

PALIWA GAZOWE	NORMA BRANŻOWA	BN-79
	Paliwa gazowe Oznaczanie siarki i związków siarki Oznaczanie siarki siarkowodorowej i siarki merkaptanowej w gazie ziemnym metodą selektywnej absorpcji w siarczanie kadmowym i jodometrycznego miareczkowania	0541-03 10
		Grupa katalogowa X 39

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest metoda ilościowego oznaczania siarki siarkowodorowej i siarki merkaptanowej w gazach ziemnych odpowiadających PN-71/C-96001 grupa II.

1.2. Zakres stosowania przedmiotu normy. Metodę stosuje się do oznaczania zawartości siarki siarkowodorowej i siarki merkaptanowej w gazach ziemnych w zakresie jej stężeń w poszczególnych siarkozwiązkach od 1 do 100 mg/m³ gazu.

1.3. Określenia - wg BN-72/0541-03.02.

2. METODA OZNACZANIA

2.1. Zasada metody polega na selektywnej absorpcji z określonej objętości gazu ziemnego:

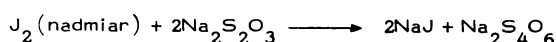
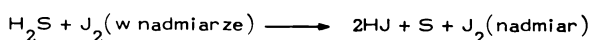
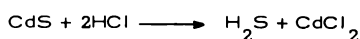
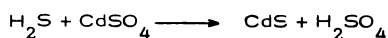
a) siarkowodoru - w neutralnym roztworze siarczanu kadmowego,

b) merkaptanów - w alkalicznym roztworze siarczanu kadmowego

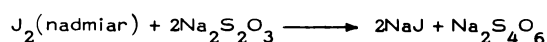
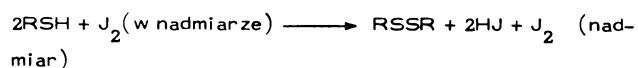
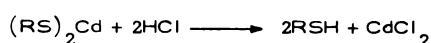
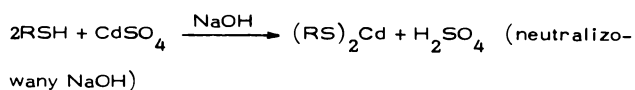
i następnie jodometrycznym oznaczaniu zawartości siarki siarkowodorowej i siarki merkaptanowej w roztworach ab-

sorpcyjnych z zastosowaniem tiosiarczanu sodowego jako odczynnika miareczkującego.

Podczas oznaczania siarki siarkowodorowej zachodzą reakcje:



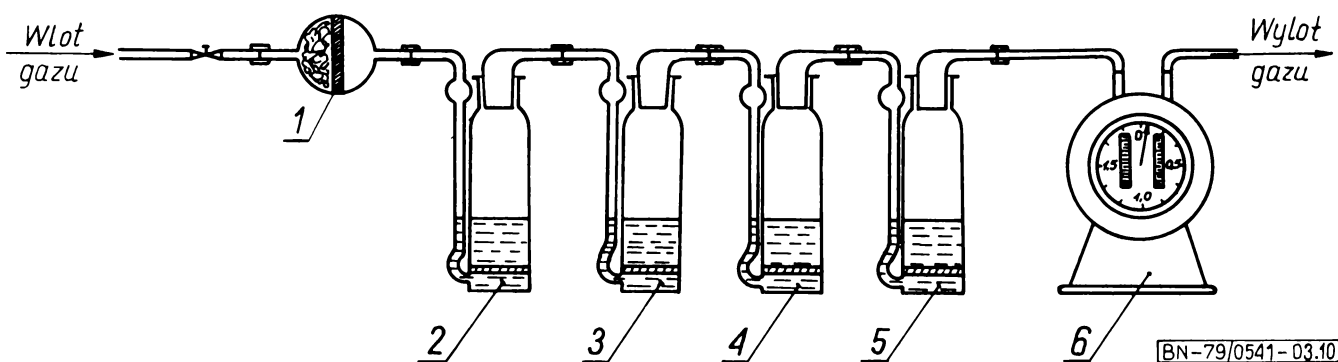
Podczas oznaczania siarki merkaptanowej zachodzą reakcje:



2.2. Aparatura i przyrządy

a) Zestaw do selektywnej absorpcji wg rysunku.

