

# 新型活化剂在高硫铝土矿浮选脱硫中的应用研究\*

杨林<sup>1,2</sup>, 梁溢强<sup>1,2</sup>, 简胜<sup>1,2</sup>

(1. 昆明冶金研究院, 云南 昆明 650031; 2. 云南省选冶重点实验室, 云南 昆明 653030)

**摘要:** 云南文山高硫铝土矿主要为沉积型铝土矿, 矿石铝硅比较高, 能满足拜耳法生产氧化铝需求。但矿石中硫含量高, 范围为1%~18%, 硫在拜耳法生产过程中会造成管道结疤、碱耗升高、晶种分解速度降低及氧化铝品质降低等不利影响, 高硫铝土矿需脱硫后才能资源化利用。此次研究矿样硫含量为6.8%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量为49.39%,  $\text{SiO}_2$  含量为7.87%, A/S比为6.27。采用新型活化剂及组合捕收剂开展浮选脱硫, 实现了无酸活化及强化回收黄铁矿的目的, 浮选脱硫技术指标良好, 能得到铝精矿硫含量为0.43%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  含量56.65%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  回收率为92.71%,  $\text{SiO}_2$  含量为8.56%, A/S比为6.62, 铝硅比略有提高; 硫精矿含硫34.06%, 硫回收率为94.88%。本研究为该类型高硫铝土矿的高效利用提供了参考借鉴。

**关键词:** 新型活化剂; 高硫铝土矿; 浮选; 脱硫

中图分类号: TD952.5 文献标识码: B 文章编号: 1001-0076(2018)02-0086-04

DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2018.02.016

## Application of a New Activator in Desulfurization of High-sulfur Bauxite by Flotation

YANG Lin<sup>1,2</sup>, LIANG Yiqiang<sup>1,2</sup>, JIAN Sheng<sup>1,2</sup>

(1. Kunming Metallurgical Research Institute, Kunming 650031, China; 2. Yunnan Key Laboratory for New Technology of Beneficiation and Metallurgy, Kunming 653030, China)

**Abstract:** The high-sulfur bauxite in Wenshan of Yunnan is sedimentary bauxite and its high ratio of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  to  $\text{SiO}_2$  (A/S) can meet the requirements of alumina production by Bayer process. The high sulfur content in ores of 1% to 18%, however, is unfavorable as sulfur will cause pipe scale, increase of alkaline consumption, slowing down of seed precipitation and sacrifice of alumina quality. Consequently, desulfurization is necessary for the utilization of this kind of bauxite. The content of sulfur,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$  in the sample for the tests is 6.8%, 49.39% and 7.87%, respectively, and the A/S is 6.27. Desulfurization of high-sulfur bauxite by flotation was carried out by using a new activator and combined collectors. Acid-free activation and intensive pyrite recovery were achieved. The technical indicators of the desulfurization by flotation are satisfying. The content of sulfur,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and  $\text{SiO}_2$  in alumina concentrate is 0.43%, 56.65% and 8.56%, respectively. The recovery of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  is 92.71% and the A/S is increased slightly to 6.62. The sulfur content and recovery in sulfur concentrate is 34.06% and 94.88% respectively. This study serves as a reference for the efficient utilization of this kind of high-sulfur bauxite.

