

年产800吨合成氨厂的 分析檢驗

大連化工設計研究分院 編

化学工业出版社

年产800吨合成氨厂的分析檢驗

大連化學工業部研究所編 一冊

科學出版社

年產800吨合成氨廠的分析檢驗

大連化工設計研究分院 編

化学工业出版社

年产800吨合成氨厂的分析检验

大連化工設計研究分院 編

化学工业出版社 出版 北京安定門外和平北路

北京市书刊出版业营业許可証出字第092号

化学工业出版社印刷厂印刷 新华书店发行

开本：850×1168毫米1/32 1960年2月第1版

印张：1²⁰/₃₂

1960年2月第1版第1次印刷

字数：43千字

印数：1—20000

定价：(8)0.23元

书号：15063·0646

內 容 提 要

大連化工厂的年产800吨的小合成氨厂是一个已經成功的合成氨小型示范厂。这个厂是在党的建設社会主义 总路綫的光輝照耀下的产物，它的建成和迅速轉入正常生产标志着党的两条腿走路的 方針的伟大胜利。由于这样規模的小合成氨厂具有設備制造容易、上馬快、建設条件要求不高、建設時間短，投資少、所用鋼材不多和成本合算等 优点，这就为高 速度发展氮肥工业、解决农业迫切需要化学肥料等方面 創造了有利 条件。现在，全国各地已經在中央和化工部 統一 安排下，开始了 建設这一規模小 合成氨厂的 筹备工作，有的省、市、专区、县或人民公社已開始建設（个别单位已經建成并投入生产）和积极着手培訓操作、分析檢驗人員。

鉴于各方面对该年产800吨合成氨厂有关資料的迫切需要，和进一步貫徹大搞小洋群（小土群）的方針，我們特約請了大連化工厂和大連 化工設計研究分院写了三本书，即①怎样建設年产800吨合成氨厂；②年产 800 吨合成氨厂的生产操作；③年产800吨合成氨厂的分析檢驗。

本书系这三本书中的第三本，书名“年产800吨合成氨厂的分析檢驗”，系大連化工設計研究分院根据大連化工厂年产800吨合成氨厂的分析檢驗方法及国内各老氮肥厂的經驗，按合成氨生产工序的分析項目編成，每一分析項目包括測定基本原理，測定所用藥品和仪器（或裝置），測定 手續，計算方法和測定时的注意事項等。对于某些項目还列出两种不同的分析 方法，以便各厂根据具有的分析仪器作适当选择。本书可作为培訓年产800吨合成氨厂分析工人（或初級分析人員）用书，也可作为这一規模的合成氨厂分析檢驗規程。

但必須指出，鉴于下述各部分在一般化学分析 书中均已述及，作者都把它省略了。因此希望各厂在培訓分析工人时，先作些 补充 講解，然后再根据本书所列分析 方法进行传授。

1. 分析所用一般仪器的型式、性能及使用中注意事項，
2. 測定时所用一般藥品（或試剂）的溶液的配制方法，
3. 計算和选取各有关溶液浓度的修正系数的方法和数据，
4. 按照年产800吨合成氨厂生产工艺流程，介紹采取有关气体（液体或固体）試样的地点和方法。

本书所列分析檢驗仪器和方法虽較大、中型合成氨厂要簡便一些，但究竟只是一个小厂的情况，如各地在今后的生产实践中 創造了更加 簡便的仪器和方法，也請及时和我們 联系，以便在再版时 补充編入。

