矿产保护与利用

CONSERVATION AND UTILIZATION OF MINERAL RESOURCES

No. 5 Oct. 2012

高硫铝土矿中硫的脱除研究现状

熊道陵^{1,2},马智敏¹,彭建城¹,陈湘清³,李英²

(1. 江西理工大学资源与环境工程学院,江西 赣州,341000;2. 江西理工大学冶金与化学工程学院,江西 赣 州、341000:3. 中国铝业股份有限公司郑州研究院、河南 郑州、450041)

摘要: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, 硫在氧化铝生产过程中的 危害及近年来研究的几种脱硫工艺,其中有浮选法脱硫、生产氧化铝湿法脱硫、焙烧预处理脱硫以及添加还 原剂烧结法脱硫等几种脱硫技术,对不同脱硫工艺的效果分别进行了评述,并指出目前工业生产中选用浮选 工艺除硫是很好的选择。研究低污染、低成本而又高效的除硫工艺,已成为选矿工作者的重点之一。

关键词:高硫铝土矿;赋存状态;脱硫

中图分类号: TD952.5 文献标识码: A 文章编号: 1001-0076(2012)05-0053-06

Present Situation of Research on Desulphurization of High Sulfur Bauxite

XIONG Dao - ling^{1,2}, MA Zhi - min¹, PENG Jian - cheng¹, CHEN Xiang - qing³, LI Ying² (1. School of Resource and Environmental Engineering, Jiangxi University of Science & Technology, Ganzhou, Jiangxi 341000, China; 2. School of Materials and Chemical Engineering, Jiangxi University of Science & Technology, Ganzhou, Jiangxi 341000, China; 3. Zhengzhou Research Insititute of Chalco, Zhengzhou, Henan 450041, China)

Abstract: 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. In recent years several desulfurization process had been studied and developed, including flotation, roasting pretreatment reducing sintering and so on. The performance and results of these process were reviewed and flotation was considered a best choice. Developing efficient desulfurization processes with low pollution and low cost had become one of the key tasks for mineral processing workers.

Key words: high sulfur bauxite; occurrence state; desulfurization

我国铝土的资源较丰富,1998 年铝土矿资源已 知储量达23.4亿吨,工业储量约5.6亿吨,其中价

到 2008 年,铝土矿资源已知储量为 32.23 亿吨,年 均增长率达到 3.25% [1]。铝土矿资源在我国的分 值高的高铝低铁铝土矿资源的已知储量占30%。 布与其它国家相比高度集中,广西、河南、贵州和山

^{*} 收稿日期:2012-09-28;修回日期:2012-10-15

基金项目:国家自然科学基金资助项目 (编号:50864004);江西省教育厅科技资助项目(赣教高字[2011]号 GJJ11458, GJJ11476, GJJ10157)

作者简介:熊道陵(1965-),男,江西省吉安市人,博士,教授,主要从事浮选药剂及选矿新工艺研究及再生资源综合利 用的研究。E - mail; dlxionges@163.com。通讯作者:马智敏(1989 -),男,黑龙江省鹤岗市人,硕士研究生, 主要从事浮选药剂及选矿新工艺研究。

西等省(区)是我国铝土矿资源的主要几个生产地,占全国总储量的 90%。我国铝土矿以一水硬铝石型为主,储量占 98.46%,三水铝石型较少,仅占总量的 1.54%,分布在广东、福建、海南等地^[2-3]。但我国铝土矿贫矿资源比重较大^[4],随着工业的快速发展,铝资源的逐渐枯竭和铝利用量的不断增加,若能解决高硫铝土矿脱硫的难题,提高铝资源的利用率,将能在很大程度上解决我国生产氧化铝矿石资源的紧张问题。

