

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

**TCVN 2690:2011
ASTM D 482 – 07**

Xuất bản lần 4

SẢN PHẨM DẦU MỎ – PHƯƠNG PHÁP XÁC ĐỊNH TRO

Standard test method for ash from petroleum products

HÀ NỘI – 2011

Lời nói đầu

TCVN 2690:2011 thay thế TCVN 2690:2007.

TCVN 2690:2011 được xây dựng trên cơ sở hoàn toàn tương đương với ASTM D 482 – 07 *Standard Test Method for Ash from Petroleum Products* với sự cho phép của ASTM quốc tế, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428, USA. Tiêu chuẩn ASTM D 482 – 07 thuộc bản quyền của ASTM quốc tế.

TCVN 2690:2011 do Tiểu ban kỹ thuật Tiêu chuẩn quốc gia TCVN/TC28/SC2 *Nhiên liệu lỏng – Phương pháp thử* biên soạn, Tổng cục Tiêu chuẩn Đo lường Chất lượng đề nghị, Bộ Khoa học và Công nghệ công bố.

Sản phẩm dầu mỏ – Phương pháp xác định tro

Standard test method for ash from petroleum products

1 Phạm vi áp dụng

1.1 Tiêu chuẩn này qui định phương pháp xác định tro trong khoảng từ 0,001 % đến 0,180 % khối lượng có trong các loại nhiên liệu chưng cất và các nhiên liệu cặn, nhiên liệu tuốc bin khí, dầu thô, dầu bôi trơn, sáp và các sản phẩm dầu mỏ khác, trong đó bất kỳ các chất tạo tro nào có mặt được coi là các chất bản hoặc các tạp chất không mong muốn (Chú thích 1). Phương pháp này chỉ áp dụng cho các sản phẩm dầu mỏ không chứa các phụ gia tạo tro, kể cả các hợp chất của phospho (Chú thích 2).

CHÚ THÍCH 1: Với một số loại mẫu nhất định, các kim loại tạo tro không được giữ lại toàn lượng trong tro. Điều này đặc biệt đúng trong trường hợp đối với các dầu chưng cất, các dầu này cần phải áp dụng một qui trình tạo tro đặc biệt để giữ lại toàn lượng các kim loại.

CHÚ THÍCH 2: Phương pháp này không áp dụng để xác định hàm lượng tro của dầu bôi trơn chưa sử dụng có chứa phụ gia; đối với các mẫu như vậy áp dụng TCVN 2689 (ASTM D 874). Phương pháp này cũng không áp dụng cho các dầu bôi trơn chứa chì hoặc dầu hộp số động cơ đã sử dụng.

1.2 Các giá trị tính theo hệ SI là giá trị tiêu chuẩn. Các giá trị ghi trong ngoặc đơn dùng để tham khảo.

1.3 Tiêu chuẩn này không đề cập đến tất cả các vấn đề liên quan đến an toàn khi sử dụng. Người sử dụng tiêu chuẩn này có trách nhiệm thiết lập các nguyên tắc về an toàn và bảo vệ sức khoẻ cũng như khả năng áp dụng phù hợp với các giới hạn quy định trước khi đưa vào sử dụng.

2 Tài liệu viện dẫn

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

TCVN 6777 (ASTM D 4057) *Dầu mỏ và sản phẩm dầu mỏ – Phương pháp lấy mẫu thủ công.*

TCVN 2690:2011

TCVN 2689 (ASTM D 874) *Sản phẩm dầu mỏ – Phương pháp xác định tro sulphat trong các phụ gia và dầu bôi trơn.*

ASTM D 4177 *Practice for automatic sampling of petroleum and petroleum products (Dầu mỏ và sản phẩm dầu mỏ – Phương pháp lấy mẫu tự động).*

ASTM D 4928 *Test method for water in crude oils by coulometric Karl Fischer titration (Phương pháp xác định nước trong dầu thô bằng chuẩn độ điện lượng - Karl Fischer).*

