过程中物相转变、磁性特征进行分析,结果表明,原矿中赤铁矿转变为磁铁矿,磁铁矿中的铁含量从原矿的0.41%提高到焙烧产品的91.47%,所得磁精矿可作为低铁精矿用于工业冶炼,非磁性产品可作为氧化铝生产的主要原料。与高铁铝土矿相比,赤泥经碱法高温溶出后,其矿物组成和嵌布关系更加复杂,且含有大量碱性物,处理难度更高。柳晓等^[72]针对山东某地区的一种TFe含量为44.32%的赤泥,进行了气基还原焙烧—弱磁选工艺试验研究。通过优化试验条件,确定的最佳磁化焙烧参数为:焙烧温度560℃、焙烧10 min、气体流量500 mL/min、CO浓度20%,在该条件下成功实现了将赤泥中绝

大多数弱磁性的赤(褐)铁矿转化为具有强磁性的磁铁矿。焙烧产物经过磨矿和弱磁选工艺,获得了全铁品位为57.27%、回收率为90.82%的铁精矿。YUAN等^[73]在实验室试验的基础上,对山东某氧化铝厂排放的赤泥进行了悬浮磁化焙烧(SMR)半工业化试验。试验结果表明,SMR技术可以有效地将铁矿物从赤泥中分离出来,在还原温度为520℃、混合还原气浓度为40%、还原气过量系数为2.6的条件下,经弱磁选,获得全铁品位为55.54%、铁回收率为95.22%的铁精矿。该技术为赤泥的广泛利用提供了一种新颖、环保的方法,为铝工业消耗固废提供了一种新思路。

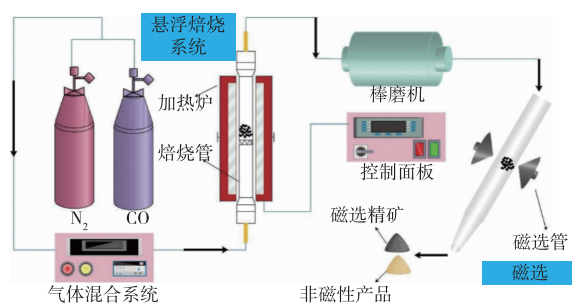


图5 悬浮磁化焙烧—磁选工艺流程

Fig. 5 Flowsheet of suspension magnetization roasting-magnetic separation process

3.3 生物法除铁

NATARAJAN等^[74]利用多粘假单胞细菌的代谢产物来对铝土矿进行生物预处理,反应在95℃、时间8 h的条件下完成,铁去除率可以达到50%。细菌同时改变了矿石中不同矿物的表面化学性质,使后续可更容易通过浮选或选择性絮凝高效分离氧化铝。曹惠君等^[75]在利用超声波技术强化微生物处理铝土矿尾矿除铁反应的过程中,通过超声波空化作用产生的微射流和冲击波,有效切碎了反应物的晶核,破坏微粒间的团聚状态,干扰了颗粒间的行为,显著加快了除铁反应的速度。研究表明,当反应条件为温度为25℃、液固比10:1、反应时间30 min、搅拌速度200 r/min时,铁的浸出率可以达到99.20%。

目前的研究指出,通过生物方法能够在一定水平上选择性去除矿石中如铁、硅等元素。这种方法的优势在于成本较低、能耗较少、环境污染小。然而,也存在着一定的局限性,比如菌种的培养难度大、反应时间较长、矿浆浓度和处理量都偏低,以及脱除效果有限。因此,这种方法目前还不适合大规模应用。

