

尿素生产分析



泸州天然气化工厂编



石油化学工业出版社

1.4

尿 素 生 产 分 析

泸州天然气化工厂 编

石油化学工业出版社

本书介绍尿素生产过程中各工艺控制点的物料分析方法，以及尿素成品的分析检验方法。由于尿素生产的工艺流程及其规模不同，其分析项目、取样方法、分析操作方法也不尽相同，因此对某些物料介绍了几种不同的方法，以供各化肥厂选用。

本书由泸州天然气化工厂分析车间集体编写。在编写过程中，曾得到南京化学工业公司氮肥厂、上海吴泾化工厂、北京化工实验厂、太原化肥厂、湘江氮肥厂等单位的协助。稿成以后，又请南京化学工业公司氮肥厂检验科和尿素车间审阅。

本书主要供从事尿素生产的分析人员阅读，也可作为培训尿素分析工人的教材。

尿素生产分析

泸州天然气化工厂 编

*

石油化学工业出版社 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 $1^{7/8}$

字数 39 千字 印数 1—17,450

1976年1月第1版 1976年1月第1次印刷

书号 15063·化94 定价 0.15 元

毛主席语录

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。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

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。

FC28/01

目 录

第一章 取样方法	1
第二章 原料分析	4
一、液氨的分析	4
二、二氧化碳原料气分析	6
第三章 控制分析	21
一、中间产物分析	21
二、洗涤塔出口气体分析	28
三、常压气体中氨的分析(包括动火分析 和安全分析).....	33
第四章 尿素成品分析	35
一、氮含量分析	35
二、缩二脲分析	39
三、水分分析	40
四、游离氨分析	44
五、铁的分析	45
六、水不溶物的测定	48
七、粒度的测定	49
八、混浊度的测定	49
附表	51

第一章 取样方法

不同的取样方法适用于不同的分析取样点。各分析取样点的取样方法，可参阅附表。

一、球胆法

取二氧化碳原料气和洗涤塔出口气体，用干燥的带旋塞的7号球胆，以样气置换两次后取样。

取中间产物的溶液和气体，用装入约300毫升水并带弹簧夹的7号球胆。先将球胆中空气排出后，用弹簧夹夹紧，拭干称重（准至0.01克）。然后打开取样阀排放片刻，将球胆上的取样皮管与取样阀相连，边取样边摇动，至样品达10~50克或球胆温热后取下球胆。用弹簧夹夹住，拭干后称重。前后重量差即为样品重量。将球胆内容物移入1000毫升容量瓶中，用水冲洗球胆三次，洗涤液并入容量瓶中。用水稀释至刻度，摇匀备用。

注意事项：① 取样时，应戴手套和防护面具；② 取样阀开度要适当，排出的样品应具有代表性，球胆的皮管与取样阀相连接时要紧密；③ 如遇球胆胀大，应关闭取样阀，剧烈摇动球胆使气样溶解；④ 取样阀堵塞时，可用蒸汽加热。

二、容量瓶法

在500毫升容量瓶中加入约300毫升水，塞上带玻璃弯管的橡皮塞（橡皮塞与瓶口之间刻有排气沟以通大气，弯管两端装

有皮管,上端连取样阀,下端插入水中三分之一处),拭干外壁,在称重5公斤天平上称重(准至0.01克)。打开取样阀排放片刻,将容量瓶的上端皮管与取样阀相连,边摇边取样,至样品达10~50克或水变混浊后,取下容量瓶,拭干称重(准至0.01克)。取样前后重量差即样品重量。用水冲洗皮管,洗涤液并入容量瓶中。冲稀至刻度,混匀备用。

注意事项:① 取样时,应戴防护面具和手套;② 取样阀开度要适当,使样品能完全溶于水中,否则样品无代表性;③ 下端皮管必须插入水中,但不可靠近瓶底,否则容易冲破瓶底;④ 如果水从排气沟冲出,应重新取样。

