

拜耳法生产氧化铝过程铝酸钠溶液中 S^{2-} 和 $S_2O_3^{2-}$ 的测定

苑京久^{1,2}, 陈朝轶^{*1,2}, 毛小浩^{1,2}, 李军旗^{1,2}, 兰苑培^{1,2}

(1. 贵州大学材料与冶金学院, 贵州贵阳 550025; 2. 贵州省冶金工程与过程节能重点实验室, 贵州贵阳 550025)

摘要: 采用拜耳法利用高硫铝土矿生产氧化铝时, 矿石中的硫在溶出后主要以 S^{2-} 和 $S_2O_3^{2-}$ 等形式进入生产过程中的铝酸钠溶液, 对生产造成一系列的危害。实验通过设计的特殊装置, 在含硫的铝酸钠溶液中添加氯化亚锡的盐酸溶液, 以氮气为保护气体和载体, 生成的硫化氢气体与醋酸镉溶液反应生成硫化镉沉淀, 再采用间接碘量法测定 S^{2-} 含量; 加入硝酸银溶液生成硫代硫酸银、亚硫酸银和硫酸银沉淀, 再添加氨水溶解亚硫酸银和硫酸银沉淀, 根据硫代硫酸银水解后的硫化银沉淀量计算 $S_2O_3^{2-}$ 含量。试验研究了氮气流速、氨水加入量和淀粉指示剂加入量对测定结果的影响。实验方法用于测定 3 种模拟铝酸钠溶液中 S^{2-} 和 $S_2O_3^{2-}$, S^{2-} 和 $S_2O_3^{2-}$ 的回收率均为 95%, S^{2-} 和 $S_2O_3^{2-}$ 测定结果的相对标准偏差 (RSD, $n=5$) 分别为 0.12%~0.34% 和 0.27%~0.57%。按照实验方法对 3 份贵州某铝厂拜耳法生产氧化铝过程铝酸钠溶液中 S^{2-} 和 $S_2O_3^{2-}$ 进行测定, S^{2-} 和 $S_2O_3^{2-}$ 测定结果的 RSD ($n=5$) 分别为 0.28%~0.35% 和 0.32%~0.46%, 加标回收率为 94%~95%。

关键词: 铝酸钠溶液; S^{2-} ; $S_2O_3^{2-}$; 拜耳法生产氧化铝

中图分类号: O655.1; O657.32

文献标志码: A

文章编号: 1000-7571(2020)01-0028-05

采用拜耳法利用高硫铝土矿生产氧化铝时, 矿石中的硫会转化为 S^{2-} 、 $S_2O_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 和 SO_4^{2-} , 造成生产过程中的铝酸钠溶液中离子复杂, 从而导致碱耗增加、设备腐蚀以及产品质量降低, 因此测定铝酸钠溶液中硫含量至关重要^[1-4]。

铝酸钠溶液中硫含量的测定, 关键在于 S^{2-} 和 $S_2O_3^{2-}$ 这两种低价态硫的测定, 而采用电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES)^[5] 和电化学分析法^[6] 测定时结果不稳定, 因此目前仍然主要采用化学湿法分析^[7]。现有的化学湿法^[8-11] 先测定全硫和其他价态的硫, 根据差量法间接测定出铝酸钠溶液中 S^{2-} 含量, 因此其他价态硫测定的误差影响 S^{2-} 的测定结果, 而且操作复杂; 测定 $S_2O_3^{2-}$ 含量, 需要先采用甲醛溶液掩蔽 SO_3^{2-} , 而甲醛对人体有一定的危害, 且掩蔽效果并不稳定。

