

# 硫酸生产分析方法

南京化工研究院 编



燃料化学工业出版社

81.221  
390

工人讀物

# 硫酸生产分析方法

南京化工研究院 编

51032.17

燃料化学工业出版社

本书综合了各类流程的硫酸生产控制项目，集中了各厂比较先进的分析方法，除考虑到必须的准确度外，也注意了简便快速，本书除提供操作岗位的简便分析方法外，也提出了比较精确的测定方法。

本书包括四部分，第一部分为原料和成品分析，第二部分为生产控制分析，第三部分为非日常例行的分析项目，最后为附表。

本书可作为大、中、小型硫酸厂分析工人参考或自修之用。

本书由南京化工研究院负责编写，汇编过程中，得到全国各大、中、小型硫酸厂的大力支持，提出了不少宝贵意见和先进分析方法。由于我们水平有限，编写中存在缺点和错误，希广大读者提出宝贵意见，帮助我们改进。

## 硫酸生产分析方法

南京化工研究院 编

燃料化学工业出版社 出版

(北京安定门外和平北路16号)

冶金工业出版社印刷厂 印刷

新华书店北京发行所 发行

\* \* \*

开本787×1092 1/32 印张11 5/16 插页4

字数256千字 印数22,501—37,550

1971年12月第1版 1973年7月第2次印刷

\* \* \*

书号15063·1245 (化-49) 定价 0.95 元

# 毛主席語录

领导我們事业的核心力量是中国共产党。

指导我們思想的理论基础是馬克思列宁主义。

我国有七亿人口，工人阶级是领导阶级。要充分發揮工人阶级在文化大革命中和一切工作中的领导作用。工人阶级也应当在斗争中不断提高自己的政治覺悟。

在生产斗争和科学实验范围内，人类总是不断发展的，自然界也总是不断发展的，永远不会停止在一个水平上。因此，人类总得不断地总结經驗，有所发现，有所发明，有所創造，有所前进。

# 目 录

## 前言

|                           |    |
|---------------------------|----|
| 总 则 .....                 | 2  |
| (一) 几点说明 .....            | 2  |
| (二) 分析测定工作的一般注意事项 .....   | 3  |
| (三) 气体分析基础知识 .....        | 7  |
| 一、气体定律 .....              | 7  |
| 二、气体流速及采样速度的计算 .....      | 9  |
| 三、压差式流量计的校正换算公式 .....     | 11 |
| 四、用气压管测量气体流速 .....        | 12 |
| (四) 接触法硫酸生产中间控制分析项目 ..... | 17 |

## 第一篇 原料和成品分析

|                    |    |
|--------------------|----|
| 第一章 硫铁矿的分析 .....   | 19 |
| (一) 取样方法 .....     | 19 |
| (二) 水份含量的测定 .....  | 21 |
| (三) 有效硫含量的测定 ..... | 21 |
| (四) 总含硫量的测定 .....  | 25 |
| (五) 铁含量的测定 .....   | 27 |
| (六) 氟含量的测定 .....   | 28 |
| (七) 硒含量的测定 .....   | 37 |
| (八) 砷含量的测定 .....   | 39 |
| (九) 锌的测定 .....     | 46 |
| (十) 铅的测定 .....     | 53 |
| (十一) 铜含量的测定 .....  | 59 |
| (十二) 碳含量的测定 .....  | 61 |

32618

## II

|                         |    |
|-------------------------|----|
| 第二章 硫铁矿渣的分析 .....       | 64 |
| (一) 二氧化硅的测定 .....       | 64 |
| (二) 铁含量的测定 .....        | 67 |
| (三) 硫含量的测定 .....        | 71 |
| (四) 铜含量的测定 .....        | 71 |
| 第三章 成品分析 .....          | 71 |
| (一) 工业硫酸分析 .....        | 71 |
| 一、取样 .....              | 71 |
| 二、硫酸含量的测定 .....         | 71 |
| 三、发烟硫酸中游离硫酸酐含量的测定 ..... | 72 |
| 四、氮的氧化物含量的测定 .....      | 73 |
| 五、灼烧残渣的测定 .....         | 75 |
| 六、铁的含量的测定 .....         | 75 |
| 七、外观的测定 .....           | 77 |
| 八、砷的含量测定 .....          | 78 |
| (二) 液体二氧化硫分析 .....      | 80 |
| (三) 高浓度二氧化硫分析 .....     | 81 |

