

ICS 71.020
Z 60



中华人民共和国国家标准

GB/T 38685—2020

硫酸工业尾气硫酸雾的测定方法

Determination of sulphuric acid mist in tail gas for sulphuric acid industry

2020-03-31 发布

2021-02-01 实施

国家市场监督管理总局 发布
国家标准化管理委员会

前 言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由中国石油和化学工业联合会提出。

本标准由全国化学标准化技术委员会(SAC/TC 63)归口。

本标准起草单位:中石化南京化工研究院有限公司、中国硫酸工业协会、中国石化集团南京化学工业有限公司、铜陵有色金属集团股份有限公司、云南云天化石化有限公司、云南云天化股份有限公司、威顿(中国)化工有限责任公司、铜陵市华兴化工有限公司、安徽省司尔特肥业股份有限公司、广西金川有色金属有限公司、浙江巨化股份有限公司硫酸厂。

本标准主要起草人:李忠于、李艳荣、李崇、许小群、左永伟、徐宏毕、张应虎、潘木俊、张健、吴柱刚、张俊杰、郑学根、吴炳智、冯俊婷、纳志辉。

硫酸工业尾气硫酸雾的测定方法

警示——使用本标准的人员应有正规实验室工作的实践经验。本标准并未指出所有可能的安全问题。使用者有责任采取适当的安全和健康措施,并保证符合国家有关法规规定的条件。

1 范围

本标准规定了硫酸工业排放尾气中硫酸雾的测定方法。

本标准适用于硫酸生产企业固定污染源排放尾气中硫酸雾的测定。

2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件,仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件,其最新版本(包括所有的修改单)适用于本文件。

GB/T 601 化学试剂 标准滴定溶液的制备

GB/T 603 化学试剂 试验方法中所用制剂及制品的制备

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

GB/T 16157 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法

3 术语和定义

下列术语和定义适用于本文件。

3.1

硫酸雾 sulphuric acid mist

硫酸生产企业固定污染源排放尾气中的硫酸小液滴和三氧化硫。

4 原理

用玻璃纤维滤筒或石英纤维滤筒串联内装异丙醇溶液的吸收瓶,采集固定污染源排放尾气中的硫酸雾。采样滤筒捕集硫酸小液滴,用酸碱滴定法测定其中的硫酸含量,折算为硫酸雾含量 ρ_1 ;用串联的异丙醇溶液捕集穿透滤筒的三氧化硫气体、细小液滴,以钼试剂为指示剂,用高氯酸钡标准滴定溶液滴定生成的硫酸根,计算出吸收液中的硫酸雾含量 ρ_2 ;将采样滤筒和异丙醇吸收液中的硫酸雾含量相加,计算出尾气中的硫酸雾含量($\rho = \rho_1 + \rho_2$)。

5 一般规定

试验中所用试剂和水在没有注明要求时,均指分析纯试剂和 GB/T 6682 中规定的三级水。试验中所用标准滴定溶液、制剂及制品,在没有注明其他要求时,均按 GB/T 601、GB/T 603 的规定制备。

6 试剂或材料

6.1 异丙醇:优级纯。分析人员在使用前需使异丙醇品质满足以下要求:取 10 mL 异丙醇,加入 10 mL

碘化钾溶液(100 g/L),混合均匀,放置 1 min 左右,然后用 10 mL 蒸馏水加入 10 mL 碘化钾溶液(100 g/L)制备空白,1 cm 比色皿,在 352 nm 处用紫外分光光度计测定吸光度,吸光度应不大于 0.1。

6.2 80%异丙醇溶液:4+1。使用时现配。

6.3 盐酸溶液:1+10。

6.4 氢氧化钠溶液:4 g/L。

6.5 硫酸标准滴定溶液: $c(1/2H_2SO_4)=0.01$ mol/L。按 GB/T 601 配制 $c(1/2H_2SO_4)=0.1$ mol/L,然后准确稀释 10 倍而得。

6.6 高氯酸钡标准滴定溶液: $c(Ba^{2+})=0.005$ mol/L。称取 1.950 0 g 三水合高氯酸钡 $[Ba(ClO_4)_2 \cdot 3H_2O]$ 溶解于 200 mL 去离子水中,用异丙醇稀释至 1 L。标定方法如下:

取 10.00 mL 硫酸标准滴定溶液(6.5)置于 250 mL 锥形瓶中,加 2 滴~3 滴钍试剂、40 mL 异丙醇,用高氯酸钡标准滴定溶液滴定至土黄色变粉红色为终点。

高氯酸钡标准滴定溶液的浓度 c ,数值以摩尔每升(mol/L)表示,按式(1)计算:

$$c = \frac{V_1 c_1}{2V} \dots\dots\dots(1)$$

式中:

V_1 ——硫酸标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);

c_1 ——硫酸标准滴定溶液浓度,单位为摩尔每升(mol/L);

