UKD 662.74

Produkty węglopochodne	NORMA BRANŻOWA	BN-75 0511-27
	Koksownictwo Metody kontroli analitycznej pirydynowni w koksowniach	Grupa katalog X 39

1. W S T Ę P

1.1. Przedmiotem normy są metody badań wchodzące w zakres kontroli analitycznej pirydynowni.

1.2. Zakres stosowania normy. Norma obejmuje metody oznaczania następujących parametrów świadczących o właściwym przebiegu procesu odpirydynowania roztworu sytnikowego lub benzolu surowego koksowniczego:

a/ zawartości zasad pirydynowych w gazie koksowniczym przed sytnikiem i po sytniku,

b/ zawartości zasad pirydynowych w wodzie amoniakalnej surowej i odpędzonej,

c/ zawartości zasad pirydynowych w roztworze sytnikowym,

d/ zawartości zasad pirydynowych w siarczanie amonowym,

e/ zawartości zasad pirydynowych w benzolu surowym,

f/ kwasowości roztworu sytnikowego,

g/ alkaliczności roztworu sytnikowego z neutralizatora.

1.3. Określenia

1.3.1. Zasady pirydynowe - mieszanina pirydyny i jej homologów o umownym ciężarze cząsteczkowym 95.

Zgłoszona przez Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla
Ustanowiona przez Naczelnego Dyrektora Zjednoczenia Hutnictwa Żelaza i Stali Zarządzeniem nr 23/75 z dnia 10.VII.1975r. jako norma obowiązująca w zakresie czynności określonych normą od dnia 1 stycznia 1976 r. /Dz.Norm.i Miar ..... poz. ...../

1.3.2. Roztwór sytnikowy - wg BN-71/0510-01.

1.3.3. Benzol surowy koksowniczy - wg BN-71/0510-01.

1.3.4. Siarczan amonowy koksowniczy - wg BN-71/0510-01.

1.3.5. Gaz koksowniczy przed sytnikiem - gaz koksowniczy pobrany z przewodu bezpośrednio przed sytnikiem.

1.3.6. Gaz koksowniczy po sytniku - gaz koksowniczy pobrany z przewodu bezpośrednio za sytnikiem.

1.3.7. Woda amoniakalna surowa - wg BN-71/0510-01.

1.3.8. Woda amoniakalna odpędzona - wg BN-71/0510-01.

2. METODY OZNACZANIA ZAWARTOŚCI ZASAD PIRYDYNOWYCH

2.1. Oznaczanie zawartości zasad pirydynowych w gazie koksowniczym

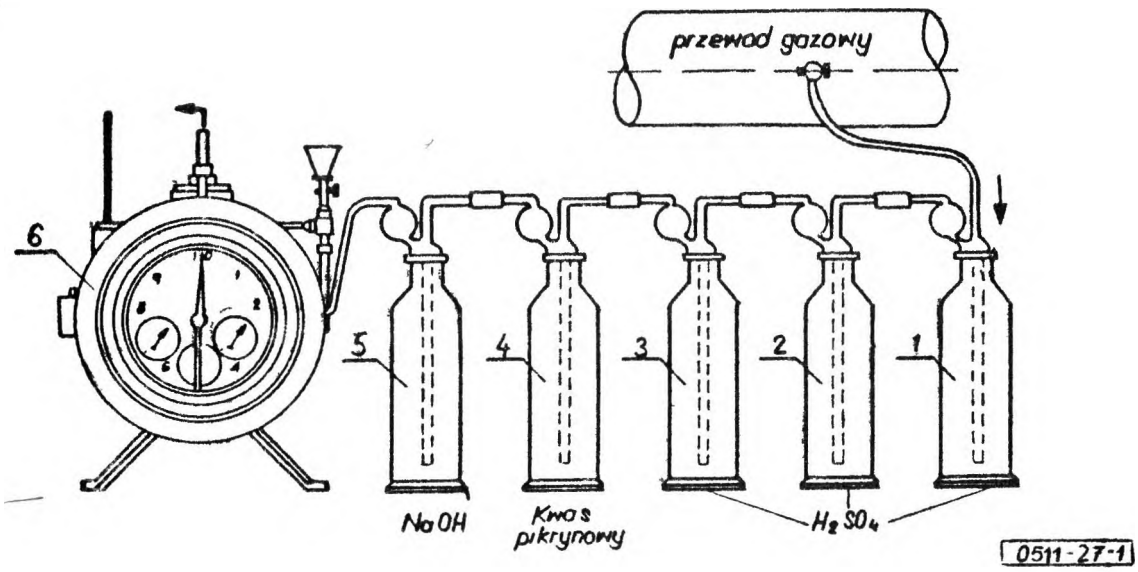
2.1.1. Zasada metody. Metoda polega na związaniu kwasem siarkowym zasad pirydynowych /łącznie z amoniakiem/ z gazu koksowniczego, zobojętnieniu wodorotlenkiem sodowym wobec błękitu bromofenolowego roztworu kwasu siarkowego zawierającego siarczany zasad pirydynowych i siarczan amonowy /po uprzednim odpędzeniu siarkowodoru, dwutlenku węgla i naftalenu/ i oddestylowaniu w obecności roztworu buforowego /nasyconego roztworu ortofosforanu jednosodowego/ uwolnionych zasad pirydynowych z niewielką ilością amoniaku. Zawartość zasad pirydynowych w destylacie oznacza się za pomocą różnicowego miareczkowania kwasem siarkowym wobec dwóch wskaźników:

- w obecności alfa-naftoloftaleiny odmiareczkowuje się amoniak,

- w obecności błękitu bromofenolowego odmiareczkowuje się zasady pirydynowe.

