

THAN		TCVN 175 - 86
Phương pháp xác định hàm lượng lưu huỳnh		
Уголь Методы определения содержания серы	Coal Methods for the determination of sulphur content	Gó hiệu lực từ 01-01-1988

Tiêu chuẩn này thay thế cho TCVN 175 — 75, áp dụng cho các loại than đá, than nâu, antraxit và đá cháy, quy định các phương pháp xác định hàm lượng lưu huỳnh chung và các dạng của nó: lưu huỳnh sunfát, lưu huỳnh pyrit và lưu huỳnh hữu cơ.

1. PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG LƯU HUỖNH CHUNG

1.1. Nguyên tắc phương pháp

Đốt mẫu hỗn hợp eska (magiê oxit và natri cacbonat), hòa tan các sunfat tạo thành và kết tủa các ion sunfat bằng bari clorua ở dạng bari sunfat rồi xác định bằng phương pháp trọng lượng.

1.2. Thiết bị và thuốc thử

Lò múp có nhiệt độ nung đến 900°C ;

Pin nhiệt điện và điện kế để đo nhiệt độ ;

Chén nung bằng sứ, dung tích 24 — 30 ml, loại tráng men và không tráng men ;

Khi đốt mẫu với hỗn hợp eska dùng chén sứ không tráng men, dung tích 30 ml. Chén mới phải được đánh số trước và sau khi nung. Chén để kết tủa bari sunfat phải được nung đến khối lượng không đổi và giữ trong bình hút ẩm. Trước lúc nung kết tủa bari sunfat phải kiểm tra lại khối lượng của chén ;

Bình hút ẩm tốt nhất là loại có khóa, dùng axit sunfuric đậm đặc hay canxi clorua hạt làm chất hút ẩm, sau một thời gian phải thay : axit sunfuric khi khối lượng riêng thay đổi (1 tháng 1 lần khi dùng thường xuyên), canxi clorua khi bắt đầu vỡ vụn ;

Bếp cách thủy, bếp cách cát ;

Bình rửa có nút mài 500 - 1000 ml ;

Cốc dung tích 400 ml ;

Cân kỹ thuật và cân phân tích ;

Phễu lọc dài đuôi ;

Bếp điện ;

Đũa thủy tinh dài 150 - 200 mm, đường kính 3 - 4 mm ;

Đũa kim loại dài 80 - 100 mm, đường kính 1 - 1,2 mm ;

Mặt kính đồng hồ đường kính 70 - 75 mm ;

Cặp chén nung

Môi hay bay ;

Giấy lọc băng xanh dày, đường kính 79-90 mm đề lọc bari sunfat ;

Giấy lọc thường đề dùng trong các trường hợp còn lại ;

Hỗn hợp eska chuẩn bị như sau : trộn đều hai phần khối lượng magiê oxit và một phần khối lượng natri cacbonat khan. Hỗn hợp phải có cỡ hạt nhỏ hơn 0,2 mm ;

Bari clo rua : 100 g bari clorua hòa tan trong nước và thêm đến 1000 ml, sau đó đem lọc ;

Bạc nitrat, dung dịch nước 3% ;

Chỉ thị metyla đỏ ; hòa tan 1 g metyla đỏ vào 600 ml etylic và dùng nước pha thêm cho đầy 1000 ml ;

Hydro peoxyt, dung dịch 30% ;

Axit clohydric, dung dịch $d = 1,19$;

Tất cả các thuốc thử dùng loại có độ tinh khiết TKPT và nước cất đề pha.

1.3. Tiến hành xác định

Dùng môi hay bay trộn đều mẫu phân tích đã chuẩn bị theo TCVN 1693 - 86, tùy loại than và từ 2 - 3 vị trí khác nhau lấy những lượng mẫu cân và cân chính xác đến 0,0002g với :

gần 1 g khi hàm lượng lưu huỳnh không lớn hơn 5% ;

0,3 g khi hàm lượng lưu huỳnh lớn hơn 5% ;

0,25 g khi hàm lượng lưu huỳnh lớn hơn 10% ,

và cho mẫu vào chén sứ đã có sẵn 2,5 g hỗn hợp eska. Cho mẫu vào giữa hỗn hợp, sau đó dùng đũa thủy tinh trộn đều mẫu và hỗn hợp ở phần giữa chén, sao cho mẫu không dính vào thành chén.

Đề làm sạch đầu đũa thủy tinh, lấy 1 g hỗn hợp lên một tờ giấy nhỏ, lau đầu đũa lên lớp hỗn hợp đó rồi phủ lượng eska ấy lên mặt chén. Đặt chén lên bàn thạch anh hay vật liệu chịu nhiệt và cho vào lò múp nguội. Đốt lò lên $850 \pm 10^{\circ}\text{C}$ trong khoảng hai giờ và nung tiếp hai giờ nữa.