目 录

控制项目及规格	1
一、半水煤气的测定	2
二、变换气的测定	8
三、燃烧气的测定	8
四、半水煤气中硫化氢的测定	9
五、变换气中硫化氢的测定	11
六、蒸汽比例的测定	11
七、循环水中硫化氢的测定	13
八、循环水及洗涤水中氯化物的测定	14
九、洗涤水中二氧化碳的测定	15
十、水洗后气体中二氧化碳的测定	16
十一、水洗后气体及膨胀气的测定	16
十二、碱液中氢氧化钠和碳酸钠的测定	17
十三、铜洗后气体中氢含量的测定	18
十四、铜洗后气体中微量一氧化碳的测定	21
十五、铜氨液中氨含量的测定	31
十六、铜氨液中醋酸含量的测定	33
十七、铜氨液中二价铜含量的测定	34
十八、铜氨液中总铜和一价铜含量的测定	35
十九、碱洗后气体中微量二氧化碳的测定	36
二十、回流塔气体的测定	36
二十一、混合气及循环气中氢含量测定	36
二十二、合成炉出入口氨含量的测定	36
二十三、合成氨纯度及冷冻机氨纯度的测定	38
二十四、氨水中氨含量的测定	40
二十五、临时分析试验	43
(一) 铜液中二氧化碳的测定	43
(二) 铜液中一氧化碳的测定	44
(三) 铜液中硫化氢的测定	46
(四) 循环气中甲烷的测定	47
(五) 空气中微量一氧化碳的测定	48
(六) 空气中氢的测定	48

控制項目及規格

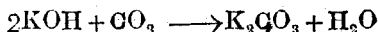
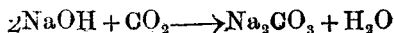
項 目	控 制 成 分	規 格
半水煤气	H_2, CO, O_2	$CO + H_2 > 86\%$ $O_2 < 0.5\%$
变换气	CO, H_2, N_2	$CO < 2.5\%$ $H_2:N_2=3:1$
半水煤气	H_2S	$< 0.8g/M^3$
蒸汽比例	CO 、水蒸汽 煤气：水蒸汽	$CO:H_2O=1:4\sim6$ 煤气： $H_2O=1:1.2\sim2.0$
循环水	H_2S, Cl^-	$H_2S < 26\text{克}/\text{米}^3$ $Cl^- < 100\text{毫克}/\text{升}$
洗涤水	CO_2, Cl^-	$CO_2 < 10\text{毫克}/\text{升}$ $Cl^- < 200\text{毫克}/\text{升}$
水洗气	CO_2, O_2, H_2, N_2	$CO_2 < 2.0\%$ $O_2 < 0.5\%$ $H_2:N_2=3:1$
碱洗塔碱液	$NaOH, NaCO_2$	$NaOH > 30\text{克}/\text{升}$
铜洗气	H_2, N_2, CO	$H_2:N_2=3:1$ $CO < 40P.P.M$
铜氨液	NH_3, HAC, Cu^+, Cu^{++}	$NH_3=10\text{克分子}/\text{升}$ $HAC=2\text{克分子}/\text{升}$
	CO	$CO < 5\text{毫升}/\text{升}$ $Cu^+ Cu^{++} > 6$
循环气	H_2, N_2, CH_4	$H_2:N_2, 3:1$ $CH_4 < 6\%$
合成氨	NH_3	$\geq 95\%$
冷冻机	NH_3	$> 90\%$
空气中的氧	H_2	$< 0.5\%$
空气中的一氧化碳	CO	$< 0.03\text{毫克}/\text{升}$

一、半水煤气的测定

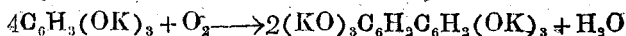
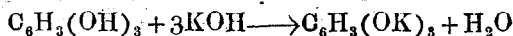
测定原理

取一定量的被测定的气体，先用吸收法，依次测定二氧化碳、氧和一氧化碳；然后用爆炸法测定氢。最后用计算法求出氮。

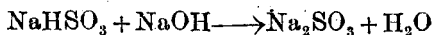
用30%氢氧化钠溶液或30%氢氧化钾溶液吸收二氧化碳。



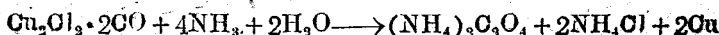
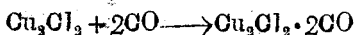
用碱性焦性没食子酸 $[\text{C}_6\text{H}_3(\text{OK})_3]$ 溶液或碱性保险粉 $(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4)$ 的萘醌β磺酸钠溶液吸收氧，



