

检测分析

引文格式:王明理,皮溅清,赵志强,等. 工业铝酸钠溶液中腐殖酸的检测分析及降解规律研究[J]. 中国有色冶金, 2024, 53(3):72-80.

WANG Mingli, PI Jianqing, ZHAO Zhiqiang, et al. Analytical method and degradation law of humic acid in industrial sodium aluminate solution[J]. China Nonferrous Metallurgy, 2024, 53(3):72-80.

工业铝酸钠溶液中腐殖酸的检测分析及降解规律研究

王明理^{1,2}, 皮溅清³, 赵志强², 范尚⁴, 韦金钊²

(1. 东北大学冶金学院, 辽宁沈阳 110819; 2. 广西田东锦鑫化工有限公司, 广西百色 533000;
3. 开曼铝业(三门峡)有限公司管理总部, 浙江杭州 310000; 4. 中南大学冶金与环境学院, 湖南长沙 410000)

[摘要] 铝酸钠溶液中的有机物对氧化铝生产危害较大,目前铝酸钠溶液中腐殖酸浓度测定操作流程繁琐、测定结果准确度低,本文创新性提出了以“萃取-沉淀法”测定的腐殖酸浓度为基础,采用“吸光光度法”快速测定腐殖酸浓度的方法,并探讨进入工业铝酸钠溶液中的腐殖酸在高温循环过程中的降解规律,得到以下主要结论。萃取-沉淀法测定的原理是在反萃溶液中加入钡盐溶液沉淀腐殖酸,然后焙烧沉淀物,通过焙烧产物的质量推算腐殖酸浓度,试验用工业铝酸钠溶液中的腐殖酸浓度为1.80 g/L;吸光光度法测定的原理是先通过试验测定吸光度曲线方程 $Y=1.6298X-0.1628$,再测定待测溶液吸光度,吸光度测量值应在0.2~2.0之间,代入方程即可计算出待测溶液中的腐殖酸浓度。温度和时间对腐殖酸的去除影响较大,温度越高,保温时间越长腐殖酸的去除率越高,280℃保温1h后,腐殖酸去除率为68.30%;温度和时间对铝酸钠溶液中的总有机碳,以及丙二酸根、甲酸根、乙酸根、丁二酸根和草酸等小分子酸的质量浓度影响不大,但是草酸根质量浓度在长时间保温后则有较大幅度的增加,工业生产中需关注草酸钠质量浓度的变化。

[关键词] 铝冶炼; 铝酸钠溶液; 有机物检测; 腐殖酸浓度; 萃取-沉淀法; 吸光光度法; 腐殖酸去除率; 降解规律

[中图分类号] TF821; TF03 **[文献标志码]** A **[文章编号]** 1672-6103(2024)02-0072-09
DOI:10.19612/j.cnki.cn11-5066/tf.2024.03.009

0 引言

拜耳法溶液中的有机物是降低氧化铝产量的主要杂质之一。铝酸钠溶液中的有机碳主要来自矿石,少量来自生产过程中添加的各种有机助剂。有机物种类很多,有草酸盐、乙酸盐等低分子量的

化合物,也有高分子量的腐植酸盐。有机碳可分为草酸碳和非草酸碳,非草酸碳包括甲酸盐、乙酸盐、芳香族化合物(主要是羧酸阴离子)、高分子量(“腐殖酸盐”)阴离子和其他低、中等分子量的羧基阴离子^[1-5]。有机物对拜耳法生产氧化铝的危害主要包括:改变铝酸钠溶液物理性质,导致溶液密度、沸点、比热容增加,黏度升高,界面张力降低,产生大量泡沫占居有效容积,严重影响生产顺行;有机物与碱反应生成有机钠盐如草酸钠、碳酸钠等,造成碱损失;草酸钠还会降低晶种活性、细化氢氧化铝粒度、降低晶种分解率并导致晶体呈

[收稿日期] 2023-10-20

[第一作者] 王明理(1989—),男,河南南阳人,博士研究生,工程师,主要研究方向为氧化铝生产工艺及理论。

[通信作者] 皮溅清(1965—),男,湖南益阳人,硕士研究生,教授级高级工程师。

片状生长;当氢氧化铝中含有大量草酸钠时,会使氧化铝含碱量增加;腐殖酸类有机物会导致氧化铝晶体白度降低^[6]。

工业铝酸钠溶液成分复杂,是一种具有挑战性的分析基体,目前对于拜耳法铝酸钠溶液中的有机物含量的分析,主要有离子色谱法、液相色谱法、气相色谱法、电位滴定法、毛细管电泳法等^[7-9],这些分析方法主要针对的是非腐殖酸类小分子有机物,腐殖酸的质量浓度准确分析尤为困难。Elaine N. 等开发了一种使用紫外-可见光吸收分光光度法测定氧化铝厂溶液中腐植类物质,此定量分析方法是由重量分析结果和各种拜耳法溶液的固相提取技术进化而来的。该方法依据腐殖酸不溶于 pH < 2 的水中的特性,先将铝酸钠溶液中的腐殖酸沉淀,称重,再用稀碱液重溶,然后用腐殖酸标样做工作曲线,将重溶后的腐殖酸在此工作曲线下测量,即可计算出铝酸钠溶液中的腐殖酸浓度。但这种方法腐殖酸沉淀操作流程繁琐,腐殖酸可能沉淀不完全。此外腐殖酸种类繁多,标准曲线绘制选取的腐殖酸标样与铝酸钠溶液中腐殖酸并不一定是同一个种类。其他关于铝酸钠溶液中腐殖酸浓度准确测量的技术鲜有报导。