**Key words:** new activator; high-sulfur bauxite; flotation; desulfurization

铝是地壳中分布最广的元素之一, 铝及其合金具有相对密度小、导电导热性好、易于机械加工及其

他许多优良的性能, 因此被广泛应用于国民经济各行业。铝土矿是生产氧化铝的原料, 铝土矿中铝矿

\* 收稿日期: 2017-12-26

作者简介: 杨林(1985-), 男, 苗族, 贵州安顺人, 选矿工程师, 主要从事矿产资源综合利用及选矿药剂研究开发。

物的类型、硅及其他杂质含量对铝土矿资源开发利用及后续产业的生产加工影响较大。高硫铝土矿是指含硫量大于0.7%、不能直接利用的铝矿石资源,我国高硫铝土矿资源储量丰富,储量超过2亿t,广泛分布于贵州、山东、广西、云南、重庆、四川和湖北等地<sup>[1]</sup>。高硫铝土矿一般铝硅比较高,从铝硅比角度来看,可以直接作为拜耳法生产氧化铝的原料,但矿石中硫含量高,难以直接利用。高硫铝土矿中硫的主要形态是硫化物,包括黄铁矿、白铁矿、胶黄铁矿,其次是石膏、重晶石等<sup>[2]</sup>。硫在拜耳法生产氧化铝过程中主要危害包括设备腐蚀结巴、碱耗增加、晶种分解速度降低、氧化铝品质下降及赤泥沉降性能变差等<sup>[3-4]</sup>。因此,高硫铝土矿需脱硫后才能资源化利用。

目前,高硫铝土矿的脱硫方法主要包括浮选法、氧化铝生产过程脱硫、预焙烧脱硫及生物浸出等<sup>[5-9]</sup>,其中浮选法及氧化铝生产过程中脱硫得到了实际应用。氧化铝生产过程脱硫效果好,经济成本高,同时对进入氧化铝体系的铝精矿含硫量要求高,针对高硫铝土矿原矿,脱硫的经济技术性明显较差;浮选法脱硫,能适应含硫量较高的铝土矿原矿,脱硫技术指标良好,经济性佳,但也存在次生矿泥、水分及浮选残留药剂带入氧化铝生产流程,增加生产能耗等不利影响。从浮选工艺角度,传统浮选法一般都是用硫酸+硫酸铜活化,酸在运输、储存、生产管理及管道腐蚀等方面都不利于工业应用。

云南文山保有丰富的高硫铝土矿资源,主要为沉积型铝土矿,矿石铝硅比较高,达5以上,硫含量为1%~18%,硫主要以黄铁矿等形态存在,如何经济有效地脱除矿石中的硫,资源化利用该部分资源,对氧化铝企业的生存发展具有重要意义。

### 1 矿石性质

矿石化学多元素分析结果见表1,由表1可知,矿石中硫含量高达6.80%,SiO<sub>2</sub>含量较低,矿石铝硅比较高,达到6.27。

表1 矿石化学多元素分析结果 /%

元素	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S	SiO <sub>2</sub>	Fe	CaO	MgO	TiO <sub>2</sub>	A/S
含量	49.39	6.80	7.87	14.70	1.43	0.75	3.90	6.27

矿石的XRD研究结果见图1。图1表明,矿石中的主要矿物为一水硬铝石、赤铁矿、针铁矿、黄铁

矿、锐钛矿、高岭石及石英。

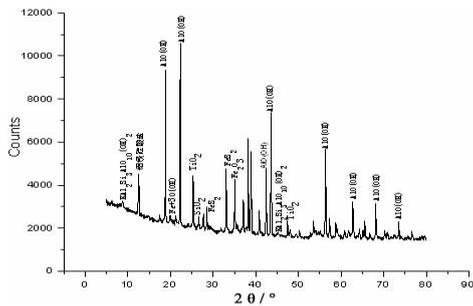


图1 原矿 XRD 分析

Fig. 1 The analysis of the XRD

硫的物相分析结果见表2。结果表明,硫主要以黄铁矿形式存在,脱硫关键在于黄铁矿与一水硬铝石的高效浮选分离。另外,矿石的铝硅比较高,无需脱硅。

表2 硫的物相分析结果 /%

Table 2 Sulfur phase analysis results

硫相态	含量	分布率
硫化物	6.47	95.20
硫酸盐	0.29	4.26
自然硫	0.04	0.54
总硫	6.80	100.00

### 2 试验设备及方案

试验设备:实验室型棒磨机:XMB-Φ200×240,浮选机:XFD1.5L-1.0L单槽浮选机,实验室单因素试验矿量为500g,单因素浮选原则流程见图2。单因素试验重点研究磨矿细度、黄铁矿活化剂种类用量、捕收剂种类用量及流程结构等对浮选脱硫技术指标的影响。

