

选冶试验

河南煤下高硫铝土矿选矿脱硫试验研究

刘现民

(中国铝业郑州有色金属研究院有限公司, 河南 郑州 450041)

摘要:我国铝土矿保有量有限,高品位铝土矿由于掠夺性开采而面临枯竭,具有高品位的高硫铝土矿将是今后氧化铝生产的主要矿物原料。铝土矿中的硫是影响氧化铝生产中的重要杂质之一,硫的含量直接影响到氧化铝生产的指标。高硫铝土矿的矿石性质和赋存状态研究表明,硫主要是以黄铁矿的形式赋存在矿物中。本文针对我国高硫铝土矿无法直接应用于工业生产这一现状,采用选矿手段,对含硫煤下铝土矿进行脱硫试验研究。采用单因素试验,研究了煤下高硫铝土矿浮选脱硫的工艺条件,重点考察了磨矿细度、浮选矿浆浓度、pH值及调整剂BKS-SNS对浮选的影响,得出了浮选脱硫的最佳工艺条件:磨矿细度(-0.075 mm)75%,矿浆浓度25%,pH值9.0,调整剂BKS-SNS用量2000 g/t。在最佳工艺条件下,获得了铝精矿铝硅比6.01,氧化铝回收率为94.13%、含硫量为0.35%的选别指标,达到氧化铝生产要求。不仅提供了满足氧化铝生产要求的优质可利用资源,同时实现了含硫矿物的高效利用,变废为宝,对于保护矿山环境,开展高硫铝土矿绿色生产氧化铝技术具有重大的环境和社会效益。

关键词:高硫铝土矿;浮选;脱硫

doi:10.3969/j.issn.1000-6532.2017.03.008

中图分类号:TD923 文献标志码:A 文章编号:1000-6532(2017)03-0051-04

截止到2011年底,中国铝土矿查明资源储量为38.7亿 $\text{t}^{[1]}$ 。在铝土矿资源中高硫铝土矿储量丰富,主要分布在我国贵州、重庆、河南等地。已探明储量约为1.5亿 $\text{t}^{[2]}$,近些年又发现大量的煤下含硫铝土矿,仅河南省已探明煤下含硫铝土矿储量为3亿 t ,可采量占2/3,预计河南省地下铝土矿储量在10亿 t 左右 $^{[3]}$ 。随着我国铝工业的发展,铝土矿资源的逐渐枯竭,高铝硅比的铝土矿资源越来越少,含硫的高品位铝土矿正在逐渐被工业应用。高硫铝土矿经过脱硫后用于拜耳法生产,可提高资源利用率,开发和利用含硫较高的铝土矿将显得尤其重要 $^{[4-6]}$ 。

1 矿石性质

矿石中主要元素的化学分析结果见表1,主要

矿物组成分析见表2。

表1 主要化学成分分析/%

Table 1 Analysis of the main chemical components

Al_2O_3	SiO_2	Fe_2O_3	TiO_2	K_2O
63.75	11.32	4.6	3.07	0.66
Na_2O	CaO	MgO	S	A/S
0.04	0.18	0.24	1.41	5.63

由表1看出,矿石中氧化铝的含量较高,硅含量相对较低,矿石铝硅比为5.63,经脱硫后可用于氧化铝生产;矿石中杂质元素 Fe_2O_3 、 TiO_2 、硫的含量较高,由于该矿石除硫外,其余杂质能满足现氧化铝生产工艺的要求,所以仅进行脱硫试验。

表2 主要矿物含量

Table 2 Content of the main mineral

矿物 含量/%	一水硬铝石	伊利石	高岭石	石英	黄铁矿	菱铁矿	锐钛矿+金红石	方解石
	65.00	6.30	16.00	1.00	2.10	5.00	3.10	1.50

收稿日期:2016-10-23;改回日期:2016-12-16

作者简介:刘现民(1984-),男,本科,工程师,主要从事矿物加工技术研究工作。

表2结果表明,矿样中矿物组成较多,主要有用矿物是一水硬铝石,脉石矿物以高岭石和伊利石为主,另外还含有一定量的菱铁矿、金红石、锐钛矿、方解石等,需要选矿脱除的硫化矿物主要由黄铁矿组成。