## 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 ..... | 83 |
| (一) 硫铁矿和矿渣的分析 .....     | 83 |
| 一、硫铁矿中水份含量的测定 .....     | 83 |
| 二、硫铁矿及灰渣中有效硫含量的测定 ..... | 83 |
| 三、硫铁矿及灰渣中总硫量的测定 .....   | 84 |
| 四、含碳硫铁矿中含碳量的测定 .....    | 84 |
| 五、粒度筛析 .....            | 84 |
| (二) 炉气中三氧化硫的测定 .....    | 86 |
| (三) 气体中含尘量的测定 .....     | 90 |

|                                 |     |
|---------------------------------|-----|
| (四) 气体中酸雾含量的测定 .....            | 99  |
| (五) 气体中水份含量的测定 .....            | 107 |
| (六) 气体中砷氟含量的测定 .....            | 110 |
| (七) 气体中二氧化硫含量的测定及转化率的计算 .....   | 117 |
| (八) 尾气中三氧化硫含量的测定及吸收率的计算 .....   | 122 |
| (九) 污水及稀酸分析 .....               | 124 |
| 一、二氧化硫含量测定 .....                | 125 |
| 二、总酸度的测定 .....                  | 127 |
| 三、稀酸中氟含量的测定 .....               | 128 |
| 四、污水中氟含量的测定 .....               | 131 |
| 五、稀酸及污水中砷含量的测定 .....            | 135 |
| 六、污水中pH值测定 .....                | 137 |
| (十) 冷却水酸度的测定 .....              | 140 |
| (十一) 循环酸浓度的测定 .....             | 142 |
| (十二) 氨法尾气回收的母液分析 .....          | 144 |
| 一、母液中亚硫酸铵含量的测定 .....            | 144 |
| 二、母液比重的测定 .....                 | 145 |
| 三、母液中总亚硫酸盐含量的测定 .....           | 146 |
| 四、母液中各成份的分别测定 .....             | 147 |
| 五、分解塔后母液酸度的测定 .....             | 152 |
| 六、分解塔后母液中亚硫酸盐含量的测定及分解率的计算 ..... | 152 |
| 七、中和后母液含氮量的测定 .....             | 154 |
| 八、尾气回收亚硫酸氢铵和亚硫酸铵的简便快速测定法 .....  | 155 |
| (十三) 氨法尾气回收放空废气的分析 .....        | 157 |
| 一、各种成份含量的分别测定 .....             | 157 |
| 二、用比色法测定总氮含量 .....              | 161 |
| (十四) 稀酸和酸泥中硒含量的测定 .....         | 164 |
| (十五) 炉气中升华硫含量的测定 .....          | 166 |

## IV

### (十六) 废热锅炉用水的分析 ..... 174

一、pH的测定 ..... 174

二、总硬度的测定 ..... 182

三、碱度的测定 ..... 187

四、氯化物的测定 ..... 188

五、硫酸盐的测定 ..... 190

六、磷酸盐的测定 ..... 192

七、溶解氧的测定 ..... 193

八、总溶解固体的测定 ..... 196

## 第二章 塔式法硫酸生产..... 200

### (一) 循环酸浓度的测定 ..... 200

一、硫酸浓度的测定 ..... 200

二、三氧化二氮含量的测定 ..... 200

### (二) 混酸分析 ..... 201

一、硫酸浓度的测定 ..... 201

二、亚硝酸含量的测定 ..... 201

三、全硝酸量的测定 ..... 203

四、硝酸含量的测定 ..... 204

五、总酸度的测定 ..... 205

六、硫酸含量的测定 ..... 206

七、含铁量的测定 ..... 206

八、试剂配制 ..... 207

### (三) 气体中氮氧化物含量的测定 ..... 208

### (四) 气体中氧含量的测定 ..... 213

### (五) 生酸塔出口气体中二氧化硫及氮氧化

物含量的测定 ..... 215

一、二氧化硫及氮氧化物含量的同时测定 ..... 215

二、二氧化硫含量的比浊法测定 ..... 219



|                            |     |
|----------------------------|-----|
| (六) 一氧化氮和二氧化氮含量的比色测定 ..... | 222 |
| 附: 标准氧化氮比色管的配制方法 .....     | 225 |

