

碳硫分析专论

田英炎 叶反修 沈永祥 著
沈乐安 李茂山 审



冶金工业出版社
Metallurgical Industry Press

碳硫分析专论

田英炎 叶反修 沈永祥 著
沈乐安 李茂山 审

北 京
冶金工业出版社
2010

内 容 简 介

本书阐述了红外法碳硫分析的原理、方法与技术,论述了燃烧法碳硫测试仪器的理论及应用,详细介绍了具有创新性的碳硫分析新方法及其原理。

本书的特点是重点介绍了用于碳硫分析的“秒钟领域”测试方法,即以试样称量为始点、以打印出碳硫分析结果为终点的测试过程,耗时一般少于1分钟。这些测试技术及仪器紧密结合生产实际,有很强的实用性。有些技术是国内外首次提出的,具有创新性。此外,本书收集了一些有新意的(如硫化矿中石油中)碳、硫分析方法,目的是起交流推广作用。

本书可供钢铁、机械、地质、环保等领域的有关企业从事材料、原料、产品检测的工作者阅读,也可供高等学校冶金、机械、化学分析等专业的教师、高年级学生、研究生等阅读参考。

图书在版编目(CIP)数据

碳硫分析专论/田英炎,叶反修,沈永祥著. —北京:冶金工业出版社,2010.4

ISBN 978-7-5024-5224-7

I. ① 碳… II. ① 田… ② 叶… ③ 沈… III. ① 碳—仪器分析—研究 ② 硫—仪器分析—研究 IV. ① 0653 ② 0657

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 044563 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 孙跃红

责任校对 石静 责任印制 牛晓波

ISBN 978-7-5024-5224-7

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 4 月第 1 版,2010 年 4 月第 1 次印刷

787mm×1092mm 1/16;13.5 印张;323 千字;198 页;1-4500 册

40.00 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

新中国建国 60 年来,我国钢铁工业有了长足的发展,我国钢的年产量已突破 5 亿吨,连续 11 年位居世界第一,但我国仅是“钢铁大国”,还不是“钢铁强国”。因此,转变经济发展方式、调整产业结构、淘汰落后产能、实现节能减排、提高钢铁产品的质量和档次,是我国钢铁工业当前的主要任务。

碳、硫是钢铁中常见的元素,也是决定钢铁产品品种规格和质量的重要元素,碳、硫分析是控制钢铁产品化学成分,提高钢铁产品质量的有效手段。1986 年 10 月,在无锡由中国兵工学会金属材料分会和中国人民解放军 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,我应邀做了“碳硫分析的新理论”的专题报告,同年 11 月 1 日《人民日报》海外版对此编发了“我国高速化学分析技术领先世界”的两篇报道,文中指出:“我国 60 年代初独创的高速化学分析新技术,近年在开发应用研究中取得成果,并收到显著的经济效益。”文中特别提到:“陕西机械学院(现西安理工大学)等单位的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、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 s 之内使试样完全燃烧,达到高速分析的目的。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。”“据初步统计,全国冶金、机械行业 12000 多个企业,通过推广应用高速化学分析新技术,在缩短冶炼时间、节约能源、提高产品质量方面,每年可增加收入近十亿元。”这两篇文章对我们从事 20 多年碳硫高速分析的研究成果做了客观介绍,给予了较高的评价。

50 多年来,我与分析化学结下了不解之缘,特别是对碳硫高速分析情有独钟,我在努力完成自身的教学任务外,还长期与相关企业的同行专家们一道,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高速分析的新理