用碱性保险粉的萘醌β磺酸钠溶液吸收氧，



用氯化亚铜 (Cu_2Cl_2) 的氨溶液吸收一氧化碳：



用爆炸法，即使氧与氢在通电下爆炸的反应，



药品及仪器

30%氢氧化钠(或30%氢氧化钾)溶液：以工业氢氧化钠(或氢氧化钾)40克溶于100毫升蒸馏水中。

每一毫升30%氢氧化钠溶液可吸收40毫升二氧化碳，而一毫升30%氢氧化钾溶液可吸收60毫升二氧化碳。

碱性焦性没食子酸溶液：以11克焦性没食子酸、19克氢氧化钾和70毫升蒸馏水配制而成。每一毫升溶液可吸收20毫升氧。

碱性保险粉的萘醌β磺酸钠溶液：以16克保险粉、3.3克氢氧化钠和2克萘醌β磺酸钠溶于100毫升蒸馏水中。每一毫升溶液可吸收10毫升氧。

氯化低銅的氨溶液：以250克氯化銨溶解于150毫升蒸餾水中，加入200克氯化低銅，將溶液移注于另一瓶中（几乎充滿），隨即在該瓶內放入數卷紅銅絲圈。在使用前，取一份體積比重為0.91的氨水加入三份體積的氯化低銅溶液中。每一毫升溶液可吸收15毫升一氧化碳。

10%硫酸溶液：取20毫升比重為1.84的硫酸，在不斷攪拌下，慢慢地注入180毫升蒸餾水中；冷後，加入數滴甲基橙，混合均勻，

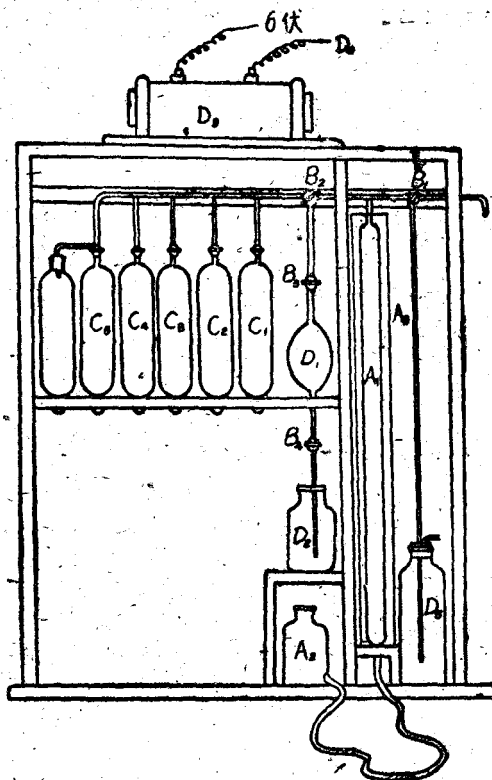


圖1 奧氏氣體分析器

A₁—量氣管；A₂—壓力瓶；A₃—小夾套；B₁, B₂—三通旋塞 B₃, B₄—旋塞；C₁—二氧化碳吸收器（內裝30%氫氧化鈉）；C₂—氧吸收器（內裝焦性沒食子酸）；C₃, C₄—一氧化碳吸收器（內裝氯化低銅的氨溶液）；C₅—氨吸收器（內裝10%硫酸）；D₁—爆炸瓶；D₂—受器；D₃—感應絲圈；D₄—電壓調節器；D₅—空氣過濾瓶

