

碳硫分析

新理论 新仪器 新方法

田英炎 张兴宝 著
李茂山 审



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

碳硫分析新理论新仪器新方法

田英炎 张兴宝 著
李茂山 审

北 京
冶 金 工 业 出 版 社
2010

内 容 简 介

碳硫分析属于分析科学范畴中的高速分析系列,快、准、简、廉的碳硫高速分析方法对钢铁行业乃至国民经济具有巨大的经济效益和社会效益。本书共 20 章,第 1~7 章较集中地介绍了碳硫分析的新理论;第 8~12 章介绍了仪器的理论创新及碳硫分析仪器;第 13~20 章重点讨论了方法原理的创新及新方法。

本书的特点是紧密结合生产,从理论和实践的结合上研讨问题,具有新颖性和较强的实用性。

本书可供钢铁、机械、地质、环保等理化科技工作者使用,也可供高等学校教师、高年级学生、研究生参考。

图书在版编目(CIP)数据

碳硫分析新理论新仪器新方法/田英炎,张兴宝著.

—北京:冶金工业出版社,2010.5

ISBN 978-7-5024-5241-4

I. ①碳… II. ①田… ②张… III. ①碳—仪器分析
—研究 ②硫—仪器分析—研究 IV. ①0653 ②0657

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 053085 号

出 版 人 曹胜利

地 址 北京北河沿大街嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009

电 话 (010)64027926 电子信箱 postmaster@cnmip.com.cn

责任编辑 王楠 张卫 美术编辑 张媛媛 版式设计 葛新霞

责任校对 石静 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-5241-4

北京兴华印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2010 年 5 月第 1 版,2010 年 5 月第 1 次印刷

787 mm × 1092 mm 1/16; 10.75 印张;254 千字;154 页

28.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

前 言

1986年10月,在无锡由中国兵工学会金属材料分会与中国人民解放军83118部队高速分析研究会联合召开的全国高速分析学术年会上,我应邀作了“碳硫分析的新理论”的专题报告。同年11月1日《人民日报》海外版就此内容专门编发了“我国高速化学分析技术领先世界”的两篇报道。文中谈到:“陕西机械学院(现西安理工大学)等单位科技人员通过对金属材料的碳、硫燃烧机理研究,提出高速化学分析中碳转化、硫转化的最佳温度,在这一理论指导下研制的新型电弧炉,能够在20秒钟之内使试样完全燃烧,达到高速分析目的。电弧炉的点燃率从原来的80%提高到98%以上,每台设备每年还可节电17000 kW·h”。对我们从事二十多年碳硫高速分析的研究成果做了客观介绍。从此,我与碳硫高速分析结下了不解之缘。在这之后的又一个二十多年里,我与相关企业的专家们一道,从更准确、更灵敏、更便捷的实用角度,持续不断地探索研究碳硫分析的新理论、新仪器、新方法,并取得了较好的成果。

所谓新理论,就是所提出的观点,一是有新意,是世界首创;二是与经典理论不重复;三是国内外尚未见到对碳、硫测定有更进一步的系统论述。如作者在本书中所阐述的碳硫分析基本理论创新、仪器理论创新和方法原理创新等。

所谓新仪器,就是:一是用独创的差压定碳新理论,自主研发的碳硫自动数字分析仪,属于世界首创,已获得国家级金奖,销量达6000多台,产值超2亿元。二是电弧炉,发明于我国,按新理论、新思路研发的高速自动引燃炉,可与红外法、电导法、气体容量法配套,其销量超万台,产值过亿元。三是数字化电导碳硫自动分析仪,目前国内独一无二,其特点是灵敏度可达0.00001% (0.1 ppm);可消除温度对电导值影响;具有独特的电极活化剂。除畅销国内外,还远销古巴、越南等国家。四是用新理论研制的定硫仪,获国家级新产品奖;研制的高效添加剂,获发明专利金奖。五是由朱中权、刘兴海等专家20年前率先研制成功红外碳硫分析仪,现已形成规模生产,生产厂有10多家,仪器型号有三大类,仪器品牌有20多个。据2008年“英之诚”、“金义博”、“德凯”三家公司初步统计,红外碳硫分析仪销量约400台,全国总计销量500~600台,年产值5000万元左右。