Zgłoszona przez Instytut Górnictwa Naftowego i Gazownictwa
Ustanowiona przez Ministra Górnictwa dnia 7 czerwca 1979 r.
jako norma obowiązująca od dnia 1 stycznia 1980 r.
(Dz. Norm. i Miar nr 16/1979 poz.83)



1 – filtr szklany, kulisty, o średnicy 4 do 5 cm, ze spiekem szklanym o średnicy porów 40 do 60 μm , 2 – , 3 – , 4 – , 5 – płuczki gazowe pojemności 500 cm^3 , z wtopionymi przegrodami ze szkła spiekane o średnicy porów 40 do 60 μm i rurkami wlotowymi z kulistym rozszerzeniem, 6 – gazomierz laboratoryjny

- b) Biurety pomiarowe pojemności 25 i 50 cm^3 .
- c) Kolby pomiarowe pojemności 500 i 1000 cm^3 .
- d) Pipety pomiarowe pojemności 20, 50 i 100 cm^3 .
- e) Pompka gumowa ręczna z przewodem węzowym do podłączenia z płuczką gazową.
- f) Sekundomierz.

2.3. Odczynniki i roztwory

- a) Jod cz. d. a., roztwór 0,1N. Miano roztworu jodu należy sprawdzić 0,1N roztworem tiosiarczanu sodowego, lecz nie wcześniej niż w dniu poprzedzającym jego zastosowanie.
- b) Jod cz. d. a., roztwór 0,05N lub 0,01N, przygotowany przez odpowiednie rozcieńczenie wodą destylowaną 0,1N roztworu jodu.
- c) Kwas solny cz. d. a., ($d = 1,19$).
- d) Siarczan kadmowy uwodniony ($3 \text{ CdSO}_4 \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$), cz. d. a., roztwór 0,1-procentowy.
- e) Skrobia cz. d. a., roztwór przygotowany w następujący sposób: 2,5 g skrobi zmieszać z kilkunastoma cm^3 wody destylowanej, po czym otrzymaną zawiesinę dodać do 1 dm^3 wrzącej wody destylowanej i pogotować około 10 min. Następnie otrzymaną ciecz schłodzić do temperatury pokojowej i zdekantować klarowny roztwór skrobi do butelki ze szklanym korkiem.
- f) Tiosiarczan sodowy cz. d. a., roztwór 0,1N stabilizowany węglanem sodowym dodanym w ilości 0,01 g/dm^3 .
- g) Tiosiarczan sodowy cz. d. a., roztwór 0,05N lub 0,01N, przygotowany przez odpowiednie rozcieńczenie wodą destylowaną 0,1N roztworu tiosiarczanu sodowego.
- h) Wata szklana.
- i) Węglan sodowy bezwodny, cz. d. a.
- j) Wodorotlenek sodowy cz. d. a., roztwór 0,4-procentowy.

2.4. Przygotowanie aparatury do oznaczania. Zestaw aparatury przedstawiony na rysunku należy przygotować do procesu absorpcji w następujący sposób: w pierwszej kolejności wycechować gazomierz 6. Czynność tę wykonać za pomocą naczynia pomiarowego do wzorcowania, postępując wg BN-76/0541-09. Następnie do płuczek 2 i 3 odmierzyć po 150 cm^3 roztworu siarczanu kadmowego wg 2.3d), a do płuczek 4 i 5 po 150 cm^3 roztworu siarczanu kadmowego wg 2.3d) i po 50 cm^3 roztworu wodorotlenku sodowego wg 2.3j), które po zmieszaniu tworzą zawieszinę absorpcyjną. Po nałożeniu głowic na płuczki sorpcyjne zestawić aparaturę wg rysunku, łącząc stykowo poszczególne jej elementy, po czym zestaw aparatury podłączyć przewodem szklanym lub aluminiowym do źródła gazu i sprawdzić szczelność całego układu.

