

贵州某高硫铝土矿工艺矿物学研究

卯松^{1,3,4}, 李先海^{1,3,4}, 张覃^{2,3,4}

1. 贵州大学 矿业学院, 贵州 贵阳 550025;
2. 贵州科学院, 贵州 贵阳 550001;
3. 喀斯特地区优势矿产资源高效利用国家地方联合工程实验室, 贵州 贵阳 550025;
4. 贵州省非金属矿产资源综合利用重点实验室, 贵州 贵阳 550025

中图分类号: TD91 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2022)03-0146-05
DOI: 10.13779/j.cnki.issn1001-0076.2022.03.020

摘要 以贵州某高硫铝土矿为研究对象, 采用元素分析、矿物自动分析仪 (MLA) 和扫描电镜 (SEM) 等方法, 研究了高硫铝土矿的化学组成、主要矿物的解离度及连生关系、矿物表面形貌等, 结果表明: 矿石中 Al_2O_3 含量为 62.71%, S 含量为 3.37%, SiO_2 含量为 9.94%; 矿石中元素 Ce 和 Ga 含量分别达到 121.0 g/t 和 40.3 g/t; 黄铁矿在矿石中分布广泛, 与一水硬铝石连生紧密, 嵌布粒度较细; 在磨矿细度为 -0.075 mm 占 77% 的条件下, 一水硬铝石和黄铁矿的解离度分别为 14.10% 和 71.20%, 黄铁矿解离度较高, 一水硬铝石解离度较低, 可采用“阶段磨矿—阶段选别”的浮选工艺脱硫。

关键词 高硫铝土矿; 工艺矿物学; 解离度; 浮选; 脱硫

引言

铝和铝合金是仅次于钢铁的第二大金属材料, 是航天、建筑、化工及船舶等工业领域的关键支撑材料^[1]。生产金属铝的主要原料为铝土矿, 世界铝土矿资源储量较大, 但我国铝土矿资源储量仅占世界储量的 3% 左右; 随着我国工业化步伐的加快, 我国已经成为世界上第一大铝生产国和消费国, 铝土矿的对外依存度逐年递增, 铝土矿已成为我国紧缺的大宗矿产之一^[2]。

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^[3]。铝土矿类型以一水硬铝石型 (α -AlOOH) 为主, 三水铝石型 ($Al(OH)_3$) 较少; 铝土矿资源品质普遍较差, 低铝硅比的铝土矿资源占 80% 以上^[4]。贵州铝土矿资源丰富, 属于沉积型铝土矿, 主要有用矿物是一水硬铝石和少量三水铝石; 大约 60% 以上铝土矿含硫量超过 1%, 属于高硫铝土矿^[5]。在“拜耳法”生产氧化铝工艺中, 铝土矿含硫量过高会导致碱耗增加、腐蚀设备和氢氧化铝产品发绿等危害^[6]。在氧化铝生产中, 一般要求铝土矿精矿的硫含量低于 0.2%, 因此, 必须对高硫铝土

矿进行预脱硫处理。铝土矿预脱硫处理可采用浮选法、焙烧法以及微生物法等^[7]。焙烧法脱硫虽然能有效降低矿石 S 含量, 但是存在焙烧时间长、能耗高的问题^[8]; 微生物法脱硫成本较低、脱硫率高, 但需要花费大量的时间进行菌种筛选, 且细菌的生长周期和存活率难以控制, 限制了微生物法脱硫的应用^[5]; 浮选法脱硫不仅能有效降低硫含量, 且工艺成熟、操作简单, 是目前经济高效的脱硫方法^[9]。

本文以贵州某高硫铝土矿为研究对象, 通过对高硫铝土矿工艺矿物学研究, 为高硫铝土矿的脱硫及有价元素的回收利用提供理论支撑。

1 样品和分析

原矿样品取自贵州某地, 采用实验室型颚式破碎机破碎至 -2 mm, 混匀缩分后用于制备各种分析样品。原矿的主要元素和微量元素采用 X 射线荧光光谱仪、电感耦合等离子体质谱等方法进行分析, 其中 S 元素含量采用红外碳硫分析仪测试; 利用扫描电镜分析矿物嵌布特征, 并结合矿物自动解离系统 (MLA) 进行定量分析。