本书所论述的新方法,一是指硫酸盐含量的方法,如玻璃、水泥中都含有硫酸盐,每分析一个试样,用经典法检测分析相关试样需3~4 h,而用创新的热法分析,仅需60 s;二是指快速检测有机硫化物的方法,如轻柴油、燃料油、润滑油中硫的测定,用燃灯法,每测一个试样,需4~5 h,而用管式炉法需100 s,用电弧

炉法,仅需 60 s;三是指进行超低碳分析,国际认可的低碳下限,只定到 0.003% (30 ppm),用红外碳硫分析仪分析 MoO_3 中超低碳,下限可达到 0.0005% (5 ppm),现已用于在线生产;四是指可进行高碳、高硫的高速分析,碳量达 90%,硫量达 82%,仅需 60 s;五是指本书还介绍了对 100 种难测样品的高速分析方法。

本书内容源于生产实践,又指导和服务于生产实践,有很强的实用性,也有较深的理论性。此外,本书还收集了少量有特色(如对铀化物、稀土中的碳硫分析以及对硫化矿、石油中的碳硫分析等)、有新意的碳硫高速分析方法,目的是起到交流与拓展读者视野的作用。本书内容全面、系统、完整,实用性强,可供冶金、机械、建材、地矿、环保等行业广大分析化学工作者在实际工作中应用,也可供科研院所相关专业的科技人员和高等学校、职业院校有关专业的师生学习参考。

碳硫是决定钢铁及其产品规格和质量的重要元素,本书所介绍的碳硫分析技术及自动化仪器,可广泛用于冶金、机械等行业。特别是我国已成为世界“钢铁大国”,钢年产量已连续 11 年位居世界第一,如果本书的出版能为钢铁企业缩短冶炼时间、节约能源消耗、提高产品质量有所贡献,为中国特色社会主义建设事业添加一砖一瓦,作者将感到莫大的欣慰。

本书承蒙中国兵器工业第五二研究所原副总工程师兼科研处处长、包头华美稀土高科有限公司副总经理兼总工程师李茂山教授审定,在此表示诚挚的谢意。

因学识和水平所限,本书定存在不妥之处,希望读者指点纯缪,作者则热忱感谢。

田英炎

2010 年 3 月于西安

目 录

1	SO ₂ 的数字化转化方程与 SO ₂ 的转化速度	1
1.1	数字化转化方程解疑惑	1
1.2	SO ₂ 的数字化转化方程	1
1.3	SO ₂ 的转化速度	4
1.3.1	反应速度的指数定律	4
1.3.2	催化剂与转化速度	4
1.3.3	温度与转化速度	5
2	CO ₂ 的数字化热解方程与 CO 的生成	7
2.1	新理念——CO ₂ 热解产生 CO	7
2.2	CO 的生成反应	7
2.3	CO ₂ 热解生成 CO 的转化方程	7
2.4	CO ₂ 的数字化热解方程	8
2.5	碳硫联合测定的最佳温度	9
	参考文献	10
3	燃烧法测定碳硫时添加剂的作用原理及其应用	11
3.1	引言	11
3.2	添加剂的作用	11
3.2.1	助熔作用	11
3.2.2	发热作用	11
3.2.3	调节介质的酸碱性	11
3.2.4	搅拌作用	11
3.2.5	催化作用	11
3.2.6	稳燃作用	12
3.2.7	抗干扰作用	12
3.2.8	参与化学反应	12
3.3	对添加剂的要求	12
3.4	管式炉常用添加剂的作用原理	12
3.4.1	锡添加剂的作用原理	12
3.4.2	CuO 添加剂的作用原理	12
3.4.3	V ₂ O ₅ 添加剂的作用原理	13
3.5	电弧炉常用添加剂的作用原理	13