V ——滴定消耗高氯酸钡标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL)。

6.7 氢氧化钠标准滴定溶液:0.05 mol/L。按 GB/T 601 配制 0.5 mol/L,然后准确稀释 10 倍。

6.8 盐酸标准滴定溶液:0.05 mol/L。按 GB/T 601 配制 0.5 mol/L,然后准确稀释 10 倍。

6.9 钍试剂:2 g/L。

6.10 甲基红-亚甲基蓝混合指示液。

7 仪器设备

7.1 自动烟尘采样器:5 L/min~50 L/min,烟枪具备加热和保温功能。

7.2 采样冷却装置:冰水浴。

7.3 玻璃筛板吸收瓶:如图 1 所示。

7.4 玻璃纤维滤筒(石英纤维滤筒):对粒径大于 3 μ m 的颗粒物阻隔效率不低于 99.9%。

7.5 微量滴定管:分度值 0.02 mL。

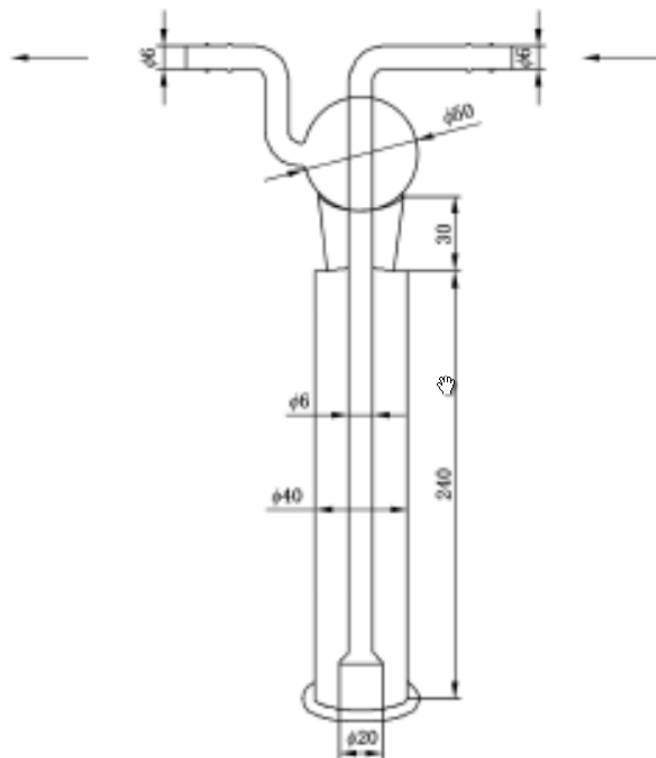
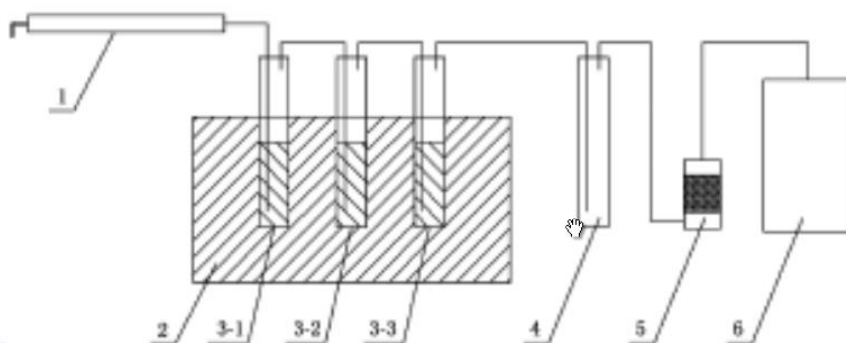


图 1 玻璃筛板吸收瓶示意图

8 样品

8.1 采样装置

硫酸工业尾气排放为固定源废气排放,采样应符合 GB/T 16157 中的相关规定,采样装置见图 2。



说明:

- 1 —— 烟枪;
- 2 —— 冰水浴;
- 3-1~3-3 —— 玻璃筛板吸收瓶:每只吸收瓶内装 100 mL 80%(体积分数)异丙醇溶液;
- 4 —— 缓冲瓶;
- 5 —— 干燥器:内置硅胶;
- 6 —— 流量计量及控制装置。

图 2 采样装置图

8.2 采样准备

将滤筒装入采样器头部的滤筒夹内,在烟枪后串联3只内装100 mL 80%异丙醇溶液的玻璃筛板吸收瓶,再与缓冲瓶及干燥器连接。连接管应尽可能短并检查系统的气密性和可靠性。

8.3 操作步骤

将装有滤筒的烟枪伸入烟囱内的采样点连续30 min~60 min等速采样。采样过程中,烟枪加热温度为120℃~130℃,按等速采样原理确定采样流量,流量范围为5 L/min~15 L/min,要求采样时气泡大小均匀,流速稳定,气体流动时液面高度不超过采样瓶高度的1/2。采样完毕后,小心取出滤筒放入旋盖式广口聚乙烯密封管中,同时记录采样标准状况体积。为保证异丙醇吸收液的稳定性,采样结束后在4 h内完成后续测定。