4 高硫高铁铝土矿工业化应用现状

目前,高硫高铁铝土矿正逐步用于氧化铝工业的生产^[76],长期以来,如何经济高效地利用高硫铝土矿并解决其中硫的去除问题,一直是阻碍我国氧化铝行业高质量发展的一个棘手难题。陈延信教授团队^[77-79]从 2012 年开始进行贵州务川高硫铝土矿焙烧脱硫研究,经过理论研究和小规模试验,确定了一种“干法制粉—悬浮态焙烧脱硫”的工艺流程,搭建了“高硫铝土矿悬浮态焙烧脱硫—快速冷却”的中试系统。在此基础上,对高硫铝土矿稀相悬浮焙烧提质工艺技术及成套装备进行深入研究,最终形成了适用范围广泛的“低品质铝土矿稀相悬浮焙烧提质理论与技术”。2020 年,国家电投集团利用该技术投资建设了世界首条百万 t 级高硫铝土矿脱硫大型工业化生产线—200 万 t/a 高硫铝土矿焙烧提质工业示范生产线,并于 2021 年 8 月建成投产。截至目前,该生产线平均喂料量达 280 t/h,硫化物型硫脱除率超 95%,运行稳定,可为企业年增产 22.78 亿元,降低资源成本 4 亿元。将原本难以利用的高硫铝土矿“呆滞矿”转化为高质量有效资源,预计在全面推广应用后,将新增价值超 5 000 亿元的资源^[80]。此外,利用清镇市丰富的高硫铝土矿资源,贵阳产控集团 2023 年开工建设了一期 50 万 t 高硫铝土矿脱硫项目,该项目采用国内领先的“无传动反浮选脱硫”技术来处理高硫铝土矿,采用浮选脱硫工艺,将原本难以利用的高硫铝土矿加工为硫含量 $\leq 0.6\%$ 的铝精矿和硫含量 $\geq 38\%$ 的硫精矿,项目建成投产后,预计年均销售收入超 2 亿元,极大推动了本地清镇市铝土矿资源的循环利用^[81]。

5 结论

1)我国铝土矿资源禀赋差、矿石供需矛盾突出,是我国铝工业亟待解决的问题。因此,针对我国储量大、尚未合理开发利用的高硫高铁铝土矿资源,加强脱硫除铁工艺技术的研发,改善硫铝、铁铝分离工艺,对解决我国战略性铝矿资源高效开发利用具有重大意义。

2)铝土矿中的硫元素对后续溶出过程危害极大,进行高硫铝土矿脱硫研究势在必行。目前,溶出前的脱硫主要研究方向集中在浮选脱硫和焙烧脱硫两个方面。未来,我们需要结合工业化生产研究更多高效浮选脱硫药剂,开发具有普适性的焙烧脱硫工艺。在氧化铝生产过程中,湿法脱硫也可通过工

艺的设计实现高效脱硫。

3)铝土矿中的铁元素若不处理进入赤泥中会给后续环境带来更大的压力,在溶出前除铁可消除环境隐患、并实现资源的综合化利用。铁铝分离工艺主要取决于铝土矿原矿中铁铝矿物间嵌布关系及浸染程度等,单体解离度高的铝土矿可使用物理选矿方法简单有效分离富集,铝铁浸染度高的铝土矿难以通过物理方法分离,可选择化学方法分离富集。针对亚铁离子,氧化亚铁硫杆菌具有高效的处理能力,但离大规模工业化应用尚有一段距离。

参考文献

- [1] 杨波. 常压碱性介质预处理中低品位铝土矿应用基础研究[D]. 北京:北京化工大学,2008.
YANG Bo. Applied basic research on pre-desilicization of middle and low grade bauxite ore by alkaline medium under atmospheric pressure [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2008.
- [2] 胡文韬,王化军,孙传尧,等. 还原气氛中碱石灰与高铁铝土矿间的作用机理[J]. 哈尔滨工程大学学报,2013,34(5):662-668.
HU Wentao, WANG Huajun, SUN Chuanyao, et al. Mechanism of reaction between ferric bauxite and soda lime in the reduction atmosphere[J]. Journal of Harbin Engineering University, 2013, 34(5): 662-668.
- [3] 胡文韬,王化军,孙传尧,等. 高铁铝土矿直接还原—溶出工艺[J]. 北京科技大学学报,2012,34(5):506-511.
HU Wentao, WANG Huajun, SUN Chuanyao, et al. Direct reduction-leaching process for high ferric bauxite[J]. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2012: 34(5): 506-511.
- [4] 马跃如,罗琳. 铝土矿的化学选矿[J]. 中国锰业,1999(2): 25-28.
MA Yueru, LUO Lin. Chemical mineral processing of bauxite [J]. China's Manganese Industry, 1999 (2): 25-28.
- [5] 尹海鉴. 铝土矿资源特征及矿业可持续发展研究[J]. 内蒙古煤炭经济,2022(10):153-155.
YIN Haijian. Study on the characteristics of bauxite resources and sustainable development of mining industry[J]. Inner Mongolia Coal Economy, 2022(10): 153-155.
- [6] 杨舒.《中国矿产资源报告 2023》[N/OL]. 2023-10-27. <https://newspaper.duxiu.com/NPDetail.jsp?dxNumber=100004909666&d=B6F2AEADB4C3A73E026D79BED5344BB6&sw=%E4%B8%AD%E5%9B%BD%E7%9F%BF%E4%BA%A7%E8%B5%84%E6%BA%90%E6%8A%A5%E5%91%8A2023&ecode=>