3.5.1 发热作用	13
3.5.2 MoO_3 的作用原理	13
3.5.3 铁、硅添加剂的作用原理	14
3.5.4 复合添加剂的作用原理	14
3.6 高频炉常用添加剂简介	14
3.6.1 高频炉对添加剂的要求	14
3.6.2 钨粒添加剂	15
3.6.3 钨系列添加剂	15
3.7 添加剂燃烧的热力学分析	15
参考文献	17
4 硫酸盐热法高速分析原理及其应用	18
4.1 新思路——高速测定硫酸盐	18
4.2 SO_3 的生成	18
4.3 SO_3 和 SO_2 的相互转化	19
4.4 硅与硫酸盐的热分析(水泥和玻璃中 SO_3 的测定)	19
4.5 WO_3 与硫酸盐的热分析(粉煤灰中 SO_3 的测定)	20
4.6 钨与硫酸盐的热分析(烟尘中 SO_3 的测定)	21
4.7 热法评定	22
参考文献	22
5 通氮燃烧测硫的理论探讨	23
5.1 新方法——通氮燃烧测硫	23
5.2 原理	23
5.3 优点	23
5.4 通氮燃烧测定金属锰中的硫	23
5.4.1 仪器与试剂	23
5.4.2 空白值的测定	24
5.4.3 添加剂配比的确定	24
5.4.4 测定方法	24
5.4.5 测定结果	24
5.5 关于添加剂的选用	24
5.6 通氮燃烧测硫转化率高的原因	25
5.7 通氮燃烧比通氩燃烧测硫转化率高的原因	26
参考文献	27
6 高速溶样的机理及其应用	28
6.1 溶样机理探新	28
6.2 公式的推导	28
6.3 快速溶样的动力学分析	29

6.3.1 关于搅拌问题	29
6.3.2 有关温度问题	29
6.3.3 关于颗粒度问题	30
6.4 试样快速溶解的热力学分析	31
7 冒烟原理	33
7.1 冒烟原理解析	33
7.2 冒高氯酸烟	33
7.3 冒硫酸烟	34
7.4 冒磷酸烟	34
7.5 综合冒烟	35
7.6 脱水冒烟	35
8 电弧炉的燃烧与创新	37
8.1 电弧炉的燃烧	37
8.2 电弧炉的热量来源	37
8.3 燃烧体系的热量损耗	38
8.4 燃烧温度	39
8.4.1 高速燃烧与温度	39
8.4.2 试样用量与温度	39
8.4.3 从 CO 的产生看温度	39
8.5 电弧炉燃烧通氧工艺的研讨	40
8.5.1 预通氧	40
8.5.2 前大氧,后控氧	41
8.6 高速自动引燃炉的创新	41
8.7 热法碳硫分析燃烧炉	43
8.7.1 HF2000B 型高频感应燃烧炉	43
8.7.2 HN-3H 型高速自动引燃炉	44
9 气体容量法测定碳硫的新理论、新仪器与新方法	45
9.1 等压与差压气体容量法碳量测定简述	45
9.2 等压定碳	45
9.3 差压定碳	46
9.4 解差压定碳方程	46
9.4.1 建立模型图	46
9.4.2 体积补正	46
9.4.3 求解 K 值	47
9.4.4 高度的计算与验证	48
9.4.5 绘制差压定碳的函数关系点线图	48
9.5 重现性理论的应用	50

9.6	直读式差压碳硫分析仪的研制	50
9.7	数字式差压碳硫分析仪的研制	51
9.7.1	仪器原理	51
9.7.2	自动定碳原理	51
9.7.3	自动定硫原理	51
9.7.4	仪器特点	52
9.8	差压测定碳硫新方法	52
9.8.1	碳分析方法的创新	52
9.8.2	硫分析方法创新	52
9.9	气体容量法差压测碳硫的新仪器	53
9.9.1	HQ-4B 型微机碳硫分析仪	53
9.9.2	HQ-4B 型微机数显碳硫分析仪	53
9.9.3	HQ-4B 型智能碳硫分析仪	54
9.9.4	HQ-4BS 型高智能碳硫分析仪	54
9.9.5	HQ-4BSPC 型高智能(电脑)碳硫分析仪	55
10	自动滴定测硫及非水定碳	57
10.1	微机自动定硫仪的研发	57
10.2	化学原理	58
10.2.1	碘量法测硫的化学反应	58
10.2.2	硫滴定液	58
10.2.3	非水定碳原理	58
10.2.4	碳滴定液	58
10.3	气路原理	59
10.4	测试原理	59
10.5	碳硫自动滴定原理	60
10.6	HD-2B 型非水碳硫分析仪	60
11	电导碳硫测定	61
11.1	概述	61
11.2	特点	61
11.3	电导池及其相关技术	62
11.3.1	电源与电极	62
11.3.2	试剂的配制与电导池的反应及其传递	63
11.3.3	电导吸收液的细节问题	63
11.3.4	超低碳分析专用电导液的研制	64
11.4	碳硫测定模型及相关技术	64
11.4.1	碳硫测定模型	64
11.4.2	二标试样法求 k 、 b 值	65
11.4.3	用一标试样法测 k 值(一点法)	66