三、磨口瓶法

打开取样阀排放片刻,用样品洗涤磨口瓶两次,然后承受试样。取完样品后盖上磨口塞备用。取固体样品用洁净干燥的瓶子。

注意事项:① 本方法只适用于氨含量较低的试样;② 若试样温度较高,应冷却后再分析。

四、固化法

打开取样阀排放片刻后,用取样盘(不锈钢或搪瓷的)承受样品,使样品均匀分布在盘上,厚度1~2毫米。待样品固化后,迅速将样品刮下捣碎,装入磨口瓶中备用。

注意事项:① 取样时,应戴上防护面具和手套;② 如果测定水分含量,应尽快捣碎,但颗粒不要太小,以免水分蒸发;③ 本法只适用于可固化的样品。

五、真空筒法

将厚壁玻璃筒两端用橡皮塞塞紧。在一个橡皮塞上配有两个玻璃弯管，弯管上装有橡皮管。将一根橡皮管用螺旋夹夹住，另一根橡皮管接至真空泵抽成真空，用螺旋夹夹住备用。打开取样阀，用火焰加热取样阀，直至畅通为止。迅速将真空筒的皮管紧套取样阀，打开夹子，让样品吸入筒中。取下真空筒，打开另一皮管的夹子，迅速转移 10~50 克样品至 500 毫升容量瓶中，冲稀至刻度，备用。若需测定水分，可迅速将样品移入取样盘，进行固化法取样。

注意事项：① 本法只适用于取负压下的液体样品；② 取样阀畅通时，加热火焰有倒吸现象；③ 取下真空筒时，不应立刻关取样阀，以免样品将取样阀堵塞；④ 如果取样时只有白烟而无样品被吸入真空筒，往往是皮管没有套紧取样阀或取样阀垫子漏气；⑤ 取样时，应戴上手套；⑥ 取样时应与工艺操作工联系，防止工艺的真空度下降。

六、吸收管法

在气泡吸收管中装入一定量标准酸溶液，加入数滴甲基红指示剂和适量的水，然后引入试样，直至指示剂变色为止。

注意事项：① 本法只适用于含氨的气体样品；② 气样为正压时，残余气体可用湿式流量计计量。气样为常压或负压时，残余气体可用有刻度的下口瓶收集来计量。

第二章 原料分析

一、液氨的分析

液氨为尿素生产的原料，应符合下列技术指标：氨(NH_3)含量 $\geq 99.8\%$ ，水分含量 $\leq 0.2\%$ ，油 ≤ 15 ppm。氨和水分的分析结果，为工艺上计算碳水比、氨碳比等工艺指标提供数据。油含量分析结果为工艺上清洗氨过滤器作参考。

(一) 水分的分析

1. 方法原理：液氨中大量的氨蒸发逸去后，测定残余液（氨水）的体积和氨含量，求出水分含量。

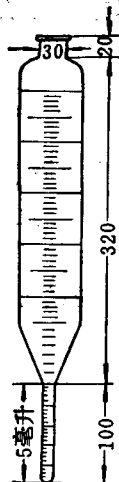


图 1 液氨测定管

2. 试剂：

(1) 1 N 硫酸标准溶液；(2) 甲基红指示剂；0.1% 乙醇溶液。

3. 操作步骤：用液氨测定管（图 1）直接取液氨试样 200 毫升，于通风柜内让其自行蒸发。待大量的氨已逸去，残液中不再出现气泡，而且测定管下部已接近室温时，记下管内残余液的体积(毫升)。用水将残液洗入锥形瓶中，再用水洗涤测定管至洗出液呈中性为止。洗涤液并入锥形瓶中。加甲基红指示剂 2 滴，用 1 N 硫酸标准溶液滴定至微红色为终点。

4. 计算:

$$\text{水分}(\text{H}_2\text{O})\% = 0.72 \times V_1 - 0.0167 \times V$$

式中 V_1 ——残余液体积(毫升);

V ——滴定用去 1 N 硫酸标准溶液体积(毫升);

0.72 和 0.0167 为实验确定的系数。

5. 注意事项:

(1) 取样时应戴上防护面具和保温手套, 经排放片刻后再用测定管取样。

(2) 液氨测定管要洗净烘干, 不得挂液。

(3) 氨蒸发完毕后, 不能长时间放置, 以免水分蒸发。

(二) 氨 的 分 析

用差减法计算液氨中的氨含量:

$$\text{氨}(\text{NH}_3)\% = 100\% - \text{H}_2\text{O}\%$$

(三) 油 的 分 析

1. 方法原理: 将液氨蒸发后, 用四氯化碳将油溶解提取, 蒸发除去四氯化碳, 以称重求得油的含量。

2. 试剂:

(1) 四氯化碳; (2) 浓盐酸。

3. 操作步骤: 取 1000 毫升液氨试样于量管中, 置通风柜内让其自行蒸发。待液氨蒸发完后, 用四氯化碳 10 毫升将附在量管上的油洗入已在 110°C 烘干恒重的烧杯中, 再用 20 毫升四氯化碳分两次洗涤量管, 洗涤液并入烧杯中。将烧杯放在水浴上加热蒸干四氯化碳后, 移入 110°C 烘箱中烘 30 分钟, 取出烧杯, 在保干器中冷却 30 分钟, 然后称重 (准至 0.0002 克)。

4. 计算:

$$\text{油 (ppm)} = \frac{W_2 - W_1}{V_0 \times 0.682} \times 10^6$$

式中 W_1 ——空烧杯重(克);

W_2 ——烧杯和油总重(克);

V_0 ——样品体积(毫升);

0.682——液氨在沸点(-33.5°C)时的密度;

ppm——百万分之一的简写符号。

5. 注意事项:

(1) 如果用四氯化碳将油洗出后, 有明显的杂质, 须用滤纸过滤后再行蒸发。

(2) 如样品有铁屑, 在加入四氯化碳前先加入浓盐酸 15 毫升, 再加四氯化碳。将混合物移入分液漏斗, 振荡静置分层后, 将四氯化碳移入已恒重的烧杯中。同样操作再处理两次。

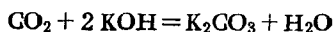
(3) 另取 30 毫升四氯化碳于烧杯中, 以同样操作测定其残渣含量, 从分析结果中扣除残渣含量。

二、二氧化碳原料气分析

尿素生产用的原料气, 应符合下列技术指标: 纯度 (CO_2) $\geq 98\%$, 总硫 ≤ 30 毫克/米³。二氧化碳纯度是计算氨碳比等工艺指标的根据。控制氧及硫化氢含量, 是工艺上防腐的重要环节。

(一) 纯度分析

1. 方法原理: 将气体中二氧化碳用氢氧化钾溶液吸收, 测量吸收前后的体积, 求出二氧化碳纯度。反应式如下:



2. 试剂:

(1) 30%氢氧化钾吸收液: 30 克氢氧化钾溶于 70 毫升水中;

(2) 焦性没食子酸碱性溶液: 将 10 克焦性没食子酸溶于 30 毫升热水, 另将 160 克氢氧化钾溶于 160 毫升水中, 将两溶液混合并加入一层液状石蜡以免与空气中的氧接触。

3. 仪器: 奥氏气体分析仪。

4. 操作步骤: 用带旋塞的球胆取样。先用氮气冲洗梳形管, 用量气管取约 10 毫升氮气, 经吸收除去二氧化碳后准确量取其体积(V_1 , 毫升)。再用样气冲洗梳形管, 用量气管取约 100 毫升样气, 准确量取其体积(V_2 , 毫升, 包括氮气体积)。将样气送入氢氧化钾吸收瓶进行吸收, 直至气体体积不再变化时, 准确量取残余气体体积(V_3 , 毫升)。

5. 计算:

$$\text{纯度}(\text{CO}_2)\% = \frac{V_2 - V_3}{V_2 - V_1} \times 100$$

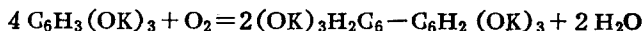
式中 V_1 ——氮气体积(毫升);

V_2 ——氮气加样气的体积(毫升);

V_3 ——吸收二氧化碳后残余气体体积(毫升)。

(二) 氧含量分析

1. 方法原理: 将吸收除去二氧化碳的样气中的氧, 用焦性没食子酸碱性溶液吸收, 测量吸收前后的体积, 求出氧的含量。反应如下:



2. 试剂: 见纯度分析。

3. 仪器: 同纯度分析。

4. 操作步骤：在纯度测定中读取吸收二氧化碳后残余气体体积(V_3)后，将气体送入焦性没食子酸碱性溶液吸收瓶中吸收氧，直至体积不再变化时，准确量取吸收氧后残余气体体积(V_4)。

