

过磷酸钙生产分析方法

广东湛江化工厂 编

石油化学工业出版社



本书比较全面地介绍了过磷酸钙的生产分析方法。全书共分三篇：第一篇为原料及成品分析，包括：磷精矿和磷矿石的分析、硫酸的分析、食盐的分析、芒硝的分析、氟硅酸的分析、氢氧化铝的分析、氨水的分析、纯碱的分析、普通过磷酸钙的分析、氟硅酸钠的分析、冰晶石的分析等十一章；第二篇为原料生产控制分析，包括：原料生产控制分析、矿粉分离系统设备效率的测定、混合工段的控制分析、氟吸收系统的生产控制分析、污水的分析等七章；第三篇为试剂的配制。

书中的每一分析方法都介绍了原理、仪器、试剂、测定步骤、测定结果的计算以及测定中的注意事项，语言通俗易懂，可供普钙厂的分析工人自学之用，亦可供技术人员及化工院校教师、工农兵学员参考。

过磷酸钙生产分析方法

广东湛江化工厂 编

石油化学工业出版社出版

（北京和平里七区十六号楼）

石油化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ 印张 $11 \frac{1}{4}$ 字数 240 千字 印数 1—10,350

1978 年 8 月北京第 1 版 1978 年 3 月北京第 1 次印刷

书号 15063·化 225 定价 0.90 元

前 言

无产阶级文化大革命以来，在毛主席的无产阶级革命路线指引下，我国的普钙生产（即普通过磷酸钙）实行土洋结合、大中小并举的两条腿走路的方针，得到了迅速的发展。同时在因地制宜开展中低品位磷矿制普钙的工作方面也取得了成功的经验。随着普钙生产的不断发展，普钙生产分析也在不断地建立和完善，为了总结和不断提高分析操作水平，以适应生产发展的要求，我们特编写了《过磷酸钙生产分析方法》一书，供普钙分析工人及技术人员、化工院校教师、工农兵学员参考。

全书共分三篇（详见目录）。书中介绍的测定方法中，测定用水，除特别说明外，均指蒸馏水或纯度相当于蒸馏水的以离子交换法制得的纯水；所用的试剂，除特别说明外，其纯度均为化学纯以上，均为以水配制的水溶液；未标明浓度的试剂均为未经配制的原固体试剂或未经稀释的原浓液体试剂；溶液的百分比浓度，除第三篇中列有配制方法外，均指重量百分比浓度；本书中各物质的当量、分子量、毫克当量、毫克分子量、换算系数，均以碳¹²单位表示的1971年国际原子量计算而得。

本书完稿后，请南京化学工业公司磷肥厂的工人、技术人员进行了认真细致的审查，他们提了一些宝贵的意见，在此，表示感谢。由于我们水平所限，书中所介绍的方法可能不够完善或有不妥之处，欢迎读者批评指正。

编者 1976年10月

目 录

第一篇 原料及成品的分析

第一章 磷精矿和磷矿石的分析	1
一、概述	1
二、试样的采取和制备	3
三、水分的测定	6
(一) 外在水分的测定	6
(二) 内在水分的测定	7
(三) 全水分的测定	7
四、灼烧失量的测定	8
五、酸不溶物的测定	8
六、二氧化硅的测定	10
七、五氧化二磷的测定	11
(一) 磷钼酸喹啉重量法	11
(二) 磷钼酸喹啉容量法	14
八、三氧化二铁的测定	16
(一) EDTA 法	16
(二) 重铬酸钾法	19
九、三氧化二铝的测定	20
十、氧化钙的测定	24
(一) EDTA 法	24
(二) 高锰酸钾法	30
十一、氧化镁的测定	33
(一) EDTA 法	33
(二) 8-羟基喹啉法	35