本文简要概述硫在高铝矿中的赋存状态及对氧 化铝生产的危害,介绍了几种目前工业中应用的脱 硫技术的现状和发展。

1 高硫铝土矿中硫的赋存状态及有害 杂质对生产氧化铝的影响

1.1 硫的赋存状态

铝土矿是一种组成复杂、化学成分变化很大的含铝矿物,主要化学成分为 Al_2O_3 、 SiO_2 、 Fe_2O_3 、 TiO_2 ,少量的 CaO、MgO、S、Ga、V、Cr、P 等。氧化铝在铝土矿中主要的赋存状态为三水铝石[Al(OH)₃]或者一水软铝石[γ -AlO(OH)]及一水硬铝石[α -AlO(OH)]。中国铝土矿分布集中,不同产地的铝土矿中硫的主要赋存状态是不同的,但铝土矿中硫的存在形态大多以硫化物为主,其中80%~90%的硫是以硫化铁为主,有的以硫酸盐为主,主要的矿物成分是黄铁矿、胶黄铁矿和磁黄铁矿等。

高硫铝土矿中硫主要的形态是硫化物,通常是 FeS_2 ,有的以硫酸盐为主。铝土矿中的硫矿物一般 是以黄铁矿形态以及它的两种同质异构体黄铁矿 (属于立方晶系)与白铁矿(属于斜方晶系)赋存的,而且大部分是胶质态一胶黄铁矿与胶黄铁矿—黄铁矿的两种过渡型变体。此外还含有磁黄铁矿 $Fe_{1-n}S$ (n=0.1~0.2)、石膏 $CaSO_4$ 、陨硫铁 (FeS) 及铜和锌的硫化物 (黄铜矿 $CuFeS_2$ 、辉铜矿 Cu_2S 、斑铜矿 Cu_5FeS_4 、闪锌矿 ZnS),硫酸盐 (水绿矾 $FeSO_4$ · 7 H_2O) 和基铁矾 $(Fe,Al)_2O_3 \cdot 2SO_3 \cdot 5H_2O$ 等含硫矿物,但含量较少 [5-6]。

在铝土矿中的硫矿物除了铁矿物外,部分还以铁的氧化物形态存在;从 Al 和 O 的面扫描分析可以知道,一水硬铝石[α – AlO(OH)]将黄铁矿完全包裹,硫元素在矿石中分布较集中,这对于用物理方

法除硫较容易[7-8]。

矿物的 XRD 分析结果和以往的研究结果表明, 少量的硫呈浸染状态离散分布于基体中;高硫铝土 矿中黄铁矿赋存在细粒部分比较多,同时磨矿后单 体解离度也较低。此外,少量的黄铁矿呈脉状充填 于脉石矿物的裂隙。

1.2 有害杂质硫对生产氧化铝的影响

铝土矿中硫的含量过高给拜耳法生产氧化铝带来很大的影响,比如积压在铝酸钠溶液中的大量硫化物会对溶出、沉降和蒸发等工序产生极大地危害,严重时会导致整个氧化铝生产过程无法顺利进行,造成工业生产停滞。生产氧化铝时所使用的原料及燃料都是硫的主要来源,其中铝土矿中硫的含量是主要因素。硫在生产氧化铝过程中的影响如下:

- (1)在生产氧化铝的溶出过程中,硫的含量过高,溶液中的硫会与母液中的碱发生反应,消耗母液中一部分碱,使溶液中碱浓度降低,这将降低拜耳法过程中氧化铝的溶出率。
- (2)氧化铝在拜耳溶液中溶出时,铝土矿中的 硫离子、羟基硫离子及其硫离子配合物会溶解在氯酸钠溶液中,这些杂质离子将加快钢铁设备及设施,特别是在蒸发器中的热交换管和滤网的腐蚀速率^[9]。
- (3)溶液过早盐析,铝土矿发生溶出的过程中,由于铝土矿中的硫杂质过多,铝酸钠溶液中硫酸钠含量过高,对蒸发器和出料系统等设备造成结疤,严重影响蒸发作业的进行,降低了溶液蒸发的能力,影响工业生产。
- (4)当溶液中硫酸钠超过5 g/L 的浓度时,溶液的分解速度会变慢,在分解的初期影响较大,浓度越高对晶种的分解率越不利。
- (5)高硫铝土矿在溶出的过程中,硫化亚铁 (FeS)会分散在拜耳溶液中,形成水溶胶有害物质,透过过滤介质进入到氧化铝的精液中,使氧化铝的含铁量增高,影响氧化铝产品的质量。

