

《钢铁行业副产煤气 硫化氢和有机硫化化合物的测定 气相色谱-硫化学发光法》团体标准编制说明（草案）

一、任务来源

2022年4月，团标委正式下达《中国特钢企业协会团体标准化工作委员会关于下达2022年第二批团体标准制修订计划的通知》，由上海金艺检测技术有限公司、上海市环境监测中心、上海利元环保检测技术有限公司、宝山钢铁股份有限公司、上海市嘉定区环境监测站、冶金工业规划研究院等共同起草的《钢铁行业副产煤气 硫化氢和有机硫化化合物的测定 气相色谱-硫化学发光法》标准正式立项，并共同参与前期研究、调研和标准的编制、修改以及技术数据验证等工作。

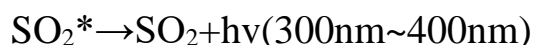
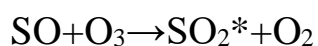
二、制定本标准的目的和意义

钢铁企业的副产煤气一直以来是企业重要的二次能源，对其进行有效利用既节约能源，又能降低环境污染。在钢铁企业，副产煤气被用于生产厂、热风炉以及电厂的燃烧过程。通常，钢铁企业使用副产煤气部分代替天然气，减少煤气放散，降低公司的能耗成本。由于原料来源、生产工艺的不同，导致副产煤气成分复杂。副产煤气的主要成分为各种烃类、一氧化碳、氢气、二氧化碳、氮等，此外，还有含量不等的硫化氢及有机硫化化合物。有机硫化化合物在较高温度下变换反应，部分会转化成硫化氢。含硫化氢的煤气在处理输送过程中，会腐蚀设备和管道；用含硫化氢和有机硫的焦炉煤气合成原料气，会造成催化剂中毒；含硫化氢的煤气用于冶炼优质钢，会降低钢的品质；硫化氢及有机硫燃烧产生的二氧化硫有毒性，排放到空气中污染环境。

当前，业内普遍认为副产煤气中硫元素主要以硫化氢形式存在，因此在进行硫平衡及SO₂排放量的统计时均以煤气中含有的硫化氢

量作为计算的依据，但实际上钢铁企业副产煤气中有机硫占的比重远大于硫化氢。以宝钢焦炉烟气为例，按物料平衡计算的排放烟气二氧化硫含量与焦炉实测的排放烟气二氧化硫含量存在很大的差异。通过硫化氢和有机硫化合物的测定 气相色谱-硫化学发光法进行检测，宝钢高炉煤气中羰基硫的浓度范围为（70.2-113 mg/m³）远大于硫化氢（19.2-72.5 mg/ m³）；焦炉煤气中含硫化合物主要为羰基硫（30.8-118 mg/ m³）、二硫化碳(0.2-250 mg/m³)和噻吩(0-22.3 mg/m³)，转炉煤气中主要为羰基硫(1.3-40.1 mg/m³)、硫化氢（0-8.0mg/m³），该结果为焦炉建设脱硫设施决策提供了支撑。

硫化氢和有机硫化合物的测定 气相色谱-硫化学发光法的方法原理：样品中硫化物通过气相色谱柱分离后进入硫化学发光检测器，这些化合物在富含氢气环境中高温燃烧生成一氧化硫和其他产物，真空泵将燃烧产物抽吸到一个低压反应池，在此处加入过量的臭氧，一氧化硫与臭氧反应生成激发态的 SO₂，SO₂ 回到基态时发出特征的蓝色光谱，光波通过滤光片后被光电倍增管接受进行检测，从而实现硫的检测。发出的光能量与样品硫含量成正比，用光电倍增管检测反应发射光强度，与标准样品发射光强度比较而计算出样品中硫化物含量。其反应式如下：