十二、氧化锰的测定	40
十三、氟的测定	42
十四、二氧化碳的测定	46
十五、硫酸根的测定	50
十六、细度的测定	52
第二章 硫酸的分析	52
一、概述	52
二、试样的采取	53
三、硫酸的测定	54
四、灼烧残渣的测定	55
第三章 食盐的分析	56
一、概述	56
二、试样的采取和制备	56
三、水分的测定	57
四、水不溶物的测定	58
五、氯离子的测定	59
六、钙离子的测定	61
七、镁离子的测定	62
八、硫酸根的测定	64
(一) 硫酸钡重量法	64
(二) 铬酸钡容量法	65
九、钾离子的测定	67
(一) 亚硝酸钴钠钾重量法	67
(二) 四苯硼化钾重量法	68
十、化合物含量的计算	70
第四章 芒硝的分析	74
一、概述	74
二、试样的采取和制备	74
三、水分的测定	75

(一) 吸附水的测定	75
(二) 总水分的测定	75
四、水不溶物的测定	76
五、硫酸根的测定	77
六、氯离子的测定	78
七、钙离子的测定	79
八、镁离子的测定	80
九、化合物含量的计算	81
第五章 氟硅酸的分析	82
一、概述	82
二、试样的采取	82
三、氟硅酸的测定	82
(一) 酚酞指示剂法	82
(二) 甲基橙指示剂法	83
四、氢氟酸的测定	84
五、悬浮二氧化硅的测定	86
六、三氧化二铁的测定	87
七、硫酸根的测定	89
八、五氧化二磷的测定	90
第六章 氢氧化铝的分析	92
一、概述	92
二、试样的采取	92
三、水分的测定	93
四、酸不溶物的测定	93
五、二氧化硅的测定	94
六、氧化钠的测定	95
七、三氧化二铁的测定	96
八、氢氧化铝的测定	97
第七章 氨水的分析	100

一、概述	100
二、试样的采取	101
三、氮的测定	102
四、残渣的测定	103
第八章 纯碱的分析	103
一、概述	103
二、试样的采取	104
三、总碱量的测定	105
四、氯化钠的测定	106
五、三氧化二铁的测定	107
六、硫酸钠的测定	108
七、水不溶物的测定	110
八、灼烧失量的测定	110
第九章 普通过磷酸钙的分析	111
一、概述	111
二、试样的采取	112
三、试样的制备	113
四、有效五氧化二磷的测定	114
(一) 磷钼酸喹啉重量法	114
(二) 磷钼酸喹啉容量法	115
五、游离酸(以 P_2O_5 计)的测定	116
六、水分的测定	118
七、全五氧化二磷的测定	119
(一) 磷钼酸喹啉重量法	119
(二) 磷钼酸喹啉容量法	120
第十章 氟硅酸钠的分析	121
一、概述	121
二、试样的采取	122
三、氟硅酸钠的测定	122

四、游离酸的测定	123
五、水不溶物的测定	125
六、水分的测定	125
七、铅的测定	126
八、细度的测定	127
第十一章 冰晶石的分析	128
一、概述	128
二、试样的采取	128
三、湿存水的测定	129
四、总水分的测定	129
五、氟的测定	130
六、铝的测定	132
七、钠的测定	134
(一) 乙酸铀酰锌钠重量法	134
(二) 钠铝减量法	136
八、二氧化硅的测定	137
九、三氧化二铁的测定	139
十、五氧化二磷的测定	140
十一、硫酸根的测定	141
十二、氮的测定	143

第二篇 生产控制分析

第一章 原料生产控制分析	146
一、概述	146
二、破碎后磷矿水分的测定	146
三、磷矿粉的分析	147
(一) 全五氧化二磷的测定	147
1. 磷钼酸喹啉重量法	147
2. 磷钼酸喹啉容量法	149

(二) 硫酸根的测定	151
1. 硫酸钡干燥重量法	151
2. 硫酸钡灼烧重量法	152
(三) 水分的测定	154
(四) 细度的测定	154
四、硫酸的分析	154
(一) 硫酸温度的测定	154
(二) 硫酸浓度的测定	155
1. 比重法	155
2. 容量法	156
第二章 矿粉分离系统设备效率的测定	157
一、概述	157
二、取样点及测定项目的确定	157
三、系统管道中气体平均流速的测定和气体流量的计算	158
四、各取样点所取气样流速的计算	163
五、湿式流量计和锐孔流速计的校正及其应用	165
六、取样管、捕尘管及其准备	170
七、系统管道中各点含矿粉量的测定	171
八、水洗涤塔出口污水含矿粉量和污水量的测定	176
九、各矿粉分离设备效率的计算	177
十、放空尾气损失矿粉量的计算	177
十一、污水排走矿粉量的计算	177
第三章 混化工段的控制分析	177
一、概述	177
二、料浆的分析	178
(一) 硫磷比的测定	178
(二) 有效五氧化二磷的测定	180
(三) 水分的测定	181
(四) 全五氧化二磷的测定	182

