UKD 662.74

Produkty węglopochodne	NORMA BRANZOWA Koksownictwo Metody kontroli analitycznej odfenolowni benzolowo-ługowych w koksowniach	BN-74 0511- 25 Grupa katalogowa X 39

1. W S T Ę P

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy są metody badań wchodzące w zakres kontroli analitycznej odfenolowni benzolowo-ługowych.

1.2. Zakres zastosowania normy. Norma obejmuje metody oznaczania następujących parametrów świadczących o właściwym przebiegu procesu odfenolowania koksowniczej wody amoniakalnej metodą benzolowo-ługową:

a/ gęstości fenolobenzolu i fenolanu sodowego,

b/ zawartości fenoli w fenolobenzolu,

c/ zawartości fenoli w fenolanie sodowym z ługowników,

d/ zawartości alkalii całkowitych w fenolanie sodowym z ługowników,

e/ zawartości fenoli w wodzie amoniakalnej surowej i odfenolowanej.

1.3. Określenia

1.3.1. Fenolobenzol jest to benzol surowy koksowniczy zawierający związki fenolowe.

1.3.2. Fenolan sodowy z ługowników jest to roztwór wodny mieszaniny soli sodowych fenolu i jego homologów otrzymywany z wód ściekowych koksowniczych, po przejściu przez kolejny ługownik.

Zgłoszona przez Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla
Ustanowiona przez Naczelnego Dyrektora Zjednoczenia Hutnictwa Żelaza i Stali zarządzeniem nr 24/74 z dnia 13 maja 1974 r. jako norma obowiązująca w zakresie czynności określonych normą od dnia 1 lipca 1974 r. /Dz.Norm.i Miar nr , poz. /

1.3.3. Woda amoniakalna surowa /koksownicza/ jest to kondensat wodny zawierający głównie rozpuszczony amoniak, sole amonowe i fenole.

1.3.4. Woda amoniakalna odfenolowana /koksownicza/ jest to woda amoniakalna pozbawiona w znacznym stopniu związków fenolowych w procesie odfenolowania, przed odpędzaniem związków amonowych.

2. METODA OZNACZANIA GĘSTOŚCI

Oznaczanie gęstości fenolobenzolu i fenolanu sodowego z ługowników należy wykonać wg PN-66/C-04004 rozdz.2.1.

3. METODY OZNACZANIA ZAWARTOŚCI FENOLI

3.1. Oznaczanie zawartości fenoli w fenolobenzolu

3.1.1. Zasada metody polega na ekstrakcji fenoli z fenolobenzolu roztworem wodorotlenku sodowego, ich zbromowaniu i jodometrycznym zmiareczkowaniu nadmiaru bromu.

3.1.2. Przyrządy

a/ Rozdzielacz gruszkowy pojemności 500 cm^3.

b/ Cylindry pomiarowe: jeden pojemności 10 cm^3, jeden pojemności 100 cm^3.

c/ Kolby pomiarowe, dwie sztuki, każda pojemności 500 cm^3.

d/ Kolba stożkowa pojemności 200 cm^3.

e/ Kolby stożkowe pojemności 300 cm^3 z doszlifowanym korkiem, co najmniej trzy.

f/ Pipeta pojemności 50 cm^3.

g/ Biureta pojemności 25 cm^3 o działce elementarnej 0,05 cm^3.

1.3.3. Woda amoniakalna surowa /koksownicza/ jest to kondensat wodny zawierający głównie rozpuszczony amoniak, sole amonowe i fenole.

1.3.4. Woda amoniakalna odfenolowana /koksownicza/ jest to woda amoniakalna pozbawiona w znacznym stopniu związków fenolowych w procesie odfenolowania, przed odpędzaniem związków amonowych.

2. METODA OZNACZANIA GĘSTOŚCI

Oznaczanie gęstości fenolobenzolu i fenolanu sodowego z ługowników należy wykonać wg PN-66/C-04004 rozdz.2.1.

3. METODY OZNACZANIA ZAWARTOŚCI FENOLI

3.1. Oznaczanie zawartości fenoli w fenolobenzolu

3.1.1. Zasada metody polega na ekstrakcji fenoli z fenolobenzolu roztworem wodorotlenku sodowego, ich zbromowaniu i jodometrycznym zmiareczkowaniu nadmiaru bromu.

3.1.2. Przyrządy

a/ Rozdzielacz gruszkowy pojemności 500 cm^3.

b/ Cylindry pomiarowe: jeden pojemności 10 cm^3, jeden pojemności 100 cm^3.

c/ Kolby pomiarowe, dwie sztuki, każda pojemności 500 cm^3.

d/ Kolba stożkowa pojemności 200 cm^3.

e/ Kolby stożkowe pojemności 300 cm^3 z doszlifowanym korkiem, co najmniej trzy.

f/ Pipeta pojemności 50 cm^3.

g/ Biureta pojemności 25 cm^3 o działce elementarnej 0,05 cm^3.