11.5 测试过程(求 ΔV)	66
11.6 质量跟踪	67
11.6.1 精度	67
11.6.2 可靠性	68
12 红外法碳硫的检测原理	69
12.1 概述	69
12.2 朗伯-比耳定律	69
12.3 红外检测体系	70
12.3.1 红外光源	70
12.3.2 滤波器	70
12.3.3 热释电红外探测器	71
12.4 问题讨论	72
12.4.1 光源与电压	72
12.4.2 碳吸收池与硫吸收池	72
12.4.3 吸收池应在等压、等温条件下工作	73
12.5 红外碳硫分析仪的创新	73
12.5.1 双碳池技术的研究	74
12.5.2 红外微型光源的改进	74
12.5.3 高频加热炉电路原理特性的探究	74
12.5.4 静电屏蔽措施的设置	74
12.5.5 干燥剂装置的加装	74
12.5.6 电子气体流量计的增装	74
12.5.7 气室恒温装置的增设	74
12.5.8 新型的碳硫测量池体的研制	75
12.5.9 吸取用户的要求进行技术改进	75
12.6 红外碳硫分析仪	75
12.6.1 HW2000 型高频红外碳硫分析仪	75
12.6.2 HW2000B 型高频红外碳硫分析仪	76
12.6.3 HW2000D 型高速引燃炉红外碳硫分析仪	77
12.6.4 HW2000E 型高速引燃炉红外碳硫分析仪	78
12.6.5 HW2000F 型高压管状炉红外碳硫分析仪	79
13 红外法碳硫分析应用技术综述	80
13.1 仪器分析性能的检验	80
13.2 坩埚的处理	80
13.3 添加剂空白	81
13.4 表面吸附空白	81
13.5 燃烧系统引入的误差	81
13.6 空白值的测定	82

13.7 标准物质	82
13.8 试样	83
13.9 水的干扰问题	83
13.10 电子天平	83
13.11 应用举例	83
14 高频炉-红外法测定铁合金中的碳和硫	87
14.1 测定铁合金标样中的碳和硫	87
14.1.1 引言	87
14.1.2 试验	87
14.1.3 讨论	88
14.2 测定硅铁中的碳和硫	89
14.2.1 引言	89
14.2.2 仪器与试剂	89
14.2.3 条件试验	90
14.2.4 测定方法与结果	90
14.3 通氮燃烧碘量法测锰铁及硅铁中的硫	91
14.3.1 基本试验	91
14.3.2 助熔剂的选择试验	92
14.3.3 载气的试验	93
14.3.4 分析结果	93
15 碳化硅含量的测定	94
15.1 气体容量法测定耐火材料中游离碳及碳化硅	94
15.1.1 引言	94
15.1.2 试验	94
15.1.3 结果与讨论	95
15.2 红外碳硫分析仪测定铁沟料中游离碳和碳化硅	96
15.2.1 引言	96
15.2.2 试验	96
15.2.3 结果与讨论	96
15.2.4 样品分析	98
15.2.5 精度试验	98
15.3 碳化硅的重量法测定	98
15.3.1 引言	98
15.3.2 试验	98
15.3.3 结果与讨论	99
15.3.4 样品分析	99
15.4 用4B型微机碳硫分析仪测定碳化硅脱氧剂的碳化硅含量	99
15.4.1 引言	99

15.4.2	试验	100
15.4.3	结果与讨论	100
15.5	耐火材料中碳化物含量的红外法测定	101
15.5.1	引言	101
15.5.2	试验	101
15.5.3	结果与讨论	101
	参考文献	102
16	稀土金属及其化合物中碳量与硫量的测定	103
16.1	高频红外仪测定稀土材料中碳和硫	103
16.1.1	引言	103
16.1.2	试验	103
16.2	红外法测定富镧混合稀土中碳和硫	104
16.2.1	分析原理	104
16.2.2	试验	104
16.2.3	结果与讨论	105
16.3	管式炉红外碳硫分析仪测定稀土金属中碳硫	106
16.3.1	引言	106
16.3.2	试验	106
16.3.3	结果与讨论	106
	参考文献	108
17	超低碳分析及高碳量测定	109
17.1	超低碳分析技术综述	109
17.1.1	简述	109
17.1.2	空白值问题	109
17.1.3	仪器的校准	111
17.1.4	仪器性能	111
17.1.5	综述	112
17.2	在 CS-244 碳硫测定仪上进行超低碳硫分析的探讨	113
17.2.1	简述	113
17.2.2	应用红外碳硫测定仪分析超低碳硫的可能性	113
17.2.3	用 CS-244 碳硫测定仪分析超低碳硫的试验	113
17.2.4	结语	114
17.3	高频炉-红外法测定高碳量与高硫量	114
17.3.1	引言	114
17.3.2	试验	114
17.3.3	讨论	116
17.4	碳纤维中高碳量的测定	117
17.4.1	引言	117

