

МЕЖДУНАРОДНЫЙ СТАНДАРТ

ISO 3734
Первое издание 1997-08-01

Нефтепродукты – Определение количества воды и осадка в топливном мазуте– Метод центрифугирования

Вступление

ISO (Интернациональная Организация по Стандартизации) – это международная федерация национальных стандартов. Разработка международных стандартов производится техническими комиссиями ISO. В комитет могут входить все члены федерации, заинтересованные в установлении данного стандарта. Международные организации, правительственные и неправительственные, во взаимодействии с ISO, также принимают участие в работе. Так, ISO тесно сотрудничает с Международной электротехнической комиссией (IEC) по всем вопросам электротехнической стандартизации.

Черновые международные стандарты, принятые техническими комиссиями, предоставляются членам федерации на голосование. Для публикации международного стандарта необходимо по крайней мере 75% голосов "за" от общего числа проголосовавших.

Международный стандарт ISO 9030 был разработан Технической комиссией ISO/TC 28, по *Нефтепродуктам и смазочным маслам*, Подкомиссия SC 6, *Оптовая откачка, отчетность, инспекция и согласование*.

Данное издание заменяет и прекращает действие первого издания (ISO 3747:1997), которое было пересмотрено.

Приложения А и Б являются составной частью данного Международного стандарта.

Нефтепродукты – Определение количества воды и осадка в топливном мазуте – Метод центрифуги

Предупреждение. Данный международный стандарт может потребовать применения опасных материалов, операций и оборудования. Он не учитывает всех требований безопасности, связанных с его использованием. Ответственность за решение проблем безопасности и юридических вопросов до применения данного стандарта полностью лежит на пользователе.

1. Границы

Данный международный стандарт описывает метод лабораторного определения количества воды и осадка в топливном мазуте с помощью центрифугирования. Для некоторых видов топлива сложно определить количество воды и осадка данным способом. В этом случае следует использовать стандарты ISO 3733 и ISO 3735.

Примечание1. Было замечено, что методы центрифугирования для определения содержания воды и осадка могут во многих случаях дать ошибочные результаты. Особенно это касается использования высокоскоростных миксеров для получения образцов. Таким образом, данный метод не является полностью удовлетворительным, и содержание воды практически во всех случаях оказывается ниже действительного.

Значительное количество воды и осадка может привести к возникновению проблем с оборудованием, в том числе двигателями и форсунками, особенно если в воде содержатся минеральные соли. Установки по первичной обработке нефти основаны, такие как фильтры и центрифуги, основаны на том, чтобы убрать большую часть материала до сгорания. Жидкое топливо, подлежащее дальнейшей переработке, также должны содержать небольшие количества воды и осадка, чтобы снизить вероятность коррозии.

2. Нормативные ссылки

Следующие стандарты содержат положения, которые составляют условия данного международного стандарта. На момент публикации эти положения являлись действующими. Все стандарты подлежат ревизии, и стороны, участвующие в соглашениях на основе данного стандарта, могут проводить самостоятельные исследования на основе последних изданий стандартов, перечисленных ниже. Члены IEC и ISO регистрируют все действующие международные стандарты.

ISO 3170:1988, Нефтяные жидкости – Ручная выборка образцов

ISO 3171:1988, Нефтяные жидкости – Автоматическая трубопроводная выборка образцов

ISO 3733: - (готовится к публикации, уточненный стандарт ISO 3733:1976), Нефтепродукты и битуминозные материалы – Определение воды – Метод дистилляции

ISO 3735: - (готовится к публикации, уточненный стандарт ISO 3735:1975), Сырая нефть и жидкое топливо – Определение осадка – Метод экстракции

ISO 4787:1984, Лабораторная посуда – Объемная посуда – Методы использования и тестирования возможностей

ISO 5272:1979, Тoluол для промышленного использования – Спецификация

ISO 12937: - (готовится к публикации), Сырая нефть – Определение количества воды – Метод дистилляции

3. Принципы

Равные количества сырой нефти и насыщенного водой толуола помещаются в коническую емкость центрифуги. После центрифугирования считывается количество воды и осадка, которые вследствие более высокой плотности оказываются на дне.