3.1.3. Odczynniki i roztwory

a/ Bromianowo-bromkowy roztwór 0,1 n przygotowany wg PN-72/C-04602 ark.04, p.5 a/.

b/ Kwas siarkowy cz.d.a., roztwór 1+4.

c/ Jodek potasowy cz.d.a., roztwór 10 %.

d/ Tiosiarczan sodowy cz.d.a., roztwór 0,1 n.

e/ Wodorotlenek sodowy cz.d.a., roztwór 15 %.

f/ Skrobia rozpuszczalna cz.d.a., roztwór 0,5 %.

3.1.4. Pobieranie próbek. Próbki fenolobenzolu należy pobierać zgodnie z wytycznymi PN-73/C-04333 z kurków probierczych w następujących miejscach:

a/ nasyconego fenolami - za ekstraktorem

b/ odfenolowanego - za ostatnim ługownikiem.

Wielkość każdej z próbek powinna wynosić około 500 cm^3.

3.1.5. Wykonanie oznaczania. Do rozdzielacza odmierzyć cylindrem 100 cm^3 badanego fenolobenzolu, dodać 50 cm^3 wodorotlenku sodowego i wytrząsać w ciągu 5 min. Pozostawić do rozdzielenia się warstw. Warstwę dolną zawierającą fenolan sodowy odpuścić do kolby pomiarowej pojemności 500 cm^3. Do pozostałej w rozdzielaczu warstwy dodać jeszcze 50 cm^3 wodorotlenku sodowego, ponownie wytrząsać w ciągu 5 min i pozostawić do rozdzielenia się warstw. Dolną warstwę połączyć z fenolanem sodowym otrzymanym uprzednio. Zawartość kolby pomiarowej dopełnić wodą destylowaną do kreski i całość dobrze wymieszać.

Do kolby stożkowej pojemności 200 cm^3 odmierzyć pipetą 50 cm^3 tak przygotowanego roztworu i ogrzewać go do chwili zaniku zapachu benzolu. Następnie kolbę ochłodzić, a zawartość jej przenieść ilościowo do drugiej kolby pomiarowej pojemności 500 cm^3, dopełnić wodą destylowaną do kreski i dobrze wymieszać.

Do kolby stożkowej pojemności 300 cm^3 z korkiem na szlif odmierzyć pipetą 50 cm^3 tego roztworu, rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości około 100 cm^3, dodać z biurety 10 cm^3 0,1 n roztworu bromiano-bromkowego i zakwasić kwasem

siarkowym /roztworem 1+4/ w ilości 10 cm^3. Kolbę natychmiast zamknąć doszlifowanym korkiem i umieścić w zaciemnionym miejscu na okres 30 minut.

Po wyjęciu z ciemni, uchylając korka, szybko dodać do zawartości kolby 10 cm^3 10-procentowego jodku potasowego, natychmiast znów kolbę zamknąć, wstrząsnąć jej zawartością i powtórnie umieścić w zaciemnionym miejscu na okres 10 minut.

Zawartość kolby miareczkować następnie 0,1 n roztworem tiosiarczanu sodowego do uzyskania koloru słomkowego, po czym dodać 2 cm^3 roztworu skrobii i miareczkować dalej aż do odbarwienia.

Równolegle należy w analogiczny sposób wykonać "ślepą próbę", używając zamiast badanej próbki wodę destylowaną stosowaną do jej rozcieńczenia.

Warunki oznaczania wymagają, by niezużyty do zbromowania nadmiar odczynnika w roztworze próbki był 2-4 razy większy niż jego zużycie do związania fenoli. Przy zastosowaniu 10 cm^3 odczynnika bromującego - do zmiareczkowania badanej próbki powinno się zużyć 6,5 - 8 cm^3 roztworu tiosiarczanu sodowego. W przypadku, gdy odbarwienie nastąpi przy mniejszym zużyciu tiosiarczanu, oznaczanie należy powtórzyć, stosując do bromowania odpowiednio większą objętość roztworu bromiano-bromkowego.

3.1.6. Obliczanie wyniku oznaczania. Zawartość fenoli /X/ w badanym fenolobenzolu obliczyć w g/dm^3 wg wzoru:

$$X = /V_2 - V_1/ \cdot 0{,}0017 \cdot 1000 \qquad /1/$$

w którym:

V_1 - objętość 0,1 n roztworu tiosiarczanu sodowego zużyta do miareczkowania próbki badanej, cm^3;

V_2 - objętość 0,1 n roztworu tiosiarczanu sodowego zużyta do miareczkowania ślepej próbki, cm^3;

0,0017- masa fenoli o umownie przyjętym składzie /6 części fenolu + 4 części o-krezolu/ odpowiadająca 1 cm^3 0,1 n roztworu tiosiarczanu sodowego, gm

3.1.7. Liczba oznaczań. Należy wykonać dwa oznaczania. Dla celów kontroli ruchu dopuszcza się wykonanie jednego oznaczania.

