



中华人民共和国国家标准

GB/T 39201—2020

高铝粉煤灰提取氧化铝技术规范

Technical specifications for extraction of aluminum oxide from
high-alumina fly ash

2020-10-11 发布

2021-05-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

目 次

前言 III

1 范围 1

2 规范性引用文件 1

3 术语和定义 2

4 符号 3

5 工艺流程 3

6 原料要求 5

7 技术要求 5

8 检测方法 8

9 产品质量要求 8

10 副产物和废弃物回收利用..... 8

附录 A（规范性附录） 有关物料检测方法 9

附录 B（规范性附录） 溶液中 N_T 、 Al_2O_3 、 N_K 的检测方法 12

附录 C（规范性附录） 溶液中 SiO_2 的检测 15

附录 D（规范性附录） 石灰乳中有效 CaO 的测定 17

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由全国产品回收利用基础与管理标准化技术委员会(SAC/TC 415)提出并归口。

本标准起草单位:中国标准化研究院、大唐国际发电股份有限公司高铝煤炭资源开发利用研发中心、内蒙古自治区标准化院、内蒙古大唐国际再生资源开发有限公司、天能电池集团股份有限公司。

本标准主要起草人:籍凤英、王秀腾、孙俊民、朱应宝、贾双文、林翎、高东峰、贾向春、杜晓丹、朱艺、许恒博、侯敏、范洛琪、张生、孙振斌、张文诚、公彦兵、闫禄军、申立苗、赵晨宇、周力平、杨彰根、许宏立、韩泾奎、王勇、邓成智。

高铝粉煤灰提取氧化铝技术规范

1 范围

本标准规定了高铝粉煤灰提取氧化铝的技术原理、原料要求、技术要求、产品质量要求、检测方法、副产物和废弃物回收利用。

本标准适用于采用预脱硅碱石灰烧结法提取氧化铝的工业设计、工艺过程控制和产品质量控制。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

- GB/T 210.1 工业碳酸钠及其试验方法 第1部分:工业碳酸钠
- GB/T 212—2008 煤的工业分析方法
- GB/T 213—2008 煤的发热量测定方法
- GB/T 214—2007 煤中全硫的测定方法
- GB/T 260—2016 石油产品水含量的测定 蒸馏法
- GB/T 264—1983 石油产品酸值测定法
- GB/T 265—1988 石油产品运动粘度测定法和动力粘度计算法
- GB/T 511—2010 石油和石油产品及添加剂机械杂质测定法
- GB/T 1574—2007 煤灰成分分析方法
- GB/T 3286.1—2012 石灰石及白云石化学分析方法 第1部分:氧化钙和氧化镁含量的测定 络合滴定法和火焰原子吸收光谱法
- GB/T 3286.2—2012 石灰石及白云石化学分析方法 第2部分:二氧化硅含量的测定 硅钼蓝分光光度法和高氯酸脱水重量法
- GB/T 3536—2008 石油产品闪点和燃点的测定 克利夫兰开口杯法
- GB/T 4294 氢氧化铝
- GB/T 4348.1—2013 工业用氢氧化钠 氢氧化钠和碳酸钠含量的测定
- GB/T 4348.2—2014 工业用氢氧化钠 氯化钠含量的测定 汞量法
- GB 5085.3 危险废物鉴别标准 浸出毒性鉴别
- GB 5085.7 危险废物鉴别标准 通则
- GB/T 6609.2—2009 氧化铝化学分析方法和物理性能测定方法 第2部分:300℃和1 000℃质量损失的测定
- GB/T 6609.3—2004 氧化铝化学分析方法和物理性能测定方法 钼蓝光度法测定二氧化硅含量
- GB/T 6609.4—2004 氧化铝化学分析方法和物理性能测定方法 邻二氮杂菲光度法测定三氧化二铁含量
- GB/T 6609.5—2004 氧化铝化学分析方法和物理性能测定方法 氧化钠含量的测定
- GB 12348 工业企业厂界环境噪声排放标准