- utf-8.
- YANG Shu. 《China Mineral Resources report 2023》[N/OL]. 2023-10-27. <https://newspaper.duxiu.com/NPDetail.jsp?dxNumber=100004909666&d=B6F2AEADB4C3A73E026D79BED5344BB6&.sw=%E4%B8%AD%E5%9B%BD%E7%9F%BF%E4%BA%A7%E8%B5%84%E6%BA%90%E6%8A%A5%E5%91%8A2023&.ecode=utf-8>.
- [7] 陈振红, 陈建立, 王九一, 等. 世界天然碱矿床资源分布、成因及找矿远景[J]. 中国地质, 2023, 50(5): 1399-1413.
- CHEN Zhenhong, CHEN Jianli, WANG Jiuyi, et al. Distribution and genesis of global Na-carbonate deposits and its prospecting potential[J]. *Geology in China*, 2023, 50(5): 1399-1413.
- [8] 毕诗文, 于海燕, 杨毅宏, 等. 拜耳法生产氧化铝工艺[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2007: 11.
- BI Shiwen, YU Haiyan, YANG Yihong, et al. Production of alumina by Bayer process[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2007: 11.
- [9] 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. Study on process mineralogy of a high-sulfur bauxite ore in Guizhou[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2022, 42(3): 146-150.
- [10] 陈喜峰. 中国铝土矿资源勘查开发现状及可持续发展建议[J]. 资源与产业, 2016, 18(3): 16-22.
- CHEN Xifeng. Exploration and sustainable development suggestions for China's bauxite resource[J]. *Resources & Industries*, 2016, 18(3): 16-22.
- [11] 杜晋锋. 关于山西省铝土矿资源利用的几点思考[J]. 华北自然资源, 2021(3): 53-55.
- DU Jinfeng. Some thoughts on the utilization of bauxite resources in Shanxi province[J]. *Huabei Natural Resources*, 2021(3): 53-55.
- [12] 贵州省政协社会与法制委员会. 贵州华锦: 千亿级生态铝工业基地代表企业[M]. 北京: 社会科学文献出版社, 2019: 177-179.
- Social and Legal Committee of the Chinese People's Political Consultative Conference of Guizhou Province. Guizhou Huajin: representative enterprises of hundreds of billions of ecological aluminum industrial base[M]. Beijing: Social Science Literature Press, 2019: 177-179.
- [13] 何海洲, 杨志强, 郑力. 广西铝土矿资源特征及利用现状[J]. 中国矿业, 2014, 23(5): 14-17, 22.
- HE Haizhou, YANG Zhiqiang, ZHENG Li, et al. Analysis on the utilization status of Guangxi's bauxite resources and its characteristics[J]. *China Mining Magazine*, 2014, 23(5): 14-17, 22.