Aparaturę uważa się za szczelną, jeżeli przy zamkniętym odpływie paliwa gazowego z gazomierza i otwartym kurku probierczym nie przechodzą pęcherzyki gazu przez ciecz sorpcyjną w płuczkach.

Przy badaniu szczelności aparatury ciśnienie gazu nie może przekraczać nominalnego ciśnienia w gazomierzu.

2.5. Wykonanie oznaczania

2.5.1. Pobranie próbki gazu. Próbkę gazu należy pobrać do aparatury sorpcyjnej albo bezpośrednio ze źródła analizowanego paliwa gazowego, albo z odpowiednich próbników, do których został uprzednio pobrany gaz, zgodnie z BN-78/0532-01.

W przypadku gdy ciśnienie gazu w punkcie poboru nie zapewnia przepływu gazu przez zestaw aparatury należy zastosować urządzenie podwyższające ciśnienie gazu, np. sprężarkę membranową laboratoryjną.

Ciśnienie gazu na wejściu do zestawu absorpcyjnego nie może przekraczać 50 kPa.

2. 5. 2. Selektywna absorpcja siarkowodoru i merkaptanów. Po przygotowaniu aparatury do procesu absorpcji wg 2. 4 i zestawieniu jej zgodnie z rysunkiem odczytać stan gazomierza, otworzyć kurek probierczy i uregulować przepływ gazu przez roztwory sorpcyjne do wartości ustalonej w zależności od zakresu stężeń siarkowodoru i merkaptanów w analizowanym paliwie, podanej w tabl. 1. Podczas przebiegu procesu absorpcji należy odczytać temperaturę badanego gazu (kilkakrotnie), nadciśnienie gazu w gazomierzu, ciśnienie atmosferyczne. Objętość próbki gazu do analizy określić wg ustalonych zależności podanych w tabl. 1.

Tablica 1

Zakres stężeń siarki siarkowodorowej lub siarki merkaptanowej mg/m ³ gazu	Objętość próbki gazu dm ³	Szybkość przepływu gazu dm ³ /h
0 ÷ 5	500	maksimum 150
powyżej 5 ÷ 25	powyżej 500 ÷ 150	maksimum 150
powyżej 25 ÷ 100	powyżej 150 ÷ 50	100 ÷ 75

Po przepuszczeniu odpowiedniej objętości badanego paliwa gazowego przez roztwory sorpcyjne, zamknąć dopływ gazu do aparatury, odczytać stan końcowy gazomierza i odłączyć płuczki z roztworami sorpcyjnymi. Następnie spuścić wodą destylowaną ciecz sorpcyjną rozpyloną na ściankach głowic płuczkowych, nałożyć gumowe zatyczki na końcówki wlotowych oraz wylotowych rurek w płuczkach i przenieść lub przewieźć zestawy absorpcyjne do miejsca wykonania pomiarów jodometrycznych.

2. 5. 3. Jodometryczne oznaczanie zawartości siarki siarkowodorowej w roztworach sorpcyjnych

2. 5. 3. 1. Dobór stężeń roztworów jodu i tiosiarczanu sodowego. Odpowiednie stężenie roztworu jodu i tiosiarczanu sodowego do oznaczania siarki siarkowodorowej i merkaptanowej należy dobrać na podstawie danych zamieszczonych w tabl. 2.