- GB 18599 一般工业固体废物贮存、处置场污染控制标准
- GB 25465 铝工业污染物排放标准
- MT/T 371—2005 煤矿水中硫离子的测定方法
- YS/T 534.1—2007 氢氧化铝化学分析方法 第1部分:水分的测定 重量法
- YS/T 534.2—2007 氢氧化铝化学分析方法 第2部分:烧失量的测定 重量法
- YS/T 534.3—2007 氢氧化铝化学分析方法 第3部分:二氧化硅含量的测定 钼蓝光度法
- YS/T 534.4—2007 氢氧化铝化学分析方法 第4部分:三氧化二铁含量的测定 邻二氮杂菲光度法
- YS/T 534.5—2007 氢氧化铝化学分析方法 第5部分:氧化钠含量的测定
- YS/T 575.1—2007 铝土矿石化学分析方法 第1部分:氧化铝含量的测定 EDTA 滴定法
- YS/T 575.3—2007 铝土矿石化学分析方法 第3部分:二氧化硅含量的测定 钼蓝光度法
- YS/T 575.5—2007 铝土矿石化学分析方法 第5部分:三氧化二铁含量的测定 邻二氮杂菲光度法
- YS/T 575.9—2007 铝土矿石化学分析方法 第9部分:氧化钾、氧化钠含量的测定 火焰原子吸收光谱法
- YS/T 575.18—2007 铝土矿石化学分析方法 第18部分:总碳含量的测定 燃烧-非水滴定法
- YS/T 803 冶金级氧化铝
- 国家危险废物名录(环境保护部令〔2016〕第39号)