- [14] 陈燕清. 广西某高硫高铁铝土矿拜耳法溶出试验研究[J]. 矿产综合利用, 2019(2): 46-50.
- CHEN Yanqing. Domestic progress in preparation of magnesite from magnesite by heat treatment[J]. *Multipurpose Utilization of Mineral Resources*, 2019(2): 46-50.
- [15] 张建强, 杜五星, 马俊伟, 等. 豫西低品位高硫铝土矿脱硫脱硅工艺技术研究[J]. 轻金属, 2021(10): 8-13.
- ZHANG Jianqiang, DU Wuxing, MA Junwei, et al. Research on desulfurization and desilication technology of low-grade high-sulfur bauxite in western Henan[J]. *Light Metals*, 2021(10): 8-13.
- [16] 杨林, 梁溢强, 简胜. 新型活化剂在高硫铝土矿浮选脱硫中的应用研究[J]. 矿产保护与利用, 2018, 38(2): 86-89, 94.
- YANG Lin, LIANG Yiqiang, JIAN Sheng. Application of a new activator in desulfurization of high-sulfur bauxite by flotation[J]. *Conservation and Utilization of Mineral Resources*, 2018, 38(2): 86-89, 94.
- [17] 胡四春, 赵恒勤, 马化龙, 等. 高铁铝土矿中温金属化焙烧-磁选工艺试验研究[J]. 轻金属, 2010(9): 6-10.
- HU Sichun, ZHAO Hengqin, MA Hualong, et al. Tests on medium temperature metal-based roasting-magnetic separation of high ferrous bauxite[J]. *Light Metals*, 2010(9): 6-10.
- [18] SHI-WEI F U. Prospection analysis of development of high-sulfur bauxite of Guizhou[J]. *Mineral Exploration*, 2011, 2(2): 159-164.
- [19] HANILÇI N. Geological and geochemical evolution of the Bolcardagi bauxite deposits, Karaman, Turkey: Transformation from shale to bauxite[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2013, 133: 118-137.
- [20] DIDIER P, FRITZ B, NAHON D, et al. Fe³⁺-kaolinites, Al-goethites, Al-hematite in tropical ferricretes[J]. 1983, 71: 35-44. https://xueshu.baidu.com/usercenter/paper/show?paperid=ab5a47b28e6b33ae3933c8f3b89e82b9&.site=xueshu_se.
- [21] 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. Status of high sulfur bauxite resources and desulfurization methods[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2021, 49(17): 18-22.
- [22] 周智慧. 山西北部石炭纪喀斯特型铝土矿成因研究—以兴县铝土矿为例[D]. 北京: 中国地质大学(北京), 2020.
- ZHOU Zhihui. Study on the genesis of carboniferous karst-type bauxite in northern Shanxi—a case study of Xingxian bauxite[D]. Beijing: China University of