2.1.2. Aparatura i przyrządy

a/ Aparatura do wiązania zasad pirydynowych wg rys.1, w której skład wchodzą:



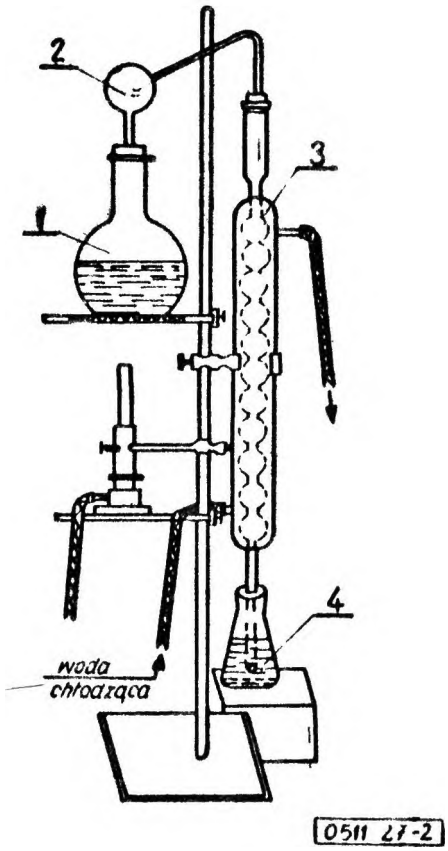
Rys.1. Zestaw aparatury do oznaczania zawartości zasad pirydynowych w gazie koksowniczym.

1,2,3-płuczki z kwasem siarkowym, 4-płuczka z kwasem pikrynowym, 5-płuczka z wodorotlenkiem sodowym, 6-gazomierz, 7-przewód gazowy.

- płuczki gazowe /Drechsela/ 1,2,3,4,5 pojemności 250 cm^3 /w przypadku analizy gazu przed sytnikiem płuczka 1 powinna mieć pojemność 500 cm^3/,
- gazomierz laboratoryjny 6, sprawdzony wg BN-65/0543-02.

b/ Aparatura do odpędzania zasad pirydynowych wg rys.2, w której skład wchodzą:

- kolba destylacyjna 1 pojemności 500 lub 1000 cm^3,
- łapacz kropel 2,
- chłodnica kulkowa 3 długości około 300 cm,
- kolba stożkowa /odbieralnik/ 4 pojemności 300 lub 500 cm^3.



Rys. 2. Aparatura do odpędzania zasad pirydynowych.
1-kolba okrągłodenna, 2-łapacz kropel /deflegmator/, 3-chłodnica, 4-odbieralnik

c/ Biureta pojemności 25 lub 50 cm^3 o działce elementarnej 0,05 cm^3.

2.1.3. Odczynniki i roztwory

a/ Kwas siarkowy cz.d.a., roztwory 0,1n i 10-procentowy.

b/ Kwas pikrynowy cz., roztwór nasycony: 8,0 g kwasu pikrynowego rozpuścić w wodzie destylowanej w kolbie pomiarowej pojemności 1000 cm^3 uzupełnić wodą destylowaną do kreski i wymieszać. Chłodzić w temperaturze 0^oC w ciągu 3 godzin, a następnie odsączyć ewentualnie wydzielone kryształy.

c/ Ortofosforan jednosodowy /$NaH_2PO_4.H_2O$/ cz.d.a., roztwór buforowy - nasycony w temperaturze pokojowej: w kolbie pomiarowej pojemności 100 cm^3 rozpuścić 85g ortofosforanu jednosodowego w wodzie destylowanej, dopełnić do kreski i wymieszać. Wykonać próbę z chlorkiem barowym na obecność ortofosforanu dwusodowego: kropla roztworu dodana do 5 cm^3 wody destylowanej nie powinna dać zmętnienia z dwoma kroplami 10-procentowego roztworu chlorku barowego cz.d.a. W przypadku pojawienia się zmętnienia należy roztwór przygotować z innej partii odczynnika, dla którego próba z chlorkiem barowym da wynik ujemny.

d/ Wodorotlenek sodowy cz.d.a., roztwory 1n i 30-procentowy wolne od węglanów, przygotowane wg PN-68/C-06500. Woda

stosowana do przygotowania roztworów powinna być uwolniona od dwutlenku węgla przez gotowanie i ochłodzona w atmosferze wolnej od dwutlenku węgla.