### 第三篇 其 它

|                   |     |
|-------------------|-----|
| 第一章 旧钒触媒的分析 ..... | 227 |
|-------------------|-----|

|                         |     |
|-------------------------|-----|
| 一、烧失重 .....             | 227 |
| 二、二氧化硅的测定 .....         | 228 |
| 三、五氧化二钒及三氧化二铁同时测定 ..... | 229 |
| 四、五氧化二钒的测定 .....        | 230 |
| 五、砷(As)的测定 .....        | 232 |
| 六、活性鉴定 .....            | 234 |

|                     |     |
|---------------------|-----|
| 第二章 鼓风机油的分析方法 ..... | 239 |
|---------------------|-----|

|                   |     |
|-------------------|-----|
| 一、运动粘度的测定 .....   | 239 |
| 二、酸度的测定 .....     | 242 |
| 三、闪点的测定 .....     | 244 |
| 四、水溶性酸和碱的测定 ..... | 245 |
| 五、水份测定 .....      | 246 |

|                 |     |
|-----------------|-----|
| 第三章 硫磺的分析 ..... | 248 |
|-----------------|-----|

|                         |     |
|-------------------------|-----|
| 一、硫含量的测定(二硫化碳法) .....   | 248 |
| 二、砷含量的测定(砷化氢碘吸收法) ..... | 249 |
| 三、沥青和灰分含量的测定(烘烧法) ..... | 249 |
| 四、沥青和灰分含量的测定(抽取法) ..... | 250 |
| 五、酸度的测定 .....           | 251 |
| 六、水份含量的测定 .....         | 252 |
| 七、筛留物的测定 .....          | 252 |
| 八、铁含量的测定(目视比色法) .....   | 253 |

|                      |     |
|----------------------|-----|
| 第四章 标准溶液的配制及标定 ..... | 254 |
|----------------------|-----|

#### 附表

|                     |     |
|---------------------|-----|
| (一) 硫酸比重浓度对照表 ..... | 264 |
|---------------------|-----|

|                                                             |     |
|-------------------------------------------------------------|-----|
| (二) 各种温度下水的饱和蒸汽压和气体中含水量表 .....                              | 270 |
| (三) 被水蒸汽饱和的潮湿气体体积换算为<br>0℃、760 毫米汞柱干燥状态时所用<br>的换算系数K值 ..... | 272 |
| (四) 转化器入口气体中二氧化硫含量换算表 .....                                 | 287 |
| (五) 转化器出口气体中二氧化硫含量换算表 .....                                 | 295 |
| (六) 转化率对照表 .....                                            | 300 |
| (七) 发烟硫酸含量%换算表 .....                                        | 348 |
| (八) 92.5%硫酸浓度比重对照表<br>(以水 4℃作基准)                            |     |
| (九) 98%硫酸浓度比重对照表<br>(双倍稀释法以水 4℃作基准)                         |     |
| (十) 发烟硫酸比重浓度对照表                                             |     |
| (十一) 发烟硫酸中游离三氧化硫含量 (%)<br>对照表 .....                         | 349 |
| (十二) 门捷列夫元素周期表 (短式)                                         |     |

## 前 言

在伟大领袖毛主席“**团结起来，争取更大的胜利**”的伟大号召下，在毛主席关于无产阶级专政下继续革命的伟大学说的指引下，在党的“九大”和九届二中全会公报的鼓舞下，全国人民高举毛泽东思想伟大红旗，阔步前进，一个工农业生产新高潮正在出现，我国硫酸工业正以空前未有的速度迅猛发展。当前硫酸工业战线上迫切需要一套比较完整的、适合我国国情的分析检验方法。在原“硫酸生产分析测定暂行规程”的基础上，我们进行了补充修订，编写成“硫酸生产分析方法”。

本书综合了各种分析方法，除考虑到必须的准确度外，还注意了简便快速的分析方法。根据生产实践和目前发展中的冶炼烟气制酸的要求我们将转化率对照表进行了扩大。但由于我国硫酸生产的规模、流程、原料是多样化的，本书收集、选定的方法还不够完善，有待于生产实践的考验。遵照毛主席的教导：“**一个正确的认识，往往需要经过由物质到精神，由精神到物质，即由实践到认识，由认识到实践这样多次的反复，才能够完成。**”我们将随时听取广大读者的意见，不断修改，逐步完善，以便更好地为工农兵服务。

南京化工研究院“硫酸生产分析方法”编写小组

1970年10月

## 总 则

毛主席教导我们：“政治是统帅，是灵魂。”分析工作者必须深入三大革命运动实践，认真学习毛主席著作，努力改造世界观，为革命搞分析，培养严、细、准的工作作风和实事求是的科学态度。