以上所讲述的硫在氧化铝拜耳法生产中的危害都是众所周知的。因此,对国内氧化铝生产工业来讲,为排除硫在生产氧化铝过程中的影响,同时为寻求成本低、操作方便、效率高,又能满足氧化铝生产工艺要求的除硫方法,早已成为我国氧化铝生产中的重要研究方向^[10]。

2 国内外高硫铝土矿中硫的脱除方法 研究现状

随着世界氧化铝工业的不断发展,国内外的科学研究者对高硫铝土矿中硫杂质的脱除方法作了大量的研究^[11~12]。其中以浮选法脱硫工艺一直被普遍应用,关于高硫铝土矿中硫的脱除技术的研究,最早以国外(主要是原苏联)的选矿工作者研究最多,从实验室、工业试验及铝土矿工业的实际生产的一系列研究工作,取得了一定效果^[13]。而目前主要的方法大致有以下几种:浮选法脱硫、生产氧化铝湿法脱硫、焙烧预处理脱硫以及添加还原剂烧结法脱硫等几种脱硫技术。

2.1 浮选法脱硫

浮选法是根据矿物表面物理化学性质的差异达到矿物分选的,而且加入的浮选药剂可以调节和控制这种差异,对目的矿物更直接地进行分选,达到效果,从而表现出浮选法较强的适应性^[14]。

浮选法脱硫主要根据硫一般以黄铁矿的形式赋存于铝土矿中,黄药类捕收剂对铝土矿中的黄铁矿具有捕收效果,而且捕收效果很好。黄药类捕收剂是硫化矿的捕收剂,同时铝矿物在铝土矿中的赋存状态属于氢氧化物和氧化物,不会被黄药类捕收剂捕收。所以,理论上通过浮选药剂可以达到脱硫的效果。浮选工艺主要根据抑多浮少的原理,可通过药剂与矿物的作用,达到浮选除硫的效果[15-19]。

(1)王晓民、张廷安等人针对我国含硫一水硬铝石型铝土矿进行实验室除硫研究。采用单因素试验,研究了高硫铝土矿在浮选药剂乙黄药作用下反浮选除硫的工艺条件。重点考察了浮选药剂用量、浮选矿浆浓度、浮选时间、pH 值及矿石粒度对浮选的影响,得出了最佳工艺条件:pH = 12,浮选剂用量为0.4 kg/t,搅拌时间15 min,矿浆浓度10%,矿石粒度小于0.09 mm。在最佳工艺条件下,可以将铝土矿中硫的含量由2.08%降低到0.65%,浮选后铝土矿中硫含量符合我国氧化铝工业对矿石中硫含量的要求。同时氧化铝的回收率可达91.46%^[20]。

浮选法脱硫与其它几种方法相比,可以避免其它方法对空气的污染,并且节省了必要的尾气处理 装置,而且投资少。同时,铝土矿经过浮选后可以获 得高品位的硫尾矿,对于矿石的综合利用有很重要 的意义。

反浮选法的缺点在于黄药类捕收剂的类型、药剂的用量、浮选时间及铝土矿的粒度等参数对浮选效果都有影响。比如,在浮选过程中药剂的选择,丁黄药和异丁黄药比乙黄药的选择性和捕收硫的能力强;铝土矿中矿物可磨性的差异,通过对铝土矿的破碎和磨矿,改变了矿石的粒度,极易使脉石矿物过磨,导致矿物的泥化,降低脱硫效率。此外,浮选工艺复杂的操作,处理大量的矿石需要很大的补充药剂量,在进行下步的操作时要对矿石进行清洗,会浪费大量的水,同时还要处理大量尾矿^[8]。

(2)何伯泉、罗琳^[21]从浮选工艺角度,主要针对 我国贵州、山东两地的高硫铝土矿进行了脱硫试验 的研究,提出了两种新方法:

方法一:电化学调控浮选。我国高硫铝土矿中的硫矿物成分比较简单,主要是黄铁矿,其它的杂质还有氧化矿和脉石矿物。硫化矿浮选电化学反应,使用的是矿浆电位控制和调节以及控制药剂浓度和矿浆 pH 值的参数,使硫化矿表面具有亲水及表面疏化的电化学反应。电化学调控浮选硫化矿的方法比传统黄药浮选泡沫分离的方法有一个较高的选择性,药剂配方简单,同时节省了大量的药剂成本,较容易实现选矿生产的自动控制^[22]。

