

《工业氯化钙分析方法》

（征求意见稿稿）

编 制 说 明

标准编制组
2024 年 5 月

修订《工业氯化钙分析方法》国家标准编制说明 (征求意见稿)

一、工作简况

(一) 任务来源

1、基本信息

根据国家标准化管理委员会“《关于下达 2023 年第三批推荐性国家标准计划及相关标准外文版计划的通知》国标委发[2023]58 号”的要求，全国化学标准化技术委员会无机化工分技术委员会将于 2024 年完成《工业氯化钙分析方法》国家标准的修订工作，计划编号为：20231406-T-606，本标准由全国化学标准化技术委员会无机化工分技术委员会归口，执行单位为全国化学标准化技术委员会无机化工分会。

主要起草单位有：青岛碱业发展有限公司、山东海化股份有限公司、唐山三友化工股份有限公司、湖北兴发化工集团股份有限公司、中海油天津化工研究设计院有限公司。

2、简要情况

2.1 编制背景

该产品国家标准已经实施近十年，原国家标准其产品分类、指标项目及试验方法已不适应于当今市场的需求，为了规范该产品的市场，推动该产品在国内以及国外的发展因而需要及时调整现行国家标准的项目要求及分析方法，以应对产品的时代发展需求，体现标准的先进性和适用性，因此提出对现行国家标准进行修订，这不仅符合行业可持续发展的需要，也符合国家高质量发展以及保障基础原材料供应链安全的有关要求。

2.2 目的意义

随着氯化钙生产企业技术不断进步，采用了新的工艺、设备和新材料，工业氯化钙产品质量水平和产能不断提高，部分质量指标已经提高到一个新的水平，同时随着下游应用的不断拓展，下游客户对氯化钙的品质也提出了更高的要求。现行工业氯化钙分析方法国家标准中的分析方法及指标项目已经满足不了用户对产品进行检测及鉴定的需求，特别是某些特定杂质对下游产品的质量和产量具有决定性作用，为推进产品质量和技术水平的提高，规范我国氯化钙产品的生产和市场销售，增强行业国际竞争力，急需根据现有氯化钙产品情况修订工业氯化钙分析方法国家标准。通过修订完善现行工业氯化钙分析方法国家标准，调整质量指标分析要求，以满足国际市场需求，减少贸易纠纷，规范生产和市场销售。本次修标对提高工业氯化钙分析方法适用性、可操作性，促进行业高质量发展具有积极推动作用，也为生产企业、用户和第三方检测机构提供了技术支持。

3、产品概况

3.1 产品性质

氯化钙是一种无机盐，按形态可分为固体和液体两种。固体氯化钙是一种白色结晶体，按形状的不同又可分为片状、粒状及粉状，液体氯化钙是一种无色透明的水溶液。无味、无臭。空气中极易潮解，强烈吸湿。溶于水、醇、丙酮、醋酸、甲酸、肼、吡啶、乙酰胺等。不溶于醚。溶于水时产生大量热，水溶液呈微碱性。氯化钙的水合物有 1、2、4、6 水合物

本标准适用于固体、液体、水合三种形式的工业氯化钙中相应物质含量的测定。

分子式： CaCl_2 ； $\text{CaCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$

3.2 产品用途

由于氯化钙（尤其是固体氯化钙）本身所具有的高溶解度、高溶解热、极强的吸湿性、低温下溶解不易结冰等独特的物理性能，使其在诸如冬季融冰雪、道路防尘、石油钻探、吸潮等方面具有广泛的用途。颗粒无水氯化钙可用作多用途的干燥剂，如用于氮气、氧气、氢气、氯化氢、二氧化硫等气体的干燥，在生产醇、酯、醚和丙烯酸树脂时用作脱水剂。氯化钙水溶液是冷冻机用和用和制冰用的重要致冷剂，基建上能加速混凝土的硬化和增加建筑砂浆的耐寒能力，是优良的建筑防冻剂、凝结剂。用作港口的消雾剂和路面集尘剂、织物防火剂。用作铝镁冶金的保护剂、精炼剂。生产色淀颜料的沉淀剂。用于废纸加工脱墨和生产钙盐的原料。氯化钙水溶液是良好的耐燃剂。还可用于制造氯化钡，处理锅炉用水，制取金属钙、织物上胶、道路处理、煤处理、制革、医药等方面。无水氯化钙是用途广泛的干燥剂，其水溶液是重要的冰冻剂。主要用途有气体、石油、有机溶剂（如醇、醚等）的干燥剂，物品的保存剂。化学工业中用于制造金属钙、氯化钡、各种钙盐。建筑工业中用作防冻剂，以加速混凝土硬化和增加建筑砂浆的耐寒能力，微生物工业中用作单倍体育种的培养基。分析化学中用于测定钢铁含碳量、全血葡萄糖、血清无机磷和血清碱性磷酸酶的活力等。此外，还用作织物的防火剂、海港的消雾剂、路面的集尘剂合锅炉水处理剂。还能防止煤的起尘，用于防止矿井中产生易爆炸的煤粉等。食品工业中用作螯合剂、固化剂，如罐头、豆制品的凝固剂。