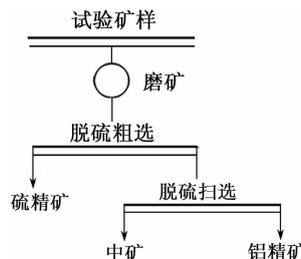


图2 单因素浮选原则流程

Fig. 2 Single factor flotation principle

### 3 结果与讨论

#### 3.1 磨矿细度的影响

磨矿细度是影响脱硫指标的关键因素,研究确

定合适的磨矿细度,使黄铁矿与一水硬铝石充分单体解离,同时避免泥化,是保证良好脱硫效果及  $Al_2O_3$  回收率的关键。固定粗扫选硫酸用量为  $1\ 000 + 200\ g/t$  (pH 值 5.5 左右),丁黄药用量为  $400 + 200\ g/t$ ,2 号油用量为  $40 + 20\ g/t$ ,改变磨矿细度,磨矿细度对脱硫效果及铝精矿中  $Al_2O_3$  回收率的影响结果见图 3。

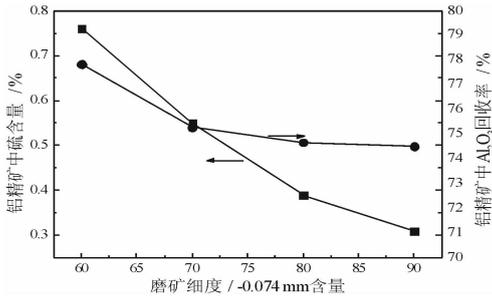


图 3 磨矿细度对脱硫效果及  $Al_2O_3$  回收率的影响  
Fig. 3 The effect of grinding degree on the desulfurization and  $Al_2O_3$  recovery

图 3 表明,磨矿细度提高,铝精矿中硫含量呈降低趋势, $Al_2O_3$  回收率有所降低,表明磨矿细度提高,黄铁矿与一水硬铝石的解离度提高,在磨矿细度  $-0.074\ mm$  含量占 90% 时,铝精矿中硫含量能降低到 0.31%,脱硫效果明显。

### 3.2 丁黄药用量的影响

矿石中黄铁矿含量较高,捕收剂用量大小对脱硫指标影响较大,固定磨矿细度为  $-0.074\ mm$  含量 90%,粗扫选硫酸用量分别为  $1\ 000、200\ g/t$ ,2 号油用量分别为  $40、20\ g/t$ ,改变丁黄药用量,丁黄药用量对脱硫效果及  $Al_2O_3$  回收率的影响结果见图 4。

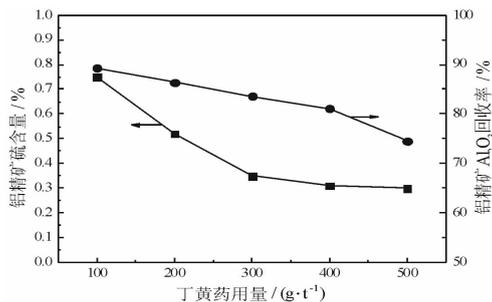


图 4 丁黄药用量对脱硫效果及  $Al_2O_3$  回收率的影响  
Fig. 4 The effect of the butyl xanthate dosage on desulfurization and  $Al_2O_3$  recovery