论、新仪器、新方法,并取得了较好的成果。本书就是我几十年来从事碳硫高速分析及其自动化仪器研究的成果和经验总结。

本书共分四部分、24章,约27万字,内容丰富,实用性强,对碳硫高速分析领域的各个方面做了较为全面系统的论述,包括碳硫分析基本理论的创新、自主研发的新型碳硫分析仪器、独具特色的实用的碳硫高速分析新方法等。本书内容源于生产实践,又指导和服务于生产实践,既有碳硫分析基础理论的探讨研究,又有分析操作实践经验的总结,既汇总了多种先进的碳硫分析仪器,又介绍了各种实用的碳硫分析方法,特别是全书突出了一个“新”字——新理论、新仪器、新方法,有新意、有特色,有些方面还是世界首创,具有较高的学术水平和很强的实用价值,是一部内容全面、系统、完整、实用的碳硫分析专著。如果本书的出版能为我国钢铁、机械等行业的科学发展和可持续发展做出贡献,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。

本书承蒙原中国人民解放军第9759工厂厂长沈乐安大校,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。

本书可供冶金、机械、建材、地矿、环保等行业的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。

本书仓促成书,受作者的学识和水平所限,书中疏漏和不足之处在所难免,敬请同行专家和广大读者不吝指正,作者将热诚感谢。

田英炎
2010年1月于西安

目 录

第一部分 绪 论

1 碳量与硫量测定方法综述	1
1.1 重量法测碳硫	1
1.2 气体容量法测碳	1
1.3 非水定碳与碘酸钾容量法测硫	1
1.4 电导法测碳硫	2
1.5 库仑法测碳硫	2
1.6 红外法测碳硫	3
1.7 光谱法测碳硫	3
1.8 电化学分析法测碳硫	4
1.9 质谱法测碳硫	4
1.10 色谱法测碳硫	4
1.11 X 射线荧光光谱法测碳硫	4
1.12 活化分析法测碳硫	5

第二部分 燃烧红外法碳硫分析

2 红外法碳硫的检测原理	7
2.1 概述	7
2.2 朗伯-比耳定律	7
2.3 红外检测体系	8
2.3.1 红外光源	8
2.3.2 滤波器	9
2.3.3 热释电红外探测器	9
2.4 讨论与注意事项	11
2.4.1 光源与电压	11
2.4.2 碳吸收池与硫吸收池	11
2.4.3 吸收池应在等压等温条件下工作	12
2.5 红外碳硫分析仪的创新	12

2.5.1	双碳池技术的研究	12
2.5.2	红外微型光源的改进	12
2.5.3	高频加热炉电路原理特性	12
2.5.4	静电屏蔽措施	12
2.5.5	干燥剂装置	13
2.5.6	电子气体流量计	13
2.5.7	气室恒温装置	13
2.5.8	新型的碳硫测量池体	13
2.5.9	技术改进	13
2.5.10	光导纤维的应用	13
3	红外吸收法碳硫分析仪	14
3.1	高频炉-红外碳硫分析仪(CS-8800 型高频红外碳硫分析仪)	14
3.1.1	高频燃烧-红外检测原理	14
3.1.2	仪器概述	15
3.2	电弧炉-红外碳硫分析仪(CS-8620 型电弧红外碳硫分析仪)	16
3.2.1	仪器概述	16
3.2.2	仪器主要技术指标	16
3.2.3	设备主要特点	17
3.3	管式炉-红外碳硫分析仪(CS-8510 型管式红外碳硫分析仪)	17
3.3.1	仪器概述	17
3.3.2	仪器组成及构造	17
3.3.3	仪器技术指标	18
4	红外法碳硫分析应用技术	19
4.1	仪器分析性能的检验	19
4.2	坩埚的处理	19
4.3	添加剂空白	19
4.4	表面吸附空白	20
4.5	燃烧系统引入的“差错”	20
4.6	空白值的测定	21
4.7	标准物质	21
4.8	试样	22
4.9	水的干扰问题	22
4.10	电子天平	22
4.11	实例应用	23
5	CS-8800 型高频红外碳硫分析仪	26
5.1	概述	26

