

炭阳极用煅后石油焦检测方法 第 15
部分：总碳、氢、氮含量的测定

编 制 说 明

(预审稿)

中铝郑州有色金属研究院有限公司

2022-03

编制说明

一 工作简况

（一）任务来源

按照国家统计局下发的有关《战略性新兴产业分类（2018）》发展质检技术服务的要求，本着不断完善炭阳极用煅后石油焦系列标准的需求，结合工业和信息化部关于印发《工业节能与绿色标准化行动计划（2017-2019 年）》的通知精神，优化调整当前铝电解行业为高消耗、高排放的行业，并且最近几年由温室气体导致的环境问题日益严峻，炭阳极用煅后石油焦作为预焙阳极的主要原料，目前整体产品的质量和排放的计算近年来逐渐越来越关注。

现有的电解铝生产用二氧化碳排放计算按照 YS/T 800-2012 进行计算，目前为了便于各个企业计算，只引入了灰分、硫含量作为排放计算的变量，而实际的排放中碳含量应包含有灰分、挥发分、水分以及残留物中氮、氢含量和未挥发的硫含量，制订此标准就可以简化未来二氧化碳排放中碳含量的计算，直接用总碳含量参与计算，无需使用 $100 - \overline{W}_{\text{灰}} - \overline{W}_{\text{s}}$ 来得到。

在2020年11月年会上确定了由中铝郑州有色金属研究院有限公司牵头负责标准的制定工作，在2021年2月由工业和信息化部下发的《2021年第一批行业标准制修订和外文版项目计划》计划编号：2021-0391T-YS，初步确定了山西亮宇炭素有限公司、山东晨阳新型碳材料股份有限公司为参与单位，根据后期项目的进展情况会适时增加参与检测、验证的单位。

（二）主要参加单位情况

中铝郑州有色金属研究院有限公司是国内唯一的从事铝、镁轻金属研究的专业性机构，成立于 1965 年，一直致力于行业重大、关键、共性技术的开发研究，包括大型预焙铝电解槽、皮江法炼镁、氧化铝的砂状化、选矿拜耳法等国家重点科技攻关项目的研究。拥有铝土矿处理、氧化铝工艺、铝用炭素和电解铝工艺、镁冶炼工艺、化学品氧化铝和轻金属材料工艺、轻金属检测等技术领域的研究实验室，具有完善的铝、镁基础理论研究技术平台，拥有国内唯一的国家铝冶炼工程技术研究中心，中国铝业博士后科研工作站。建立了基础研究、技术开发、扩大试验、工业试验、工程化和产业化完整的铝工业科技创新体系。2004 年通过了中国质量认证中心(CQC)质量、健康安全、环境三大体系认证。作为本标准的负责单位，主要负责标准调研数据的收集整理，参编单位意见的汇总处理以及文本和编制说明的编写工作。

参与制定标准的山西亮宇炭素有限公司、山东晨阳新型碳材料股份有限公司，积极协

助主编单位进行煅后焦样品的收集，提供当前煅后焦产品的真实总碳、氢、氮的数据，并协调推进项目检测、验证等工作的开展。

甘肃东兴铝业有限公司

此单位按照主草单位的要求认真、扎实的开展了总碳、氢、氮的检测，并开展了探讨提出了中肯的意见和建议。

山西亮宇炭素有限公司是《中国有色金属》协会理事单位，中国有色金属协会铝用碳素分会副会长单位，是晋中市炭素行业协会会长单位。年生产能力 10 万吨铝用阴极炭素产品，是全国最大的铝用阴极生产企业，具有省内唯一的省级铝用阴极炭素工程技术研究中心---“山西省铝用阴极炭素工程技术研究中心”，为公司引领国内炭素生产新技术提供了强大的技术支撑， 2016 年公司被国家科技部批复认定为高新技术企业。此单位按照主草单位的要求认真、扎实的开展了总碳、氢、氮的检测，并开展了探讨提出了中肯的意见和建议。

山东晨阳新型碳材料股份有限公司是济宁碳素集团有限公司最大的全资子公司，国家高新技术企业，拥有国家级企业技术中心。公司创建于 1987 年，年产炭阳极 50 万吨，年出口炭阳极 25 万吨，曾承担了多项国家、行业标准的制（修）订任务，修订起草标准数 30 余项。配合中铝郑州有色金属研究院有限公司参与本项目的提出。积极参与并配合轻研院进行检测和数据对比，为本标准的修订提供了检测数据，并在企业内部广泛征求标准修订稿意见，积极回复给主编单位修订计划和意见。