e/ Wskaźnik alfa-naftaloftaleina, roztwór alkoholowy 0,1 procentowy: 0,1 g wskaźnika rozpuścić w 50 cm^3 alkoholu etylowego w kolbie pomiarowej o pojemności 100 cm^3, dopełnić wodą destylowaną do kreski i wymieszać.

f/ Wskaźnik błękit bromofenolowy, roztwór 0,1-procentowy, przygotowany jak następuje, w zależności od postaci wskaźnika /sól sodowa lub kwas/:

- w przypadku soli sodowej: 0,1 g wskaźnika rozpuścić w 100 cm^3 wody destylowanej,
- w przypadku kwasu: 0,1 g wskaźnika rozpuścić w 20 cm^3 alkoholu etylowego lub w 3 cm^3 0,05n roztworu wodorotlenku sodowego, a następnie dopełnić do objętości 100 cm^3 wodą destylowaną.

2.1.4. Wykonanie oznaczania

2.1.4.1. Wiązanie zasad pirydynowych i amoniaku z gazu na siarczany. Przygotować aparaturę wg 2.1.2 a/ i napełnić płuczki jak następuje:

- w przypadku analizy gazu przed sytnikiem do płuczki 1 nalać 200 cm^3 10-procentowego kwasu siarkowego z kilkoma kroplami wskaźnika błękitu bromofenolowego, a do płuczek 2 i 3 po 50 cm^3 tego kwasu, płuczkę 4 wypełnić do 1/3 objętości nasyconym roztworem kwasu pikrynowego, płuczkę 5 30-procentowym roztworem wodorotlenku sodowego,
- w przypadku analizy gazu po sytniku płuczki napełnić tak samo z wyjątkiem płuczki 1, do której nalać 50 cm^3 kwasu siarkowego zamiast 200 cm^3.

Aparaturę zestawić wg rys.1, łącząc ze źródłem badanego gazu według wytycznych BN-75/0540-02 p.3.1. Sprawdzić szczelność połączeń /przy otwartym dopływie gazu do aparatury, a zamkniętym wylocie z gazomierza nie powinny pokazywać się pęcherzyki gazu w płuczkach/, zanotować stan

gazomierza i rozpocząć przepuszczanie gazu przez aparaturę według wytycznych BN-65/0543-02. Objętość i szybkość przepuszczanego gazu zależy od rodzaju pobieranej próbki:

- w przypadku gazu przed sytnikiem należy przepuścić około 500 dm^3 gazu z prędkością 100-200 dm^3/h,
- w przypadku gazu po sytniku należy przepuścić 1500-2000 dm^3 gazu z prędkością 300 dm^3/h.

Po zakończeniu przepuszczania gazu zanotować stan gazomierza i odłączyć płuczki z kwasem siarkowym. Wyjąć z płuczek korki wraz z rurkami doprowadzającymi gaz i spłukać je wodą destylowaną do płuczek. Sprawdzić zabarwienie /odczyn/ roztworu w płuczce 1, zawierającej wskaźnik. Roztwór powinien mieć barwę żółto-zieloną /odczyn kwaśny/. W przypadku zabarwienia się roztworu na niebiesko-fioletowo należy powtórzyć wiązanie amoniaku i zasad pirydynowych, przepuszczając przez płuczki mniejszą objętość gazu.

Zawartość płuczek 1,2 i 3 przelać do kolby destylacyjnej pojemności 500 lub 1000 cm^3 /w zależności od objętości roztworu/, przemyć płuczki wodą destylowaną i dołączyć ją do roztworu w kolbie.

2.1.4.2. Zobojętnianie mieszaniny siarczanu amonowego i siarczanów zasad pirydynowych. Kwaśny roztwór siarczanów w kolbie destylacyjnej doprowadzić do wrzenia i utrzymywać w tym stanie w ciągu 10 min w celu odpędzenia naftalenu, siarkowodoru i dwutlenku węgla. Roztwór ochłodzić i zobojętnić wstępnie 30-procentowym roztworem wodorotlenku sodowego wobec błękitu bromofenolowego, kontrolując przebieg zobojętnienia papierkiem uniwersalnym, a następnie 1n roztworem wodorotlenku sodowego do trwałej zmiany barwy na niebieską /pH = 6-7/.