5.1.1 用途及性能	26
5.1.2 组成及构造	26
5.1.3 技术指标	27
5.2 仪器安装	27
5.2.1 安装前的准备工作	27
5.2.2 高频炉安装	27
5.2.3 红外检测部分的安装	28
5.3 操作软件的安装与注册	31
5.3.1 软件的安装	31
5.3.2 软件的注册	32
5.4 分析	35
5.4.1 准备工作	35
5.4.2 分析操作	35
5.5 分析软件的使用	35
5.5.1 主分析界面介绍	35
5.5.2 主菜单功能介绍	35
5.5.3 系统功能	36
5.5.4 分析控制	40
5.5.5 结果处理	46
5.5.6 界面操作	56
5.6 基本工作原理	57
5.6.1 红外检测原理	57
5.6.2 高频加热原理	57
5.6.3 高频感应电路工作原理	57
5.6.4 气路工作原理	58
5.6.5 整机工作原理	59
5.7 仪器常见故障及处理办法	59
5.7.1 池电压故障	59
5.7.2 燃烧问题	60
5.7.3 分析过程常见故障	61

第三部分 燃烧法碳硫分析技术

6 CO ₂ 的数字化热解方程与 CO 和 CO ₂ 的热平衡	63
6.1 CO 的生成	63
6.2 CO ₂ + C $\rightleftharpoons$ 2CO 反应的转化方程	63
6.3 CO ₂ 的数字化热解方程	64
参考文献	65

7	SO ₂ 的数字转化方程与 SO ₂ 和 SO ₃ 的热平衡	66
7.1	数字化方程的提出	66
7.2	SO ₂ 的数字化转化方程	66
7.3	SO ₂ 的转化速度	69
7.3.1	反应速度的指数定律	69
7.3.2	催化剂与转化速度	69
7.3.3	温度与转化速度	70
8	碳硫联合测定的最佳温度	72
	参考文献	73
9	燃烧法测定碳硫的添加剂	74
9.1	常用添加剂的种类	74
9.2	添加剂的作用	74
9.2.1	助熔作用	74
9.2.2	发热作用	74
9.2.3	调节介质的酸碱性	74
9.2.4	搅拌作用	74
9.2.5	催化作用	74
9.2.6	稳燃作用	75
9.2.7	抗干扰作用	75
9.2.8	参与化学反应	75
9.3	对添加剂的要求	75
9.4	添加剂燃烧的热力学分析	75
9.5	管式炉燃烧常用添加剂的作用原理	77
9.6	电弧炉常用添加剂的作用原理	77
9.6.1	发热作用	77
9.6.2	MoO ₃ 的作用原理	78
9.6.3	铁、硅添加剂的作用原理	78
9.6.4	复合添加剂的作用原理	78
9.7	高频炉常用添加剂简介	79
9.7.1	高频感应炉对添加剂的要求	79
9.7.2	钨粒添加剂	79
9.7.3	钨系列添加剂	80
	参考文献	80
10	气体容量法的创新与自动化碳硫分析	81
10.1	等压与差压气体容量法碳量测定简述	81

10.2	等压定碳	81
10.3	差压定碳	82
10.4	解差压定碳方程	82
10.4.1	建立模型图	82
10.4.2	体积补正	82
10.4.3	求解 K 值	83
10.4.4	高度的计算与验证	84
10.4.5	绘制差压定碳的函数关系点线图	85
10.5	重现性理论的应用	86
10.6	直读式差压碳硫分析仪的研制	86
10.7	数字式差压碳硫分析仪的研制	87
10.7.1	仪器原理	87
10.7.2	自动定碳原理	87
10.7.3	自动定硫原理	88
10.7.4	仪器特点	88
10.8	差压测定碳硫新方法	88
10.8.1	碳的分析方法	88
10.8.2	硫的分析方法	89
10.9	气体容量法碳硫分析仪	89
10.9.1	CS-H60D 型高智能碳硫分析仪	89
10.9.2	CS-H60C 型和 CS-H60 型碳硫分析仪	90
11	自动定硫与非水定碳的原理与仪器	92
11.1	微机自动定硫仪的研发	92
11.2	化学原理	93
11.2.1	碘量法测硫的化学反应	93
11.2.2	硫滴定液	93
11.2.3	非水定碳原理	93
11.2.4	碳滴定液	93
11.3	气路原理	94
11.4	测试原理	94
11.5	碳硫自动滴定原理	94
11.6	自动定硫分析仪	95
11.6.1	SH60D 型高智能硫分析仪	95
11.6.2	SH60 型微机硫分析仪	95
12	电导法碳硫分析技术	97
12.1	概述	97
12.2	特点	97