收稿日期: 2022-06-14

基金项目: 国家重点研发计划项目 (2018YFC1903500)

作者简介: 卯松 (1983-), 男, 贵州毕节人, 博士研究生, 高级实验师, 主要从事难选矿石选矿及资源综合利用研究, E-mail: gzsongm@126.com。

通信作者: 张覃 (1967-), 女, 贵州毕节人, 博士, 教授, 博士生导师, 主要从事主要难选矿石选矿及资源综合利用研究, E-mail: zq6736@163.com。

2 结果与讨论

2.1 高硫铝土矿元素分析

对高硫铝土矿进行了常量元素分析,由表 1 结果可看出,高硫铝土矿中 Al_2O_3 含量为 62.71%,S 含量为 3.37%, TFe_2O_3 含量为 7.55%, SiO_2 含量为 9.94%, TiO_2 含量为 2.64%,铝硅比 A/S 为 6.31,铝土矿中含硫量较高,需要进行脱硫处理。

表 1 高硫铝土矿常量元素分析结果 /%

Table 1 Analysis results of constant elements of high-sulfur bauxite ore

成分	Al_2O_3	BaO	CaO	Cr_2O_3	TFe_2O_3	K_2O	MgO	MnO	Na_2O
含量	62.71	0.02	0.18	0.05	7.55	1.78	0.24	0.01	0.01
成分	P_2O_5	SiO_2	SrO	TiO_2	S	ZnO	ZrO_2	LOI(含 SO_3)	
含量	0.06	9.94	0.02	2.64	3.37	0.01	0.08	14.88	

为进一步考察高硫铝土矿中的微量元素含量,对微量元素进行了分析,由表 2 所列结果可看出,高硫铝土矿中含量较高的稀有元素有 Ga 为 40.3 g/t,中国 Ga 资源占世界储量的 80%~90%,目前已是主要的生产国之一^[10]。矿石中伴生的 Ga 含量超过 0.002% 即可回收利用,因此可从该高硫铝土矿中回收稀有元素 Ga^[11]。此外,矿石中稀土元素 Ce 含量为 121.0 g/t,La 含量为 43.3 g/t,Sc 含量为 43.8 g/t,Y 含量为 24.8 g/t,以上稀土元素总含量达到 232.9 g/t。Johannes Vind^[12]对比了赤泥和原矿中的稀土元素含量,发现稀土元素最丰富的是 Ce,在赤泥中的稀土元素比原矿中富集了 2 倍左右。可在氧化铝生产过程从该高硫铝土矿综合回收稀土元素,因为几乎所有的稀土元素都会进入到赤泥中^[13]。

表 2 高硫铝土矿微量元素分析结果 /($g \cdot t^{-1}$)

Table 2 Analysis results of trace elements in high-sulfur bauxite ore

元素	Bi	Cd	Ce	Co	Cr	Cs	Cu	Ga	Ge	Hf
含量	1.16	0.09	121.0	26.7	179	1.33	19.0	40.3	0.13	9.8
元素	In	La	Li	Mo	Nb	Ni	Pb	Rb	Re	Sb
含量	0.225	43.3	53.2	4.91	51.1	25.1	27.7	16.2	0.004	0.86
元素	Sc	Se	Sn	Sr	Ta	Te	Th	Tl	U	V
含量	43.8	2	9.9	93.0	3.76	0.11	47.1	0.37	11.7	205
元素	W	Y	Zn	Zr	As	Ba	Be	Ag	-	-
含量	164.5	24.8	14	332	23.6	90	1.74	0.06	-	-