17.4.2 试验	117
17.4.3 结果与讨论	117
参考文献	118
18 铜、铜合金及铜精矿中碳量与硫量的测定	119
18.1 管式炉-红外法测定铜及铜合金中碳和硫	119
18.1.1 引言	119
18.1.2 试验	119
18.1.3 讨论	120
18.2 高频炉-红外法测定铜及铜合金中碳和硫	121
18.2.1 引言	121
18.2.2 试验	121
18.2.3 结果与讨论	122
18.3 高频炉-红外法测定铜精矿及高硫化矿中的硫	123
18.3.1 引言	123
18.3.2 试验	123
18.3.3 结果与讨论	124
参考文献	126
19 热法快速测定碳量与硫量(含水)	127
19.1 电弧引燃炉快速测定石油产品中硫含量	127
19.1.1 引言	127
19.1.2 试验	127
19.1.3 结果与讨论	127
19.1.4 结论	130
19.2 含结晶水铁矿中硫的红外法测定	130
19.2.1 引言	130
19.2.2 试验条件	130
19.2.3 样品的分析	131
19.3 红外法测定煤中碳量与硫量	132
19.3.1 引言	132
19.3.2 试验	132
19.4 艾士卡法预处理红外法测定煤炭中硫量	135
19.4.1 试验	135
19.4.2 结果与讨论	135
19.5 红外法测定铁矿石中痕量硫	137
19.5.1 引言	137
19.5.2 试验	137
19.5.3 结果与讨论	138
参考文献	139

20 红外法测定特殊物质的碳量与硫量	140
20.1 高频炉-红外法测定土壤、黏土、岩石和矿石中的硫量	140
20.1.1 引言	140
20.1.2 试验	140
20.1.3 讨论	141
20.2 红外吸收法测定重铀酸盐中的硫量	142
20.2.1 引言	142
20.2.2 试验	142
20.2.3 结果与讨论	142
20.3 红外法测定碳酸钡中的硫量	143
20.3.1 引言	143
20.3.2 试验	144
20.3.3 结果与讨论	144
20.3.4 样品分析	145
20.3.5 结论	145
20.4 可燃硫及有效硫的红外法测定	145
20.4.1 引言	145
20.4.2 试验	146
20.4.3 讨论	147
20.5 电弧炉-红外法测定碳量与硫量	148
20.5.1 引言	148
20.5.2 试验	149
20.5.3 结果与讨论	149
20.6 高频炉-红外法测定金属锑中微量硫	151
20.6.1 引言	151
20.6.2 试验	151
20.6.3 结果与讨论	151
20.7 管式炉-红外法测定可膨胀石墨中的硫量	153
20.7.1 引言	153
20.7.2 试验	153
20.7.3 结果与讨论	153
参考文献	154

1 SO₂ 的数字化转化方程与 SO₂ 的转化速度

1.1 数字化转化方程解疑惑

热法测定硫,是将硫试样通氧高温燃烧,首先生成 SO₂,然后用红外法、电导法或滴定法测定 SO₂,再由微机换算出硫的质量分数。试样中的硫若能全部氧化成 SO₂,即熔渣残余硫趋近于零,求得结果方能代表试样中硫的含量。然而,由于硫试样的多样和复杂性,做到这一点并不容易。因此测定某种硫试样时,必须根据试样的组成和性质,认真选择分析仪器、添加剂、试样用量、标准样品和测定方法,争取试样中的硫能 100% 地转化为 SO₂。然而 SO₂ 是一种不稳定的化合物,它在氧存在的环境下,可进一步氧化为 SO₃,即: $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$,此反应是接触法制硫酸的重要反应。分析测定过程不希望 SO₂ 转化为 SO₃。为此,我们利用热力学原理,推导出 SO₂ 的数字化转化方程,用数字化给出了 SO₂ 在不同的温度下转化为 SO₃ 的限度。我们又用动力学的观点和方法,定性地研究了 SO₂ 转化为 SO₃ 的速度问题。这些理论为又好又快地测定硫提供了合理的参数。另外,高温适宜测硫,是从实践中得出的共识,但理论上是个疑惑,SO₂ 的数字化转化方程给出的定量数据与理论相吻合,解答了这个疑惑。