ASTM D 6299 *Practice for applying statistical quality assurance techniques to evaluate analytical measurement system performance (Phương pháp kỹ thuật thống kê về đảm bảo chất lượng để đánh giá hệ thống thiết bị đo lường phân tích).*

ASTM D 6792 *Practice for quality system in petroleum products and lubricants testing laboratories (Thực hành hệ thống chất lượng trong các phòng thí nghiệm các sản phẩm dầu mỏ và chất bôi trơn).*

3 Tóm tắt phương pháp

Mẫu đựng trong chén thích hợp được đốt và để cháy cho đến khi chỉ còn lại tro và cặn cacbon. Khử cặn cacbon thành tro bằng cách nung nóng trong lò ở 775 °C, để nguội rồi cân.

4 Ý nghĩa và sử dụng

Biết lượng chất tạo tro có trong sản phẩm có thể cung cấp các thông tin về sự phù hợp hoặc không phù hợp của sản phẩm để sử dụng trong các ứng dụng cụ thể. Tro được tạo thành từ các hợp chất kim loại tan trong dầu hoặc tan trong nước hoặc từ các chất rắn ngoại lai như bụi, gỉ.

5 Thiết bị và dụng cụ

5.1 *Đĩa hoặc chén bay hơi*, bằng platin, sứ hoặc silica, có dung tích từ tối thiểu là 90 ml đến tối đa là 120 ml.

5.2 *Lò nung điện*, có khả năng duy trì nhiệt độ ở 775 °C ± 25 °C, tốt nhất là có lỗ thông hơi thích hợp ở phía trước và phía sau để không khí có thể từ từ lùa qua tự nhiên.

5.3 *Đèn đốt khí ga Meeker*, hoặc loại tương đương.

5.4 *Thiết bị lắc cơ học.*

6 Hóa chất

6.1 Propan-2-ol – (Cảnh báo – Dễ cháy, có thể nổ khi cho bay hơi đến khô hoặc đến gần cạn khô.)

6.2 Toluene – (Cảnh báo – Dễ cháy, độc.)

6.3 Mẫu kiểm soát chất lượng (QC), là các phần của một hoặc nhiều loại chất lỏng dầu mỏ có tính ổn định và đại diện cho các mẫu đang xét. Có thể dùng các mẫu QC để kiểm tra tính hiệu lực của qui trình thử nghiệm được nêu ở Điều 11.

7 Lấy mẫu

Lấy mẫu theo TCVN 6777 (ASTM D 4057) hoặc ASTM D 4177. Trước khi chuyển lượng mẫu thử vào đĩa hoặc chén bay hơi để tro hóa, phải đặc biệt cẩn thận để đảm bảo rằng lượng mẫu thử đã lấy thực sự là mẫu đại diện. Nếu cần có thể lắc mạnh.

8 Cách tiến hành

8.1 Nung đĩa hoặc chén bay hơi sẽ dùng trong phép thử ở 700 °C đến 800 °C ít nhất trong 10 min. Làm nguội đến nhiệt độ phòng trong bình làm nguội phù hợp và cân với độ chính xác đến 0,1 mg.

CHÚ THÍCH 3: Bình dùng để làm nguội đĩa hoặc chén bay hơi có thể là bình hút ẩm không có tác nhân hút ẩm. Ngoài ra, phải cân đĩa hoặc chén bay hơi ngay sau khi làm nguội xong. Nếu cần phải để chén trong bình hút ẩm trong một khoảng thời gian lâu hơn thì tất cả các lần cân tiếp theo phải được thực hiện sau khi để chén và lượng chứa trong chén ở bình hút ẩm trong một khoảng thời gian dài tương tự.

8.2 Khi mẫu thử đủ độ linh động, trộn thật kỹ trước khi cân. Thao tác trộn là rất cần thiết để phân bố đều chất dạng hạt và xúc tác mịn trong toàn bộ mẫu. Để việc trộn đạt yêu cầu, thông thường áp dụng cách lắc thủ công trong 10 min hoặc sử dụng thiết bị lắc cơ học trong 10 min. Kiểm tra độ đồng nhất của mẫu trước khi tiến hành theo 8.3. Nếu mẫu chưa đạt độ đồng nhất, cần tiếp tục lắc mẫu.