Chú ý đặt chén nung trong vùng nhiệt độ ổn định. Không được phép đốt cùng một lúc các mẫu để xác định tro và lưu huỳnh trong cùng một lò múp.

Chú thích: Đối với than nâu có chất bốc cao kiến nghị chế độ nung nhiệt độ như sau - trong khoảng 1,5 giờ đạt được 500°C , giữ nửa giờ ở nhiệt độ 500°C và sau đó 1 giờ đạt được 815°C .

Lấy chén mẫu ra đề nguội, dùng đũa kim loại đảo chất nung lên, nếu thấy có những phần chưa cháy hết thì tiếp tục nung nữa, nếu thấy mẫu đã cháy hết, chuyển lượng chất nung trong chén sang một cốc dung tích 400 ml đã có sẵn 25 - 30 ml nước. Dùng một lượng 50 ml nước cất rửa cẩn thận chén nung vài lần, chuyển nước rửa vào cốc.

Chú thích: Nếu dung dịch hòa tan trong cốc mà thấy có những vết chưa cháy màu đen nổi lên bề mặt thì phải xác định lại

Thêm khoảng 1 ml hydro peoxit vào cốc và đun nóng dung dịch 30 phút đến 80°C , sau đó đun sôi một thời gian ngắn để hydro peoxit còn lại phân hủy hết. Sau khi thêm chỉ thị mêtyla đỏ lọc chất đựng trong cốc vào một cốc dung tích 400 ml và rửa phần cặn trên giấy lọc 5 lần bằng 20 ml nước nóng. Thêm từng giọt axit clohydric vào nước lọc cho đến khi màu vàng của nước lọc biến thành màu đỏ. Thêm tiếp 1 ml axit clohydric đậm đặc và đun sôi 5 phút để đuổi hết cacbon dioxit. Thêm 10 ml dung dịch bari clorua từng giọt một từ pipet vào giữa cốc đựng dung dịch khoảng 20 giây, vừa cho vào vừa dùng đũa thủy tinh khuấy đều. Đun dung dịch đã bị kết tủa bari sunfat trên bếp cách thủy hay bếp cách cát 30 phút ở nhiệt độ gần với nhiệt độ sôi

Khi đã đề lắng kết tủa bari sunfat, tiến hành lọc gạn qua giấy lọc băng xanh, sau đó chuyển toàn bộ kết tủa qua giấy lọc. Dùng nhiều nhất là 250 ml nước nóng để rửa kết tủa cho đến hết ion clo

(thử bằng cách lấy ra 3 — 5 ml phần nước lọc cuối cùng cho vào ống nghiệm, thêm 3—4 giọt bạc nitrat, nếu không thấy xuất hiện kết tủa hay vẩn đục là được).

Chuyển giấy lọc ướt có đựng kết tủa bari sunfat vào một chén cân đã nung trước đến khối lượng không đổi, sau đó đốt nóng đến khô một cách cẩn thận, rồi hóa tro, chú ý để giấy lọc không bị bốc cháy.

Nung chén trong lò múp ở $815 \pm 10^{\circ}\text{C}$ đến khối lượng không đổi. Để nguội chén nung vài phút đầu trong không khí trên một tấm amiăng sạch, sau đó để trong bình hút ẩm đến nhiệt độ phòng và cân.

Làm một thí nghiệm trắng xác định hàm lượng lưu huỳnh trong các thuốc thử đã dùng, trình tự hoàn toàn như khi thử chính, chỉ khác là không có mẫu than. Khối lượng bari sunfat được xác định bằng trung bình cộng của kết quả 2 lần xác định.

1.4. Tính kết quả

1.4.1. Hàm lượng lưu huỳnh chung ứng với mẫu phân tích S_c^{pt} tính bằng % theo công thức :

$$S_c^{\text{pt}} = \frac{(G_1 - G_2 + 0,0080) \cdot 0,1373}{G} \cdot 100,$$

trong đó :

G_1 — khối lượng bari sunfat nhận được khi phân tích nhiên liệu, g;

G_2 — khối lượng bari sunfat nhận được khi thí nghiệm trắng, g;

0,0080 — giá trị đề 10 ml dung dịch tiêu chuẩn kali sunfat phù hợp với 0,0080 g bari sunfat;

0,1373 — hệ số chuyển khối lượng bari sunfat ra lưu huỳnh;

G — khối lượng mẫu, g.

Tính kết quả phân tích với độ chính xác đến 0,001% và quy tròn đến 0,01%.

1.4.2. Tính chuyển kết quả ra các trạng thái tiến hành theo TCVN 318 - 69.

2. PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH HẠM LƯỢNG LƯU HUỖNH SUNFAT

2.1. Nguyên tắc phương pháp

Hòa tan các sunfat trong nhiên liệu vào axit clohydric loãng kết tủa các ion sunfat bằng bari clorua ở dạng bari sunfat và xác định chúng bằng phương pháp trọng lượng.