3.1.8. Dopuszczalna różnica między wynikami dwóch oznaczań nie powinna przekraczać:

- 0,1 g /dm^3 dla fenolobenzolu nasyconego fenolami;
- 0,05 g/dm^3 dla fenolobenzolu odfenolowanego.

3.1.9. Wynik końcowy oznaczania. W przypadku dwóch oznaczań za wynik przyjąć średnią arytmetyczną oznaczań zgodnych z 3.1.8 po zaokrągleniu uzyskanych wartości wg PN-70/N-02120 do 0,1 g/dm^3.

3.2. Oznaczanie zawartości fenoli w fenolanie sodowym z ługowników

3.2.1. Zasada metody polega na zbromowaniu fenoli w roztworze ich soli sodowych i jodometrycznym zmiareczkowaniu nadmiaru bromu.

3.2.2. Przyrządy

a/ Naczyńko wagowe.

b/ Kolby pomiarowe pojemności 500 cm^3, dwie sztuki.

c/ Kolba stożkowa pojemności 300 cm^3.

d/ Kolby stożkowe pojemności 300 cm^3 z doszlifowanym korkiem, co najmniej trzy.

e/ Biureta pojemności 25 cm^3 o działce elementarnej 0,05 cm^3.

f/ Pipety: jedna pojemności 5 cm^3, jedna pojemności 50 cm^3.

3.2.3. Odczynniki

a/ Bromianowo-bromkowy roztwór 0,1 n.

b/ Kwas siarkowy cz.d.a., roztwór 1+4.

c/ Jodek potasowy cz.d.a., roztwór 10 %.

d/ Tiosiarczan sodowy cz.d.a., roztwór 0,1 n.

e/ Skrobia rozpuszczalna cz.d.a., roztwór 0,5 %.

f/ Wodorotlenek sodowy cz.d.a., granulowany

3.2.4. Pobieranie próbek i przygotowanie próbek do analizy. Próbki fenolanu sodowego należy pobierać z poszczególnych ługowników zgodnie z PN-73/C-04333. Z pobranej próbki odważyć w naczyńku wagowym około 25 g badanego fenolanu sodowego z dokładnością do 0,0002 g i przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 500 cm^3. Kolbę dopełnić do kreski wodą destylowaną i całość dobrze wymieszać.

W przypadku dającej się zauważyć warstwy benzolu na powierzchni pobranej z ługownika próbki, należy ją w całości przelać do rozdzialacza, a po rozdzieleniu się warstw pobrać do badania 25 g fenolanu sodowego z dolnej warstwy.

3.2.5. Wykonanie oznaczania. Do kolby stożkowej pojemności 300 cm^3 pobrać pipetą 50 cm^3 przygotowanego wg 3.2.4 roztworu próbki, dodać około 1 g wodorotlenku sodowego i odparować do zaniku zapachu benzolu. Następnie kolbę ochłodzić, a zawartość jej przenieść ilościowo do kolby pomiarowej pojemności 500 cm^3, dopełnić wodą destylowaną do kreski i dobrze wymieszać.

Do kolby stożkowej pojemności 300 cm^3 z korkiem na szlif odmierzyć pipetą 5 cm^3 otrzymanego roztworu, rozcieńczyć wodą destylowaną do objętości około 100 cm^3 i dodać z biurety 20 cm^3 0,1 n roztworu bromiano-bromkowego. Całość zakwasić kwasem siarkowym /1+4/ w ilości 10 cm^3 i dalej postępować jak w p.3.1.5.

3.2.6. Obliczanie wyniku oznaczania. Zawartość fenoli /X_1/ w fenolanie sodowym z kontrolowanego ługownika obliczyć w procentach wg wzoru:

$$X_1 = \frac{/V_4 - V_3/ \cdot 0{,}0017 \cdot 1000}{m} \cdot 100 \qquad /2/$$

w którym:

V_3 - objętość 0,1 n roztworu tiosiarczanu sodowego zużyta do miareczkowania próbki badanej, cm^3;

V_4 - objętość 0,1 n roztworu tiosiarczanu sodowego zużyta do miareczkowania ślepej próbki, cm^3;

m - odważka fenolanu sodowego, g;

0,0017 - masa fenoli o umownie przyjętym składzie /6 części fenolu + 4 części o-krezolu/ odpowiadająca 1 cm^3 0,1 n roztworu tiosiarczanu sodowego, g.