- Geosciences Beijing, 2020.
- [23] 熊道陵, 马智敏, 彭建城, 等. 高硫铝土矿中硫的脱除研究现状[J]. 矿产保护与利用, 2012, 28(5): 53-58.
- XIONG Daoling, MA Zhimin, PENG Jiancheng, et al. Present situation of research on desulphurization of high sulfur bauxite [J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2012, 28(5): 53-58.
- [24] 徐继胜. 高硫铝土矿脱硫研究现状与进展[J]. 化工管理, 2018(36): 86-87.
- XU Jisheng. Research status and progress of desulfurization of high sulfur bauxite [J]. Chemical Engineering Management, 2018(36): 86-87.
- [25] MONSELS D A, VAN BERGEN M J. Bauxite formation on proterozoic bedrock of suriname [J]. Journal of Geochemical Exploration, 2017, 180: 71-90.
- [26] 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, 31(5): 84-93, 105.
- ZHENG Licong, XIE Keqiang, LIU Zhanwei, et al. Review on desulfurization of high-sulfur bauxite [J]. Materials Reports, 2017, 31(5): 84-93, 105.
- [27] 张站云, 张建强, 李莎莎, 等. 高硫铝土矿浮选脱硫试验研究[J]. 轻金属, 2023(8): 3-7.
- ZHANG Zhanyun, ZHANG Jianqiang, LI Shasha, et al. Experimental study on desulphurization of high-sulfur bauxite by flotation [J]. Light Metals, 2023(8): 3-7.
- [28] 任爱军, 崔强, 朱阳戈, 等. 马达加斯加某三水铝土矿磨矿浮选脱硅工艺试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2024(2): 62-69.
- REN Aijun, CUI Qiang, ZHU Yangge, et al. Study on grinding and desilication flotation process of a gibbsite bauxite ore in Madagascar [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2024(2): 62-69.
- [29] 谢珉. 论铝土矿选矿的必要性和可行性[J]. 国外金属矿选矿, 1991(7): 69-76.
- XIE Min. The necessity and feasibility of bauxite ore dressing [J]. Metallic Ore Dressing Abroad, 1991(7): 69-76.
- [30] 李莎莎, 任朋, 田应忠. 西南某地高硫铝土矿浮选脱硫试验研究[J]. 轻金属, 2022(12): 7-9, 14.
- LI Shasha, REN Peng, TIAN Yingzhong. Experimental study on flotation desulfurization of high-sulfur bauxite in Yunnan province [J]. Light Metals, 2022(12): 7-9, 14.
- [31] 杨桐桐. 改性咪唑捕收剂对铝土矿浮选脱硫行为研究[D]. 郑州: 郑州大学, 2019.
- YANG Tongtong. Study on bauxite flotation desulfurization behavior using modified imidazole as collector [D]. Zhengzhou: Zhengzhou University, 2019.
- [32] CHENG G, ZHANG J Q, SU H H, et al. Synthesis and characterization of a novel collector for the desulfurization of fine high-sulfur bauxite via reverse flotation [J]. Particuology, 2023, 79: 64-77.
- [33] 陈延信, 赵博, 酒少武, 等. 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, et al. Desulfurization roasting of high sulfur bauxite in suspended state [J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2016, 47(8): 2577-2583.
- [34] 顾帼华, 王淀佐, 刘如意, 等. 硫化矿电位调控浮选及原生电位浮选技术[J]. 有色金属, 2000, 52(2): 18-21.
- GU Guohua, WANG Dianzuo, LIU Ruyi, et al. Electrochemical flotation for sulfide minerals and originpotential flotation technology [J]. Nonferrous Metals, 2000, 52(2): 18-21.
- [35] 贺壮志, 朱阳戈, 肖巧斌, 等. 低碱下含硫化物的抑硫机理和行为研究现状[J]. 有色金属(选矿部分), 2023(4): 156-162, 168.
- HE Zhuangzhi, ZHU Yangge, XIAO Qiaobin, et al. Research status of depressing mechanism and behavior of sulfocompounds at low alkalinity [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2023(4): 156-162, 168.
- [36] 王鹏, 魏德洲. 高硫铝土矿脱硫技术[J]. 金属矿山, 2012, 42(1): 108-110, 123.
- WANG Peng, WEI Dezhou. Desulfuration technique research of high-sulfur bauxite [J]. Metal Mine, 2012, 42(1): 108-110, 123.
- [37] LÜ A J, SHEN Y Q, GONG X Z, et al. Effects of electrolyte recycling on desulfurization from bauxite water slurry electrolysis [J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2016, 26(6): 1714-1720.
- [38] GONG X Z, ZHUANG S Y, GE L, et al. Desulfurization kinetics and mineral phase evolution of bauxite water slurry (BWS) electrolysis [J]. International Journal of Mineral Processing, 2015, 139: 17-24.
- [39] 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 progression desulfurization technology of high-sulfur bauxite [J]. Hydrometallurgy of China, 2023, 42(5): 443-449.
- [40] 兰军, 吴贤熙, 解元承, 等. 铝土矿生产氧化铝过程脱硫方法的研究进展[J]. 应用化工, 2008(4): 446-449.
- LAN Jun, WU Xianxi, XIE Yuancheng, et al. Research advance of desulfurization in production of alumina with bauxite [J]. Applied Chemical Industry, 2008(4):