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

铝硅比 alumina-silica ratio

固体物料中氧化铝(Al_2O_3)和二氧化硅(SiO_2)的质量比。

3.2

高铝粉煤灰 high-alumina fly ash

Al_2O_3 含量大于 40%, 铝硅比大于 1.0 的燃煤电厂粉煤灰。

3.3

溶出率 dissolution rate

进入液相中的物质量占原固体中该物质量的质量分数。

3.4

苛性比值 caustic ratio

铝酸钠溶液中苛性碱(NaOH)和氧化铝的摩尔比。

3.5

硅量指数 siliceous modulus

铝酸钠溶液中氧化铝与氧化硅的质量比。

3.6

种分分解率 species decomposition rate

种子分解过程析出氢氧化铝中的氧化铝占原精液中所含氧化铝的质量分数。

3.7

碳分分解率 carbon decomposition rate

碳酸化分解过程析出氢氧化铝中的氧化铝占原精液所含氧化铝的质量分数。

4 符号

下列符号适用于本文件。

N_C : 铝酸钠溶液中以 Na_2CO_3 形式存在的 Na_2O 。

N_K : 铝酸钠溶液中以 $NaOH$ 形式存在的和以铝酸钠形式存在的 Na_2O 。

N_T : 熟料中的 Na_2O 和母液中的 Na_2O 的总和。

η_A : 种分分解率。

η_C : 碳分分解率。

η_{A1} : 在实验室条件下取得的熟料氧化铝溶出率。

η_{A2} : 在工业溶出条件下取得的氧化铝溶出率。

η_{N1} : 在实验室条件下取得的熟料氧化钠溶出率。

η_{N2} : 在工业溶出条件下取得的氧化钠溶出率。

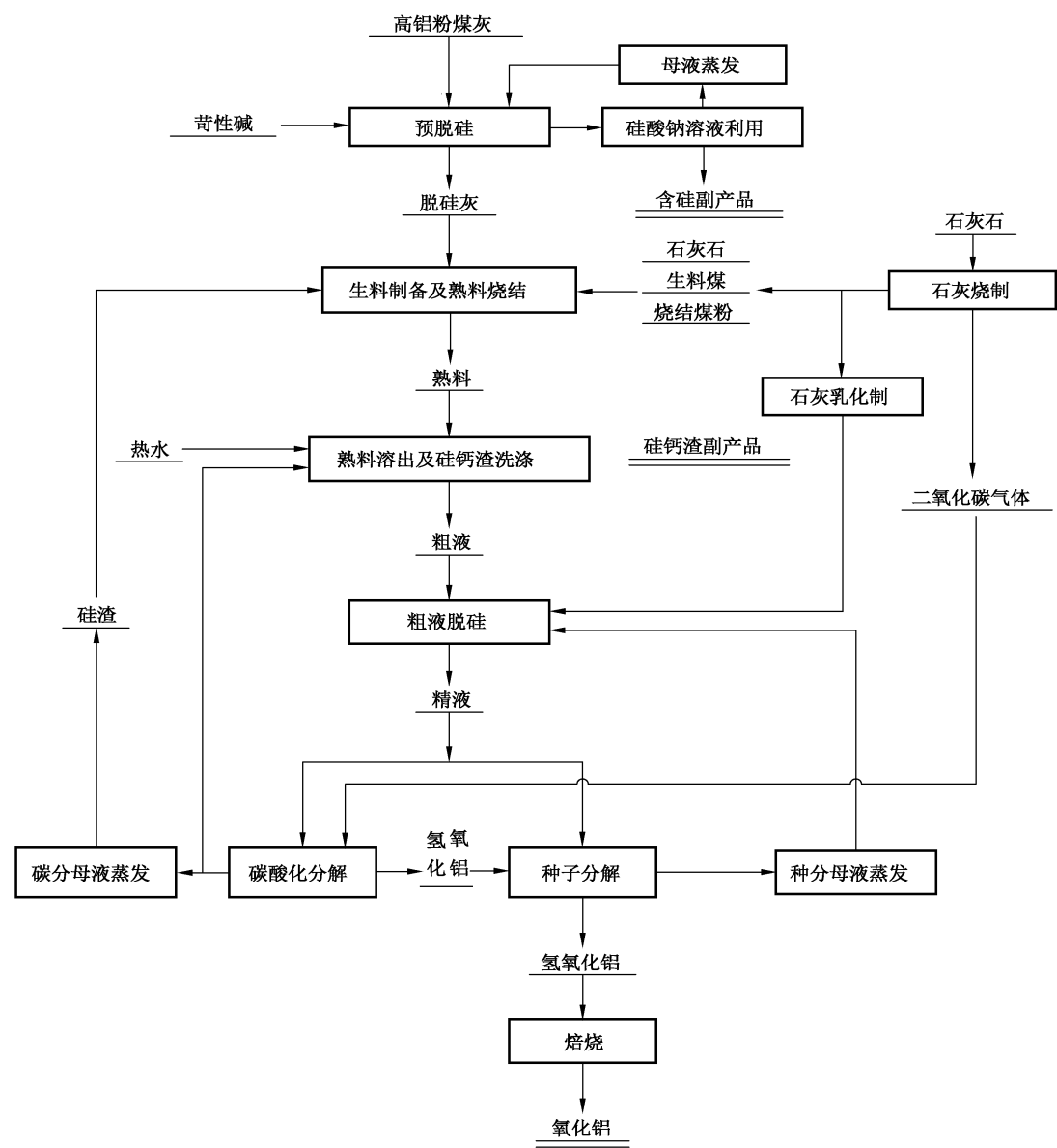
5 工艺流程

5.1 技术原理

预脱硅碱石灰烧结法提取氧化铝是以高铝粉煤灰为原料,采用苛性碱对其进行预脱硅处理以提高粉煤灰的铝硅比得到脱硅灰,然后以脱硅灰为原料采用碱石灰烧结法进行氧化铝生产。

5.2 工艺流程图

工艺流程见图 1。



说明：
—— 原料或中间产物；
══ 产品或副产品。

图 1 高铝粉煤灰预脱硅碱石灰烧结法提取氧化铝工艺流程

5.3 预脱硅

采用苛性碱对高铝粉煤灰中的非晶态二氧化硅进行浸出，液固分离、洗涤后即得到硅酸钠溶液和脱硅粉煤灰。硅酸钠溶液可用于制取活性硅酸钙、白炭黑、沸石等副产品，所得母液（碱液）经蒸发返回进入预脱硅系统处理下一批高铝粉煤灰。

5.4 生料制备及熟料烧结

经预脱硅后的脱硅粉煤灰与碳酸钠、石灰(石)等进行配料烧结,形成以 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{TiO}_2$ 为主的固体熟料。

5.5 熟料溶出及硅钙渣洗涤

固体熟料经溶出、液固分离、洗涤后即得到含硅的铝酸钠溶液(粗液)和以 $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 为主的硅钙渣。

5.6 粗液脱硅

含硅的铝酸钠溶液(粗液)经过基于形成固体水合铝硅酸钠的一段脱硅工艺,以提高溶液的硅量指数,固液分离后部分液量经叶滤得到一段精液进入种分系统,其余液量进行基于形成水合铝硅酸钙的二段脱硅工艺进一步提高溶液的硅量指数,液固分离、叶滤后得到二段精液进入碳酸化解系统。一、二段脱硅所得硅渣返回配料。

5.7 精液分解

碳酸化解所得的氢氧化铝作为种子进入种分系统,母液部分进入熟料溶出进行工艺参数的调整,其余部分经蒸发后作为配料循环使用,种子分解所得氢氧化铝进入焙烧系统,种分母液经蒸发后进入粗液脱硅进行工艺参数的调整。