图 4 表明,增大丁黄药用量,能降低铝精矿中硫含量,当增大到  $400\ g/t$  后,铝精矿中硫含量变化较

小,在 0.3% 左右,而  $Al_2O_3$  损失明显增大。

### 3.3 硫酸铜用量的影响

黄铁矿浮选矿浆 pH 一般偏弱酸性,本节主要考查在弱酸性矿浆下,铜离子对黄铁矿浮选活化效果的影响,固定磨矿细度为  $-0.074\ mm$  含量占 90%,粗扫选硫酸用量为  $1\ 000 + 200\ g/t$ ,丁黄药用量为  $400 + 200\ g/t$ ,2 号油用量为  $40 + 20\ g/t$ ,改变硫酸铜用量,硫酸铜用量对脱硫效果及  $Al_2O_3$  回收率的影响结果见图 5。

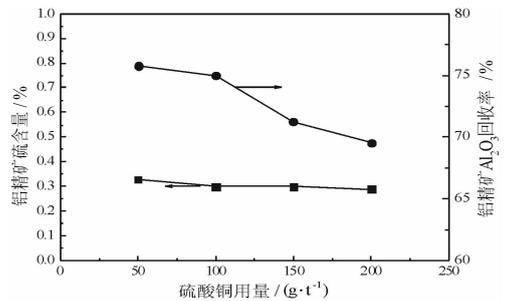


图 5 硫酸铜用量对脱硫效果及  $Al_2O_3$  回收率的影响  
Fig. 5 The effect of the  $CuSO_4$  dosage on desulfurization and  $Al_2O_3$  recovery

图 5 表明,增加硫酸铜用量对铝精矿中硫含量影响不大, $Al_2O_3$  回收率呈降低趋势,添加硫酸铜没有明显效果。

### 3.4 活化剂 K3 用量的影响

前面研究结果表明,采用常规硫酸 + 黄药的组合药剂能取得明显的脱硫效果,但酸的存在对浮选管道设备存在较强的腐蚀作用,同时硫酸在运输、储存及配置过程中安全环保要求高,存在一定风险。本节主要研究无酸环境下,用新型活化剂 K3 代替硫酸对浮选脱硫效果的影响,该活化剂为一种小分子有机物及盐类的复合物。固定磨矿细度为  $-0.074\ mm$  含量占 90%,粗扫选丁黄药用量为  $400 + 200\ g/t$ ,2 号油用量为  $40 + 20\ g/t$ ,进行了不加酸及添加不同新型活化剂用量的试验研究,新型活化剂用量对脱硫效果及  $Al_2O_3$  回收率的影响结果见图 6。

图 6 表明,不添加酸及活化剂环境下,铝精矿中硫含量较高,达 0.75%,浮选脱硫效果差。添加新型活化剂 K3 后,铝精矿硫含量明显降低,随着活化剂用量的增加,硫含量呈降低趋势,但整体幅度不大,在活化剂用量达  $100\ g/t$  时,铝精矿中硫含量已降低到 0.35%,脱硫效果明显。

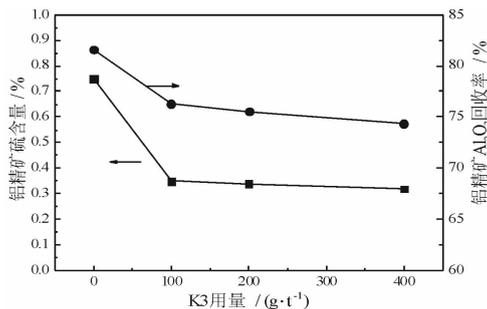


图6 新型活化剂用量对脱硫效果及 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 回收率的影响  
Fig.6 The effect of the new activator dosage on desulfurization and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> recovery

### 3.5 组合捕收剂的影响

前面研究结果表明,采用新型活化剂 K3 能替代硫酸作为黄铁矿浮选的活化剂,浮选效果明显,但黄药用量高达 400 g/t,本节重点研究在 K3 活化体系下新型黄铁矿捕收剂及组合捕收剂对脱硫效果的影响,固定磨矿细度为 -0.074 mm 含量占 90%,粗扫选 K3 用量为 100 + 50 g/t,捕收剂用量为 300 + 100 g/t,2 号油用量为 40 + 20 g/t(组合捕收剂不添加 2 号油),捕收剂种类对脱硫效果及 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 回收率的影响结果见图 7。

