

**TCVN 4916 : 2007
ISO 351 : 1996**

Xuất bản lần 2

**NHIÊN LIỆU KHOÁNG RẮN –
XÁC ĐỊNH TỔNG HÀM LƯỢNG LƯU HUỖNH –
PHƯƠNG PHÁP ĐỐT Ở NHIỆT ĐỘ CAO**

*Solid mineral fuels – Determination of total sulfur –
High temperature combustion method*

HÀ NỘI – 2007

Lời nói đầu

TCVN 4916 : 2007 thay thế TCVN 4916 : 1989.

TCVN 4916 : 2007 hoàn toàn tương đương với ISO 351 : 1996, và bản Đính chính kỹ thuật 1 : 1996.

TCVN 4916 : 2007 do Tiểu ban Kỹ thuật Tiêu chuẩn TCVN/TC27/SC3 *Nhiên liệu khoáng rắn – Than* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Lời giới thiệu

Một phương pháp khác xác định hàm lượng lưu huỳnh tổng khác với quy tiêu chuẩn này được quy định trong ISO 334 : 1992, *Nhiên liệu khoáng rắn – Xác định lưu huỳnh tổng – Phương pháp Eschka*.

Nhiên liệu khoáng rắn – Xác định tổng hàm lượng lưu huỳnh – Phương pháp đốt ở nhiệt độ cao

*Solid mineral fuels – Determination of total sulfur –
High temperature combustion method*

1 Phạm vi áp dụng

Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định tổng hàm lượng lưu huỳnh trong than đá, than nâu, than non, và cốc, bằng phương pháp đốt ở nhiệt độ cao.

2 Tài liệu viện dẫn

Các tài liệu viện dẫn sau là cần thiết khi áp dụng tiêu chuẩn này. Đối với các tài liệu viện dẫn ghi năm ban hành thì áp dụng bản được nêu. Đối với các tài liệu viện dẫn không ghi năm ban hành thì áp dụng phiên bản mới nhất, bao gồm cả các bản sửa đổi (nếu có).

TCVN 318 (ISO 1170) Than và cốc – Tính kết quả phân tích trên những cơ sở khác nhau.

TCVN 1693 (ISO 1988) Than đá – Lấy mẫu.

TCVN 4919 (ISO 687) Cốc – Xác định độ ẩm trong mẫu phân tích.

TCVN 5230 (ISO 587) Nhiên liệu khoáng rắn – Xác định clo bằng hỗn hợp Eschka.

ISO 1015 : 1992 Brown coals and lignites – Determination of moisture content – Direct volumetric method (Than nâu và than non – Xác định hàm lượng ẩm – Phương pháp thể tích trực tiếp).

ISO 2309 Coke – Sampling (Cốc – Lấy mẫu).

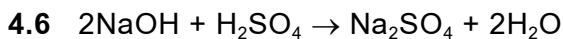
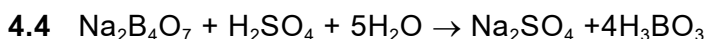
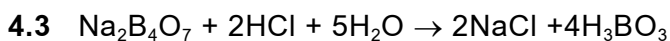
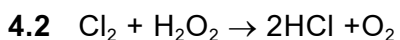
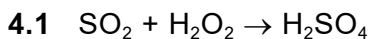
ISO 5068 Brown coals and lignites – Determination of moisture content – Indirect gravimetric method (Than nâu và than non – Xác định hàm lượng ẩm – Phương pháp khối lượng gián tiếp).

ISO 5069-2 Brown coals and lignites – Principles of sampling – Part 2: Sample preparation for determination of moisture content and for general analysis (Than nâu và than non – Nguyên tắc lấy mẫu – Phần 2: Chuẩn bị mẫu để xác định hàm lượng ẩm và để phân tích chung).

3 Nguyên tắc

Khối lượng mẫu xác định của than hoặc cốc được đốt trong dòng oxy, trong lò ống ở nhiệt độ 1 350 °C. Các hơi axit (clo và lưu huỳnh oxit) tạo ra được hấp thụ trong hydro peroxit và được xác định bằng phương pháp chuẩn độ. Tiến hành hiệu chỉnh các kết quả lưu huỳnh có trong tro bằng cách xác định toàn bộ lượng clo sinh ra trong quá trình đốt.