铝酸钠溶液中的腐殖酸主要由矿石带入,约 40% 随赤泥排出。其余部分在高温溶出过程中降解,40% 转换为非草酸盐,10% 转换为草酸盐,剩余 10% 转换为碳酸盐^[6]。蔡灿等^[10]研究了拜耳法生产氧化铝过程中铝酸钠母液中有机物的形态变化。结果表明,经过 10 次循环高压溶出后,最终稳定存在的有机物包括丁酸、丁酸丁酯等。试验所用的腐殖酸是纯试剂,与工业铝酸钠溶液中腐殖酸不同。工业铝酸钠溶液中腐殖酸在高温下的降解规律研究较少^[11]。

工业铝酸钠溶液中腐殖酸对生产危害大,但是没有快速准确的分析方法,且其在高温循环使用条件下的降解规律不清楚。本文创新性提出了快速准确分析拜耳法溶液中腐殖质含量的新方法,为企业对腐殖酸的准确测量分析提供了新思路,并探讨进入工业铝酸钠溶液中的腐殖酸在高温循环过程中的降解规律,研究结果可为进一步分析有机物对氧化铝生产的危害及探寻更加准确高效的有机物去除方法提供参考。

1 试验原料和方法

1.1 试验原料

试验用工业铝酸钠溶液主要化学成分见表 1。

表 1 工业铝酸钠溶液主要化学成分
Table 1 Main chemical components of industrial sodium aluminate solution g/L

成分	Na ₂ O _T	Na ₂ O _k	Al ₂ O ₃
含量	218.49	205.64	99.58

试验所用的化学试剂纯度及生产商见表 2。

表 2 试验所用的主要化学试剂
Table 2 The main chemical reagents used in the experiment

试剂名称	纯度	生产商
草酸钠	基准级	天津市化学试剂研究所
无水甲酸	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
无水乙酸钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
丁二酸钠	分析纯	麦克林试剂公司
腐殖酸	分析纯	麦克林试剂公司
正丁醇	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
苯甲酸钠	分析纯	麦克林试剂公司
一水丙二酸钠	分析纯	麦克林试剂公司
无水硫酸钠	分析纯	国药集团化学试剂有限公司
无水氯化钙	分析纯	国药集团化学试剂有限公司

1.2 试验设备

试验所用的仪器设备及主要材料如表 3 所示。

试验还使用了 0.22 μm 微孔滤膜、Rp 型预处理柱、H 型预处理柱等材料。

1.3 试验方法

1) 将铝酸钠溶液在钢弹釜中进行高温处理。将铝酸钠溶液加入钢弹釜,并放入两颗直径 10 mm 钢珠辅助搅拌,在设定的温度下保温搅拌一定时间(从钢弹釜放入熔盐炉时开始计时)。到达预定保温时间后将钢弹釜取出并用流水冷却,开启钢弹釜,将溶液过滤,滤液稀释后进行有机物分析。

2) 采用抑制电导离子色谱法测定工业铝酸钠溶液中的低分子有机酸。首先制备所测离子的标准溶液并制作标准曲线;其次制备样品溶液,移取一定

表3 试验中所用的主要仪器设备

Table 3 The main instruments and equipment used in the experiment

仪器名称	型号	生产商	用途
钢弹群釜	自制	自制	溶出试验
离子色谱仪	ICS-90	赛默飞世尔(戴安中国)公司	测量小分子有机物浓度
分光光度计	优尼科 2000	优尼科公司	腐殖酸分析
总有机碳分析仪	TOC-L CPH	岛津企业管理(中国)有限公司	测量溶液中的有机碳
分析天平	FC104	梅特勒-托利多公司	称取药品
超声清洗器	KQ2200B	昆山超市仪器有限公司	制取水饱和正丁醇

体积的样品溶液或富集过的溶液于容量瓶中,用高纯水定容;再次用预处理柱对样品溶液进行预处理;最后用注射器推动溶液并经 0.22 μm 微孔滤膜过滤后,用离子色谱仪检测待测组分的质量浓度。

3) 采用“萃取-沉淀法”分析溶液中的腐殖酸质量浓度。虽然不同的腐殖酸中个别发色团有明显的不同光学性质,但其分子内和分子间的力/相互作用可导致相似的综合光学性质。因此,来源不同的腐植酸可用分光光度法进行定量分析^[12]。

4) 采用岛津企业管理(中国)有限公司生产的 TOC-L CPH 型总有机碳分析仪分析铝酸钠溶液中总有机碳质量浓度。由于样品中不只是含有有机碳,还存在以碳酸钠形式存在的无机碳(IC),因此,TOC 的分析是通过两步完成的。第一步是往样品中添加盐酸标准溶液,在一定温度下加热使碳酸钠反应成为二氧化碳,二氧化碳经加湿降温后通过 NDIR(非分散红外)进行定量,此时可得到无机碳(IC)浓度;第二步是将样品在铂金催化剂作用下,于 680 $^{\circ}\text{C}$ 条件下充分燃烧,所生成的二氧化碳经加湿降温后通过 NDIR 进行定量,此时可得到总碳浓度(TC)。将总碳(TC)浓度减去无机碳(IC)浓度便可得到总有机碳(TOC)浓度,此过程全程由仪器自动完成。

