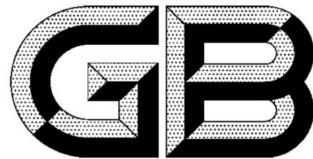


ICS 75.160.10
H 32



中华人民共和国国家标准

GB/T 39769—2021

焦炭中各种形态硫的测定方法

Determination of forms of sulfur in coke

2021-03-09 发布

2021-10-01 实施

国家市场监督管理总局
国家标准化管理委员会 发布

前　　言

本标准按照 GB/T 1.1—2009 给出的规则起草。

本标准由全国煤化工标准化技术委员会(SAC/TC 469)提出并归口。

本标准起草单位:中国科学院山西煤炭化学研究所、国家煤及煤化工产品质量监督检验中心、山西沁新能源集团股份有限公司、山西三维华邦集团有限公司。

本标准主要起草人:郭振兴、赵建斌、白宗庆、智红梅、马旭艳、白进、李怀柱、智建宁、孙占龙、李冬生、郭建荣、石向丽。

焦炭中各种形态硫的测定方法

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

本标准规定了焦炭中硫酸盐硫含量的测定、有机硫含量的测定、硫化物硫含量的计算及试验报告。本标准适用于由煤高温干馏炼制的焦炭中各种形态硫的测定。

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 1997 焦炭试样的采取和制备

GB/T 2286 焦炭全硫含量的测定方法

GB/T 6682 分析实验室用水规格和试验方法

3 硫酸盐硫含量的测定

3.1 原理

用稀盐酸煮沸焦炭样品，浸取其中硫酸盐并使其生成硫酸钡沉淀，根据硫酸钡质量计算焦炭样品中硫酸盐硫含量。

3.2 试剂和材料

除非另有说明，在分析中仅使用确认为分析纯的试剂。

3.2.1 水：GB/T 6682，三级水。

3.2.2 铝粉：CAS号 7429-90-5，纯度≥99%， $75\text{ }\mu\text{m}\sim150\text{ }\mu\text{m}$ 。

3.2.3 氨水溶液：体积比为 1+1。

3.2.4 乙醇：浓度为 95 %。

3.2.5 盐酸溶液：5 mol/L。取 417 mL 盐酸，加水稀释至 1 000 mL，摇匀备用。

3.2.6 氯化钡溶液：100 g/L。称取 11.73 g 氯化钡 ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 溶于水中，稀释至 100 mL。

3.2.7 硫氰酸钾溶液：20 g/L。称取 2 g 硫氰酸钾溶于 100 mL 水中。

3.2.8 硝酸银溶液：10 g/L。称取 1 g 硝酸银溶于 100 mL 水中，并滴加几滴硝酸，混匀，贮于棕色瓶中。

3.2.9 甲基橙指示液：2 g/L。称取 0.2 g 甲基橙溶于 70 ℃水中，冷却，稀释至 100 mL。

3.2.10 滤纸：慢速定性滤纸和慢速定量滤纸。

3.3 仪器设备

3.3.1 马弗炉：带有程序升温控制器，能升温到 900 ℃，炉门带通气孔和烟囱。

3.3.2 干燥箱：能控制在 105 ℃~150 ℃的温度范围内，并带有鼓风装置。

- 3.3.3 电热板:温度可调,能升温到 500 ℃。
 - 3.3.4 分析天平:感量为 0.000 1 g。
 - 3.3.5 干燥器:内含变色硅胶。
 - 3.3.6 烧杯:容量 250 mL~300 mL。
 - 3.3.7 表面皿:直径 100 mm。
 - 3.3.8 瓷坩埚:容量 10 mL~20 mL。

3.4 样品

按照 GB/T 1997 的规定将焦炭样品制成粒度小于 0.2 mm 的试样。

3.5 测定步骤

- 3.5.1 准确称取试样(1 ± 0.1)g,记为 m ,称准到0.000 2 g,放入烧杯(3.3.6)中,加入0.5 mL~1.0 mL乙醇(3.2.4)润湿,然后加入50 mL盐酸溶液(3.2.5),盖上表面皿(3.3.7),摇匀,在电热板(3.3.3)上加热,微沸30 min。

3.5.2 稍冷后,准确称取慢速定性滤纸(3.2.10)(m_1),先用倾泻法过滤,再用热水洗涤焦炭样品3次~4次,将焦炭样品全部转移到滤纸上,用热水洗至无铁离子检出为止[用硫氰酸钾溶液(3.2.7)检查,如溶液无色,说明无铁离子],保留滤液供(3.5.4)测定硫酸盐硫含量用。

3.5.3 过滤时如有焦粉穿过滤纸,则重新过滤;如滤液呈黄色,加入0.1 g铝粉(3.2.2),微热使黄色消失后再过滤。用热水反复冲洗至滤液中无氯离子。用硝酸银溶液(3.2.8)检查,如溶液不浑浊,说明无氯离子。过滤毕,将滤后物与滤纸一起叠好,放入50 °C的干燥箱(3.3.2)中进行干燥5 h~6 h,取出,放置在干燥器(3.3.5)内约25 min后称量,然后进行检查性干燥,每次约1 h,直到连续两次称量之差小于0.005 g。将已干燥的焦样和滤纸在大气中放置1 h,使其湿度与大气达到平衡,再称量(m_2),供测定有机硫及计算用。