式中：RS——硫化物；hν——光能量

该方法针对副产煤气引起的工艺和环保问题研发的副产煤气中硫化物的检测方法，填补了有机硫检测方法的空白，并在宝钢、梅钢等企业的进行了应用，在国内首次完成了不同副产煤气中硫化物构成分析，积累了详实的历史数据和丰富经验。为钢铁企业摸清副

产煤气中有机硫构成和含量，制定合适的净化及处理工艺，更好地利用副产煤气提供了技术支撑。该标准可填补国内钢铁企业副产煤气中有机硫检测方法的空白，该标准的制定可为副产煤气脱硫净化和二氧化硫的减排提供技术支持，为促进钢铁企业对副产煤气的二次利用、降低企业成本、提高市场竞争力具有重要的意义。

三、标准编制过程

上海金艺检测技术有限公司、上海市环境监测中心、上海利元环保检测技术有限公司、宝山钢铁股份有限公司、上海市嘉定区环境监测站、冶金工业规划研究院、中硫科技有限公司等单位共同承担了《钢铁行业副产煤气 硫化氢和有机硫化合物的测定 气相色谱-硫化学发光法》团体标准的编制工作，共同组建了该团体标准起草小组，明确各自的责任和分工并开展工作。在《钢铁行业副产煤气 硫化氢和有机硫化合物的测定 气相色谱-硫化学发光法》标准制定过程中，起草小组认真查阅有关资料、收集相关数据信息，结合钢铁企业煤气成份特点、现有检测方法等方面进行本团体标准的编制工作。

主要编制过程如下：

2022年3月，中国特钢企业协会团体标准化工作委员会（以下简称团标委）秘书处给各位委员发出团体标准立项函审单。到立项函审截止日期，没有委员提出不同意见。

2022年4月，团标委正式下达《钢铁行业副产煤气 硫化氢和有机硫化合物的测定 气相色谱-硫化学发光法》团体标准立项计划（2022年第二批）。团体标准立项后，上海金艺检测技术有限公司、上海市环境监测中心、上海利元环保检测技术有限公司、宝山钢铁股份有限公司、上海市嘉定区环境监测站、冶金工业规划研究院相关人员组成了标准起草组，提出了标准编制计划和任务分工，并开始标准编制工作。

2022年5月-8月：进行了起草标准的调研、问题分析和相关资料收集等准备工作，完成了标准制定提纲、标准草案。并召开标准启动会及讨论会，围绕标准草案结构框架、技术指标进行讨论。按照讨论会意见对标准文本进行了修改。

2022年9月：完成标准征求意见稿，并公开征求意见。结合意见对标准文本进一步修改完善，并形成审定稿。

2022年10月：召开标准审定会。

四、标准编制原则

一是满足钢铁企业使用需要的原则。力争达到“科学、合理、先进、实用”。二是实践标准供给侧改革的原则。争取实现团体标准的“及时性”、“先进性”和“市场性”的要求。三是技术创新的原则。在与国家标准体系协调一致的基础上，在标准结构、内容及主要技术指标等方面进行技术创新，在标准中充分体现技术特点。

五、主要技术内容

（一）标准编写格式

文件内容符合 GB/T 1.1-2020《标准化工作导则 第1部分：标准化文件的结构和起草规则》的规定。并参照《标准编写规则 第4部分 试验方法标准》（GB/T 20001.4-2015）的要求起草。

本文件规定了采用气相色谱-硫化学发光法测定钢铁行业副产煤气中硫化氢和有机硫化物含量的原理、试剂和材料、仪器设备、采样、试验步骤、试验数据处理、精密度、注意事项、试验报告。

（二）关于适用范围

本文件适用于转炉煤气、高炉煤气、焦炉煤气、混合煤气等钢铁企业副产煤气中13种硫化物和总硫的测定，其它挥发性硫化物经过验证后也可使用本方法。同时明确硫化物的测定范围在 $0.1\text{mg}/\text{m}^3\sim 1000\text{mg}/\text{m}^3$ 。