儲藏备用。切勿将水注入硫酸中，以免爆炸伤人。

奥氏气体分析器：奥氏气体分析器的型式如图1所示。仪器装在一个可攜帶的匣子中，匣子的門是可以推开的。在匣子中配置了一个量气管 A_1 、一个压力瓶 A_2 、一个爆炸瓶 D_1 和五个吸收器 C_1 、 C_2 、 C_3 、 C_4 、 C_5 。量气管 A_1 是一容积为100毫升的玻璃管、上有刻度，每一刻度相当于0.2毫升。为了防止量气管 A_1 中的气体因温度而迅速变化，将量气管 A_1 放入水夹套 A_3 中。用作压力瓶的是一个玻璃瓶 A_2 ，瓶底部有一个插胶皮管的接口通过胶皮管与量气管 A_1 的下端相連。瓶中放10%硫酸200毫升。爆炸瓶 D_1 为一内装10%稀硫酸的椭圆玻璃瓶，上端具有旋塞 B_3 与主管連接，下端有一旋塞 B_1 与受器 D_2 相連。爆炸瓶上部联有一对相距4.1毫米的铂絲，它与感应綫圈 D_3 的副圈相接。吸收器均为双球吸收器，以三通旋塞与主管相連，三通旋塞形式如图2所示。吸收器 C_1 内装30%氢氧化鈉，用以吸收二氧化碳。吸收器 C_2 内装碱性焦性没食子酸溶液，用以吸收氧。吸收器 C_3 和 C_4 内装氯化低銅的氨溶液，用以吸收一氧化碳。吸收器 C_5 内装10%硫酸溶液，用以吸收从氯化低銅的氨溶液中放出的氨。 B_1 和 B_2 均为三通旋塞。 D_3 为感应綫圈。 D_4 为电压調节器。 D_5 为空气过滤瓶。

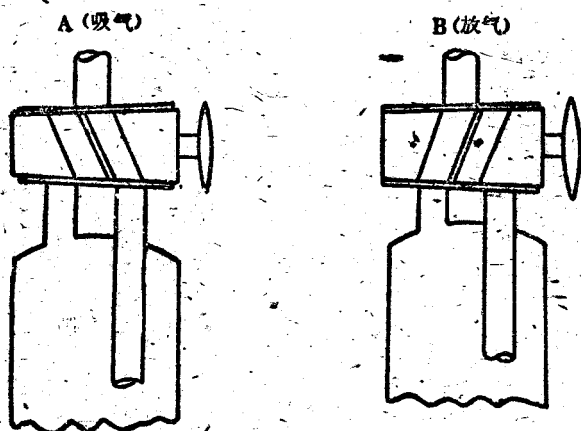


图2 三通旋塞

測定手續

检查奥氏气体分析器各部分是否灵活、好用、是否漏气，吸收剂效能是否良好。在分析前，吸收器中的液面应引至与旋塞下部毛细管上的标线相齐。为了这个目的，当别的旋塞关着时，开启欲提高液位的吸收器的旋塞和三通旋塞 B_2 ，使其与量气管 A_1 连通；降低压力瓶 A_2 ，使量气管中压力低于大气压力（即产生负压），吸收器中的液面即开始上升，就慢慢地被引至标线处；此后，即关上吸收器的旋塞。各吸收器均准备就绪后，关三通旋塞 B_2 ，开三通旋塞 B_1 ，举起压力瓶 A_2 ，将量气管 A_1 内气体排出后，使稀硫酸充满至旋塞 B_1 ，关旋塞 B_1 。采取气体试样管接于气体入口，开旋塞 B_1 ，接取样球于取样口，取气体少许，约60~70毫升，关旋塞 B_1 ，开旋塞 B_2 ，置绕各吸收器，使其充分吸收二氧化碳、氧和一氧化碳，举起压力瓶 A_2 ，使其与量气管 A_1 中液面相平后，关旋塞 B_2 ，开旋塞 B_1 （如气体分析器是第一次使用，则在分析之前应进行置换，即将分析器内的空气用被分析的气体置换掉）。经旋塞 B_1 ，正确取气体试样100毫升，关旋塞 B_1 ，举起压力瓶 A_2 ，使其液面与量气管液面相平，读取试样的体积。开旋塞 B_2 ，举起压力瓶 A_2 ，开吸收瓶 C_1 的活塞，将试样压入氢氧化钠溶液吸收器 C_1 中，进行二氧化碳吸收；然后，将 C_1 旋塞旋转180°，同时放下压力瓶 A_2 ，将气体排回量气管 A_1 中，这样往复进行吸收多次，直到吸收前后之残余气体体积不变为止。以压力瓶平衡量气管内压力，正确读取残余气体体积。以同样方法吸收氧和一氧化碳；但一氧化碳要经过两个氯化低铜的氨溶液吸收器 C_2 和 C_3 吸收，最后还要经过10%硫酸溶液吸收器 C_4 ，以除去从氯化低铜氨溶液中放出的氨。

