ФЕДЕРАЛЬНОЕ АГЕНТСТВО

ПО ТЕХНИЧЕСКОМУ РЕГУЛИРОВАНИЮ И МЕТРОЛОГИИ

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОСТ Р 54226— 2010 (CEN/TS 15408:2006)

Топливо твердое из бытовых отходов

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ (S), ХЛОРА (Cl), ФТОРА (F) И БРОМА (Br)

CEN/TS 15408:2006
Solid recovered fuels — Methods for the determination of sulphur (S), chlorine (Cl), fluorine (F) and bromine (Br) content (MOD)

Издание официальное

Москва
Стандартинформ
2012

gost.e-ecolog.ru

Предисловие

Цели и принципы стандартизации в Российской Федерации установлены Федеральным законом от 27 декабря 2002 г. № 184-ФЗ «О техническом регулировании», а правила применения национальных стандартов Российской Федерации — ГОСТ Р 1.0—2004 «Стандартизация в Российской Федерации. Основные положения»

Сведения о стандарте

1 ПОДГОТОВЛЕН Федеральным государственным унитарным предприятием «Всероссийский научно-исследовательский центр стандартизации, информации и сертификации сырья, материалов и веществ» (ФГУП «ВНИЦСМВ») на основе собственного аутентичного перевода на русский язык международного документа, указанного в пункте 4

2 ВНЕСЕН Техническим комитетом по стандартизации ТК 179 «Твердое минеральное топливо»

3 УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 23 декабря 2010 г. № 1025-ст

4 Настоящий стандарт является модифицированным по отношению к европейскому региональному документу CEH/TC 15408:2006 «Топливо твердое из бытовых отходов. Определение содержания серы (S), хлора (Cl), фтора (F) и брома (Br)» (CEN/TS 15408:2006 «Solid recovered fuels — Method for the determination of sulphur (S), chlorine (Cl), fluorine (F) and bromine (Br) content») путем изменения отдельных фраз (слов, значений показателей, ссылок), которые выделены в тексте курсивом

5 ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Информация об изменениях к настоящему стандарту публикуется в ежегодно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты», а текст изменений и поправок — в ежемесячно издаваемых информационных указателях «Национальные стандарты». В случае пересмотра (замены) или отмены настоящего стандарта соответствующее уведомление будет опубликовано в ежемесячно издаваемом информационном указателе «Национальные стандарты». Соответствующая информация, уведомление и тексты размещаются также в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет

© Стандартинформ, 2012

Настоящий стандарт не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен в качестве официального издания без разрешения Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии

Содержание

1 Область применения 1
2 Нормативные ссылки 1
3 Термины и определения 2
4 Требования по безопасности 2
5 Сущность метода 2
6 Оборудование и требования к нему 2
7 Реактивы 3
8 Помехи и источники ошибок 4
9 Проведение испытания 4
10 Обработка результатов 5
11 Контроль качества 5
12 Протокол испытаний 5
Приложение А (обязательное) Руководство. Характеристики лабораторной пробы для проведения химического анализа твердого топлива из бытовых отходов 6

Введение

Определение содержания общей серы, хлора, фтора и брома в твердом топливе из бытовых отходов необходимо по экологическим и техническим причинам как на этапе производства, так и на этапе сжигания.

В процессе сжигания топлива эти элементы обычно превращаются в оксиды серы и галогениды. Эти продукты реакции существенно способствуют коррозии металлов и являются вредными выбросами в окружающую среду.

Настоящий метод заключается в сжигании навески в токе кислорода, улавливании серы, хлоридов, фторидов и бромидов поглотительным раствором и последующем их определении различными методами.

Альтернативно для прямого определения серы и хлора могут использоваться инструментальные методы анализа. Также могут быть использованы другие методы при условии, что они дают такие же результаты.