4. Реактивы

4.1. Тoluол, соответствующий требованиям для толуола 1 класса в соответствии со стандартом ISO 5272.

Растворитель должен быть водо-насыщенным при температуре $50^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ или $60^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$, но не должен содержать воды во взвешенном состоянии (см. приложение В, процедура растворения/насыщения водой).

4.1. Смягчитель используется для обеспечения лучшей сепарации воды из тестируемой порции и чтобы предотвратить оседание воды на стенках емкости. Рекомендуемый объем – 25% смягчителя к 75% толуола. Для некоторых видов сырой нефти может потребоваться другое соотношение.

Смягчители, используемые в концентрациях и количествах, определенных данным стандартом, не будут увеличивать объем воды и осадка. Хранить раствор следует в затемненной плотно закрытой посуде.

Примечание. Для данного международного стандарта используется выражение объема фракций в % (V/V)

5. Аппаратура

5.1. Центрифуга

Центрифуга должна включать две или более вращающиеся конические емкости (200 мм, см. 5.2.), вращающиеся на скорости, которую можно контролировать, для того, чтобы достичь относительной силы (фактора разделения - rcf) от 500 до 850 наверху емкости.

Вращающийся барабан (веретено) и детали цапфы (ободки, манжеты и подушки) должны быть сконструированы так, чтобы выдерживать максимальную нагрузку, которой позволяет достичь источник питания. Манжеты и подушки должны надежно поддерживать емкости во время движения. Центрифуга должна быть защищена металлическим щитом на случай поломки. Необходимо наличие термостата, чтобы избежать опасных ситуаций.

Температура обрабатываемого вещества должна поддерживаться на уровне $50^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$.

Необходимая минимальная скорость вращения (веретена) в минуту (rpm) высчитывается по следующей формуле:

$$\text{rpm} = 1335\sqrt{\text{rcf}:d},$$

где

rcf – относительная сила центрифуги (фактор разделения),
d – диаметр вращения, в миллиметрах, то есть расстояние между верхушками емкостей в положении вращения.

5.2 Емкости центрифуги

Каждая емкость должна иметь коническую форму 200 мм высотой (203 максимум), то есть соответствовать размерам на рис. 1 и быть изготовлена полностью из обожженного стекла. Отметки, пронумерованные, как показано на рисунке 1, должны быть ясными и четкими, емкость должна сужаться к горлышку и затыкаться пробкой. Допустимая погрешность и минимальная градуировка приведены в таблице 1 и относятся к калибровке, произведенной с не содержащей воздуха водой при температуре 20°C.

Точность шкалы на емкости центрифуги должна быть проверена в соответствии со стандартом ISO 4787 до начала ее использования.

Проверка должна включать калибровку каждой отметки до 0,5 мл (см. рис. 2), а также отметок 1,0, 1,5, 2,0, 50,0, и 100 мл. Емкость не подлежит использованию, если отклонение какой-либо отметки превышает допустимое в соответствии с таблицей 1.

Таблица 1 — Допустимые погрешности шкалы емкости центрифуги

Границы мл	Деление мл	Погрешность мл
0 до 0,1	0,05	± 0,02
От 0,1 до 0,3	0,05	± 0,03
От 0,3 до 0,5	0,05	± 0,05
От 0,5 до 1,0	0,10	± 0,05
От 1,0 до 2,0	0,10	± 0,10
От 2,0 до 3,0	0,20	± 0,10
От 3,0 до 5,0	0,5	± 0,20
От 5,0 до 10	1,0	± 0,50
От 10 до 25	5,0	± 1,00
От 25 до 100	25,0	± 1,00

5.3. Нагревательная ванна

Ванна может быть либо цельнометаллической, либо жидкостной, с достаточной глубиной для погружения центрифуги в вертикальном положении до отметки 100 мл. Должна быть обеспечена постоянная температура 50°C ± 1°C или 60°C ± 1°C.

5.4. Термометр, способный измерять температуру образца с точностью до 1°C.

6. Получение образцов

6.1. Общее

Получение проб – это весь пошаговый процесс получения пробы из трубопровода, танкера или другой системы для проведения лабораторных тестов.