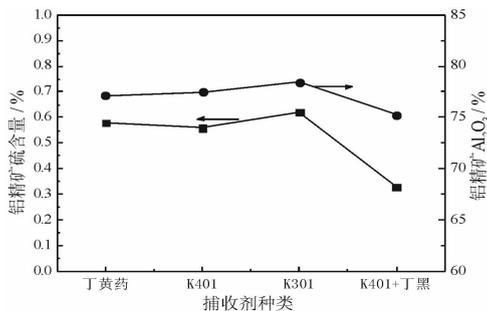


图7 捕收剂种类对脱硫效果及 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 回收率的影响  
Fig.7 The effect of collector kinds on desulfurization and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> recovery

图7表明,采用单一捕收剂浮选脱硫,铝精矿中硫含量都偏高,采用 K401 + 丁胺黑药的组合捕收剂浮选脱硫,铝精矿中硫含量能明显降低,说明新型活化剂 K3 与组合捕收剂的浮选体系,能替代传统的硫酸 + 黄药体系,药剂用量降低,技术指标良好,安全环保。

### 3.6 闭路试验结果

根据前面单因素试验研究结果,采用新型活化剂及组合捕收剂对云南文山高硫铝土矿进行浮选脱硫闭路试验研究,流程见图8,结果见表3。

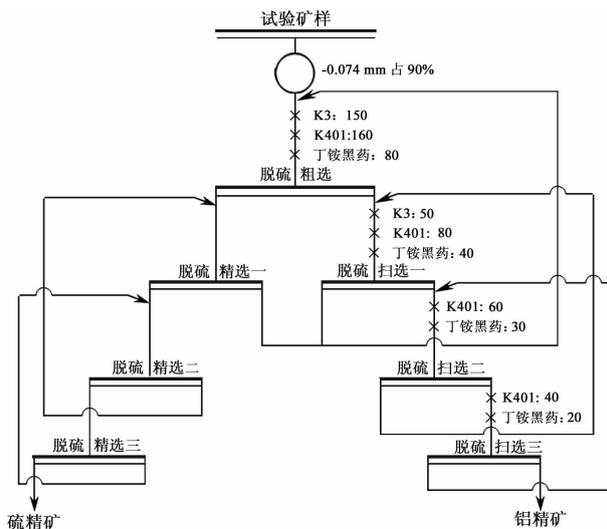


图8 云南高硫铝土矿脱硫浮选闭路试验流程  
Fig.8 The desulfurization closed flotation test of high sulfur bauxite in Yunnan province

表3 云南高硫铝土矿脱硫浮选闭路试验结果 / %  
Table 3 Thedesulfurization closed flotation testresults of high sulfur bauxite in Yunnan province

产品名称	品位	产率		回收率	
		S	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	S	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
硫精矿	18.97	34.06	19.04	94.88	7.29
铝精矿	81.03	0.43	56.65	5.12	92.71
原矿	100.00	6.81	49.51	100.00	100.00

表3结果表明,新活化剂 + 组合捕收剂体系下,浮选脱硫效果明显,铝精矿硫含量能降低到0.43%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 回收率高达 92.71%,在 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 损失较小的情况下,达到了脱硫的目的,脱硫后的铝精矿能作为拜耳法生产氧化铝的原料,同时,能得到一个硫精矿副产品。

## 4 结论

(1)文山高硫铝土矿含硫较高,为 6.80%, A/S 为 6.27,从铝硅比角度来说,该矿石可以满足拜耳法生产氧化铝需求,但硫含量高对拜耳法溶出影响大,需脱硫后才能资源化利用。

