

中华人民共和国化学工业部

硫酸生产分析测定规程

化学工业出版社

中华人民共和国化学工业部

硫酸生产分析测定规程

化学工业出版社

中华人民共和国化学工业部
硫酸生产分析测定规程

*

化学工业出版社 出版

(北京和平里七区十六号楼)

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 $787 \times 1092^{1/32}$ 印张 $13^{1/8}$ 插页 2 字数298千字印数1—8,150

1980年7月北京第1版1980年7月北京第1次印刷

书号15063·3191定价1.10元

关于颁发《硫酸生产分析测定规程》的通知

(79)化肥司字136号

化学工业部于1963年颁发了《硫酸生产分析测定暂行规程》，对于统一硫酸生产分析测定方法、促进生产管理和技术水平的提高起到了一定的作用。

十几年来，我国的硫酸工业有了很大发展，技术水平不断提高，原来的暂行规程已不能适应当前的需要。部决定由南京化学工业公司研究院负责组织修订，经有关单位认真讨论，针对分析技术上存在的问题作了对比试验，并于1978年11月在太原召开会议审定了修订稿，最后由南京化学工业公司研究院定稿。

考虑到目前对分析测定方法的理论研究还不够，有许多问题需要进一步研究，希望各单位在硫酸生产分析测定方面继续广泛深入地进行试验研究，使这一工作的理论水平和技术水平不断地提高，为实现我国硫酸工业的现代化作出贡献。

化学工业部化肥司

一九七九年七月

目 录

总则	1
一、几点说明	2
二、分析测定工作的一般注意事项	2
(一) 实验室操作注意事项	2
(二) 现场采样安全注意事项	3
(三) 采样规则	4
(四) 气体计量仪器的校正和使用	4
三、有关计算公式	7
(一) 换算成标准状态下的气体体积	7
(二) 气体采样体积的换算	8
(三) 气体压力、流速、流量的测定	9
(四) 管道中气体流速和采样速度的计算	15
四、接触法硫酸生产中间控制分析项目	18
五、塔式法硫酸生产中间控制分析项目	21

第一篇 原材料和成品分析

第一章 硫铁矿的分析	23
第一节 矿样采取	23
第二节 水分含量的测定	25
第三节 有效硫含量的测定	26
第四节 总硫含量的测定	31
第五节 铁含量的测定	32
第六节 氟含量的测定	34
(一) 铬青R比色法	34

II

(二) 氟离子选择性电极法	37
第七节 硒含量的测定	42
第八节 砷含量的测定	45
(一) 砷钼蓝比色法	45
(二) 二乙基二硫代氨基甲酸银比色法	49
第九节 锌的测定	51
(一) 1-(2-吡啶偶氮)-2-萘酚比色法	51
(二) 原子吸收光谱法	53
第十节 铅的测定	54
(一) EDTA容量法	54
(二) 原子吸收光谱法	57
第十一节 铜含量的测定	58
(一) 双环己酮草酰二脒比色法	58
(二) 原子吸收光谱法	59
第十二节 碳含量的测定	60
第二章 硫磺的分析	63
第一节 取样方法	63
(一) 袋装硫磺块取样方法	63
(二) 散装硫磺块取样方法	63
第二节 水分的测定	64
第三节 酸度的测定	64
第四节 残渣的测定	65
第五节 灰分的测定	66
第六节 沥青的测定	67
第七节 硫磺含量的测定	68
第八节 砷含量的测定	69
第三章 硫铁矿渣的分析	72
第一节 二氧化硅的测定	72
第二节 铁含量的测定	73
第三节 硫含量的测定	77

一、有效硫的测定	77
二、总硫含量的测定	77
第四节 铜含量的测定	79
第四章 成品分析	80
第一节 工业硫酸分析	80
第二节 蓄电池用硫酸分析	88
第三节 液体二氧化硫分析	96
第四节 亚硫酸氢铵母液的分析	97
第五节 硫酸铵母液分析	98

第二篇 生产控制分析

第一章 接触法硫酸生产中的控制分析	101
第一节 硫铁矿和矿渣的分析	101
一、取样方法	101
二、硫铁矿中水分含量的测定	103
三、有效硫含量的测定和烧出率的计算	104
四、含碳硫铁矿中碳含量的测定	105
五、粒度筛析	108
第二节 炉气中三氧化硫的测定	110
第三节 炉气中氧含量的连续自动测定	113
第四节 炉气中升华硫含量的测定	116
（一）回流法	116
（二）燃烧法	120
第五节 气体中含尘量的测定	123
（一）外部取样法	123
（二）内部取样法	126
第六节 气体中酸雾含量的测定及除雾效率的计算	129
第七节 气体中水分含量的测定及干燥率的测定	135
第八节 气体中砷氟含量的测定	139

