

PALIWA GAZOWE	N O R M A B R A N Ż O W A	BN-87
	Paliwa gazowe Oznaczanie zawartości glikolu dwuetylenowego w gazie koksowniczym	0543-17
		Grupa katalogowa 1039

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest ilościowe oznaczanie glikolu dwuetylenowego (DEG, eter dwuglikolowy) metodą kolorymetryczną, w gazie koksowniczym wg BN-71/0510-01.

1.2. Zakres stosowania metody. Metodę należy stosować do oznaczania zawartości glikolu dwuetylenowego, występującego w granicach stężeń $5 \div 500 \text{ mg/m}^3$, w gazie koksowniczym w gazociągu przesyłowym o ciśnieniu $0,05 \div 3 \text{ MPa}$.

2. METODA OZNACZANIA

2.1. Zasada oznaczania polega na przepuszczaniu strumienia gazu przez płuczkę z wodą, w której glikol zostaje zaabsorbowany. Inne związki organiczne, zaabsorbowane razem z glikolem usuwa się z roztworu przez odparowanie. Zaabsorbowany glikol utlenia się roztworem dwuchromianu potasowego w kwasie siarkowym. W wyniku utleniania powstaje barwny jon Cr^{+3} .

Zmierzona absorbancja barwnego roztworu odpowiada zawartości glikolu dwuetylenowego w próbce.

2.2. Odczynniki i roztwory. Podczas analizy należy stosować wyłącznie odczynniki cz.d.a. oraz wodę destylowaną.

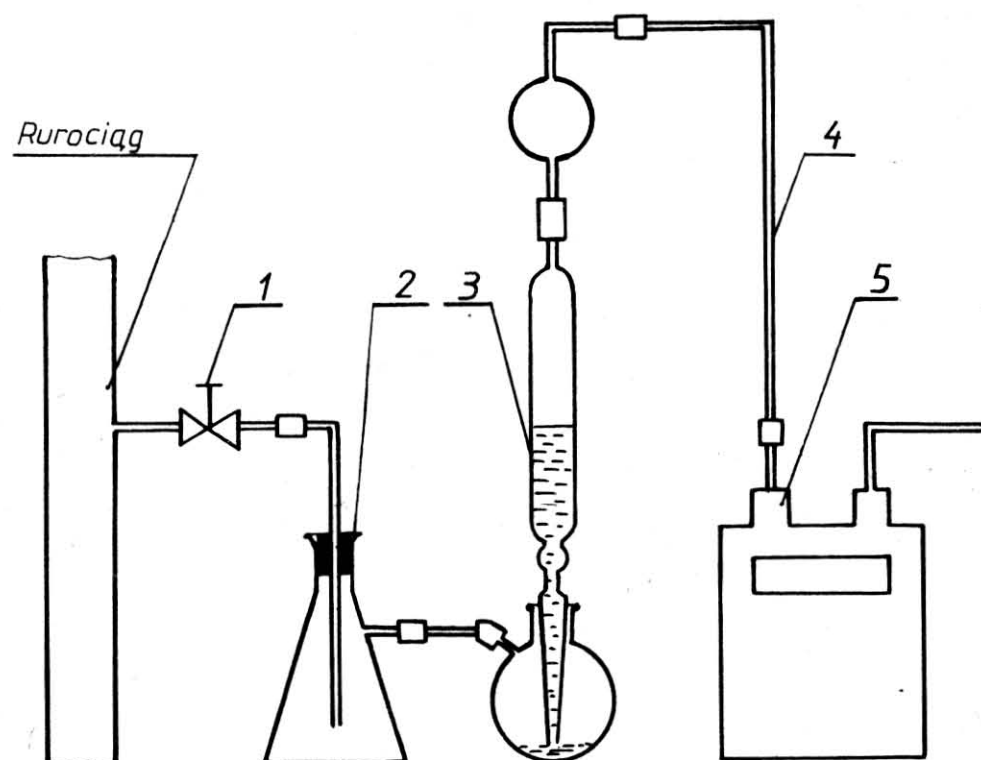
a) Glikol dwuetylenowy $(\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2)_2\text{O}$, roztwór wzorcowy; odważyć 0,5 g glikolu dwuetylenowego z dokładnością do 0,001 g, przenieść do kolby pomiarowej pojemności 1 dm^3 i dopełnić wodą do kreski. 1 cm^3 tego roztworu zawiera 0,5 mg glikolu dwuetylenowego.

b) Dwuchromian potasowy $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, roztwór w stężonym kwasie siarkowym; odważyć 4,0 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ z dokładnością do 0,1 g, rozpuścić w 40 cm^3 gorącej wody. Po ostudzeniu dodać ostrożnie 1 dm^3 kwasu siarkowego i wymieszać. 1 cm^3 tego roztworu zawiera około 4 mg $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. **Produkt żrący!**

2.3. Aparatura i przyrządy.

a) Spektrofotometr lub kolorymetr.

b) Zestaw do pobierania próbek gazu z rurociągu — wg rysunku.



