doi: 10.20237/j.issn.1007-7545.2025.06.010

国内外两种典型铝土矿中有机碳反应行为的对比分析

郑洁，齐利娟，康少杰，于晴

（中铝郑州有色金属研究院有限公司，郑州 450041）

摘要：以国内外两种典型铝土矿为对象，研究不同溶出工艺条件对两种矿石中有机碳反应率及草酸盐转化率的影响。结果表明：在适宜条件下，国产矿中有机碳的反应率约为33%，草酸钠转化率约为15%，生产1 t氧化铝约1 kg有机碳进入生产系统，同时产生约2.63 kg草酸钠；进口矿采用低温溶出工艺时，有机碳的转化率约为55%，草酸钠的转化率约为8%，每吨氧化铝草酸钠转化量约为1.58 kg。进口矿采用高温溶出工艺时，建议溶出温度265 ℃，溶出时间5～10 min，在此条件下，有机碳的转化率约为60%，生产1 t氧化铝约2 kg有机碳进入生产系统，是国产矿的2倍，同时草酸钠的转化率约为15%～16%，每吨氧化铝草酸钠转化量为2.9～3.05 kg。

关键词：铝土矿；氧化铝；有机碳；草酸钠

中图分类号：TF821 **文献标志码：**A **文章编号：**1007-7545(2025)06-0094-05

Comparative Analysis of Organic Carbon Reaction Behavior of Two Typical Bauxite Ores at Home and Abroad

ZHENG Jie，QI Lijuan，KANG Shaojie，YU Qing

(Zhengzhou Non-ferrous Metals Research Institute Co.，Ltd. of CHALCO，Zhengzhou 450041，China)

Abstract：Bauxite is the main source of organic matter in the production process of alumina，and at present，organic matter has become a key common problem in the production of alumina，which urgently needs to be solved. In order to provide theoretical basis for the removal of organic matter in China′s alumina production enterprises，applying two typical bauxites at home and abroad as the research object to study the influence of different leaching process conditions on the digestion of alumina，the reaction rate of organic carbon and the conversion rate of oxalate of the two bauxites. The results show that the appropriate leaching process conditions for domestic bauxite are：leaching temperature≥ 265 ℃，leaching time of about 60 min，and lime addition of about 9%. Under these conditions，the alumina digestion rate of this bauxite is greater than 86.5%，the organic carbon reaction rate is about 33%，the sodium oxalate conversion rate is about 15%，and about one kilogram of organic carbon enters the system for the production of one ton of alumina，while about 2.63 kilograms of sodium oxalate is produced at the same time；When the low-temperature leaching process is used for imported bauxite，it is recommended to use a leaching temperature of 145 ℃ and leaching time of 30 min. Under these conditions，the digestion rate of alumina is about 89.5%，the conversion rate of organic carbon about 55%，the conversion rate of sodium oxalate is about 8%，and the conversion amount of sodium oxalate is about 1.5 kilograms per ton of Al_2O_3；When the high-temperature leaching process is used for imported bauxite，it is recommended to use a leaching temperature of 265 ℃ and leaching

收稿日期：2024-04-01

基金项目：广西科技重大专项(2023AA12005)

作者简介：郑洁(1986—)，女，硕士，工程师

time of 5 to 10 minutes. Under these conditions, the conversion rate of organic carbon is about 60%, and the conversion rate of oxalate is about 15% to 16%, with a conversion amount of sodium oxalate of 2.9 to 3.05 kilograms per ton of Al_2O_3. Overall, the organic carbon reactivity of imported bauxite is significantly higher than that of domestic bauxite, with about two kilograms of organic carbon entering the system for every ton of alumina produced, which is twice that of domestic ore. However, the conversion rate of organic carbon to sodium oxalate is relatively high both types of ore. Therefore, whether using domestic ore or imported ore to produce alumina, it is necessary to pay attention to the changes in the content of organic and sodium oxalate in the system and make technical preparations for the removal of sodium oxalate.