在实际分析铝酸钠溶液 TOC 浓度过程中,会根据试样浓度和标准曲线范围对样品进行稀释,由于铝酸钠溶液呈碱性且在测定 IC 过程会加酸,此时溶液中的铝酸钠会转化为氢氧化铝的形式析出,氢氧化铝为白色胶状沉淀。为了避免氢氧化铝堵塞仪器管道,提高检测的准确性,在稀释后的试样中加入磷酸溶液(按 1 份磷酸 3 份水的比例稀释)酸化至 pH 值为 1~2 后使用。

2 腐殖酸质量浓度测定方法

2.1 萃取-沉淀法测定腐殖酸质量浓度

铝酸钠溶液中有机物的种类复杂,约 96% 来自铝土矿^[6]。铝土矿中的有机物主要是腐殖酸,与铝酸钠溶液发生反应后呈现黑色,部分腐殖酸分解后呈现深棕色,使溶液颜色变深。腐殖酸的结构有多种,不同铝土矿中腐殖酸的结构和分子量也不尽相同,但是有一些腐殖酸所共有的结构,如通过各种单键和多键连接的单个苯环、具有结合的羟基结构、氧和氮桥接结构和芳香环上具有羧基等。腐殖酸结构的模型如图 1 所示。

由图 1 可知,在拜耳法的高温高压和高碱性环境下,腐殖酸的部分官能团会与强碱性溶液进行反应,并使得腐殖酸断裂生成草酸、甲酸、乙酸和丁二酸等低分子量羧酸类有机物,同时也会生成带有苯环的芳香族有机物,如苯甲酸、邻苯二甲酸等,这些有机物一部分继续转化形成碳酸盐,部分在溶液中逐渐积累直至达到平衡。

工业铝酸钠溶液成分复杂,要准确和简便测定腐殖酸的难度很高,腐殖酸质量浓度的测定方法在文献中鲜有报道。本文开发了一种测定工业铝酸钠溶液中腐殖酸质量浓度的新方法,即“萃取-沉淀法”。原理是铝酸钠溶液中的腐殖酸可与钡盐反应生成腐殖酸钡沉淀,腐殖酸钡煅烧后生成碳酸钡,根据碳酸钡的质量可计算出钡的质量,以腐殖酸钡的重量减去钡的重量可得到腐殖酸的质量,将腐殖酸钡的质量除以开始时所取溶液的体积,就可得出溶液中腐殖酸的质量浓度。需要说明的是,工业铝酸钠溶液中含有其他可与钡盐沉淀的物质如碳酸根、硫酸根等,因此需要先通过萃取将腐殖酸从铝酸钠溶液中提取出来,再进行腐殖酸钡的沉淀。此外,少

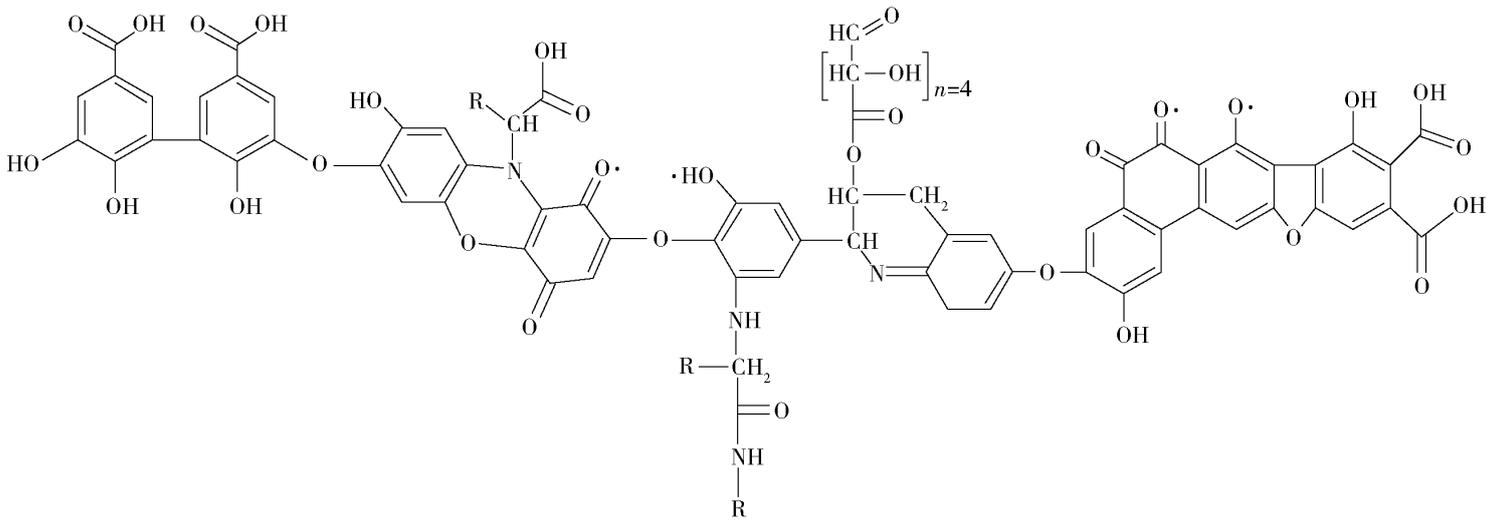


图1 腐殖酸结构模型

Fig. 1 Humic acid structure model

量小分子有机酸会被正丁醇萃取出来并在后续沉淀时生成腐殖酸钡,导致腐殖酸的测定结果略微偏高。但总的来说,萃取-沉淀法测定腐殖酸浓度是一种技术上可行、结果较可靠的方法。