НАЦИОНАЛЬНЫЙ СТАНДАРТ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Топливо твердое из бытовых отходов

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ СЕРЫ (S), ХЛОРА (Cl), ФТОРА (F) И БРОМА (Br)

Solid recovered fuels. Determination of
sulphur (S), chlorine (Cl), fluorine (F) and bromine (Br) content

Дата введения — 2012—07—01

1 Область применения

Настоящий стандарт устанавливает метод определения серы, хлора, фтора и брома в твердом топливе из бытовых отходов различного происхождения и состава после сжигания в атмосфере кислорода. Сера и хлор могут быть определены альтернативно прямым инструментальным методом. Также могут быть использованы другие методы при условии, что они дают аналогичные результаты.

Настоящий метод применим для анализа топлив с содержанием элементов более 0,025 г/кг и имеет некоторые особенности проведения испытания в зависимости от определяемого элемента.

Нерастворимые галогениды и сульфаты, присутствующие в исходной пробе или образующиеся в ходе сжигания, не полностью определяются этими методами.

Данный стандарт содержит рекомендации относительно стандартных методов определения галогенидов и сульфатов в растворе, полученном после сжигания пробы.

2 Нормативные ссылки

В настоящем стандарте использованы нормативные ссылки на следующие стандарты:

ГОСТ Р 54229—2010 (CEN/TS 15413:2006) Топливо твердое из бытовых отходов. Методы подготовки образца для испытания из лабораторной пробы

ГОСТ Р 54233—2010 (CEN/TS 15414-3:2006) Топливо твердое из бытовых отходов. Определение содержания влаги высушиванием. Часть 3. Влага аналитическая

ГОСТ Р 54235—2010 (CEN/TS 15357:2006) Топливо твердое из бытовых отходов. Термины и определения

ГОСТ Р 51760—2001 Тара потребительская полимерная. Общие технические условия

ГОСТ Р 52181—2003 Вода питьевая. Определение содержания анионов методами ионной хроматографии и капиллярного электрофореза

ГОСТ Р 52501—2005 Вода для лабораторного анализа. Технические условия

ГОСТ 147—95 Топливо твердое минеральное. Определение высшей теплоты сгорания и вычисление низшей теплоты сгорания

ГОСТ 4245—72 Вода питьевая. Методы определения содержания хлоридов

ГОСТ 4386—89 Вода питьевая. Методы определения массовой концентрации фторидов

ГОСТ 5583—78 Кислород газообразный технический и медицинский. Технические условия

ГОСТ 6709—72 Вода дистиллированная. Технические условия

ГОСТ 9293—74 Азот газообразный и жидкий. Технические условия

ГОСТ 13867—68 Продукты химические. Обозначение чистоты

ГОСТ 23268.15—78 Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Методы определения бромид-ионов

Издание официальное

ГОСТ Р 53228—2008 Весы неавтоматического действия. Часть 1. Метрологические и технические требования. Испытания

Примечание — При пользовании настоящим стандартом целесообразно проверить действие ссылочных стандартов в информационной системе общего пользования — на официальном сайте Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии в сети Интернет или по ежегодно издаваемому информационному указателю «Национальные стандарты», который опубликован по состоянию на 1 января текущего года, и по соответствующим ежемесячно издаваемым информационным указателям, опубликованным в текущем году. Если ссылочный стандарт заменен (изменен), то при пользовании настоящим стандартом следует руководствоваться заменяющим (измененным) стандартом. Если ссылочный стандарт отменен без замены, то положение, в котором дана ссылка на него, применяется в части, не затрагивающей эту ссылку.

3 Термины и определения

В настоящем стандарте применены термины по ГОСТ Р 54235, в том числе термины с соответствующими определениями:

3.1 **содержание галогенов** (halogen content): Суммарное содержание галогенов, входящих в состав как органических, так и неорганических соединений в твердом топливе из бытовых отходов, которые могут быть превращены в галогениды (фторид, хлорид, бромид, иодид) путем сжигания с последующей абсорбцией водным раствором.

Примечание — Приведенное определение справедливо только для данного стандарта и не соответствует научному определению содержания галогенов.