8.2.1 Sau khi trộn mẫu lại, nếu thấy mẫu vẫn không đồng nhất, hoặc thấy có nghi ngờ, có thể dùng máy trộn trượt tốc độ cao loại không quạt gió. Dụng cụ này được mô tả tại Phụ lục A.1 của ASTM D 4928.

TCVN 2690:2011

8.2.2 Nếu mẫu vẫn chưa đạt đồng nhất như yêu cầu, bỏ mẫu này và lấy mẫu mới.

8.2.3 Nếu ở nhiệt độ phòng, mẫu ở dạng nhớt hoặc rắn, thì gia nhiệt bình chứa mẫu cẩn thận cho đến khi mẫu lỏng hoàn toàn và trộn kỹ. Có thể dùng lò nung với nhiệt độ thích hợp.

8.2.4 Mẫu có thể chứa nước. Sau khi gia nhiệt trong tủ sấy, nước có thể sôi gây bắn ra ngoài hoặc tạo bọt. Người thao tác phải thực hiện rất cẩn thận công đoạn nung mẫu, cần sử dụng thiết bị bảo vệ cá nhân thích hợp như kính bảo hộ và găng tay. Việc trộn loại mẫu này cần tiến hành cẩn thận. Nên chọn phương pháp khuấy hơn là lắc.

8.3 Lượng mẫu cần lấy để thử nghiệm phụ thuộc vào hàm lượng tro dự kiến có trong mẫu. Xem Bảng 1. Qui trình cân mẫu cũng phụ thuộc vào việc mẫu cần gia nhiệt hoặc không, và phải cân một hoặc nhiều lượng mẫu.

Bảng 1 – Khối lượng mẫu thử tương ứng với lượng tro

Lượng tro dự kiến, % khối lượng	Khối lượng mẫu thử, g	Khối lượng tro, mg
0,18	11	20
0,10	20	20
0,05	40	20
0,04	50	20
0,02	100	20
0,01	100	10
0,001	100	1

8.4 Dùng cân đĩa để cân, cân một lượng mẫu vào đĩa hoặc chén chính xác đến 0,1 g đủ để có lượng tro không lớn hơn 20 mg. Xác định khối lượng mẫu thử sử dụng trong phép phân tích ở nhiệt độ môi trường. Có một cách để thực hiện điều này là lấy chênh lệch giữa khối lượng ban đầu và khối lượng cuối cùng của vật chứa mẫu đã cân ở nhiệt độ môi trường. Nếu một lần cân là đủ, xác định theo Bảng 1 hoặc theo kinh nghiệm thì tiến hành tiếp các bước từ 8.6 đến 8.11.

8.5 Nếu cần thêm mẫu nhiều lần thì chỉ việc tiến hành các bước từ 8.6 (chú ý 8.6.1 và 8.7), để đĩa hoặc chén nguội đến nhiệt độ phòng trước khi cho thêm mẫu theo qui định ở 8.4. Tiến hành các bước từ 8.6 đến 8.11.

8.6 Dùng đèn khí đốt Meeker hoặc loại tương đương cẩn thận nung đĩa hoặc chén cho đến khi mẫu cháy thành ngọn lửa. Duy trì nhiệt độ nung đĩa hoặc chén sao cho mẫu tiếp tục cháy đều với tốc độ vừa phải, chỉ để lại tro và cacbon khi dừng cháy. Tại bước này có thể dùng bếp điện.