3.3 生产工艺

无水氯化钙：

①脱水法：二水氯化钙于 200~300 下干燥脱水，即得无水氯化钙。

②盐酸石粉法：盐酸与石灰石粉（或白云石粉）反应，用石灰乳胶除杂质，经澄清、过滤、蒸发、干燥而得。石灰石（ $\text{CaCO}_3 \geq 95\%$ ）破碎，加入溶解槽，按盐酸：石灰石=2.2：1 的配比加入 31%的工业盐酸，在搅拌下发生下列反应：



反应生成的气体用排风机抽入到喷淋塔。塔内填充石灰石，并喷淋氯化钙稀溶液，由塔底得到含 300~350g/L 的溶液，与溶解槽排出的氯化钙溶液混合，即为粗制的氯化钙溶液。其中游离酸的含量控制在 14g/L 以下。粗制的氯化钙溶液约含 450g/L CaCl_2 送去精致。在澄清槽里，在搅拌下，先加入氯化钡，生成硫酸钡沉淀。再用蒸汽加热到 70~75℃，加入石灰乳，调节溶液 pH 值为 8.5~9，使镁、铁、铝等杂质以氢氧化物形式沉淀析出。经澄清、过滤后，滤液去蒸发。控制蒸发器以内沸点为 172~174℃，得到浓度在 70%以上的氯化钙溶液。将溶液送入喷雾干燥塔，在 400~450℃ 热空气流中脱水干燥即得无水氯化钙。

二水氯化钙

①纯碱废液回收法：将纯碱生产的蒸馏废液连续地蒸发，使其浓度由约含 CaCl_2 10% 提高到 70% 左右，冷凝取得二水物产品。

纯碱废液回收法的优点是可副产纯净的食用盐；氯酸钾废液回收法，因母液中 CaCl_2 含量比纯碱蒸馏废液中的高 3~4 倍，成本较低；羟基氯化钙法因为沉淀和分解过程需时较长，很少采用。目前工业生产多采用纯碱废液回收法，少数采用盐酸石粉法。

主要原料为氨碱法纯碱生产中的蒸馏废液，密度为 1.12~1.13g/cm³，其中含 CaCl_2 100g/L 左右， NaCl 43~50g/L、少量溶解态的石膏、氢氧化钙和氢氧化铵及悬浮杂质。经净化和澄清后，在多效蒸发器中蒸发，当 CaCl_2 含量达 40% 左右时，溶液中的 NaCl 几乎全部沉淀，经离心分离后，可返回作纯碱生产

原料，也可制成盐精。

②盐酸石粉法：盐酸与石灰石份反应制得的氯化钙含量在 70%以上的溶液，经冷凝结晶、分离、干燥（220~240℃）后，即得成品。

③羟基氯化钙法：蒸馏废液不经蒸发到某一程度时，可以析出羟基氯化钙 $\text{CaCl}_2\cdot\text{Ca}(\text{OH})_2\cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ，再经处理即得成品。