三、新鲜普通过磷酸钙的分析	183
(一) 有效五氧化二磷的测定	183
1. 草酸铵一步提取法	183
2. 碱性柠檬酸铵二步提取法	184
(二) 全五氧化二磷的测定	185
(三) 游离酸(以 P_2O_5 计)的测定	185
(四) 水分的测定	186
(五) 硫酸根的测定	187
1. 铬酸钡容量法	187
2. 硫酸钡重量法	189
第四章 普通过磷酸钙半成品的分析	191
一、概述	191
二、试样的采取	191
三、有效五氧化二磷的测定	191
四、全五氧化二磷的测定	191
五、水分的测定	191
六、游离酸(以 P_2O_5 计)的测定	192
第五章 氟吸收系统的生产控制分析	192
一、概述	192
二、新钙含氟量的测定	192
三、氟吸收系统液相含氟硅酸的测定	193
四、氟吸收系统气相含氟量的测定	193
五、氟吸收设备效率的计算	197
六、氟逸出率及氟分布的计算	197
第六章 氟加工工段生产控制分析	199
一、概述	199
二、氟硅酸钠母、洗液的分析	199
(一) 试样的采取	199
(二) 盐酸(或硫酸)的测定	199

(三) 氟硅酸钠的测定	200
(四) 氯化钠的测定	201
(五) 硫酸钠的测定	203
三、氟硅酸钠半成品的分析	204
(一) 试样的采取	204
(二) 游离酸(以 HCl 或 H_2SO_4 计)的测定	204
(三) 氟硅酸钠的测定	204
(四) 水不溶物的测定	204
(五) 水分的测定	204
(六) 细度的测定	205
四、冰晶石生产中氟化铝溶液的分析	205
(一) 氟的测定	205
(二) 铝的测定	206
(三) 二氧化硅的测定	208
(四) pH 值的测定	209
1. 试纸测定法	209
2. 25型酸度计测定法	209
五、冰晶石生产中氟化铝硅胶的分析	209
(一) 氟的测定	209
(二) 铝的测定	210
六、冰晶石生产中氟化钠溶液的分析	211
(一) 氟的测定	211
(二) 钠的测定	212
(三) 二氧化硅的测定	213
(四) 氟硅酸钠的测定	214
(五) pH 值的测定	214
七、冰晶石生产中氟化钠硅胶的分析	214
(一) 氟的测定	214
(二) 钠的测定	215

八、冰晶石母液的分析	216
(一) 氟的测定	216
(二) 铝的测定	217
(三) 钠的测定	217
(四) pH 值的测定	218
第七章 污水的分析	218
一、概述	218
二、试样的采取	218
三、总酸度(以氟硅酸计)的测定	219
(一) 甲基橙总酸度的测定	219
(二) 酚酞总酸度的测定	220
四、氟含量的测定	221

第三篇 试剂的配制

第一章 试剂配制常识	224
一、浓度的表示方法	224
二、溶液浓度的换算	227
三、调整溶液浓度的计算	229
四、标准溶液浓度的温度校正	232
五、容量器皿的校正	235
六、标定误差	238
七、一般规定	240
第二章 标准溶液的配制与标定	241
一、1、0.695、0.5、0.25、0.2、0.1、0.0704、0.01 N 氢氧化钠标准溶液的配制与标定	241
二、0.5、0.25、0.1 N 盐酸标准溶液的配制与标定	245
三、1、0.5、0.2、0.1 N 硫酸标准溶液的配制与标定	247
四、0.1 N 硝酸标准溶液的配制与标定	249
五、0.1、0.05 N 高锰酸钾标准溶液的配制与标定	250