3.2 **сжигание в кислороде** (oxygen combustion): Сжигание материала в атмосфере кислорода.

4 Требования по безопасности

Правила обращения с потенциально опасными материалами описаны в соответствующих национальных и международных документах, которым должна следовать каждая лаборатория.

Кроме того, необходимо учитывать следующее:

- аппарат для сжигания в кислороде могут обслуживать только опытные сотрудники, проводя все операции в соответствии с инструкцией по эксплуатации аппарата, прилагаемой производителем;
- следует соблюдать меры предосторожности, предусмотренные при работе с кислородом при высоких температурах и повышенном давлении.

5 Сущность метода

Определение серы, хлора, фтора и брома проводят в два этапа или при помощи анализаторов:

- пробу окисляют сжиганием в калориметрической бомбе (по ГОСТ 147), содержащей кислород под давлением. Галоген- и серосодержащие соединения образуют при этом соответственно галогениды и сульфаты, которые абсорбируются и/или растворяются поглотительным раствором (вода или 0,2 М раствор КОН);
- определяют хлор, фтор, бром и серу методом ионной хроматографии или другим подходящим методом, приведенным в п. 2. Бром предпочтительно определяют методом ICP-MS (масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой), так как при сжигании в кислороде образуются некоторые окисленные формы брома.

6 Оборудование и требования к нему

Используют стандартное лабораторное оборудование, а также:

6.1 Аппарат для сжигания в кислороде

Аппарат укомплектован бомбой для сжигания навески топлива, изготовленной из нержавеющей стали или любого другого материала, не разрушающегося в процессе сжигания и не вступающего во взаимодействие с продуктами горения. Бомба оснащена клапаном для подачи кислорода, предохранительным клапаном и электрическими контактами для образования искры. Могут быть использованы выпускаемые промышленностью аппараты для определения теплоты сгорания (калориметры в комплекте с калориметрической бомбой по ГОСТ 147).

Следует обратить внимание на характеристики бомбы для сжигания. Бомба должна быть пригодна для работы с материалами, содержащими значительное количество хлора (коммерчески доступны бомбы для сжигания, устойчивые к хлору).

Аппараты для сжигания оснащены автоматической системой поджига и системой для заполнения кислородом.

6.2 Весы — по ГОСТ Р 53228:

- аналитические весы с точностью взвешивания до 0,1 мг;
- весы с точностью взвешивания до 0,1 г.

6.3 Ионный хроматограф

Ионный хроматограф с подходящей анионной делительной колонкой, предварительной колонкой, глушителем фона и электропроводной ячейкой.

6.4 Оборудование для титриметрии

Оборудование для конечного определения элементов титрованием с индикатором или методом потенциометрического титрования.

6.5 Масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой (ICP-MS)

Любое подходящее оборудование с достаточным разрешением и пневматической системой введения пробы.

6.6 Автоматический анализатор

Выпускаемые промышленностью приборы для инструментального определения серы и хлора.

7 Реактивы

Все реактивы должны иметь степень чистоты не менее ч. д. а. по ГОСТ 13867—68. Реактивы не должны содержать серу и галогены.

7.1 *Вода, 2-й степени чистоты по ГОСТ Р 52501. Дистиллированную воду по ГОСТ 6709 дважды перегоняют в аппаратуре из кварцевого стекла или подвергают деионизации.*

В соответствии с требованиями ГОСТ Р 52501 воду второй степени чистоты хранят в герметически закрытой таре из полиэтилена высокого давления, полипропилена или боросиликатного стекла по ГОСТ Р 51760, предварительно промытой водой той же степени чистоты.

7.2 Кислород газообразный по ГОСТ 5583, степень чистоты не менее 99,99 %.

7.3 Азот по ГОСТ 9293.

Удовлетворяет требованиям, необходимым для использования в ионной хроматографии.