- 446-449.
- [41] 马兴飞,张强,张姗姗.低品位高硫铝土矿低温焙烧脱硫研究[J].有色金属(冶炼部分),2021(6):32-36.
MA Xingfei,ZHANG Qiang,ZHANG Shanshan. Study on desulfurization of low grade and high sulfur bauxite by low-temperature roasting [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2021(6):32-36.
- [42] 魏国令,李军旗,陈朝铁,等.粗粒径高硫铝土矿焙烧前后脱硫及溶出性能研究[J].贵州大学学报(自然科学版),2016,33(5):42-46.
WEI Guoling,LI Junqi,CHEN Zhaoyi,et al. Research of sulfur removal and digestion performance of high sulfur-bearing bauxite with coarse particle size before and after roasting [J]. Journal of Guizhou University (Natural Sciences),2016,33(5):42-46.
- [43] 胡小莲,陈文汨,谢巧玲.高硫铝土矿氧化焙烧脱硫研究[J].中南大学学报(自然科学版),2010,41(3):852-858.
HU Xiaolian, CHEN Wenmi, XIE Qiaoling. Desulfuration of high sulfur bauxite by oxidation roasting [J]. Journal of Central South University (Science and Technology),2010,41(3):852-858.
- [44] 陈延信,李骏,赵博,等.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,et al. Experiment of dispersion roasting desulfurization of high sulfur bauxite[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy),2016(3):19-21,25.
- [45] 王明明,酒少武,杨爱武,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,JIU Shaowu,YANG Aiwu,et al. Experimental study on desulphurization of high sulfur bauxite by suspension roasting[J]. Non-Metallic Mines,2022,45(5):6-9.
- [46] 赵磊,孙留根,李相良.高硫铝土矿循环流态化焙烧脱硫半工业试验[J].有色金属(冶炼部分),2016(11):25-27.
ZHAO Lei,SUN Liugen,LI Xiangliang. Semi-industrial test of desulfurization of high-sulfur bauxite with fluidized bedroasting[J]. Nonferrous Metals(Extractive Metallurgy),2016(11):25-27.
- [47] 张念炳,白晨光,邓青宇.高硫铝土矿微波焙烧预处理[J].重庆大学学报,2012,35(1):81-85.
ZHANG Nianbing,BAI Chenguang,DENG Qingyu. Microwave roasting pretreatment of high-sulfur bauxite[J]. Journal of Chongqing University,2012,35(1):81-85.
- [48] HONG M X,WANG J,YANG B J,et al. Bio-dissolution and kinetics behavior of pyrite-bearing waste ores in the presence of *acidithiobacillus ferrooxidans* [J/OL]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China: 1-24[2023-11-16]. <http://kns.cnki.net/kcms/detail/43.1239.TG.20231008.1435.014.html>.
- [49] 周吉奎,李花霞.高硫铝土矿中黄铁矿的细菌氧化试验研究[J].金属矿山,2011,41(12):67-69,90.
ZHOU Jikui,LI Huaxia. Experimental research on bacterial oxidation of pyrite in high sulfur bauxite[J]. Metal Mine,2011,41(12):67-69,90
- [50] 罗玉长,叶长龙.铝酸钠溶液脱硫的研究[J].轻金属,2003(4):9-11.
LUO Yuchang,YE Changlong. A study of desulphurization of sodium aluminate solution[J]. Light Metals,2003(4):9-11.
- [51] 路坊海.浅论猫场高硫型铝土矿脱硫方案的选择[J].轻金属,2008(9):17-20.
LU Fanghai. Discussion on the desulfurizing technique of high grade bauxite containing sulfur in Maochang[J]. Light Metals,2008(9):17-20.
- [52] 李陵晨,闫万鹏,权变利,等.脱硫剂对高硫铝土矿脱硫的研究现状分析[J].广州化工,2017(9):10-11,49.
LI Lingchen,YAN Wanpeng,QUAN Bianli,et al. Analysis of desulfuration research status of desulfurizer for high-sulfur bauxite desulphurization[J]. Guangzhou Chemical Industry,2017(9):10-11,49.
- [53] 张念炳,黎志英,丁彤.铝酸钠溶液中钡盐脱硫热力学分析[J].有色金属(冶炼部分),2012(7):19-22.
ZHANG Nianbing,LI Zhiying,DING Tong. Thermodynamic analysis for desulfurization process of barium salt in sodium aluminate solution [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2012(7):19-22.
- [54] 胡四春,郭敏,赵恒勤,等.用铝酸钡脱除铝酸钠溶液中硫的研究[J].有色金属(冶炼部分),2007(1):11-13.
HU Sichun,GUO Min,ZHAO Hengqin,et al. Study on desulfurizing from sodium aluminate solution with barium aluminate [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy),2007(1):11-13.
- [55] LIU Z W,YAN H W,MA W H,et al. Sulfur removal of high-sulfur bauxite [J]. Mining Metallurgy & Exploration,2020,37(5):1617-1626.
- [56] ZHOU X J,YIN J G,CHEN Y L,et al. Simultaneous removal of sulfur and iron by the seed precipitation of digestion solution for high-sulfur bauxite [J]. Hydrometallurgy,2018,181:7-15.
- [57] 武国宝.氧化铝生产脱硫技术研究进展[J].世界有色金属,2020(20):8-10.
WU Guobao. Research progresses on desulfurization