4 Các phản ứng



5 Thuốc thử

CẢNH BÁO Phải cẩn thận khi tiếp xúc với thuốc thử, vì nhiều thuốc thử có tính độc và ăn mòn.

Trong quá trình phân tích, nếu không có quy định khác, thì chỉ dùng thuốc thử loại tinh khiết phân tích và chỉ dùng nước cất hoặc nước có độ tinh khiết tương đương.

5.1 **Nhôm oxit (alumin)**, được nghiền mịn.

5.2 **Hydro peroxit**, dung dịch trung tính khoảng 3 % khối lượng.

Hoà tan 100 ml dung dịch hydro peroxit 30 % khối lượng với nước đến 1 lít và trung hoà bằng dung dịch natri tetraborat (5.4) dùng hỗn hợp chỉ thị (5.6).

5.3 **Thuỷ ngân (II) oxyxyanua**, dung dịch bão hoà ở 20 °C, khoảng 45 g/l.

Bão hoà một thể tích thích hợp nước cất với thuỷ ngân (II) oxyxyanua bằng cách khuấy lâu, lọc và trung hoà phần lọc với axit sunfuric (5.5), sử dụng bromothymol xanh làm chất chỉ thị ngoài. Bảo quản dung dịch trong bình thuỷ tinh tối màu; không để lâu quá 4 ngày.

5.4 **Natri tetraborat**, dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn, $c(\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7) = 0,025 \text{ mol/l}$.

Hoà tan 9,5342 gam natri tetraborat khan trong nước và pha loãng đến 1 lít, lắc đều.

5.5 Axit sunfuric, dung dịch chuẩn độ tiêu chuẩn, $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 0,0125 \text{ mol/l}$.

5.6 Dung dịch chỉ thị hỗn hợp

5.6.1 Dung dịch A

Hoà tan 0,125 g axit benzoic 2-(4-đimethylaminophenylazo), muối natri (metyl đỏ) trong 100 ml nước.

5.6.2 Dung dịch B

Hoà tan 0,083 g chất 3,7-bis(đimethylamino)phenothiazin-5-ylum clorua (metylen xanh) trong 100 ml nước. Bảo quản trong chai tối màu.

5.6.3 Dung dịch hỗn hợp

Trộn lẫn dung dịch A và B có thể tích bằng nhau. Bảo quản trong chai tối màu. Dung dịch hỗn hợp này chỉ dùng trong một tuần.

5.7 Oxy, loại dùng cho phòng thí nghiệm, có độ tinh khiết ít nhất bằng 99,6 % khối lượng.

5.8 Natri hydroxit bảo quản trong môi trường trơ, tốt nhất là dùng cỡ hạt thô, ví dụ từ 1,2 mm đến 1,7 mm và tốt nhất là loại tự chỉ thị.

6 Thiết bị, dụng cụ

6.1 Cân phân tích, có độ chính xác đến 0,1 mg.

6.2 Dụng cụ thuỷ tinh có chia độ, phù hợp yêu cầu đối với loại A trong Tiêu chuẩn về: *Dụng cụ thuỷ tinh dùng cho phòng thí nghiệm và các thiết bị liên quan*.