1.2 SO₂ 的数字化转化方程

SO₂ 转化为 SO₃ 的反应 $\left(\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3\right)$ 属于 A + nB $\rightleftharpoons$ C 型气相反应。

某一反应物转化了的量,可用产物中某一生成量表示,即:

$$\begin{aligned}\alpha_{\text{SO}_2} &= \frac{\text{SO}_2 \text{ 转化了的量}}{\text{反应体系中 SO}_2 \text{ 的总量}} = \frac{p_{\text{SO}_3}}{p_{\text{SO}_2} + p_{\text{SO}_3}} \\ &= \frac{p_{\text{SO}_3} / (p_{\text{SO}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2})}{p_{\text{SO}_2} / (p_{\text{SO}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}) + p_{\text{SO}_3} / (p_{\text{SO}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2})}\end{aligned}\quad (1-1)$$

因为:

$$K_p = \frac{p_{\text{SO}_3}}{p_{\text{SO}_2} \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2}}$$

式中 α_{SO_2} —— SO₂ 的转化率;

$p_{\text{SO}_3}, p_{\text{SO}_2}, p_{\text{O}_2}$ —— 分别为 SO₃、SO₂ 和 O₂ 的分压力;

K_p —— 用压力表示的平衡常数。

若令: $p_{\text{O}_2} = py_{\text{O}_2}$, $y_{\text{O}_2} = \frac{V_{\text{O}_2}}{V}$ (p 和 V 分别表示总的压力和体积),

则式(1-1)可写成:

$$\alpha_{\text{SO}_2} = \frac{K_p}{\left(\frac{1}{py_{\text{O}_2}}\right)^n + K_p}\quad (1-2)$$

因为:

$$\Delta G^{\ominus} = -RT \ln K_p$$

所以:

$$K_p = e^{-\Delta G^{\ominus}/RT}$$

又

$$\Delta G^{\ominus} = a + bT$$

代入式(1-2),得:

$$\alpha_{\text{SO}_2} = \frac{e^{-(a+bT)/RT}}{\left(\frac{1}{py_{\text{O}_2}}\right)^n + e^{-(a+bT)/RT}}$$

化简:

$$\alpha_{\text{SO}_2} = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{py_{\text{O}_2}}\right)^n \cdot e^{b/R + a/RT}} \quad (1-3)$$

转化率的改变,常伴随着温度和压力的同时改变,为了便于从转化率的初始浓度计算转化温度,这里可从 $A + nB \rightleftharpoons C$ 转化方程(1-3)导出方程(1-4):

$$T = \frac{-a}{b + Rn \ln \frac{1}{py_{\text{O}_2}} + R \ln \frac{\alpha_{\text{SO}_2}}{1 - \alpha_{\text{SO}_2}}} \quad (1-4)$$

式中, y_{O_2} 是反应物 O₂ 平衡时的体积分数,若反应前以 100 mol 原料气体为基准, y_{O_2} 值可由式(1-5)决定:

$$y_{\text{O}_2} = \frac{y_{\text{B}} - ny_{\text{A}}\alpha_{\text{SO}_2}}{100 - ny_{\text{A}}\alpha_{\text{SO}_2}} \quad (1-5)$$

式中, y_{A} 、 y_{B} 分别表示气体混合物中反应物 A、B 的初始体积分数,代入式(1-4)可得式(1-6):

$$T = \frac{-a}{b + nR \ln \frac{100 - ny_{\text{A}}\alpha_{\text{SO}_2}}{p(y_{\text{B}} - ny_{\text{A}}\alpha_{\text{SO}_2})} + R \ln \frac{\alpha_{\text{SO}_2}}{1 - \alpha_{\text{SO}_2}}} \quad (1-6)$$