12.3 电导池及其相关技术	98
12.3.1 电源与电极	98
12.3.2 试剂的配制与电导池的反应及其传递	99
12.3.3 对电导吸收液的要求	99
12.3.4 超低碳分析的专用电导液	100
12.4 碳硫测定模型及相关技术	100
12.4.1 碳硫测定模型	100
12.4.2 二标试样法测 k 、 b 值	101
12.4.3 用一标试样法测 k 值(一点法)	102
12.5 测试过程(求 ΔU)	102
12.6 质量跟踪	104
12.6.1 精密度	104
12.6.2 可靠性	104
12.7 CS-H60DD 型高智能(电导)碳硫分析仪	104
13 电弧炉的燃烧	106
13.1 电弧炉的燃烧	106
13.2 电弧炉的热量来源	106
13.3 燃烧体系的热量损耗	107
13.4 燃烧温度	108
13.4.1 高速燃烧与温度	108
13.4.2 试样用量与温度	108
13.4.3 CO 的产生与温度	108
13.5 电弧炉燃烧的通氧工艺	109
13.5.1 预通氧	109
13.5.2 前大氧,后控氧	110
13.6 高速自动引燃炉	110
13.7 电弧炉仪器	112
13.7.1 WF-T88 型高频感应燃烧炉	112
13.7.2 WI-H86B 型高速自动引燃炉	112
14 高速溶样	114
14.1 溶样机理探新	114
14.2 公式的推导	114
14.3 快速溶样的动力学分析	115
14.3.1 有关搅拌的问题	115
14.3.2 有关温度的问题	115
14.3.3 有关颗粒度问题	116
14.4 试样快速溶解的热力学分析	117

15 冒烟原理	118
15.1 冒烟原理解析	118
15.2 冒高氯酸烟	118
15.3 冒硫酸烟	119
15.4 冒磷酸烟	119
15.5 综合冒烟	120
15.6 脱水冒烟	120

第四部分 碳硫分析方法

16 硫酸盐中硫含量的测定	123
16.1 新思路高速测定硫酸盐	123
16.2 SO_3 的生成	123
16.3 SO_3 和 SO_2 的相互转化	124
16.4 硅与硫酸盐热分析(水泥和玻璃中 SO_3 的测定)	124
16.5 WO_3 与硫酸盐的热分析(粉煤灰中 SO_3 的测定)	125
16.6 钨与硫酸盐的热分析(烟尘中 SO_3 的测定)	126
16.7 热法评定	127
参考文献	127
17 通氮燃烧测硫	128
17.1 概述	128
17.2 原理	128
17.3 优点	128
17.4 通氮燃烧测定金属锰中的硫	128
17.4.1 仪器与试剂	128
17.4.2 空白值的测定	129
17.4.3 添加剂配比的确定	129
17.4.4 测定方法	129
17.4.5 测定结果	129
17.5 添加剂的选用	129
17.6 通氮燃烧测硫转化率高的原因	130
17.6.1 SO_2 生成	130
17.6.2 SO_2 的转化	130
17.6.3 SO_2 的吸收	130
17.7 通氮燃烧比通氩燃烧测硫转化率高的原因	131
参考文献	132