6.2. Лабораторная проба

Пробными считаются образцы, полученные в соответствии с ISO 3170 и ISO 3171. До того как извлечь порцию для тестирования из образца, полученного лабораторией, проведите гомогенизацию образца в соответствии с процедурой, описанной в Приложении А.

7. Процедура

7.1. Заполните обе емкости центрифуги (5.2) до отметки 50 мл толуолом, насыщенным водой при температуре 50°C ± 1°C; затем немедленно добавьте лабораторную пробу в таком количестве, чтобы общий объем составил 100 мл. Добавьте 0,2 мл смягчителя (4.2.) в каждую емкость, используя пипетку 0,2 мл или автоматический пипеттор. Плотно закройте емкости и переверните 10 раз, чтобы нефть и растворитель хорошо перемешались. Погрузите емкости в ванну до отметки 100 мл на 10 минут при температуре 50°C ± 1°C.

- 7.2. Если объем воды и осадка увеличивается за счет парафиновых отложений (см. 7.5.), предварительно нагревайте смесь до 60°C перед каждым циклом центрифугирования; конечная температура смеси не должна быть ниже 47°C ± 1°C.
- 7.3. Переверните емкости, чтобы мазут и растворитель хорошо перемешались и осторожно потрясите.
- 7.4. Поместите емкости в манжеты цапфы на противоположных концах центрифуги (5.1) и добейтесь устойчивого положения, вращайте в течение 10 минут с силой 500 и 850 наверху емкостей (см. соотношение между диаметром вращения, относительной силой центрифуги и скоростью вращения).

Таблица 2 – Скорость вращения центрифуги при различном диаметре вращения

Диаметр вращения	Вращений в минуту при относительной силе центрифуги 500	Вращений в минуту при относительной силе центрифуги 500
432	1440	1 820
457	1400	1770
483	1360	1720
508	1330	1680
533	1300	1640
559	1270	1600
584	1240	1560
610	1210	1530
1) Измеряется в мм между верхними точками емкостей в положении вращения		

- 7.5. Немедленно после остановки центрифуги отметьте и зафиксируйте общий объем воды и осадка на дне каждой емкости (см. 7.2.). Округлите данные на 0,05 мл до ближайшей отметки от 0,1 до 1 мл и на 0,1 мл для показателей выше 1 мл. При объеме меньше 0,1 мл округлите результат до ближайшей отметки 0,025 (см. рисунок 2). Поместите емкости обратно в центрифугу, не перебалтывая, и вращайте еще 10 минут на той же скорости.
- 7.6. Повторяйте данную процедуру до тех пор, пока уровень воды и осадка не окажется одинаковым два раза подряд. Обычно, требуется не более двух циклов.

8. Выражение результатов

- 8.1. Отметьте конечный объем воды и осадка в каждой емкости и зарегистрируйте результат по двум чтениям, округленным в соответствии с 7.5. как процент от общего объема. Если результат меньше 0,05% либо как 0, либо как 0,05, в зависимости от того, к чему ближе.

9. Точность

Критерии определения приемлемости результатов описаны в пунктах 9.1. и 9.2. (95% вероятности).

9.1. Повторяемость

При последовательном тестировании, проведенном одним и тем же оператором на одном и том же аппарате, при неизменных условиях на идентичном материале без нарушений метода, отклонения превышают показатели погрешности, приведенные на рисунке 3, только в одном из 20 случаев:

9.2. Воспроизводимость

Различие между двумя отдельными и независимыми результатами, полученными различными операторами в разных лабораториях с идентичными материалами без нарушений метода, в конечном итоге дадут отклонения, не превышающие в 19 случаях из 20 погрешности, приведенной на рисунке 3.

10. Отчет о проведении тестирования

Отчет о проведении теста должен включать, по крайней мере, следующую информацию:

- (А) Ссылки на данный Международный стандарт;
- (Б) Тип и полное описание тестируемого вещества;
- (В) Результаты теста (см. пункт 8);
- (Г) Название и количество используемого смягчителя;
- (Д) Температура нагревательной ванны;
- (Е) Любые отклонения, по соглашению или иначе, от определенной стандартом процедуры;
- (Ж) Дату проведения.