2.2 高硫铝土矿的矿物组成分析

采用矿物自动分析仪 (MLA) 测定了高硫铝土矿的矿物组成,结果如图 1 所示,试样主要由一水硬铝

石、黄铁矿、赤/褐铁矿、锐钛矿、金红石、高岭石、伊利石及石英等矿物组成。

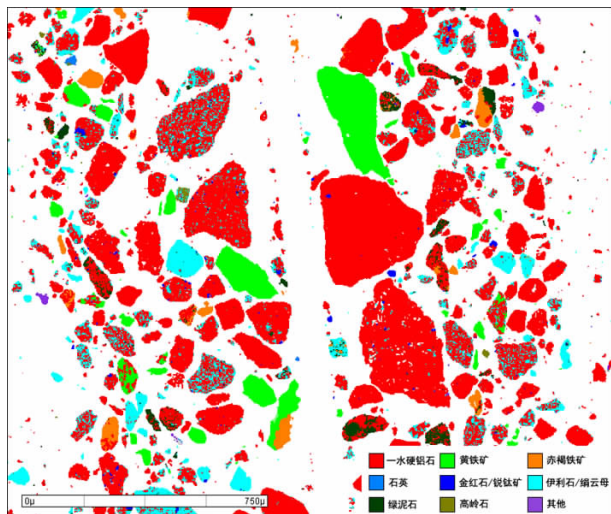


图 1 高硫铝土矿 MLA 分析总图
Fig. 1 MLA analysis of high-sulfur bauxite ore

结合图 1 和表 3 结果可知,试样中一水硬铝石含量为 66.94%、伊利石/绢云母含量为 16.84%、黄铁矿含量为 6.03%、赤/褐铁矿含量为 2.26%、绿泥石含量为 4.50%,还含有少量石英、高岭石等其他矿物。黄铁矿在高硫铝土矿中分布广,且与一水硬铝石连生紧密、嵌布粒度较细、共伴生关系复杂,不利于磨矿过程中各矿物的有效解离,一部分粒状黄铁矿被一水硬铝石包裹,对后续高硫铝土矿的浮选分离会造成不利影响。

表 3 高硫铝土矿主要矿物组成 /%

Table 3 Main mineral composition of high-sulfur bauxite ore

矿物	一水硬铝石	黄铁矿	赤/褐铁矿	石英	金红石/锐钛矿
含量	66.94	6.03	2.26	0.66	1.76
矿物	伊利石/绢云母	绿泥石	高岭石	其他	-
含量	16.84	4.50	0.46	0.55	-

2.3 一水硬铝石和黄铁矿的解离度和连生关系

试样中 Al 元素主要赋存在一水硬铝石中,S 元素主要赋存在黄铁矿中。将原矿磨至 -0.075 mm 占 77% 后,采用 MLA 对一水硬铝石、黄铁矿的解离度和连生关系进行分析,由表 4 和表 5 所列结果可知,试样中一水硬铝石的解离度较低,仅为 14.10%,而富连生(目的矿物占比 >3/4 的颗粒)占比达 71.59%,主要因其团块状集合体内部常包裹微细粒伊利石和绿泥石所致(图 2)。黄铁矿解离度相对较高,为 71.20%,其嵌连矿物主要为一水硬铝石。因此,在考虑硫的脱除方面,由于黄铁矿和一水硬铝石的连生关系,对黄铁矿和

一水硬铝石的连生体应采用细磨使黄铁矿解离,但细磨会产生大量的细颗粒矿物,对浮选产生不利影响,对于这种类型的铝土矿浮选脱硫,可考虑采用“阶段磨矿,阶段选别”的浮选工艺。

表 4 主要矿物的解离度分析结果 /%
Table 4 Liberating analysis results of major minerals ore

矿物	单体	连生体			
		>3/4	3/4 ~ 1/2	1/2 ~ 1/4	<1/4
一水硬铝石	14.10	71.59	9.38	3.40	1.53
黄铁矿	71.20	16.01	7.66	3.19	1.94

表 5 主要矿物的连生关系 /%
Table 5 Interlocking relation of major minerals

嵌连矿物/目的矿物	一水硬铝石	黄铁矿
一水硬铝石	-	14.40
黄铁矿	0.96	-
赤铁矿/褐铁矿	1.23	0.41
菱铁矿	0.00	0.00
石英	0.01	0.02
金红石/锐钛矿	1.53	0.26
伊利石/绢云母	30.27	2.62
绿泥石	3.74	1.61
高岭石	0.33	0.14
其他	0.61	0.35
自由表面积	61.32	80.19
合计	100.00	100.00