2.2 主要工作成员所负责的工作情况

本标准主要起草人及工作职责见表 1。

起草人	工作职责
仓向辉	主编人员，负责标准的调研、文本编写等工作及组织协调
张树朝	主编人员，负责标准的调研、文本编写等工作及组织协调
李志刚	主编人员，负责标准的会议协调、文本修改等工作及组织协调
寇帆	参编人员，负责煅后焦总碳、氢、氮检测数据收集、整理工作。
杨建伟	参编人员，负责试验验证的部分工作。
白强	参编人员，负责试样的收集，文本编写工作。
于易如	参编人员，负责试样的收集，文本编写工作。
卢成、马艳红	参编人员，负责调研数据的汇总与整理。

（三）主要工作过程

1、预研阶段：2020 年 1 月，结合前期工作的要求，初步确定制定 YS/T 587.15—202X《炭阳极用煅后石油焦检测方法 第 15 部分：总碳、氢、氮含量的测定》，并确定了用当前较为先进的 CHN 红外吸收分析仪器进行测试。

2、立项阶段：2020 年 11 月在召开论证会，与会的各个单位的代表确定初步的制定意见，按照修改采用 ISO 29541：2010《固体矿物燃料中的总碳、氢、氮含量的测定》的思路开展工作，以 GB/T 30733-2014《煤中碳氢氮的测定 仪器法》为辅助对煅后焦中总碳、氢、氮含量的测定方法进行制定。

3、召开讨论会

2021 年 5 月在杭州进行该标准的讨论工作，在会议中将会明确由中铝郑州有色金属研究院有限公司牵头，由山西亮宇炭素有限公司、山东晨阳新型碳材料股份有限公司及 XX 单位参与对此项标准进行制定，确定基本制定的原则，安排后期条件试验、检测设备等内容。

4、征求意见阶段

2021 年 12 月 30 日 在海口召开了炭素材料 7 项行业标准的预审会，通过与会的济南万方、澳海、青鑫及甘肃东兴、南山铝业、霍煤、索通等单位的讨论，初步确定了制订的初步框架，并落实了具备检测能力的单位在后期参与煅后焦炭、氢、氮的复验工作，并在预审稿的基础上完善编制说明。

5、审查阶段。

2022 年 x 月 x 日

6、报批阶段

2021 年 x 月 x 日

二 标准编制原则

本标准的修改采用 ISO 29541：2010《固体矿物燃料中的总碳、氢、氮含量的测定》的思路开展工作，以 GB/T 30733-2014《煤中碳氢氮的测定 仪器法》为辅助对煅后焦中总碳、氢、氮含量的测定方法进行制定来进行的。

标准修订或制定必须和我国国内相关实际状况相结合，制修订建立在科学、严谨的基础之上，通过各方实验室的共同测定最终确定方案和相关数据，这样更能体现标准的的一致性和有效性。

本标准编写格式上严格按照 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第 1 部分：标准的结构

和编写》和 GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第 4 部分：试验方法标准》的要求编写。

三 标准主要内容的确定依据及主要试验和验证情况分析

3.1 标准题目的确定

本次修订将原系列标准的基础上增加第 15 部分，制定的标准名称为 YS/T 587.15—202X《炭阳极用煅后石油焦检测方法 第 15 部分：总碳、氢、氮含量的测定》。

3.2 标准的适用范围

本文件规定炭阳极用煅后石油焦中总碳、氢、氮含量的测定。

本文件适用于炭阳极用煅后石油焦中总碳、氢、氮含量的测定，同样适用于其他炭素材料产品中相关项目的测定。

试验方法 A 适用于碳含量在 54.9%~84.7%，氢≤5.10%，氮≤1.80%范围内炭阳极用煅后石油焦的测定。

试验方法 B 适用于碳含量在 85.0%~100.0%范围内炭阳极用煅后石油焦的测定。

3.3 主要试验和验证情况分析

织起草人员查阅和检索了国内外有关技术标准和资料，并征求了国内外煅后焦生产厂家的相关生产和使用企业的意见，作为建立本技术标准的技术依据，同时结合当前 CHN 设备的现状。初步确定了试验方案及提供数据的厂家，样品由质检中心按照硫含量的高低选择 3 个试样，联系本行业无此检测设备（多集中在煤炭、电力企业），后将试样委托给具备检测能力的 SGS 的实验室进行了测试（第 8,9 组结果），结合下面结果对试样中碳含量的精密度进行确定。