3.5.4 向3.5.2滤液中加入2滴~3滴甲基橙指示液(3.2.9),用氨水溶液(3.2.3)中和至溶液呈黄色,再滴加盐酸调至溶液呈红色后,过量2 mL,加热到沸腾,在不断搅拌下滴加10%氯化钡溶液(3.2.6)10 mL,生成白色沉淀,放在电热板上微沸2 h或放置过夜,最终保持溶液的体积在200 mL左右。

3.5.5 用慢速定量滤纸(3.2.10)过滤,并用热水洗到无氯离子为止。用硝酸银溶液(3.2.8)检查,如滤液不浑浊,说明无氯离子。

3.5.6 将过滤后的沉淀连同滤纸移入已恒重的瓷坩埚中,放入马弗炉恒温区,30 min从室温升至300 °C,缓慢炭化40 min,然后20 min再升温至500 °C,灰化60 min,继续升温至(850±10) °C灼烧40 min。取出坩埚稍冷后放入干燥器中自然冷却至室温,称量并扣除瓷坩埚后的质量(m_3)。

3.5.7 准确称取慢速定性滤纸质量(m_4),按照3.5.1~3.5.6规定的步骤(不加焦炭样品),进行空白测定,记为空白值(m_5)。

3.5.8 将空白试验(3.5.7)后的定性滤纸放入烧杯,准确称量,记为 m_6 。

3.6 结果计算

焦炭样品中硫酸盐硫含量($S_{s,ad}$)按式(1)计算:

式中：

$S_{s,ad}$ ——焦炭样品中硫酸盐硫含量, %;

m_3 ——样品测定的硫酸钡质量,单位为克(g);

m_5 ——空白测定的硫酸钡质量,单位为克(g);

0.1374——由硫酸钡换算为硫的系数；
 m ——焦炭样品质量，单位为克(g)。
 计算结果修约到小数点后两位。

3.7 精密度

硫酸盐硫含量测定的精密度应符合表 1 规定。

表 1 硫酸盐硫含量测定的精密度

重复性限 $r/\%$	再现性限 $R/\%$
0.04	0.10

4 有机硫含量的测定

4.1 原理

盐酸浸取焦炭样品中的硫酸盐后,硫化物被转化为硫化氢气体逸出,此时焦炭样品中剩余硫全部为有机硫,测定残余物中总硫含量,通过收率换算即为焦炭样品中的有机硫含量。

4.2 测定步骤

4.2.1 按 GB/T 2286 规定的方法测定滤后残余物(3.5.3)中的硫含量,即为有机硫含量 $S'_{\text{o.ad}}$

4.2.2 用式(2)计算出焦炭样品中的有机硫含量 $S_{o,ad}$ 。

4.3 结果计算

焦炭样品中有机硫含量($S_{o,ad}$)按式(2)计算:

式中：

$S_{o,ad}$ ——焦炭样品中有机硫含量, %;

$S'_{o,ad}$ ——滤后残余物中有机硫含量, %;

m_7 ——滤后残余物质量, 单位为克(g)

m —— 焦炭样品质量, 单位为克(g)

计算结果修约到小数点后两位。

滤后残余物质量(m_7)按式(3)计算:

式中：

m_7 ——滤后残余物质量, 单位为克(g);

m_2 ——滤后残余物和慢速定性滤纸的总质量,单位为克(g);

m_6 ——空白试验后慢速定性滤纸质量,单位为克(g);

m_1 —空白试验前慢速定性滤纸质量,单位为克(g);

m—过滤前慢速定性滤纸质量, 单位为克(g)

计算结果修约到小数点后四位

并将其移至最后面。

4.4 精密度

有机硫含量测定的精密度应符合表 2 规定。

表 2 有机硫含量测定的精密度

重复性限 $r/\%$	再现性限 $R/\%$
0.05	0.10

5 硫化物硫含量的计算

焦炭样品中硫化物硫含量($S_{q,ad}$)按式(4)计算:

式中：

$S_{q, ad}$ — 焦炭样品中硫化物硫含量, %;

S_{t, ad} —— 焦炭样品中的全硫含量(按 GB/T 2286 测定), %;

$S_{s, ad}$ —— 焦炭样品中硫酸盐硫含量, %;

S_{org} —— 焦炭样品中有机硫含量, %。

计算结果表示到小数点后两位。

6 试验报告

试验报告至少应包含下列信息：

- a) 试样编号；
 - b) 依据标准编号；
 - c) 试验结果；
 - d) 与标准的偏离；
 - e) 试验中观察到的异常现象；
 - f) 试验日期；
 - g) 试验设备及人员。