IV

一、砷含量的测定	140
二、氟含量的测定	141
(一) 茜素磺酸钠比色法	141
(二) 铬青R比色法	143
(三) 氟离子选择性电极法	145
第九节 气体中二氧化硫含量的测定和转化率计算	145
(一) 碘量法	146
(二) 热导法	150
第十节 尾气中三氧化硫含量的测定和吸收率的计算	156
第十一节 污水及稀酸分析	157
一、二氧化硫含量的测定及脱气效率的计算	158
二、总酸度的测定	159
三、氟含量的测定	160
(一) 茜素磺酸钠比色法	160
(二) 氟离子选择性电极法	162
四、砷含量的测定	162
(一) 二乙基二硫代氨基甲酸银比色法(AgDDC法)	162
(二) 砷钼蓝比色法	163
五、污水pH值的测定	163
第十二节 冷却水酸度的测定	164
(一) 定性法	164
(二) 中和法	164
(三) 仪表分析法——排管漏酸报警器	164
第十三节 循环酸浓度的测定	166
(一) 比重法	167
(二) 中和法	168
(三) 电磁式硫酸浓度计法	168
第十四节 氨法尾气回收的母液分析	174
一、母液中亚硫酸铵含量的测定	174

二、母液比重的测定	176
三、母液中总亚硫酸盐含量的测定和分解率的计算	176
四、分解塔母液酸度的测定	178
五、中和后母液含氮量的测定	179
六、母液中各成分的分别测定	180
第十五节 氨法尾气回收放空废气的分析	185
一、二氧化硫含量的测定	185
(一) 碘量法	185
(二) 工业极谱法二氧化硫分析器	186
二、尾气中各主要组分的测定	189
三、废气中总氮量的测定	192
第十六节 液体二氧化硫生产中的控制分析	194
一、气体中高浓度二氧化硫含量的测定	194
二、气体中水分含量的测定	196
第十七节 稀酸和酸泥中硒含量的测定	198
第二章 硫磺制酸生产中的控制分析	201
第一节 硫磺纯度的分析	201
第二节 焚硫炉出口及废热锅炉出口气体中三氧化硫和水分的 联合测定	201
第三节 其它分析	206
第三章 锅炉水质控制分析	207
第一节 水的pH值的测定	207
第二节 水的总硬度测定	208
一、软化器进口水硬度的测定	209
(一) 计算法	209
(二) EDTA 容量法	209
二、软化水硬度的测定	211
(一) 油酸钾法	211
(二) EDTA 容量法	213
第三节 水的总碱度测定	214

VI

第四节	锅炉水磷酸根的测定	218
第五节	除氧器出口水溶解氧的测定	220
第六节	锅炉水中溶解性总固体的测定	224
第七节	水中氯化物的测定	227
第八节	水中硫酸根的测定	228
第九节	饱和蒸汽和过热蒸汽含盐量的测定	229
第四章	塔式法硫酸生产中的控制分析	231
第一节	循环酸浓度的测定	231
第二节	混酸分析	232
第三节	气体中氮氧化物含量的测定	238
第四节	气体中氧含量的测定	243
第五节	生酸塔出口气体中二氧化硫及氮氧化物含量的测定 ..	245
第六节	一氧化氮和二氧化氮含量的比色测定	249

第三篇 其 它

第一章	旧钒触媒的分析	255
第一节	水分的测定	255
第二节	烧失量的测定	256
第三节	二氧化硅的测定	256
第四节	五氧化二钒和三氧化二铁的同时测定	258
第五节	五氧化二钒的测定	259
第六节	砷的测定	261
	(一) 古蔡法	261
	(二) 二乙基二硫代氨基甲酸银比色法	264
第七节	活性、热稳定性、机械强度的测定	266
第八节	硫的测定	271
第二章	油的分析	274
第一节	酸值的测定	274
第二节	机械杂质的测定	275
第三节	水分的定性测定	277

第四节 水分的定量测定	278
第三章 安全动火分析	280
第一节 氮气的测定	280
第二节 煤气中氧含量的测定	282
第三节 酸罐动火时易燃易爆气体的分析	283
第四节 可燃性气体的测定	283
第四章 环境中有害物质分析	285
第一节 概述	285
第二节 空气中二氧化硫的测定	293
第三节 空气中二氧化硫的测定	294
第四节 空气中二氧化氮的测定	299
第五节 空气中硫化氢的测定	302
第六节 空气中氨的测定	304
第五章 标准溶液的配制及标定	307
第一节 关于标准溶液配制及标定的规定	307
第二节 标准溶液的配制及标定	307
(一) 氢氧化钠溶液	307
(二) 酸溶液	308
(三) 重铬酸钾溶液	309
(四) 硫代硫酸钠溶液	310
(五) 碘溶液	311
(六) EDTA 溶液	312
(七) 高锰酸钾溶液	313
(八) 氯化钡溶液	313
(九) 硝酸银溶液	314
附录	316
一、计算公式的推导	316
(一) 转化率计算公式推导	316
(二) 吸收率计算公式推导	317
二、硫酸比重浓度对照表	319