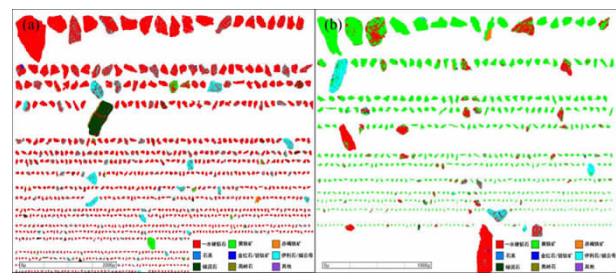


图 2 一水硬铝石(a)和黄铁矿(b)的 MLA 颗粒-连生关系示意图
Fig.2 Schematic diagram of particle-interlocking relation of diaspore (a) and pyrite (b)

2.4 高硫铝土矿扫描电镜分析

采用 SEM 在不同倍数下对高硫铝土矿的形态特征进行观测,结果如图 3 所示。一水硬铝石的晶体粒度较大,呈现晶体大小不一、杂乱堆积的特征,矿物形态多为柱状、次为板状。其他矿物的晶体粒度较小,呈碎屑状分布。在更高放大倍数下观察发现,一水硬铝石晶体呈不规则的厚片状分布,高岭石及其他黏土矿物呈细小的碎屑状覆盖在其表面上。

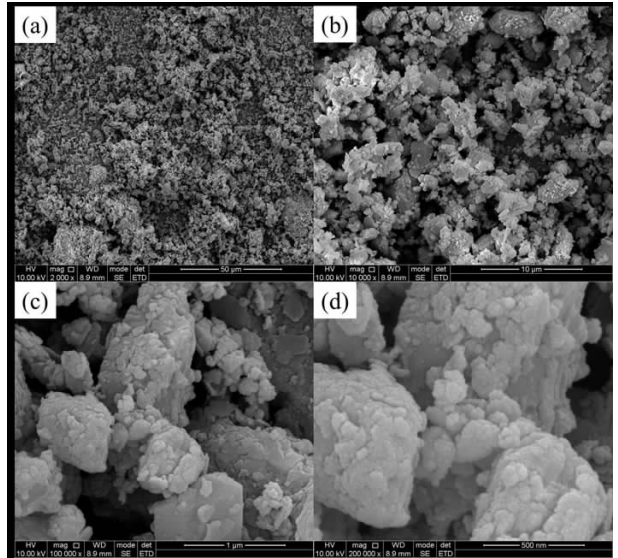


图 3 高硫铝土矿的扫描电镜图
Fig.3 Scanning electron microscopy of high-sulfur bauxite ore

通过 SEM 面扫描,分析常量元素 Al、S、Si 和微量元素 Ce、Ga 的分布特征。由图 4 所示结果可知,Al 元素主要分布在一水硬铝石中,Si 元素与 Al 元素分布基本一致。相关研究认为,铝土矿中伴生的 REE、Sc、Ga 等元素主要呈分散状态存在于一水硬铝石、高岭石等矿物中,呈独立矿物和离子吸附态的相很少^[14]。但也有研究认为,稀土主要以离子形式吸附在黏土矿物和一水硬铝石表面上^[15]。由于 Ga 元素与 Al 元素的地球化学参数相似,Ga 通常呈分散状态赋存于一水硬铝石中,且 Ga 的溶出性能良好,可进行回收利用,提高铝土矿的综合利用价值^[16]。

