

PALIWA GAZOWE	N O R M A B R A N Ż O W A	BN-89
	Paliwa gazowe	0541-03/03
	Oznaczanie siarki i związków siarki	Zamiast BN-74/0541-03/04 BN-75/0541-03/09 BN-74/0541-03/11
	Oznaczanie siarki całkowitej, organicznej i siarkowodorowej metodą bezpłomiennego spalania i konduktometrycznego miareczkowania	Grupa katalogowa 1039

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest oznaczanie zawartości siarki całkowitej, organicznej i siarkowodorowej w paliwach gazowych wg PN-87/C-96001, metodą bezpłomiennego spalania i konduktometrycznego miareczkowania.

1.2. Zakres stosowania metody. Metodę stosuje się do oznaczania zawartości siarki i związków siarki, w przeliczeniu na siarkę pierwiastkową, w stężeniach większych niż 5 mg/m³.

1.3. Określenia — wg BN-72/0541-03/02.

2. METODY BADANIA

2.1. Zasady metody. Oznaczanie zawartości siarki całkowitej polega na bezpłomiennym spalaniu próbki gazu, w wyniku którego związki siarki utleniają się do dwutlenku siarki, zaabsorbowaniu SO₂ w wodzie utlenionej, utlenianiu siarki do siarczanów i oznaczaniu zawartości siarczanów metodą konduktometrycznego miareczkowania mianowanym roztworem octanu barowego.

Oznaczanie zawartości siarki organicznej różni się od oznaczania siarki całkowitej tym, że z próbki gazu przed spalaniem usuwa się siarkowodor przez absorpcję w roztworze octanu kadmowego.

Zawartość siarki siarkowodorowej oznacza się jako różnicę siarki całkowitej i organicznej.

2.2. Odczynniki i roztwory

- Azot, gaz sprężony w butli.
- Powietrze, gaz sprężony w butli.
- Wodorotlenek potasowy, roztwór 30%(m/m).

d) Wodorotlenek potasowy cz.d.a., roztwór o $c(\text{KOH}) = 0,01 \text{ mol/dm}^3$.

e) Fenoloftaleina cz., roztwór 0,1%(m/m).

f) Woda utleniona cz.d.a., roztwór 3%(m/m) zalkalizowana roztworem wodorotlenku potasowego (wg 2.2d) wobec fenoloftaleiny do pH = 8.

g) Kwas octowy cz.d.a., roztwór 50%(m/m).

h) Octan barowy cz.d.a., roztwór o

$$c\left[\frac{1}{2} \text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2\right] = 0,01 \text{ mol/dm}^3.$$

i) Siarczan sodowy cz.d.a., roztwór wzorcowy o

$$c\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4\right) = 0,01 \text{ mol/dm}^3: \text{około } 5 \text{ g siarczanu}$$

sodowego wysuszyć w temperaturze 110°C do stałej masy. Odważyć 0,71 g siarczanu sodowego z dokładnością do 0,0002 g, rozpuścić w wodzie podwójnie destylowanej, w kolbie pomiarowej pojemności 1000 cm³ i dopełnić wodą do kreski.

j) Octan kadmowy, roztwór 10%(m/m): odważyć 100 g octanu kadmowego z dokładnością do 0,1 g, rozpuścić w wodzie, dodać 200 cm³ kwasu octowego i rozcieńczyć 700 cm³ wody.

k) Alkohol etylowy 96%(V/V).

l) Sita molekularne 5 Å o granulacji 2 ÷ 3 mm, wyprażone w 350°C.