2 试验流程

浮选试验在1.5L的XFD型单槽式浮选机内进行,浮选温度为27℃,调浆时间3 min,一次粗选一次精选。试验所用碳酸钠、起泡剂YS-21、乙基黄药等均为工业品,调整剂是中国铝业郑州研究院开发的BKS-SNS,为乳白色透明溶液,工艺流程见图1。

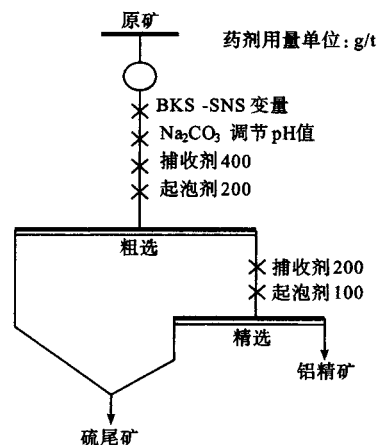


图1 浮选试验流程

Fig. 1 Technical process of flotation

3 结果与讨论

3.1 磨矿细度试验

浮选脱硫用碳酸钠调节pH值至9.5,加入调整剂BKS-SNS,用量4000 g/t,考察不同磨矿细度对浮选脱硫指标的影响,试验结果见表3。

表3 磨矿细度条件试验结果

Table 3 Condition test result of grinding fineness

-0.075 mm 含量/%	产品 名称	产率 /%	品位/%			A/S	S回收 率/%
			Al ₂ O ₃	SiO ₂	S		
70	硫尾矿	22.75	55.88	13.71	5.21	4.08	84.57
	铝精矿	77.25	66.38	10.86	0.28	6.11	15.43
	原矿	100.00	63.52	11.55	1.41	5.65	100.00
75	硫尾矿	17.13	53.20	13.78	6.88	3.86	85.05
	铝精矿	82.87	66.65	10.82	0.25	6.16	14.95
	原矿	100.00	63.48	11.26	1.43	5.64	100.00

-0.075 mm 含量/%	产品 名称	产率 /%	品位/%			A/S	S回收 率/%
			Al ₂ O ₃	SiO ₂	S		
80	硫尾矿	20.41	54.40	13.73	5.88	3.96	84.81
	铝精矿	79.59	66.56	10.97	0.27	6.07	15.19
	原矿	100.00	62.98	11.77	1.39	5.35	100.00
85	硫尾矿	24.61	56.82	12.96	4.69	4.38	82.27
	铝精矿	75.39	66.32	10.78	0.33	6.15	17.73
	原矿	100.00	65.58	11.44	1.41	5.73	100.00
90	硫尾矿	22.49	57.33	13.11	5.3	4.37	84.60
	铝精矿	77.51	66.30	10.82	0.28	6.13	15.40
	原矿	100.00	63.73	11.15	1.42	5.72	100.00

由表3可以看出,随着磨矿细度增加,铝精矿产率呈现先增加后降低的趋势。磨矿细度为75%时,铝精矿中硫含量为0.25%,此时浮选脱硫铝精矿硫的脱除率为85.05%,因此确定浮选脱硫磨矿细度可控制在75%。