6.3 Lò nung, có khả năng nung ống có đường kính ngoài khoảng 28 mm, chiều dài từ 125 mm đến 150 mm đến nhiệt độ 1350 °C.

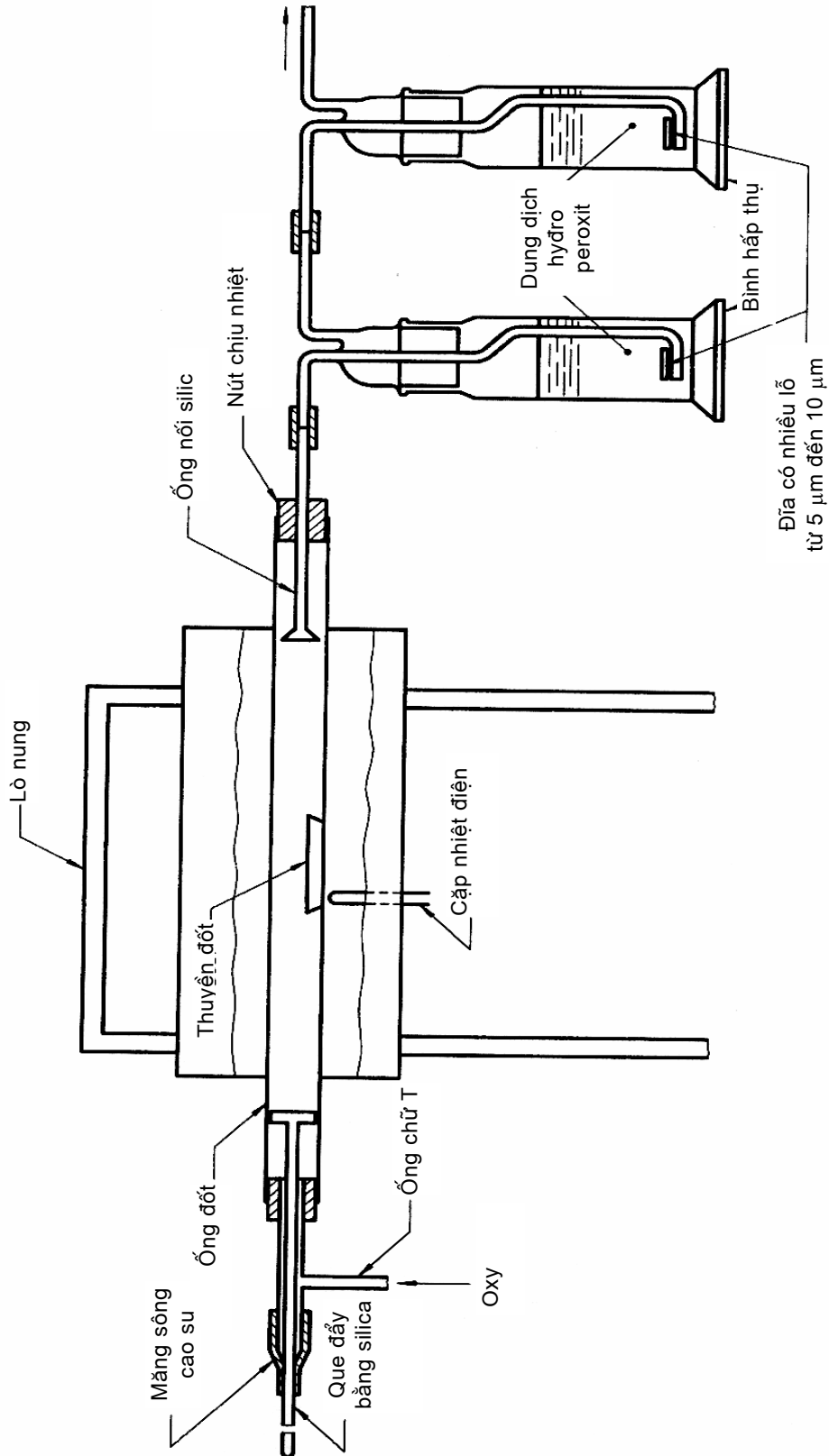
Phù hợp nhất là lò đốt bằng điện, sử dụng các thanh điện trở silic cacbua (có biến áp điều chỉnh) hoặc dây điện trở (có biến trở điều chỉnh).

6.4 Ống đốt, có đường kính ngoài khoảng 28 mm, thành dày 3 mm và dài 650 mm, được làm bằng sứ alumin và kín hơi ở nhiệt độ làm việc (xem Hình 1).

Thích hợp nhất là ống thẳng và có thể sử dụng kết hợp với một ống nối làm bằng silica oxit nóng chảy có một đầu kiểu quả chuông, đầu này tạo ra một khoang hở kẹp với thành trong của ống nung và nút chịu nhiệt (acrylonitril hoặc clopren là thích hợp). Theo cách khác, ống có thể có đầu ra với kiểu vòi với ống nối cho phép làm sạch các sản phẩm ngưng tụ sau mỗi lần thử nghiệm, hoặc sử dụng một ống thẳng bằng sứ alumin chịu nhiệt với một ống nối bằng thuỷ tinh borosilicat

TCVN 4916 : 2007

có đáy nhọn lắp khít với thành ngoài của ống, Trong trường hợp này phải nút đầu cuối của ống đốt bằng sợi khoáng chịu nhiệt thích hợp để ngăn sự ngưng tụ trong ống.