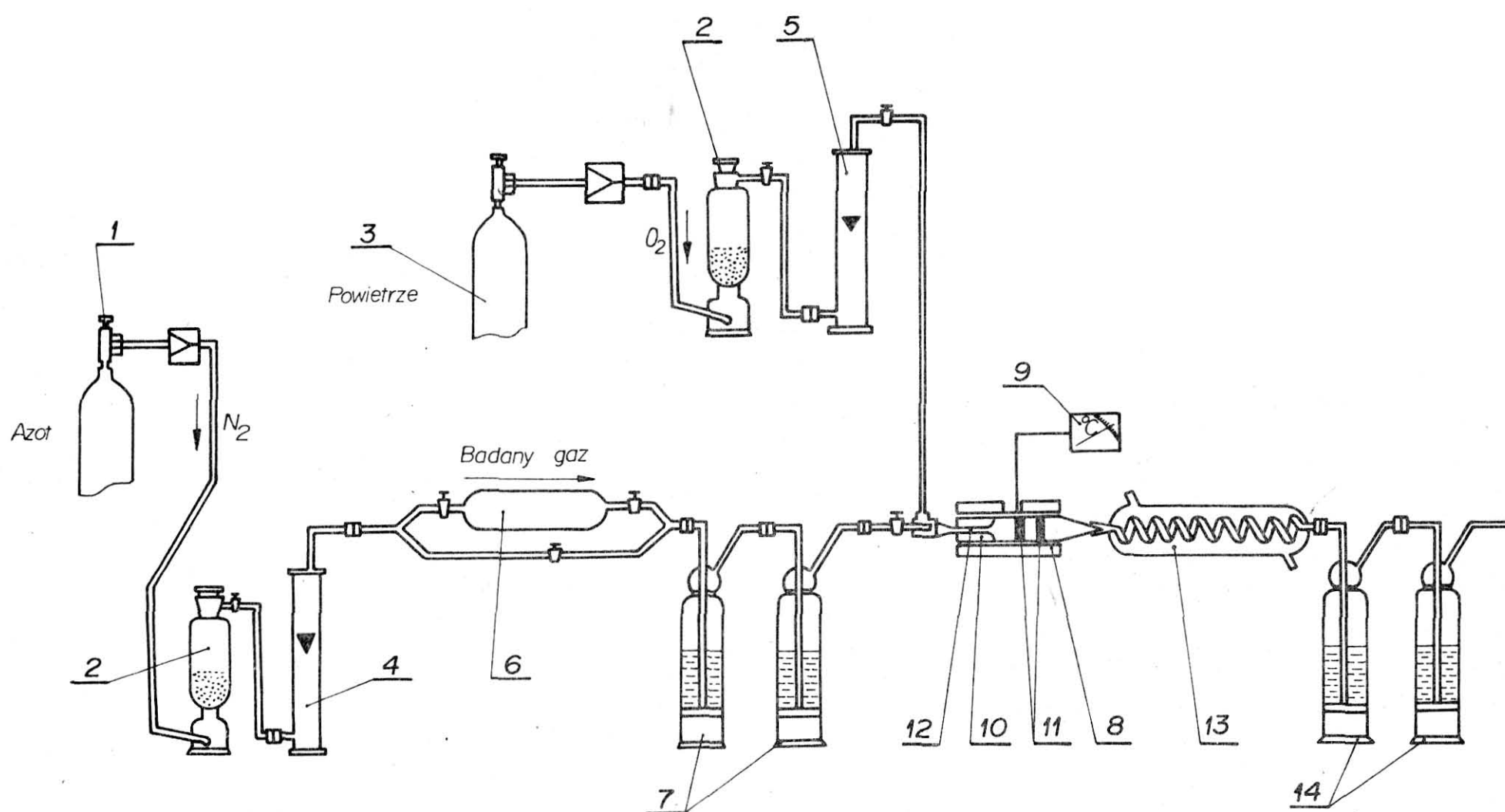
m) Woda podwójnie destylowana zgodnie z PN-81/C-06500 p. 2.2.7.

Roztwory odczynników wymienione w poz. d) ÷ i) przygotować z wodą podwójnie destylowaną.

2.3. Aparatura i przyrządy

- Zestaw aparatury — wg rysunku.