3.2.7. Liczba oznaczań. Należy wykonać dwa oznaczania. Dla celów ruchowych dopuszcza się wykonanie jednego oznaczania.

3.2.8. Dopuszczalna różnica między wynikami dwu oznaczań nie powinna przekraczać 1 % bezwzględnego.

3.2.9. Wynik końcowy oznaczania. W przypadku dwu oznaczań za wynik przyjąć średnią arytmetyczną oznaczań zgodnych z 3.2.8 po zaokrągleniu uzyskanych wartości wg PN-70/N-02120 do 0,1 %.

3.3. Oznaczanie zawartości fenoli w wodzie amoniakalnej surowej i odfenolowanej

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

a/ wody amoniakalnej surowej-z przewodu przed kolumną ekstrakcyjną,

b/ wody amoniakalnej odfenolowanej-z przewodu po kolumnie ekstrakcyjnej.

3.3.2. Wykonanie oznaczania. Oznaczanie zawartości fenoli w wodzie amoniakalnej surowej i odfenolowanej należy wykonać wg PN-72/C-04602 ark.04.

4. METODY OZNACZANIA ZAWARTOŚCI ALKALII

4.1. Zasada metody polega na miareczkowaniu fenolanu sodowego kwasem siarkowym wobec oranżu metylowego jako wskaźnika.

4.2. Odczynniki i roztwory

a/ Kwas siarkowy cz.d.a., roztwór 0,5 n.

b/ Chlorek barowy cz., roztwór 10 %.

c/ Fenoloftaleina, roztwór alkoholowy 10 %.

4.3. Wykonanie oznaczania. W kolbie stożkowej pojemności 250 cm^3 umieścić za pomocą pipety 25 cm^3 próbki fenolanu sodowego przygotowanej wg 3.2.4. Do kolby dodać około 50 cm^3 wody destylowanej i zawartość odparować do objętości około 10 cm^3. Po ochłodzeniu wytrącić węglany za pomocą 10 cm^3 10-procentowego roztworu chlorku barowego, dokładnie wymieszać i bez odsączania osadu miareczkować 0,5 n roztworem kwasu siarkowego wobec fenoloftaleiny jako wskaźnika.

4.4. Obliczanie wyników oznaczania

4.4.1. Obliczanie zawartości alkalii całkowitych

Zawartość alkalii całkowitych /X_2/ w fenolanie sodowym z kontrolowanego ługownika obliczyć w procentach w przeliczeniu na wodorotlenek sodowy /NaOH/ wg wzoru

$$X_2 = \frac{V_5 \cdot 0{,}02 \cdot 20}{m} \cdot 100 \qquad /3/$$

w którym:

V_5 - objętość 0,5 n kwasu siarkowego użyta do miareczkowania, cm^3

m -odważka fenolanu sodowego, g

0,02 - masa wodorotlenku sodowego odpowiadająca 1 cm^3 0,5 n roztworu kwasu siarkowego, g.

4.4.2. Obliczanie zawartości wodorotlenku sodowego związanego. Zawartość wodorotlenku sodowego związanego w fenolanie sodowym /X_3/ obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_3 = X_1 \cdot 0{,}452 \qquad /4/$$

w którym:

X_1 - zawartość fenoli w fenolanie sodowym z ługowników obliczona wg wzoru /2/, %

0,452 - współczynnik przeliczeniowy dla przyjętego stosunku wodorotlenku sodowego do fenoli w fenolanie sodowym.

4.4.3. Obliczanie zawartości wolnego wodorotlenku sodowego. Zawartość wolnego wodorotlenku sodowego w fenolanie sodowym z kontrolowanego ługownika /X_4/ obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_4 = X_2 - X_3 \qquad /5/$$

w którym:

X_2 - zawartość alkalii całkowitych obliczona według wzoru /3/, %

X_3 - zawartość wodorotlenku sodowego związanego obliczona wg wzoru /4/, %.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE

1. Instytucja opracowująca normę - Instytut Chemicznej Przeróbki Węgla.

2. Normy 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-72/C-04602 Arkusz 04 Woda i ścieki. Badania zawartości fenoli. Oznaczanie fenoli lotnych powyżej 10 mg/dm^3 metodą miareczkową bromometryczną

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

3. Autorzy projektu normy - inż. Ludmiła Bereś /Zakłady Koksownicze "Zabrze"/, mgr Halina Gordała /Zakłady Koksownicze "Zdzieszowice"/, mgr Ewa Zabiegaj /Zakład Ochrony Środowiska Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla/, mgr inż. Helena Wołk-Łaniewska /Dział Normalizacji i Ochrony Patentowej Instytutu Chemicznej Przeróbki Węgla/.

Gd/850

10573

IChPW-Zabrze, zam. 221 /74, n.100 egz.