Key words: bauxite; alumina; organic carbon; sodium oxalate

近年来，我国铝土矿进口量持续增加，2023年达到1.41亿t。随着国产铝土矿品质及产量的下降，未来我国铝土矿的进口量仍将持续增长。现国内氧化铝产业布局正逐渐向沿海区域转移，因此未来采用国产一水硬铝石及进口三水铝石两种类型铝土矿生产氧化铝的现状将在我国长期存在。

国产一水硬铝石型铝土矿难溶，需高温加石灰的生产工艺；进口三水铝石矿易溶，采用低温不加石灰的生产工艺即可实现较高的氧化铝溶出率，国产矿和进口矿的氧化铝生产工艺大不相同[1]。但铝土矿中的腐殖酸类大分子有机物均能经过预脱硅、溶出工序进入铝酸钠溶液，并逐渐降解为低分子有机物，最终形成草酸钠、碳酸钠和其它低分子钠盐[2]。氧化铝生产流程中的有机物会对生产造成严重的负面影响，包括溶液黏度增大、分解槽泡沫增多、碱耗增大、分解率降低、氧化铝产品粒度细化、钠含量超标、白度降低等一系列问题。目前，几乎所有的拜耳法氧化铝企业都面临着系统中有机物含量偏高的问题[3-4]。

国内外专家学者对两种类型铝土矿的氧化铝生产工艺[5-8]及生产系统中有机物的脱除进行了广泛深入的研究，开发了多种有机物脱除技术，但对铝土矿中有机碳反应率及草酸盐转化规律的基础研究较少。因此本文以国内外两种典型铝土矿为对象，系统研究溶出过程中有机碳的反应率及草酸盐的转化规律，并进行对比分析，以期为我国氧化铝生产企业提供有机物脱除的理论依据。

1　试验原料与方法

1.1　原料

试验原料为两种典型铝土矿，一种是国产矿，另一种是进口矿。

国产矿的化学成分(%)：Al_2O_3 53.41、SiO_2 4.8、Fe_2O_3 23.44、TiO_2 3.27、K_2O 0.066、Na_2O 0.049、CaO 0.33、MgO 0.12、LOI 13.61，总碳0.21、有机碳0.14，A/S=11.13；物相组成(%)：一水硬铝石56.0、三水铝石4.0、高岭石8.2、石英1.0、赤铁矿6.0、针铁矿20.0、锐钛矿2.8、金红石0.5、方解石0.3、白云石0.3。图1为国产矿的X射线衍射图谱。

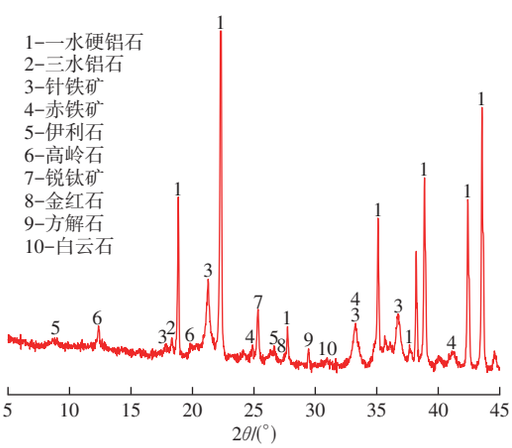

图1　国产矿的XRD谱

Fig. 1　XRD pattern of domestic bauxite

进口矿的化学成分(%)：Al_2O_3 44.08、SiO_2 2.05、Fe_2O_3 25.36、TiO_2 2.85、K_2O 0.024、Na_2O 0.029、CaO 0.038、MgO 0.033、LOI 24.16，总碳0.17、有机碳0.14，A/S=20.50；物相组成(%)：三水铝石61.0、一水软铝石2.0、高岭石2.3、石英1.0、赤铁矿12.3、铝针铁矿16.9、锐钛矿2.4、金红石0.5。图2为进口矿的X射线衍射图谱。

从化学成分可以看出，国产矿中Al_2O_3和SiO_2含量相对较高，分别为53.41%和4.8%，A/S=11.13；进口矿中SiO_2含量较低，仅2.05%，A/S较高，达到20.50；同时可以看出，两种矿石均为高铁铝土矿，且矿石中的有机碳含量均为0.14%。