Zgłoszona przez Instytut Górnictwa Naftowego i Gazownictwa
Ustanowiona przez Dyrektora Polskiego Górnictwa Naftowego i Gazownictwa dnia 25 lipca 1989 r.
jako norma obowiązująca od dnia 1 stycznia 1990 r.
(Dz. Norm. i Miar nr 8/1989, poz. 21)



BN-89/0541-03/03

W skład zestawu wchodzi następujące elementy:

- butla z azotem (1) wg 2.2a) z reduktorem,
- butla z powietrzem (3) wg 2.2b) z reduktorem,
- wieże absorpcyjne (2) wypełnione sitem molekularnym wg 2.2m); głowice wież wypełnione watą,
- przepływomierz azotu (4) o zakresie $0 \div 25 \text{ dm}^3/\text{h}$,
- przepływomierz powietrza (5) o zakresie $50 \div 500 \text{ dm}^3/\text{h}$,
- pipeta gazowa (6) pojemności $500 \div 2000 \text{ cm}^3$,
- dwie płuczki (7) pojemności 100 cm^3 z płytkami ze szkła spiekanego wypełnione roztworem 60 cm^3 octanu kadmowego wg 2.2i),
- rurka kwarcowa kapilarna (12) o średnicy wewnętrznej $\varnothing 25 \text{ mm}$ zaopatrzonej w szlif umożliwiający zamontowanie jej w rurze kwarcowej (10),
- rura kwarcowa (10) o średnicy $\varnothing = 25 \text{ mm}$ i długości 100 mm z wtopionymi przegrodami ze szkła spiekanego (11), zakończona z obu stron połączeniami szlifowymi,
- piec rurowy (8) z termoparą (9) ogrzewany elektrycznie, z regulacją temperatury za pomocą transformatora, w zakresie $700 \div 1000^\circ\text{C}$,
- chłodnica spiralna (13) o długości 400 mm łączona połączeniami szlifowymi z zestawem do spalania,
- dwie płuczki (14) pojemności 200 cm^3 z płytkami ze szkła spiekanego wypełnione kolejno 100 cm^3 i 50 cm^3 wody utlenionej wg 2.2f).

b) Konduktometr o możliwości pomiaru przewodnictwa w zakresie $100 \div 1000 \mu\text{S}$.

c) Elektroda do pomiarów konduktometrycznych.

d) Pehametr.

e) Mikrobiureta pojemności 10 cm^3 z podziałką co $0,05 \text{ cm}^3$ lub biureta automatyczna.

2.4. Opis metody. Aparaturę zestawioną wg rys. 1 przepłukuje się azotem z pominięciem pipety (6), zawierającą próbkę badanego gazu. Azot oczyszcza się od ewentualnie obecnych związków siarki i wilgoci w wieży (2).

Po przepłukaniu aparatury strumień azotu zostaje skierowany do pipety z próbką. Próbka zostaje wymyta do rury do spalania (10), gdzie zachodzi utlenianie związków siarki obecnych w próbce do dwutlenku siarki tlenem powietrza doprowadzonym z butli (3) przez wieżę czyszczącą (2).

W przypadku oznaczania siarki całkowitej do zestawu aparatury nie włącza się płuczek absorpcyjnych (7).

Spaliny zawierające dwutlenek siarki po oziębieniu w chłodnicy (13) przechodzą do płuczek (14), w których następuje absorpcja i utlenianie dwutlenku siarki do jonu SO_4^{2-} .

Po całkowitym spaleniu próbki roztwór z płuczek (14) przenosi się ilościowo do zlewki, zateża, dodaje alkoholu etylowego w celu zmniejszenia rozpuszczalności siarczanu barowego i jon siarczanowy miareczkuje się konduktometrycznie roztworem octanu barowego o ściśle określonym stężeniu.

Wskaźnikiem punktu końcowego jest zmiana przewodnictwa roztworu.

Na podstawie wyników pomiarów wykonanych podczas miareczkowania wykreśla się krzywą w układzie współrzędnych podając na osi rzędnych mierzone wielkości przewodnictwa roztworu miareczkowanego, a na osi odciętych — dodawane objętości odczynnika miareczkującego.

Punkt przecięcia dwóch prostoliniowych odcinków krzywej miareczkowania wyznacza na osi odciętych

objętość roztworu octanu barowego zużytego na miareczkowanie próbki.

Przykłady krzywych miareczkowania — wg załącznika rys. Z-1 i Z-2.