（二）主要工作过程

1、起草阶段（2024. 1~2024. 3）

①起草工作组

青岛碱业发展有限公司、山东海化股份有限公司、唐山三友化工股份有限公司、中海油天津化工研究设计院有限公司、湖北兴发化工集团股份有限公司组成标准起草小组。

②分工情况

天津院主要负责标准制修订工作总体协调，及资料收集、编写文献小结、组织召开标准工作会议、试验数据统计与比对、编写标准各阶段草案、编制说明及相关附件等工作。其他单位主要负责提供试验方案、征集试验样品、开展试验方法验证和数据统计、参加工作会议讨论、对标准过程稿件提出修改意见等。具体分工情况如下：中海油天津化工研究设计院有限公司资料收集、编写文献小结、组织召开标准工作会议、提出试验方案、征集试验样品、试验数据统计与比对、编写标准各阶段草案、编制说明及相关附件等工作，主要负责人为 ；青岛碱业发展有限公司、山东海化股份有限公司、唐山三友化工股份有限公司、湖北兴发化工集团股份有限公司等人主要负责标准修订过程中收集整理各生产企业检测数据，根据标准制定工作方案的要求，开展试验验证工作，同时对相关生产企业及相关检测单位的试验验证数据进行统计汇总，主要负责人为： ；中海油天津化工研究设计院有限公司王莹主要负责标准制修订工作总体协调，及资料收集、编写文献小结、组织召开标准工作会议、试验数据统计与比对、编写标准各阶段草案、编制说明及相关附件等工作。

③调查研究过程

天津院接到上级部门下达修订《工业氯化钙分析方法》的计划后，首先查阅了国内外标准及有关技术资料，并向生产、使用单位发函，进行调查并广泛征求对标准修订工作的意见，在此基础上提出了文献小结。2024 年 3 月 26 日由中海油天津化工研究设计院有限公司在四川成都组织了工作方案会，会上生产单位就各自的产能、生产工艺、产品质量和用户使用情况进行了介绍。与会代表就此标准的范围、检测项目、分析方法等内容进行了深入、细致的讨论，提出了工作方案，并对各项工作任务及工作进度做了详细的安排。

④验证过程

修订内容经生产企业验证，符合实际生产情况。标准修订过程中收集的累计数据（见附表）与本次修订标准的指标要求相符合。验证试验结果（见附表）对修订过程中对试验方法进行了试验验证和比对，保证了方法的可操作性、准确性。

⑤工作组讨论稿

根据前期调查情况，由中海油天津化工研究设计院有限公司组织起草单位于 2024 年 3 月 26 日在四川成都召开了工作方案会，在试验验证的基础上工作组提出工作组讨论稿。

2、标准征求意见阶段（2024. 5~2024. 7）

① 广泛征求意见

在起草阶段工作组讨论稿基础上，由负责起草单位提出标准草案征求意见稿及编制说明。于 2024 年

6月向无机化工分技术委员会的委员、生产、使用及检验机构等单位发送了电子文件征求意见稿及编制说明，并在网上（www.trici.com.cn）公开征求意见。

② 意见的反馈与处理

发送征求意见稿的单位数 44 个，收到征求意见稿后回函单位数 xx 个，收到征求意见稿后回函并有建议或意见的单位数 xx 个，没有回函的单位数 0 个。对收到的意见全部进行处理，处理意见详见意见汇总处理表。

3、标准预审阶段（2024. 8）

4、标准审查阶段（2024. 10）

5、报批阶段（2024. 12）

二、国家标准编制原则、标准体系和确定国家标准主要内容

（一）国家标准编制原则

- 1 按 GB/T 1.1 的规定起草；
- 2 积极采用国际标准和国外先进标准的原则；
- 3 有利于促进技术进步，提高产品质量的原则；
- 4 有利于合理利用资源，提高经济效益的原则；
- 5 符合用户要求，保护消费者利益、促进对外贸易的原则；
- 6 遵循科学性、先进性、统一性的原则。

（二）标准体系

工业氯化钙分析方法在无机化工标准体系中的位置：

体系类目名称：无机化工原料制造业产品分析方法

体系类目编号：01-063-01-03-03

体系编号： 01-063-01-03-03-029

（三）确定国家标准制定主要内容的论据

目前收集到的相关标准有：美国材料协会标准 ASTM D 98—1998 氯化钙、ASTM E 499—2018《氯化钙分析方法》、ANSI/AWWA-B 550—00《氯化钙》，俄罗斯国家标准ГОСТ 450—77《工业氯化钙技术条件》，以及日本试剂标准：JIS K8122—1975《二水氯化钙》（试剂）、JIS K8123—1994《氯化钙》（试剂）、JIS K8125—1975《氯化钙（水分测定用）》（试剂），经分析美国材料协会标准 ASTM D 98—1998 氯化钙代表当前国外先进标准，此次修订在原国家标准的基础上，参考 ASTM E 499—2018《氯化钙分析方法》和俄罗斯国家标准ГОСТ 450-77《工业氯化钙技术条件》，根据国内实际生产和用户实际使用情况进行修订。