VII

(一) 1~100%硫酸浓度比重对照表 (以水4℃作基准)	319
(二) 65%硫酸浓度比重对照表	323
(三) 75%硫酸比重浓度对照表 (以水4℃作基准)	326
(四) 发烟硫酸中游离三氧化硫含量(%)对照表	330
(五) 92.5%硫酸比重浓度对照表 (以水4℃作基准)	(插页)
(六) 98%硫酸比重浓度对照表 (双倍稀释法, 以水4℃ 为基准)	(插页)
(七) 发烟硫酸浓度比重对照表	334
(八) 发烟硫酸含量(%)换算表	336
三、各种温度下水的饱和蒸汽压和气体中含水量表	337
四、被水蒸汽饱和的潮湿气体体积换算为0℃和760毫米汞柱干燥 状态时所用的换算系数K值	338
五、转化器入口气体中二氧化硫含量换算表	350
六、转化器出口气体中二氧化硫含量换算表	356
七、转化率对照表	360
元素周期表	

总 则

在化工生产中分析和测定工作是工艺生产的耳目，是维持正常操作、消灭事故、保证产品质量、挖掘生产潜力、加强技术管理和不断提高生产技术水平等方面的依据。就硫酸生产而言，它的重要作用表现在下列几个方面：

1. 原材料和灰渣有关质量的检验结果，是生产中必须掌握的资料，是制定工艺操作条件的依据，是合理配料、清除有害杂质、进行稀有元素和渣灰的回收、充分综合利用国家资源必须获知的数据。

2. 通过中间生产控制分析，如气体浓度和酸浓度等的分析，可以了解各工序工艺指标进行的情况，制订合理的操作条件，为不断提高生产技术水平，保证高产、低耗、优质、安全操作创造必要的条件。

3. 通过分析测定，可以了解各设备运转的情况，如焙烧炉的烧出率、净化设备的净化效率、干燥塔的干燥效率、转化器的转化效率、吸收塔的吸收效率、尾气回收塔的回收效率等。此外还可发现设备的隐患，如净化设备的漏气、废热锅炉的漏水，干燥吸收塔的气体带酸和带液，热交换器的腐蚀损漏，冷却器的漏酸等。这样，就可以有预见地消灭隐患，堵塞漏洞，为维护设备的良好运转、发现生产中的薄弱环节、挖掘设备潜力、确定经济合理的生产负荷和不断提高生产能力指出方向。

4. 通过对产品质量的分析检验，即可据以严格控制工艺操作指标，保证生产合格的产品。

5. 通过对辅助原材料, 如油、水、耐酸器材和金属等的质量检验, 可以保证设备的安全运转和经久耐用。

6. 通过对废气、废液、废水以及其它各种有害物质的分析测定, 可以为保护环境卫生和人身健康提供必要的依据。

因此, 分析工作者必须充分认识分析工作的重要意义, 正确选择分析方法, 提供准确的分析测定数据, 监督生产, 指导生产, 为不断提高企业的生产水平、技术水平和管理水平作出自己的贡献。

一、几点说明

(1) 本规程规定的分析方法, 以适应硫酸生产控制分析为主, 既考虑到必需的准确程度, 又考虑到简便快速和便于各厂执行上的统一, 从而达到及时指导生产的目的。从事硫酸分析工作人员应该认真执行本分析规程, 对某些分析方法的改进应在充分试验的基础上逐步加以修改或补充。

(2) 第一篇的第一, 二两章, 由于时间比较仓促, 来不及在太原会议上审定, 其所列内容若与以后审定稿有出入, 应以审定稿为准。

(3) 书中若一个测定项目有几种分析方法者, 原则上以排列在前面的一种方法为准。

(4) 标准溶液的配制和有关试剂级别, 浓度表示方法也按部颁标准执行 (其中对氢氧化钠标准溶液的标定, 考虑到此溶液用于矿的含硫测定和产品质量测定, 指示剂改为甲基红一次甲基蓝)。配制标准溶液的温度一律以在20℃时为基准。

