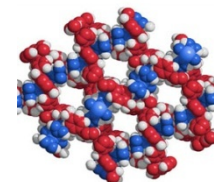


CHIMEC

SAVE ENERGY AND IMPROVE PROCESSES
WITH CHIMEC SERVICE



Misura di H₂S nei bitumi e negli oli combustibili

Milena Mantarro
CHIMEC spa

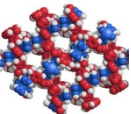
H₂S e oli combustibili, bitumi

Determinazione di H₂S

- ❑ Specifica di vendita
- ❑ Problemi di corrosione
- ❑ Specifica tecnica ISO 8217:2010 su Bunker fuel oil
 - ❑ Limite di 2mg/kg di H₂S nella fase liquida sia per i combustibili distillati che per gli oli residui
 - ❑ Ad oggi validità solo indicativa - "mandatory" da Luglio 2012

The inclusion in this International Standard of an H₂S in liquid phase limit of 2,00 mg/kg in the fuel directionally reduces the risk of H₂S vapour exposure. However, it is critical that ship owners and operators continue to maintain appropriate safety processes and procedures designed to protect the crew and others (e.g. surveyors), who can be exposed to H₂S vapour.

- ❑ Studi in corso su Specifiche Tecniche del bitumi



H₂S e oli combustibili, bitumi

Determinazione di H₂S

❑ Tossicità

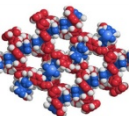
Effetto osservato	Concentrazione ambientale (ppm)
Irritazione agli occhi	10
Irritazione alle vie aeree	20
Modesti sintomi dopo diverse ore di esposizione	70 - 150
Massima concentrazione senza gravi sintomi dopo 1 ora	170 - 300
Edema polmonare - broncopolmonite dopo esposizione prolungata	250 - 600
Gravi sintomi dopo esposizione di 1/2-1 ora	400 - 700
Perdita di coscienza e coma	700 - 900
Immediata perdita di coscienza, apnea, morte	1.000 - 2000

❑ Ciclo distributivo Bitumi

- ❑ Riempimento autobotti
- ❑ Preparazione del conglomerato
- ❑ Asfaltatura

❑ Ciclo distributivo Oli combustibili

- ❑ Sistema prevalentemente chiuso - riempimento autobotti



Metodi per la determinazione del H₂S

❑ Fase liquida

❑ IP 399

Determination of Hydrogen sulphide in fuel oils

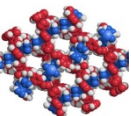
❑ ASTM D 7621 e IP 570

Determination of Hydrogen sulphide in fuel oils - Rapid liquid phase extraction method

❑ Fase Vapore

❑ ASTM 5705

Measurement of Hydrogen Sulfide in the Vapor Phase above Residual Fuel Oils

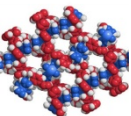


Metodi per la determinazione del H₂S

Determinazione del H₂S in fase liquida

Proprietary methods:

- ❑ **M1**
- ❑ **M2- Argentometria**
- ❑ **M3- Draegher**
- ❑ **M4- simulazione cicli termici**



Primo step - Campionamento

Metodi di riferimento utilizzati:

- EN 58:2004
- ISO 3170**
- ASTM D4057
- IP 475

Bottiglie per il campionamento:

dark brown borosilicate bottles or epoxy lined containers fitted with impervious gas-tight closures

Criticità:

- volatilità H₂S**
- Flash al momento del prelievo

Da IP 570:

6.3 If a dedicated H₂S sample cannot be taken, then the H₂S measurement shall be the first test carried out on the sample as any additional handling can lead to loss of H₂S and low results.

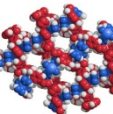
6.4 Take the samples to the laboratory as soon as is practicable after sampling. Test immediately if possible. If samples are not tested immediately, store in a cool place such as a refrigerator (5.4) and analyse them within 3 days after sampling.