Приложение А

(нормативы)

Работа с образцами

Примечание. Данное приложение воспроизводит инструкции по обращению с образцами из стандартов ISO 3170:1988 и ISO 3171: 1988.

А.1. Общее

А.1.1. Основа метода обращения с образцами во время их доставки с места взятия до места проведения лабораторных опытов состоит в том, чтобы целостность и состав вещества не были нарушены.

А.1.2. Метод обращения с образцом будет зависеть от цели, для которой он был отобран. Лабораторная процедура анализа может потребовать особого обращения. По этой причине, тщательно ознакомьтесь с правильными методами проведения тестирования для того, чтобы разработать инструкции по обращению с образцом для ответственного исполнителя.

А.1.3. Обратите особое внимание на следующее:

А) Жидкости, содержащие летучие вещества, так как они могут изменить состав в результате испарения.

Б) Жидкости, содержащие воду и осадок, так как в контейнере может произойти сепарация.

В) Жидкости с потенциальным парафиновым осадком, так как выпадение осадка может произойти, если не поддерживать необходимую температуру.

А.1.4. При отборе сложных/составных проб, будьте предельно осторожны, чтобы не допустить потери легких фракций летучих жидкостей, что может привести к изменению количества воды и осадка. Это очень сложная операция, и следует быть предельно аккуратными, чтобы избежать негативных последствий.

А.1.5. Не перемещайте жидкости, содержащие летучие вещества, в другие контейнеры. Они должны быть доставлены в лабораторию в исходном контейнере, охлажденными и в перевернутом состоянии, если необходимо. Следует соблюдать осторожность в случае, если образец содержит и летучие вещества, и воду в свободном состоянии.

А.2. Гомогенизация образца (достижение однородности)

А.2.1. Введение

Процедуры гомогенизации определены для образцов, содержащих воду и осадок, или по другим причинам являющихся неоднородными. Гомогенизация производится до перемещения образца из первоначального контейнера в более мелкие емкости или лабораторную тестовую посуду. Процедуры проверки качества гомогенизации приведены в пункте А.3.

Невозможно вручную достаточно хорошо перемешать небольшие порции пробного материала для того, чтобы вода и осадок ровно распределились в образце. Необходимо механическое или гидравлическое воздействие для достижения однородности раствора.

Гомогенизация может производиться различными способами. В любом случае желательно, чтобы в результате капли воды не превышали 50 μm , но и не были меньше 1 μm , так как в

последнем случае образуется стабильная эмульсия, содержание воды в которой не может быть определена с помощью центрифугирования.

А.2.2. Гомогенизация с помощью механического миксера

Вставьте механический миксер в контейнер с образцом так, чтобы вращающийся элемент находился на расстоянии 30 мм от дна. Миксер с лопастями, вращающимися в противоположные стороны на скорости 3000 оборотов/мин (50 сек -1), является подходящим. Миксеры другого дизайна также могут использоваться.

Зарегистрируйте температуру образца до перемешивания. Чтобы свести к минимуму потерю легких фракций сырой нефти или других веществ, содержащих летучие элементы, вводите миксер через отверстие в крышке. Мешайте, пока раствор не станет полностью однородным.

Примечание 1. Часто достаточно 5 минут, однако следует также принимать во внимание объем контейнера и состав образца.

Зарегистрируйте температуру образца сразу после перемешивания. Если подъем температуры после перемешивания составляет более 10°C, остудите образец и повторите смешивание с меньшей затратой энергии.

Примечание 2. Повышение температуры более, чем на 10°C может привести к снижению вязкости, необходимой для образования осадка.

Убедитесь в однородности образца (см. пункт А.3.)

Примечание 3. Часто в результате использования данного типа миксера образуются стабильные эмульсии, в результате чего содержание воды методом центрифугирования не может быть определено.

А.2.3. Циркуляция с помощью внешнего миксера

Данный метод может применяться как к стационарным, так и портативным контейнерам: в последнем случае, используйте муфту/сцепление быстрого разъединения. Перемешайте содержимое, используя небольшой насос через статический миксер, установленный в системе трубок небольшого диаметра. Подходят насосы различного типа. Следуйте инструкции производителя по использованию.

Используйте низкую скорость, достаточную для совершения одного оборота в минуту.