5. 计算：

$$\text{氧(O}_2\text{)\%} = \frac{V_3 - V_4}{V_2 - V_1} \times 100$$

式中 V_3 ——吸收二氧化碳后残余气体体积(毫升)；
 V_4 ——吸收氧后残余气体体积(毫升)；
 V_2 ——氮气加样气体体积(毫升)；
 V_1 ——氮气体积(毫升)。

6. 注意事项：

- (1) 纯度及氧含量，均按奥氏气体分析仪操作。
- (2) 若无氮气，可用空气代替，但要将空气中二氧化碳和氧吸收除去。
- (3) 奥氏气体分析仪只适用于加氧后的原料气，不适用于加氧前原料气中微量氧的分析。

(三) 其它组分分析

二氧化碳原料气的组分有二氧化碳、氧、氮、甲烷、一氧化碳和氢。二氧化碳外的其它组分小于2%，因此不能用吸收法来测定，但可用气相色谱仪来测定。气相色谱法的测定条件为：鉴定器—热导池；载气—氢气；分离柱—13 $\times$ 分子筛(330℃常压活化3小时)；柱长3米，内径4毫米，柱温—室温。有关气相色谱的操作技术可参阅兰州化学工业公司石油化工厂编著“烯烃生产分析”(燃料化学工业出版社，1974年)。

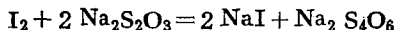
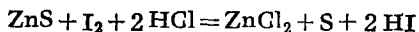
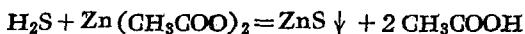
其它组分分析之前，先用吸收法分析二氧化碳纯度，用差

减法求出杂质总量%，然后进行杂质的色谱分析。样气先通过氢氧化钾溶液除去二氧化碳，然后进入色谱仪的进样装置，进行色谱分析，测出杂质中各组分的相对百分含量。因氢为载气，氢用差减法求得。杂质中各组分的相对百分含量乘以杂质总量%，便可得出各组分在原料气中的百分含量。

(四) 硫化氢分析

I、碘量法

1. 方法原理：用醋酸锌吸收硫化氢，反应生成的硫化锌与碘作用，过量的碘用硫代硫酸钠滴定。反应如下：



2. 试剂：

(1) 0.01 N 碘标准溶液；

(2) 0.01 N 硫代硫酸钠标准溶液；

(3) 1:1 盐酸；

(4) 3%醋酸锌溶液：30克醋酸锌溶于1升水中，加1毫升冰醋酸；

(5) 淀粉指示剂：0.5%水溶液。

3. 操作步骤：在两支气泡吸收管中各加入醋酸锌溶液20毫升，用胶管串联。进口接至取样阀，出口接湿式气体流量计。记下流量计读数。样气以10升/小时流速通入吸收管。当吸收液变成乳白色即可停止通气。记下流量计读数、温度和大气压力。取下吸收管，将吸收液和沉淀移入碘量瓶。于吸收管中加入20毫升碘标准溶液，再加入1:1盐酸5毫升，使粘附在吸收管壁上的沉淀溶解后，将溶液移入上述碘量瓶中，再用水

洗涤吸收管数次，洗涤液倒入碘量瓶中，用 0.01 *N* 硫代硫酸钠标准溶液滴定至浅黄色，加入淀粉指示剂 2 毫升，继续滴定至蓝色消色为止。同时取等量的碘液、醋酸锌和水，用硫代硫酸钠作空白滴定。

4. 计算：

$$\text{H}_2\text{S}(\text{ppm}) = \frac{(V_2 - V_1) \times N \times 11.2}{V_0 \times f} \times 1000$$

$$\text{或 } \text{H}_2\text{S}(\text{毫克/米}^3) = \frac{(V_2 - V_1) \times N \times 17.04}{V_0 \times f} \times 1000$$

式中 V_2 ——滴定空白时硫代硫酸钠标准溶液体积(毫升)；

V_1 ——滴定试样时硫代硫酸钠标准溶液体积(毫升)；

N ——硫代硫酸钠标准溶液的当量浓度；

V_0 ——样气体积(升)；

11.2——1 毫克当量硫化氢的体积(毫升)；

17.04——硫化氢的毫克当量(毫克)；

f ——样气体积换算为标准状态的系数，由温度、压力查表得出，或用公式计算：

$$f = \frac{273}{273 + \text{温度}(^{\circ}\text{C})} \times \frac{\text{压力(毫米汞柱)}}{760}$$