Hình 1 - Bố trí lò và bộ hấp thụ liên hoàn

6.5 Bình chứa oxy, được nối với van kim để kiểm tra lưu lượng oxy (5.7) và lưu lượng kế đo được đến 300 ml/phút. Khi đo cần chú ý, oxy phải qua ống chữ U nhồi bằng natri hydroxit bảo quản trong môi trường trơ (5.8).

6.6 Thuyền đốt, bằng sứ không tráng men và không chứa sắt, thuyền có các kích thước tối thiểu:

dài 45 mm, rộng 12,5 mm và sâu 10 mm, khi thuyền dùng cho mẫu là than đá và cốc, và có các kích thước nhỏ nhất khoảng: dài 75 mm, rộng 15 mm và sâu 10 mm, khi thuyền dùng cho các mẫu than nâu và than non.

6.7 Dây chịu nhiệt, dày khoảng 2 mm và dài 450 mm một đầu có móc dùng để kéo các thuyền sứ trong ống đốt ra đặt lên tấm chịu lửa.

6.8 Que đẩy bằng silica hoặc bằng thép, có dạng thanh hoặc ống, có đường kính khoảng 6 mm và dài 450 mm, đường kính đĩa đầu dẹt 12 mm, dùng để đẩy thuyền vào vùng nóng của ống đốt. Que đẩy vượt nhẹ qua ống chữ T bằng thủy tinh hoặc kim loại một đầu lắp vào ống đốt, đầu kia gắn kín bằng màng sông cao su (xem Chú thích 1) và cho phép que đẩy trượt trên đó. Que đẩy ngăn ngừa sự thoát oxy đi vào phần thân ống chữ T. Que đẩy có đầu cuối hình đĩa để thuận tiện cho việc xác định vị trí của thuyền đốt trong lò đốt.

CHÚ THÍCH 1 Màng sông cao su cần được thay thế định kỳ để tránh sự rò rỉ.

6.9 Hai bình hấp thụ, có dung tích khoảng 150 ml, có thể là ống đùn lớn, các bình cổ rộng hoặc các bình Dreschel, mỗi bình chứa một đĩa thủy tinh có nhiều lỗ; có kích thước lỗ từ 0,015 mm đến lớn nhất là 0,040 mm trong ống phân phối khí. Đường kính bình hấp thụ phải thích hợp để đĩa được phủ một lớp dung dịch hấp thụ ít nhất là 25 mm. Nối ống nối silica hoặc ống phản ứng đã lắp cụm ống nối với bình hấp thụ thứ nhất. Nối cụm này với bình hấp thụ thứ hai.

Cách khác là sử dụng bình hấp thụ đơn hẹp có đường kính khoảng 35 mm và sâu 150 mm, sao cho một đĩa sục khí có kích thước lỗ từ 0,015 mm đến 0,040 mm được phủ ở độ sâu ít nhất là 90 mm.

Để ngăn sự rò rỉ ở màng sông cao su của đầu vào do áp lực của sự sục khí bằng đĩa thủy tinh có nhiều lỗ, nối bình hấp thụ thứ hai với bơm hút nước qua một bộ điều chỉnh áp suất để duy trì sự hút nhẹ qua đầu vào của ống đốt.

Hình 1 mô tả mô hình lắp ráp thiết bị phù hợp.

7 Chuẩn bị mẫu thử

TCVN 4916 : 2007

Chuẩn bị mẫu thử để phân tích chung theo TCVN 1963 (ISO 1988), ISO 2309 hoặc ISO 5069-2. Đảm bảo hàm lượng ẩm của mẫu phải cân bằng với độ ẩm phòng thí nghiệm mà mẫu tiếp xúc, nếu cần, rải mẫu thành lớp mỏng trong thời gian ngắn nhất để cân bằng độ ẩm.

Trước khi xác định, trộn đều mẫu thử ít nhất là một phút, tốt nhất là trộn bằng máy.

Nếu kết quả tính toán khác so với kết quả ở trạng thái “khô không khí” (xem điều 10), thì sau khi cân phần mẫu thử (xem điều 8), sử dụng phần còn lại của mẫu thử xác định hàm lượng ẩm theo TCVN 4919 (ISO 687), ISO 1015 hoặc ISO 5068. Chuẩn bị một phần nhỏ mẫu thử, nếu phép xác định clo bằng phương pháp Eschka TCVN 5230 (ISO 587) yêu cầu.