萃取-沉淀法测定腐殖酸浓度的原则流程如图2所示。

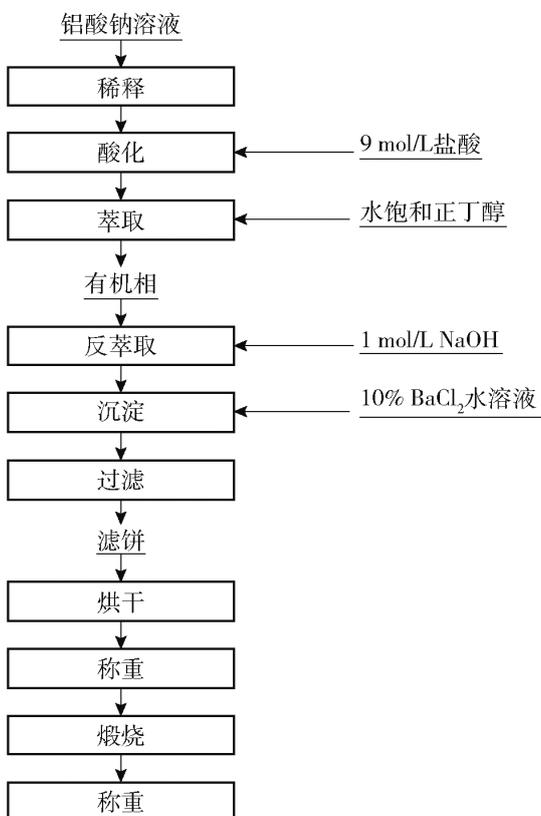


图2 萃取-沉淀法测定腐殖酸浓度的原则流程
Fig. 2 Principle process for determining humic acid concentration using extraction precipitation method

对煅烧后的固体用X射线衍射仪进行XRD物相分析,见图3。

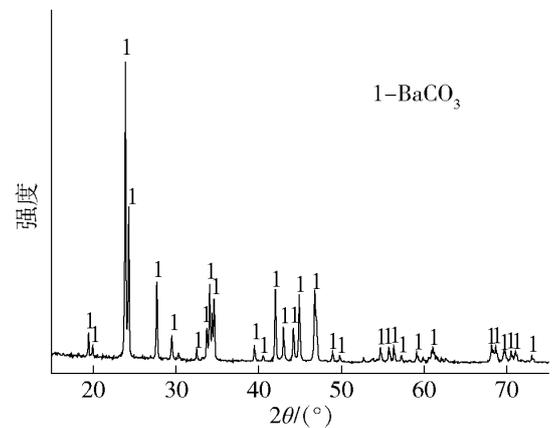


图3 煅烧后的固体 XRD 图谱

Fig. 3 XRD pattern of calcination solid

由图3可知,煅烧后的固体全部为碳酸钡,说明煅烧充分,而且没有其他的钡化合物。通过萃取-沉淀法测定工业铝酸钠溶液中的腐殖酸浓度为1.80 g/L。

2.2 吸光光度法快速测定腐殖酸浓度

萃取-沉淀法流程较为复杂,对试验操作的规范性要求很高。而试验样品数量较多,工业上应用太费时,需要开发一种更简便的方法来测定腐殖酸的浓度。因此作者所在团队开发了一种更简便的“吸光光度法”来测定腐殖酸浓度。此方法建立在萃取-沉淀法测定腐殖酸浓度的基础上,所用的标准溶液是“萃取-沉淀法”测定的数据,操作非常简便,不需要对每个样品溶液进行萃取、沉淀等复杂操作,方法的准确性很高。

为了测定工业铝酸钠溶液中腐殖酸质量浓度在高温处理前后的变化,在萃取-沉淀法测定出铝酸钠溶液中腐殖酸质量浓度的基础上,另外采用吸光

光度法测定反应后溶液中腐殖酸的质量浓度,通过与原铝酸钠溶液的腐殖酸质量浓度进行对比,计算腐殖酸的去除率。具体的测定方法如下。

采用萃取-沉淀法测定工业铝酸钠溶液中的腐殖酸质量浓度为 1.80 g/L,以此溶液为标准溶液,通过稀释(样品溶液中腐殖酸的质量浓度比标准溶液低时)或浓缩(样品中腐殖酸的质量浓度比标准溶液高时,如后续添加铝土矿溶出后,溶液中腐殖酸的质量浓度可增加)标准溶液,用 1 cm 的比色皿,在特定波长下测定溶液的吸光度。测量波长的选择需要基于以下原则,在选择的波长下,溶液的吸光度不能过低(0.2),吸光度太低会导致测量结果之间的数值差异较小,误差较大;吸光度也不能过高(2.0),过高会导致后续高浓度溶液测定时数值超过仪器量程。

通过试验测试,发现在波长为 500 nm 时,溶液的吸光度数值较为合适。将已知腐殖酸浓度的工业铝酸钠溶液进行稀释,获得含有不同腐殖酸浓度的铝酸钠溶液,用分光光度计测定各溶液的吸光度,吸光度测量值应在 0.2 ~ 2.0 之间。设定溶液中腐殖酸质量浓度为 Y ,溶液的吸光度为 X ,试验测定的吸光度曲线方程为 $Y = 1.6298X - 0.1628$,线性相关系数 $r = 0.994$,相关性符合研究工业铝酸钠溶液中腐殖酸质量浓度变化的要求。溶液中腐殖酸浓度与对应吸光度的图谱见图 4。