5. 注意事项：

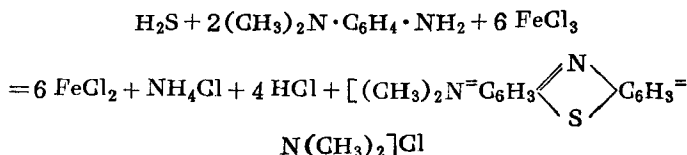
(1) 如硫化氢含量小于 5 ppm，通气速度可提高至 20 升/小时。

(2) 溶解吸收管管壁粘附的沉淀时，应先加入碘标准溶液再加入盐酸，否则会因硫化氢挥发而使分析结果偏低。

II、亚甲基蓝比色法

1. 方法原理：对氨基二甲苯胺盐酸溶液在强酸性溶液中

与硫化氢及三氯化铁反应，生成亚甲基蓝染料，可进行比色测定。反应如下：



2. 试剂：

(1) 1%硫酸锌溶液：10克醋酸锌溶于1升水中，并加入1毫升冰醋酸；

(2) 0.1%盐酸对氨基二甲苯胺溶液：1克盐酸对氨基二甲苯胺溶于1升1:1.5盐酸溶液中；

(3) 0.02M三氯化铁溶液：5.41克三氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶于1升1:10盐酸溶液中；

(4) 硫化钠(三级)；

(5) 0.01N硫代硫酸钠标准溶液；

(6) 0.01N碘标准溶液；

(7) 淀粉指示剂：0.5%淀粉水溶液。

3. 仪器：

(1) 72型分光光度计

① 构造示意图如图2所示。

光源1，以一个10伏、7.5安培的钨丝灯泡作为发光光源。它安装在一个能上下左右移动的金属架上，使灯泡的灯丝部分能正确地调整于光轴上。灯泡的电源由一个磁饱和稳压器供给。

光学玻璃稜镜、反射镜和透镜等组成仪器的单色光部分(图2-1)。白色光源经过进光狭缝2、反射镜3和透镜4后，成为平行光进入稜镜5，经稜镜色散后的各种波长的单色光被反射镜6反射而经过透镜7，再聚光于出光狭缝8上。两个反射

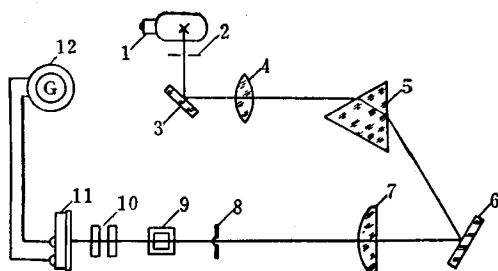


图 2 72 型分光光度计构造示意图

1—光源；2—进光狭缝；3,6—反射镜；4,7—透镜；5—稜镜；8—出光狭缝；9—比色皿；10—光度调节器；11—晒光电池；12—微电计

镜（镀铝）和透镜均装于一个可以旋转的转盘上，转盘旋转的角度由波长调节器（见图 2-1）上的一个阿基米德螺线凸轮带动。因此，旋动波长调节器就可以在出光狭缝的后面得到任一波长的单色光。

仪器的比色皿定位装置装在出光狭缝的后部。单色光通过盛有被测溶液的比色皿后，再射入晒光电池上。溶液的浓度愈大或者液层愈厚，透过光的强度愈低。晒光电池根据透过溶液后的光线强度产生相应的光电流，在微电计上便指示出光电流的大小。在晒光电池的前后，装有一个光量调节器，以调节进入晒光电池的光量。

比色皿的定位装置有四个位置，每个位置均可推在光路上。比色皿由无色玻璃制造。比色皿共分 5 毫米、10 毫米、20 毫米、30 毫米四种不同的光径长度，在同一光径长度的比色皿之间，其透光率相差不大于 0.5%，对耐酸、耐碱均应符合一定标准。

以镜式微电计作为仪器的读数指示器（图 2-2）。它的指示部分用一个 6.3 伏钨丝灯泡作为光源。射出的光线在通过一