（三）术语和定义

为便于对本文件的理解并避免重复定义，在已有相关的标准文本中，GB/T 11060.10 和 GB/T 14850 界定的术语和定义适用于本文件。为区别于 GB/T 11060.10 中对总硫定义，本章节引用该定义，并增加注释，钢铁企业副产煤气中总硫浓度包括硫化氢和有机硫化物。

（四）原理

本章节提出硫化物检测的方法原理，参照 GB/T 33318 的内容，略有修改。

（五）试剂和材料

本章节提出硫化物检测所需要的试剂和材料。包括对载气、燃烧气、助燃气和标准气体的纯度提出要求。

（六）仪器设备

本章节提出硫化物检测所需要的仪器。包括采样设备、气相色谱仪、色谱柱。结合检测企业实际采样设备，本文件除传统气袋外，将不锈钢罐纳入。

（七）采样

本章节提出硫化物采样过程的要求。结合钢铁企业实际检测分析案例，明确提出采样位置，按照方式分为炉组采样和单炉采样。采样方式为检测机构的实际操作过程，优先清理管道，之后按照“管道-除尘脱水装置-不锈钢罐/气袋”的方式连接并采样。采样过程的安全要求满足 GB/T 3723 的规定。

（八）试验步骤

本章节提出试验具体步骤，结合本文件提出的仪器和方法，给出了气相色谱分析的参考条件及对应多组分硫化物典型色谱图。在分析前需进行仪器稳定性检查，连续对标准气体进样 3 次，3 次测定的相对偏差应在 5% 范围。在校准曲线的绘制方法上，考虑到样品的分析时间，参考了美国 ASTM D5504-2012（硫化学发光检测方法）

规定的方式，以及 GB/T 10628 提出的线性函数最少 3 点校正。编制组一致同意测定 3 个浓度值，建立过零点的三点校准曲线。样品测定条件与校准曲线一致。

（九）试验数据处理

本章节提出了硫化物及总硫的数据处理方式。

（十）精密度

按 GB/T 6379.2 的规定执行。

（十一）注意事项

本章节对于钢铁副产煤气硫组分分析过程的潜在影响，提出检测分析人员需要重点关注的内容。为减少干扰，对试剂和材料提出净化管净化的要求；对样品的保存及分析时间提出明确要求；对定性困难提出质谱法辅助定性的方法；对标准气体中部分化合物的潜在分解提出定期检查的要求。

（十二）试验报告

本章节按照《标准编写规则 第 4 部分 试验方法标准》（GB/T 20001.4-2015）的要求，提出了试验报告必须包含的内容。

六、检测方法比较分析

暂无

七、与国内其它法律、法规的关系

制定本标准时依据并引用了国内有关现行有效的标准，也不违背国内其它行业标准、法律、法规及强制性标准的有关规定。

八、标准属性

本标准属于中国特钢企业协会团体标准。

九、标准水平及预期效果

本项目根据钢铁企业副产煤气的特性，采样的便利性和安全性等因素制定并规范采样频次、方法和保存条件，填补了国内外标准上

的空白。本项目的定量方法参考了美国 ASTM D5504-2012（硫化学发光检测方法）并进行了改进，同时针对 ASTM D5504-2012 标准在抗干扰和定性上的不足，创新的提出用质谱法对钢铁企业副产煤气进行筛查/辅助定性方法。本项目可填补国内钢铁企业副产煤气中有机硫检测方法的空白，对钢铁企业对副产煤气二次利用、降低企业成本、环保达标、提高市场竞争力具有重要的意义。

十、贯彻要求及建议

本标准归口单位为中国特钢企业协会，经过审定报批后，由中国特钢企业协会发布。建议在钢铁企业进行宣贯执行，使钢铁企业全面了解该检测方法并使用，为企业绿色发展作出贡献。

《钢铁行业副产煤气 硫化氢和有机硫化化合物的测定 气相色谱-硫化学发光法》团体标准编制组

2022.09.05