8 Cách tiến hành

Nâng nhiệt độ của lò (6.3) đến 1 350 °C. Cân khoảng 0,5 g mẫu thử (điều 7) chính xác đến 0,1 mg và rải đều vào thuyền đốt (6.6). Phủ mẫu bằng khoảng 0,5 g nhôm oxit (5.1). Đong 100 ml dung dịch hydro peroxit (5.2) chia cho hai bình hấp thụ (6.9) hoặc rót cả vào một bình hấp thụ đơn.

Chỉnh bơm hút sao cho dòng không khí có tốc độ cao được hút ở áp suất không đổi qua bình hấp thụ. Đưa ống nối silic vào trong ống đốt (6.4) và vặn nút. Điều chỉnh lưu lượng oxy (5.7) đến 300 ml/phút.

Đưa thuyền đựng mẫu từ phía đầu của ống đốt sao cho tâm của thuyền cách điểm giữa của vùng nóng nhất là 240 mm và đóng nút đưa que đẩy (6.8) và ống dẫn oxy vào. Sau một phút, đẩy thuyền đốt về phía trước 40 mm. Ở cuối mỗi chu kỳ một phút trong năm chu kỳ, đẩy thuyền về phía trước 40 mm, mỗi lần lại rút que đẩy ra để tránh biến dạng. Sau lần đẩy cuối cùng, thuyền đốt cần ở giữa vùng nóng nhất. Để thuyền đốt ở giữa vùng nóng nhất trong 4 phút tiếp theo. Tháo rời bình hấp thụ ra và dùng dây chịu nhiệt (6.7) để rút thuyền đốt ra đặt trên tấm dày bằng vật liệu chịu nhiệt thích hợp.

Rửa ống nối, thu giữ phần rửa được trong bình hấp thụ đơn hoặc bình hấp thụ thứ nhất nếu dùng hai bình hấp thụ. Chuyển lượng chứa trong các bình hấp thụ vào phễu lọc hình nón 250 ml, sau đó rửa bình hấp thụ và gộp chung phần rửa này vào phễu lọc đó. Thêm 2 hoặc 3 giọt dung dịch chỉ thị hỗn hợp (5.6) và chuẩn độ với dung dịch natri tatraborat (5.4) đến trung tính màu xám của thép. Ghi lại thể tích chuẩn độ. Quy trình này xác định tổng lượng axit, do có clo và các lưu huỳnh oxit (xem phương trình từ 4.1 đến 4.4). Xác định sự hiệu chỉnh clo theo điều 8.1 hoặc 8.2.

Đối với một vài loại than giải phóng chất bốc với lưu lượng cao, giai đoạn nung ban đầu có thể gây cuốn các hạt cacbon. Đối với loại than này và một vài loại cốc nhất định có chất bốc rất thấp (ví dụ như cốc lò đúc), tốc độ đẩy cần giảm đi theo quá trình sau.

Đặt thuyền đốt chứa mẫu sao cho điểm giữa của nó cách điểm giữa của vùng nóng nhất khoảng 240 mm. Sau một phút, đẩy thuyền về phía trước 20 mm. Ở cuối mỗi chu kỳ một phút trong mười một chu kỳ kế tiếp nhau, đẩy thuyền đốt về phía trước 20 mm. Sau đó giữ thuyền đốt trong vùng nóng nhất 4 phút.

8.1 Hiệu chỉnh clo - phương pháp thủy ngân (II) oxyxyanua

Sau khi chuẩn độ dung dịch natri tetraborat (5.4), ion clo tồn tại ở dạng natri clorua. Thêm 20 ml dung dịch thủy ngân (II) oxyxyanua (5.3) để chuyển natri clorua thành natri hydroxit. Chuẩn độ lượng kiềm giải phóng ra bằng axit sunfuric (5.5) (xem phương trình từ 4.5 và 4.6). Ghi lại thể tích chuẩn độ.

CHÚ THÍCH 2 Đối với 0,5 gam phần mẫu thử có chứa đến 1,2 % clo, thì 20 ml dung dịch thủy ngân (II) oxyxyanua là một lượng dư đủ.

8.2 Hiệu chỉnh clo - phương pháp Eschka

Sử dụng một phần mẫu thử khác để xác định hàm lượng clo của mẫu thử, theo quy trình được mô tả trong TCVN 5230 : 2006 (ISO 587 : 1997).