本文通过设计的特殊装置, 添加氯化亚锡的盐

酸溶液, 以氮气为保护气体和载体, 生成的硫化氢气体与醋酸镉溶液反应生成硫化镉沉淀, 再采用间接碘量法测定铝酸钠溶液 (含 S^{2-} 、 $S_2O_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 和 SO_4^{2-}) 中 S^{2-} 含量, 并考察了氮气流速对测定结果的影响; 采用硝酸银溶液作为沉淀剂, 添加氨水溶解亚硫酸银和硫酸银沉淀, 根据硫代硫酸银水解后的硫化银沉淀量计算 $S_2O_3^{2-}$ 含量, 避免了甲醛的毒性和不稳定性; 并考察了氨水加入量和淀粉指示剂加入量对测定结果的影响。方法应用于实际生产过程中 S^{2-} 和 $S_2O_3^{2-}$ 的测定, 结果满意。

1 实验部分

1.1 实验原理

S^{2-} 含量的测定是在设计的特殊装置中, 采用氯化亚锡的盐酸溶液使 S^{2-} 以硫化氢气体逸出^[12], 氯化亚锡可以保证在酸化时生成的硫化氢气体不被

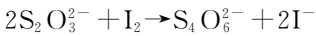
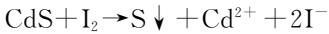
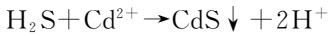
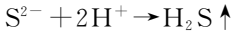
收稿日期: 2019-05-27

基金项目: 国家自然科学基金项目 (U1812402, 51574095, 51774102); 贵州省教育厅项目 (黔教合 KY[2015]334); 贵州省科技计划项目 (黔科合平台人才 [2017]5626, [2017]5788)

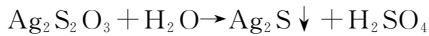
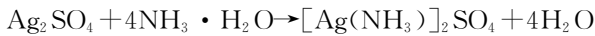
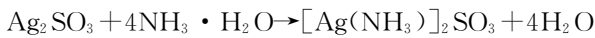
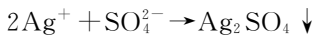
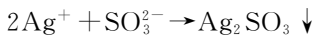
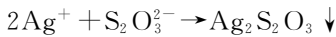
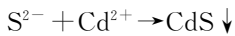
作者简介: 苑京久 (1995—), 男, 硕士生, 研究方向为湿法冶金、电化学方向; E-mail: 79203408@qq.com

* 通讯联系人: 陈朝轶 (1977—), 男, 博士, 教授, 研究方向为湿法冶金、电化学方向; E-mail: cey1977@126.com

氧化。为保证硫化氢气体被快速吸收,避免流通中被氧化,用氮气运送与醋酸镉反应,再采用间接碘量法滴定,主要涉及的反应如下:



测定 $S_2O_3^{2-}$ 含量时,采用醋酸酸化,添加醋酸镉溶液分离 S^{2-} ,加硝酸银溶液使 $S_2O_3^{2-}$ 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 沉淀^[13];再用氨水溶解,硫代硫酸银水解为硫化银沉淀,根据硫化银沉淀量可计算 $S_2O_3^{2-}$ 含量。主要涉及的反应如下:



1.2 实验试剂

采用分析纯试剂,按照 GB/T 601—2016 配制碘标准滴定溶液, $c_1 = 0.02 \text{ mol/L}$; 硫代硫酸钠标准滴定溶液, $c_2 = 0.01 \text{ mol/L}$; 甲基橙指示剂: 1 g/L ; 氯化钡溶液: 100 g/L ; 淀粉溶液: 5 g/L ; 硝酸银溶液: 50 g/L ; 20% 醋酸。

含硫模拟铝酸钠溶液:按照文献^[13]所述方法配制铝酸钠溶液(氢氧化钠质量浓度为 53.66 g/L , 氧化铝质量浓度为 129.14 g/L),分别加入定量的硫化钠、硫代硫酸钠、亚硫酸钠和硫酸钠标准溶液。氯化亚锡的盐酸溶液:称取 12 g 氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$),溶解于 50 mL 盐酸中,转入 100 mL 容量瓶中定容,混匀备用;醋酸镉溶液:称取 15 g 醋酸镉 $[(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cd} \cdot 3\text{H}_2\text{O}]$,溶解于少量水中,加入 250 mL 冰醋酸,转入 1000 mL 容量瓶中定容,混匀备用。