9 测定

9.1 滤筒硫酸雾的测定

9.1.1 试验步骤

9.1.1.1 空白试验

将与采集样品的同批次空白滤筒剪成碎片,置于250 mL锥形瓶中,加水至约100 mL。向试液中加入2滴~3滴甲基红-亚甲基蓝混合指示液,用0.05 mol/L盐酸标准滴定溶液滴定至溶液由灰绿色变紫红色为终点。记录空白滤筒消耗盐酸标准滴定溶液的体积 V_0 。

9.1.1.2 样品试验

将采集好样品的滤筒剪成碎片,置于250 mL锥形瓶中,加水至约100 mL。向试液中加入2滴~3滴甲基红-亚甲基蓝混合指示液,根据溶液呈现的颜色分情况进行测定:

- 若溶液呈紫红色,用0.05 mol/L氢氧化钠标准滴定溶液滴定至溶液呈灰绿色为终点,记录样品消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积 V_2 ;
- 若溶液呈灰绿色,用0.05 mol/L盐酸标准滴定溶液滴定至溶液呈紫红色为终点,记录样品消耗的盐酸标准滴定溶液的体积 V_3 。

9.1.2 试验数据处理

9.1.2.1 滤筒样品制备的试液呈紫红色,硫酸雾含量 ρ_1 ,以 mg/m^3 表示,按式(2)计算:

$$\rho_1 = \frac{(V_2 c_2 + V_0 c_3) \times M / 2}{V_{\text{nd}} \times 10^{-3}} \dots\dots\dots (2)$$

式中:

- V_2 ——样品滴定消耗的氢氧化钠标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
- c_2 ——氢氧化钠标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- V_0 ——空白滤筒滴定消耗的盐酸标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL);
- c_3 ——盐酸标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L);
- M ——硫酸的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)($M=98.08$);
- V_{nd} ——标准状态(101.325 kPa, 273 K)下干烟气的采样体积,单位为升(L)。

9.1.2.2 滤筒样品制备的试液呈灰绿色,硫酸雾含量 ρ_1 ,以 mg/m^3 表示,按式(3)计算:

$$\rho_1 = \frac{(V_0 - V_3)c_3 \times M/2}{V_{nd} \times 10^{-3}} \dots\dots\dots(3)$$

式中：

- V_0 ——空白滤筒滴定消耗的盐酸标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL)；
- V_3 ——样品滴定消耗的盐酸标准滴定溶液的体积,单位为毫升(mL)；
- c_3 ——盐酸标准滴定溶液的浓度,单位为摩尔每升(mol/L)；
- M ——硫酸的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)($M=98.08$)；
- V_{nd} ——标准状态(101.325 kPa,273 K)下干烟气的采样体积,单位为升(L)。

9.2 吸收液中硫酸雾的测定

9.2.1 试验步骤

采样结束后,将每只玻璃筛板吸收瓶中的溶液分别转移至 250 mL 锥形瓶中,必要时应用盐酸溶液或氢氧化钠溶液调节溶液的酸度,使滴定中待测溶液 pH 维持在 3.2~4.0。加入 2 滴~3 滴钼指示剂,用高氯酸钡标准滴定溶液滴定至溶液由土黄色变为粉红色为终点。

9.2.2 试验数据处理

吸收液中的硫酸雾含量 ρ_2 ,以 mg/m^3 表示,按式(4)计算：

$$\rho_2 = \frac{(V_4 + V_5 + V_6)cM}{V_{nd} \times 10^{-3}} \dots\dots\dots(4)$$

式中：

- V_4 ——测定第一只吸收瓶中的硫酸根消耗的高氯酸钡标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL)；
- V_5 ——测定第二只吸收瓶中的硫酸根消耗的高氯酸钡标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL)；
- V_6 ——测定第三只吸收瓶中的硫酸根消耗的高氯酸钡标准滴定溶液体积,单位为毫升(mL)；
- c ——高氯酸钡标准滴定溶液的准确浓度,单位为摩尔每升(mol/L)；
- M ——硫酸的摩尔质量,单位为克每摩尔(g/mol)($M=98.08$)；
- V_{nd} ——标准状态(101.325 kPa,273 K)下干烟气的采样体积,单位为升(L)。

9.3 总硫酸雾的测定

尾气中的硫酸雾含量 ρ ,以 mg/m^3 表示,按式(5)计算：

$$\rho = \rho_1 + \rho_2 \dots\dots\dots(5)$$

式中：

- ρ_1 ——按 9.1.2 测得的滤筒样品的硫酸雾含量,单位为毫克每立方米(mg/m^3)；
 - ρ_2 ——按 9.2.2 测得的吸收液中的硫酸雾含量,单位为毫克每立方米(mg/m^3)。
- 取两次平行测定结果的算术平均值为测定结果,计算结果保留至小数点后一位。平行测定结果的相对偏差应不大于 30%。