5.8 氢氧化铝焙烧

氢氧化铝经过焙烧脱除附着水和结晶水,经过晶型转变等过程即得到氧化铝。

6 原料要求

6.1 高铝粉煤灰的 Al_2O_3 含量应不小于 40%,铝硅比应不小于 1.0,附水应不大于 15%。

6.2 石灰石的 CaO 含量应不小于 51%, SiO_2 含量应不大于 2%, MgO 含量应不大于 1.5%。

6.3 液碱的 NaOH 含量应不小于 32%, Na_2CO_3 含量应不大于 0.06%, NaCl 含量应不大于 0.01%。

7 技术要求

7.1 预脱硅

7.1.1 循环碱液的 N_K 应控制在 90 g/L~110 g/L。

7.1.2 反应温度宜为 115℃~120℃,反应时间为 30 min。

7.1.3 液固分离洗涤时,宜采用强制液固分离设备和逆向洗涤流程。

7.1.4 硅酸钠溶液的 N_K 宜控制在 45 g/L~60 g/L, SiO_2 浓度不小于 43 g/L,悬浮物不大于 0.03 g/L。

7.1.5 脱硅灰的 Na_2O 含量应不大于 4.5%,铝硅比应不小于 2.0。

7.2 生料配制及熟料烧结指标控制

7.2.1 生料浆配制见表 1。

表 1 生料浆配制

成分	值
水分	不大于 43%
粒度+160 [#] (即等效粒径大于 96 μm)	不大于 14%
固定碳	1.5%~3%
[N/R] ^a	$(0.96 \pm 0.03) + k_1^c$
[C'/S] ^b	$(1.96 \pm 0.03) + k_2^d$
铝硅比	不小于 1.5
[F/A] ^e	0.02~0.04
^a [N/R]为固体物料中 Na ₂ O 的物质的量与 Al ₂ O ₃ 、Fe ₂ O ₃ 物质的量之和的比值。 ^b [C'/S]为固体物料中 CaO 的物质的量与 SiO ₂ 、TiO ₂ 的物质的量之和的比值。 ^c k_1 为生、熟料[N/R]的差值。 ^d k_2 为生熟料[C'/S]的差值。 ^e [F/A]:固体物料中 Fe ₂ O ₃ 和 Al ₂ O ₃ 物质的量的比值。	

7.2.2 熟料烧结宜采用回转窑类烧结设备,温度控制在 1 200 ℃~1 300 ℃,时间大于 2 h。

7.2.3 熟料质量要求:Al₂O₃ 含量应不小于 25%, [N/R]为 0.66~1.26, [C'/S]为 1.66~2.26, η_{A1} 不小于 91%, η_{N1} 不小于 93%。

7.3 熟料溶出及硅钙渣洗涤

7.3.1 溶出液(粗液)中 Al₂O₃ 含量宜为 90 g/L~110 g/L, N_C 含量为 15 g/L~20 g/L, 苛性比值为 1.15~1.23, 浮游物不大于 1.0 g/L。

7.3.2 溶出条件宜采用两段溶出工艺,温度 80 ℃,粒度: +60[#] (即等效粒径大于 250 μm) 不大于 15%, 同时+160[#] (即等效粒径大于 58 μm) 不小于 30%。

7.3.3 硅钙渣洗涤宜采用强制分离设备和重力分离设备的组合流程,洗水温度不低于 90 ℃。

7.3.4 硅钙渣 η_{A2} 应不小于 88%, η_{N2} 不小于 92%, 水分不大于 35%, Al₂O₃ 不大于 6.8%, CaO 不小于 55%, Na₂O 不大于 2.5%。

7.4 粗液脱硅

7.4.1 一段脱硅

7.4.1.1 脱硅原液中苛性比值控制在 1.48~1.52, 固体含量宜控制在 60 g/L~90 g/L。

7.4.1.2 脱硅条件:温度宜控制在 150 ℃~160 ℃, 时间不小于 2 h。

7.4.1.3 一段精液中 Al₂O₃ 应不小于 90 g/L, 硅量指数不小于 300, 浮游物不大于 0.012 g/L。

7.4.2 二段脱硅

7.4.2.1 石灰乳中以 Ca(OH)₂ 形式存在的 CaO 应不小于 180 g/L, 固体含量应不大于 240 g/L。

7.4.2.2 脱硅条件温度应不小于 95 ℃, 时间为 4 h。

7.4.2.3 二段精液中 Al₂O₃ 应不小于 80 g/L, 硅量指数不小于 550, 浮游物不大于 0.012 g/L。

7.5 分解

7.5.1 种子分解

7.5.1.1 分解条件:固体含量应控制在 $400\text{ g/L} \pm 50\text{ g/L}$,分解时间控制在 $50\text{ h} \sim 55\text{ h}$,首槽温度为 $72\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

7.5.1.2 末槽温度应控制在 $53\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

7.5.1.3 种分分解率(η_A)应不小于 0.52 。

7.5.1.4 $\text{Al}(\text{OH})_3$:水分应不大于 10% ,附碱不大于 0.1% 。

7.5.2 碳酸化分解

7.5.2.1 CO_2 气体浓度应不小于 38% ,在标准工况条件(即 1 个标准大气压、 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度 0%)下折算,含尘量不大于 50 mg/m^3 。