实验用水为蒸馏水。

1.3 实验方法

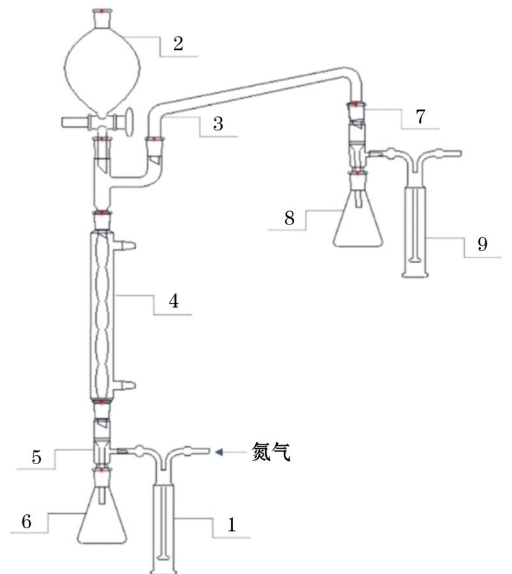
1.3.1 S^{2-} 含量测定方法

测定 S^{2-} 的装置示意图见图 1。取 2 mL 待测溶液加入锥形瓶(6)中,另取一组空白样,随同进行实验。在吸收瓶(8)、气体洗涤瓶(1)和(9)中加入足量醋酸镉溶液,通氮气将装置内空气排尽。调节氮气流速为 90 mL/min ,将 50 mL 氯化亚锡的盐酸溶液慢慢从分液漏斗(2)加入锥形瓶中,等锥形瓶(6)加

热沸腾 30 min 后,继续通氮气 10 min ,保证气体洗涤瓶(9)中的溶液为无色。卸开接收器(7),用水冲洗接收器,加入过量、定量的碘标准滴定溶液,用硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定,近终点时加淀粉指示剂 3 mL ,继续滴定至溶液蓝色消失为终点,由式(1)计算出 S^{2-} 质量浓度 $\rho_{T1} (\text{g/L})$,测定值为 5 份溶液的平均值。

$$\rho_{T1} = [(V_1 - 2V_2) \times 0.00016] / 0.002 \quad (1)$$

式中: V_1 为加入的碘标准滴定溶液体积, mL ; V_2 为消耗的硫代硫酸钠标准溶液体积, mL ; 0.00016 为 1 mL 0.01 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液相当于 S^{2-} 的质量, g/mL ; 0.002 为待测溶液体积, L 。



1. 气体洗涤瓶,接通氮气,内装醋酸镉溶液;2. 分液漏斗,内装氯化亚锡的盐酸溶液;3. 连接器;4. 冷凝管;5. 减速连接器;6. 锥形瓶,内放待测液;7. 接收器;8. 吸收瓶,内装醋酸镉溶液;9. 气体洗涤瓶,内装醋酸镉溶液。

图 1 测定 S^{2-} 的装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram device for measuring S^{2-}

1.3.2 $S_2O_3^{2-}$ 测定方法

移取 10 mL 待测溶液于锥形瓶中,另取一组空白样,随同进行实验。滴入 $2 \sim 3$ 滴酚酞指示剂,加一定量的 $20\% (\text{V/V})$ 醋酸至溶液变无色。加过量醋酸镉溶液沉淀分离 S^{2-} ,过滤后加过量硝酸银溶液反应 15 min 。加入氨水使沉淀溶解,过滤后将滤渣放入质量为 m_1 的恒重坩埚内在电炉上加热 5 min ,在 $750 \sim 780^\circ\text{C}$ 氮气保护的马弗炉中灰化 30 min ,冷却后称量恒重坩埚的质量 m_2 ,空白样恒重坩埚灰化前后质量变化量为 Δm ,根据硫化银沉淀量,由式(2)计算出 $S_2O_3^{2-}$ 质量浓度 $\rho_{T2} (\text{g/L})$,测定值为 5 份溶液的平均值。

$$\rho_{T2} = [(m_2 - m_1 - \Delta m) \times 0.4553] / 0.01 \quad (2)$$

式中： m_2 为灰化后恒重坩埚的质量，g； m_1 为恒重坩埚的质量，g； Δm 为检测空白样的恒重坩埚变化的质量，g；0.4553 为硫化银转化为 $S_2O_3^{2-}$ 的系数；0.01 为待测溶液体积，L。