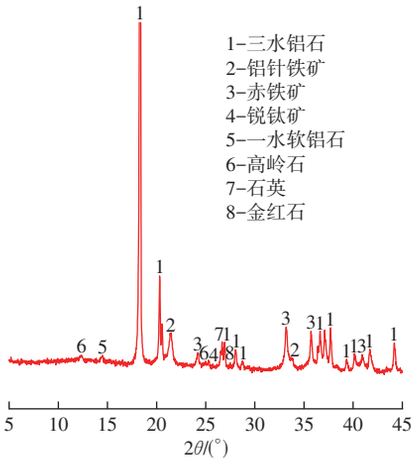

图2 进口矿的XRD谱

Fig. 2 XRD pattern of imported bauxite

从物相组成和XRD谱可以看出，国产矿为一水硬铝石型铝土矿(56%)，含有少量的三水铝石(4%)，含铁矿物主要为针铁矿(20%)和赤铁矿(6%)；进口矿为三水铝石型铝土矿(61.0%)，含有少量一水软铝石(2%)，含铁矿物主要为铝针铁矿(16.9%)和赤铁矿(12.3%)；两种矿石的含硅矿物均为高岭石和石英，含钛矿物均为锐钛矿和金红石。

试验用溶出母液均为工业铝酸钠溶液，国产矿溶出用母液的全碱(Na_2O_T)、苛碱(Na_2O_K)、氧化铝(Al_2O_3)和$C_2O_4^{2-}$浓度分别为261、250、140和0.80 g/L，分子比为2.94；进口矿溶出用母液的全碱(Na_2O_T)、苛碱(Na_2O_K)、氧化铝(Al_2O_3)和$C_2O_4^{2-}$浓度分别为238、205、116和0.81 g/L，分子比为2.91。

1.2 方法

根据拜耳法溶出配料分子比计算出配矿量，按照文献[9]的方法进行溶出试验，采用碳硫分析仪进行赤泥中总碳和有机碳含量分析，滤液进行苛碱、氧化铝和草酸钠浓度分析。

有机碳的反应率(即有机碳进入溶出液的比例)η_C计算公式：

$$\eta_C=\frac{(C/F)_{矿}-(C/F)_{泥}}{(C/F)_{矿}}\times 100\%$$

式中，$(C/F)_{矿}$为矿石中有机碳与Fe_2O_3的质量比；$(C/F)_{泥}$为赤泥中有机碳与Fe_2O_3的质量比。

草酸钠的转化率(即矿石中有机碳转化为草酸钠的比例)$\eta_{Na_2C_2O_4}$计算公式：

$$\eta_{Na_2C_2O_4}=\frac{(V_1W_1-V_0W_0)/88\times 24}{m_{矿}\times C_{矿}/100}\times 100\%$$

式中，V_0、V_1分别为溶出前后铝酸钠溶液的体积(L)；W_0、W_1分别为溶出前后铝酸钠溶液中$C_2O_4^{2-}$的浓度(g/L)；$m_{矿}$为铝土矿配矿量(g)；$C_{矿}$为铝土矿中有机碳的百分含量(%)。

2 结果与讨论

2.1 国产矿中氧化铝及有机碳的反应行为

研究了不同溶出条件下，石灰添加量、溶出时间及溶出温度对铝土矿中氧化铝溶出效果、有机碳反应率及草酸钠转化率的影响，结果如表1所示。

表1 国产矿溶出试验结果

Table 1 Results of domestic bauxite digestion test

溶出温度/℃	溶出时间/min	石灰添加量/%	A/F	N/S	$\eta_{Al_2O_3}$/%	$\eta_{有机碳}$/%	草酸钠转化率/%	每吨干矿草酸钠转化量/kg
265	60	5	0.39	0.52	82.79	30.69	12.87	1.01
265	60	7	0.31	0.41	86.40	33.06	14.17	1.11
265	60	9	0.31	0.34	86.54	33.19	15.57	1.22
265	60	11	0.30	0.24	86.82	33.50	16.66	1.30
265	30	9	0.39	0.38	82.77	27.66	8.40	0.66
265	45	9	0.34	0.37	85.14	30.76	9.80	0.77
265	60	9	0.31	0.34	86.54	33.19	15.57	1.22
265	75	9	0.29	0.31	87.44	33.91	15.81	1.24
255	60	9	0.41	0.34	82.03	29.70	11.70	0.91
260	60	9	0.38	0.35	83.37	30.54	15.40	1.20
265	60	9	0.31	0.34	86.54	33.19	15.57	1.22
270	60	9	0.29	0.33	87.43	33.77	16.20	1.27