2.1.4.3. Oddzielanie zasad pirydynowych i ich miareczkowanie. Do zobojętnionego roztworu w kolbie destylacyjnej dodać 20 cm^3 roztworu buforowego wg 2.1.3 e/ i kolbę połączyć z chłodnicą kulkową wg rys.2. Dolny koniec chłodnicy

umieścić w odbieralniku /w kolbie stozkowej/ w taki sposób, aby znajdował się w odległości 30-40 mm od dna kolby. Otwór odbieralnika zamknąć watą, włączyć przepływ wody przez chłodnicę i oddestylować zawartość kolby kulistej do $\frac{1}{3}$ początkowej objętości cieczy. Odłączyć odbieralnik z destylatem, zawierającym uwolnione zasady pirydynowe z niewielką ilością amoniaku, i dodać do roztworu wskaźnik alfa-naftaloftaleinę w ilości 1 kropla na 10 cm^3 cieczy. Odmiareczkować amoniak 0,1n roztworem kwasu siarkowego do zmiany barwy zielono-niebieskiej na blado-różowo-żółtą. Następnie dodać wskaźnik błękit bromofenolowy, również w ilości 1 kropla na 10 cm^3 cieczy, i miareczkować dalej zasady pirydynowe 0,1n roztworem kwasu siarkowego do zmiany barwy niebiesko-fioletowej na żółto-zieloną /niebieski odcień powinien zniknąć/.

Wykonać ślepą próbę w celu wyznaczenia poprawki na ilość kwasu siarkowego potrzebną do osiągnięcia punktu równoważnikowego wskaźnika błękitu bromofenolowego w wodzie destylowanej. W tym celu wodę destylowaną o objętości równej objętości cieczy otrzymanej w wyniku miareczkowania destylatu zmiareczkować tym samym roztworem 0,1n kwasu siarkowego w obecności tej samej ilości wskaźnika do zmiany barwy z niebiesko-fioletowej na zielono-żółtą.

2.1.5. Obliczanie wyniku oznaczania. Zawartość zasad pirydynowych /X_1/ w badanym gazie koksowniczym obliczyć w g/m^3 wg wzoru

$$X_1 = \frac{/v_1 - v_2/ \cdot 0{,}0095 \cdot 1000}{V_o} \qquad /1/$$

w którym:

v_1 - objętość ściśle 0,1n roztworu kwasu siarkowego zużyta do zmiareczkowania zasad pirydynowych /po dodaniu błękitu bromofenolowego/, cm^3,

v_2 - objętość ściśle 0,1n roztworu kwasu siarkowego zużyta do zmiareczkowania wody destylowanej /ślepa próba/, cm^3,

0,0095 - umowna liczba gramów zasad pirydynowych odpowiadająca 1 cm^3 0,1n roztworu kwasu siarkowego, g,

V_0 - objętość przepuszczonego gazu przeliczona na warunki normalne wg BN-65/0543-02, dm^3.

2.1.6. Dopuszczalna różnica między wynikami dwóch oznaczań wykonywanych z równocześnie pobieranych próbek gazu z tego samego punktu:

0,050 g/m^3 dla gazu przed sytnikiem,

0,025 g/m^3 dla gazu po sytniku.

2.1.7. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną co najmniej dwóch oznaczań zgodnych z 2.1.6, zaokrąglając ją do 0,01 g/m^3 wg PN-70/N-02120. Dla potrzeb ruchowych przyjąć wynik jednego oznaczania.

2.2. Oznaczanie zawartości zasad pirydynowych w wodzie amoniakalnej

2.2.1. Zasada metody. Metoda polega na oddestylowaniu zasad pirydynowych /wraz z amoniakiem/ z wody amoniakalnej, związaniu ich kwasem siarkowym w siarczany zasad pirydynowych /obok siarczanu amonowego/ oraz ponownym ich oddestylowaniu z zobojętnionego roztworu i zmiareczkowaniu jak w 2.1.1.

2.2.2. Aparatura i przyrządy

a/ Aparatura do odpędzania zasad pirydynowych wg 2.1.2 b/, przy czym odbieralnik /kolba stożkowa/ może być mniejszy /200 lub 300 cm^3/.

b/ Wkraplacz pojemności 100 cm^3.

c/ Kolba stożkowa pojemności 300-500 cm^3.

d/ Biureta jak w 2.1.2 c/.

2.2.3. Odczynniki i roztwory

a/ Kwas siarkowy cz.d.a., roztwory 0,1n i 20-procentowy.

b/ Wodorotlenek sodowy cz.d.a., roztwory jak w 2.1.3 d/.

c/ Roztwór buforowy jak w 2.1.3 c/.
d/ Wskaźniki jak w 2.1.3 e/ i f/.

2.2.4. Pobieranie próbek. Próbki wody amoniakalnej należy pobierać zgodnie z wytycznymi PN-53/C-04570 w następujących miejscach:

- wody amoniakalnej surowej z przewodu przed odpędzaczem amoniaku,
- wody amoniakalnej odpędzonej z przewodu za odpędzaczem amoniaku.

2.2.5. Wykonanie oznaczania

2.2.5.1. Wiązanie zasad pirydynowych i amoniaku z wody amoniakalnej na siarczany. Do kolby destylacyjnej pojemności 500 cm^3 odmierzyć badaną próbkę o objętości:

- 100 cm^3 wody amoniakalnej surowej,
- 250 cm^3 wody amoniakalnej odpędzonej.

Kolbę zamknąć korkiem gumowym o dwóch otworach, w których umieszczone są: wkraplacz i deflegmator. Kolbę połączyć poprzez deflegmator z chłodnicą kulkową zgodnie z rys.2. Do kolby stożkowej nalać 20 cm^3 20-procentowego roztworu kwasu siarkowego oraz dodać 20 kropli wskaźnika błękitu bromofenolowego.