表 2 轻研院煅后焦碳含量的数据

数 据 分 析 \ 试 样	1#样品 (S 3.35%)	2#样品 (S 2.31%)	3#样品 (S 0.48%)
1	95.92	96.80	99.10
2	95.78	96.97	98.64
3	95.51	97.06	98.96
4	95.63	96.95	98.76
5	95.77	96.78	99.11
6	95.91	96.99	99.32
7	95.99	96.68	99.05
8	95.89	96.85	98.59
9	95.92	96.83	98.95
最大值/%	95.99	97.06	99.32

最小值/%	95.51	96.68	98.59
平均值/%	95.81	96.88	98.94
极差/%	0.48	0.38	0.73
标准偏差	0.16	0.12	0.24
重复性限/%	0.44	0.34	0.67

使用方法 A 也可以对煨后焦的 CHN 含量进行测试，但由于灼烧的温度低（950℃左右），可能存在部分在 1350℃温度下能反应的碳在此温度下未灼烧完全，以下采用 CHN 元素分析仪对上述三个煨后焦进行测试，结果如下：

表 3 CHN 元素分析仪的检测结果

名称	N (%)	C (%)	H (%)	S (%)	O (%)
BBOT	6.45	72.72	6.07	7.45	—
烟酸噻吩	2.61	78.49	10.00	—	9.02
3#	1.03	97.06	0.15	0.38	0.05
3#	1.06	96.95	0.16	0.36	0.06
2#	0.79	95.75	0.30	2.26	0.08
2#	0.70	95.67	0.38	2.33	0.07
1#	0.67	92.37	0.12	3.41	0.08
1#	0.66	88.90	0.16	3.42	0.09
BBOT	6.48	72.55	6.04	7.43	—
烟酸噻吩	2.61	78.39	10.05	—	9.03

表 4 BBOT 和噻吩的标准值

Standard	N		C		H		S		O	
	%	Range (±)	%	Range (±)	%	Range (±)	%	Range (±)	%	Range (±)
BBOT	6.51	0.10	72.53	0.30	6.09	0.10	7.44	0.10	7.43	0.10
烟酸噻吩	2.61	0.3	78.46	0.30	9.97	0.10	NA	NA	8.96	0.10

表 5 国产 CHN 设备测定结果

试样编号	Mad%	Cad%	Cd%	均值	Had%	Hd%	均值	Nad%	Nd%	均值
1	0.00	94.75	94.75	94.93	0.22	0.22	0.22	0.68	0.68	0.68
1	0.00	95.11	95.11		0.22	0.22		0.67	0.67	

2	0.65	96.1	96.1	95.95	0.18	0.18	0.21	0.77	0.78	0.78
2	0.00	95.80	95.8		0.24	0.24		0.78	0.78	
3	0.00	97.41	97.41	97.62	0.22	0.22	0.22	1.15	1.15	1.14
3	0.00	97.82	97.82		0.22	0.22		1.12	1.12	

由上述对比可以看出，用 CHN 元素分析仪在 950℃ 条件下 H、N、O 的结果基本可靠，硫的结果略微偏低，碳的结果和红外吸收（1350℃）的结果偏差较大，达到了 1% 以上，说明对于煅烧过的焦炭、煅后焦产品中的碳有必要采用更高的反应温度，采用本文件的方法 B 可以实现；对于 H、N 的测定可以采用方法 A 进行测试。

3.4 本次制定的主要内容

本文件修改采用 ISO 29541:2010 时，将其目录、前言、引言及参考文献删除，并按照国内的基本情况和国外的要求增加和修改了一些规定，这些规定有：

3.4.1 按照中国的国情增加了国内现状的引言

YS/T 587《铝用炭素材料检测方法》是系列标准，该系列标准包含炭阳极用煅后石油焦各项检测指标，该系列标准在铝用炭素材料生产、贸易结算、分析检测等多领域应用广泛。