Примечание. Обычно достаточно 15 минут работы миксера, однако следует также принимать во внимание содержание воды, тип углеводорода и конструкцию системы.

После перемешивания образца, отделите часть, необходимую для проведения тестирования. После этого освободите контейнер и прочистите тщательно всю систему с помощью закачивания растворителя и прокручивания его до тех пор, пока все следы углеводорода не будут смыты.

А.3. Определение времени смешивания

А.3.1. В случае, если образец остается однородным и стабильным после смешивания (например, при смешивании совершенно растворимых компонентов, таких, как смазочные добавки), продолжайте смешивание до тех пор, пока две последовательные порции

исходного образца не дадут идентичных результатов. Таким образом, вы установите минимальное время смешивания.

Примечание. Если образец остается однородным, то пробы из исходного образца можно брать без дополнительного перемешивания.

А.3.2. Если образец остается однородным лишь непродолжительное время (например, при наличии в растворе воды и осадка), то используйте специальную процедуру установления времени смешивания, как описано в пункте А.3.3.

Примечание. Может быть необходимо, в связи с характеристиками углеводорода, брать пробы из основного образца в процессе смешивания.

А.3.3. Убедитесь, что взятая вами проба заполняет контейнер на три четверти, и проведите процедуру гомогенизации, отметив, какое время потребовалось. В течение этого периода берите небольшие порции через регулярные интервалы и немедленно проводите тесты на содержание воды в соответствии с ISO 6296-2 (готовится к публикации) или ISO 12937. При получении результатов теста зарегистрируйте их.

Добавьте точно отмеренное количество воды, от 1% до 2% и добейтесь однородности раствора за то же время и повторите процедуру выборки проб. Если показатели содержания воды окажутся близкими, то повторите процедуру еще раз, снова добавив от 1% до 2% воды. Если и в этом случае результаты окажутся близкими, то время смешивания можно признать адекватным.

Если расхождение между результатами велико, их не следует учитывать. Вернитесь к началу процедуры и используйте более долгий период времени для смешивания.

А.3.4. Не определяйте содержание воды по методу центрифугирования или дистилляции (ISO 3733) для установления времени смешивания, так как этот метод не является надежным для определения совокупного содержания воды.

А.4. Доставка образцов

А.4.1. Если контейнер, содержащий образцы, не является портативным, или если по каким-либо причинам неудобно брать пробы для тестов прямо из контейнера, переместите образец в портативный контейнер для транспортировки в лабораторию.

А.4.2. На каждой стадии перемещения образца необходимо производить гомогенизацию содержимого контейнера, используя один из методов, приведенных в пункте А.2.

А.4.3. Установите время перемешивания для каждого контейнера и миксера по очереди, как описано в пункте А.3.

А.4.4. Завершайте перемещение в течение периода времени, пока раствор остается однородным и стабильным. Период этот короток, и процедура перемещения должна занимать не более 20 минут.

Приложение Б

(нормативы)

Процедура насыщения толуола водой

Б.1. Общее

На рисунке 1 показано, что вода растворяется в толуоле в значительной степени. Процент воды, которая может быть растворена, увеличивается по мере повышения температуры, от 0,03% (приблизительно) при 21°C до 0,17% (приблизительно) при 70°C. Толуол в обычном состоянии является достаточно сухим веществом, и будет в состоянии растворить часть или всю воду, содержащуюся в нефти. В результате количество воды и осадка в образце снизится. Чтобы достаточно точно определить содержание воды и осадка в образце нефти, необходимо сначала произвести насыщение толуола водой при тестовой температуре.

Б.2. Материалы

Б.2.1. Толуол: см. пункт 4.1.

Б.2.2. Вода: дистиллированная или из-под крана.

Б.3. Аппаратура

Б.3.1. Жидкостная нагревательная ванна, достаточной глубины для погружения литровой бутылки по горлышко. Необходимо также обеспечить условия для поддержания температуры на уровне $50^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ и для измерения температуры.

Б.3.2. Стеклоянная бутылка, вместимостью 1 литр, с завинчивающейся крышкой.