2.2. Thiết bị và thuốc thử

Dùng các thiết bị và thuốc thử như chỉ dẫn ở điều 1.2 trừ hỗn hợp eska và thêm một số sau:

Axit clohydric đậm đặc ($d = 1,19$) và pha loãng 1 : 1 ;

Amoni hydroxit, dung dịch 10% ;

Axit nitric đậm đặc ($d = 1,4$) và pha loãng 1 : 1.

2.3. Tiến hành xác định

Dùng môi hay bay trộn đều mẫu phân tích đã chuẩn bị theo TCVN 1693 - 86, lấy 2,5g mẫu từ 2 - 3 vị trí khác nhau và cân chính xác đến 0,0002g. Cho mẫu vào cốc thủy tinh rồi thêm vào 50 ml axit clohydric pha loãng 1 : 7 đun sôi nhẹ trong 10 phút.

Đề lắng dung dịch, gạn và lọc qua giấy lọc băng xanh, dùng nước sôi rửa giấy lọc 3 - 5 lần. Cho thêm vào nước lọc 2 ml axit nitric 1 : 1 và đun sôi nhẹ 3 phút. Thêm amoni hydroxit (1 : 1) đến khi xuất hiện kết tủa và cho dư 5 ml nữa, lọc qua giấy lọc băng xanh. Rửa kết tủa đến khi không còn phản ứng với ion clo (thử bằng bạc nitrat)

Cho nước lọc bay hơi đến khoảng 150 - 250 ml, thêm 2 - 3 giọt chỉ thị màu metyla đỏ và dùng axii clohydric $d = 1,19$ rửa vào cho đến khi màu đỏ xuất hiện, sau lại thêm 1 ml axit nữa (môi trường axit yếu).

Tiến hành kết tủa bari sunfat bằng cách vừa đun sôi nước lọc vừa rửa từng giọt bari clorua vào. Sau đó tiếp tục như điều 1.3. Tiến hành thí nghiệm trắng như điều 1.3.

2.4. Tính kết quả

2.4.1. Hàm lượng lưu huỳnh sunfat của mẫu phân tích S_{t}^{pt} tính bằng % theo công thức:

$$S_{\text{t}}^{\text{pt}} = \frac{(G_1 - G_2 + 0,0080) \cdot 0,1373}{G} \cdot 100.$$

trong đó :

G, G₁, G₂, và các hệ số : như điều 1.4.1.

2.4.2. Tính chuyển kết quả ra các trạng thái tiến hành theo TCVN 318 - 69.

3. PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG LƯU HUỖNH SUNFIT

3.1. Nguyên tắc phương pháp

Oxy hóa lưu huỳnh pyric bằng axit nitric đến các sunfat hòa tan, sau đó xác định bằng phương pháp chuẩn độ.

3.2. Thiết bị và thuốc thử

Dùng các thiết bị và thuốc thử như điều 1.2 trừ hỗn hợp eska và thêm một số sau :

Axit nitric dung dịch $d = 1,12$;

Hydro peoxit ;

Kali iôđua tinh thể và dung dịch 20% ;

Natri thiosunfat dung dịch 0.05 N ;

Tinh bột hòa tan, dung dịch 1% ;

Bình eelen maye, dung tích 500 ml ;

Giấy lọc băng đỏ, đường kính 90—110 mm.

3.3. Tiến hành xác định

Dung môi hay bay trộn đều mẫu phân tích đã chuẩn bị theo TCVN 1693 - 86, từ 2 - 3 vị trí khác nhau lấy những lượng mẫu cân và cân chính xác đến 0,0002g với ;

2g khi hàm lượng lưu huỳnh nhỏ hơn 2% ;

1g khi hàm lượng lưu huỳnh từ 2 đến 4% ;

0,5g khi hàm lượng lưu huỳnh lớn hơn 4%.

Cho mẫu vào một cốc thủy tinh dung tích 300 - 500 ml. Thêm 100 ml dung dịch axit clohydric 5% và đậy bằng mặt kính đồng hồ. Đun sôi 10 phút, rửa kết tủa trên giấy lọc 4—5 lần bằng nước nóng. Nếu cần có thể dùng dịch lọc để xác định hàm lượng lưu huỳnh sunfat.

Cho kết tủa và giấy lọc vào cốc đã tiến hành phân giải mẫu bằng axit clohydric, thêm 80ml axit nitric $d = 1,12$ và để yên trong 24 giờ sau khi đã khuấy kỹ. Để quá trình ôxy hóa nhanh

có thể cứ 2 giờ 1 lần trong 8 giờ đầu, dùng đũa thủy tinh khuấy mạnh. Lọc kết tủa không tan sau khi ôxy hóa và dùng nước nóng rửa 7 - 8 lần, gộp nước lọc và nước rửa vào một cốc. Nếu dịch lọc có màu nâu, thêm 3 ml hydrô peôxít và đun sôi đến khi mất màu và các bọt ngừng sủi, nước lọc trong thì thôi.