3.2 矿浆浓度条件试验

试验考察了加入调整剂BKS-SNS,用量4000 g/t时,不同矿浆浓度对浮选指标的影响,试验结果见表4。

表4 矿浆浓度条件试验结果

Table 4 Condition test results of pulp density

矿浆浓 度/%	产品 名称	产率 /%	品位/%			A/S	S回收 率/%
			Al ₂ O ₃	SiO ₂	S		
15	硫尾矿	21.59	56.77	13.68	4.96	4.15	76.06
	铝精矿	78.41	65.78	11.02	0.43	5.97	23.94
	原矿	100.00	64.11	11.55	1.42	5.55	100.00
20	硫尾矿	18.30	53.88	13.68	6.06	3.94	79.04
	铝精矿	81.70	66.05	11.08	0.36	5.96	20.96
	原矿	100.00	63.57	11.48	1.41	5.54	100.00
25	硫尾矿	24.02	56.22	12.78	4.79	4.40	82.10
	铝精矿	75.98	66.33	11.25	0.33	5.90	17.90
	原矿	100.00	63.42	11.36	1.43	5.58	100.00
30	硫尾矿	27.66	57.21	12.38	4.02	4.52	78.95
	铝精矿	72.34	66.45	11.01	0.41	6.04	21.05
	原矿	100.00	63.73	11.15	1.42	5.72	100.00

由表4试验结果可以看出,针对此煤下高硫铝土矿,合适的浮选浓度对于提高分选效率,增加硫泡沫硫品位和提高铝精矿产率非常重要。试验结果表明其浮选脱硫合适的浮选浓度为25%,浮选浓度达到30%后可造成硫泡沫夹杂严重,铝精矿硫的脱除率降低,硫含量增加。

3.3 pH值条件试验

酸性条件用硫酸调节系统pH值,碱性条件用碳酸钠调节系统pH值,试验流程和捕收剂、起泡剂用量见图1,试验结果见表5。

表 5 pH 值条件试验结果
Table 5 Condition test results of pH

pH 值	产品 名称	产率 /%	品位/%			A/S	S 回收 率/%
			Al ₂ O ₃	SiO ₂	S		
6.0	硫尾矿	25.94	55.68	13.55	4.52	4.11	85.43
	铝精矿	74.06	66.56	11.29	0.27	5.90	14.57
	原矿	100.00	64.11	11.02	1.41	5.76	100.00
7.0	硫尾矿	29.79	57.65	13.58	4.05	4.25	86.86
	铝精矿	70.21	66.78	11.24	0.26	5.94	13.14
	原矿	100.00	64.12	11.00	1.40	5.83	100.00
8.0	硫尾矿	23.78	56.32	12.78	5.04	4.40	85.35
	铝精矿	76.22	66.33	11.24	0.27	5.90	14.65
	原矿	100.00	63.88	10.98	1.42	5.82	100.00
8.5	硫尾矿	21.39	56.02	12.78	5.55	4.38	85.31
	铝精矿	78.61	66.21	11.17	0.26	5.93	14.69
	原矿	100.00	63.78	11.02	1.40	5.79	100.00
9.0	硫尾矿	19.99	54.29	13.89	6.05	3.91	87.80
	铝精矿	80.01	65.88	11.20	0.21	5.88	12.20
	原矿	100.00	63.46	10.92	1.43	5.81	100.00
pH9.5	硫尾矿	22.77	55.89	12.80	5.21	4.37	84.58
	铝精矿	77.23	66.38	11.24	0.28	5.91	15.42
	原矿	100.00	63.52	10.97	1.41	5.79	100.00
pH10	硫尾矿	24.65	56.32	12.58	4.75	4.48	84.28
	铝精矿	75.35	66.50	11.21	0.29	5.93	15.72
	原矿	100.00	63.73	11.13	1.42	5.73	100.00

矿浆 pH 值对矿粒表面的亲水性、电性有重要影响,而且对浮选药剂解离为有效离子有较大的关系^[7],因此,高硫铝土矿浮选脱硫在一定条件下存在着一个适宜的 pH 值。由表 5 试验结果可以看出,矿浆 pH 值为 7.0 时铝精矿的产率最低,只有 70%,说明在中性条件下浮选效果较差,在弱碱性条件下,浮选铝精矿硫含量较低,铝精矿硫的脱除率高,从结果可知针对此煤下高硫铝土矿,最佳的浮选 pH 值为 9.0。

3.4 调整剂 BKS-SNS 用量试验

调整剂 BKS-SNS 可有效改善浮选矿物表面性质,试验考察不同 BKS-SNS 用量对浮选指标的影响,以确定试验所需最优加入量,浮选磨矿细度 75%,用碳酸钠调节浮选 pH9.0,矿浆浓度 25%,试验流程和捕收剂、起泡剂用量见图 1,试验结果见表 6。