18 铁合金中碳量与硫量的测定	133
18.1 红外法测定铁合金标样中的碳和硫	133
18.1.1 引言	133
18.1.2 试验	133
18.1.3 讨论	134
18.2 高频燃烧-红外法测定硅铁中的碳和硫	135
18.2.1 引言	135
18.2.2 仪器与试剂	135
18.2.3 样品的用量	136
18.2.4 添加剂的选择	136
18.2.5 空白值的测定与扣除	136
18.2.6 测定方法	136
18.2.7 测定结果	137
18.3 通氮燃烧碘量法测定锰铁及硅铁中硫	137
18.3.1 基本试验	137
18.3.2 助熔剂的选择试验	138
18.3.3 载气的试验	139
18.3.4 分析结果	139
19 SiC 中碳量的测定	140
19.1 气体容量法测定耐火材料中游离碳及 SiC 含量	140
19.1.1 试验	140
19.1.2 结果与讨论	141
19.2 红外碳硫分析仪测定铁沟料中游离碳和 SiC 含量	141
19.2.1 试验部分	142
19.2.2 结果与讨论	142
19.2.3 样品分析	143
19.2.4 精密度试验	144
19.3 SiC 的重量法测定	144
19.3.1 试验	144
19.3.2 结果与讨论	144
19.3.3 样品分析	144
19.4 用 HV-4B 型微机碳硫分析仪测定 SiC 脱氧剂的 SiC 含量	145
19.4.1 试验	145
19.4.2 结果讨论	145
19.5 耐火材料中碳化物含量的红外法测定	146
19.5.1 试验	146
19.5.2 实验结果与讨论	146

参考文献	146
20 稀土金属及其化合物中碳量与硫量的测定	147
20.1 高频红外仪测定稀土材料中碳量与硫量	147
20.1.1 仪器和试剂	147
20.1.2 试验方法	147
20.2 红外法测定富镧混合稀土中碳和硫	148
20.2.1 试验	148
20.2.2 结果与讨论	149
20.3 管式炉红外碳硫分析仪测定稀土金属中的碳硫	149
20.3.1 试验	150
20.3.2 结果与讨论	150
参考文献	152
21 超低碳分析及高碳量测定	153
21.1 概述	153
21.1.1 空白值问题	153
21.1.2 仪器的校准	155
21.1.3 仪器性能	156
21.1.4 小结	157
21.2 在 CS-244 碳硫测定仪上进行超低碳硫分析的探讨	157
21.2.1 应用红外碳硫测定仪分析超低碳硫的可能性	157
21.2.2 用 Leco CS-244 碳硫测定仪分析超低碳硫的试验	158
21.2.3 小结	159
21.3 高频燃烧-红外法测定高碳量与高硫量	159
21.3.1 试验	159
21.3.2 讨论	161
21.4 碳纤维中高碳量的测定	162
21.4.1 试验	162
21.4.2 结果与讨论	162
参考文献	163
22 铜、铜合金及铜精矿中碳量与硫量的测定	164
22.1 管式炉-红外法测定铜及铜合金中碳硫	164
22.1.1 试验	164
22.1.2 讨论	165
22.2 高频炉-红外法测定铜及铜合金中碳硫	166
22.2.1 试验	166
22.2.2 试验方法	167