- technologies for alumina production [J]. World Nonferrous Metals, 2020(20):8-10.
- [58] 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. Desulfurization from sodium aluminate solution by wet oxidation[J]. Journal of Central South University(Science and Technology), 2011, 42(10): 2911-2916.
- [59] LIU Z W, LI W X, MA W H, et al. Conversion of sulfur by wet oxidation in the Bayer process[J]. Metallurgical and Materials Transactions B-Process Metallurgy and Materials Processing Science, 2015, 46(4): 1702-1708.
- [60] 张帅, 王桂芳, 叶涛, 等. 我国铝土矿脱硫除铁研究现状及发展趋势[J]. 现代矿业, 2023, 39(7): 102-106.
- ZHANG Shuai, WANG Guifang, YE Tao, et al. Research status and development trend of bauxite desulfurization and iron removal in China[J]. Modern Mining, 2023, 39(7): 102-106.
- [61] 朱友益. 山西阳泉铝土矿浮选分级及提纯试验研究[J]. 金属矿山, 1994, 23(10): 40-43, 32.
- ZHU Youyi. Studies on flotation classification and purification of bauxite ore from Yangquan Shanxi[J]. Metal Mine, 1994, 23(10): 40-43, 32.
- [62] 欧阳坚, 李睿华, 徐玉琴, 等. 阳泉铝土矿高铝浮选尾矿的疏水聚团浮选[J]. 金属矿山, 1996, 25(5): 16-18.
- OUYANG Jian, LI Ruihua, XU Yuqin, et al. Hydrophobic flocculation flotation or the high aluminium flotation tailings from Yangquan bauxite mine[J]. Metal Mine, 1996, 25(5): 16-18.
- [63] 谢美芳, 熊涛, 黄会春, 等. 某低品位铝土矿提铝脱铁试验研究[J]. 非金属矿, 2022, 45(5): 71-73.
- XIE Meifang, XIONG Tao, HUANG Huichun, et al. Experimental study on the removal of iron from low-grade bauxite ore[J]. Non-Metallic Mines, 2022, 45(5): 71-73.
- [64] 陈志友, 冯其明, 石晴. 低品位高铁铝土矿工艺矿物学与铁的回收技术研究[J]. 矿物学报, 2018, 38(1): 123-128.
- CHEN Zhiyou, FENG Qiming, SHI Qing. A study on process mineralogy of low-grade high-iron bauxite and iron recovery technology[J]. Acta Mineralogica Sinica, 2018, 38(1): 123-128.
- [65] 魏党生. 高铁铝土矿综合利用工艺研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2008(6): 14-18.
- WEI Dangsheng. Study on all-around utilization of high iron-aluminum ore [J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2008(6): 14-18.
- [66] 卢琳, 王楠, 钟旭群. 铝土矿降铁脱硅选矿试验研究[J]. 矿业研究与开发, 2016, 36(11): 75-78.
- LU Lin, WANG Lei, ZHONG Xuqun. Beneficiation experiments on removal of iron and silicon from a bauxite[J]. Mining Research and Development, 2016, 36(11): 75-78.
- [67] 赵爱春, 张延安, 吕国志, 等. 低温酸浸高铁铝土矿中铁和铝的溶出规律研究[J]. 功能材料, 2012(1): 105-108.
- ZHAO Aichun, ZHANG Yan'an, LYU Guozhi, et al. Study on the leaching rules of aluminum and ferrum from high iron bauxite by acid leaching at low temperature[J]. Function Materials, 2012(1): 105-108.
- [68] 刘万城, 李国兵. 铝土矿浮选尾矿络合酸浸除铁研究[J]. 轻金属, 2020(7): 12-15, 23.
- LIU Wancheng, LI Guobing. Study on iron removal of bauxite flotation tailings by complex acid leaching[J]. Light Metals, 2020(7): 12-15, 23.
- [69] 李宏, 杜艳清, 余莹, 等. 我国高铁铝土矿铝铁分离研究新进展[J]. 金属矿山, 2021, 50(10): 82-91.
- LI Hong, DU Yanqing, YU Ying, et al. New progress in research on separation of aluminum and iron from high-iron bauxite in China[J]. Metal Mine, 2021, 50(10): 82-91.
- [70] 于天一. 基于悬浮磁化焙烧的高铁铝土矿除铁技术研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2020.
- YU Tianyi. Investigation on Iron removal from high-iron bauxite based on suspension magnetization roasting[D]. Shenyang: Northeastern University, 2020.
- [71] WANG R F, YUAN S, GAO P, et al. Application of suspension magnetization roasting as technology for high-efficiency separation of valuable iron minerals from high-iron bauxite[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2022, 32(7): 2391-2402.
- [72] 柳晓, 韩跃新, 李艳军, 等. 山东某赤泥磁化焙烧—磁选提铁初探[J]. 金属矿山, 2019, 48(2): 60-65.
- LIU Xiao, HAN Yuexin, LI Yanjun, et al. Primary study on magnetizing roasting-magnetic separation of red mud in Shandong[J]. Metal Mine, 2019, 48(2): 60-65.
- [73] YUAN S, LIU X, GAO P, et al. A semi-industrial experiment of suspension magnetization roasting technology for separation of iron minerals from red mud [J]. Journal of Hazardous Materials, 2020, 394(9): 122579. DOI: 10.1016/j.jhazmat. 2020. 122579.
- [74] NATARAJAN K A, DEO N. Role of bacterial interaction and bioreagents in iron ore flotation [J]. International Journal of Mineral Processing, 2001, 62: 143-157.