2.5. Przygotowanie do pomiarów

2.5.1. Oznaczanie stężenia roztworu octanu barowego.

Do zlewki pojemności 250 cm³ wprowadzić ściśle określoną objętość 3 ÷ 5 cm³ wzorcowego roztworu siarczanu sodowego wg 2.2 i dopełnić wodą podwójnie destylowaną do objętości 50 cm³, zakwasić roztwór kwasem octowym wg 2.2g) do pH = 2 ÷ 3 i dodać 50 cm³ alkoholu etylowego wg 2.2k).

Przygotować konduktometr do pomiaru wg instrukcji dla danego typu konduktometru.

Do roztworu przygotowanego jw. wstawić elektrodę do miareczkowania. Roztwór mieszać mieszadłem magnetycznym. Mierzyć przewodnictwo roztworu aż do jego ustalenia. Po ustaleniu się przewodnictwa miareczkować badany roztwór roztworem octanu barowego przygotowanego wg 2.2h) wprowadzając porcje 0,1 lub 0,05 cm³.

Po każdej wprowadzonej porcji odczekać do ustalenia się przewodnictwa i odczytać je. Po zmianie przewodnictwa roztworu wskazującego na przekroczenie punktu końcowego dodać jeszcze co najmniej trzy porcje odczynnika miareczkującego i zmierzyć przewodnictwo. Wykreślić krzywą miareczkowania wg 2.4 i z krzywej określić objętość roztworu octanu barowego zużytego do miareczkowania. W przypadku stosowania automatycznego analizatora konduktometrycznego krzywa miareczkowania wykreślona jest samoczynnie.

Przykład krzywej konduktometrycznego miareczkowania z oznaczania stężenia roztworu octanu barowego podano na rys. Z-1.

Stężenie roztworu octanu barowego (C) obliczyć wg wzoru

$$C = \frac{0,01 \cdot V_1}{V_2} \quad (1)$$

w którym:

V_1 — objętość roztworu siarczanu sodowego o

$$c\left(\frac{1}{2} \text{Na}_2\text{SO}_4\right) = 0,01 \text{ mol/dm}^3,$$

V_2 — objętość roztworu octanu barowego zużytego do miareczkowania, cm³,

0,01 — stężenie roztworu siarczanu sodowego, mol/dm³.

2.5.2. Ślepa próba. Po każdorazowym zastosowaniu do analiz nowej serii odczynników lub materiałów należy wykonać ślepa próbę. Przykład krzywej miareczkowania ślepej próby podano w załączniku rys. Z-2.

W przypadku stwierdzenia obecności siarki należy wyeliminować z oznaczania odczynnik zanieczyszczony i zastosować nowy.

2.5.3. Cechowanie pipet gazowych. Pipety gazowe (wg 2.3a) cechować w następujący sposób: wypełnić pipetę wodą i wylać ją do cylindra miarowego. Odczytać objętość wody. Pomiar powtórzyć 3-krotnie.

2.5.4. Pobieranie próbek. Do suchych pipet pobrać próbkę gazu przepłukując je około 10-krotną objętością badanego paliwa gazowego.

W tablicy podano objętość próbek gazu do analizy w zależności od przewidywanej zawartości związków siarki.

Zawartość związków siarki w przeliczeniu na siarkę elementarną mg/m ³	Objętość próbki gazu dm ³
5 ÷ 30	25 ÷ 10
30 ÷ 1000	6 ÷ 2
1000 ÷ 2000	1
powyżej 2000	0,5

2.6. Wykonanie oznaczania siarki całkowitej

2.6.1. Przygotowanie aparatury. Zestawić aparaturę wg rysunku, z tym że nie umieszczać w zestawie płuczek (7) (wg 2.3a) do pochłaniania siarkowodoru z gazu.

Włączyć w zestaw aparatury pipetę z próbką badanego gazu pobraną wg 2.5.3, po uprzednim wyrównaniu w niej ciśnienia.

Do chłodnicy (13) podłączyć przepływ wody. Włączyć piec (8) do sieci elektrycznej i podgrzać do temperatury 900 ± 20°C.