2 结果与讨论

2.1 氨气流速

氨气作为载体运送硫化氢气体与醋酸镉溶液反应，流速影响 S^{2-} 的测定结果。移取 2 mL 含硫模拟铝酸钠溶液，通氨气 40 min，不同氨气流速对 S^{2-} 测定结果的影响如图 2 所示。

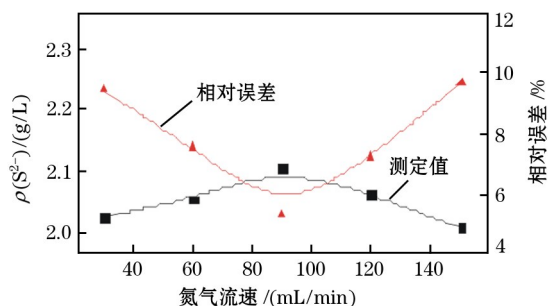


图 2 氨气流速对测定 S^{2-} 的影响

Fig. 2 Effect of N_2 flow rate on determination of S^{2-}

由图 2 可知，随着氨气流速的增加， S^{2-} 测定值先增大后减小，相对误差先减小后增大。氨气流速由 30 mL/min 增加到 90 mL/min， S^{2-} 测定值由 2.03 g/L 增大到 2.11 g/L，相对误差由 9.40% 减小到 5.27%；当氨气流速为 150 mL/min 时，测定值减小到 2.01 g/L，相对误差增大到 9.67%。分析认为氨气流速增大，减小了硫化氢气体因与器壁的充分接触而附着的损耗，可以被吸收瓶内的醋酸镉溶液吸收，间接碘量法的测定结果也逐渐增大；若流速过大，硫化氢气体流速也过大，未能充分被醋酸镉溶液吸收而排出装置外，导致测定结果降低。因此，本法中设定氨气流速为 90 mL/min。

2.2 氨水加入量

氨水可溶解亚硫酸银和硫酸银沉淀，加入量影响 $S_2O_3^{2-}$ 测定结果。移取 10 mL 含硫模拟铝酸钠溶液，考察了不同氨水加入量对 $S_2O_3^{2-}$ 测定结果的影响，如图 3 所示。

由图 3 可知，随着氨水加入量的增加， $S_2O_3^{2-}$ 测定值逐渐增大，相对误差逐渐降低。氨水加入量从 5 mL 增加到 20 mL，测定值由 1.16 g/L 增大到 1.22 g/L，相对误差由 10.01% 减小到 5.03%；当氨