7.4 Элюент для ионной хроматографии

Раствор смеси карбонат/гидрокарбонат, используемый в качестве подвижной фазы при хроматографическом разделении ионов. Могут быть использованы другие элюенты в соответствии с инструкцией по использованию конкретной колонки.

7.5 Поглотительный раствор

В большинстве случаев в качестве поглотительного раствора используют воду. Если содержание хлора в пробе > 1 % или если стоит задача определить бром, то для более эффективного улавливания газов используют 0,2 М раствор гидроксида калия. В случае необходимости пробу предварительно проверяют на присутствие в ней брома или высоких содержаний хлора с помощью рентген-флуоресцентного анализа.

7.6 Стандартные растворы

Стандартные растворы хлора, фтора, брома и сульфатов, имеющиеся в продаже, с содержанием элементов 1000 мг/л для приготовления рабочих и калибровочных растворов разбавляют водой.

7.7 Стандартные образцы

Правильность определения проверяют путем анализа стандартных образцов (СО), близких по своим характеристикам к твердому топливу из бытовых отходов, например стандартные образцы твердых отходов.

7.8 Контрольные смеси

Для приготовления подходящих контрольных смесей подбирают контрольные вещества таким образом, чтобы в их смеси присутствовали все определяемые в пробе элементы. Концентрация галогенов

и серы в смеси должна быть того же порядка, что и концентрация элементов в пробе, и находиться приблизительно в центре области концентраций, измеряемых данным прибором.

Пример приготовления смеси контрольных веществ для определения фтора, хлора, брома и серы: смешивают 0,50 г 4-фтор-бензойной кислоты; 2,0 г 4-хлор-бензойной кислоты; 0,25 г 4-бром-бензойной кислоты; 0,25 г 4-йод-бензойной кислоты; 2,0 г сульфаниловой кислоты и 55,0 г целлюлозы. Гомогенизируют смесь, например, с помощью барабанной мельницы. Эта смесь содержит 1,13 г/кг фтора; 7,547 г/кг хлора; 1,656 г/кг брома; 2,132 г/кг йода и 6,17 г/кг серы.

8 Помехи и источники ошибок

Емкость, в которой доставляют и хранят пробу, может быть источником ошибок. Материал, из которого она изготовлена, должен быть выбран с учетом того, какие элементы будут определять в помещаемой в емкость пробе. При дроблении и измельчении пробы также существует риск ее загрязнения.

9 Проведение испытания

9.1 Хранение и предварительная обработка пробы

Лабораторные пробы хранят в соответствии с руководством, изложенным в приложении А.

9.2 Приготовление пробы

Пробу для испытания готовят из лабораторной пробы по ГОСТ Р 54229.

Для проведения испытания данным методом размер частиц пробы должен быть не более 1 мм.

Масса навески пробы для проведения испытания обычно составляет 1 г. Если используемая аппаратура требует меньшей навески, пробу измельчают до размера частиц менее 1 мм, чтобы сохранить представительность навески, отобранной для испытания в соответствии с ГОСТ Р 54229.

Поскольку результат определения должен быть представлен в пересчете на сухое состояние топлива, одновременно с испытанием пробы из отдельной навески проводят определение содержания влаги по ГОСТ Р 54233.

9.3 Сжигание в бомбе

Оборудование подготавливают к работе в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

Отбирают навеску пробы массой около 1 г и с помощью ручного пресса прессуют из навески прочную таблетку. Взвешивают таблетку на весах с точностью взвешивания до 0,1 мг и переносят в тигель, который закрепляют в держателе для пробы в крышке бомбы для сжигания.

В бомбу для сжигания приливают 10 мл 0,2 М раствора КОН. Собирают бомбу, заполняют ее кислородом и подготавливают аппаратуру к испытанию в соответствии с инструкцией по эксплуатации. Если содержание хлора в пробе < 1 % и не предусмотрено определение брома, вместо раствора КОН гидроксида калия можно использовать воду.