Ustawić przepływ azotu (z pominięciem pipety z próbką badanego gazu) na 20 dm³/h przy zawartościach związków siarki powyżej 30 mg/m³ lub 70 dm³/h przy niższych zawartościach. Przepływ powietrza ustawić na 300 dm³/h.

2.6.2. Spalanie próbki. Po 5 min przepłukiwania aparatury przełączyć kierunek przepływu azotu z obiegu bocznego na pipetę z próbką gazu. Proces spalania próbki gazu prowadzić w ciągu 60 min przy zawartościach siarki powyżej 30 mg/m³ lub 120 min przy niższych zawartościach. Po zakończeniu spalania roztwory z płuczek absorpcyjnych (14) oraz skropliny z chłodnicy przenieść ilościowo do zlewki.

Do przepłukiwania stosować wodę podwójnie destylowaną.

2.6.3. Pomiar konduktometryczny. Roztwór próbki przygotowany wg 2.6.2 zatężyć do objętości 20 cm³. Po ochłodzeniu doprowadzić pH roztworu do wartości 2 ÷ 3 roztworem kwasu octowego wg 2.2g). Następnie rozcieńczyć wodą podwójnie destylowaną do objętości 50 cm³ i dodać 50 cm³ alkoholu etylowego.

Tak przygotowana próbka jest gotowa do miareczkowania.

Miareczkowanie konduktometryczne prowadzić w ten sam sposób, jak w 2.5.1.

2.6.4. Obliczanie wyników oznaczania. Zawartość siarki całkowitej (X) obliczyć w mg/m³ gazu wg wzoru

$$X = \frac{16 \cdot V_3 \cdot C}{V_0} \cdot 1000 \quad (2)$$

w którym:

V_3 — objętość roztworu octanu barowego zużytego do miareczkowania, cm³,

C — stężenie roztworu octanu barowego, mol/dm³,

V_0 — objętość próbki badanego gazu przeliczonego na warunki normalne, dm^3 ,

16 — ilość siarki odpowiadająca 1 cm^3 roztworu

octanu barowego o $c \left[\frac{1}{2} \text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \right] =$

$= 1,0000 \text{ mol/dm}^3$,

2.6.5. Oznaczanie siarki organicznej. W przypadku oznaczania siarki organicznej w zestaw aparatury wg rysunku włączyć płuczki (7) (wg 2.3a) do pochłaniania siarkowodoru z gazu. Dalej postępować jak w 2.6.1 ÷ 2.6.3.

Zawartość siarki organicznej w gazie obliczyć wg wzoru (2).

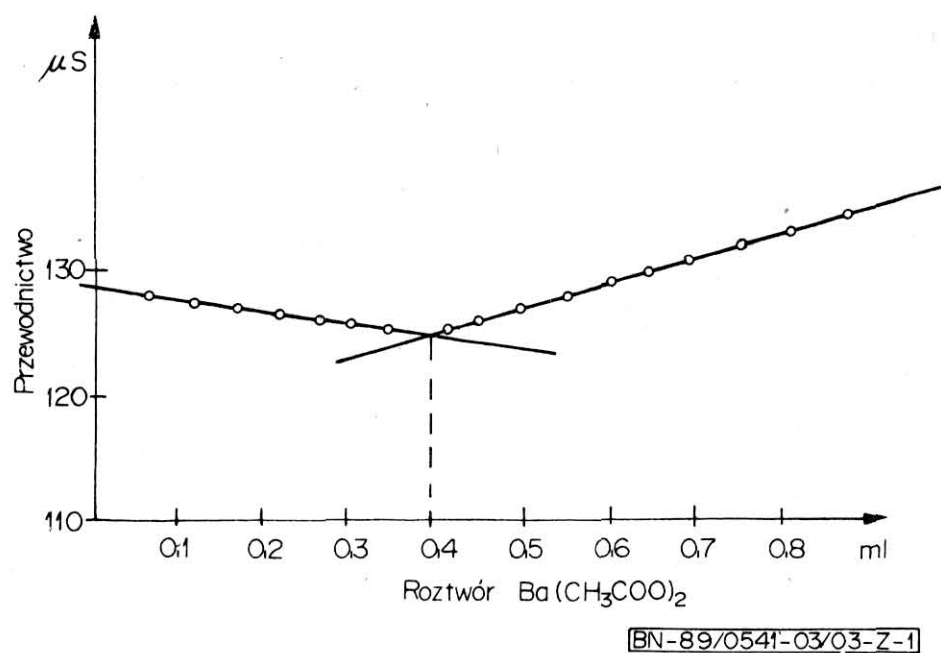
2.6.6. Zawartość siarki siarkowodorowej. Zawartość siarki siarkowodorowej w próbce określa się jako różnicę między zawartością siarki całkowitej i siarki organicznej.