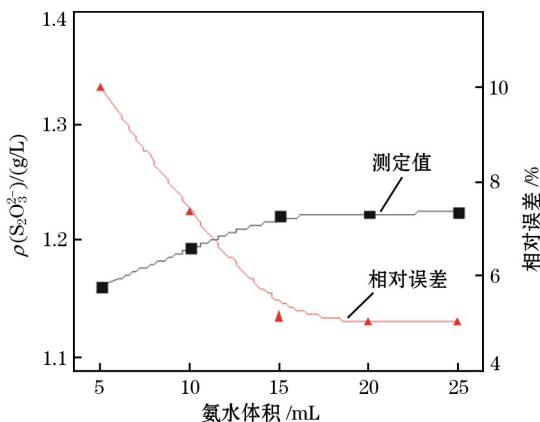


图 3 氨水添加量对测定 $S_2O_3^{2-}$ 浓度的影响

Fig. 3 Effect of ammonia addition on determination of $S_2O_3^{2-}$

水加入量为 25 mL 时，测定值增大到 1.23 g/L，相对误差减小到 5.02%；若继续增大氨水加入量，对正确度的提高作用不大。主要原因是测定过程中加入硝酸银溶液生成稳定的硫代硫酸银、亚硫酸银和硫酸银沉淀，利用氨水溶解亚硫酸银和硫酸银沉淀而不能溶解硫代硫酸银的性质测定 $S_2O_3^{2-}$ 的含量，随着氨水加入量的增多，沉淀物被溶解后有更多剩余的氨水促进硫代硫酸银水解生成硫化银沉淀，计算出测定结果的相对误差越小，正确度越高。因此，本法选择氨水的加入量为 20 mL。

2.3 淀粉指示剂加入量

相关研究表明^[10]，淀粉指示剂的加入量对测定结果有一定的影响。在测定 S^{2-} 过程中，分别加入 1.0~4.0 mL 淀粉指示剂进行试验。结果发现，当淀粉指示剂加入量为 3~4 mL 时，溶液为深蓝色，滴定终点颜色变化明显。过多的淀粉指示剂对溶液中的离子吸附作用强，影响测定结果。因此，本法选择淀粉指示剂的加入量为 3 mL。

3 样品分析

3.1 模拟铝酸钠溶液

根据实验方法对 3 种模拟铝酸钠溶液（含 1.56 g/L SO_3^{2-} 、2.70 g/L SO_4^{2-} ）中 S^{2-} 和 $S_2O_3^{2-}$ 进行测定，结果如表 1 所示。

由表 1 可知， S^{2-} 和 $S_2O_3^{2-}$ 的回收率均为 95%，测定值的相对标准偏差(RSD)分别为 0.12%~0.34% 和 0.27%~0.57%。 S^{2-} 测定值比理论值偏低是因为部分硫化氢气体依附在玻璃仪器器壁的损耗使测定值较小； $S_2O_3^{2-}$ 测定值比理论值偏低的原因是去除 S^{2-} 时过滤损耗一部分 $S_2O_3^{2-}$ ，同时 $Ag_2S_2O_3$ 水解不

表 1 模拟铝酸钠溶液中硫含量

Table 1 Determination results of sulfur content in simulated sodium aluminate solution

样品 Sample	组分 Component	理论值 Theoretical/(g/L)	测定值 Found/(g/L)	平均值 Average/(g/L)	回收率 Recovery/%	相对标准偏差 RSD (n=5)/%
1#	S^{2-}	2.22	2.10,2.10,2.10,2.11,2.11	2.10	95	0.34
	$S_2O_3^{2-}$	1.29	1.22,1.22,1.23,1.23,1.23	1.23	95	0.57
2#	S^{2-}	3.15	2.98,2.98,2.98,2.99,2.99	2.98	95	0.24
	$S_2O_3^{2-}$	2.38	2.25,2.26,2.27,2.27,2.27	2.26	95	0.44
3#	S^{2-}	4.35	4.12,4.13,4.13,4.13,4.13	4.13	95	0.12
	$S_2O_3^{2-}$	3.86	3.66,3.66,3.67,3.68,3.68	3.67	95	0.27

完全,得到的 Ag_2S 沉淀量较小,经计算后含量偏低。

3.2 生产过程中铝酸钠溶液

按照实验方法,取 3 份贵州某铝厂拜耳法生产

氧化铝过程铝酸钠溶液样品进行测定,并进行加标回收试验,结果如表 2 所示。

由表 2 可知, S^{2-} 和 $S_2O_3^{2-}$ 测定结果的 RSD(n=

表 2 实验生产过程铝酸钠溶液中硫含量

Table 2 Determination results of sulfur content in sodium aluminate solution of actual production process