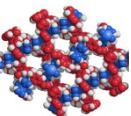
NOTE 2 - The precision of this method is critically dependent on the sampling, thermal history and handling of the test sample.

Da IP 399:

1.2. The precision of this method is critically dependent on the procedures and materials specified to minimise losses of hydrogen sulphide by oxidation and absorption.

6.4. Samples shall be drawn directly into the sample container leaving a minimal ullage, and sealed immediately after filling.

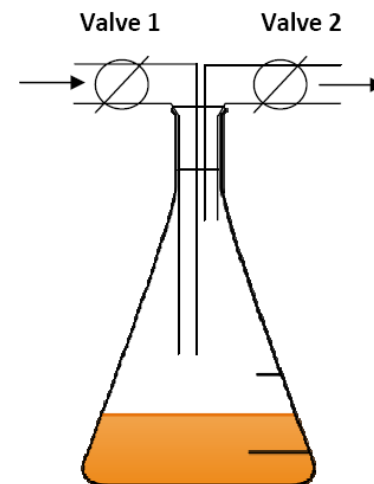




Campionamento – metodi interni

Sviluppo di Metodi interni per il campionamento

- Preparazione e definizione di un adatto contenitore
 - Solvente generalmente altobollente H₂S Free
 - Decalina
 - Kerosene
 - Biodiesel-gasolio
 -toluene
- Rapporto Campione:Solvente noto
 - 1:2
- Quantità di campione variabile
 - 50 - 500 gr
- Tempi tra campionamento e analisi ridotti al minimo
 - Si evita il trasporto laddove possibile a laboratori terzi se non in condizioni termiche controllate



Metodi per la determinazione del H₂S



IP 399/94
(2004)

Determination of hydrogen sulphide in fuel oils Range H₂S: 0,50-32mg/kg

2. PRINCIPLE

Hydrogen sulphide is stripped from a known mass of the fuel oil, with oxygen-free nitrogen, into an alkaline suspension of cadmium hydroxide. The collected sulphide is subsequently determined by spectrophotometric measurement of the methylene blue produced from its reaction with a strongly acidic solution of *N,N*-dimethyl-1,4-phenylenediamine dihydrochloride and ferric chloride. Duplicate determinations are performed.

A causa della tossicità dei Sali di Cd si può usare l'acetato di Zn:

Due to the known toxic nature of cadmium salts, and their prohibition from use in some laboratories, the use of zinc acetate has been evaluated and has been found not to affect the detection of hydrogen sulfide by this method.

Richiesta l'analisi in doppio

Tempo per l'analisi > 3 ore

Tempo tra campionamento-analisi: ≤ 4 ore
Riscaldamento del campione : T ≤ 60±1°C
Diluente utilizzato: Xilene
Gas utilizzato: N₂
Quantità di campione:

TABLE 1. Variation of sample mass with expected concentration of hydrogen sulphide

Expected concentration H ₂ S (mg/kg)	Sample mass (g)
< 4.0	4.00
4.0-8.0	2.00
8.0-20.0	1.00

Repeatability $r = 0.290 x^{2/3}$

Reproducibility $R = 0.555 x^{2/3}$

Metodi per la determinazione del H₂S

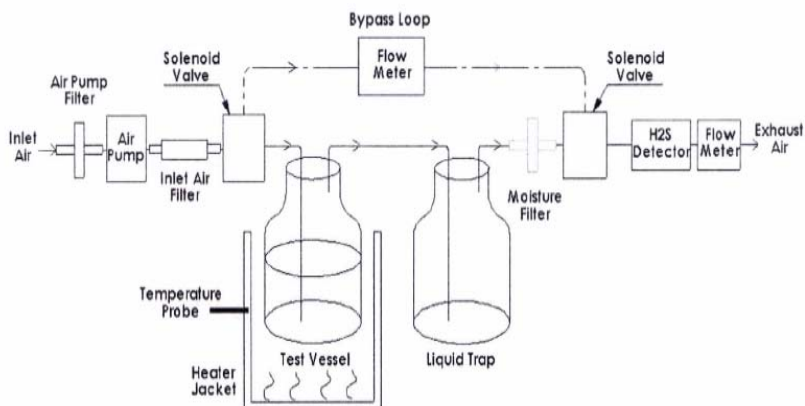
IP 570/09

ASTM D 7621

Determination of hydrogen sulfide in fuel oils — Rapid liquid phase extraction method