方法二:碱性铝酸钠溶液浮选铝土矿。在生产氧化铝的碱性溶液中浮选硫化物,能有效地提高铝土矿的质量^[23-24]。根据工业实践上的成功案例,使用北乌拉尔高硫铝土矿铝厂的洗涤水(含 Na₂O 43.4 g/L),当作矿浆在工业中进行浮选脱硫试验研究。在试验中,添加 180 g/L 和 50 g/L 的 T - 66,并使用丁黄药作捕收剂的条件进行浮选去除铝土矿中的硫化物。通过试验,铝土矿精矿中硫含量从开始的 2%下降到 0.4% ~ 0.5%。浮选过程中,液体循环使用的是碱性铝酸盐溶液,省去了昂贵和难以操作的脱水设施的建设,如浓密、过滤、干燥等。对于用拜耳法溶液处理过的铝土矿,可用浮选机进行浮选,也可以用工业生产氧化铝的其它设备(如搅拌器等)。

我国浮选法脱硫早已在工业上应用,中国铝业重庆分公司针对南川铝土矿的特点,采用浮选脱硫创新生产工艺,每年可回收硫精矿3万余吨,氧化铝的回收率近90%,实现了资源的综合利用。

2.2 生产氧化铝湿法脱硫法

生产氧化铝湿法脱硫法主要是高硫铝土矿在拜耳法溶液溶出时脱硫。拜耳法生产氧化铝有两大过程:(1)铝酸钠溶液的晶种分解过程;(2)分母液溶出铝土矿的过程。上述两个过程交替使用,不间断地处理铝土矿,获取纯净的氢氧化铝,拜耳法的反应在不同条件下进行下面的交替反应:

Al₂O₃·xH₂O+2NaOH+aq ===2NaAl(OH)₄+aq … ① 注:x 为 1 或 3。

在溶出的过程中,大量的硫会进入到铝酸钠溶液中,所以,研究从铝酸钠溶液中脱硫就特别重要。 所以湿法脱硫,就是铝酸钠溶液的除硫。湿法除硫 主要有鼓入空气氧化硫化物法和添加添加剂脱硫转 化为酸根离子,而一般使用添加剂脱硫。添加药剂 的种类对脱硫的效果也不相同。下面介绍几种添加 药剂的效果:

2.2.1 加 CaO 脱硫

添加石灰脱硫的实质是将石灰添加到相对低浓度的反应容器中,会在溶液中生成 $Ca(OH)_2$, $Ca(OH)_2$ 与铝酸钠反应生成 $3CaO \cdot kCaSO_4 \cdot 12H_2O$,通过赤泥将硫排出^[25]。该方法脱硫的优点是可以增加 NaOH 浓度,提高溶液中碱的浓度,促使 $Al_2O_3 \cdot H_2O$ 的溶解,减少 NaOH 的损失^[26];缺点是使溶液中的 Al_2O_3 大量消耗,产生大量的赤泥,使赤泥的排放量大幅增加,造成如何处理赤泥的新问题^[27]。

2.2.2 添加 BaO 脱硫

添加到铝酸钠溶液中的 BaO 药剂,会在溶液中形成 Ba²⁺,铝酸钠溶液中的硫酸钠与 Ba²⁺反应生成硫酸钡沉淀,与溶液分离,达到脱硫的目的。添加 BaO 脱硫具有以下优点:脱硫效果好,脱硫的时间短,操作简单,对氧化铝生产不会有较大的影响。BaO 脱硫工艺本质是苛化的过程,Ba²⁺在与硫酸根离子反应产生沉淀的同时还产生了 NaOH,提高了苛性碱溶液的浓度。BaO 脱硫工艺还会净化溶液中的 CO₃²⁻,达到净化溶液的效果,从而提高氧化铝的质量。因为 BaO 的价格昂贵,脱硫成本很高^[28-29]。