从表1可以看出，在溶出温度265 ℃、溶出时间60 min条件下，随着石灰添加量从5%增加至7%，氧化铝溶出率从82.79%显著升高至86.40%，有机碳反应率从30.69%升高至33.06%，草酸钠转化率从12.87%升高至14.17%，草酸钠转化量从每吨干矿1.01 kg升高至1.11 kg；继续增加石灰添加量至11%，氧化铝溶出率缓慢增加至86.82%，有机碳反应率提高至33.50%，草酸钠转化率提高至16.66%，

草酸钠转化量升高至每吨干矿 1.30 kg。

在溶出温度 265 ℃、石灰添加量 9% 的条件下，随着溶出时间从 30 min 延长到 75 min，氧化铝溶出率从 82.77% 升高至 87.44%，有机碳反应率从 27.66% 升高至 33.91%，草酸钠转化率从 8.4% 升高至 15.81%，草酸钠转化量从每吨干矿 0.66 kg 提高至 1.24 kg。

在溶出时间 60 min、石灰添加量 9% 的条件下，随着溶出温度从 255 ℃升高到 270 ℃，氧化铝溶出率从 82.03% 升高至 87.43%，有机碳反应率从 29.70% 提高至 33.77%，草酸钠转化率从 11.7% 提高至 16.2%，草酸钠转化量从每吨干矿 0.91 kg 提高至 1.27 kg。

综上所述，提高溶出温度、延长反应时间、增加石灰添加量，均有利于提高国产矿的氧化铝溶出率，但同时也会造成有机碳反应率和草酸钠转化率的增加，造成系统中有机物和草酸盐含量升高，给生产造成不利影响。根据以上试验试验结果，建议该铝土矿的溶出工艺条件为：石灰添加量 9% 左右，265 ℃以上溶出 60 min 以上，在该条件下，该矿石的氧化铝溶出率大于 86.5%，有机碳转化率约为 33%，草酸钠转化量约为每吨干矿 1.2～1.3 kg。

2.2　进口矿中氧化铝及有机碳的反应行为

2.2.1　进口矿中氧化铝的反应行为

针对进口三水铝石型铝土矿，目前普遍采用低温拜耳法溶出工艺，但国内也有部分企业为了回收矿石中少量的一水软铝石，采用中高温溶出工艺进行生产，因此根据进口矿的使用现状，试验研究了不同溶出温度(145～265 ℃)对进口矿中氧化铝溶出效果的影响，结果如图 3 和图 4 所示。

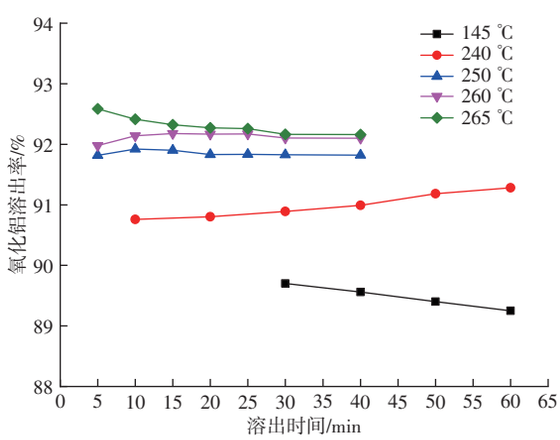

图 3　溶出温度和溶出时间对氧化铝溶出率的影响

Fig. 3　Influences of digestion temperature and duration time on digestion rate of alumina