最后，将残余气体送入 C_5 ，关 C_5 上旋塞，转动旋塞 B_2 、 B_3 ，使量气管 A_1 与爆炸瓶 D_1 相通；开旋塞 B_3 、 B_4 ，用压力瓶 A_2 降低压力，待液面升至毛细管刻度处，关旋塞 B_2 、 B_3 ，开旋塞 B_1 排气，使靠旋塞 B_1 一端的管充满稀硫酸，关旋塞 B_1 。开吸收瓶 C_5 上的旋塞和旋塞 B_2 ，使 A_1 、 C_5 相通，用压力瓶 A_2 降低压力，正确取残余气体10毫升，关 C_5 上旋塞和旋塞 B_2 。开旋塞 B_1 ，使量气管 A_1 与空气过滤瓶 D_2 相通，估计氢含量，加入足够的空气量（约40毫升），关旋塞 B_1 ，读取气体体积。转

动旋塞B₂、B₃，使量气管A₁与爆炸瓶D₁相通，举起压力瓶A₂，将气体送入爆炸瓶D₁，关旋塞B₂、B₃，通电(接通爆炸瓶D₁与感应线圈D₃)爆炸。将气体送回量气管A₁，读取气体试样体积，以爆炸后减少的气体体积，计算氢含量。

計算

$$\text{CO}_2\% = \frac{V_0 - V_1}{V_0} \times 100$$

式中 V_0 = 所取气体试样的毫升数；

V_1 = 吸收二氧化碳后残余气体的毫升数。

$$\text{O}_2\% = \frac{V_1 - V_2}{V_0} \times 100$$

式中 V_0 = 所取气体试样的毫升数；

V_1 = 吸收二氧化碳及残余气体的毫升数；

V_2 = 吸收氧后残余气体的毫升数；

$$\text{CO}\% = \frac{V_2 - V_3}{V_0} \times 100$$

式中 V_0 = 所取气体试样的毫升数；

V_2 = 吸收氧后残余气体的毫升数；

V_3 = 经C₃、C₄、C₅吸收后的残余气体的毫升数。

$$\text{H}_2\% = \frac{\frac{2}{3} \times V_5 \times \frac{V_3}{V_4}}{V_0} \times 100$$

式中 V_0 = 所取气体试样的毫升数；

V_3 = 经C₃、C₄、C₅吸收后，残余气体的毫升数；

V_4 = 爆炸时所取气体试样的毫升数；

V_5 = 爆炸后减少的毫升数。

$$\text{N}_2\% = 100 - (\text{CO}_2 + \text{O}_2 + (\text{CO} + \text{H}_2))$$

注意事項

1. 用取样球取样，取样前要将采样口(即工艺管道上的取样阀)打开，充分置换(使气体充满取样球，将其中空气赶出)。如此置换2~3次后，才能正式取样。

2. 关旋塞时，旋塞两端气体压力应保持相等。

3. 吸收后，将残余气体压入量气管 A_1 内时，应在30秒钟后再读数。

4. 所取气体试样温度过高时，须待冷却后，才能进行分析。

5. 分析室的室温应保持在 $15\sim 20^{\circ}\text{C}$ 为最合适，以免影响分析结果。

6. 易被空气氧化的吸收剂，如碱性焦性没食子酸液和氨性氯化低铜液，需用液体石蜡或矿物油封闭，以防氧化。

7. 吸收瓶的排放次序不可颠倒，分析时，应按二氧化碳、氧和一氧化碳次序进行，也不可颠倒。

8. 两种不同的吸收剂，不得混合，以免互相作用而失效。

9. 分析过程中的温度和压力应保持不变，温度改变 1°C 的误差为0.36%；压力变化1毫米水银柱，误差为0.13%。

10. 爆炸时，旋塞 B_1 必须打开，并注意下方管端不要触到受器的底；否则在爆炸时，会因气体体积膨胀而使爆炸瓶炸破，这是很危险的。为了防止事故，爆炸瓶须用铁丝网包裹。