对于 $\text{SO}_2 + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_3$ 的反应,在生产中炉气的组成初始体积分数一般是 SO₂ 为 7%, O₂ 为 11%, N₂ 为 82%。设总压 p 为 1 atm (1 atm $\approx$ 0.1 MPa),若 SO₂ 全部转化,氧的平衡浓度约为 7.5%;若 SO₂ 转化率为 50%,氧的平衡浓度为 9.25%,则 $y_{\text{O}_2} = 9.25\%$;若 SO₂ 转化率为 1%,则 $y_{\text{O}_2} = 10.9\%$ 。对于该反应, $a = -22600$, $b = 21.50$, $n = \frac{1}{2}$, $y_{\text{A}} = 7\% \times 100$, $y_{\text{B}} = 11\% \times 100$, $p = 1 \text{ atm}$ (0.1 MPa), $R = 1.987$ 代入式(1-6)得式(1-7):

$$\begin{aligned} T &= \frac{22600}{21.50 + 1.987 \times 0.5 \ln \frac{100 - 0.5 \times 7\alpha}{11 - 0.5 \times 7\alpha} + 1.987 \ln \frac{\alpha}{1 - \alpha}} \\ &= \frac{11373.93}{10.82 + 0.5 \ln \frac{100 - 3.5\alpha}{11 - 3.5\alpha} + \ln \frac{\alpha}{1 - \alpha}} \end{aligned} \quad (1-7)$$

式(1-7)为 SO₂ 氧化成 SO₃ 的 T - α 方程。给出 α 可计算 T 。现将计算值与文献值列于表 1-1。

由于硫酸工业的发展,对 SO₂ 氧化为 SO₃ 的理论研究得较为成熟。它所提供的数据是可靠的。由表 1-1 可知:给出不同的转化率,计算值与文献值仅差 1~2℃。数据证明了转化方程的可靠性。

表 1-1 SO₂ 氧化成 SO₃ 的温度与转化率

$\alpha/\%$	$T/^\circ\text{C}$		$\alpha/\%$	$T/^\circ\text{C}$	
	文献值	计算值		文献值	计算值
99.4	390	388.0	94.5	490	489.6
99.2	400	399.4	93.5	500	498.1
99.0	410	408.5	92.5	510	508.70
98.7	420	419.5	90.8	520	518.70
98.4	430	428.8	89.2	530	528.79
98.0	440	438.7	87.5	540	538.40
97.5	450	449.17	85.6	550	548.20
97.0	460	457.7	83.5	560	557.77
96.2	470	469.4	81.2	570	568.21
95.4	480	479.21	78.7	580	578.30

现在讨论的体系是用燃烧法测定硫,因为是在纯氧中燃烧,氧的浓度可视为 100%,即 $y_{\text{O}_2} = 100\%$ (SO₂ 和 CO₂ 量很少,可忽略),若 $p = 1 \text{ atm}$ ($1 \text{ atm} \approx 0.1 \text{ MPa}$)。

将上述数据代入式(1-3)可得式(1-8):

$$\alpha = \frac{1}{1 + \left(\frac{1}{1 \times 100\%} \right)^{\frac{1}{2}} \cdot e^{10.82 - 11373.93/T}}$$

$$= \frac{1}{1 + e^{10.82 - 11373.93/T}} \quad (1-8)$$

应用式(1-8),给出 T 可计算 α ,现将 600 ~ 2500 K 温度范围内的计算结果列入表 1-2。

表 1-2 SO₂ 的转化率与温度的关系

T/K	$\alpha/\%$	T/K	$\alpha/\%$
600	99.97	1600	2.39
700	99.56	1700	1.58
800	96.77	1800	1.10
900	86.05	1900	0.79
1000	63.50	2000	0.59
1100	38.22	2100	0.45
1200	20.73	2200	0.35
1300	11.19	2300	0.28
1400	6.29	2400	0.22
1500	3.76	2500	0.18

由表 1-2 数据作图可得 T - α 曲线图,如图 1-1 所示。

由表和图可直观地看出转化率和温度之间的数字化关系:

(1) 当 T 很高时, $T \rightarrow \infty$, $\alpha \rightarrow 0$,即随着温度的升高,SO₂ 的转化率变小(产生的 SO₃ 少),有利于硫的测定。

(2) 当温度很低时, $T \rightarrow 0$, $\alpha \rightarrow 1$ 或 $\alpha = 100\%$,即随着温度的降低,SO₂ 的转化率增大(产生的 SO₃ 多),不利于硫的测定。