

中华人民共和国有色金属行业标准

YS/T 587.4—2006

炭阳极用煅后石油焦检测方法 第4部分：硫含量的测定

Calcined coke for prebaked blocks—Testing methods—
Part 3: Determination of sulfur content

2006-05-25 发布

2006-12-01 实施



中华人民共和国国家发展和改革委员会 发布

前 言

YS/T 587《炭阳极用煅后石油焦检测方法》共有 13 部分：

- YS/T 587.1 第 1 部分 灰分含量的测定；
- YS/T 587.2 第 2 部分 水分含量的测定；
- YS/T 587.3 第 3 部分 挥发分含量的测定；
- YS/T 587.4 第 4 部分 硫含量的测定；
- YS/T 587.5 第 5 部分 微量元素的测定；
- YS/T 587.6 第 6 部分 粉末电阻率的测定；
- YS/T 587.7 第 7 部分 CO₂ 反应性的测定；
- YS/T 587.8 第 8 部分 空气反应性的测定；
- YS/T 587.9 第 9 部分 真密度的测定；
- YS/T 587.10 第 10 部分 体积密度的测定；
- YS/T 587.11 第 11 部分 颗粒稳定性的测定；
- YS/T 587.12 第 12 部分 粒度分布的测定；
- YS/T 587.13 第 13 部分 Lc 值(微晶尺寸)的测定。

本部分为第 4 部分。

本部分附录 A 为资料性附录。

本部分方法一参照 ISO 5931:2000《铝生产用炭素材料 煅后石油焦及其制品 艾氏卡试剂法测定总硫含量》起草。本部分方法二采用实际工作中广泛使用的燃烧-红外吸收法。方法一为仲裁方法。

本部分由全国有色金属工业标准化技术委员会提出并归口。

本部分由中国铝业股份有限公司郑州研究院负责起草。

本部分方法一主要起草人：张树朝、黄华、郭永恒。

本部分方法二主要起草人：张炜华、仓向辉、石磊。

本部分由全国有色金属标准化技术委员会负责解释。

炭阳极用煅后石油焦检测方法

第4部分:硫含量的测定

方法一 艾氏卡试剂法

1 范围

本部分规定了炭阳极用煅后石油焦中硫含量的测定方法。

本部分适用于炭阳极用煅后石油焦中硫含量的测定。测定范围(质量分数):0.10%~5.0%。

2 方法原理

在氧化性的空气中将试样与艾氏卡试剂混合、灼烧,挥发掉易燃物质并且将硫转化为硫酸根。硫酸根用盐酸处理后,与氯化钡结合生成沉淀,测定试样的总硫含量。

3 试剂

3.1 艾氏卡试剂:将无水碳酸钠和氧化镁按照1:2的质量比混合,研磨至粒度小于0.2 mm,混合均匀。贮于磨口试剂瓶中。

3.2 盐酸(1+1)。

3.3 硫酸钾溶液:称取2 g硫酸钾预先在 $110^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 干燥,然后用水稀释至1 L。

3.4 氯化钡溶液(85 g/L):称取100 g氯化钡,溶于水,用水稀释至1 L。使用前应用滤纸过滤。

3.5 甲基红指示剂溶液(1 g/L):称取0.1 g甲基红,溶于50 mL乙醇中,用蒸馏水稀释至100 mL。贮于棕色磨口试剂瓶中。

3.6 氨水。

3.7 硝酸银溶液(17 g/L):将17 g硝酸银溶解于水中,稀释至1 L,贮存于深色瓶中。

4 仪器设备

4.1 天平:感量0.000 1 g。

4.2 马弗炉:温度控制在 $825^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ 。

4.3 瓷坩埚:30 mL。

4.4 烘箱:温度控制在 $110^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 。

4.5 定量滤纸:中速,直径90 mm~110 mm。

4.6 定量滤纸:慢速,直径90 mm~110 mm。

5 试样

将10 g试样用研钵研磨(研钵需用硬质材料如玛瑙、碳化钨、碳化硅),直至全部通过0.15 mm的筛子。将研好的样品放入烘干箱中在 $110^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 烘干2 h,贮存在干燥器中备用。