Trước khi sôi, dùng amôni hydrôxít kết tủa sắt trong nước lọc đã đun nóng (thể tích gần 150 ml), thêm đến khi có mùi, sau đó thêm 5 ml nữa. Lọc kết tủa sắt hydrôxít trên giấy lọc bằng đỏ và dùng nước nóng có rỏ một ít giọt amôni hydrôxít để rửa. Hòa tan kết tủa sắt hydrôxít trên giấy lọc bằng dung dịch axit clohydric nóng 5% và rửa 5 - 6 lần bằng nước nóng.

Góp nước rửa và nước lọc vào một bình nón. Thêm amôni hydrôxít từng giọt để trung hòa axit trong bình đến khi bắt đầu xuất hiện kết tủa. Sau đó lại hòa tan kết tủa đó bằng một vài giọt axit clohydric 5%.

Thêm vào dung dịch 10 ml axit clohydric 5%, 10 ml kali iôdua 20%, đậy bằng mặt kính đồng hồ và để ở nơi tối 5 phút. Chuẩn iốt tách ra bằng natri thiôsunfat đến khi có màu vàng rơm. Rỏ vài giọt dung dịch tinh bột và kết thúc việc chuẩn độ sau khi dung dịch mất màu.

Tiến hành một thí nghiệm trắng.

3.4. Tính kết quả

3.4.1. Hàm lượng lưu huỳnh pyrit (sunfua và disunfua) của mẫu phân tích S_p^{pt} tính bằng phần trăm theo công thức:

$$S_p^{pt} = \frac{n(V_1 - V_2) \cdot 0,064}{G} \cdot 100,$$

trong đó:

n — độ chuẩn của dung dịch natri thiôsunfat;

V_1 — thể tích của dung dịch natri thiôsunfat đã dùng để chuẩn trong thí nghiệm có mẫu nhiên liệu, ml;

V_2 — thể tích của dung dịch natri thiôsunfat đã dùng để chuẩn trong thí nghiệm trắng, ml;

0,064 — lượng lưu huỳnh tính bằng g tương ứng với 1 ml dung dịch natri thiôsunfat 1N;

G — lượng mẫu cân, g.

3.4.2. Tính chuyển kết quả ra các trạng thái tiến hành theo TCVN 318 - 69.

4. PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH HÀM LƯỢNG LƯU HUỖNH HỮU CƠ

4.1. Hàm lượng lưu huỳnh hữu cơ của mẫu phân tích S_{hc}^{pt} tính bằng % theo công thức;

$$S_{hc}^{pt} = S_c^{pt} - (S_s^{pt} + S_p^{pt}),$$

trong đó:

S_c^{pt} - hàm lượng lưu huỳnh chung của mẫu phân tích xác định theo điều 1 của tiêu chuẩn này, %;

S_s^{pt} - hàm lượng lưu huỳnh sunfat của mẫu phân tích xác định theo điều 2 của tiêu chuẩn này, %;

S_p^{pt} - hàm lượng lưu huỳnh pyrit của mẫu phân tích xác định theo điều 3 của tiêu chuẩn này, %;

Những kết quả phải tính với độ chính xác đến 0,001% và quy tròn đến 0,01%.

4.2. Tính chuyển kết quả ra các trạng thái tiến hành theo TCVN 318 - 69.

5. SAI LỆCH CHO PHÉP CỦA CÁC KẾT QUẢ XÁC ĐỊNH

5.1. Sai lệch giữa kết quả 2 lần xác định song song hàm lượng lưu huỳnh:

- Trong một phòng thí nghiệm không được vượt quá

đối với mẫu có S_c^{pt} không lớn hơn 2% 0,05%;

đối với mẫu có S_c^{pt} lớn hơn 2% 0,10%.

- Trên một mẫu nhưng ở những phòng thí nghiệm khác nhau không được vượt quá

đối với mẫu có S_c^{pt} không lớn hơn 2% 0,10%;

đối với mẫu có S_c^{pt} lớn hơn 2% 0,20%.

5.2. Tiến hành xác định trên hai lượng cân và tính giá trị trung bình cộng của hai kết quả. Khi nhận được các kết quả sai lệch vượt quá giới hạn cho phép thì tiến hành xác định lần thứ ba. Kết quả thử lấy theo giá trị trung bình cộng của hai kết quả gần nhau nhất và nằm trong giới hạn cho phép. Nếu kết quả lần thứ ba so với một trong hai lần trên đều nằm trong giới hạn sai lệch cho phép thì kết quả lấy là trung bình cộng của cả ba lần xác định.