Tablica 2

Stężenie siarki siarkowodorowej lub merkaptanowej w gazie mg/m ³ gazu	Odpowiednie stężenie roztworu jodu i tiosiarczanu sodowego N
0 ÷ 10	0,01
powyżej 10 ÷ 50	0,05
powyżej 50 ÷ 100	0,1

2. 5. 3. 2. Jodometryczne oznaczanie zawartości siarki siarkowodorowej. Jodometryczne oznaczanie siarki siarkowodorowej zawartej w roztworach sorpcyjnych płuczek 2 i 3 przeprowadza się bezpośrednio w tych płuczkach, w

każdej osobno, stosując analogiczny tok postępowania. Oznaczanie należy wykonać w następujący sposób: po usunięciu głowic z płuczek 2 i 3 odmierzyć do każdej płuczki za pomocą pipety 20 cm³ roztworu jodu o stężeniu ustalonym wg tabl. 2 i ponownie założyć głowice. Następnie dobrze wymieszać zawartość płuczek przechylając je i wstrząsając kilkakrotnie, a potem przetłaczając roztwór przez przegrodę porowatą płuczek do rozszerzenia kulowego ich rurek wlotowych za pomocą ręcznej pompki (2.2b) podłączonej do rurek wlotowych. Po zakończeniu mieszania uchylić głowicę każdej płuczki, dodać po 50 cm³ stężonego kwasu solnego, szybko nałożyć głowice i wymieszać zawartość płuczek przez łagodne ich przechylanie, po czym pozostawić płuczki w zaciemnionym miejscu na 15 min. Dla całkowitego usunięcia osadu siarczku kadmowego z porów przegród płuczkowych należy zastosować wielokrotne przetłaczanie przez te przegrody roztworu kwasu i jodu przy zastosowaniu pompki ręcznej. Po stwierdzeniu wyraźnego zabarwienia żółtego cieczy zawartej w płuczkach, świadczącego o nadmiarze w nich jodu, odmiareczkować należy w płuczkach nadmiarowy jod za pomocą roztworu tiosiarczanu sodowego o odpowiednim mianie, stosując jako wskaźnik roztwór skrobi (2.3e). Podczas miareczkowania stosować mieszanie roztworów w płuczkach przez ich wstrząsanie i przetłaczanie przez przegrody porowate przy użyciu pompki ręcznej.

Jednocześnie z oznaczaniem należy wykonać ślepą próbę, odmierzając do płuczki (takiej samej jak stosowana w procesie absorpcji) 150 cm³ roztworu siarcznanu kadmowego z tej samej porcji, z której pobrany był on do absorpcji, po czym dodać roztworu jodu i kwasu z tej samej porcji i w takich samych ilościach, jak do oznaczania właściwego i dokładnie wymieszać zawartość płuczki, stosując również analogiczny sposób postępowania. Następnie odmiareczkować nadmiar jodu zawartego w tej płuczce za pomocą roztworu tiosiarczanu sodowego używanego w oznaczaniu właściwym i przy zachowaniu takich samych warunków mieszania.

2. 5. 3. 3. Jodometryczne oznaczanie zawartości siarki merkaptanowej

przeprowadza się w roztworze sorpcyjnym, w płuczkach 4 i 5, w sposób bardzo zbliżony do oznaczania siarki siarkowodorowej. Czynności wykonywane przy oznaczaniu są jednakowe w obu przypadkach, różnica natomiast istnieje w kolejności wprowadzania odczynników w reakcji jodometrycznej. Przy oznaczaniu zawartości siarki merkaptanowej w roztworze płuczek 4 i 5 należy dodać do roztworów sorpcyjnych w tych płuczkach (dla przeprowadzenia reakcji jodometrycznej) najpierw 50 cm³ stężonego kwasu solnego, a następnie dopiero roztwór jodu o stężeniu ustalonym wg tabl. 2. Wszystkie czynności pomocnicze przy wprowadzaniu tych roztworów i przy mieszaniu za-