7.5.2.2 分解时间应不小于 4 h 。

7.5.2.3 碳分分解率(η_C)控制在 $90\% \sim 92\%$ 。

7.6 焙烧

7.6.1 焙烧条件宜采用气体悬浮焙烧设备,主炉温度控制在 $1\ 050\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 1\ 100\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

7.6.2 焙烧氧化铝灼减应不大于 1.0% 。

7.7 母液蒸发

7.7.1 NaOH 母液蒸发

7.7.1.1 蒸发条件宜采用降膜蒸发机组。

7.7.1.2 NaOH 蒸发母液 N_K 应控制在 $90\text{ g/L} \sim 110\text{ g/L}$ 。

7.7.2 种分母液蒸发

7.7.2.1 蒸发条件宜采用降膜蒸发机组。

7.7.2.2 种分蒸发母液 N_K 宜控制在 $160\text{ g/L} \sim 180\text{ g/L}$ 。

7.7.3 碳分母液蒸发

7.7.3.1 蒸发条件宜采用强制循环蒸发机组。

7.7.3.2 碳分蒸发母液 N_T 宜控制在 $240\text{ g/L} \sim 270\text{ g/L}$ 。

7.8 石灰烧制及石灰乳化制

7.8.1 石灰烧制

7.8.1.1 石灰石中 CaO 含量应不小于 51% , MgO 含量不大于 1.5% , SiO_2 含量不大于 2.0% 。

7.8.1.2 烧制条件宜采用立窑进行烧制。

7.8.1.3 石灰中 CaO 含量应不小于 80% 。

7.8.1.4 CO_2 气体浓度应不小于 38% ,其中 CO 不大于 0.50% ,在标准工况条件(即 1 个标准大气压、 $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、相对湿度 0%)下折算,含尘量不大于 50 mg/m^3 。

7.8.2 石灰乳化制

7.8.2.1 化制条件宜采用筒型循环化灰设备,热水温度不小于 90 ℃。

7.8.2.2 石灰乳中以 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 形式存在的 CaO 应不小于 180 g/L,固体含量不大于 240 g/L。

7.8.3 环保要求

7.8.3.1 粉煤灰提取氧化铝生产过程应符合国家环保排放相关要求。

7.8.3.2 粉煤灰提取氧化铝过程中产生的碱液、酸液等废液,应回收再应用于生产系统;危险废物鉴别和管理应按《国家危险废物名录》和 GB 5085.7、GB 5085.3 执行。

7.8.3.3 污染物排放应按 GB 25465 执行,一般工业固体废物贮存、处置场污染控制应按 GB 18599 执行。

7.8.3.4 环境噪声排放标准应符合 GB 12348 的要求。

8 检测方法

检测方法见附录 A、附录 B、附录 C、附录 D。

9 产品质量要求

9.1 氢氧化铝的质量应符合 GB/T 4294 的要求。

9.2 氧化铝的质量应符合 YS/T 803 的要求。

10 副产物和废弃物回收利用

10.1 硅钙渣

高铝粉煤灰预脱硅碱石灰烧结法产生氧化铝所得硅钙渣主相为原硅酸钙($2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$),可用作建筑材料的掺和料,如水泥、路面基层稳定材料,也可用于混凝土和砂浆中作复合矿物掺和料。

10.2 金属镓

粉煤灰中金属镓在氧化铝生产过程中逐步富集,到达一定程度后可通过对母液的处理进行回收。

附 录 A
(规范性附录)
有关物料检测方法

高铝粉煤灰预脱硅碱石灰烧结法提取氧化铝有关物料的检测按表 A.1 执行。

表 A.1 检测方法明细表

检测项目			检测方法	备注	
原 料	高铝粉煤灰	SiO ₂	GB/T 1574—2007	—	
		Fe ₂ O ₃	GB/T 1574—2007	—	
		Al ₂ O ₃	GB/T 1574—2007	—	
	石灰石	SiO ₂	GB/T 3286.2—2012	—	
		CaO	GB/T 3286.1—2012	—	
		MgO	GB/T 3286.1—2012	—	
	液碱	NaOH	GB/T 4348.1—2013	—	
		Na ₂ CO ₃	GB/T 4348.1—2013	—	
	碳酸钠	NaCl	GB/T 4348.2—2014	—	
		Na ₂ CO ₃	GB/T 210.1		
	煤粉、焦炭	细度	筛分法	宜用 170 目(等效粒径为 90 μm)标准筛	
		灰分	GB/T 212—2008	—	
		挥发分	GB/T 212—2008	—	
		固定碳	GB/T 212—2008	—	
		发热量	GB/T 213—2008	—	
		全硫	GB/T 214—2007	—	
		油	水分	GB/T 260—2016	—
			黏度	GB/T 265—1988	—
			闪点及燃点	GB/T 3536—2008	—
			机械杂质	GB/T 511—2010	—
酸值			GB/T 264—1983	—	
发热量			GB/T 213—2008	—	
产品	氢氧化铝	H ₂ O	YS/T 534.1—2007	—	
		烧失量	YS/T 534.2—2007	—	
		SiO ₂	YS/T 534.3—2007	—	
		Fe ₂ O ₃	YS/T 534.4—2007	—	
		Na ₂ O	YS/T 534.5—2007	—	