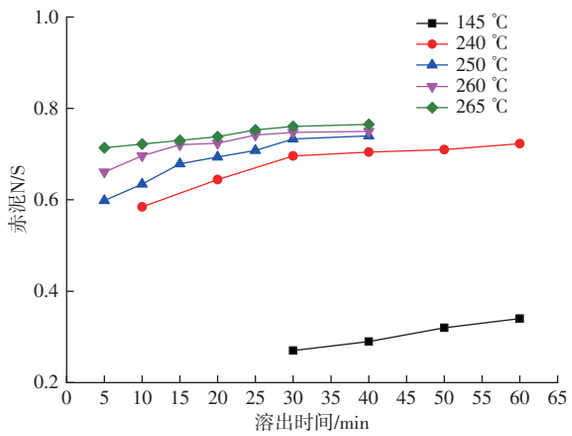

图 4　溶出温度和溶出时间对赤泥 N/S 的影响

Fig. 4　Influences of digestion temperature and duration time on N/S of red mud

从图 3 可以看出，溶出温度 145 ℃时，溶出时间从 30 min 延长到 60 min，氧化铝溶出率呈缓慢降低趋势，从 89.5% 缓慢降低至 89%；升高溶出温度至 240 ℃，氧化铝溶出率显著升高，且随着溶出时间从 10 min 延长到 60 min，氧化铝溶出率从 90.5% 升高到 91.2%；继续升高溶出温度至 250 ℃和 260 ℃，溶出时间从 5 min 延长到 10 min，氧化铝溶出率略有升高，继续延长溶出时间氧化铝溶出率变化不大；继续升高溶出温度至 265 ℃，溶出温度 5 min 时，氧化铝溶出率最高，为 92.6%，较低温溶出增加 3 个百分点，延长溶出时间，氧化铝溶出率略有降低。从图 4 可以看出，赤泥 N/S 随着溶出温度的升高和溶出时间的延长均呈升高趋势。

以上溶出试验结果说明，进口三水铝石矿在低温 145 ℃、溶出时间 30 min 条件下，三水铝石已完全反应，延长溶出时间促进了脱硅反应，造成氧化铝损失，同时赤泥 N/S 升高。升高溶出温度至 240～260 ℃，一水软铝石溶出，氧化铝溶出率显著提高，且延长溶出时间促进了一水软铝石的反应；溶出温度 265 ℃时，溶出时间 5 min，氧化铝溶出率最高，表明在高温条件下短时间就能实现一水软铝石的全部溶出，延长溶出时间，脱硅反应造成氧化铝损失。

2.2.2　进口矿中有机碳的反应行为

试验研究了不同溶出温度(145～265 ℃)、不同溶出时间(5～60 min)对进口矿中有机碳反应率及草酸钠转化率的影响，结果如图 5 和图 6 所示。

从图 5 可以看出，溶出温度 145 ℃时，进口矿有机碳反应率约为 55%，延长溶出时间，有机碳反应率略有升高，但整体变化不大。升高溶出温度有机碳反应率有所增加，溶出温度 240 ℃时，有机碳反应

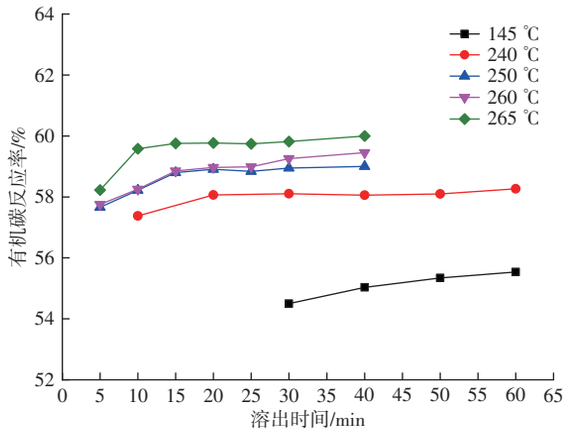

图5 溶出温度和溶出时间对有机碳反应率的影响

Fig. 5 Influences of digestion temperature and duration time on organic carbon reaction rate