1、适用范围

本标准适用于固体以及溶液形式工业氯化钙中相应物质含量的测定。

2、指标项目的设立

原标准中涉及的检验项目有氯化钙含量、游离碱度、镁及碱金属、硫酸盐及水不溶物五项，经过十多年施过程中的实际使用情况并结合现有产品标准中指标项目的需求，为提高标准适用性，从而更有效的规范氯化钙行业市场，对本次标准的内容进行的相应修改。即增加了总碱金属氯化物含量、铁含量、总镁含量以及 pH 的测定方法，删除了镁及碱金属盐的测定方法。具体技术指标项目及检测方法见表 1。

表 1

方法项目	本次修订
氯化钙	EDTA 络合滴定法
镁及碱金属盐	——
碱度以 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 计	酸碱滴定氢氧化钠标准滴定溶液
总碱金属氯化物（以氯化钠）计	硝酸银滴定
水不溶物	重量法
硫酸盐	重量法/目视比浊
铁含量	分光光度法
总镁(以 MgCl_2 计)	DETA 络合滴定
pH	酸度计法

3 检测方法的确定

3.1 氯化钙含量的测定

氯化钙含量测定方法的确定：与原标准一致。该方法简便准确，实践性强，故本标准采用 EDTA 络和滴定法测定。

3.2 碱度的测定

本次修订与原标准一致依然采用氢氧化钠标准滴定法。即：将试样溶于水，加入过量的盐酸标准滴定溶液，煮沸赶尽二氧化碳，以溴百里香酚蓝为指示剂，用氢氧化钠标准滴定溶液滴定过量的盐酸。此方法在原标准中已经实践多年，各生产厂家对太方法也持肯定态度。

3.3 总碱金属氯化物含量测定

此次标准修增加镁及碱金属盐含量测定方法，采用硝酸银标准滴定法：将总氯根测定出来，减掉氯化钙中的氯根，再将剩余的氯根换算为氯化钠含量，作为镁及碱金属盐含量。

3.4 水不溶物的测定

俄罗斯国家标准ГОСТ 450—1992《工业氯化钙技术条件》、ANSI/AWWA B 550—2000《氯化钙》中水不溶物含量均采用重量法。生产企业对该指标的测定通常采用重量法：将样品溶解，过滤放入 $105^\circ\text{C} \pm 2^\circ\text{C}$ 干燥箱下至质量恒定。本次修订同样保留原标准方法，此方法准确、可操作性强，故本标准中水不溶物的测定采用该方法。

3.5 硫酸盐含量的测定

原标准采用重量法测定该项目，称样量为 2.5 g，由于该指标数值较低，称样量较小会使结果检测误差加大，所以企业提出将称样量修改为 20 g，并过滤不溶物。由于目视比浊法操作简便，操作时间短。大大节省了生产厂家在时间上的消耗。所以本次修订增加目视比浊法。目视比浊法进行测定完全能够满足日常检验的要求。见表 2

表 2 对比验证数据

	$\text{CaSO}_4\%$ （重量法）	$\text{CaSO}_4\%$ （比浊法）
--	-------------------------	-------------------------

1	0.03	0.02
2	0.03	0.03
3	0.03	0.03
4	0.03	0.03
5	0.03	0.03
6	0.03	0.03
7	0.03	0.03
8	0.03	0.03

3.6 铁含量的测定

俄罗斯国家标准ГОСТ 450-77《工业氯化钙技术条件》采用的是邻菲罗啉分光光度法，该方法经典、可靠，为国际标准通用方法，本次修订仍采用此方法，即 GB/T 3049-2006《工业用化工产品 铁含量测定的通用方法 1，10-邻菲罗啉分光光度法》作为工业氯化钙产品中铁含量的测定方法。