总碳、氢、氮含量是煅后石油焦重要的指标，当前温室气体导致的环境问题日益严峻，同时作为有色行业主要原料的煅后焦中的氮含量直接影响了下游阳极等产业在 NO_x 排放方面的压力，炭阳极用煅后石油焦作为预焙阳极的主要原料，目前整体产品的质量和排放的计算近年来逐渐越来越关注。

YS/T 587.15-202X 是修改采用 ISO 29541:2010《固体矿物燃料中的总碳、氢、氮含量的测定》的思路开展工作，以 GB/T 30733-2014《煤中碳氢氮的测定 仪器法》为参考对煅后焦中总碳、氢、氮含量的测定方法进行制定。以满足目前我国对煅后石油焦产品质量控制的要求。

3.4.2 在范围中根据具体含量的不同，按照方法 A, B 进行分别测定

方法 A：炭阳极用煅后石油焦中的碳、氢和氮的测定，将样品置于一个温度范围控制在 900℃ 至 1050℃ 的高温炉内同时测定的。样品在氧气气氛中高温燃烧时，碳、氢和氮定量转化为相应的气体(CO₂、H₂O 和 NO_x)。会干扰后续气体检测的燃烧产物被移除。在检测前，氮氧化物(NO_x)还原为 N₂，通过适当的仪器检测程序测定气流中的二氧化碳、水蒸气和氮气。

方法 B：在 1350℃ 高温炉中燃烧样品用以炭阳极用煅后石油焦中的碳。燃烧气体中的

H₂O 可以分离出来，随后用红外吸收法测定 CO₂。

3.4.3 常用校准物质中增加高纯石墨

表1 常用的校准物质及其总碳、氢和氮的含量

名称	分子式	碳	氢	氮
EDTA	C ₁₀ H ₁₆ N ₂ O ₈	41.1	5.5	9.6
苯丙氨酸	C ₉ H ₁₁ NO ₂	65.4	6.7	8.5
乙酰苯胺	C ₈ H ₉ NO	71.1	6.7	10.4
BBOT	C ₂₆ H ₂₆ N ₂ O ₂ S	72.5	6.1	6.5
高纯石墨	C	100.0		

3.4.4 确定了试样制备、操作步骤和计算公式

3.4.4.1 试样的制备

样品为最大尺寸小于250μm的分析样品。煅后石油焦按照GB/T 26297.6取样。将15g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0.15mm的筛子，将研好的样品放入烘干箱中在110℃±5℃烘干2h，贮存在干燥器中备用。

3.4.4.2 测试步骤

- a) 按照具体方法的要求进行空白分析，以确定燃烧和载气中的碳、氢和氮水平。这些气体中的碳、氢或氮水平相对于每种分析中最低质量的校准材料的仪器响应不应超过1%。每当载体气体或氧气供应发生变化或任何化学品被更新时，重新确定空白分析。选择75%(或更多)碳干基的调理样品，建议水分含量小于3%。对条件控制的样品进行四次测量，舍弃第一次测量结果。 r 为本标准的重复性，如果碳、氢或氮三种残留测定值的范围超过 $1.2r$ ，则表明仪器处于不稳定状态。
- b) CHN分析仪器(方法A)使用校准物质在900℃至1050℃进行校准。炭阳极用煅后石油焦含碳分析仪(方法B)需使用纯石墨在1350℃校准仪器。
- c) 试样的称样量按照碳、氢、氮含量的不同进行选择，推荐采用50mg～300 mg。
- d) 对试样和校准物质水分含量应按照YS/T 587.2的方法进行测定，并在此48h之内完成试样中碳、氢、氮的测定。

3.4.4.3 计算

按照下列公式计算干基的含量

碳含量的计算：

$$w_{Cd} = w_{Cad} \times \frac{100}{100 - w_{Mad}} \dots\dots\dots(1)$$

氮含量的计算：

$$w_{Nd} = w_{Nad} \times \frac{100}{100 - w_{Mad}} \dots\dots\dots(2)$$

氢含量的计算：

$$w_{Hd} = \left(w_{Had} - \frac{w_{Mad}}{8.937} \right) \times \frac{100}{100 - w_{Mad}} \dots\dots\dots(3)$$

式中：

- w_{Cd} —干燥基碳含量，百分含量（%）；
- w_{Cad} —分析基（收到基）碳含量，百分含量（%）；
- w_{Nd} —干燥基氮含量，百分含量（%）；
- w_{Nad} —分析基（收到基）氮含量，百分含量（%）；
- w_{Hd} —干燥基氢含量，百分含量（%）；
- w_{Had} —分析基（收到基）氢含量，百分含量（%）；
- w_{Mad} —试样水分含量，百分含量（%）。