Проводят сжигание навески пробы (ГОСТ 147), после чего в течение, как минимум, 10 мин дают системе остыть до комнатной температуры. Открывают бомбу, раствор количественно переносят в мерную колбу вместимостью 100 $см^3$, доливают водой до метки.

Определяют хлориды, фториды, сульфаты и бромиды по *ГОСТ Р 52181, ГОСТ 4245, ГОСТ 4386, ГОСТ 23268.15.*

9.4 Калибровка

Для методов определения, требующих калибровки измерительной аппаратуры, готовят серию калибровочных растворов разбавлением стандартных растворов элементов в соответствии с 7.6. Калибровочные растворы устойчивы в течение 1 месяца при хранении их в холодильнике.

9.5 Анализ стандартных образцов

Анализ стандартных образцов (СО) проводят на подходящей аппаратуре в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

Содержание элементов в СО рассчитывают с помощью калибровочных графиков.

9.6 Анализ проб

Анализ проб топлива проводят на подходящем оборудовании в соответствии с инструкцией по эксплуатации.

Анализ проб проводят в тех же условиях, что и испытание стандартных образцов.

10 Обработка результатов

10.1 Общие положения

Результаты анализа представляют в пересчете на сухое состояние топлива.

В расчетных формулах, представленных ниже, следует дополнительно учесть все промежуточные разбавления раствора.

10.2 Общий хлор, общий фтор или общий бром

Массовую долю общего хлора (фтора, брома) в сухом топливе, Cl^d (F^d, Br^d), %, вычисляют по формуле

$$Cl^d\ (F^d,\ Br^d) = \frac{(C - C_0)V100}{m\,(100 - W^a)}\,100, \qquad (1)$$

где C — концентрация хлора (фтора, брома) в растворе анализируемой пробы, мг/дм^3;

C_0 — концентрация хлора (фтора, брома) в растворе холостого опыта, мг/дм^3;

V — объем раствора, дм^3;

m — масса навески пробы (таблетки), взятой для анализа, мг;

W^a — массовая доля влаги в анализируемой пробе, определенная по ГОСТ Р 54233, %.

10.3 Общая сера

Массовую долю общей серы в сухом топливе S^d, %, вычисляют по формуле:

$$S^d = 0{,}3338\,\frac{(C - C_0)V100}{m\,(100 - W^a)}\,100, \qquad (2)$$

где C — концентрация сульфат-иона в растворе анализируемой пробы, мг/дм^3;

C_0 — концентрация сульфат-иона в растворе холостого опыта, мг/дм^3;

V — объем раствора, дм^3;

m — масса навески пробы (таблетки), взятой для анализа, мг;

W^a — массовая доля влаги в анализируемой пробе, определенная по ГОСТ Р 54233, %;

0,3338 — стехиометрическое отношение масс серы и сульфат-иона.

11 Контроль качества

Для выявления возможных загрязнений от посуды и/или реагентов проводят холостой опыт, используя те же процедуры и те же количества реагентов, но без навески пробы.

С целью проверки правильности всей процедуры для каждой серии определений проводят контрольное испытание — анализ одной из контрольных смесей в соответствии с 7.8. Достаточно трижды провести испытание контрольной смеси с концентрацией определяемых элементов, лежащей приблизительно в середине диапазона измеряемых концентраций. Для каждого элемента результаты измерений должны находиться в диапазоне 90 %—110 % от истинной концентрации элемента в смеси с коэффициентом вариации результатов менее 10 %.

Для контроля качества испытаний используют также имеющиеся в наличии стандартные образцы. Анализ стандартных образцов и контрольных смесей проводят по той же схеме, что и анализ проб.