表 A.1 (续)

检测项目			检测方法	备注
产品	氧化铝	质量损失	GB/T 6609.2—2009	—
		SiO ₂	GB/T 6609.3—2004	—
		Fe ₂ O ₃	GB/T 6609.4—2004	—
		Na ₂ O	GB/T 6609.5—2004	—
	生料	水分	重量法	—
		粒度	筛分法	宜用 120 目(等效粒径为 120 μm)标准筛
		固定碳	YS/T 575.18—2007	—
		SiO ₂	YS/T 575.3—2007	—
		Fe ₂ O ₃	YS/T 575.5—2007	—
		Al ₂ O ₃	YS/T 575.1—2007	—
		CaO 与 MgO 含量	GB/T 1574—2007	—
		Na ₂ O	YS/T 575.9—2007	—
	熟料	容重	筛分法	宜用 150 目(等效粒径为 106 μm)标准筛
		SiO ₂	YS/T 575.3—2007	—
		Fe ₂ O ₃	YS/T 575.5—2007	—
		Al ₂ O ₃	YS/T 575.1—2007	—
		CaO 与 MgO 含量	GB/T 1574—2007	—
		Na ₂ O	YS/T 575.9—2007	—
		Na ₂ SO ₄	GB/T 1574—2007	—
		S ²⁻	MT/T 371—2005	—
	硅钙渣	Al ₂ O ₃	YS/T 575.1—2007	—
		CaO 与 MgO 含量	GB/T 1574—2007	—
		Na ₂ O	GB/T 1574—2007	—
	硅酸钠溶液	N _K	附录 B	—
		SiO ₂	附录 C	—
	铝酸钠溶液	N _T 、Al ₂ O ₃	附录 B	—
		N _K	附录 B	—
	脱硅液	浮游物	重量法	—
		SiO ₂	附录 C	—
		N _T 、N _K	附录 B	—
		Al ₂ O ₃	附录 B	—

表 A.1（续）

检测项目			检测方法	备注
过程控制物料	种分、 碳分、蒸发	固体含量	重量法	—
		N _T 、N _K	附录 B	—
		Al ₂ O ₃	附录 B	—
	石灰乳	固体含量	重量法	—
		有效钙	附录 D	—

附 录 B (规范性附录)

溶液中 N_T 、 Al_2O_3 、 N_K 的检测方法

B.1 N_T 、 Al_2O_3 的测定

B.1.1 原理

取适量试样,加过量的 EDTA 标准液和盐酸标准液,用 Na_2O 标准液滴定过量的 HCl,依次测定全碱含量;再以醋酸锌标准液回滴过量的 EDTA,计算氧化铝含量。

B.1.2 试剂

检测所需的试剂为:

- a) Na_2O 标准液:0.322 6 mol/L;
- b) HCl 标准液:0.322 6 mol/L;
- c) EDTA 标准液:5 mg/mL;
- d) 醋酸锌标准液:1.644 7 mg/mL(以 Al_2O_3 计);
- e) 酚酞酒精溶液:10 g/L;
- f) 二甲苯酚橙固体指示剂:1+99;
- g) 醋酸-醋酸钠缓冲液:pH=5.5。

B.1.3 设备

使用通常的实验室仪器、设备。

B.1.4 操作步骤

取一定量的溶液,加入盛有 EDTA 标准液的 500 mL 三角烧瓶中,加 0.322 6 mol/L 盐酸 15 mL,加热水至体积约 80 mL,加热煮沸 2 min,加入 8 滴酚酞指示剂,以 0.322 6 mol/L 氢氧化钠滴定至呈微红色。加入醋酸-醋酸钠缓冲液 10 mL,加二甲苯酚橙指示剂 0.03 g,以醋酸锌标准液滴定至紫红色,即为终点。

B.1.5 结果计算

Al_2O_3 含量按式(B.1)计算:

$$\rho_{Al_2O_3} = \frac{V_1 \times 5 - V_2 \times 1.644\ 7}{V_0 \times 1\ 000} \times 1\ 000 \dots\dots\dots (B.1)$$