9 Phép thử trắng

Tiến hành phép thử trắng sử dụng quy trình như mô tả trong điều 8, nhưng không có phần mẫu thử.

10 Biểu thị kết quả

Kết quả là giá trị trung bình của hai phép thử, lấy chính xác đến 0,01 % khối lượng.

Các kết quả xác định theo tiêu chuẩn này là mẫu ở trạng thái “khô không khí”. Các kết quả tính toán theo cách khác được nêu trong TCVN 318 (ISO 1170).

10.1 Tính toán sử dụng phương pháp thủy ngân (II) oxyxyanua hiệu chỉnh clo

Tổng hàm lượng lưu huỳnh trong mẫu phân tích, (w_S), biểu thị bằng phần trăm khối lượng, tính theo công thức.

TCVN 4916 : 2007

$$w_s = \frac{3,206[c_1(V_1 - V_2) - c_2(V_3 - V_4)]}{m}$$

Trong đó

m là khối lượng phần mẫu thử, tính bằng gam;

V_1 là thể tích của dung dịch natri tetraborat dùng trong phép xác định, tính bằng mililít;

V_2 là thể tích của dung dịch natri tetraborat dùng trong phép thử trắng, tính bằng mililít;

V_3 là thể tích của dung dịch axit sunfuric dùng trong phép xác định, tính bằng mililít;

V_4 là thể tích của dung dịch axit sunfuric dùng trong phép thử trắng, tính bằng mililít;

c_1 là nồng độ của dung dịch natri tetraborat, biểu thị bằng mol/lit;

c_2 là nồng độ của dung dịch axit sunfuric, biểu thị bằng mol/lit;

0,032 06 là khối lượng của lưu huỳnh tương đương với 1 ml của 1 mol dung dịch natri tetraborat, tính bằng gam.

10.2 Sử dụng phương pháp Eschka hiệu chỉnh clo

Tổng hàm lượng lưu huỳnh trong mẫu phân tích, (w_s), biểu thị bằng phần trăm khối lượng, tính theo công thức.

$$w_s = \frac{0,03206 \times c_1(V_1 - V_2)}{m} \times 100 - \frac{w_{Cl} \times 32,06}{70,92}$$

trong đó

w_{Cl} là hàm lượng clo, biểu thị bằng phần trăm khối lượng, xác định theo phương pháp mô tả trong ISO 587 và hiệu chỉnh hàm lượng ẩm của phần mẫu dùng để xác định lưu huỳnh.

$\frac{32,06}{70,92}$ là tỷ số tỷ trọng của khối lượng nguyên tử tương đối của lưu huỳnh và clo.

11 Độ chụm

11.1 Giới hạn của độ lặp lại

Các kết quả của phép xác định kép được tiến hành ở những thời gian khác nhau, trong cùng một phòng thí nghiệm, do cùng một người thao tác trên cùng một thiết bị, với hai phần mẫu thử đại diện lấy từ cùng một mẫu phân tích, không được chênh nhau quá các giá trị ghi trong Bảng 1.

Bảng 1 – Chênh lệch lớn nhất cho phép giữa các kết quả

Lưu huỳnh	Chênh lệch lớn nhất cho phép giữa các kết quả (được tính theo cùng hàm lượng ẩm)	
	Giới hạn của độ lặp lại	Chênh lệch tới hạn của độ tái lập
≤ 2,5 %	0,05 % giá trị tuyệt đối	0,10 % giá trị tuyệt đối
> 2,5 %	2 % giá trị tương đối	4 % giá trị tương đối

11.2 Chênh lệch tới hạn của độ tái lập

Giá trị trung bình của các kết quả của phép xác định kép thực hiện ở hai phòng thí nghiệm khác nhau, trên các phần mẫu đại diện lấy từ cùng một mẫu phân tích, không được chênh nhau quá các giá trị ghi trong Bảng 1, ở mức 95 % độ tin cậy.

12 Báo cáo thử nghiệm

Báo cáo thử gồm các nội dung sau:

- a) viện dẫn tiêu chuẩn này;
- b) nhận dạng mẫu thử;
- c) kết quả và phương pháp biểu thị kết quả;
- d) những điều kiện không bình thường được ghi lại trong quá trình xác định;
- e) các thao tác không qui định trong tiêu chuẩn này hoặc coi là tùy ý;
- f) ngày, tháng tiến hành phép thử.