BN-87/0543-17

Zestaw do pobierania próbek gazu

1 — zawór probierczy, 2 — kolba zabezpieczająca, 3 — płuczka szklana do absorpcji pod zwiększonym ciśnieniem (wg rysunku w załączniku), 4 — wąż elastyczny, 5 — gazomierz laboratoryjny lub miechowy wg PN-83/M-54831, dostosowany do obciążenia $Q = 0,5 \text{ m}^3/\text{h}$

3. POBIERANIE PRÓBEK

Próbki pobiera się z zaworu probierczego na rurociągu. Zawór należy przedmuchać strumieniem gazu i połączyć z zestawem wg rysunku.

Do kolby płuczki wlać 150 cm^3 wody. Odczytać początkowy stan licznika gazomierza, otworzyć przepływ gazu i uregulować szybkość przepływu na około $0,5 \text{ m}^3/\text{h}$. Po przepuszczeniu około 1 m^3 gazu zamknąć przepływ i rozłączyć zestaw. Roztwór z płuczki przekazać do laboratorium.

Ze względu na konieczność wykonywania pomiarów również w warunkach zimowych, w temperaturach ujemnych, dopuszcza się używania gazomierzy suchych oraz ogrzewanie płuczki przez wstawienie jej do naczynia z ciepłą wodą, o temperaturze do 50°C .

Zgłoszona przez Instytut Górnictwa Naftowego i Gazownictwa
Ustanowiona przez Ministra Górnictwa i Energetyki dnia 22 października 1987 r.
jako norma obowiązująca od dnia 1 lipca 1988 r.
(Dz. Norm. i Miar. nr 14/1987, poz. 36)

4. WYKONYWANIE OZNACZANIA

4.1. Przygotowanie próbki do badań. Roztwór z płuczki przenieść ilościowo do szerokiej zlewki pojemności 250 cm³, ogrzać do wrzenia i odparować do około ½ pierwotnej objętości. Ochłodzić do temperatury otoczenia i przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³, dopełnić wodą do kreski, wymieszać, oznaczyć jako roztwór A. Odmierzyć 10,0 cm³ roztworu A do kolby pomiarowej pojemności 100 cm³, dopełnić wodą do kreski, wymieszać, oznaczyć jako roztwór B.

4.2. Przeprowadzenie reakcji. Do dwóch kolb płaskodennych z wąską szyjką, pojemności 50 cm³, odmierzyć po 10,0 cm³ roztworu A oraz do dwóch następnych po 10,0 cm³ roztworu B; do jednej kolby odmierzyć 10,0 cm³ wody. Do wszystkich pięciu kolb odmierzyć po 10,0 cm³ roztworu dwuchromianu potasowego przygotowanego wg 2.2b). Aby zapobiec nadmiernemu rozgrzewaniu się cieczy, kolbę zanurzyć w naczyniu z zimną wodą i podczas dodawania roztworu utleniającego energicznie mieszać zawartość kolby, aż do ochłodzenia do temperatury otoczenia. Następnie wszystkie kolby zanurzyć jednocześnie w łaźni wodnej z wrzącą wodą i pozostawić w niej w ciągu 15 min, po czym przenieść kolby jednocześnie do łaźni z zimną wodą i ochłodzić do temperatury otoczenia.

4.3. Wykonanie pomiarów kolorymetrycznych. Roztwory w kolbach wymieszać i napełnić kuwety fotometryczne o grubości warstwy absorpcyjnej 1 cm. Próbkę nie zawierającą DEG używać jako roztwór odniesienia. Pomiary absorbancji wykonać przy długości fali 610 nm lub przy filtrze pomarańczowym. Roztwór odniesienia dla danej serii musi być przygotowany razem z pozostałymi próbkami.