样品 Sample	成分 Component	测定值 Found/(g/L)	相对标准偏差 RSD (n=5)/%	加标量 Added/(g/L)	测定总量 Total found/(g/L)	回收率 Recovery/%
1#	S^{2-}	1.14	0.28	0.50	1.53	94
	$S_2O_3^{2-}$	0.43	0.32	0.20	0.60	94
2#	S^{2-}	1.14	0.35	1.00	2.02	94
	$S_2O_3^{2-}$	0.43	0.46	0.50	0.89	95
3#	S^{2-}	1.14	0.31	2.00	2.99	95
	$S_2O_3^{2-}$	0.43	0.36	1.00	1.37	95

5)分别为 0.28%~0.35%和 0.32%~0.46%,加标回收率为 94%~95%。相对于模拟铝酸钠溶液中硫含量,实际生产过程中的铝酸钠溶液样品由于含有的物质很复杂,导致测定结果偏低,但能满足生产控制分析需求。

参考文献:

[1] 毕诗文,于海燕.氧化铝生产工艺[M].北京:化学工业出版社,2010:96-103.
[2] 李小斌,李重洋,齐天贵,拜耳法高温溶出条件下黄铁矿的反应行为[J].中国有色金属学报,2013,23(3):829-835.
LI Xiao-bin, LI Zhong-yang, QI Tian-gui, et al. Reaction behavior of pyrite during Bayer digestion at high temperature[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2013,23(3):829-835.
[3] XIE Qiao-ling, CHEN Wen-mi, YANG Quan-ping. Influence of sulfur anions on corrosion of 16Mn low-alloy steel in sulfide-containing bayer solutions[J]. Corrosion Science, 2014,70(8):842-849.
[4] LIU Zhao-wei, LI Dun-yong, MA Wen-hui, et al. Sulfur removal by adding aluminum in the Bayer process of high-sulfur bauxite[J]. Minerals Engineering, 2018, 119:

76-81.

[5] 马兵兵.ICP-AES法测定铝酸钠溶液中的总硫和低价硫[J].湿法冶金,2017,36(1):82-86.
MA Bing-bing. Determination of sulfur and low valence sulfur in sodium aluminate solution by ICP-AES[J]. Hydroallurgy of China, 2017,36(1):82-86.
[6] 俞泽穆,汪尔康.硫离子、亚硫酸根和硫代硫酸根的导数脉冲极谱法测定[J].分析化学,1984,12(3):174-179.
YU Ze-mu, WANG Er-kang. Derivative pulse polarographic determination of sulfide, sulfite and thiosulfate[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 1984, 12(3):174-179.
[7] 胡小莲,陈文汨.采用湿式氧化法脱除铝酸钠溶液中硫的研究[J].中南大学学报:自然科学版,2011,42(10):2911-2916.
HU Xiao-lian, CHEN Wen-mi. Desulfurization from sodium aluminate solution by wet oxidation[J]. Journal of Central South University: Science and Technology, 2011, 42(10):2911-2916.
[8] 《有色金属工业分析丛书》编辑委员会.轻金属冶金分析[M].北京:冶金工业出版社,1992:67-698.
[9] 陈文汨,胡琴.铝酸钠溶液中低价硫分析测定方法的研究[J].轻金属,2012(10):17-20.