3.7 总镁含量的测定

美国材料协会标准 ASTM D《工业氯化钙》采用原子吸收分光光度法，本次修订采用三乙醇胺掩蔽少量三价铁、三价铝和二价锰等离子，在 pH 为 10 时，以铬黑 T 作指示剂，用乙二胺四乙酸二钠标准滴定溶液滴定钙镁含量，从中减去钙含量，计算出氯化镁含量。此方法准确、可操作性强。

3.8 pH 的测定

我国发布了 GB/T 23769-2009 无机化工产品水溶液中 pH 值测定通用方法的国标。故本次修订采用 GB/T 23769-2009 无机化工产品水溶液中 pH 值测定通用方法进行测定。

三、主要试验验证数据的分析、综述报告、技术经济论证、预期的经济效果

1、对重要性能指标的分析

现行工业氯化钙分析方法国家标准中的分析方法已经满足不了用户对产品进行检测及鉴定的需求，特别是某些特定杂质对下游产品的质量和产量具有决定性作用，本标准在 2009 版标准的基础上，结合目前产品实际生产和使用情况，做出了如下修改：增加了总碱金属氯化物含量、铁含量、总镁含量以及 pH 的测定方法，删除了镁及碱金属盐的测定方法。①铁杂质的多少对产品颜色及品质起到了决定性作用，所以本次增加该指标项目。②下游客户对总碱金属氯化物含量和总镁含量提出了特殊要求。③对于一定用途的氯化钙产品会产生一定废水，国家对废水排放指标有所要求，所以需要控制 pH 的数值。

修订内容经生产企业验证，符合实际生产情况。附表 1 为国内外标准指标和方法对比表。附表 2、3 为本次修标过程中的所修订指标的累积数据和试验验证数据，通过数据可以确定本次修订后采用的试验方法可操作性强、准确度高。累计数据与本次修订标准的指标要求相符合。验证试验结果对修订过程中对试验方法进行了试验验证和比对，保证了方法的可操作性、准确性。

2、技术经济论证

目前国内有 100 多家氯化钙生产厂家，大多数生产企业采用的是纯碱副产的工艺技术路线。主要产能集中在河北、山东，湖北、内蒙等地（唐山三友 5 万吨/年、青岛碱业 15 万吨/年、山东海化 50 万吨/年、湖北兴发 8 万吨/年，内蒙等企业总量约为 10 万吨/年等），出口国家包括美国、中东及欧洲国家。我国所有工业氯化钙的生产单位、质检部门等相关行业都在执行该标准，均按本标准的要求进行验收，尤其是出口到世界各国的氯化钙也均以此标准为验货标准。

3、预期达到的经济效果

目前国内有 100 多家氯化钙生产厂家，大多数生产企业采用的是纯碱副产的工艺技术路线。主要产能集中在河北、山东等地，其国内主要氯化钙生产厂家的总产能为 340 万吨/年，氯化钙现已在国内道路交通业上得到广泛应用，用于道路、停车场等消除冰雪，约占销售量的 30%，其次用于煤矿及夏季道路除尘，近年来也用于石油开采，固定油井及注水之用。中国生产的氯化钙产品，有很大一部分用于出口，其中，某些企业氯化钙产品的出口量达到 200 万吨。出口均价为 150 美元/吨。

四、采用国际标准和国外先进标准的程度，以及与国际、国外同类标准水平的对比情况，或与测试的国外样品、样机的有关数据对比情况

目前收集到的相关标准有：美国材料协会标准 ASTM D 98—1998 氯化钙、ASTM E 499—2018《氯化钙分析方法》、ANSI/AWWA-B 550—00《氯化钙》，俄罗斯国家标准ГОСТ 450—77《工业氯化钙技术条件》，以及日本试剂标准：JIS K8122—1975《二水氯化钙》（试剂）、JIS K8123—1994《氯化钙》（试剂）、JIS K8125—1975《氯化钙（水分测定用）》（试剂），经分析美国材料协会标准 ASTM D 98—1998 氯化钙代表当前国外先进标准，此次修订在原国家标准的基础上，参考 ASTM E 499—2018《氯化钙分析方法》，根据国内实际生产和用户实际使用情况进行修订，范围及指标项目设置合理，分析方法均采用经典、常用的分析方法，可操作性强，从而使结果更加稳定、精确、可靠。综上所述，本标准达到国内先进水。