4.4. Przygotowanie krzywej wzorcowej. Do kolb płaskodennych pojemności 50 cm³ odmierzyć 10,0; 9,0; 5,0; 3,0; 0,0 cm³ wody, następnie roztworu wzorcowego DEG: 0,0; 1,0; 5,0; 7,0; 10,0 cm³, co odpowiada zawartości w próbce: 0,0; 0,5; 2,5; 3,5; 5,0 mg DEG. Do wszystkich kolb odmierzyć po 10,0 cm³ roztworu dwuchromianu i przeprowadzić reakcję utleniania jak w 4.2. Pomiary absorbancji wykonać jak w 4.3. Wykonać jeszcze jedną identyczną serię próbek i pomiarów, porównać otrzymane wartości absorbancji dla poszczególnych stężeń. Jeżeli różnice nie są większe niż 10% wartości mniejszej, obliczyć wartości średnie i sporządzić wykres zależności absorbancji od zawartości DEG, w zakresie 0,5 ÷ 5,0 mg. Jeżeli różnice są większe, wykonać dodatkowe serie próbek i postępować jak uprzednio. Jeżeli zależność absorbancji od zawartości DEG jest prostoliniowa, należy obliczyć dla każdej próbki współczynnik kalibrowania (k) wg wzoru

$$k = \frac{E}{C} \quad (1)$$

w którym:

E — odczytana wartość absorbancji,
 C — zawartość DEG w próbce, mg.

Następnie obliczyć średni współczynnik kalibrowania ($\bar{k}$) wg wzoru

$$\bar{k} = \frac{\sum k}{n} \quad (2)$$

w którym:

$\sum k$ — suma wartości poszczególnych współczynników kalibrowania k ,
 n — liczba pomiarów.

Kalibrację należy sprawdzić każdorazowo po sporządzeniu nowego roztworu utleniającego.

4.5. Obliczanie wyników. W przypadku prostoliniowej zależności absorbancji od zawartości DEG należy obliczyć stosunek $\frac{E_A}{\bar{k}}$.

Jeżeli $\frac{E_A}{\bar{k}} \leq 5$, stężenie DEG w gazie (X_A) należy obliczyć w mg/m³ wg wzoru

$$X_A = \frac{\frac{E_A}{\bar{k}} \cdot 10}{V} \quad (3)$$

w którym:

E_A — odczytana wartość absorbancji dla roztworu A,
 $\bar{k}$ — średni współczynnik kalibrowania,
 V — objętość gazu przepuszczonego przez płuczkę, m³.

Jeżeli stosunek $\frac{E_A}{\bar{k}} > 5$, stężenie DEG (X_B) należy obliczyć w mg/m³ wg wzoru

$$X_B = \frac{\frac{E_B}{\bar{k}} \cdot 100}{V} \quad (4)$$

w którym:

E_B — wartości absorbancji odczytane dla roztworu B,
 $\bar{k}$ — średni współczynnik kalibrowania,
 V — objętość gazu przepuszczonego przez płuczkę, m³.

Jeżeli zależność absorbancji od zawartości DEG nie jest prostoliniowa i $C_A \leq 5$, stężenie glikolu w gazie (X_A) należy obliczyć w mg/m³ wg wzoru

$$X_A = \frac{C_A \cdot 10}{V} \quad (5)$$

w którym:

C_A — zawartość DEG w próbce roztworu A odczytana z wykresu, mg,
 V — objętość gazu przepuszczonego przez płuczkę, m³.

Jeżeli $C_A > 5$, stężenie glikolu w gazie (X_B) należy obliczyć w mg/m^3 wg wzoru

$$X_B = \frac{C_B \cdot 100}{V} \quad (6)$$

w którym:

C_B — zawartość DEG w próbce roztworu B odczytana z wykresu, mg,

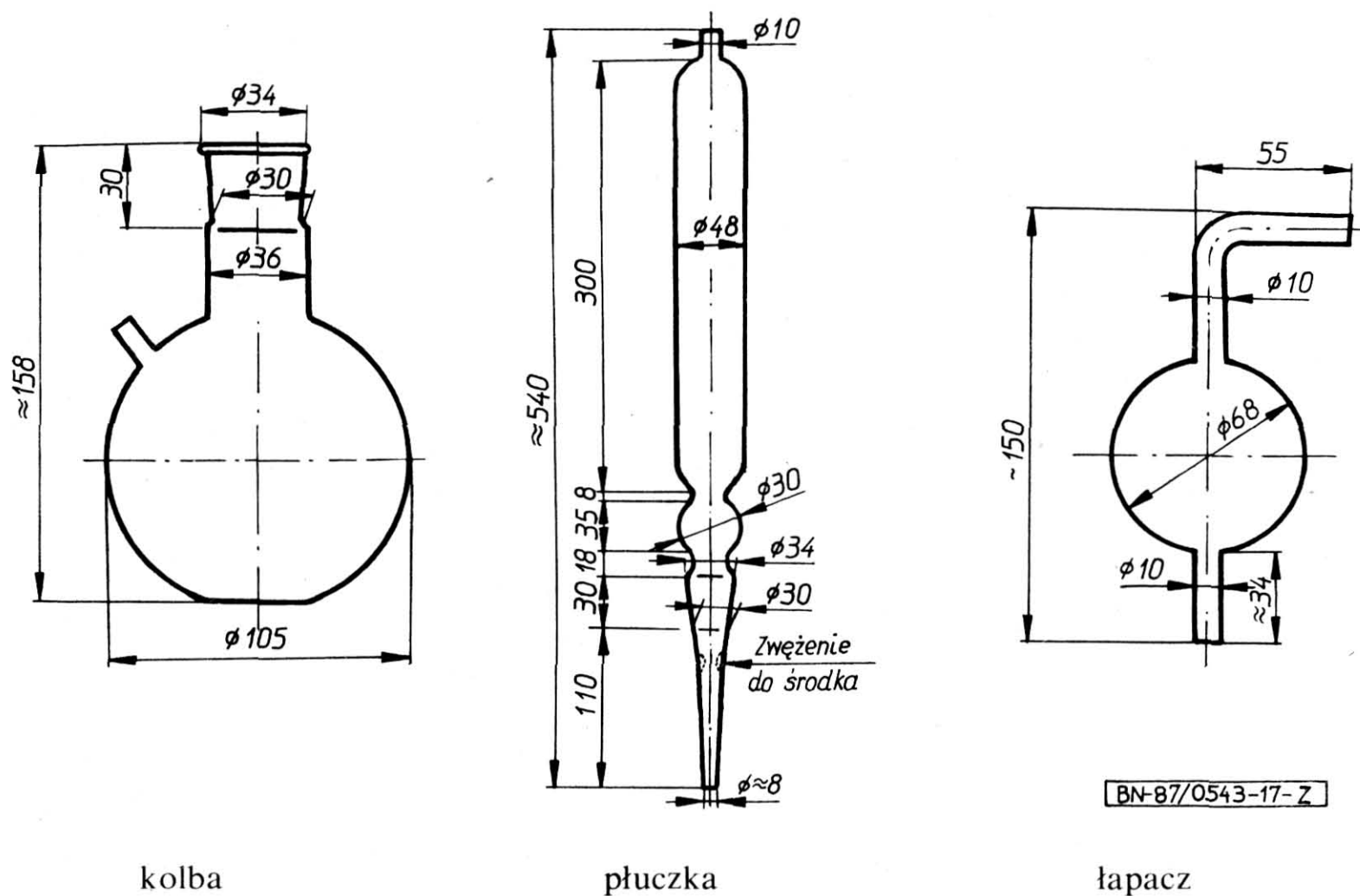
V — objętość gazu przepuszczonego przez płuczkę, m^3 .

4.6. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik końcowy oznaczania należy przyjąć średnią arytmetyczną dwóch pomiarów nie odbiegających od siebie więcej niż o 10% wartości mniejszej.

K O N I E C

ZALĄCZNIK

RYSUNKI ELEMENTÓW APARATURY ABSORPCYJNEJ



INFORMACJE DODATKOWE

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

2. Normy związane

PN-83/M-54831 Gazomierze. Podział, oznaczenie, nazwy i określenia

BN-82/0510-01 Koksownictwo. Podstawowe produkty, półprodukty i odpady. Terminologia

3. Autor projektu normy — mgr Marian Kegel, Instytut Górnictwa Naftowego i Gazownictwa, Kraków.

4. Literatura

Metodyka analityczna stosowana w polskim przemyśle naftowym dla kontroli przebiegu procesów technologicznych osuszania i oczyszczania gazu ziemnego. Instytut Naftowy — Krosno 1975. Snell F.D. Colorimetric methods of analysis vol. III.