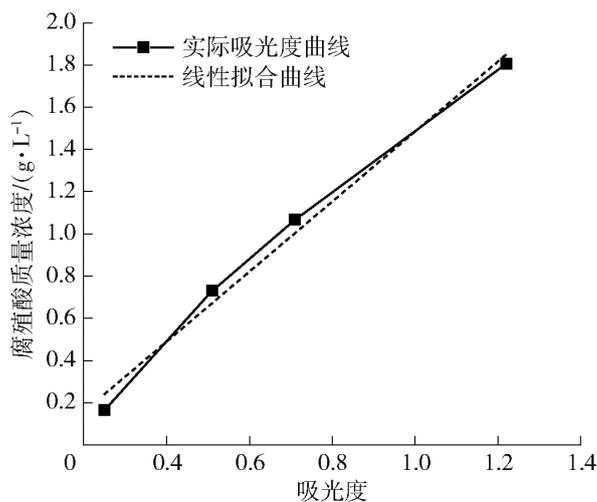


图 4 溶液中腐殖酸浓度与对应吸光度的图谱

Fig. 4 Graph of humic acid concentration and corresponding absorbance in solution

工业铝酸钠溶液中腐殖酸的质量浓度为 C_0 ,试验样品测定的腐殖酸质量浓度为 C_1 , C_1 与 C_0 的差值

反应腐殖酸质量浓度的变化。

当腐殖酸质量浓度降低, C_1 小于 C_0 ,用 η 表示腐殖酸的去除率, η 由式(1)计算得出。

$$\eta = \frac{C_0 - C_1}{C_0} \times 100 \quad (1)$$

当腐殖酸质量浓度升高, C_1 大于 C_0 ,用 η 表示腐殖酸的提高率, η 由式(2)计算得出。

$$\eta = \frac{C_1 - C_0}{C_0} \times 100 \quad (2)$$

3 工业铝酸钠溶液中有机物质的降解规律

拜耳法氧化铝生产工艺中的铝酸钠溶液是循环使用的,为了避免矿石中带入的有机物对研究的干扰,只选择工业铝酸钠溶液进行高温试验,研究温度和保温时间对工业铝酸钠溶液中腐殖酸等有机物降解规律的影响。

3.1 温度对工业铝酸钠溶液中有机物质量浓度的影响

在研究温度对工业铝酸钠溶液中有机物的影响时,确定保温温度在 240 ~ 280 °C 之间,选择的依据是一水硬铝石型铝土矿的溶出温度处于这一范围。试验用工业溶液进行保温试验,将溶液在设定温度下保温 1 h 后冷却取出,用中速定性滤纸自然渗滤,滤掉固体颗粒,考察滤液颜色的变化和滤液中有机物质量浓度的变化。

在不同温度下保温后溶液颜色的变化见图 5。

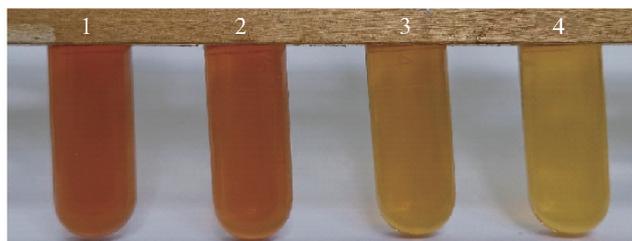


图 5 在不同温度下保温后溶液颜色的变化(从左到右,依次是原铝酸钠溶液在 240 °C、260 °C、280 °C 保温 1 h 后的溶液)

Fig. 5 Changes in solution color after insulation at different temperatures (From left to right, there is the original sodium aluminate solution, followed by the solution after insulation at 240 °C, 260 °C, and 280 °C for 1 hour.)

由图5可知,随着温度的升高,溶液颜色由红棕色变为浅黄色,颜色逐渐变浅,溶液中带色有机物的浓度逐渐降低。在240℃保温1h的溶液与原铝酸钠溶液颜色较为接近,带色有机物分解较少;而温度升高到280℃时,溶液颜色明显变浅,接近去除有机物后溶液的颜色,溶液中带色有机物大量分解。

表4为腐殖酸质量浓度在不同温度下的变化。原铝酸钠溶液中腐殖酸的质量浓度 $C_0 = 1.80 \text{ g/L}$,试验样品测定的腐殖酸质量浓度为 C_1 。腐殖酸的去除率用 η 表示,由3.1节中式(1)计算得出。

由表4可知,在240℃保温1h后,腐殖酸质量浓度从1.80 g/L降低到1.55 g/L,腐殖酸去除率为14.15%;温度升高到260℃时,溶液中腐殖酸质量浓度降低到0.83 g/L,腐殖酸去除率提高到53.63%,超过一半的腐殖酸被去除;当温度升高到

表4 腐殖酸质量浓度在不同温度下的变化

Table 4 Changes in the mass concentration of humic acid at different temperatures

保温温度/ ℃	吸光度	腐殖酸浓度/ ($\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$)	腐殖酸去 除率/%
原液	1.234	1.80	—
240	1.048	1.55	14.15
260	0.612	0.83	53.63
280	0.450	0.57	68.30

280℃时,溶液中腐殖酸质量浓度降低到0.57 g/L,腐殖酸去除率提高到68.30%。在280℃下保温有较好去除腐殖酸的效果。温度越高,腐殖酸大分子结构向小分子结构转化的分解反应越剧烈,提高温度有利于腐殖酸的去除。