式中:

- $\rho_{Al_2O_3}$ —— Al_2O_3 含量,单位为克每升(g/L);
- V_1 ——加入 EDTA 标准液体积,单位为毫升(mL);
- 5 ——EDTA 标准液浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);
- V_2 ——消耗醋酸锌标准液体积,单位为毫升(mL);
- 1.644 7 ——醋酸锌标准液浓度,单位为毫克每毫升(mg/mL);
- V_0 ——取样体积,单位为毫升(mL)。

N_T 含量按式(B.2)计算:

$$\rho_{N_T} = \frac{[(15 - V_4) \times 0.322\ 6 + V_3 \times 0.032\ 26] \times 0.031}{V_0} \times 1\ 000 \dots\dots\dots (B.2)$$

式中:

- ρ_{N_T} —— N_T 总含量,以氧化钠表示,单位为克每升(g/L);
- 15 ——加入盐酸标准液的体积,单位为毫升(mL);
- V_4 ——消耗氢氧化钠标准液体积,单位为毫升(mL);
- 0.322 6 ——盐酸标准液和氢氧化钠标准液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- V_3 ——消耗醋酸锌标准液体积,单位为毫升(mL);
- 0.032 26 ——过量 EDTA 标准液相当醋酸锌标准液浓度时, Na_2H_2Y 三级解离所离解出氢离子的摩尔浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- 0.031 ——1/2 氧化钠的毫摩尔质量,单位为克每毫摩尔(g/mmol);
- V_0 ——取样体积,单位为毫升(mL)。

B.2 N_K 的测定

B.2.1 原理

用氯化钡使有干扰的阴离子(CO_3^{2-} 、 PO_4^{3-} 、 SO_4^{2-} 等)生成沉淀,加入水杨酸钠掩蔽铝,以绿光酚酞作指示剂,用盐酸标准液滴定铝酸钠溶液中的苛性碱。

B.2.2 试剂

检测所需的试剂为:

- a) HCl 标准溶液:0.322 6 mol/L;
- b) $BaCl_2$:5%水溶液;
- c) 水杨酸钠:10%溶液;
- d) 绿光酚酞指示剂:2+1。

B.2.3 仪器

磁力搅拌器、电子天平(精度 0.000 1 mg)及通常的实验室仪器、设备。

B.2.4 测定方法

在 500 mL 的锥形瓶中,依次加入 25 mL 5% $BaCl_2$ 溶液(若碳碱低于 20 g/L 时加入 15 mL)、10% $C_7H_5O_3Na$ 溶液 5 mL(若 Al_2O_3 浓度过高时加入 10 mL)、6 滴绿光酚酞(2+1)。

将溶液(铝酸钠、脱硅液、碳分、种分及蒸发母液)搅拌均匀,过滤,用最初滤液(不得低于 10.00 mL)润洗承接皿后弃去。对于浮游物很低的样品可直接吸取上层清液。

移取滤液 10.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度。移取 10.00 mL(高浓度移取 5.00 mL)稀释后的试液于上述 500 mL 锥形瓶中,以点滴成线的速度,用 0.322 6 mol/L 盐酸标准溶液滴定至亮绿色即为终点,记下消耗盐酸标准液的体积 V_5 。

B.2.5 结果计算

N_K 总含量按式(B.3)计算:

$$\rho_{\text{N}_\text{K}} = \frac{V_5 \times 0.322\ 6 \times 0.031}{V_6} \times 1\ 000 \quad \dots\dots\dots (\text{B.3})$$

式中：

- ρ_{N_K} —— N_K 总含量，以氧化钠表示，单位为克每升(g/L)；
 V_5 ——消耗盐酸标准液的体积，单位为毫升(mL)；
0.322 6 ——盐酸标准液的浓度，单位为摩尔每升(mol/L)；
0.031 ——1/2 氧化钠的毫摩尔质量，单位为克每毫摩尔(g/mmol)；
 V_6 ——所分取的试样相当于原液的体积，单位为毫升(mL)。

附 录 C
(规范性附录)
溶液中 SiO₂ 的检测

C.1 原理

在盐酸介质中,钼酸铵与硅酸形成硅钼杂多酸,加入硫酸-草酸-硫酸亚铁铵混合液,消除磷、砷干扰,用硫酸亚铁铵将其还原为硅钼蓝,用分光光度计测量溶液吸光度,根据标准曲线计算溶液中 SiO₂ 的浓度。

C.2 试剂

检测所需的试剂为:

- a) HCl 溶液:3 mol/L;
- b) 钼酸铵溶液:5%;
- c) 硫酸-草酸-硫酸亚铁铵混合液;
- d) SiO₂ 标准溶液:0.10 mg/mL。

