

联合制碱生产 分析方法

大连制碱工业研究所 编

燃料化学工业出版社

内 容 提 要

本书叙述联合制碱生产过程中的分析检验,共分九章,先介绍一般分析实验室常用的仪器设备使用知识和分析用的溶液配制方法,然后系统地论述联碱生产流程的控制点、控制项目、试样的采取、原料分析、生产过程的中间分析、成品分析、非日常例行分析项目和芒硝制碱分析等内容。书中并搜集和介绍了各联碱厂常用的分析方法。

本书可供大、中、小碱厂分析工人参考和使用。

本书由大连制碱工业研究所编写,经内蒙古工学院张晨鼎同志校订。

联合制碱生产分析方法

大连制碱工业研究所编

燃料化学工业出版社 出版

(北京安定门外和平北路 16 号)

燃料化学工业出版社印刷二厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

* * *

开本 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $8\frac{1}{4}$

字数 176 千字 印数 1—7,300

1974 年 9 月第 1 版 1974 年 9 月第 1 次印刷

* * *

书号 15063·2093(化-170) 定价 0.67 元

毛主席语录

在生产斗争和科学实验范围内，人类总是不断发展的，自然界也总是不断发展的，永远不会停止在一个水平上。因此，人类总得不断地总结经验，有所发现，有所发明，有所创造，有所前进。

我们不能走世界各国技术发展的老路，跟在别人后面一步一步地爬行。我们必须打破常规，尽量采用先进技术，在一个不太长的历史时期内，把我国建设成为一个社会主义的现代化的强国。

前 言

在毛主席“备战、备荒、为人民”的伟大战略方针指引下，在党的“九大”团结、胜利路线光辉照耀下，我国纯碱工业得到了迅速的发展，各地先后兴建了一批中、小型联碱厂(车间)。当前，制碱工业战线上，迫切需要一套比较完整、简便易行、准确有效的分析方法。遵照伟大领袖毛主席“在某种意义上说，最聪明，最有才能的，是最有实践经验的战士”的教导，我们组织了多年来从事分析工作的工人、技术人员编写本书，以满足联碱厂(车间)从事化验工作的同志们的需要。

伟大领袖毛主席教导我们：“一个正确的认识，往往需要经过由物质到精神，由精神到物质，即由实践到认识，由认识到实践这样多次的反复，才能够完成。”由于本书成稿仓促，搜集、选定的分析方法还不够完善，殷切希望制碱工业战线上的同志们多向我们提出修改意见，提供资料，以便再版时进行修改、补充。

本书在编写过程中，得到大连化工厂、天津碱厂、青岛化肥厂和连云港化肥厂的支持和帮助，谨此表示谢意。

由于我们路线斗争觉悟和业务水平都不高，书中错误、不妥之处，在所难免，希望读者给予批评、指正。

编者 一九七二年

目 录

前 言

第一章 绪 论	1
第一节 联碱生产流程简介	1
第二节 分析项目简明表	3
一、原料分析	3
二、生产过程中的分析	4
三、成品分析	5
第三节 测定结果误差的表示	6
一、系统误差	6
二、偶然误差	6
第二章 试样的采取	9
第一节 固体试样的采取	9
一、原始试样	9
二、化验室试样	11
第二节 液体试样的采取	12
一、一般试样	12
二、平均试样	12
第三节 气体试样的采取	12
一、采样方法	12
二、气样体积的换算	13
第三章 常用仪器设备的使用	14
第一节 分析天平	14
第二节 玻璃仪器	16
一、玻璃仪器的洗涤	16
二、几种玻璃计量仪器的使用方法	17