独立进行两次测试，取平均值，结果精确至0.01%。

3. 4. 5 确定重复性限度(r) 再现性极限(R)。

表2 试样总碳、氢和氮的重复性限和再现性限（方法A）

元素	含量范围	重复性限,r, %	再现性限,R, %
碳	54.9~84.7	0.45	1.00
氢	≤5.10	0.10	0.25
氮	≤1.80	0.05	0.15

表3 煅后石油焦中的总碳的重复性限和再现性限（方法B）

元素	含量范围	重复性限,r, %	再现性限,R, %
煅后石油焦中的总碳	85.0~100.0	0.87	1.68

四 标准中如涉及专利，应由明确的知识产权说明

无。

五 预期达到的社会效益等情况

（一）项目的必要性简述

按照国家统计局下发的有关《战略性新兴产业分类（2018）》发展质检技术服务的要求，本着不断完善炭阳极用煅后石油焦系列标准的需求，结合工业和信息化部关于印发《工业节能与绿色标准化行动计划（2017-2019 年）》的通知精神，优化调整当前铝电解行业为高消耗、高排放的行业，并且最近几年由温室气体导致的环境问题日益严峻，炭阳极用煅后石油焦作为预焙阳极的主要原料，目前整体产品的质量和排放的计算近年来逐渐越来越关注。

现有的电解铝生产用二氧化碳排放计算按照 YS/T 800-2012 进行计算，目前为了便于各个企业计算，只引入了灰分、硫含量作为排放计算的变量，而实际的排放中碳含量应包含有灰分、挥发分、水分以及残留物中氮、氢含量和未挥发的硫含量，制订此标准就可以简化未来二氧化碳排放中碳含量的计算，直接用总碳含量参与计算，无需使用 $100 - \overline{W}_{\text{灰}} - \overline{W}_{\text{s}}$ 来得到。

（二）项目的可行性简述

1、按照修改采用 ISO 29541:2010《固体矿物燃料中的总碳、氢、氮含量的测定》的思路开展工作，以 GB/T 30733-2014《煤中碳氢氮的测定 仪器法》为辅助对煅后焦中总碳、氢、氮含量的测定方法进行制定；

2、在后期检测、验证的结果基础上，确定检测方法的操作步骤；

3、完善当前的碳含量的检测方法，完善电解铝生产用二氧化碳排放量计算的依据。

4、整理行业的意见最终形成报批稿、编制说明提交标准委。

（三）标准的先进性、创新性、标准实施后预期产生的经济效益和社会效益

通过制定本标准有助于①推进整个行业技术进步、先进技术的转化；②促进我国环保事业的发展，通过节能减排实现绿水青山的中国梦；③提高我国碳素企业生产整体行业的制造、创新水平，开发出节能的工艺、装备；④本标准的整合修订也符合国家的产业政策，属于满足社会广泛关注的热点项目。

六 采用国际标准和国外先进标准的情况

本标准的修改采用 ISO 29541:2010《固体矿物燃料中的总碳、氢、氮含量的测定》，b 并针对炭阳极用煅后石油焦的含量测试进行了细化，对原有的精密度进行了修改。

七 与现行相关法律、法规、规章及相关标准，特别是强制性国家标准

准的协调配套情况

本标准本身隶属于行业标准，与整个 YS/T 587 形成一个煅后焦的检测体系，有利于整个行业的健康发展。

八 重大分歧意见的处理经过和依据

本标准无重大分歧意见

九 标准性质的建议说明

根据标准化法和有关规定，建议该标准为推荐性行业标准。

十 贯彻标准的要求和措施建议

1. 本标准行业标准，发布实施后按照计划起草单位后续会组织相关培训，对标准进行解读与培训，建议行业相关的质量检验、质量控制部门充分了解并掌握标准中的检测方法，做好示范性和推荐工作。同时在检验实践中及时发现问题，提出相关意见，不断提高修改完善，更好为行业发展服务。

2. 建议本标准批准发布 6 个月后实施。

十一 废止现行相关标准的建议

在本标准为新制定标准，无废止其他现行标准的建议。

十二 其他应予说明的事项

无

煅后焦标准编制组

2022-03