6 步骤

6.1 试样

称取约1.0 g试样(5),精确至0.000 1 g。

6.2 测定次数

平行的进行两次测定,取其平均值,随同试样做空白试验。

6.3 测定

6.3.1 在瓷坩埚(4.3)的底部均匀地覆盖一层 0.5 g 艾氏卡试剂(3.1),将试样(6.1)与 2.5 g 艾氏卡试剂(3.1)充分的混合均匀,置于瓷坩埚中,摊平,然后用 1.0 g 艾氏卡试剂(3.1)均匀的覆盖。

6.3.2 将 6.3.1 的瓷坩埚放入冷的马弗炉(4.2)中,在 1.5 h 内将温度升至 825℃,并在 825℃±10℃ 灼烧 3 h,取出瓷坩埚冷却到室温。用玻璃棒搅松灼烧物(如发现有未烧尽的颗粒存在,应在 825℃±10℃ 继续灼烧)。再将灼烧物移入到有 20 mL—30 mL 蒸馏水的 400 mL 烧杯中,用 50 mL 热水彻底洗涤瓷坩埚,然后将冲洗液加入烧杯。

6.3.3 在烧杯上放置一个表面皿,滴加盐酸(3.2)溶解固体试样,加热以促进溶解,待溶解完全后,煮沸 5 min 排出 CO₂,用定量滤纸(4.5)过滤,收集滤液到锥型烧杯中。用热水洗涤,向滤液中加入 2~3 滴甲基红指示剂溶液(3.5)。然后滴加氨水(3.6)直到溶液变黄并有沉淀物形成,再加入适量的盐酸(3.2)重新溶解沉淀物,再过量 1 mL。加入蒸馏水稀释溶液大约 200 mL,加热至沸腾就缓慢减少加热直到停止沸腾,在 20 s 内用移液管滴加 10 mL 氯化钡溶液(3.4),边滴加边搅拌溶液。在略低于沸点的温度下保温 30 min,取下,陈化 12 h。

6.3.4 用定量滤纸(4.6)过滤,并用冷蒸馏水洗涤至无氯离子存在(用硝酸银溶液检验)。将沉淀物连同滤纸移入已恒重的瓷坩埚中,先在电炉上低温灰化后,然后移入 825℃±10℃ 的马弗炉中,灼烧 1 h,取出,移入干燥器中,冷却 30 min,称量,精确至 0.000 1 g。重复灼烧,称至恒量。

6.4 空白试验

运用同样的操作步骤 6.3 进行空白值的测定,不加试样,在步骤 6.3.3 中使用同一标记的移液管,在滴加甲基红指示剂溶液(3.5)之前加入 25.0 mL 的硫酸钾溶液(3.3)到滤液中。

7 测定结果的计算:

按公式(1)计算硫的质量分数(%):

$$w_s = \frac{13.74(m_2 - m_3 + 0.03348 \rho_{K_2SO_4})}{m_1} \times 100 \dots\dots\dots (1)$$

式中:

- m_1 ——试样的质量,单位为克(g);
- m_2 ——测定过程中硫酸钡的质量,单位为克(g);
- m_3 ——空白试验硫酸钡的质量,单位为克(g);
- $\rho_{K_2SO_4}$ ——硫酸钾溶液(3.3)的质量浓度,单位为克每升(g/L);

13.74、0.033 48——换算系数。其推导可参考附录 A。

检验结果为两次测定值的算术平均值,保留到小数点后两位数字。

8 精密度

8.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的差值不大于 0.05%。

8.2 再现性

再现性条件下,不同的实验室之间两个测定结果的差值不大于 0.10%。

9 检测报告

检测报告应包括下列内容:

- a) 试样标识;
- b) 本部分编号;
- c) 检验结果:两次测定结果的平均值,保留到小数点后两位数字;
- d) 检验过程中观察到的异常现象;
- e) 本部分没有涉及的操作或者是可以选择的操作;
- f) 测试日期。