Б.4. Процедура

Б.4.1. Добейтесь температуры в ванне 50°C или 60°C , в соответствии с условиями приведенными в пунктах 7.1. или 7.2. Поддерживайте температуру на этом уровне $\pm 3^{\circ}\text{C}$.

Б.4.2. Заполните бутылку 700 мл или 800 мл толуола. Добавьте 25 мл воды. Закройте крышку и энергично потрясите 30 секунд.

Б.4.3. Откройте крышку и пометите бутылку в ванну на 30 минут. Затем извлеките бутылку, заверните крышку и осторожно потрясите в течение 30 секунд.

Б.4.4. Повторите процедуру, описанную в пункте Б.4.3. трижды.

Б.4.5. До использования оставьте бутылку со смесью воды и толуола в ванне на 48 часов. Это позволит достичь баланса между толуолом и водой в свободном состоянии и завершить процесс насыщения. Если необходимо использовать насыщенный водой толуол до истечения этого времени, , перелейте растворитель в емкости центрифуги и проведите процедуру центрифугирования при той же скорости и температуре, которые приведены в пункте 8. Аккуратно извлеките толуол из емкости центрифуги так, чтобы вода в свободном состоянии оказалась на дне.

Б.4.6. Степень насыщения зависит от времени и температуры. Желательно, чтобы бутылки со смесью воды и толуола хранились в ванне при температуре проведения теста. Тогда толуол можно будет сразу использовать для проведения тестов в любой момент.