铝酸钠溶液中TOC及小分子有机物质量浓度在不同温度下的变化见表5。

表5 TOC及小分子有机物质量浓度在不同温度下的变化

Table 5 Changes in TOC and small molecule organic matter mass concentration at different temperatures

温度/℃	TOC	乙酸根	甲酸根	苯甲酸根	丙二酸根	丁二酸根	草酸根
原液	14.35	26.49	0.31	0.01	0.72	2.75	1.27
240	14.16	25.65	0.26	0.05	0.70	2.44	1.26
260	13.95	25.38	0.28	0.09	0.71	2.42	1.16
280	14.28	25.84	0.27	0.13	0.71	2.49	1.12

由表5可知,在240~280℃保温1h,溶液中TOC、丙二酸根、甲酸根的质量浓度与原液相比变化不大,TOC质量浓度在13.95~14.28 g/L左右,丙二酸根质量浓度在0.70~0.71 g/L左右,甲酸根质量浓度在0.26~0.28 g/L左右;与原液相比,乙酸根、丁二酸根、草酸根质量浓度在保温过程中有所降低,乙酸根质量浓度从26.49 g/L降低到25.38~25.84 g/L左右,丁二酸根质量浓度从2.75 g/L降低到2.49 g/L左右,草酸根质量浓度在280℃保温1h后降低到1.12 g/L。苯甲酸根随着温度的上升略有增加,280℃时增加到0.13 g/L。

从以上数据来看,在240~280℃保温1h,TOC变化不大,说明此条件下有机物并未矿化(即转化成碳酸盐)。溶液中低分子有机物质量浓度的变化不显著。出现这种现象的原因是工业铝酸钠溶液中小分子有机物是长时间(几年时间)变化和积累而

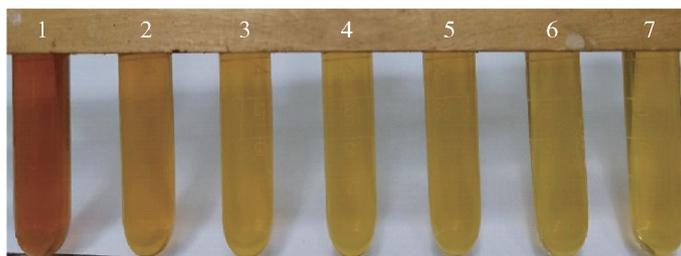
成的,在短的保温时间内,难以有显著的变化。

3.2 时间对工业铝酸钠溶液中有机物质量浓度的影响

温度对工业铝酸钠溶液中有机物质量浓度的影响试验表明,在相对较短的时间内(1h),温度不是影响TOC和小分子有机物质量浓度的关键因素。因此在溶出温度260℃下考察保温时间对铝酸钠溶液中有机物质量浓度的影响,保温时间越长,相当于溶液参与拜耳循环的次数越多。

将工业铝酸钠溶液在260℃下保温一定时间后冷却取出,用中速定性滤纸自然渗滤,滤掉固体颗粒,考察不同保温时间对滤液中有机物质量浓度的影响。

在不同保温时间下溶液颜色的变化见图6。由图6可知,在260℃下保温,溶液褪色比较迅速,保温1h后溶液颜色由红棕色变为黄色;保温时间继



1 - 原铝酸钠溶液; 2 - 260 °C 下保温 1 h; 3 - 260 °C 下保温 2.5 h;
4 - 260 °C 下保温 4 h; 5 - 260 °C 下保温 5 h; 6 - 260 °C 下保温 7 h;
7 - 260 °C 下保温 10 h

图 6 在不同温度下保温后溶液颜色的变化

Fig. 6 Changes in solution color after insulation at different temperatures

续延长,溶液的颜色变化不显著。说明 260 °C 时带色有机物在相对较短的时间内就可以分解。

表 6 为腐殖酸质量浓度随保温时间的变化情况。由表 6 可知,在 260 °C 保温 1 h 后,溶液中腐殖酸质量浓度降低到 0.83 g/L,降低了 0.97 g/L,腐殖酸去除率达到 53.89%;保温时间延长到 4 h 时,溶液中腐殖酸质量浓度降低到 0.49 g/L,降低了 1.31 g/L,腐殖酸去除率提高到 72.78%;当保温时间延长到 10 h 时,溶液中腐殖酸质量浓度降低到 0.43 g/L,降低了 1.37 g/L,腐殖酸去除率提高到 76.11%。在 4 h 内,腐殖酸质量浓度降低幅度较明显,继续延长时间浓度变化较小。

表 6 腐殖酸质量浓度随保温时间的变化

Table 6 The variation of humic acid mass concentration with insulation time

保温时间/ h	吸光度	腐殖酸浓度/ (g·L ⁻¹)	腐殖酸去 除率/%
0.0	1.234	1.80	—
1.0	0.612	0.83	53.89
2.5	0.501	0.65	63.89
4.0	0.401	0.49	72.78
5.5	0.386	0.47	73.89
7.0	0.379	0.45	75.00
10.0	0.364	0.43	76.11

表 7 为 TOC 及小分子有机物质量浓度随保温时间的变化。由表 7 可知,在 260 °C 保温一定时间,TOC 变化不大,说明此条件下有机物基本没有矿化。铝酸钠溶液中丙二酸根、甲酸根的质量浓度与原液相比变化不大,保温后 TOC 质量浓度在