8.6.1 Mẫu thử có thể chứa nước và có thể gây bắn ra. Thí nghiệm viên phải nung mẫu cẩn thận,

sử dụng thiết bị bảo vệ cá nhân thích hợp như kính bảo hộ và găng tay. Nếu mẫu bị bắn nhiều, mạnh, mẫu có thể bị văng ra khỏi đĩa hoặc chén, thì bỏ mẫu thử đó. Nếu đã bỏ mẫu thử đầu tiên, thì cho (2 ± 1) ml propan-2-ol (**Cảnh báo – Dễ cháy**) vào mẫu thử hai trong khi vẫn khuấy bằng que khuấy thủy tinh, nếu mẫu rắn hoặc có dạng gần rắn thì làm nóng mẫu từ từ cho đến khi chảy lỏng. Tiến hành như mô tả ở 8.6. Nếu làm như vậy vẫn không được thì làm lại mẫu thử ba, sử dụng (10 ± 1) ml hỗn hợp của (50 ± 5) % thể tích toluen (**Cảnh báo – Dễ cháy. Hơi độc**) và (50 ± 5) % thể tích propan-2-ol. Trong cả hai trường hợp, dùng giấy lọc không tro thu hết lượng mẫu bám dính vào que thủy tinh cho vào đĩa. Tiếp tục đốt mẫu như qui định ở 8.6.

8.7 Thí nghiệm viên phải thận trọng, không được bỏ đi nơi khác khi đang đốt mẫu.

8.8 Sau khi ngừng cháy, một vài mẫu thử có thể cần nung thêm, đặc biệt là các mẫu dầu nặng như nhiên liệu hàng hải, nhiên liệu này tạo thành lớp vỏ cứng trên phần vật liệu chưa cháy. Có thể dùng que thủy tinh để làm vỡ lớp vỏ cứng này. Dùng giấy lọc không tro, thu hết lượng mẫu cứng bám dính vào que thủy tinh cho trở lại vào đĩa. Đốt cháy lượng mẫu còn lại.

8.9 Nhiên liệu nặng hơn có xu hướng tạo bọt, vì vậy thí nghiệm viên phải tiến hành thật cẩn thận. Tránh nung quá nhiệt, không để cho mẫu hoặc đĩa bị nung đỏ lên, vì có thể làm thất thoát tro. Muốn vậy, không để ngọn lửa cao hơn vành đĩa nhằm tránh nung quá nhiệt phần đồng cứng, tránh tạo các tàn lửa gây thất thoát tro đáng kể.

8.10 Nung cạn trong lò nung ở $775 \text{ }^\circ\text{C} \pm 25 \text{ }^\circ\text{C}$ cho tới khi tắt cả các hợp chất chứa cacbon biến mất. Làm nguội đĩa tới nhiệt độ phòng trong bình thích hợp (Chú thích 3) rồi cân chính xác đến 0,1 mg.

8.11 Nung lại đĩa ở $775 \text{ }^\circ\text{C} \pm 25 \text{ }^\circ\text{C}$ ít nhất 20 min, làm nguội trong bình thích hợp (Chú thích 3) rồi cân lại. Lặp lại các thao tác nung và cân cho tới khi chênh lệch kết quả giữa hai lần cân liên tiếp không lớn hơn 0,5 mg.

9 Tính kết quả

Tro được tính bằng phần trăm khối lượng của các mẫu thử ban đầu theo công thức:

$$\text{Tro, \% khối lượng} = (w/W) \times 100 \quad (1)$$

trong đó:

w là khối lượng tro, tính bằng gam;

W là khối lượng mẫu thử, tính bằng gam.

10 Báo cáo kết quả

TCVN 2690:2011

10.1 Báo cáo kết quả như sau:

Khối lượng mẫu thử	Báo cáo
Từ 9,00 g đến 39,99 g	3 số sau dấu phẩy
≥ 40,00 g	3 đến 4 số sau dấu phẩy

10.2 Ghi nhận giá trị được báo cáo là tro theo TCVN 2690 (ASTM D 482), ghi rõ khối lượng mẫu đã lấy.

11 Kiểm soát chất lượng (QC)

11.1 Xác định lại khả năng hoạt động của thiết bị thử hoặc quy trình thử bằng phương pháp phân tích mẫu QC (xem 6.3).

11.1.1 Khi cơ sở thử nghiệm đã có hồ sơ QC/Đảm bảo chất lượng (QA), có thể sử dụng các hồ sơ này để xác định độ tin cậy của kết quả thử.