Kolbę stożkową z kwasem siarkowym umieścić jako odbieralnik pod chłodnicą kulkową w taki sposób, aby jej koniec był zanurzony w cieczy. Jeżeli warstwa cieczy jest zbyt cienka, by otwór skośnie ściętego końca chłodnicy był całkowicie przykryty, do odbieralnika można dodać odpowiednią ilość wody destylowanej. Do wkraplacza nalać 50 cm^3 30-procentowego roztworu wodorotlenku sodowego i rozpocząć ogrzewanie kolby destylacyjnej. Od chwili osiągnięcia przez ciecz stanu wrzenia dozować kroplami roztwór wodorotlenku sodowego aż do całkowitego wyczerpania zawartości wkraplacza i oddestylować około 2/3 roztworu wyjściowego.

Zawartość odbieralnika powinna mieć odczyn kwaśny /zabarwienie żółto-zielone/. W przypadku zmiany barwy na niebiesko-

fioletową należy powtórzyć destylację, stosując mniejszą objętość próbki lub więcej kwasu siarkowego w odbieralniku.

Kwaśną zawartość odbieralnika po destylacji przenieść do innej kolby destylacyjnej pojemności 500 cm^3, przemyć odbieralnik wodą destylowaną i dołączyć ją do roztworu w kolbie.

2.2.5.2. Zobojętnianie mieszaniny siarczanów i wydzielanie zasad pirydynowych. Ciecz w kolbie destylacyjnej, zawierającą siarczan amonowy, siarczany zasad pirydynowych i wolny kwas siarkowy, zobojętnić wstępnie 30-procentowym roztworem wodorotlenku sodowego /chłodząc kolbę wodą/, a następnie 1n roztworem wodorotlenku sodowego do pojawienia się trwałego niebieskiego zabarwienia i dalej postępować wg 2.1.4.3.

2.2.6. Obliczanie wyniku oznaczania. Zawartość zasad pirydynowych /X_2/ w badanej wodzie amoniakalnej obliczyć w g/dm^3 według wzoru

$$X_2 = \frac{/v_1 - v_2/ \cdot 0{,}0095 \cdot 1000}{V} \qquad /2/$$

w którym:

v_1, v_2 i 0,0095 - jak we wzorze /1/

V - objętość próbki wody amoniakalnej pobranej do destylacji wg 2.2.5.1, cm^3.

2.2.7. Dopuszczalna różnica między wynikami dwóch oznaczań wykonanych z tej samej średniej próbki laboratoryjnej wynosi 5% wyniku wyzszego.

2.2.8. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczań zgodnych z 2.2.7, zaokrąglając ją do 0,01 g/dm^3 wg PN-70/N-02120. Dla potrzeb ruchowych przyjąć wynik jednego oznaczania.

2.3. Oznaczanie zawartości zasad pirydynowych w roztworze sytnikowym

2.3.1. Zasada metody polega na zobojętnieniu próbki roztworu sytnikowego zawierającego siarczan amonowy, siarczany zasad pirydynowych i wolny kwas siarkowy, a następnie wydzieleniu i zmiareczkowaniu uwolnionych zasad pirydynowych jak w 2.1.1.

2.3.2. Aparatura i przyrządy

a/ Aparatura do odpędzania zasad pirydynowych wg 2.1.2 b/, przy czym jako odbieralnik należy zastosować kolbę stożkową pojemności 250 cm^3.

b/ Kolba pomiarowa pojemności 250 cm^3.

c/ Biureta jak w 2.1.2 c/.

2.3.3. Odczynniki i roztwory

a/ Kwas siarkowy cz.d.a., roztwór 0,1n.

b/ Wodorotlenek sodowy cz.d.a., roztwór 1n jak w 2.1.3 d/.

c/ Roztwór buforowy jak w 2.1.3 c/.

d/ Wskaźniki jak w 2.1.3 e/ i f/.

2.3.4. Pobieranie i przygotowanie próbki do badania. Próbki roztworu sytnikowego należy pobierać zgodnie z PN-73/C-04333 z krystalizatora lub garnka przelewowego sytnika, w miarę możliwości bez kryształów. Średnią próbkę laboratoryjną o objętości 200-300 cm^3 należy ogrzać na łaźni wodnej do temperatury równej temperaturze roztworu w sytniku, to jest do zaniku wytrąconych w czasie ochłodzenia próbki kryształów i utrzymywać w tej temperaturze w ciągu 10-15 minut, ciągle mieszając.