12 Протокол испытаний

Протокол испытаний должен содержать следующую информацию:

а) сведения о лаборатории, проводившей испытания;

б) идентификацию и описание пробы;

в) дату поступления пробы и дату (даты) выполнения испытания;

г) ссылку на настоящий стандарт;

д) ссылку на стандартные методы определения каждого элемента;

е) результаты испытаний в соответствии с разделом 10;

ж) процедуры, проводившиеся при испытаниях, не описанные в данном стандарте или необязательные, а также любые другие факторы, которые могли повлиять на результаты;

з) протокол испытаний должен быть строго идентифицирован, т.е. должен иметь серийный номер, который указывают на каждой странице, в протоколе также указывают общее количество страниц.

Приложение А
(обязательное)

Руководство. Характеристики лабораторной пробы для проведения химического анализа твердого топлива из бытовых отходов

Согласно настоящему стандарту к приготовлению и хранению лабораторной пробы твердого топлива из бытовых отходов для его дальнейшего элементного анализа химическими методами предъявляют требования, изложенные в таблице А1.

Примечание — Аналогичные требования предъявляют к приготовлению проб для всех стандартных химических методов испытаний топлива твердого из бытовых отходов, например по ГОСТ Р 54234, ГОСТ Р 54226, ГОСТ Р 54229.

Исходя из практики работы с твердым топливом из бытовых отходов установлены максимальное количество лабораторной пробы, необходимое для испытаний, — 10 кг и максимальный размер частиц лабораторной пробы — 1 см.

Таблица А.1 — Требования к лабораторной пробе для анализа твердого топлива из бытовых отходов

Параметр (один или группа)	Минимальное количество лабораторной пробы, г*	Условия краткосрочного хранения перед отправкой в лабораторию	Условия длительного срока хранения перед отправкой в лабораторию	Материал упаковки
C, H, N	100	Те же, в которых топливо хранится на производстве	Охлажденная до 4 °С	Пластиковый сосуд или пакет
Cl, S, Br, F	100	То же	То же	Пластиковый (без ПВХ) сосуд или пакет
Металлический Al	200	»	»	Пластиковый сосуд или пакет
Макроэлементы	400	»	»	То же
Следовые элементы, исключая Hg	200	»	»	»
Hg	100	»	»	Сосуд из стекла или тефлона
C, H, N, Cl, S, Br, F	150	Те же, в которых топливо хранится на производстве	Охлажденная до 4 °С	Пластиковый (без ПВХ) сосуд или пакет
Макроэлементы + следовые элементы, исключая Hg	500	То же	То же	Пластиковый сосуд или пакет
Макроэлементы + следовые элементы + Hg	600	»	»	Стеклянный сосуд (100 г) + пластиковый сосуд или пакет
Макроэлементы + следовые элементы + Hg + металлический Al	700	»	»	Стеклянный сосуд (100 г) + пластиковый сосуд или пакет
Полный анализ	800	»	»	Стеклянный сосуд (100 г) + пластиковый (без ПВХ) сосуд или пакет

* Для сохранения представительности пробы максимальный размер частиц, мм, должен соотноситься с количеством лабораторной пробы, г. Соотношение между этими величинами регламентировано в ГОСТ Р 54229—2010 CEN/TS 15413:2006.

УДК 662.6:543.812:006.354 ОКС 75.160.10 А19 ОКП 02 5149

Ключевые слова: твердое топливо из бытовых отходов, хлор, бром, фтор, сера, метод определения

Редактор *М.Р. Холодкова*
Технический редактор *Н.С. Гришанова*
Корректор *В.И. Варенцова*
Компьютерная верстка *В.И. Грищенко*

Сдано в набор 11.04.2012. Подписано в печать 25.04.2012. Формат 60x84 1/8. Гарнитура Ариал. Усл. печ. л. 1,40.
Уч.-изд. л. 1,05. Тираж 124 экз. Зак. 395.

ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ», 123995 Москва, Гранатный пер., 4.
gost.e-ecolog.ru gost.e-ecolog.ru
Набрано во ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» на ПЭВМ.
Отпечатано в филиале ФГУП «СТАНДАРТИНФОРМ» — тип. «Московский печатник», 105062 Москва, Лялин пер., 6.

gost.e-ecolog.ru