由表 6 试验结果可以看出,不添加调整剂 BKS-SNS,浮选铝精矿产率较低,含硫量较高,很难达到理想的浮选指标,添加调整剂后,浮选效果明显改善,调整剂能够改善矿物表面性质,使矿物颗粒有效分散,增强捕收剂对矿物的作用^[8]。

随着调整剂量的增加,铝精矿产率不断提高,铝精矿硫含量降低,但是随着调整剂量的增加,当调整剂用量提高到 4000 g/t 以上时,产率及硫含量无明显变化,当 BKS-SNS 的加入量为 2000 g/t 可达到铝精矿硫含量 0.27%,硫的脱除率 84.85% 的指标,综合考虑调整剂添加量 2000 g/t 为宜。

表 6 调整剂 BKS-SNS 条件试验结果
Table 6 Condition test results of BKS-SNS

BKS-SNS 用量/ (g · t ⁻¹)	产品 名称	产率 /%	品位/%			A/S	S 回 收率 /%
			Al ₂ O ₃	SiO ₂	S		
0	硫尾矿	28.52	55.55	13.55	3.98	4.10	80.50
	铝精矿	71.48	66.98	11.29	0.38	5.93	19.49
	原矿	100.00	64.22	10.99	1.41	5.84	100.00
100.000	硫尾矿	26.14	56.74	13.46	4.32	4.22	80.94
	铝精矿	73.86	66.56	11.35	0.36	5.86	19.06
	原矿	100.00	63.88	10.92	1.40	5.85	100.00
2000	硫尾矿	20.82	54.39	13.98	5.75	3.89	84.85
	铝精矿	79.18	66.22	11.03	0.27	6.01	15.15
	原矿	100.00	64.02	11.02	1.42	5.81	100.00
4000	硫尾矿	21.77	55.98	13.56	5.43	4.13	85.32
	铝精矿	78.23	66.18	11.12	0.26	5.95	14.68
	原矿	100.00	63.89	11.18	1.43	5.72	100.00
6000	硫尾矿	22.69	55.32	13.99	5.36	3.95	85.82
	铝精矿	77.31	66.33	11.09	0.26	5.98	14.18
	原矿	100.00	63.73	11.15	1.42	5.72	100.00

3.5 闭路试验

在条件试验的基础上,按图 2 的工艺流程及条件进行了闭路脱硫浮选试验,试验结果见表 7。

表 7 脱硫闭路试验结果

Table 7 Close-circuit test results of desulphurization

产品 名称	产率 /%	品位/%			A/S	回收率/%	
		Al ₂ O ₃	SiO ₂	S		Al ₂ O ₃	S
铝精矿	91.84	65.42	10.88	0.35	6.01	94.13	22.8
硫尾矿	8.16	45.95	10.34	13.34	4.44	5.87	77.2
原矿	100.00	63.83	11.18	1.41	5.71	100.00	100.00

闭路试验结果表明,在一次粗选、一次精选、一次扫选条件下,获得了铝精矿铝硅比 6.01,氧化铝回收率为 94.13%、含硫量为 0.35% 的选别指标,达到氧化铝生产要求。

4 结 论

(1)通过单因素试验,针对煤下高硫铝土矿的最佳工艺条件为:磨矿细度-0.075 mm 75%,pH 值 9.0,矿浆浓度 25%,调整剂 BKS-SNS 用量为 2000 g/t,捕收剂用量为 600 g/t,起泡剂用量为 300 g/t。