2.3.5. Wykonanie oznaczania. Z próbki przygotowanej wg 2.3.4 odmierzyć dokładnie 100 cm^3 badanego roztworu sytnikowego do kolby pomiarowej pojemności 250 cm^3, dopełnić wodą destylowaną do kreski i wymieszać. Do kolby destylacyjnej przenieść pipetą 25 cm^3 roztworu z kolby pomiarowej, dodać 50 cm^3 wody destylowanej i 5-8 kropli wskaźnika

błękitu bromofenolowego, a następnie dodawać do zawartości kolby destylacyjnej in roztwór wodorotlenku sodowego do chwili zabarwienia się roztworu na kolor niebieski i postępować dalej wg 2.1.4.3.

2.3.6. Obliczanie wyników oznaczania. Zawartość zasad pirydynowych w roztworze sytnikowym w temperaturze sytnika $/X_3/$ obliczyć w g/dm^3 według wzoru

$$X_3 = \frac{/v_1 - v_2/ \cdot 0,0095 \cdot 250 \cdot 1000}{100 \cdot 25} \qquad /3/$$

w którym:

v_1, v_2 i 0,0095 - jak we wzorze /1/.

2.3.7. Dopuszczalna różnica między wynikami dwóch oznaczań wykonanych z tej samej próbki laboratoryjnej wynosi 2,5% wyniku wyzszego.

2.3.8. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczań zgodnych z 2.3.7, zaokrąglając ją do $0,01/dm^3$ wg PN-70/N-02120 Dla potrzeb ruchowych przyjąć wynik jednego oznaczania.

2.4. Oznaczanie zasad pirydynowych w siarczanie amonowym

2.4.1. Zasada metody polega na zobojętnieniu próbki rozpuszczonego w wodzie badanego siarczanu amonowego, a następnie wydzieleniu i zmiareczkowaniu uwolnionych zasad pirydynowych jak w 2.1.1.

2.4.2. Aparatura i przyrządy - jak w 2.3.2.

2.4.3. Odczynniki i roztwory - jak w 2.3.3.

2.4.4. Pobieranie próbek. Próbki siarczanu amonowego do badań należy pobierać i przygotowywać wg PN-67/C-87000.

2.4.5. Wykonanie oznaczania. W kolbie pomiarowej pojemności 250 cm^3 rozpuścić w wodzie destylowanej 100 g próbki

badanego siarczanu amonowego zważonego z dokładnością do 0,1 g, dopełnić wodą destylowaną do kreski i wymieszać. Do kolby destylacyjnej przenieść 25 cm^3 roztworu i postępować dalej jak w 2.3.5.

2.4.6. Obliczanie wyników oznaczania. Zawartość zasad pirydynowych w siarczanie amonowym /X_4/ obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_4 = \frac{/v_1 - v_2/ \cdot 0,0095 \cdot 250 \cdot 100}{100 \cdot 25} \qquad /4/$$

w którym:

v_1, v_2 i 0,0095 jak we wzorze /1/.

2.4.7. Dopuszczalna różnica między wynikami dwóch oznaczań wykonanych z tej samej próbki laboratoryjnej wynosi 5% wyniku wyższego.

2.4.8. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczań zgodnych z 2.4.7, zaokrąglając ją do 0,01%.

2.5. Oznaczanie zasad pirydynowych w benzolu surowym

2.5.1. Zasada metody polega na ekstrakcji z benzolu surowego zasad pirydynowych kwasem siarkowym, rozłożeniu otrzymanych siarczanów zasad pirydynowych wodorotlenkiem sodowym, oddestylowaniu uwolnionych zasad pirydynowych do odbieralnika ze znaną objętością kwasu siarkowego i odmiareczkowaniu nadmiaru kwasu wodorotlenkiem sodowym.

Do szybkiej międzyoperacyjnej analizy dopuszcza się stosowanie metody uproszczonej, polegającej na odmiareczkowaniu nadmiaru kwasu siarkowego zużytego do ekstrakcji zasad pirydynowych z benzolu surowego, z pominięciem rozkładania otrzymanych siarczanów i powtórnego wiązania oddestylowanych zasad.

2.5.2. Aparatura i przyrządy

a/ Aparatura do odpędzania zasad pirydynowych wg 2.1.2 b/.

b/ Rozdzielacz pojemności 1000 lub 200 cm^3.

c/ Biureta pojemności 25-50 cm^3 o działce elementarnej 0-05 cm^3.

2.5.3. Odczynniki i roztwory

a/ Kwas siarkowy cz.d.a., roztwory 1n lub 0,1n i 20-procentowy.

b/ Wodorotlenek sodowy cz.d.a., roztwory 1n lub 0,01n i 30-procentowy.

c/ Wskaźnik - oranż metylowy, roztwór 0,1-procentowy.