三、玻璃计量仪器的校正	19
第三节 化验室常用设备的使用与维护	24
一、电烘箱及高温炉	24
二、真空泵	25
三、湿式气体流量计	26
四、酸度计	27
五、光电比色计和分光光度计	28
六、振动筛	31
第四章 溶液配制	32
第一节 溶液浓度的表示方法和换算	32
一、溶液浓度的表示方法	32
二、溶液浓度的换算	33
三、试剂纯度的表示方法	34
第二节 非标准溶液的配制	35
一、计算公式	35
二、非标准溶液的配制	38
三、气体吸收剂的配制	42
四、指示剂的配制	43
第三节 标准溶液的配制	44
一、计算公式	44
二、酸碱标准溶液的配制与标定	48
三、盐类及 EDTA 溶液的配制与标定	53
四、氧化还原标准溶液的配制与标定	59
五、标准比色液的配制	63
六、几项规定	64
第五章 原料分析	66
第一节 原盐的分析	66
一、采样方法及分析项目	66
二、水份的测定	66
三、水不溶物的测定	67
四、氟离子含量的测定	68

五、钙离子含量的测定	70
六、镁离子含量的测定	72
七、硫酸根含量的测定	74
八、钾离子含量的测定	80
九、原盐分析结果的计算	86
十、原盐纯度的快速分析法	87
第二节 煤的分析	89
一、采样方法及分析项目	89
二、煤中水份的测定	89
三、煤中挥发份的测定	90
四、煤中灰份的测定	91
五、固定碳的计算	92
六、煤中硫份的测定	92
七、煤发热量的计算	95
第三节 硫化钠纯度的测定	96
第六章 生产过程中的分析	99
第一节 母液分析	99
一、母液中游离氨(F_{NH_3})、全氨(T_{NH_3})、固定氨(C_{NH_3})、全氯(T_{Cl})的测定	99
二、母液中二氧化碳含量的测定	104
三、氨母液Ⅱ中硫份($S^=$ ——总还原物)含量的测定	106
四、氨母液Ⅱ中三氧化二铁含量的测定	107
五、出碱液中硫酸根含量的测定	109
六、氨母液Ⅱ浊度的测定	110
七、氨母液Ⅱ和卤水的比重及温度的测定	111
八、出碱液中重碱结晶沉降时间和沉降率的测定	111
九、母液的有关计算	112
第二节 气体分析	113
一、原料气分析	113
二、碳化塔和清洗塔尾气中二氧化碳和氨的测定	116
第三节 半成品——重碱的分析	118

一、取样与分析项目	118
二、碳酸氢钠、碳酸钠、碳酸氢铵含量的测定	118
三、氯化钠含量的测定	123
四、烧成率的计算和测定	123
五、水份含量的计算	125
六、三氧化二铁含量的测定	125
七、重碱简易分析	126
第四节 成品简易分析	127
一、采样方法	128
二、农业氯化铵中氯化铵、氯化钠、碱性物的测定	128
三、纯碱简易分析	129
第七章 成品分析	132
第一节 纯碱的分析	132
一、采样方法及分析项目	132
二、总碱量的测定	132
三、氯化钠含量的测定	133
四、碳酸钠及氯化钠含量同时测定的分析方法	135
五、三氧化二铁含量的测定	136
六、硫酸钠含量的测定	138
七、水不溶物含量的测定	139
八、灼烧失量的测定	140
第二节 工业氯化铵的分析	141
一、采样方法及测定项目	141
二、水份含量的测定	141
三、氯化钠含量的测定	142
四、氯化铵纯度的测定	143
五、碳酸盐及重碳酸盐含量(即总碱量)的测定	144
六、铁(Fe^{+++})含量的测定	145
七、水不溶物含量的测定	146
八、硫化氢组重金属(Pb^{++})含量的测定	146
九、砷(As^{+++})含量的测定	147

第三节 农业氯化铵分析	150
一、采样方法及分析项目	150
二、水份的测定	150
三、氯化铵总碱性物及干燥后碱性物的测定	152
四、氯化铵含量的测定	153
五、氯化钠含量的测定	154
第八章 临时分析	156
第一节 气体分析	156
一、变换气中 CO_2 、 O_2 、 CO 、 H_2 、 CH_4 、 N_2 的全分析	156
二、安全动火测定	163
第二节 其它试样的测定	168
一、母液中钙、镁、硫酸根离子的测定	168
二、原盐及成品的筛分测定	172
三、氨Ⅱ泥分析	175
四、结疤分析	183
五、氨耗的测定	184
第九章 芒硝制碱分析方法	189
第一节 分析项目简明表	189
一、原料分析	189
二、生产过程中的分析	190
三、成品分析	193
第二节 原料(水硝)分析	193
一、原始试样的采取	193
二、试样的准备	193
三、硫酸钠含量的测定	194
四、氯化钠含量的测定	195
五、水不溶物含量的测定	196
六、硫酸钙含量的测定	197
七、硫酸镁含量的测定	198
第三节 生产过程中的分析	199
一、母液中硫酸根含量的测定	199