wartości płuczek (4 i 5) wykonać w taki sam sposób, jak przy oznaczaniu siarki siarkowodorowej wg 2.5.3.2. Proces miareczkowania tiosiarczaniem sodu nadmiaru jodu w mieszaninie zawartej w płuczkach (4 i 5) po reakcji jodometrycznej, przeprowadzić identycznie jak podczas miareczkowania roztworów w oznaczaniu siarki siarkowodorowej (2.5.3.2). Równocześnie z oznaczaniem siarki merkaptanowej należy wykonać ślepą próbę, odmierzając do płuczki, takiej samej jak stosowane w procesie absorpcji, 150 cm³ roztworu siarczynu kadmowego i 50 cm³ roztworu wodorotlenku sodowego z tych samych porcji, z których były brane roztwory do absorpcji. Następnie po dodaniu do płuczki kwasu solnego i roztworu jodu z tych samych porcji oraz w takich samych ilościach, jak w jodometrycznym oznaczaniu siarki merkaptanowej w gazie i po dokładnym wymieszaniu jej zawartości należy przeprowadzić miareczkowanie ślepej próby w taki sposób, jak w jodometrycznym pomiarze siarki merkaptanowej w badanym paliwie gazowym.

2.6. Obliczanie wyników. Zawartość siarki siarkowodorowej (S_{H_2S}) i siarki merkaptanowej (S_{RSH}) w badanym gazie ziemnym obliczyć w mg/m³ wg wzoru (1) i (2)

$$S_{H_2S} = \frac{(V_1 - V_2) \cdot n \cdot 16 \cdot 1000}{V_0} \quad (1)$$

$$S_{RSH} = \frac{(V_3 - V_4) \cdot n \cdot 32 \cdot 1000}{V_0} \quad (2)$$

w których:

V_1 - objętość 0,1; 0,05 lub 0,01N roztworu tiosiarczynu sodowego zużytego do miareczkowania ślepej próby przy oznaczaniu siarki siarkowodorowej, cm³,

V_2 - objętość 0,1; 0,05 lub 0,01N roztworu tiosiarczynu sodowego zużytego do miareczkowania badanego roztworu sorpcyjnego przy oznaczaniu siarki siarkowodorowej, cm³,

V_3 - objętość 0,1; 0,05 lub 0,01N roztworu tiosiarczynu sodowego zużytego do miareczkowania ślepej próby przy oznaczaniu siarki merkaptanowej, cm³,

V_4 - objętość 0,1; 0,05 lub 0,01N roztworu tiosiarczynu sodowego zużytego do miareczkowania badanego roztworu sorpcyjnego przy oznaczaniu siarki merkaptanowej, cm³,

n - miano zastosowanego roztworu tiosiarczynu sodowego,

16 - ilość siarki siarkowodorowej odpowiadająca 1 cm³ 1N roztworu tiosiarczynu sodowego, mg,

32 - ilość siarki merkaptanowej odpowiadająca 1 cm³ 1N roztworu tiosiarczynu sodowego, mg,

V_0 - objętość analizowanego gazu zużytego do oznaczania, przeliczona na warunki normalne wg BN-76/0541-09, dm³.

2.7. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników z co najmniej dwóch równoległych oznaczeń, między którymi różnica nie przekracza:

- 20% dla zawartości S_{H_2S} lub S_{RSH} od 1 do 10 mg/m³ gazu,

- 10% dla zawartości S_{H_2S} lub S_{RSH} powyżej 10 mg/m³ gazu.

KONIEC

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę - Instytut Górnictwa Naftowego i Gazownictwa - Kraków.

2. Normy związane

PN-71/C-96001 Paliwa gazowe do dystrybucji w gospodarstwie komunalnej

BN-78/0532-01 Gaz ziemny. Pobieranie próbek

BN-72/0541-03.02 Paliwa gazowe. Oznaczanie siarki i związków siarki. Podstawowe określenia

BN-76/0541-09 Paliwa gazowe. Pomiar objętości gazu za pomocą gazomierza laboratoryjnego

3. Normy zagraniczne

USA ASTM: D 2385 (1971) Hydrogen sulfide and merkaptan sulfur in natural gas

Rumunia STAS 6908/2-75 Hydrocarburi gazoase. Determinarea hidrogenului sulfurat si a sulfului mercaptanic

ZSRR ГОСТ 17556-72 Газы горючие природные. Метод определения содержания сероводорода и меркаптанов

4. Autor projektu normy - mgr Barbara Jędrzejczyk -

Instytut Górnictwa Naftowego i Gazownictwa - Oddział Warszawa.