11.1.2 Nếu cơ sở thử nghiệm chưa có các hồ sơ QC/QA, áp dụng Phụ lục A.1 như hệ thống QC/QA.

12 Độ chụm và độ chệch

12.1 Độ chụm của phương pháp này được xác định theo phương pháp thống kê các kết quả thử liên phòng như sau:

12.1.1 *Độ lặp lại* - Sự chênh lệch giữa hai kết quả thử kế tiếp nhau thu được do cùng một thí nghiệm viên tiến hành trên cùng một thiết bị, cùng một mẫu thử trong một thời gian dài dưới điều kiện thử không đổi, với thao tác bình thường và chính xác theo phương pháp thử, chỉ một trong hai mươi kết quả được vượt các giá trị sau:

Tro, % khối lượng	Độ lặp lại
Từ 0,001 đến 0,079	0,003
Từ 0,080 đến 0,180	0,007

12.1.2 *Độ tái lập* - Sự chênh lệch giữa hai kết quả đơn lẻ và độc lập thu được do các thí nghiệm viên khác nhau tiến hành trong các phòng thí nghiệm khác nhau, trên cùng một mẫu thử, trong một thời gian dài, với thao tác bình thường và chính xác theo phương pháp thử, chỉ một trong hai mươi trường hợp được vượt các giá trị sau:

Tro, % khối lượng	Độ tái lập
-------------------	------------

Từ 0,001 đến 0,079

0,005

Từ 0,080 đến 0,180

0,024

12.2 Độ chệch – Phương pháp này không xác định độ chệch vì không có sẵn chất chuẩn so sánh thích hợp chứa lượng tro đã biết trong hydrocarbon dầu mỏ dạng lỏng.

Phụ lục A

(Tham khảo)

Kiểm soát chất lượng

A.1 Kiểm soát chất lượng

A.1.1 Xác định lại khả năng hoạt động của thiết bị thử và của qui trình thử bằng phương pháp phân tích mẫu QC.

A.1.2 Trước khi thực hiện phép đo, thí nghiệm viên phải xác định giá trị trung bình và các giới hạn kiểm soát của mẫu QC (xem ASTM D 6299 và ASTM D 6792 và MNL 7).

A.1.3 Ghi các kết quả QC và phân tích theo biểu đồ kiểm soát hoặc kỹ thuật thống kê tương đương, để đánh giá tình trạng kiểm soát mang tính thống kê của toàn bộ quá trình thử (xem ASTM D 6299 và ASTM D 6792 và MNL 7). Các số liệu lạc ngoài vùng kiểm soát cần được nghiên cứu để tìm nguyên nhân gốc.

A.1.4 Nếu không có các yêu cầu rõ ràng nêu trong phương pháp thử, tần suất thử nghiệm QC phụ thuộc vào chất lượng đang được đo, độ ổn định của quá trình thử nghiệm và phụ thuộc vào các yêu cầu của khách hàng. Nói chung, mẫu QC được tiến hành phân tích hàng ngày. Tần suất kiểm tra có thể tăng lên nếu số lượng mẫu phân tích hàng ngày lớn. Tuy nhiên, khi đã chứng minh là việc thử nghiệm nằm trong phạm vi kiểm soát thống kê thì tần suất thử nghiệm QC có thể giảm đi. Phải kiểm tra định kỳ độ chụm của phép thử mẫu QC theo độ chụm của phương pháp thử qui định để đảm bảo chất lượng các số liệu.

A.1.5 Khuyến cáo là mẫu QC kiểm tra thường xuyên phải đại diện cho vật liệu phân tích hàng ngày. Cung cấp sẵn một lượng mẫu QC dư để dùng cho các mục đích đã định, các mẫu này phải đồng nhất và ổn định dưới các điều kiện bảo quản đã biết. Xem thêm các hướng dẫn trong

ASTM D 6299 và ASTM D 6792 và MNL 7 về QC và kỹ thuật lập biểu đồ kiểm soát.