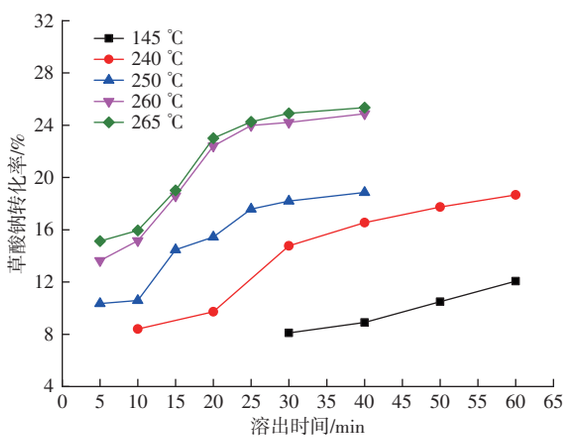

图6 溶出温度和溶出时间对草酸盐转化率的影响

Fig. 6 Influences of digestion temperature and duration time on oxalate conversion rate

率约为58%，溶出温度250～260 ℃时，有机碳反应率约为59%，溶出温度265 ℃时，有机碳反应率约为60%。整体来说，溶出温度对有机碳反应率影响较大，溶出时间影响较小。

从图6可以看出，溶出温度和溶出时间对草酸钠转化率均有较大影响，升高溶出温度、延长溶出时间均会促进溶液中有机物向草酸钠的转化。

综合以上试验结果，该进口矿采低温145 ℃溶出时，建议溶出时间30 min左右，生产1 t氧化铝约有1.92～1.96 kg有机碳进入生产系统，草酸钠产生量约1.58 kg。为了降低矿耗也可采用高温短时间溶出工艺，建议溶出温度260 ℃以上、溶出时间5～10 min，在该溶出条件下，吨铝理论矿耗约为2.45～2.46 t，生产1 t氧化铝约有2 kg有机碳进入生产系统，同时产生2.63～3.05 kg草酸钠。

对比该国产矿和进口矿的分析结果，国产矿溶出过程进入生产系统中的有机碳较少，约为每吨氧化铝1 kg；进口矿溶出过程进入生产系统中的有机碳约2 kg，是国产矿的2倍。两种矿石中有机碳转化为草酸钠的比例均比较高，基本约为每吨氧化铝2～3 kg。因此，不管采用国产矿还是进口矿生产氧化铝，均要关注系统中有机碳含量及草酸钠含量的变化情况，做好草酸钠脱除的技术准备。

3 结论

1) 国产矿生产氧化铝过程中有机碳的反应率约为33%，提高溶出温度、延长反应时间，有机碳的反应率变化不大，但草酸钠的转化量呈升高趋势。在适宜溶出条件下，草酸钠的转化率约为15%，生产1 t氧化铝约1 kg有机碳进入生产系统，同时产生约2.63 kg草酸钠。

2) 进口矿采用低温溶出工艺时，建议溶出温度145 ℃，溶出时间30 min，在此条件下，矿石中氧化铝溶出率约为89.5%，有机碳的转化率约为55%，草酸钠的转化率约为8%，草酸钠转化量为每吨氧化铝1.58 kg。

3) 进口矿采用高温溶出工艺时，建议溶出温度265 ℃，溶出时间5～10 min，在此条件下，矿石中氧化铝溶出率较低温溶出增加3个百分点，有机碳的转化率约为60%，生产1 t氧化铝约2 kg有机碳进入生产系统，是国产矿的2倍，同时草酸钠的转化率约为15%～16%，草酸钠转化量为每吨氧化铝2.9～3.05 kg。

4) 两种矿石中有机碳转化为草酸钠的比例均比较高，因此，不管采用国产矿还是进口矿生产氧化铝，均要关注系统中有机碳含量及草酸钠含量的变化情况，做好草酸钠脱除的技术准备。

参考文献

[1] 白英伟. 浅谈铝土矿的拜尔溶出工艺[C]//第十五界中国科学技术协会第15分会场：全国铝冶金技术研讨会论文集. 贵阳，2013：1-6.
BAI Y W. Simple discuss about the Bayer digestion process of bauxite[C]//The 15th Session of the 15th China Association for Science and Technology: Proceedings of the National Aluminum Metallurgical Technology Seminar. Guiyang, 2013: 1-6.