C.3 仪器

可见分光光度计及通常的实验室仪器、设备。

C.4 测定方法

C.4.1 将溶液搅拌均匀,倒入漏斗过滤,用开始部分滤液(不得低于 10 mL)对承接器皿内壁进行润洗后弃去(对于浮游物很低的样品可直接吸取)。

C.4.2 移取 10.00 mL[浓度较高时(如溶出粗液)吸取 5.00 mL]试液于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀,再分取 10.00 mL[浓度较高时(如溶出粗液)分取 1.00 mL]于 100 mL 容量瓶中,加水至 60 mL,摇匀。高浓度时(如预脱硅液)吸取原液 1.00 mL 定容于 250 mL 容量瓶中,再取稀释液 1.00 mL 分析,随同实验做空白。

C.4.3 在试样中加入 3.50 mL 盐酸(3 mol/L)(溶液中 N_T 高于 100 g/L 时,加 7.00 mL),振荡摇匀,使氢氧化铝沉淀全部溶解,空白中加入 2.50 mL HCl(3 mol/L),摇匀。

C.4.4 在空白、试样中分别加入钼酸铵溶液 5 mL,摇匀。放置,发色一定时间(室温低于 20 °C 时放置 20 min;20 °C~30 °C 时放置 15 min;30 °C~40 °C 时放置 10 min)。分别加入硫酸-草酸-硫酸亚铁铵混合液 20 mL,用水稀释至刻度,摇匀,放置 5 min,在分光光度计波长 700 nm 处,用 1 cm 的比色皿,以空气为参比调零,测吸光度,从标准曲线上求出二氧化硅的含量。

C.4.5 标准曲线的绘制:分别移取二氧化硅标准溶液(0.10 mg/mL)0.00 mL、1.00 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、6.00 mL 于 100 mL 容量瓶中,准确加水至体积为 60 mL,按上述步骤进行测定,建立标准曲线。

C.5 结果计算

溶液中二氧化硅的浓度按式(C.1)计算：

$$\rho_{\text{SiO}_2} = \frac{\rho \times (A - A_0) \times \frac{1}{K}}{V_9 \times \frac{V_7}{V_8} \times 1\,000} \times 1\,000 \quad \dots\dots\dots (\text{C.1})$$

式中：

ρ_{SiO_2} ——溶液中二氧化硅的浓度，单位为克每升(g/L)；

ρ ——硅标液的浓度，单位为毫克每毫升(mg/mL)；

A ——样品吸光度；

A_0 ——空白吸光度；

K ——曲线的斜率；

V_9 ——所取稀释液的体积，单位为毫升(mL)；

V_7 ——吸取原液的体积，单位为毫升(mL)；

V_8 ——稀释后的体积，单位为毫升(mL)。

附 录 D
(规范性附录)
石灰乳中有效 CaO 的测定

D.1 原理

活性氧化钙与蔗糖在水中生成水溶性的蔗糖钙,可与盐酸发生中和反应,以酚酞为指示剂,用盐酸标准溶液进行滴定,按盐酸消耗量计算出活性氧化钙的含量。

D.2 试剂

检测所需的试剂为:

- a) 蔗糖:固体;
- b) 盐酸标准溶液:0.322 6 mol/L;
- c) 酚酞指示剂:1%乙醇溶液。

D.3 仪器

使用通常的实验室仪器、设备。

D.4 测定步骤

称取 500 mg 经磨细过 120 目筛(等效粒径为 120 μm)的试样,放入干燥的 250 mL 磨口锥形瓶中,加入 4 g 蔗糖覆盖在试样表面,加入新煮沸并已冷却的水 40 mL~50 mL,立即加塞在磁力搅拌器上搅拌 15 min。打开瓶塞,用水冲洗瓶塞及瓶壁,加入 3 滴酚酞指示剂,以 0.322 6 mol/L 盐酸标准溶液滴定(滴定速度以每秒 2 滴~3 滴为宜)至溶液的粉红色显著消失并在 10 s 内不再返色即为终点。

D.5 结果计算

石灰乳中有效 CaO 的含量按式(D.1)计算:

$$w_{\text{CaO}} = \frac{c \times V_{10} \times 0.028}{G} \times 100\% \quad \dots\dots\dots (D.1)$$

式中:

- w_{CaO} ——石灰乳中有效 CaO 的含量;
- c ——盐酸标准溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- V_{10} ——消耗盐酸标准溶液的体积,单位为毫升(mL);
- 0.028 ——1/2 氧化钙的毫摩尔质量,单位为克每毫摩尔(g/mmol);
- G ——试样的称取量,单位为克(g)。