Environment, 2019, 665: 347-357.

- [57] 陈士朝, 边妙莲, 孙辉, 等. 一种由红土镍矿渣制备矿物纤维的系统: CN206721040U[P]. 2017-12-08.

CHEN Shizhao, BIAN Miaolian, SUN Hui, et al. The invention relates to a system for preparing mineral fibers from nickel laterite slag; CN206721040U[P]. 2017-12-08.

- [58] 刘国庆. 冶炼渣的综合利用[J]. 创新科技, 2013(5): 87-88.

LIU Guoqing. Comprehensive utilization of smelting slag[J]. Innovative Science and Technology, 2013(5): 87-88.

- [59] 郭欢, 岳海峰, 黄友元, 等. 红土镍矿高压酸浸渣的处理方法及正极材料: CN113430390A[P]. 2021-09-24.

GUO Huan, YUE Haifeng, HUANG Youyuan, et al. Treatment method and cathode material of high pressure acid leaching slag of nickel laterite ore; CN113430390A[P]. 2021-09-24.

- [60] MA F, YU Z, WU Y, et al. Preparation of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.1}\text{Mn}_{0.1}\text{O}_2$ cathode materials from the hydrochloric acid leaching of laterite; a short and low-cost process[J]. Hydrometallurgy, 2020, 195: 105370. DOI: 10. 1016/j. hydromet.

2020. 105370.

- [61] 马保中, 王成彦, 曹志河, 等. 一种红土镍矿浸出渣制备磷酸铁的方法: CN110615420B[P]. 2021-04-06.

MA Baozhong, WANG Chengyan, CAO Zhihe, et al. The invention relates to a method for preparing iron phosphate from nickel laterite ore leached residue; CN110615420B[P]. 2021-04-06.

- [62] DU T, LIU L Y, XIAO P, et al. Preparation of zeolite NaA for CO_2 capture from laterite nickel residue[J]. International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials, 2014, 21(8): 820-825.

- [63] FANG D G, XUE J L, XUAN L. Recycling SiO_2 and Al_2O_3 from the nickel laterite slag in molten sodium hydroxides[C]//9th International Symposium on High-Temperature Metallurgical Processing. 2018: 245-257.

- [64] LI G H, CHEN Y H, MANG C Y, et al. Near-zero-waste approach for the treatment of saprolitic laterite nickel via a combined hydrometallurgical process[J]. ACS Sustainable Chemistry and Engineering, 2023, 11: 6856-6865.

(本文编辑 刘水红)

(上接第 13 页)

- [75] 曹慧君, 徐祥斌, 刘久逢. 基于超声波强化微生物技术浸出铝土矿尾矿中铁的研究[J]. 世界有色金属, 2022(7): 163-165.

CAO Huijun, XU Xiangbin, LIU Jiufeng. Study on iron leaching from bauxite tailings based on ultrasonic enhanced microbial technology[J]. World Nonferrous Metals, 2022(7): 163-165.

- [76] XIE M Z, LIU F Q, ZHAO H L. Characterization of high sulfur bauxite and its phase transformation during desulfurization; a perspective from process mineralogy[J]. J Sust Metall, 2023, 9(4): 1466-1476.

- [77] 陈延信, 赵博, 酒少武, 等. 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 Y X, ZHAO B, JIU S W, et al. Desulfurization roasting of high sulfur bauxite in suspended state[J]. Journal of Central South University (Science and Technology), 2016, 47(8): 2577-2583.

- [78] ZHAO B, CHEN Y X, JIU S W. Effective

desulfurization and alumina digestion of high-sulfur bauxite by new roasting process with conveying bed[J]. Processes, 2021, 9(2): 390. <https://doi.org/103390/pr9020390>.

- [79] JIU S U, ZHAO B, CHEN Y X. High-efficiency desulfurization of high-sulfur bauxite calcined in a conveyor bed; kinetics, process, and application[J]. Processes, 2022, 10(8): 1586. DOI: 10. 3390/pr10081586.

- [80] 张梅, 赵阿锋. 陕西科研团队国际首创技术变“呆矿”为“金矿”[N]. 陕西日报, 2022-11-02(4).

ZHANG Mei, ZHAO A Feng. Shaanxi scientific research team's international first technology to change "dead mine" into "gold mine"[N]. Shaanxi Daily, 2022-11-02(4).

- [81] 杨林国. 清镇市铝土矿循环利用项目开工[N]. 贵阳日报, 2023-10-24(6).

YANG Linguo. Qingzhen bauxite recycling project started[N]. Guiyang Daily, 2023-10-24(6).

(本文编辑 刘水红)