2.2.3 加入 ZnO 脱硫

在高温铝酸钠溶液中加入氧化锌,利用它们溶 出时生成的 S 和加入铝酸钠溶液中的 ZnO 反应生 成 ZnS 沉淀,使硫能在赤泥的沉降过程中排出,以期达到降低铝酸钠溶液中硫杂质的目的,将溶液中的S²-完全脱除。然而在试验中,需先对高硫铝土矿石的硫进行物相研究,确定矿石中硫的物相主要以什么形式存在,在此基础上,探索氧化锌的除硫效果。由于氧化锌在碱性溶液中具有可溶性,在铝土矿溶出过程中,过多的氧化锌会转化为锌酸钠进入铝酸钠溶液中,当铝酸钠溶液中的锌含量过多时,在种分过程中锌就会因为氢氧化铝吸附进入氧化铝产品中,在电解时就会进入铝锭,导致铝锭纯度不高。国际上对电解铝中的杂质含量要求非常严格,其中最高级别原铝产品中的杂质含量不能超过0.015%,氧化铝中锌的含量则不能超过0.01%。想要达到这一标准,必须在氧化铝生产过程中把拜耳法溶液中锌的含量控制在0.012‰[30]。

2.2.4 用氢氧化钡、氯酸钡脱硫工艺

为了解决拜耳法溶液中脱硫的问题,国内对用 Ba(OH)₂ 作脱硫药剂做了很多研究。使用氢氧化 钡作脱硫剂进行脱硫,硫的脱除率可达到 99%,与 BaO 脱硫效果相当,且脱硫工艺简单,设备投资少。但价格比其它药剂要高,工业应用成本高,效益低。如果用氢氧化钡从高浓度的含硫铝酸钠溶液中除去硫化物,除了这些缺陷的存在,也可能导致铝酸钠溶液苛性比(α_k)增加,使铝酸钠溶液工业生产过程中处理的大多是种分母液。

用铝酸钡对工业铝酸钠溶液净化高硫铝土矿中 硫化物的主要反应如下:

 $\begin{array}{lll} BaO \cdot Al_2O_3 + Na_2SO_4 + 4H_2O \longrightarrow BaSO_4 + 2NaAl(OH)_4 & \cdots & \textcircled{2} \\ BaO \cdot Al_2O_3 + Na_2CO_3 + 4H_2O \longrightarrow BaCO_3 + 2NaAl(OH)_4 & \cdots & \textcircled{3} \\ \end{array}$

在溶液净化过程的同时还有以下反应发生:

用铝酸钡作除硫剂净化铝酸钠溶液的同时,铝酸钠溶液的苛性比值(α_k)降低,因此,从脱硫工艺上来讲,加入铝酸钡的理想加入点应该为洗液中,而不是种分母液。也就是说,用铝酸钡可以马上除去矿石溶出的硫,所以在工艺上优于氢氧化钡。

由上述可知,氢氧化钡和铝酸钡都可用于拜耳溶液的湿法除硫,然而氢氧化钡市场价格较高,同时

从它的制取再到除硫渣的回收再生过程工艺复杂,原材料的耗量也很大;而用铝酸钡除硫除上面所述的所有优点外除硫费用较氢氧化钡少一半,并且制取工艺简单方便,生产成本低,但铝酸钡的溶解度较低,生产时应该考虑到这一点。

以上介绍的几种方法都是在拜耳法溶液生产氧化铝过程中采取的添加化学药剂方法脱硫,有的方法已经应用到实际的工业生产中,但大多数工艺不太成熟,仍处在探索阶段,主要原因是由于药剂添加的多少对溶液会造成一定的影响;一些药剂的价格较高,如果大量工业应用,生产成本很高,同时生产工艺过程比较复杂,也使得生产氧化铝时的热耗加大。故要在铝酸钠溶液中合理的除硫,一定要了解硫在溶液中以何种离子形式存在,使用合理药剂,才能达到最好的效果[31]。