11. 旋塞转动不可过急，要保持灵活好用，不应漏气。不好用时，可涂抹凡士林油或活塞油。

12. 爆炸后，应立即切断电源，以免时间过长，把线圈烧坏。

13. 吸收时，要吸收完全，否则会使分析结果不准确。

14. 要经常检查药品质量，失效时要及时换新。

检查吸收剂方法如下：

(1) 二氧化碳吸收剂的检查：取已知大约成分的半水煤气进行吸收，如果第一次吸收不到含量的50%，则应换新。

(2) 碱性焦性没食子酸的检查：取30~50毫升空气，进行吸收，如果第一次吸收量不到氧含量的80%，则应换新。

氯化低铜氨溶液的检查：一氧化碳吸收剂用两瓶进行吸收，如吸收不好，可先换第一瓶，即把第二瓶(不换的那瓶)移至第一瓶的位置上，把更换的、新鲜的一瓶放在原来第二瓶的位置上。如果在吸收过程中，第一瓶吸收后气体体积不但不减少反而增加，或体积吸收前后无变化，证明吸收剂已失效，应更换。

15. 爆炸时，铂絲的距离要适当，上面不可带有酸滴，否则电阻小，不会发生电火花。加空气量要适当，不可太多或太少。

二、变换气的测定

测定变换气的测定原理、药品及仪器、测定手續和注意事項同半水煤气的分析。

变换率的計算

按 CO_2 来計算的公式：

$$V'_{\text{CO}_2} = \frac{V_{\text{CO}_2} + E \times V_{\text{CO}}}{100 + E \times V_{\text{CO}}} \times 100$$

$$E = \frac{V'_{\text{CO}_2} - V_{\text{CO}_2}}{V_{\text{CO}}(100 - V'_{\text{CO}_2})} \times 100$$

按 CO 来計算的公式：

$$V'_{\text{CO}} = \frac{V_{\text{CO}} - EV_{\text{CO}}}{100 + EV_{\text{CO}}} \times 100$$

$$E = \frac{V_{\text{CO}} - V'_{\text{CO}}}{V_{\text{CO}}(100 + V'_{\text{CO}})} \times 100$$

E = 变换率，以%表示；

V_{CO} = 变换前 CO 的体积百分数，%；

V'_{CO} = 变换后 CO 的体积百分数，%；

V_{CO_2} = 变换前 CO_2 的体积百分数，%；

V'_{CO_2} = 变换后 CO_2 的体积百分数，%。

三、燃烧气的测定

测定燃烧气时只测定氧及一氧化碳，其测定原理、药品及仪器、测定手續和注意事項同半水煤气的分析，但氢的测定部分可以省略。

計算

$$\text{O}_2\% = \frac{V_1 - V_2}{V_1} \times 100$$

式中 V_0 ——所取气体試样的毫升数；
 V_1 ——吸收二氧化碳后残余气体的毫升数；
 V_2 ——吸收氧后残余气体的毫升数。

$$CO\% = \frac{V_2 - V_1}{V_0} \times 100$$

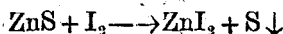
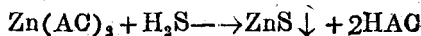
V_0 ——所取气体試样的毫升数；
 V_2 ——吸收后氧残余气体的毫升数；
 V_3 ——經 O_3 、 O_4 和 C_5 吸收后残余气体的毫升数。

四、半水煤气中硫化氢的測定

測定原理

使一定量的半水煤气通过醋酸鋅溶液，其中的硫化氢与醋酸鋅作用，生成硫化鋅。在吸收后的溶液中，加入一定量已知浓度的碘溶液，使与硫化鋅作用生成碘化鋅，过量的碘用已知浓度硫代硫酸鈉溶液反滴定，并以淀粉作指示剂。根据碘液的消耗量，即可求得硫化氢的含量。