六、0.1、0.05 <i>N</i> 草酸钠标准溶液的配制	253
七、0.1、0.05、0.01 <i>N</i> 重铬酸钾标准溶液的配制	254
八、0.1、0.05 <i>N</i> 硫代硫酸钠标准溶液的配制与标定	255
九、0.1、0.05 <i>N</i> 碘标准溶液的配制与标定	259
十、0.1、0.05 <i>N</i> 硝酸银标准溶液的配制与标定	262
十一、0.1 <i>N</i> 硫氰酸铵标准溶液的配制与标定	263
十二、0.05、0.02 <i>M</i> 锌标准溶液的配制	265
十三、0.05、0.02 <i>M</i> 乙二胺四乙酸二钠(EDTA)标准溶液 的配制与标定	267
十四、0.02 <i>M</i> 铜标准溶液的配制与标定	270
十五、0.1、0.05 <i>N</i> 硫酸亚铁标准溶液的配制与标定	272
十六、0.1 <i>N</i> 溴标准溶液的配制与标定	274
十七、0.1 <i>N</i> 硝酸汞标准溶液的配制与标定	275
十八、氟标准溶液(每毫升含 1 毫克氟)的配制	277
十九、硝酸钍标准溶液的配制与标定	277
二十、锰标准溶液(每毫升含 0.5 毫克氧化锰 MnO)的配制...	279
二十一、铅标准溶液(每毫升含 0.1 毫克铅)的配制	280
二十二、铁标准溶液(每毫升含 0.1、0.01 毫克铁及每毫 升含 0.1 毫克三氧化二铁)的配制	280
二十三、二氧化硅标准溶液(每毫升含 1 及 0.1 毫克二氧 化硅)的配制	282
二十四、砷标准溶液(每毫升含 0.1 毫克砷及每毫升含 0.05 毫克三氧化二砷)的配制	284
二十五、五氧化二磷标准溶液(每毫升含 0.01 毫克五氧化 二磷)的配制	284
二十六、镁标准溶液(每毫升含 1 毫克氧化镁)的配制	284
第三章 特殊试剂及指示剂的配制	286
一、0.02 <i>M</i> 乙二胺四乙酸镁溶液的配制	286
二、碱性柠檬酸铵溶液的配制	286

三、喹钼柠酮试剂的配制	288
四、氯化钠饱和封闭液的配制	289
五、各种缓冲溶液的配制	289
六、各种混合溶剂的配制	290
七、各种洗液的配制	291
八、各种沉淀剂的配制	292
九、各种氧化、还原显色剂、掩蔽剂的配制	293
十、各种指示剂的配制	294
十一、其它溶液的配制	297
第四章 纯水的制取	298
一、原理	298
二、试剂、仪器、设备	299
三、新树脂的处理	300
四、树脂的再生	301
五、纯水的制取	302
六、纯水的检验	303
七、阴阳离子交换树脂的分离、去污、消毒	304
八、原水的预处理	304

附 录

一、72 型光电分光光度计的使用说明	306
二、25 型酸度计的使用说明	314
三、DDS-11 型电导仪的使用说明	321
四、铂器皿使用规则	331
五、国际原子量表(1971 年)	334
六、EDTA 络合物的绝对稳定常数(以对数计) $\log K_{MY}$	335
七、氯化钠饱和溶液上的水蒸汽压力表	336
八、硫酸浓度与比重对照表	336

九、硫酸比重的温度修正值	338
十、常用酸碱的比重和浓度	338
十一、各种温度下水的饱和水蒸汽压和气体中水蒸汽含量 ...	339
十二、纯水在 4~35°C 的 γ 值	340
十三、常用标准溶液每 1000 毫升温度校正体积值	340
十四、空气的粘度(μ)	342