3 Principle

A weighed test portion is introduced into a heated test vessel containing a diluent base oil. Air is bubbled through the oil to extract the H₂S gas. The H₂S is passed, with the air, over a detector to enable the H₂S content of the air to be measured and the amount of H₂S in the liquid phase to be calculated.



Range H₂S: 0,40-15 mg/kg

Viscosità campione: 3000mm²s⁻¹_{a 50°C}

Tempo tra campionamento-analisi: ≤ 3 gg

Riscaldamento del campione: T ≤ 40 ± 1°C

Diluyente utilizzato: SN 100 altobollente

Gas utilizzato: N₂

Quantità di campione:

Table 1: Appropriate test volume for expected H₂S concentration

Expected H ₂ S concentration (mg/kg)	Required test volume (ml)
0 - 10	5
10 - 20	2
20 +	1

Repeatability, r $r = 0,2970 \times 0,6$

Reproducibility, R $R = 0,5232 \times 0,6$

Tempo per l'analisi < 1 ora

Applicabile anche ai **Fuel bunker- ISO 8217**

Metodi per la determinazione del H₂S

Analizzatore automatico H₂S IP 570:

Range H₂S: 0,01- 200 mg/kg

Viscosità campione: 30-3000 mm²s⁻¹

Tempo tra campionamento-analisi: ≤ 3 gg

Tempo di analisi: 15 min

Detector: sensore elettrochimico

Riscaldamento del campione nella cella: 60°C

Diluyente utilizzato: olio minerale altobollente

Rapporto Diluyente: campione 4:1 o 20:1



Quantità di campione:

Round Robin

Range H₂S: 0,4 a 15,0 mg/kg

Repeatability = 0.2970×0.6 mg/kg

Reproducibility = 0.5232×0.6 mg/kg

Table 1: Appropriate Test Volume for Expected H₂S Concentration

Expected H ₂ S Concentration	Required Test Volume
0 - 10 mg/kg	5 ml
10 - 20 mg/kg	2 ml
20 mg/kg +	1 ml

Round Robin IP PM DX - IP 570

Valutazione statistica: ISO 4259

ASTM D20 per il calcolo R e r

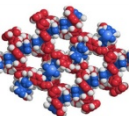
Concentrazione di H₂S: 0,4-15 mg/kg

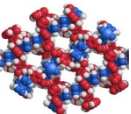
Table 3: Summary of repeatability and reproducibility

H ₂ S Concentration mg/kg	Calculated Repeatability mg/kg	Calculated Reproducibility mg/kg
0.5	0.20	0.35
1	0.30	0.52
1.5	0.38	0.67
2	0.45	0.79
5	0.78	1.37
10	1.18	2.08
15	1.51	2.66