Размеры в миллиметрах

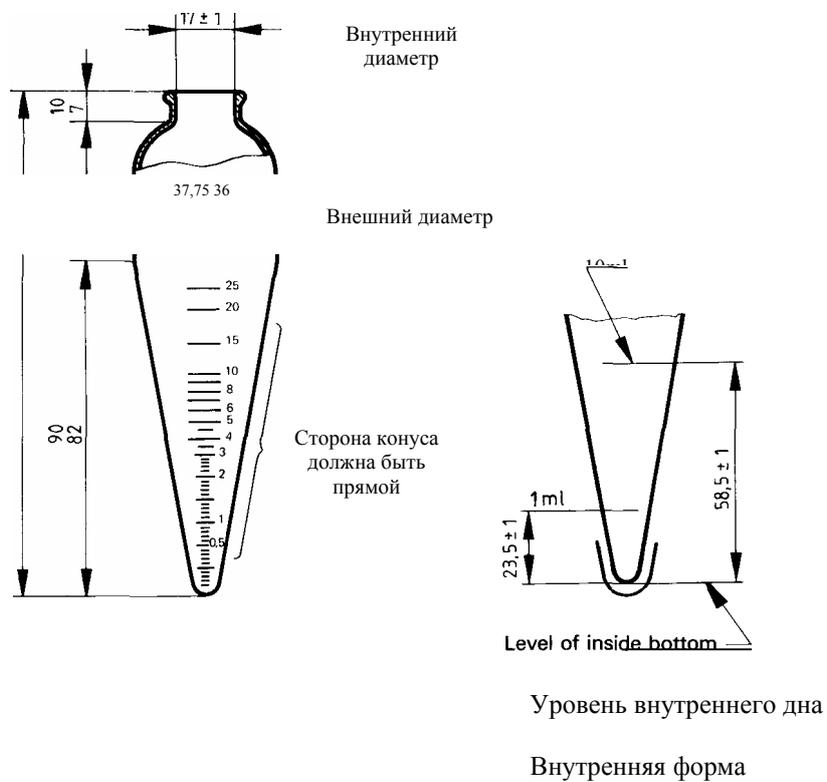


Рисунок 1 – Емкость центрифуги 203 мм

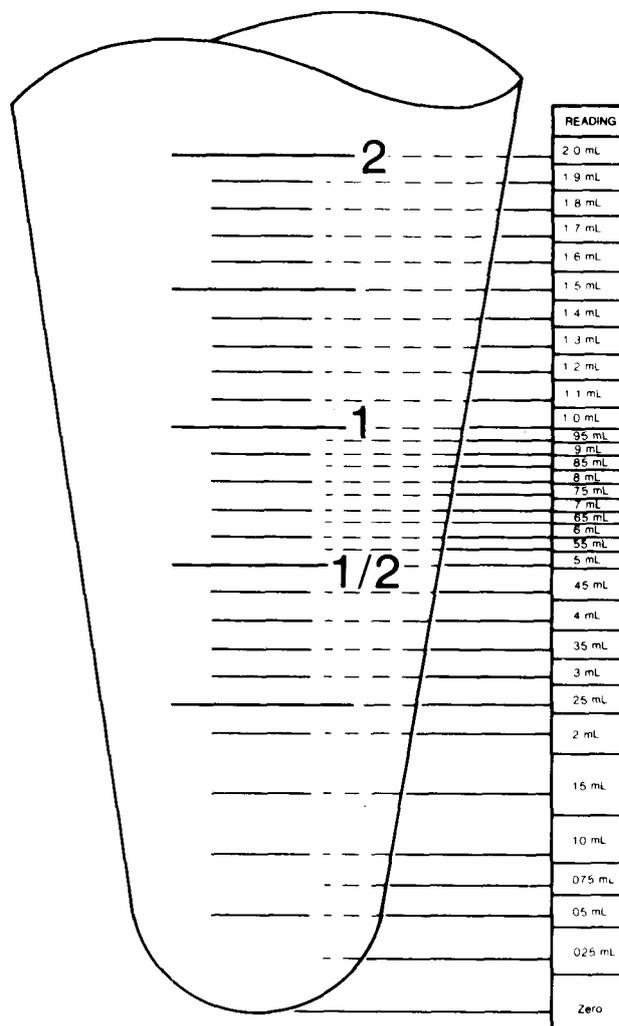
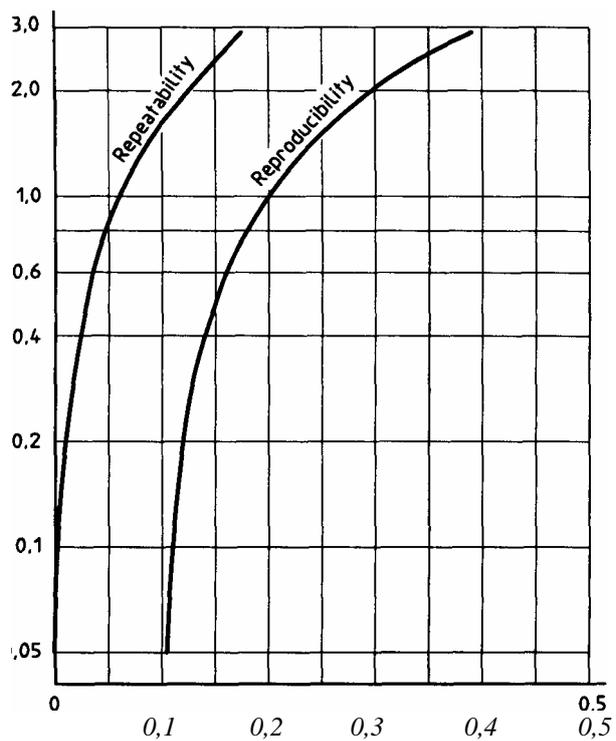


Рисунок 2 — Процедура чтения объема воды и осадка на нижних уровнях



Точность, 95%

(Первая кривая – Повторяемость, вторая – Воспроизводимость)

Рисунок 3. Точность метода

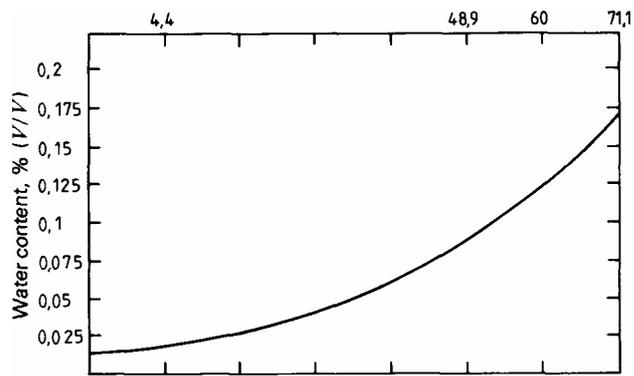


Рисунок Б.1 — Растворимость воды в толуоле

По вертикали – содержание воды, %