2.3 焙烧预处理脱硫

吕国志博士通过对国内某煤矿共生高硫型一水硬铝石矿进行了焙烧预处理脱硫试验。在焙烧预处理脱硫时,硫元素转化为 SO₂ 通过尾气排出,从而达到除硫的目的。其中铝土矿中的黄铁矿发生如下反应:

$$(1-x)\operatorname{FeS}_2 + (1-2x)O_2 = \operatorname{Fe}_{1-x}S + (1-2x)SO_2 \qquad \cdots \textcircled{6}$$

$$2\operatorname{Fe}_{1-x}S + (3-x)O_2 = 2(1-x)\operatorname{FeO} + 2SO_2 \qquad \cdots \textcircled{7}$$

$$3\operatorname{FeO} + 1/2O_2 = \operatorname{Fe}_3O_4 \qquad \cdots \textcircled{8}$$

$$2\operatorname{FeS}_2 = 2\operatorname{FeS} + \operatorname{S}_2 \qquad \cdots \textcircled{9}$$

$$2S + 2O_2 = 2SO_2 \qquad \cdots \textcircled{9}$$

$$4\operatorname{FeS} + 7O_2 = 2\operatorname{Fe}_2O_3 + 4SO_2 \qquad \cdots \textcircled{1}$$

在此同时,铝土矿中的一水硬铝石在焙烧的情况下也发生转变,在温度 800 ℃、保温时间 10 min 的液态氧化铝转化为过渡态的氧化铝,相变过程为:

$$2AlO(OH) \longrightarrow Al_2O_3 + H_2O \cdots$$

矿石经过焙烧预处理后,一水硬铝石的结构已经发生畸变,矿粉经过焙烧过程由于脱水而导致颗粒表面均形成不同程度的孔隙和裂纹,这些空隙和裂纹的形成使得矿石在溶出过程中与母液的接触面积增大,促进了溶出反应的进行,这也是焙烧后的氧化铝溶出率升高的原因^[32]。

2.4 添加还原剂烧结法脱硫

添加还原剂烧结法主要是以无烟煤为还原剂,

添加在碱石灰烧结氧化铝生产的过程中,使由铝土矿、碱石灰和燃料等原料带入的黄铁矿及其它含硫的化合物,在烧结时产生的硫酸钠转变成硫化钠, Fe₂O₃ 转变成 FeO,最终生成 FeS 在溶出后随赤泥排出。添加还原剂烧结的整个过程如下:

该方法在生产上已长期使用,有很好的效果,能有效地除去铝土矿中的硫;通过添加还原剂烧结铝土矿,稳定了生产时的工艺条件,同时也降低了碱的消耗,此法已有效地应用于 Bayer 烧结联合法中烧结过程含硫化合物的去除。添加石灰除硫虽然可以达到除硫效果,节约除硫成本,但是会增加生产时铝的消耗,造成浪费^[33]。

3 结论

- (1) 浮选脱硫成本较低, 是较好的优先考虑的脱硫方法, 通过反浮选铝土矿, 达到降低矿物中硫杂质的含量, 同时可以获得品位高的硫尾矿, 使矿物得到综合利用, 但有些高硫铝土矿无法通过浮选法脱硫:
- (2)通过焙烧处理,虽然除硫效果很好,对后续的生产有好的帮助,但因成本太高,不适合工业应用;
- (3)加入除硫药剂的湿法脱硫,除硫效果能达到 99%以上,但药剂的费用太贵,生产过程复杂,热耗高。

综上,选择合理的脱硫工艺可以有效地去除铝 土矿中的有害杂质,确保氧化铝的生产工艺,还能提 高铝土矿的生产效率,实现资源的合理应用。

参考文献:

- [1] 张苺. 我国铝土矿资源开发实况[J]. 中国金属通报, 2010(42);16-17.
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 梁汉轩, 鹿爱莉, 李翠平, 等. 我国铝土矿贫矿资源的开