13.83 ~ 14.35 g/L 左右,丙二酸根质量浓度在 0.69 ~ 0.73 g/L 左右,甲酸根质量浓度在 0.25 ~ 0.31 g/L 左右;与原液相比,乙酸根质量浓度从 26.49 g/L 降低到 25.10 ~ 25.68 g/L 左右,延长保温时间对乙酸根的浓度变化影响不大;草酸根质量浓度随着时间的延长逐渐增加,在保温 10 h 后,草酸根质量浓度增加至 1.49 g/L。苯甲酸根质量浓度随着时间的延长略有增加,但绝对值仍然很低。丁二酸根质量浓度随保温时间的延长有所降低,保温 10 h 后从 2.75 g/L 降低到 1.94 g/L。

表 7 TOC 及小分子有机物质量浓度随保温时间的变化

Table 7 The variation of TOC and small molecule organic matter mass concentration with

保温 时间/h	TOC	insulation time					g/L
		乙酸 根	甲酸 根	苯甲 酸根	丙二 酸根	丁二 酸根	
0	14.35	26.49	0.31	0.01	0.72	2.75	1.27
1.0	13.95	25.38	0.28	0.09	0.71	2.42	1.16
2.5	14.01	25.26	0.25	0.06	0.71	2.20	1.23
4.0	14.31	25.65	0.32	0.07	0.71	2.33	1.24
5.5	13.83	25.68	0.27	0.07	0.72	2.32	1.45
7.0	14.35	25.42	0.31	0.07	0.73	2.37	1.47
10.0	13.94	25.10	0.29	0.09	0.69	1.94	1.49

在 260 °C 保温 1 ~ 10 h,保温时间越长,丙二酸根、甲酸根、苯甲酸根质量浓度没有明显的变化,乙酸根质量浓度也维持在较高的水平,这些小分子有机物的浓度是相对稳定的,可以合理地推测,以上小分子有机物在拜耳循环过程中,不会在短时间内发生显著的变化。在长时间保温后,丁二酸根稳定性降低,质量浓度有所降低;草酸根质量浓度则有较大幅度的增加。除甲酸根外,乙酸根、丙二酸根、丁二酸根、苯甲酸根在强碱液中反应,都可能有草酸根的产生,它们都是草酸根的来源,考虑到草酸钠对氧化铝生产的负面影响,在工业生产时应该密切关注拜耳循环过程中草酸钠质量浓度的变化。

4 结论

针对目前铝酸钠溶液中腐殖酸浓度测定操作流程繁琐、测定结果准确度低的问题,本文创新性提出了以“萃取-沉淀法”测定的腐殖酸浓度为基础,采

用“吸光光度法”快速测定腐殖酸浓度的方法,并探讨进入工业铝酸钠溶液中的腐殖酸在高温循环过程中的降解规律,得到以下主要结论。

1) 萃取-沉淀法测定工业铝酸钠溶液中的腐殖酸浓度的原理是先通过萃取将腐殖酸从铝酸钠溶液中提取出来,再在反萃溶液中加入钡盐溶液沉淀腐殖酸,然后焙烧沉淀物,XRD物相分析显示煅烧后的固体全部为碳酸钡,从而可以根据称重焙烧后的固体质量推算腐殖酸质量,再计算工业铝酸钠溶液中的腐殖酸浓度。试验用工业铝酸钠溶液中的腐殖酸浓度为1.80 g/L。

2) 吸光光度法测定腐殖酸浓度建立在萃取-沉淀法测定腐殖酸浓度的基础上,所用的标准溶液是“萃取-沉淀法”测定的数据。吸光光度法测定的原理是,先通过试验测定的吸光度曲线方程 $Y = 1.6298X - 0.1628 (r = 0.994)$,腐殖酸质量浓度为 Y ,溶液的吸光度为 X ,再测定待测溶液吸光度,吸光度测量值应在0.2~2.0之间,代入方程即可计算出待测溶液中的腐殖酸浓度。

3) 温度和时间对腐殖酸的去除影响较大。温度越高,保温时间越长腐殖酸的去除率越高。280℃保温1h后,腐殖酸去除率为68.30%。260℃保温4h时,易分解的腐殖酸大多数发生了转化,腐殖酸去除率为72.78%。

4) 温度和时间对铝酸钠溶液中的总有机碳,以及丙二酸根、甲酸根、乙酸根、丁二酸根和草酸等小分子酸的质量浓度影响不大,但是草酸根质量浓度在长时间保温后则有较大幅度的增加。甲酸、乙酸根、丙二酸根、丁二酸根、苯甲酸根等在强碱液中都可能产生草酸根,由于草酸钠对氧化铝生产有负面影响,在工业生产时应该密切关注拜耳循环过程中草酸钠质量浓度的变化。

[参考文献]

[1] POWER Greg, LOH Joanne S C, VERNON Chris. Organic compounds in the processing of lateritic bauxites to alumina Part 2: Effects of organics in the Bayer process [J]. Hydrometallurgy, 2012, 127-128: 125-149.

[2] POWER Greg, LOH Joanne. Organic compounds in the processing of lateritic bauxites to alumina: Part 1: Origins and chemistry of organics in the Bayer process [J]. Hydrometallurgy, 2010, 105(1-2): 1-29.

[3] GUTHRIE J D, IMBROGNO The W D. Characterization of organics in bayer liquor [M/OL] // Essential Readings in Light

Metals. Don Donaldson, Benny E. Raahauge, 2013. <https://doi.org/10.1002/9781118647868.ch36>.