2.5.4. Pobieranie próbek. Próbki benzolu surowego do badań należy pobierać i przygotowywać wg PN-75/C-04333.

2.5.5. Wykonanie oznaczania

2.5.5.1. Sposób dokładny. Do rozdzielacza pojemności 1000 cm^3 odmierzyć 500 cm^3 badanego benzolu surowego i dodać 30-40 cm^3 20-procentowego roztworu kwasu siarkowego. Zawartość rozdzielacza wytrząsać energicznie w ciągu 10-15 minut i pozostawić do całkowitego rozdzielenia się warstw. Dolną warstwę, stanowiącą siarczany zasad pirydynowych, odpuścić do kolby destylacyjnej pojemności 500 cm^3, a do pozostałego w rozdzielaczu benzolu surowego dodać 30 cm^3 wody destylowanej. Wytrząsać w ciągu 5 min i pozostawić do rozdzielenia się warstw, po czym dolną warstwę odpuścić do roztworu w kolbie. Przemywanie benzolu surowego w rozdzielaczu wodą powtórzyć jeszcze dwukrotnie w ten sam sposób, dołączając wodę z przemycia do roztworu w kolbie. Zawartość kolby wymieszać i stopniowo zobojętniać 30-procentowym roztworem wodorotlenku sodowego. W czasie tej czynności powinno następować odbarwianie się początkowo brązowego roztworu w kolbie, wskazujące na rozkład siarczanów zasad pirydynowych. Zobojętnianie prowadzić aż do całkowitego odbarwienia.

Kolbę destylacyjną z roztworem zawierającym wolne zasady pirydynowe połączyć z chłodnicą wg rys.2. Do odbieralnika wprowadzić 50 cm^3 dokładnie odmierzonego 1n roztworu

kwasu siarkowego zabarwionego 2-3 kroplami oranżu metylowego. Odbieralnik ustawić pod chłodnicą w ten sposób, aby jej koniec był zanurzony w cieczy. Oddestylować co najmniej połowę objętości kolby i odłączyć odbieralnik, opłukując do niego koniec chłodnicy. Jeżeli na dnie odbieralnika wystąpią oleiste krople ciężkich zasad pirydynowych, należy je dokładnie rozbić pręcikiem szklanym i mieszać do całkowitego rozpuszczenia w cieczy.

Roztwór w odbieralniku miareczkować 1n roztworem wodorotlenku sodowego do zmiany zabarwienia z różowego na cebulkowy. W przypadku, gdy koniec miareczkowania jest trudny uchwytny, należy dodać jeszcze 2-3 krople oranżu metylowego.

2.5.5.2. Sposób uproszczony. Do rozdzielacza pojemności 200 cm^3 odmierzyć 50 cm^3 badanego benzolu surowego, dodać 30-60 cm^3 /w zależności od przewidywanej zawartości zasad pirydynowych/ dokładnie odmierzonego 0,1n roztworu kwasu siarkowego i wytrząsać energicznie w ciągu 10-15 min. Pozostawić do rozdzielenia się warstw. Dolną warstwę zawierającą siarczany zasad pirydynowych oraz nadmiar kwasu siarkowego odpuścić do kolby stożkowej, pozostały w rozdzielaczu benzol surowy przemyć dwukrotnie wodą destylowaną w porcjach po 30 cm^3, odpuszczając ją do tej samej kolby stożkowej, po czym całość zmiareczkować 0,1n roztworem wodorotlenku sodowego wobec oranżu metylowego.

2.5.6. Obliczanie wyniku oznaczania. Zawartość zasad pirydynowych w benzolu surowym /X_5/ obliczyć w g/dm^3:

- w przypadku oznaczania metodą dokładną - wg wzoru

$$X_5 = \frac{/50 - v/ \cdot 0,095 \cdot 1000}{500} \qquad /5/$$

w którym:

v - objętość 1n roztworu wodorotlenku sodowego zużytego do zmiareczkowania nadmiaru 1n roztworu kwasu siarkowego, cm^3,

0,095 -umowna liczba gramów zasad pirydynowych, odpowiadająca 1 cm^3 1n roztworu kwasu siarkowego, g,

- w przypadku oznaczania metodą uproszczoną - wg wzoru

$$X_5 = \frac{/v_k - v_w/ \cdot 0{,}0095 \cdot 1000}{50} \qquad /5'/$$

w którym:

v_k - objętość 0,1n roztworu kwasu siarkowego wzięta do związania zasad pirydynowych z benzolu, cm^3,

v_w - objętość 0,1n roztworu wodorotlenku sodowego zużyta do zmiareczkowania nadmiaru 0,1n kwasu siarkowego, cm^3,

0,0095- umowna liczba gramów zasad pirydynowych, odpowiadająca 1 cm^3 0,1n roztworu kwasu siarkowego.

2.5.7. Dopuszczalna różnica między wynikami dwóch oznaczan wykonanych z tej samej próbki laboratoryjnej

Zawartość zasad pirydynowych g/dm^3	Dopuszczalna róznica w stosunku do wyniku wyzszego %
powyżej 1 lub równa 1	2,5
poniżej 1	1,0

2.5.8. Wynik końcowy oznaczania. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną oznaczań zgodnych z 2.5.7, zaokąglając ją do 0,01 g/dm^3 wg PN-70/N-02120. Dla potrzeb ruchowych przyjąć wynik jednego oznaczania.