反应如下：



藥品

2%醋酸鋅溶液；1:1盐酸溶液；0.01N 碘溶液；0.01N 硫代硫酸鈉溶液；淀粉指示剂—5%溶液。

仪器及裝置

量筒(100毫升)；烧杯(250毫升)；反应管(100毫升)；滴定管(25毫升)；万能电炉(1仟瓦)；湿式流量计；胶皮管。

測定手續

以量筒取2%醋酸鋅液100毫升，加60毫升入反应管1中，余下的40毫升加入反应管2中。用胶皮管将装置按图3連接好，检查不得漏气。

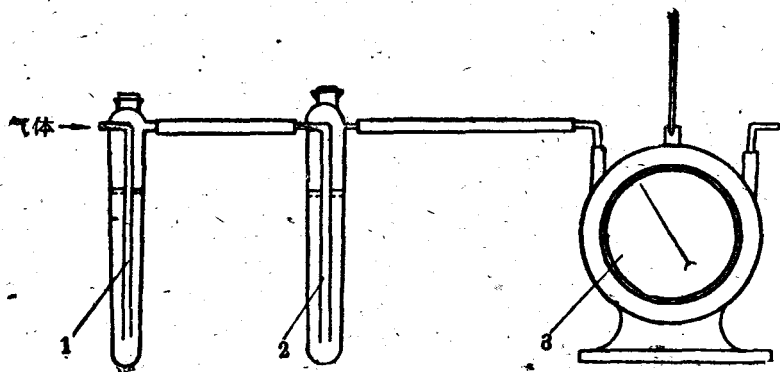


图 3 硫化氢测定装置
1 和 2—反应管；3—湿式流量计

打开采样管，充分置换后，与测定装置反应管 1 相连。以每分钟 2 升的流速，按气体中硫化氢含量多少，取样 5～10 分钟。

将反应管中溶液和沉淀一起移入一个清洁的 250 毫升烧杯中，并以少量蒸馏水洗涤反应管二次，洗液并入烧杯中。然后将烧杯移置电炉上或酒精灯上加热煮沸 10 分钟，驱除有机物。取下烧杯，冷后，根据生成白色硫化锌多少，以滴定管 (25 毫升) 加入过量 0.01 碘液，并搅拌，加完后记下所加碘液毫升数，再加 10 毫升 1:1 盐酸、1 毫升 5% 淀粉溶液，以 0.01N 硫代硫酸钠溶液滴定，至浅蓝色消失，记下 0.01N 硫代硫酸钠液用量。

计算

$$\text{H}_2\text{S(重)} = \frac{(V_1 F_1 - V_2 F_2) \times 0.0017}{V \times \frac{273}{273 + t}} \times 1000 \text{ 克/米}^3$$

$$\text{H}_2\text{S}\% = \frac{(V_1 - V_2) \times 0.112}{V + \frac{273}{273 + t} \times 100} \times 100$$

式中 V_1 ——0.01N 碘液的毫升数；

V_2 ——0.01N 硫代硫酸钠溶液的毫升数；

F_1 ——0.01N 碘液的浓度校正系数；

F_2 ——0.01N 硫代硫酸钠溶液的浓度校正系数；

V ——所取气体试样的升数。

0.00017——0.01N 碘液 1 毫升相当于 H_2S 的克数。

0.112——0.01N 碘液 1 毫升相当于 H_2S 的毫升数。

注意事项

1. 采样前打开取样口，置换数分钟。
2. 通气速度不可太快，以免吸收不完全。
3. 流量计要放平，水要注满，否则体积不准。
4. 加碘液前，必须将溶液充分冷却，以免碘挥发使结果偏高。
5. 以硫代硫酸钠溶液滴定时，最好等碘黄色将消失时，加淀粉指示剂。

五、变换气中硫化氢的测定

同半水煤气中硫化氢的分析。

六、蒸汽比例的测定

测定原理

使定量的煤气-蒸汽的混合气通过冷凝管，根据冷凝水量计算比例。

仪器及装置

湿式流量计；蛇形冷凝管；刻度量管；胶皮管；弹簧夹。

装置如图 4 所示。

测定手續

开取样阀，充分置换管线和仪器中的空气。然后按图 4 装好装置，开冷却水，打开弹簧夹，以每分钟 2 升的流速，准确取样 20 升，读冷凝水的体积，并记下流量计的温度，计算蒸汽比例。

计算

蒸汽与煤气的比为 X_1 ，并以半水煤气量为 1。