[4] LEVER G. Identification of organics in bayer liquor [M/OL] // Essential Readings in Light Metals. Don Donaldson, Benny E. Raahauge, 2013. <https://doi.org/10.1002/9781118647868.ch36>.

[5] PICARD F, AUDET D, BOILY H, et al. Identification of hydrate active organics (HAO) present in spent Bayer liquors by state-of-the-art analytical methods [J/OL]. 2002. <https://www.researchgate.net/publication/285116213>.

[6] 张俊山, 储智尧, 毛锡嵩, 等. 拜耳法铝酸钠溶液中有有机脱除研究进展及化学氧化法应用展望 [J]. 有色金属(冶炼部分), 2021(7): 27-33.

ZHANG Junshan, CHU Zhiyao, MAO Xisong, et al. Research progress on organic matter removal from Bayer process sodium aluminate solution and prospects for the application of chemical oxidation method [J]. Nonferrous Metals (Extractive Metallurgy), 2021(7): 27-33.

[7] 陈晓青, 钟付金, 张树朝, 等. 离子色谱法测定拜耳法铝酸钠溶液中有有机酸和无机阴离子 [J]. 冶金分析, 2006, 26(6): 5.

CHEN Xiaoqing, ZHONG Fujin, ZHANG Shuchao, et al. Determination of organic acids and inorganic anions in Bayer process sodium aluminate solution by ion chromatography [J]. Metallurgical Analysis, 2006, 26(6): 1-5.

[8] 蒋新宇, 陈晓青, 肖建波. 高效液相色谱法测定铝酸钠溶液中的有机酸 [J]. 分析试验室, 2008, 27(11): 14-17.

JIANG Xinyu, CHEN Xiaoqing, XIAO Jianbo. Determination of organic acids in sodium aluminate solution by high-performance liquid chromatography [J]. Analysis Laboratory, 2008, 27(11): 14-17.

[9] 钟付金. 铝酸钠溶液中有有机赋存状态的研究 [D]. 长沙: 中南大学, 2007.

ZHONG Fujin. Research on the existence states of organic compounds in sodium aluminate solutions [D]. Changsha: Central South University, 2007.

[10] 蔡灿, 李军旗, 金会心, 等. 腐殖酸中的有机物在铝酸钠溶液高压溶出过程中的形态变化 [J]. 湿法冶金, 2016, 35(3): 5.

CAI Can, LI Junqi, JIN Huixin, et al, et al. Morphological changes of organic compounds in humic acid during high-pressure dissolution of sodium aluminate solution [J]. Hydrometallurgy, 2016, 35(3): 239-243.

[11] STEVENSON F J. Biochemistry of the formation of humic substances [J/OL]. Humus Chemistry, 1994. <https://www.researchgate.net/publication/284058484Biochemistryoftheformationofhumicsubstances>.

[12] CHEN Y, SENESI N, SCHNITZER M. Information Provided on Humic Substances by E4/E6 Ratios I [J]. Soil Science Society of America Journal, 1977, 41(2): 352-358.

Analytical method and degradation regularity of humic acid in industrial sodium aluminate solution

WANG Mingli^{1,2}, PI Jianqing³, ZHAO Zhiqiang², FAN Shang⁴, WEI Jinchuan²

(1. School of Metallurgy, Northeastern University, Shenyang 110819, China;

2. Guangxi Tiandong Jinxin Chemical Co. Ltd., Baise 533000, China;

3. Management Headquarters, Cayman Aluminum (Sanmenxia) Co. Ltd., Hangzhou 310000, China;

4. School of Metallurgy and Environment, Central South University, Changsha 410000, China)

Abstract: The organic matter in sodium aluminate solution poses a significant threat to the production of alumina. Currently, the determination of humic acid concentration in sodium aluminate solution is cumbersome and the accuracy of the measurement results is low. This article innovatively proposes a method based on the humic acid concentration measured by the “extraction precipitation method”, using the “absorbance method” to quickly determine the humic acid concentration, and explores the degradation law of humic acid entering industrial sodium aluminate solution during high-temperature cycling. The main conclusions are as follows. The principle of extraction precipitation method is to add barium salt solution to the reverse extraction solution to precipitate humic acid, then calcine the precipitate, and calculate the humic acid concentration by the mass of the calcined product. The humic acid concentration in the industrial sodium aluminate solution used in the experiment is 1.80 g/L; The principle of absorbance measurement is to first determine the absorbance curve equation $Y = 1.6298X - 0.1628$ through experiments, and then measure the absorbance of the solution to be tested. The absorbance measurement value should be between 0.2 and 2.0, and the concentration of humic acid in the solution to be tested can be calculated by substituting it into the equation. Temperature and time have a significant impact on the removal of humic acid. The higher the temperature, the longer the insulation time, and the higher the removal rate of humic acid. After insulation at 280 °C for 1 h, the removal rate of humic acid is 68.30%; Temperature and time have little effect on the total organic carbon in sodium aluminate solution, as well as the mass concentration of small molecular acids such as malonate, formate, acetate, succinate, and oxalic acid. However, the mass concentration of oxalate increases significantly after prolonged insulation, and industrial production needs to pay attention to the changes in the mass concentration of sodium oxalate.

Key words: aluminum metallurgy; sodium aluminate solution; organic matter detection; humic acid concentration; extraction-precipitation method; absorption spectrophotometry; humic acid removal rate; degradation regularity