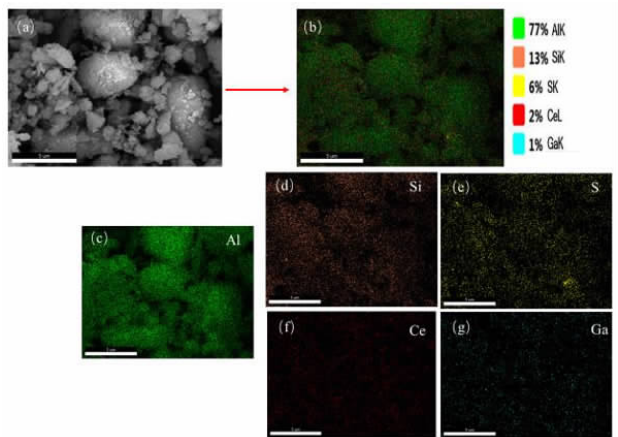


图 4 高硫铝土矿 SEM 面扫描图
Fig.4 SEM map scanning of high-sulfur bauxite ore

3 结论

(1) 贵州某高硫铝土矿矿石 Al_2O_3 含量为 62.71%,S 含量为 3.37%, SiO_2 含量为 9.94%,铝硅比

A/S 为 6.31, 铝土矿中含硫量较高, 需要脱硫处理。矿石中稀有元素 Ga 含量 40.3 g/t, 稀土元素 Ce、La、Sc、Y 等含量之和达到 232.9 g/t, 可考虑综合回收。

(2) 矿石中主要有用矿物—水硬铝石晶体粒度较大, 脉石矿物黄铁矿与—水硬铝石连生紧密, 部分粒状黄铁矿被—水硬铝石包裹, 共生关系复杂。高岭石或其他黏土矿物呈细小的碎屑状覆盖在—水硬铝石表面上。

(3) 在磨矿细度为 -0.075 mm 占 77% 的条件下, 高硫铝土矿中—水硬铝石解离度仅为 14.10%, 富连生颗粒占比达 71.59%; 黄铁矿解离度相对较高, 达到 71.20%, 嵌连矿物主要为—水硬铝石, 可考虑采用“阶段磨矿—阶段选别”的浮选工艺脱硫。

参考文献:

[1] 杨卉卉, 张亮, 冯安生, 等. 全球铝土矿资源概况及供需分析[J]. 矿产保护与利用, 2016(6): 64–70.
YANG H P, ZHANG L, FENG A S, et al. Study on general situation and analysis of supply and demand of global bauxite resources[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2016(6): 64–70.

[2] 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 X F. Exploration and sustainable development suggestions for China's bauxite resource[J]. Resources & Industries, 2016, 18(3): 16–22.

[3] CHEN X H, HU Y H, LI W X, et al. pH variation mechanism of high sulfur-containing bauxite[J]. Journal of Central South University, 2015, 22(8): 2909–2913.

[4] ZHAO Q, MILLER J D, WANG X M. Recent developments in the beneficiation of Chinese bauxite[J]. Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review, 2010, 31(2): 111–119.

[5] 杨黔. 高硫铝土矿微焙烧脱硫及碱溶试验研究[D]. 贵阳: 贵州大学, 2021.
YANG Q. Experimental study on micro roasting desulfurization and alkali solution of high sulfur bauxite[D]. Guiyang: Guizhou University, 2021.

[6] 李寿朋, 王瑞, 郭玉婷, 等. 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 S P, WANG R, GUO Y T, et al. Bio-desulfurization of high-sulfur bauxite by designed moderately thermophilic consortia[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2016, 26(11): 2393–2402.

[7] Liu Zhanwei, Li Dunyong, Ma Wenhui, et al. Sulfur removal by adding aluminum in the bayer process of high-sulfur bauxite[J]. Minerals Engineering, 2018, 11976–11981.

[8] 刘喜军, 陈延信, 赵博, 等. 高硫铝土矿焙烧脱硫试验研究[J]. 矿冶工程, 2017, 37(2): 112–115.
LIU X J, CHEN Y X, ZHAO B, et al. Experimental Investigation on roasting desulfurization of high-sulfur bauxite[J]. Mining and Metallurgical Engineering, 2017, 37(2): 112–115.

[9] 解文康, 周杰强, 陈兴华, 等. 河南某高硫铝土矿浮选脱硫试验研究[J]. 有色金属(选矿部分), 2017(1): 43–45+73.
XIE W K, ZHOU J Q, CHEN X H, et al. Study on the flotation desulfurization of high-sulfur bauxite in Henan[J]. Nonferrous Metals (Mineral Processing Section), 2017(1): 43–45+73.