Condizioni RR

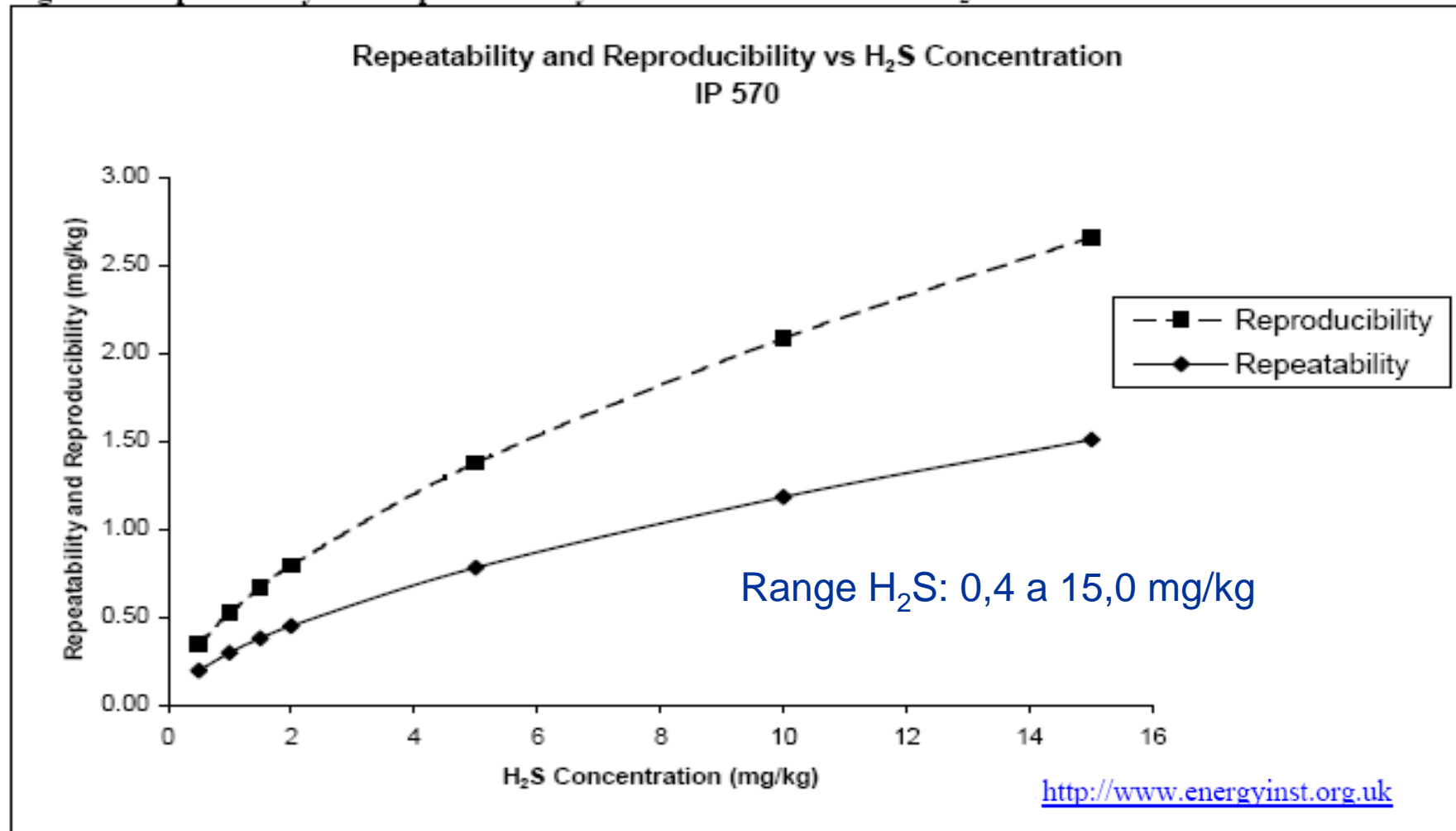
- ❑ n° campioni fuel oil: 15
- ❑ n° Analisi per campione: 2
- ❑ Ordine di analisi campioni: random
- ❑ Strumenti: 7
- ❑ Operatori: 9
- ❑ Tempo tra campionamento e analisi: 1 gg

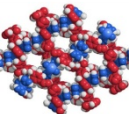




Round Robin IP PM DX - IP 570

Figure 2: Repeatability and Reproducibility of IP 570 as a function of H₂S concentration