第一篇 原料及成品的分析

第一章 磷精矿和磷矿石的分析

一、概 述

磷矿是制取普通过磷酸钙（简称普钙）的原料之一，我国蕴藏丰富，遍布全国各地，为磷肥工业大发展提供了极为有利的条件。天然磷矿就其成因而言分为磷灰石和纤核磷灰石（磷块岩）两类。磷灰石由熔融的岩浆冷却结晶而成，属火成岩；纤核磷灰石由古代海洋中含磷矿物沉积而成，属水成岩。

无论是磷灰石还是纤核磷灰石其含的磷酸盐主要为氟磷灰石，是磷酸三钙和氟化钙的复盐 $[3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2]$ 常简写成 $\text{Ca}_5\text{F}(\text{PO}_4)_3$ 。少数磷矿的氟磷灰石中的Ca部分地为Sr、Ba、Mg、Mn、Fe等所代替。也有的F部分地为 Cl^- 、 OH^- 、 CO_3^{2-} 等所代替，成为氯磷灰石 $[\text{Ca}_5\text{Cl}(\text{PO}_4)_3]$ 、羟基磷灰石 $[\text{Ca}_5\text{OH}(\text{PO}_4)_3]$ 、碳磷灰石 $[3\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaCO}_3]$ 。

天然磷矿中常含多种杂质，有的甚至不能直接用于普钙的生产，需经精选后才行。含杂质的种类与磷矿的成因有关，磷灰石中含量最多且最有害的杂质是霞石 $[(\text{K} \cdot \text{Na})\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8 \cdot n\text{SiO}_2]$ ，还含有少量的钠辉石 $(\text{Na}_2\text{Fe}_2\text{Si}_4\text{O}_{12})$ ，榍石 (CaTiSiO_5) ，钛磁铁矿 $(\text{FeTiO}_3 \cdot n\text{Fe}_3\text{O}_4)$ ，长石，黑云母等。纤核磷灰石常含海绿石 $[(\text{R}_2\text{O} + \text{RO}) \cdot \text{R}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$ ，式中 R_2O 代表 K_2O 、 Na_2O ， RO 代表 MgO 、 CaO 、 FeO ， R_2O_3

代表 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 ，方解石 (CaCO_3)，白云石 ($\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$)，高岭土 ($\text{H}_2\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8\text{H}_2\text{O}$)，黄铁矿 (FeS_2)，褐铁矿 [$\text{Fe}_2(\text{OH})_6\text{Fe}_2\text{O}_3$]，石英 (SiO_2)，长石，花岗石，硫酸盐，有机物等杂质。此外，某些磷矿还含有微量的 Mo、V 以及十分有价值的 I、U、Th、稀土等元素。

磷精矿和磷矿石的品位高低常以 P_2O_5 或磷酸三钙 [$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$] 表示。

生产上要求含 P_2O_5 不低于 24%，适量的 CO_2 、 SiO_2 ，有害杂质 Fe_2O_3 、 Al_2O_3 、 MgO 等应尽可能少。

1966 年关于磷精矿和磷矿石的化工部部颁标准如下：

1. 磷矿石应符合下列要求：

指标名称	指 标				
	特级品	一级品	二级品	三级品	四级品
P_2O_5 含量, % $\geq$	35.5	33	30	27	24
R_2O_3 含量, % $\leq$	3	4	5	6	
MgO 含量, % $\leq$	2	2	2	2	
CO_2 含量, % $\leq$	4	4	5	6	
水分含量, % $\leq$	4	4	4	4	5
粒度(毫米)	原矿	≤ 200			
	块矿	200~20			
	碎矿	< 20			

注：①水分含量以实物计，其它指标以干基计；

②供热法生产用的磷矿石 R_2O_3 、 MgO 及 CO_2 三项指标不作要求，但供生产黄磷用的矿石 R_2O_3 应 $\leq 3\%$ ；

③水分指标系根据计量要求而订，不作为评定等级的依据；

④供热法生产用的磷矿石原矿中碎矿粒度 < 20 毫米的含量不超过 35%，块矿中碎矿含量不超过 15%，如经用户同意，磷矿中碎矿含量可不加限制；

⑤如经供需双方同意，可供应 $\text{P}_2\text{O}_5 < 24\%$ 的磷矿；

⑥荆襄磷矿适用于朱堡矿矿区。