- 发利用条件及方向[J]. 中国矿业,2011,20(7);10-13.
- [5] 阿布拉莫夫. 碱法综合处理含铝原料的物理化学原理 [M]. 长沙:中南工业大学出版社,1988.
- [6] 袁华俊,李琴琴. 氧化铝生产过程中黄铁矿的脱出方法 评述[J]. 贵州科学,1995,13(1):59-63.
- [7] 张念炳,白晨光,黎志英,等. 高硫铝土矿中含硫矿物赋 存状态及脱硫效率研究[J]. 电子显微学报,2009,28 (3):229-234.
- [8] 王晓民,张廷安,吕国志,等. 黄药类捕收剂在高硫铝土 矿浮选除硫中的应用比较[J]. 过程工程学报,2010,10 (1):7-12.
- [9] 胡小莲,陈文汩,谢巧玲. 高硫铝土矿氧化钙焙烧脱硫研究[J]. 轻金属,2010(1):9-14.
- [10] 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.
- [11] Padilla R, Vega D, Ruiz M C. Pressure Leaching of Sulfidized Chalcopyrite in Sulfuric Acid Oxygen Media [J]. Hydrometallurgy, 2007, 86(1/2):80 - 88.
- [12] Andrew R H, Suresh K B, Stephen C G. The Surface Chemistry of Bayer Process Solids [J]. Colloids, 1999, 146(1/3):359-374.
- [13] 谢眠. 论铝土矿选矿的必要性和可行性[J]. 国外金属 矿选矿,1991(Z1):69-76.
- [14] 陈文汩,谢巧玲,胡小莲. 高硫铝土矿反浮选除硫加工 合格产品实验研究[J]. 轻金属,2008,(9):8-12.
- [15] 陈文汩,谢巧玲,胡小莲. 高硫铝土矿反浮选除硫试验研究[J]. 矿冶工程,2008,28(3):34-37.
- [16] 牛芳银,张覃,张杰. 某高硫铝土矿浮选脱硫的正交试 验[J]. 矿物学报,2007,27(3/4):393-395.
- [17] 王晓民,张廷安,吕国志. 高硫铝土矿浮选除硫药剂的 选择[J]. 东北大学学报,2010,31(4):555-558.
- [18] 李长凯,孙伟,张刚. 调整剂对高硫铝土矿浮选脱硫行为的影响[J]. 有色金属,2011(1):56-59.
- [19] 王晓民,张廷安,吕国志.异丁黄药用于高硫铝土矿浮

- 选除硫的研究[J]. 轻金属,2010(2):7-11.
- [20] 王晓民,张廷安,吕国志. 高硫铝土矿浮选除硫的工艺 [J]. 稀有金属,2009,33(5):728-732.
- [21] 何伯泉,罗琳. 试论我国高硫铝土矿脱硫新方案[J]. 轻 金属原料矿山,1996(12):3-5.
- [22] 王鹏,魏洲. 高硫铝土矿脱硫技术[J]. 金属矿山,2012, (1):108-123.
- [23] 罗琳,邱冠周,刘永康,等. 论中国高硅低铁一水硬铝石型铝土矿的几种处理方法[J]. 轻金属,1996(2):14 17.
- [24] Scgenuakubg. B. C., 等. 在碱性铝酸盐溶液中浮选铝土矿[J]. 国外金属矿选矿,1986(4);15-16.
- [25] 杨重愚. 轻金属冶金学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1991.
- [26] 蒋洪. 石灰拜耳法生产氧化铝的脱硫研究[D]. 贵阳: 贵州大学,2007.
- [27] 王宝奎,郑桂兵,曾克文. 高硫铝土矿脱硫方法研究 [J]. 轻金属,2011(7):12-14.
- [28] 张风林,王克勤,邓海霞,等. 高硫铝土矿脱硫研究现状与进展[J]. 山西科技,2011,26(1):94-95.
- [29] 兰军,吴贤熙,解元承. 铝土矿生产氧化铝过程脱硫方法的研究进展[J]. 应用化工,2008,37(4):446-455.
- [30] 胡小莲,陈文汩,曹道锦. 高硫铝土矿硫的物相研究及 其在铝土矿溶出过程中除锌的应用[J]. 湖南科技大学 学报,2009,24(2):79-83.
- [31] 何润德,胡四春,黎志英. 用高硫型铝土矿生产氧化铝过程中湿法除硫方法讨论[J]. 湿法冶金,2004,23(2);66-68.
- [32] 吕国志,张廷安,鲍丽. 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.
- [33] 戚立宽,罗玉长,杨思明. 碱石灰烧结法生产 Al_20_3 过程中硫的化合物的排除[J]. 金属学报,1979,15(3): 299 304.