22.2.3 实验结果与讨论	167
22.3 高频炉-红外法测定铜精矿及高硫化矿中硫	168
22.3.1 试验部分	168
22.3.2 结果与讨论	169
参考文献	171
23 热法快速测定含水物质的碳量和硫量	172
23.1 电弧引燃炉法快速测定石油产品硫含量	172
23.1.1 试验	172
23.1.2 结果与讨论	172
23.1.3 小结	175
23.2 含结晶水铁矿中硫的红外法测定	175
23.2.1 试验条件	175
23.2.2 样品的分析	176
23.3 红外法测定煤中碳量与硫量	177
23.3.1 仪器与试剂	177
23.3.2 空白值的测定	177
23.3.3 试样量	177
23.3.4 测定方法 I (标准样品)	177
23.3.5 讨论	179
23.3.6 煤试样测定 II	179
23.3.7 说明	180
23.4 艾氏卡法预处理红外法测定煤炭中硫	180
23.4.1 试验	180
23.4.2 结果与讨论	181
23.5 红外法测定铁矿石中痕量硫	182
23.5.1 试验	182
23.5.2 结果与讨论	183
参考文献	184
24 红外法测定一些特殊物质的碳量和硫量	185
24.1 高频炉-红外法测定土壤、黏土、岩石和矿石中的硫量	185
24.1.1 试验	185
24.1.2 讨论	186
24.2 红外吸收法测定重铀酸盐中硫	186
24.2.1 试验	186
24.2.2 结果与讨论	187
24.3 红外法测定 BaCO ₃ 中硫量	188
24.3.1 试验	188

24.3.2	结果与讨论	189
24.3.3	样品分析	189
24.3.4	结论	189
24.4	可燃硫及有效硫的红外法测定	190
24.4.1	硫的测定	190
24.4.2	可燃硫	190
24.4.3	有效硫	190
24.4.4	试验	190
24.4.5	讨论	192
24.5	电弧炉燃烧-红外法测定碳量与硫量	193
24.5.1	试验	193
24.5.2	结果与讨论	193
24.6	高频红外法测定金属锑中微量硫	195
24.6.1	试验	196
24.6.2	结果与讨论	196
24.7	管式炉红外法测定可膨胀石墨中的硫量	197
24.7.1	试验	198
24.7.2	结果与讨论	198
	参考文献	198

第一部分 绪 论

1 碳量与硫量测定方法综述

测定钢铁中的碳量和硫量,首先是将试样在高温炉中(如电阻炉、高频炉、电弧炉等)通氧燃烧,生成并逸出 CO_2 和 SO_2 气体,用此法实现碳和硫与金属元素及其化合物的分离,然后测定 CO_2 和 SO_2 的含量,再换算出钢铁中碳和硫的含量。本章概括介绍碳量和硫量的测定方法。

1.1 重量法测碳硫

重量法测碳的原理是将试样通氧燃烧,使其中的碳氧化成 CO_2 。混合气体经除硫后,常用碱石棉吸收 CO_2 ,由增量求出碳含量。

硫的重量法测定,多用湿法。试样用酸分解氧化,转变为硫酸盐,然后在盐酸介质中加入 BaCl_2 ,生成 BaSO_4 ,经沉淀、过滤、洗涤、灼烧、称量,最后计算得出硫的含量。

重量法的缺点是分析速度慢,优点是具有较高的准确度,基于此,重量法至今被国内外作为标准方法推荐。

1.2 气体容量法测碳

经典的等压气体容量法测定碳(可测定绝对值)已在国内外作为标准方法推荐。试样置于管式炉中,加热通氧燃烧,将碳氧化成 CO_2 ,除去 SO_2 后将混合气体收集于量气管中,并测量其体积。然后用 KOH 溶液吸收 CO_2 ,再测量剩余气体的体积。吸收前后气体体积之差即为 CO_2 的体积,由此计算碳的含量,此法测量范围 $0.05\% \sim 4.0\%$ 。

此法测量准确,但速度慢,手工操作,烦琐费时。为了改善上述问题,我国分析工作者提出了“差压”气体容量法定碳,研究了差压定碳的理论,建立了差压定碳的方程,研制了差压定碳的仪器,制定了差压定碳的工艺,能在 60 s 内完成碳量分析,准确度高,全面提升了气体容量法碳的测定。

1.3 非水定碳与碘酸钾容量法测硫

该方法是将试样置于瓷舟中,加适量助熔剂,将瓷舟推入燃烧炉高温区($1200 \sim 1250^\circ\text{C}$)