3. OZNACZANIE KWASOWOŚCI ROZTWORU SYTNIKOWEGO

3.1. Zasada metody polega na zmiareczkowaniu próbki roztworu sytnikowego mianowanym roztworem wodorotlenku sodowego i przeliczeniu na stężenie kwasu siarkowego.

3.2. Odczynniki i roztwory

a/ Wodorotlenek sodowy cz.d.a., roztwór 1n,

b/ Wskaźnik - oranż metylowy, roztwór 0,1-procentowy.

3.3. Wykonanie oznaczania. Z próbki przygotowanej wg 2.3.4 odpipetować 10 cm^3 badanego roztworu sytnikowego do kolby stożkowej pojemności 100-250 cm^3, zawierającej około 50 cm^3 wody destylowanej. Zawartość kolby miareczkować 1n roztworem wodorotlenku sodowego wobec oranżu metylowego jako wskaźnika do uzyskania cebulkowego zabarwienia.

3.4. Obliczanie wyniku oznaczania. Kwasowość roztworu sytnikowego /X_6/ w przeliczeniu na zawartość kwasu siarkowego należy obliczyć w procentach wagowych wg wzoru

$$X_6 = \frac{v_w \cdot 0,049 \cdot 100}{d \cdot 10} \qquad /6/$$

w którym:

v_w - objętość 1n roztworu wodorotlenku sodowego zużytego na zmiareczkowanie próbki badanego roztworu sytnikowego, cm^3,

d - gęstość roztworu sytnikowego w temperaturze 20°C, zmierzona areometrem wg PN-66/C-04004, g/cm^3,

0,049 - liczba gramów kwasu siarkowego odpowiadająca 1 cm^3 1n roztworu wodorotlenku sodowego, g.

3.5. Wynik końcowy oznaczania stanowi wynik jednego oznania wg 3.4.

4. OZNACZANIE ALKALICZNOŚCI ROZTWORU SYTNIKOWEGO Z NEUTRALIZATORA

4.1. Zasada metody polega na zmiareczkowaniu próbki badanego roztworu sytnikowego mianowanym roztworem kwasu siarkowego w obecności oranżu metylowego i przeliczeniu na zawartość amoniaku.

4.2. Odczynniki i roztwory

a/ Kwas siarkowy cz.d.a., roztwór 0,1n.

b/ Wskaźnik - oranż metylowy, roztwór 0,1-procentowy.

4.3. Wykonanie oznaczania. Z próbki pobranej z neutralizatora zgodnie z PN-73/C-04333 odpipetować 10 cm^3 badanego roztworu sytnikowego i wprowadzić do kolby stożkowej pojemności 100-250 cm^3, zawierającej około 50 cm^3 wody destylowanej. Zawartość kolby miareczkować 0,1n roztworem kwasu siarkowego w obecności oranżu metylowego do uzyskania cebulkowego zabarwienia.

4.4. Obliczanie wyniku oznaczania. Alkaliczność roztworu sytnikowego /X_7/ w przeliczeniu na zawartość amoniaku należy obliczyć w g/cm^3 wg wzoru

$$X_7 = \frac{v_k \cdot 0{,}0017 \cdot 1000}{10} \qquad /7/$$

w którym:

v_k - objętość 0,1n roztworu kwasu siarkowego zużytego na zmiareczkowanie próbki badanego roztworu sytnikowego, cm^3,

0,0017- liczba gramów amoniaku odpowiadająca 1 cm^3 0,1n roztworu kwasu siarkowego, g.

4.5. Wynik końcowy oznaczania stanowi wynik jednego oznaczania wg 4.4.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę: Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla.

2. Normy i dokumenty związane

PN-66/C-04004 Przetwory naftowe. Oznaczanie gęstości /masy właściwej/.

PN-73/C-04333 Produkty węglopochodne. Pobieranie próbek i przygotowanie średniej próbki laboratoryjnej.

PN-68/C-06500 Analiza chemiczna. Przygotowanie odczynników, roztworów pomocniczych oraz roztworów do kolorymetrii i nefelometrii.

PN-67/C-87000 Nawozy sztuczne. Pobieranie próbek i przygotowanie średniej próbki laboratoryjnej. Nawozy sypkie.

PN-70/N-02120 Zasady zaokrąglania i zapisywania liczb.

BN-71/0510-01 Koksownictwo. Podstawowe produkty, półprodukty i odpady. Słownictwo.

BN-75/0540-02 Pobieranie próbek paliw gazowych do oznaczania składu.

BN-65/0543-02 Paliwa gazowe. Pomiar objętości gazu za pomocą gazomierza laboratoryjnego.

3. Normy zagraniczne i zalecenia międzynarodowe - brak

4. Autorzy projektu normy - doc. dr H. Gwiner - Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, mgr inż. H. Gordała - Zakłady Koksownicze "Zdzieszowice", mgr inż. A. Maywald - Zakłady Koksownicze "Gliwice", mgr inż. M. Bonk - Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, mgr inz. L. Bereś - Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla, mgr inż. H. Wołk-Łaniewska - Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla.

Be/1220

IChPW-Zabrze, zam. 217 /75, n. 100 egz.