方法二 燃烧-红外吸收法

10 范围

本部分规定了炭阳极用煨后石油焦中硫含量的测定方法。

本部分适用于炭阳极用煨后石油焦中硫含量的测定,测定范围(质量分数):0.10%~8.0%。

11 方法原理

将试样置于电阻炉中,在氧气流下高温燃烧,硫被氧化成二氧化硫气体,利用红外分析仪和积分程序测定二氧化硫总的生成量,再计算煨后石油焦中硫的含量。

12 仪器及设备

12.1 氧气:纯度99.5%。

12.2 瓷坩埚:能准确的放到电阻炉中央,坩埚使用前必须预先在有氧气流经燃烧管的电阻炉中预烧,以防止固态氧化物在高温区域从坩埚中溅出。

12.3 电阻炉。

12.4 红外吸收分析仪。

13 试样

将约10 g试样用研钵研磨(研钵需用硬质材料如玛瑙、碳化钨、碳化硅),直至全部通过0.15 mm的筛子。将研好的样品放入烘干箱中,在 $110^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 烘干2 h,储存在干燥器中备用。

14 设备稳定

14.1 按仪器使用说明书操作红外吸收分析仪,炉中的氧气压力或流量按厂家规定进行。

14.2 空白实验:

将空坩埚放在电阻炉中央,按厂家提供的仪器操作方法在 1350°C 进行试验。试验空白值不得超过0.005%。

14.3 标定:

用标样按实验方法进行测试,重复测试4次,结果稳定时,取其平均值对仪器进行参数校正。校准后取另一标样进行测试,测定结果在允许差范围内,可进行样品测试,否则重新校正。

15 步骤

称取0.2 g~0.3 g试样(13),精确至0.000 1 g。按14.2的步骤进行试样空白试验测试。

16 精密度

16.1 重复性

在重复性条件下获得的两次独立测试结果的差值不大于0.05%。

16.2 再现性

再现性条件下不同的实验室之间分析结果的差值不大于 0.10%。

17 检测报告

检测报告应包括下列内容：

- a) 试样标识；
- b) 本部分编号；
- c) 检验结果：两次测定结果的平均值，保留两位有效数字；
- d) 检验过程中观察到的异常现象；
- e) 本部分没有涉及的操作或者是可以选择的操作；
- f) 测试日期。

附录 A
(资料性附录)
第 7 章公式的推导

公式(1)中相关的原子量见表 A.1。

表 A.1

元素	元素符号	原子量
钡	Ba	137.33
氧	O	15.999
钾	K	39.096
硫	S	32.06

硫酸钡的质量 m_{BaSO_4} 与 25 mL 的硫酸钾的量之间的关系可以用公式(A.1)表示:

$$m_{\text{BaSO}_4} = \frac{M_{\text{BaSO}_4}}{M_{\text{K}_2\text{SO}_4}} \times \frac{25\rho_{\text{K}_2\text{SO}_4}}{1\,000} \dots\dots\dots(\text{A.1})$$

式中:

$\rho_{\text{K}_2\text{SO}_4}$ ——硫酸钾溶液(3.3)的质量浓度,单位克每升(g/L);

M_{BaSO_4} ——硫酸钡的分子量;

$M_{\text{K}_2\text{SO}_4}$ ——硫酸钾的分子量。

因此,试样中硫的质量分数 $w_s(\%)$ 按公式(A.2)得出:

$$w_s = \frac{100}{m_1} \left[\frac{m_2}{M_{\text{BaSO}_4}} \times m_2 - \frac{m_3}{M_{\text{BaSO}_4}} \times \left(m_3 - \frac{M_{\text{BaSO}_4}}{M_{\text{K}_2\text{SO}_4}} \times \frac{25\rho_{\text{K}_2\text{SO}_4}}{1\,000} \right) \right] \dots\dots\dots(\text{A.2})$$

式中:

M_s ——硫的原子量;

m_1 ——试样的质量,单位为克(g);

m_2 ——测定过程中硫酸钡的质量,单位为克(g);

m_3 ——空白试验硫酸钡的质量,单位为克(g)。

将各数值代入公式(A.2),得到公式(1)。