五、与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性标准的协调性

与有关的现行法律、法规和强制性国家标准没有冲突。

六、重大分歧意见的处理经过和依据

无重大分歧意见。

七、标准作为强制性标准或推荐性标准的建议

本标准为推荐性国家标准。

八、贯彻国家标准的要求和措施建议

本标准反映了目前国内实际生产技术水平，可积极向国内生产单位、用户、质检机构等相关单位推荐使用本标准。标准发布 6 个月后实施。

九、废止现行有关标准的建议

新版 GB/T 22394 发布实施后，原标准 GB/T 23941—2009 废止。

十、其他应予说明的事项

。

附表 1 为国内外标准指标和方法对比表

标准 项目	俄罗斯国家标准ГОСТ 450-77《工业氯化钙 技术条件》	氯化钙分析方法 ASTM E499-2018	原国标 GB/T 23941—2009	本次修订
氯化钙	二水乙二胺四乙酸二钠盐标注溶液滴定法	EDTA 标准溶液滴定法	EDTA 络合滴定法	EDTA 络合滴定法
镁及碱金属盐	——	——	硝酸银标准滴定法	——
碱度以 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 计	——	盐酸标注滴定法	酸碱滴定氢氧化钠标准滴定溶 液	酸碱滴定氢氧化钠标准滴定 溶液
水不溶物	重量法	——	重量法	重量法
硫酸盐	重量法/光电比色法	——	重量法	重量法/目视比浊
总碱金属氯化物（以氯化钠）计	硝酸汞标准溶液滴定法	原子吸收分光光度法	——	硝酸银滴定
总镁(以 MgCl_2 ，计)	原子吸收分光光度法	原子吸收分光光度	——	DETA 络合滴定
铁含量	邻菲罗啉分光光度法	——	——	分光光度法
pH	——	——	——	酸度计法

附表 2 累计数据

指标 批号	CaCl ₂ %	MgCl ₂ %	NaCl%	Ca(OH) ₂ %	水不溶物%	Fe%	PH	CaSO ₄ % (重量法)	CaSO ₄ % (比浊法)
20230409	78.1	0.1	3.0	0.08	0.02	0.001	9.5	0.03	0.02
	78.3	0.2	3.1	0.08	0.02	0.001	9.6	0.03	0.03
	78.4	0.1	2.7	0.08	0.01	0.001	9.5	0.03	0.03
	78.3	0.2	2.7	0.07	0.02	0.001	9.4	0.03	0.03
	78.3	0.2	2.8	0.08	0.02	0.001	9.5	0.03	0.03
	78.4	0.2	2.8	0.08	0.01	0.001	9.5	0.03	0.03
	78.2	0.2	3.1	0.08	0.02	0.001	9.5	0.03	0.03
	78.3	0.2	2.6	0.08	0.02	0.001	9.5	0.03	0.03
	78.2	0.3	2.5	0.07	0.01	0.001	9.7	0.03	0.02
	78.3	0.3	2.7	0.08	0.02	0.001	9.7	0.03	0.03
	78.4	0.3	2.6	0.08	0.02	0.001	9.7	0.03	0.03
	78.1	0.3	2.6	0.08	0.02	0.001	9.8	0.03	0.03
	78.1	0.3	2.6	0.07	0.01	0.001	9.7	0.03	0.03

附表 3 试验验证数据

分析项目	总碱金属氯化物（以氯化钠计）/%	总镁(以 MgCl ₂ ，计)/%	铁含量/%	PH(10g/L)
分析方法	硝酸银滴定	EDTA 络合滴定法	分光光度法	酸度计法
20240401	2.2	0.2	0.001	9.2
20240402	2.0	0.2	0.001	9.3
20240403	2.4	0.2	0.001	9.5
20240404	2.6	0.2	0.001	9.5
20240405	2.5	0.2	0.001	9.5
20240406	2.5	0.2	0.001	9.5
20240407	2.2	0.3	0.001	9.5
20240408	2.4	0.4	0.001	9.4