- CHEN Wen-mi, HU Qin. Research on the analysis of low-valence sulphur in sodium aluminate solution[J]. Light Metals, 2012(10): 17-20.
- [10] 马兵兵, 苏中华, 弥海鹏, 等. 间接碘量法测定氧化铝生产流程样品铝酸钠溶液中硫离子、硫代硫酸根和亚硫酸根[J]. 冶金分析, 2016, 36(11): 41-45.
- MA Bing-bing, SU Zhong-hua, MI Hai-peng, et al. Determination of sulfur ion, thiosulfate and sulfite in sodium aluminate solution in aluminum oxide production process by indirect iodometry[J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(11): 41-45.
- [11] 马兵兵. 重量法测定铝酸钠溶液中总硫和低价硫含量[J]. 轻金属, 2016(9): 14-17.
- MA Bing-bing. Determination of total sulfur and low valence sulfur content in sodium aluminate solution by gravimetric method[J]. Light Metals, 2016(9): 14-17.
- [12] 郭中宝, 崔金华, 白永智, 等. 不同碱度和温度条件下硫化氢溶液的稳定性研究[J]. 理化检验: 化学分册, 2014, 50(8): 967-970.
- GUO Zhong-bao, CUI Jin-hua, BAI Yong-zhi, et al. Study on stability of hydrogen sulfide solution under different alkaline and temperature conditions[J]. Physical Testing and Chemical Analysis Part B: Chemical Analysis, 2014, 50(8): 967-970.
- [13] 黄静, 尹周澜, 刘伟, 等. 高浓度铝酸钠溶液结构[J]. 中国有色金属学报, 2017, 27(2): 379-384.
- HUANG Jing, YIN Zhou-lan, LIU Wei, et al. Structure of high concentration of sodium aluminate solution[J]. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2017, 27(2): 379-384.
- [14] 饶志明, 黄淑萍, 张素清. 阻抑褪色光度法测定微量硫代硫酸根[J]. 分析化学, 2004, 32(8): 1090-1092.
- RAO Zhi-ming, HUANG Shu-ping, ZHANG Su-qing. Inhibitory spectrophotometric determination of microamounts of thiosulfate based on the oxidizing discoloration reaction between crystal violet and hydrogen peroxide[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2004, 32(8): 1090-1092.

Determination of S^{2-} and $S_2O_3^{2-}$ in sodium aluminate solution produced during alumina production by Bayer process

YUAN Jing-jiu^{1,2}, CHEN Chao-yi^{*1,2}, MAO Xiao-hao^{1,2}, LI Jun-qi^{1,2}, LAN Yuan-pei^{1,2}

(1. School of Material and Metallurgy, Guizhou University, Guiyang 550025, China; 2. Guizhou Province Key Laboratory of Metallurgical Engineering and Process Energy Saving, Guiyang 550025, China)

Abstract: During the production of alumina from high-sulfur bauxite by Bayer process, the sulfur in ore enters into sodium aluminate solution in the form of S^{2-} and $S_2O_3^{2-}$, which cause a series of harm to the production. A special device was designed. The stannous chloride solution (in hydrochloric acid media) was added into sulfur-containing sodium aluminate solution. Nitrogen was selected as the protection gas and carrier. The generated hydrogen sulfide gas could react with cadmium acetate solution to form cadmium sulfide precipitate. Then the content of S^{2-} was determined by indirect iodimetry. The silver nitrate solution was added to form silver thiosulfate, silver sulfite and silver sulfate precipitates. Then ammonia water was added to dissolve silver sulfite and silver sulfate precipitates. The content of $S_2O_3^{2-}$ was determined according to the amount of silver sulfide precipitate from the hydrolysis of silver thiosulfate. The influence of nitrogen flow rate, ammonia water dosage and starch indicator dosage on the determination results was investigated. The proposed method was applied for the determination of S^{2-} and $S_2O_3^{2-}$ in three types of simulated sodium aluminate solution. The recoveries of S^{2-} and $S_2O_3^{2-}$ were both 95%. The relative standard deviations (RSD, $n = 5$) of determination results for S^{2-} and $S_2O_3^{2-}$ were 0.12%-0.34% and 0.27%-0.57%, respectively. The contents of S^{2-} and $S_2O_3^{2-}$ in three sodium aluminate solution samples in alumina production by Bayer process in an aluminum factory of Guizhou Province were determined according to the experimental method. The RSDs ($n = 5$) of determination results for S^{2-} and $S_2O_3^{2-}$ were 0.28%-0.35% and 0.32%-0.46%, respectively. The recoveries were between 94% and 95%.

Key words: sodium aluminate solution; sulfide ion; thiosulfate; alumina production by Bayer process