[2] 张妮. 拜耳法流程中有机物的行为研究[D]. 长沙：中南

（下转第108页）

[13] 汤祺,鲍迪,邵少雄,等. 混合澄清槽内离子液体体系的三相流体动力学模拟[J]. 化工进展,2021,40(10):5468-5479.
TANG Q, BAO D, SHAO S X, et al. Three-phase fluid dynamics simulation of ionic liquid system in mixer-settler[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2021, 40(10): 5468-5479.

[14] 叶思施,唐巧,王运东. 混合澄清槽澄清室内流场特性测量[J]. 化工学报,2020,71(2):535-543.
YE S S, TANG Q, WANG Y D. Measurement of flow characteristics of settler in mixer-settler[J]. CIESC Journal, 2020, 71(2): 535-543.

[15] 于婷,喻修成,何辉,等. 全逆流混合澄清槽中萃取体系料液流场CFD模拟研究[J]. 原子能科学技术,2023,57(增刊1):8-17.
YU T, YU X C, HE H, et al. CFD simulation study of full countercurrent mixer-settler[J]. Atomic Energy Science and Technology, 2023, 57(Suppl. 1): 8-17.

[16] 常智舵,吴声,程福祥,等. 稀土萃取分离中混合澄清槽的仿真模拟系统[J]. 中国稀土学报,2023,41(3):623-629.
CHANG Z D, WU S, CHENG X F, et al. Simulation system of mixer-settlers in rare earth extraction separation[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2023, 41(3): 623-629.

[17] 龚姚腾,聂林,郜飘飘,等. 稀土萃取槽混合室结构研究[J]. 机械设计与制造,2016(8):128-134.
GONG Y T, NIE L, GAO P P, et al. Study on the structure of mixing chamber in rare earth extraction tank[J]. Machinery Design & Manufacture, 2016(8): 128-134.

(上接第 98 页)

大学,2008.
ZHENG N. Study on the behavior of organics in Bayer process[D]. Changsha: Central South University, 2008.

[3] 鲁少冲,李军旗,赵飞,等. 铝酸钠溶液中有机物的危害与排除[J]. 中国稀土学报,2008,26(8):988-991.
LU S C, LI J Q, ZHAO F, et al. Jeopardy and removal of organic compounds in sodium aluminate liquor[J]. Journal of the Chinese Society of Rare Earths, 2008, 26(8): 988-991.

[4] 陈国华,李来时. 有机物对拜耳法生产氧化铝过程的影响及对策[J]. 轻金属,2012(8):15-18.
CHEN G H, LI L S. Influence of organic on Bayer process of alumina industry and counter measure[J]. Light Metals, 2012(8): 15-18.

[5] 左林举. 三水铝石矿溶出指标优化的探讨[J]. 轻金属,2011(6):8-9.
ZUO L J. Discussion on the index optimization of gibbsite digestion[J]. Light Metals, 2011(6): 8-9.

[6] 杨会宾,涂赣峰,潘晓林,等. 高铁三水铝石矿溶出动力学[J].有色金属(冶炼部分),2016(2):18-22.
YANG H B, TU G F, PAN X L, et al. Dissolution kinetics of high iron gibbsite bauxite[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2016(2): 18-22.

[7] 姜跃华. 三水/一水软铝石混合型矿溶出工艺优化[J]. 轻金属,2011(增刊1):57-59.
JIANG Y H. Digestion process optimization of gibbsite mixed with boehmite[J]. Light Metals, 2011(Suppl.1): 57-59.

[8] 张正勇. 三水/一水软铝石混合型铝土矿溶出实验研究[J]. 轻金属,2019(1):10-13.
ZHANG Z Y. Experimental study on digestion of gibbsite and boehmite mixture[J]. Light Metals, 2019(1): 10-13.

[9] 郑洁,齐利娟,关晓鸽,等. 溶出温度对三水铝石与一水软铝石混合型铝土矿溶出及赤泥沉降性能的影响[J]. 有色金属(冶炼部分),2023(12):38-42.
ZHENG J, QI L J, GUAN X G, et al. Effect of digestion temperature on digestion and settling properties of Gibbsite and boehmite hybrid bauxite[J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2023(12): 38-42.