2.6.7. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik końcowy oznaczania należy przyjąć średnią arytmetyczną co najmniej dwu oznaczeń nie różniących się między sobą więcej niż 10%.

K O N I E C

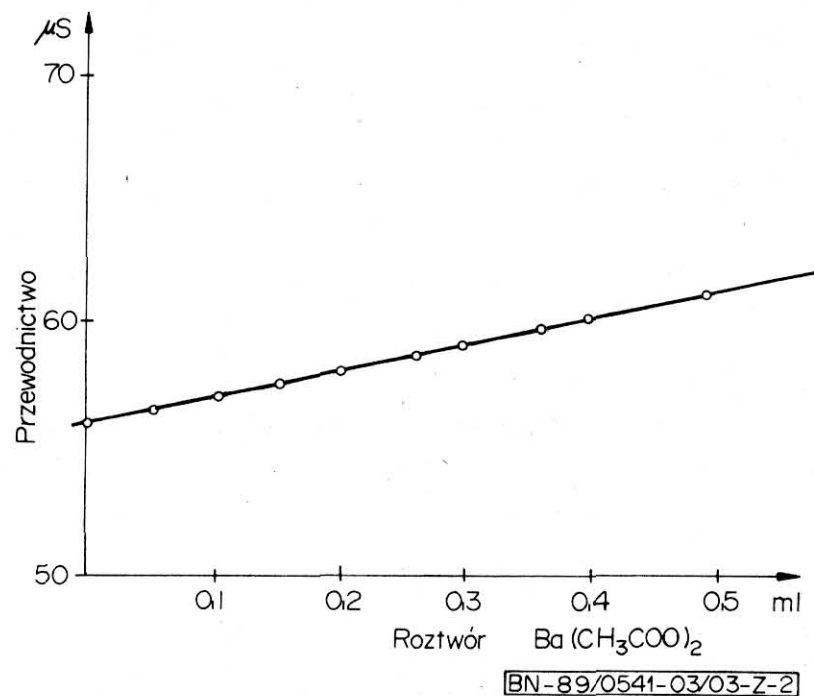
ZAŁĄCZNIK

PRZYKŁADY KRZYWYCH MIARECZKOWANIA



Rys. Z-1

Oznaczanie stężenia octanu barowego



Rys. Z-2

Miareczkowanie ślepej próby

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę — Instytut Górnictwa Naftowego i Gazownictwa, Kraków.

2. Istotne zmiany w stosunku do BN-74/0541-03/04, BN-75/0541-03/09 i BN-74/0541-03/11

a) połączono trzy normy: BN-74/0541-03/04, BN-75/0541-03/09 i BN-74/0541-03/11 w jedną,

b) zmieniono sposób czyszczenia gazów sprężonych — powietrzem i azotem,

c) skrócono czas spalania próbki i zmieniono szybkość przepływu gazu wymywającego.

3. Normy związane

PN-81/C-06500 Analiza chemiczna. Przygotowanie odczynników i roztworów pomocniczych

PN-87/C-96001 Paliwa gazowe rozprawdane wspólną siecią i przeznaczone dla gospodarki komunalnej

BN-72/0541-03/02 Paliwa gazowe. Oznaczanie siarki i związków siarki. Podstawowe określenia

4. Autorzy projektu normy — mgr Elżbieta Pruszyńska, mgr inż. Małgorzata Czapran, mgr Barbara Jędrzejczyk.