(2)通过详细的单因素试验研究,对比了传统硫酸活化 + 黄药浮选体系下的脱硫效果及采用新型活化剂 + 组合捕收剂体系下的脱硫效果,结果表明,采用新型活化剂 + 组合捕收剂能替代传统酸活化体系,脱硫技术指标良好,闭路试验能得到铝精矿硫含量为 0.43%, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 回收率为 92.71%;硫精矿含量硫 34.06%。

(3) 由于锡石性脆,若一次性将矿石磨至较细粒度,会导致锡石的过粉碎,不利于重选回收锡石。

(4) 开发利用建议:首先在较粗磨矿细度时采用混合浮选回收辉铋矿和黄铜矿等硫化矿,混合精矿再磨后分离、精选,银伴随硫化矿一起综合回收;浮选尾矿再浮选回收萤石,最后采用分级重选法回收锡石。

参考文献:

[1] 郑基俭,贾宝华. 骑田岭岩体的基本特征及其与锡多金属成矿作用关系[J]. 华南地质与矿产,2001(4):50-57.

[2] 徐惠长,龚述清,唐分配,等. 骑田岭岩体及其包含体的地球化学特征和成矿意义[J]. 华南地质与矿产,2002(1):51-56.  
[3] 黄革非,曾钦旺,魏绍六,等. 湖南骑田岭芙蓉矿田锡矿地质特征及控矿因素初步分析[J]. 中国地质,2001(10):30-34.  
[4] 国土资源部. 钨、锡、汞、锑矿产地质勘查规范: DZ/T 0201-2002[S]. 北京:地质出版社,2002.  
[5] 程寄皋,陈彰瑞. 选矿产品单体解离度及其统计对象[J]. 武汉钢铁学院学报,1994,17(2):117-119.

引用格式:曹健,谭延松,邓圣为. 湖南某复杂难选锡多金属矿工艺矿物学研究[J]. 矿产保护与利用,2018(2):90-94.  
CAO Jian, TAN Yansong, DENG Shengwei. Study on the technological mineralogy of a complex and refractory tin-polymetallic ores in Hunan[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018(2):90-94.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: [kcbh@chinajournal.net.cn](mailto:kcbh@chinajournal.net.cn)

(上接第89页)

(3) 新浮选体系不采用酸活化,避免了酸在运输、储存及生产过程中的一系列问题,安全环保,同时药剂用量低,经济性佳。

保护与利用,1995(6):25-28.

参考文献:

[1] 王如凯,李军旗,陈朝铁. 高硫铝土矿脱硫浅析[J]. 广州化工,2014,42(22):33-35.  
[2] 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(5):54-58.  
[3] 王鹏,魏德洲. 高硫铝土矿脱硫技术[J]. 金属矿山,2012(1):108-110.  
[4] 樊文贞. 高硫铝土矿浮选脱硫技术的应用[J]. 轻金属,2013(4):13-16.  
[5] 欧阳坚,卢寿慈. 国内外铝土矿选矿研究现状[J]. 矿产

[6] 王晓民,张延安,吕国志,等. 黄药类捕收剂在高硫铝土矿浮选除硫中的应用研究[J]. 过程工程学报,2010(4):7-11.  
[7] 吕国志,张延安,鲍丽,等. 高硫铝土矿的焙烧预处理及焙烧矿的溶出性能[J]. 中国有色金属学报,2009,19(9):1684:1689.  
[8] 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.  
[9] Yasuhiro Konishi, Hirotugu Nisirnura, Satoru Asai. Bioleaching of sphalerite by the acidophilic thermophile acidianus brieleyi [J]. Hydrometallurgy, 1998, 47(2-3):339-352.

引用格式: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(2):86-89,94.  
YANG Lin, LIANG Yiqiang, JIAN Sheng. Application of a new activator in desulfurization of high-sulfur bauxiteby flotation[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2018(2):86-89,94.

投稿网址: <http://kcbh.cbpt.cnki.net>

E-mail: [kcbh@chinajournal.net.cn](mailto:kcbh@chinajournal.net.cn)