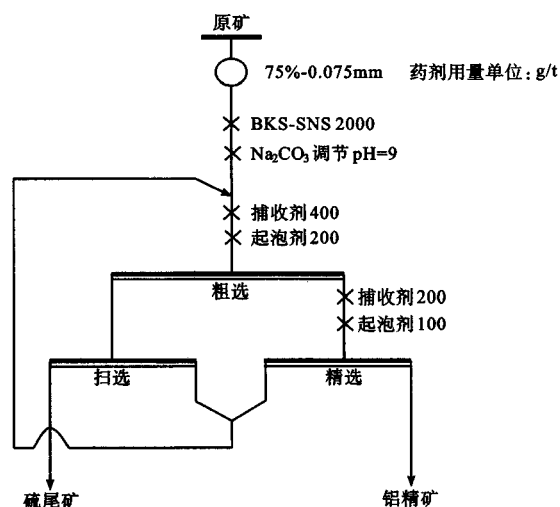


图2 脱硫闭路试验流程

Fig. 2 Close-circuit test flowsheet of desulphurization

(2)采用“一粗一精一扫”流程,以BKS-SNS为调整剂,乙基黄药为捕收剂,YS-21为起泡剂,获得了铝精矿铝硅比6.01,氧化铝回收率为94.13%、含硫量为0.35%的选别指标,达到氧化铝生产要求。

(3)针对煤下高硫铝土矿开发的调整剂BKS-SNS具有较好的选择性,但用量过大对浮选效果改

善并不大,适宜的用量为2000 g/t。同时大量使用该调整剂可能会对沉降性能造成影响,下一步将针对该调整剂对沉降性能的影响做详细的研究,以便对煤下高硫铝土矿的开发利用提供强有力的技术支撑。

参考文献:

- [1]钟自然.《2012中国矿产资源报告》[M].北京:地质出版社,2012.3-4.
- [2]张葦.我国铝土矿资源开发实况[J].中国金属通报,2010(42):16-17.
- [3]中国铝业郑州研究院,中国铝业河南分公司.河南低品位高硫铝土矿浮选脱硫工业试验研究[R].2009.1.
- [4]彭欣,金立业.高硫铝土矿生产氧化铝的开发与应用[J].轻金属,2010(11):14-17.
- [5]穆新和.我国铝土矿资源合理开发利用的探讨[J].矿产与地质,2002,16(5):313-315.
- [6]陈文泪,谢巧玲,胡小莲,等.高硫铝土矿反浮选除硫加工合格产品试验研究[J].轻金属,2008(9):8-12.
- [7]谢巧玲.高硫铝土矿的溶出行为和反浮选脱硫的研究[D].长沙:中南大学,2009.12-15.
- [8]李长凯,孙伟,张刚,等.调整剂对高硫铝土矿浮选脱硫行为的影响[J].有色金属:选矿部分,2011(1):56-58.

Experimental Study on Flotation Technique for Desulfurizing of High Sulfur Bauxite under the Coal Seam in Henan Province

Liu Xianmin

(Zhengzhou Non-ferrous Metals Research Institute Co., Ltd., of Chalco Zhengzhou, Zhengzhou, Henan, China)

Abstract: Due to the limited amount of bauxite and the depletion of high-grade bauxite in China, the high grade sulfur bauxite will be the main mineral raw material for alumina production in the future. Sulfur which is one of the important impurities in bauxite affects alumina production index. Study on ore properties and occurrence status indicated that the sulfur in alumina ores mainly occurs as pyrite. The high sulfur bauxite cannot be directly put into alumina process for its high sulfur content. In this article, the method of flotation was used in the desulfurization of high sulfur bauxite under the coal seam. Single factor experiments, which mainly focused on grinding fineness, ore pulp concentration, pH value, and BKS-SNS concentration, were done to find the optimum technological conditions. The Results showed that the optimum grinding fineness(-0.075 mm) was 75%, while the optimum ore pulp concentration was 25%, and the optimum pH value was 9.0, and the optimum BKS-SNS consumption was 2000g/t. Under the optimum technological conditions, the alumina recovery rate was 94.13%, while alumina-silica ratio and sulfur content of the concentrate were respectively 6.01 and 0.35%, which can fulfill the requirements of alumina production. The flotation desulfurization technology not only providing the quality of available resources to alumina production, while achieving efficient use of sulfur-containing minerals, turning process waste into useful material, has significant environmental and social benefits for the protection of mine environment and high-sulfur bauxite green alumina production technology.

Keywords: High sulfur bauxite; Flotation; Desulphurization