二、母液中氟离子含量的测定	200
三、母液中游离氨(F_{NH_3})含量的测定	201
四、母液中固定氨(C_{NH_3})含量的测定	202
五、母液中二氧化碳含量的测定	203
六、母液中钙离子含量的测定	204
七、母液中镁离子含量的测定	205
八、母液中三氧化二铁含量的测定	207
九、pH 值的测定	208
十、浊度的测定	209
十一、氨硝液的氨硝比	209
十二、碳化转化率	209
十三、洗水分析	209
十四、重碱分析	211
十五、复盐分析	213
十六、炉气分析	215
十七、尾气分析	215

第四节 成品分析

一、硫酸钠的分析	217
二、硫酸铵分析	221

附 录

一、国际原子量表(1971 年)	225
二、几种常用化合物和离子的当量	226
三、不同温度下水的相对密度	229
四、重量法校正玻璃计量仪器时的水的密度	230
五、气体体积在不同温度下的校正系数	230
六、不同温度下水的饱和蒸汽压	231
七、几种可燃、易爆气体在空气中的爆炸界限	232
八、几种有毒气体允许浓度的规定	232
九、强酸、强碱及氨的溶液在 15°C 时的比重	232
十、配制 1 升硫酸标准溶液应加入的浓硫酸量	234
十一、配制 1 升盐酸标准溶液应加入的浓盐酸量	235

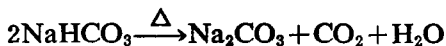
十二、常用标准溶液的体积在不同温度下的校正值·····	236
十三、常用的酸碱指示剂·····	237
十四、各种标准筛的换算关系·····	238
十五、测定联碱母液中 F_{NH} 、 T_{NH} 、 T_{Cl} 滴度的计算表·····	240
十六、几种混合指示剂·····	242
十七、母液中二氧化碳含量计算图·····	243
十八、重碱组成计算表·····	244
十九、重碱简易分析中氯化钠和碳酸钠含量计算表·····	247
二十、农业氯化铵离子比计算中氯化钠和碱性物计算表·····	249
二十一、废氯化银的回收方法·····	251

第一章 绪 论

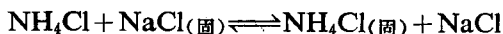
第一节 联碱生产流程简介

联碱生产法是用洗盐(或原盐)、合成氨、二氧化碳(由合成氨水洗释放的二氧化碳或其他来源)为原料,同时生产出数量大致相等的纯碱和氯化铵。整个流程可分为两个过程:第一过程为制碱过程;第二过程为制氯化铵过程,这两者形成连续封闭循环的系统。

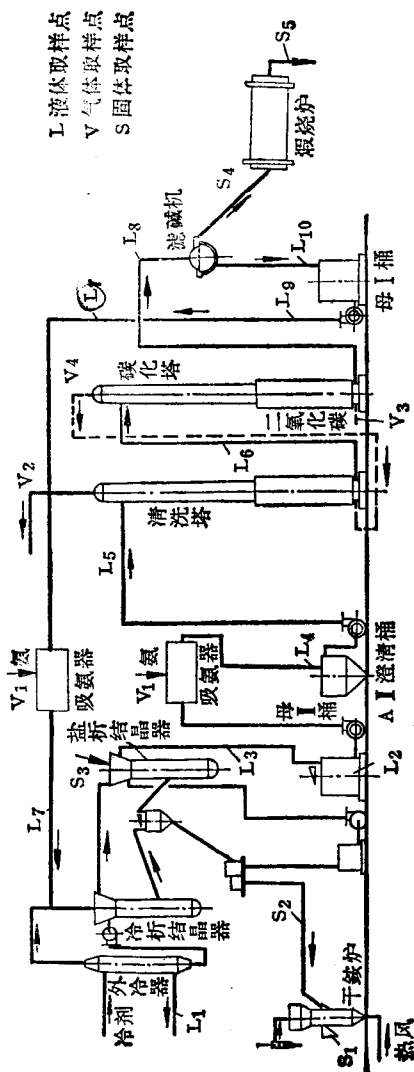
1. 制纯碱 氨母液Ⅱ在碳化塔内碳化后,成为析出重碱结晶的悬浮液,此悬浮液经真空过滤机分离出重碱(NaHCO_3),重碱经煅烧后,得到产品——纯碱。反应可用下式表示:



2. 制氯化铵 重碱过滤出来的母液Ⅰ经过吸氨后,制成氨母液Ⅰ。氨母液Ⅰ入母液换热器,与冷母液Ⅱ进行换热,然后送到冷析结晶器,通过与外冷器进行循环冷却而降温,析出部分氯化铵(NH_4Cl)结晶。冷析结晶器上部清液(称为半母液Ⅱ)溢流入盐析结晶器,同时加入粉碎洗盐,使半母液Ⅱ中的氯化铵再析出。反应式表示如下:



由冷析结晶器及盐析结晶器取出氯化铵晶浆,经离心机分离所得固体氯化铵送干燥炉干燥,得产品氯化铵。滤液送



L_1 —卤水; L_2 —母液 II; L_3 —盐析溢流液; L_4 —吸氨后氨母液 II; L_5 —澄清后氨母液 II; L_6 —清洗后氨母液 II; L_7 —氨母液 I; L_8 —出碱液; L_9 —母液 I; L_{10} —滤过母液 I; V_1 —氨气; V_2 —清洗尾气; V_3 —二氯化碳气; V_4 —碳化尾气; S_1 —氯化钠; S_2 —湿氯化钠; S_3 —粉碎后的原盐(或洗盐); S_4 —重碱; S_5 —纯碱。

回盐析结晶器，盐析结晶器上段的清液(称为母液Ⅱ)溢流进入母液Ⅱ桶。母液Ⅱ经换热器，并在吸氨器内吸氨后，制成氨母液Ⅱ。氨母液Ⅱ经过澄清桶、清洗塔，去碳化塔制碱。如此母液不断循环，进行连续生产。

生产流程分析取样点简图如图 1-1。

第二节 分析项目简明表

一、原料分析

表 1-1

序号	样品名称	分析项目	测定方法	备注
1	原 盐	水份 水不溶物 Cl^- Ca^{++} Mg^{++} SO_4^{--} K^+	重量法 重量法 硝酸银法 EDTA法 EDTA法 ①硫酸钡重量法 ②EDTA法 ③铬酸钡法 ①亚硝酸钴钠法 ②四苯硼化钠重量法	洗盐的分析项目除与原盐的分析项目相同者外，还应对洗盐的粒度进行测定。
2	煤	外在水份 分析水份 挥发份 灰份 硫份 固定碳 发热量	重量法 重量法 重量法 燃烧重量法 硫酸钡重量法 计算法 计算法	
3	硫化钠	Na_2S	碘量法	