[10] 蒋兴明. 稀贵金属产业发展[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2014: 3–4.
JIANG X M. Development of rare metal industry[M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 2014: 3–4.

[11] 矿产资源综合利用手册编辑委员会. 矿产资源综合利用手册[M]. 北京: 科学出版社, 2000: 825.
Resources editorial-committee-of-handbook. Handbook of comprehensive utilization of mineral resources[M]. Beijing: Science Press, 2000: 825.

[12] VIND JOHANNES, MALFLIET ANNELIES, BLANPAINI BART, et al. Rare earth element phases in bauxite residue[J]. Minerals, 2018, 8(2).

[13] CHAIKIN LEONID, SHOPPERT ANDREI, VALEEV DMITRY, et al. Concentration of rare earth elements (Sc, Y, La, Ce, Nd, Sm) in bauxite residue (red mud) obtained by water and alkali leaching of bauxite sintering dust[J]. Minerals, 2020, 10(6): 500.

[14] 杨军臣, 王凤玲, 李德胜, 等. 铝土矿中伴生稀有稀土元素赋存状态及走向查定[J]. 矿冶, 2004, 13(2): 89–92.
YANG J C, WANG F L, LI D S, et al. Investigation on occurrence and trend of rare and rare-earth elements associated in bauxite[J]. Mining & Metallurgy, 2004, 13(2): 89–92.

[15] ZHU K Y, SU H M, JIANG S Y. Mineralogical control and characteristics of rare earth elements occurrence in carboniferous bauxites from western Henan Province, north China: A XRD, SEM-EDS and LA-ICP-MS analysis[J]. Ore Geology Reviews, 2019, 114.

[16] 朱永红, 殷科华, 李加澍, 等. 遵义仙人岩铝土矿矿物学特征研究[J]. 四川地质学报, 2014, 34(1): 33–38.
ZHU Y H, YIN K H, LI J S, et al. Study of the mineralogy of the Xianrenyan bauxite deposit in Zunyi[J]. Acta Geologica Sichuan, 2014, 34(1): 33–38.

Study on Process Mineralogy of A High – sulfur Bauxite Ore in Guizhou

MAO Song^{1,3,4}, LI Xianhai^{1,3,4}, ZHANG Qin^{2,3,4}

1. Mining College, Guizhou University, Guiyang 550025, Guizhou, China;

2. Guizhou Academy of Science, Guiyang 550001, Guizhou, China;

3. National & Local Joint Laboratory of Engineering for Effective Utilization of Regional Mineral Resources from Karst Areas, Guiyang 550025, Guizhou, China;

4. Guizhou Key Laboratory of Comprehensive Utilization of Non – metallic Mineral Resources, Guiyang 550025, Guizhou, China

Abstract: This paper aims to study the chemical composition, liberation degree, interlocking relationship and surface morphology of the main minerals in high – sulfur bauxite. The high – sulfur bauxite ore in Guizhou, China was taken as the study object. By adopting the means of elemental analysis, mineral liberation analyzer (MLA) and scanning electron microscope (SEM), the research came to the following findings. The contents of Al_2O_3 , S and SiO_2 in ore were 62.71%, 3.37% and 9.94%, respectively. The contents of Ce and Ga in ores were 121.0 g/t and 40.3 g/t, respectively. Pyrite was widely distributed in the ore, closely associated with diaspore, with fine embedded particle size. When the grinding fineness was -0.075 mm accounting for 77%, the liberation degrees of diaspore and pyrite were 14.10% and 71.20%, respectively. Because the liberation degree of pyrite was high, and the liberation degree of diaspore was low, the flotation process of ‘stage grinding – stage separation’ could be used for desulfurization.

Keywords: high – sulfur bauxite ore; process mineralogy; liberation degree; flotation; desulfurization

引用格式: 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.

投稿网址: <http://kebh.cbpt.cnki.net>

E – mail: kcbh@chinajournal.net.cn