在硫酸生产中，分析测定工作起着十分重要的作用，犹如生产上的耳目，为掌握操作、挖掘生产潜力、消灭事故，不断加强技术管理和提高生产能力提供可靠数据。

### （一）几点说明

1. 本书在“硫酸生产分析测定暂行规程”基础上，收集有代表性工厂的先进方法，进行部分试验，稍作修改而成，所列入的分析方法以适应生产控制需要为主，既考虑到必需的准确程度，又考虑到简便快速，以达到及时指导生产的目的。

2. 标准溶液的配制和有关试剂级别、浓度的表示方法等，都按部颁标准（HGB3001-59）的规定进行。

3. 对某些项目的测定方法，本书提供了供操作岗位使用的简便快速的测定方法，也规定了比较精确的测定方法，供生产测定和进行校正之用。

4. 所列试剂，除特殊注明级别者外，都是指三级品。

5. 气体的浓度，除特别注明者外，均以体积百分数表示，液体和固体的浓度及纯度均以重量百分数表示。

6. 在操作手续中所指的用水均系蒸馏水。

## (二) 分析测定工作的一般注意事项

### 一、仪器及药品的准备

1. 铬酸洗涤液 (洗液) 的配制: 在工业天平上称取磨细的重铬酸钾20克, 置于500毫升烧杯内, 加少量水, 在搅拌情况下徐徐加入 350 毫升工业硫酸即成。配好的洗液应呈净褐色, 储于磨口细颈瓶中。

2. 玻璃丝的预处理: 使用前在浓盐酸中浸泡一昼夜, 用蒸馏水洗至中性 (用甲基红指示剂检验), 在烘箱内于  $150^{\circ}\text{C}$  干燥后, 移入干燥器内备用。

3. 脱脂棉的预处理: 将脱脂棉置于中性玻璃器皿或搪瓷器皿中, 每次处理不得超过1000克, 用热蒸馏水浸泡并不断搅拌, 加数滴甲基红指示剂, 用  $0.5N$  硫酸中和至呈中性, 以煮沸搅拌后, 溶液不再变色为止。取出棉花绞干, 再用少许蒸馏水洗去棉花中包含的指示剂颜色, 处理过的棉花包在手巾中 (不要绞干) 在  $105^{\circ}\text{C}$  烘干备用。

### 二、采样规则

1. 测定非均相成份时, 通过气体采样管入孔, 气体线速度应相等于气体管道中气体的线速度。

2. 装在气体管道上的采样管, 其进气孔应正对气流方向, 使采样管进气孔的中心线与气道的中心线相平行。

3. 气道上采样孔的位置应开在竖向平直管道上为适宜。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  $2.5 \sim 3$  倍。

4. 负压气体采样装置的试漏: 将仪器按采样装置图连接好, 用螺旋夹夹死采样管, 开启抽气装置。短时间后, 如流速计后洗气瓶内不冒气泡, 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。

### 三、計量儀器的校正及使用規則

湿式流量计的校正：

1. 于10立升的细口颈瓶上划一刻度，用1000毫升量筒向瓶內加水，记录加至刻度需用的水量，即得其体积。此瓶作为校准流量计专用。

2. 在上述校正过的瓶颈上装一两孔橡皮塞，一孔接水源上，另一孔接在流量计的进气口上，连接处不能有漏气现象。

3. 打开水源使水流入瓶內，水的流速应接近于流量计实际使用时所控制的流速，至水恰到满刻度处为止。

读取流量计指示体积，按下列公式计算其校正系数：

$$K = \frac{\text{通过流量计气体的体积}}{\text{流量计指示体积}}$$

湿式流量计使用注意事项：

1. 装入蒸馏水至一定液位，经校正后方可使用。

2. 使用前须调节至水平位置。

3. 测量腐蚀性气体时，气体试样须先经洗涤，将腐蚀性气体除掉后，方可进入流量计。

4. 不用时应装满蒸馏水，防止内部与空气接触而被腐蚀。

压差式流量计的校正：

可联接已校正过的湿式流量计，用以校出不同压差下的流量。每次校正时间不得少于15分钟。可以用空气在常压下校正（流量校正换算公式详后）。

压差式流速计使用注意事项：

1. 压差流量计內可装入水、石蜡油或汞。

2. 为防止水分在压差计內冷凝影响计算，可在进入压差

式流量计前装置一个氯化钙干燥管除去水分。

3. 压差流量计液位波动较大时,应检查真空泵或水泵抽气情况,若真空泵或水泵抽气情况不好,须进行修理。

4. 使用时压差不得低于50毫米,否则误差较大。

5. 采样时,分析人员应随时观察压差流量计液位波动情况,并作记录,以备计算体积时对因波动而引起的误差进行校正。

抽气瓶体积校正:

用1000毫升量筒校正之,瓶内先装满水,然后逐渐将水放入量筒内,每排出一定体积的水,便在抽气瓶上划上一刻度。

#### 四、气体采样体积的换算

气体采样体积按下式换算成标准状态下的体积:

$$V_0 = V \times \frac{273}{273 \pm t} \times \frac{P \pm h - P_{H_2O}}{760} \quad (1)$$

式中:  $V$  —— 气体试样的体积, (升);

$t$  —— 气体通过流量计时温度, ( $^{\circ}\text{C}$ );

$P$  —— 大气压力, (毫米汞柱);

$h$  —— 气体通过流量计时压差计所示压力, (毫米汞柱);

$P_{H_2O}$  ——  $t^{\circ}\text{C}$  时水的饱和蒸汽压, (毫米汞柱)。

当采用压差流量计计量气体时, 如果通过流速计的气体为干燥气体, 则计算公式(1)中  $P_{H_2O}$  项可略去。

如果气体中含有可溶性成份, 当气体通过湿式流量计时, 可溶性气体被吸收或溶解, 在计算气体体积时应乘以校正系

数  $\frac{100}{100 - C}$ , 式中  $C$  为可溶性气体浓度%。

## 五、实验室操作注意事项

1. 禁止用嘴直接吸取有毒的样品，应用橡皮球吸取。
2. 稀释浓硫酸时，只准在搅拌情况下将酸徐徐倒入水中，切不可将水倒入酸内。
3. 粉碎试样时，应戴防护眼镜。
4. 与橡皮管连接的玻璃管管口必须烘熔，消除锐口，连接时，口径必须相宜适应。为了便于连接，在装接前玻璃管端可先用水润湿，连接时若须用力，则要戴手套。
5. 实验室一切电器设备，要妥善的接地线，一切电源禁止乱动。
6. 进行蒸馏时，应先开冷却水，后开热源，如系易燃、易爆或有腐蚀性的物质，应带面罩，离开现场时应关闭热源。

## 六、现场采样安全注意事项

1. 进入车间时，应穿上规定的工作服，戴上安全帽，长辫子应缠在头上。
2. 到各采样点采样时，须了解该地点的安全规程。
3. 经过酸管线下时，勿抬头仰望，勿在运转设备上通行。
4. 采样时应选择安全适宜的地方站立，并注意头上脚下是否安全，在高空采样应带安全带，排放气体时不要面对采样孔，应站在上风位置，在正压条件下采样时应戴手套。
5. 到毒气或粉尘较多的现场采样，应戴口罩或风镜。
6. 浓酸取样时，应戴上橡皮手套，眼镜，橡皮围裙和口罩，如不小心皮肤上沾上浓酸，应立即以干抹布擦去酸液，再以大量清水冲洗。



### (三) 气体分析基础知识

#### 一、气体定律

在气体分析的实际工作中，必须计算气体在各种温度及压力下的体积。由于在分析中涉及到的气体所受的压力比较小，所以应用理想气体方程式来进行上述计算已可得到足够的准确性。

下面叙述基本定律及其公式。在气体分析实际工作的计算过程中，这些定律和公式是很重要的。

1. 温度不变时，一定量气体的体积  $V$  与所受的压力  $P$  成反比：

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{P_1}{P_2}$$

式中： $V_1$ ——在压力  $P_1$  时气体的体积，而  $V_2$ ——同量气体在压力  $P_2$  时的体积。

2. 压力不变时，温度每升高  $1^\circ\text{C}$ ，气体体积增大  $0^\circ\text{C}$  时体积的  $\frac{1}{273}$ ：

$$V_t = V_0 \left( 1 + \frac{1}{273} t \right)$$

式中： $V_t$ ——一定温度  $t^\circ\text{C}$  时气体的体积；

$V_0$ —— $0^\circ\text{C}$  时气体体积。

如果气体在一定体积下加热，则压力增加的数值亦为

$$\frac{1}{273}；$$

$$P_t = P_0 \left( 1 + \frac{1}{273} t \right)$$