二、分析测定工作的一般注意事项

(一) 实验室操作注意事项

(1) 分析天平必须灵敏、变动偏差小。砝码每半年核对一次。

(2) 干燥箱、砂浴、高温炉的温度应经常校正。

(3) 对于计量仪器和容量瓶、移液管、滴定管等应校准。

(4) 气体计量仪器, 如气体量管、排水抽气瓶、真空瓶、湿式流量计、压差式流量计、锐孔型压差流量计、转子式流量计, 必须进行校验。

(5) 所有玻璃仪器, 使用前必须经过蒸汽煮、酸洗、碱洗、水洗、蒸馏水洗, 至壁上不挂水珠为止; 使用后也应酸洗、碱洗、水洗, 贮放前应用蒸馏水淋洗。

(6) 精密仪器如 pH 计、分光光度计、离子选择性电极等, 要严格按照规程使用和维护。

(7) 一般分析操作如采样、称量、容量分析、重量分析、比色分析、气体分析等, 均应按照分析操作技术规程严格执行。

(8) 严格执行实验室的一般守则和安全守则。

(9) 分析数据应随时记录于原始记录本中, 不得遗漏。测定项目、测定地点与有关工艺操作条件也应记录下来, 以供分析测定结果参考。

(10) 分析操作中所用的水, 都指的是蒸馏水, 特殊情况时, 另有说明。

(11) 由于所使用的气体有干气体、湿气体, 同时气样中还会有部分气体被吸收等等, 因而在要求准确计量体积时, 都要按照不同情况进行校准。本规程中所列的计量体积一般是表示在标准状况下干燥气体的实际体积。

(二) 现场采样安全注意事项

(1) 进入车间现场, 应穿工作服, 戴安全帽, 有长辫子者应缠在头上并戴上工作帽, 赤脚穿凉鞋不得进入现场。

(2) 经过酸管线下面时，勿抬头仰望，勿在运转设备上行走。

(3) 登高采样处一定要有扶梯栏杆。在没有扶梯栏杆处采样时，应系上安全带。排放气体时，操作人员要站在上风。

(4) 现场有毒气体较多时，应戴防护口罩或防毒面具，粉尘较多时，应戴上口罩和风镜。

(5) 取酸样时必须穿上耐酸服和胶鞋，戴上防护眼镜和手套。

(三) 采样规则

(1) 现场分析测定工作，一般应在生产操作稳定的情况下进行。为此，在测定前要了解生产是否正常。

(2) 测定非均相气体成分时，通过采样管小孔的气体线速度应与管道中气流的线速度相等。

(3) 装在气体管道上的采样管，其进气孔应正对气流方向，并使采样管进气孔的中心线与管道的中心线相平行。

(4) 气道上采样孔的位置以开在竖向平直管道上为宜。采样孔边缘应平整光滑，离前后弯头、阀门、喉管的距离不得小于管道直径的2.5~3倍。

(5) 负压气体采样装置的试漏：将仪器按装置图连接好，用螺旋夹夹死采样管，开启抽气装置。短时间后，如流量计后面的洗气瓶内不冒气泡，或湿式流量计指针不转，证明装置是严密的。否则，需逐段检查和调节至不漏气为止。

(6) 采取固体样品时，要注意样品的代表性和在各个不同采样点上的差别。

(7) 采取液体样品时，要注意液体混合的情况和采样后液体在质量上的变化。

(四) 气体计量仪器的校正和使用

1. 气体量管

(1) 气体量管的容量一般不超过500毫升,仪器上有起点“0”和“止”点毫升的刻度,要注意管的直径是否一致,刻度是否均匀,必要时以称水重量法校正。

(2) 在正负压使用时,量气管内的液面必须与水准瓶的液面成水平,然后才能读取量气管内气体的体积。

2. 排水抽气瓶

(1) 选择有下口的平底小口瓶,底要平,上下直径和瓶壁厚薄要均匀。在瓶口塞上装上温度计和进气管,瓶下口塞上装上排液管,瓶外粘贴方格坐标纸,然后将瓶放置水平台上。瓶内装满水后,逐渐将水排放至一升容量瓶中,每排出一升水,在坐标纸上划一刻度,据两大刻度间的格子差,算出每一小格的容积;排水不足一升时,用其它方法测出其容积。水温以20℃为准,对不同的水温需进行校正。

(2) 读取瓶内气体体积时,应将两瓶放置平正,并要防止气体与水溶液发生化学反应。

3. 真空瓶

(1) 真空瓶的容量须预先以水校正。

(2) 装有一定量的吸收液的真空瓶,用真空泵抽至汞柱720毫米以上的负压后,将真空瓶倒置以吸收液封闭旋塞不使空气漏入真空瓶内。在操作中,瓶外应裹以布套,防止爆炸。使用时要调节旋塞使气量均匀吸入,采样后应使气样充分被吸收液吸收,再次测量瓶内气压和温度,计量时应考虑被吸收的气体体积并予以校正。

4. 湿式气体流量计

(1) 将流量计放置水平台上,调节水平螺旋使流量计在水平位置。