二、生产过程中的分析

表 1-2

序号	样品名称	分析项目	测定方法	备注
1	母液Ⅱ(母Ⅱ)、清洗氨Ⅱ、出碱液、母液Ⅰ(母Ⅰ)、氨母液Ⅰ(氨Ⅰ)等五种母液分析项目相同	游离氨 F_{NH_3} 全氨 T_{NH_3} 固定铵 C_{NH_3} 全氯 TOl^- 二氧化碳 CO_2	中和法 蒸馏中和法 计算法 硝酸银法 气体容量法	母液Ⅱ计算 γ 值 氨母液Ⅰ计算 α 值
2	氨母液Ⅱ(氨Ⅱ)	F_{NH_3} T_{NH_3} C_{NH_3} TOl^- CO_2 S^- 浊度 三氧化二铁(Fe_2O_3) β 值 比重/温度	中和法 蒸馏中和法 计算法 硝酸银法 气体容量法 碘量法 比浊法 比色法 计算法 用比重计、温度计测定	
3	滤过母液	F_{NH_3} T_{NH_3} C_{NH_3} TOl^- 氨差	中和法 蒸馏中和法 计算法 硝酸银法 计算法	
4	盐析结晶器取出液	C_{NH_3} TOl^-	甲醛法 硝酸银法	
5	卤水	C_{NH_3} TOl^- 比重/温度	蒸馏中和法 硝酸银法 用比重计、温度计测定	
6	原料二氧化碳气	CO_2	吸收法	煅烧炉及水洗塔来的气体皆测定 CO_2
7	原料氨气	NH_3	吸收法	

8	碳化尾气	CO_2 , NH_3	吸收法	
9	清洗尾气	CO_2 , NH_3	吸收法、中和法	
10	重碱 (NaHCO_3)	NaHCO_3 Na_2CO_3 NH_4HCO_3 NaCl 烧成率 水份 Fe_2O_3	氯化钡中和法 中和法 蒸煮减量法 硝酸银法 计算法 计算法 NH_4CNS 法	

注：表中原料及生产过程的分析项目和测定方法系推荐的方法，也可采用其他分析方法。

三、成品分析

表 1-3

序号	样品名称	分析项目	测定方法	备 注
1	纯碱	外观 Na_2CO_3 含量 NaCl 含量 Fe_2O_3 含量 水不溶物含量 Na_2SO_4 含量 灼烧失量	目测 中和法 间接银盐法 磺基水杨酸法 重量法 重量法 重量法	按照中华人民共和国国家标准“纯碱”GB 210-63执行。
2	工业氯化铵	NH_4Cl 含量 NaCl 含量 NH_4HCO_3 含量 Fe^{+++} 含量 H_2O 含量 水不溶物含量 Pb^{++} 含量的测定 As^{+++} 含量的测定	$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 法 $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$ 法 中和法 磺基水杨酸法 重量法 重量法 比色法 比色法	生产岗位分析 NaCl 、 NH_4HCO_3 及 Fe^{+++} 的含量。
3	农业氯化铵	碱性物 NaCl 含量 NH_4Cl 含量 水份含量	中和法 硝酸银法 甲醛法 重量法	生产岗位控制分析用离子比%表示。

第三节 测定结果误差的表示

在测定物质中各组分含量时, 无论怎样谨慎地进行分析, 总是不可避免地会带来一些误差, 即使同一试样、同一方法、同一个人先后测定几次, 也很难得到完全相同的结果。

误差按其产生的原因可分为两类: 一类是系统误差; 一类是偶然误差。

一、系统误差

系统误差是由于测量方法的某些经常原因所造成的, 并在全部测定中重复出现, 其误差的大小和正负往往是相同的。系统误差的主要来源是:

1. 方法误差 由于分析方法不够完善所造成的误差。例如重量分析法中沉淀的少量溶解和被杂质沾污, 容量分析法中滴定终点与理论上当点间的差异所引起的误差等。
2. 仪器误差 由于使用的计量仪器不够准确所造成的误差。例如天平两臂不等长, 使用未经校准的砝码等。
3. 试剂误差 由于试剂中含有杂质所造成的误差。
4. 操作误差 例如在容量分析法中观察指示剂终点颜色及估计滴定管刻度间小数值时所产生的误差。

系统误差可以通过仪器的校准、使用标准试剂、标准样品进行校验来消除。

二、偶然误差

偶然误差产生的原因是不定的, 其大小和符号可以改变。这种误差往往是由于一时疏忽和操作上的不正确以及一些难以估计的原因所造成的, 如仪器偶然发生故障, 砝码偶然缺陷, 比色计光源灯泡接触不良, 测定时条件(温度、压力)突然的变化等。一般测定的次数越多, 偶然误差产生的可能性越