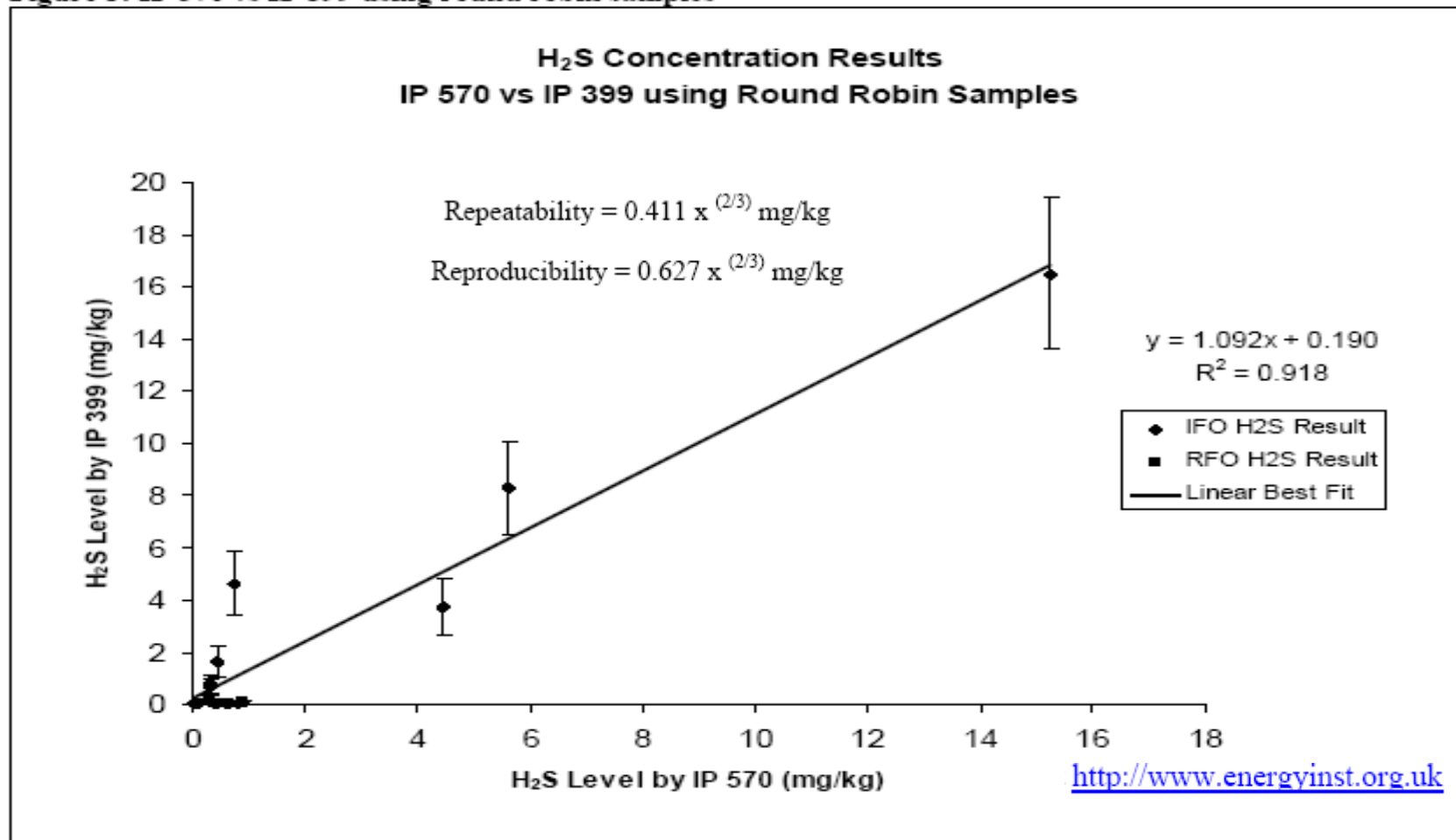




Round Robin IP PM DX vs IP 399

IP PM DX vs IP 399

Figure 3: IP 570 vs IP 399 using round robin samples



Metodi interni per la determinazione del H₂S

M1 - Proprietary Method - hydrogen sulphide in residual fuel

Principio:

Determinazione di H₂S in campioni di olio combustibile con viscosità <1000cst tramite metodo iodimetrico previo strippaggio con Azoto attraverso la reazione con una soluzione di solfato di cadmio

Range H₂S: 0,5-200,0 ppm

Tempo tra campionamento-analisi: ≤ 30 min o prediluendo il campione ≤ 3 gg

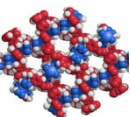
Riscaldamento del campione: T ≤ 70±1°C

Diluyente utilizzato: gasolio pretrattato per allontanare Acqua

Rapporto Diluyente:campione 2:1

Gas utilizzato: N₂

Quantità di campione: 250-500 g



Metodi interni per la determinazione del H₂S

M2 - Proprietary Method - hydrogen sulphide in fuel and bitumen

Principio:

Determinazione di H₂S in campioni di olio mediante reazione con soluzione sodica tramite argentometria (via potenziometrica) previo strippaggio con Azoto

Range H₂S: 0,5-200,0 ppm

Tempo tra campionamento-analisi: ≤ 24 h

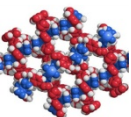
Riscaldamento del campione: $T \leq 150 \pm 10^\circ\text{C}$

Diluyente utilizzato: composto organico biciclico non aromatico con p_{eb} : ca 140°C

Rapporto Diluyente:campione: suggerito 2:1

Gas utilizzato: N₂

Quantità di campione: 10-100 g



Metodi interni per la determinazione del H₂S

M3 - Proprietary Method - hydrogen sulphide in residual fuel and bitumen

Principio:

Determinazione di H₂S in campioni di olio mediante strippaggio con Azoto e determinazione con draegher

Range H₂S: 0,5-600,0 ppm

Tempo tra campionamento-analisi: non segnalato

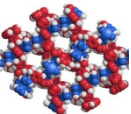
Riscaldamento del campione: $T \leq 80 \pm 1^\circ\text{C}$

Diluyente utilizzato: toluene

Rapporto Diluyente:campione 4:1

Gas utilizzato: N₂

Quantità di campione: 1-15 g



Metodi interni per la determinazione del H₂S

M4 - Proprietary Method - hydrogen sulphide in residual fuel and bitumen

Simulazione cicli termici

Scopo: simulare cosa avviene in effetti in campo

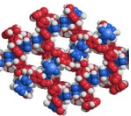
Descrizione: Il campione viene sottoposto per tempi fissati a dei cicli termici che simulano teoricamente le fasi di stoccaggio e trasporto del fluido fino al momento della certificazione

1. Il contenuto di H₂S misurato è sensibilmente inferiore a quello rilevato con i metodi Standard

Esempio su caso reale su fuel oil

- H₂S IP 399: 14 ppm
- H₂S IP 399 condizionato (24h a 70°C): 0,35 ppm
- H₂S IP 399 condizionato (9 h a 70 +19 h a T amb): 0,28 ppm

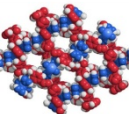
2. Metodo non riconosciuto
3. Riproducibilità e affidabilità sensibilmente legati alla manipolazione del campione



Metodi per la determinazione del H₂S

Criticità e punti di interesse

1. Campionamento
2. Intervallo di tempo tra campionamento e analisi
3. Stoccaggio
4. Tempi di analisi
- 5. Interferenza**
 - ❑ **Presenza di Mercaptani:**
rilevabili solo con le analisi potenziometriche
 - ❑ **Presenza di Acqua**
6. Round Robin



Milena Mantarro

CHIMEC spa

Ufficio: +39.06.91825258

Cellulare: +39.340.1250166

