

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

**TCVN 6324:2010
ASTM D 189–06^{ε1}**

Xuất bản lần 4

**SẢN PHẨM DẦU MỎ – XÁC ĐỊNH CẶN CACBON –
PHƯƠNG PHÁP CONRADSON**

Standard test method for conradson carbon residue of petroleum products

HÀ NỘI – 2010

Lời nói đầu

TCVN 6324:2010 thay thế cho TCVN 6324:2006

TCVN 6324:2010 chấp nhận hoàn toàn tương đương với ASTM D 189-06^{e1} *Standard test method for conradson carbon residue of petroleum products* với sự cho phép của ASTM quốc tế, 100 Barr Harbor Drive, West Conshohocken, PA 19428, USA. Tiêu chuẩn ASTM D 189-06^{e1} thuộc bản quyền của ASTM quốc tế.

TCVN 6324:2010 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 – Xác định cặn cacbon – Phương pháp Conradson

Standard test method for conradson carbon residue of petroleum products

1 Phạm vi áp dụng

1.1 Tiêu chuẩn này quy định phương pháp xác định lượng cặn cacbon (Chú thích 1) còn lại sau khi làm bay hơi và nhiệt phân dầu, nhằm đưa ra một số chỉ dẫn về xu hướng tạo cốc của dầu đó. Tiêu chuẩn này thường áp dụng cho các sản phẩm dầu mỏ tương đối khó bay hơi, bị phân huỷ một phần khi chưng cất ở áp suất thường. Các sản phẩm dầu mỏ chứa các thành phần tạo tro, khi được xác định theo TCVN 2690 (ASTM D482) hoặc IP Phương pháp 4 sẽ cho giá trị cặn cacbon cao hơn giá trị thực tùy theo lượng tro tạo thành (Chú thích 2 và Chú thích 4).

CHÚ THÍCH 1: Thuật ngữ *cặn cacbon* dùng trong tiêu chuẩn này để chỉ cặn cacbon được tạo nên sau khi làm bay hơi và nhiệt phân sản phẩm dầu mỏ trong các điều kiện quy định của tiêu chuẩn này. Cặn không phải chứa toàn là cacbon mà còn chứa cốc và có thể tiếp tục bị biến đổi do quá trình nhiệt phân. Thuật ngữ *cặn cacbon* được tiếp tục sử dụng chỉ đơn thuần là do tính sử dụng rộng rãi của nó.

CHÚ THÍCH 2: Các giá trị thu được theo tiêu chuẩn này về trị số không giống như các giá trị thu được khi xác định theo TCVN 6018 (ASTM D 524). Tuy chúng xấp xỉ bằng nhau (xem Hình A1.1), nhưng không áp dụng được cho tất cả các loại vật liệu đem thử, vì phép thử cặn cacbon được áp dụng cho rất nhiều loại sản phẩm dầu mỏ.

CHÚ THÍCH 3: Các kết quả thử nghiệm theo tiêu chuẩn này tương đương với kết quả của tiêu chuẩn ASTM D 4530 (xem Hình A.1.2).

CHÚ THÍCH 4 Trong nhiên liệu diesel, sự có mặt của các ankyl nitrat như amyl nitrat, hexyl nitrat, octyl nitrat làm cho giá trị cặn cacbon cao hơn giá trị thu được trong nhiên liệu chưa xử lý. Điều này dẫn đến kết luận sai về xu hướng tạo cốc trong nhiên liệu. Sự có mặt của ankyl nitrat trong nhiên liệu có thể phát hiện được bằng phương pháp thử ASTM D 4046.

1.2 Các giá trị tính theo hệ SI là giá trị tiêu chuẩn. Các giá trị 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 là cần thiết để 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 sửa đổi (nếu có).

TCVN 2690 (ASTM D 482), *Sản phẩm dầu mỏ – Xác định hàm lượng tro.*

TCVN 6018 (ASTM D 524), *Sản phẩm dầu mỏ – Xác định cặn cacbon bằng phương pháp Ramsbottom.*

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

ASTM D 4046, *Test method for alkyl nitrate in diesel fuels by spectrophotometry (Phương pháp xác định ankyl nitrat trong nhiên liệu điêzen bằng phương pháp quang phổ).*

ASTM D 4175, *Terminology relating to petroleum, petroleum products and lubricants (Thuật ngữ liên quan đến dầu mỏ, Sản phẩm dầu mỏ và chất 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 4530, *Test method for determination of carbon residue (Micro method) (Phương pháp xác định cặn cacbon (Phương pháp Micro)).*

ASTM E 1, *Specification for ASTM liquid-in-glass thermometers (Nhiệt kế thủy tinh ASTM – Yêu cầu kỹ thuật).*

ASTM E 133, *Specification for distillation equipment (Thiết bị chưng cất – Yêu cầu kỹ thuật).*

3 Thuật ngữ, định nghĩa

3.1

Cặn cacbon (carbon residue)

Cặn được tạo thành do quá trình bay hơi và nhiệt phân của các hợp chất chứa cacbon.

3.1.1 Giải thích: Cặn không phải chứa toàn là cacbon mà còn chứa cốc và có thể tiếp tục bị biến đổi do quá trình nhiệt phân cacbon. Thuật ngữ *cặn cacbon* vẫn được dùng do tính sử dụng rộng rãi của nó.

4 Tóm tắt phương pháp

Cho một lượng mẫu đã cân trước vào chén nung rồi tiến hành chưng phân hủy. Phần cặn trong mẫu trải qua các phản ứng cracking và cốc hóa khi được xử lý tại nhiệt độ cao trong một khoảng thời gian xác định. Sau khi kết thúc quá trình xử lý nhiệt theo quy định, chén nung có chứa cặn cacbon được để nguội trong bình hút ẩm rồi cân. Cặn cacbon còn lại tính theo phần trăm so với lượng mẫu ban đầu và được gọi là cặn cacbon Conradson.

5 Ý nghĩa và ứng dụng

5.1 Giá trị cận cacbon của nhiên liệu đốt được dùng để đánh giá sơ bộ về mức độ tạo cận của nhiên liệu trong các đèn đốt dạng bình hoặc dạng ống. Tương tự như vậy, giá trị cận cacbon của nhiên liệu điêzen trong trường hợp không chứa alkyl nitrat (hoặc nếu có thì việc thử nghiệm sẽ được thực hiện trên nhiên liệu gốc không có phụ gia) thì cận cacbon của nhiên liệu điêzen sẽ xấp xỉ tỷ lệ với cận tạo ra trong buồng đốt nhiên liệu.

5.2 Giá trị cận cacbon của dầu động cơ, trước đây được xem như tổng cận cacbon mà dầu động cơ tạo thành trong buồng đốt của động cơ, đến nay không còn đúng nữa vì sự có mặt của phụ gia trong nhiều loại dầu. Ví dụ như, phụ gia tẩy rửa tạo tro có thể làm tăng giá trị cận cacbon trong dầu, nhưng lại có tác dụng làm giảm xu hướng tạo cận của dầu đó.

5.3 Giá trị cận cacbon của gazoin được sử dụng như một chỉ dẫn trong việc sản xuất khí từ gazoin, trong khi giá trị cận cacbon của cận dầu thô, dầu xyranh và dầu nhờn lại rất có ích trong sản xuất dầu bôi trơn.

6 Thiết bị và dụng cụ (xem Hình 1)

6.1 Chén sứ

Miệng rộng, tráng men, hoặc chén oxit silic chịu nhiệt; dung tích từ 29 mL đến 31 mL, đường kính miệng từ 46 mm đến 49 mm.

6.2 Chén sắt

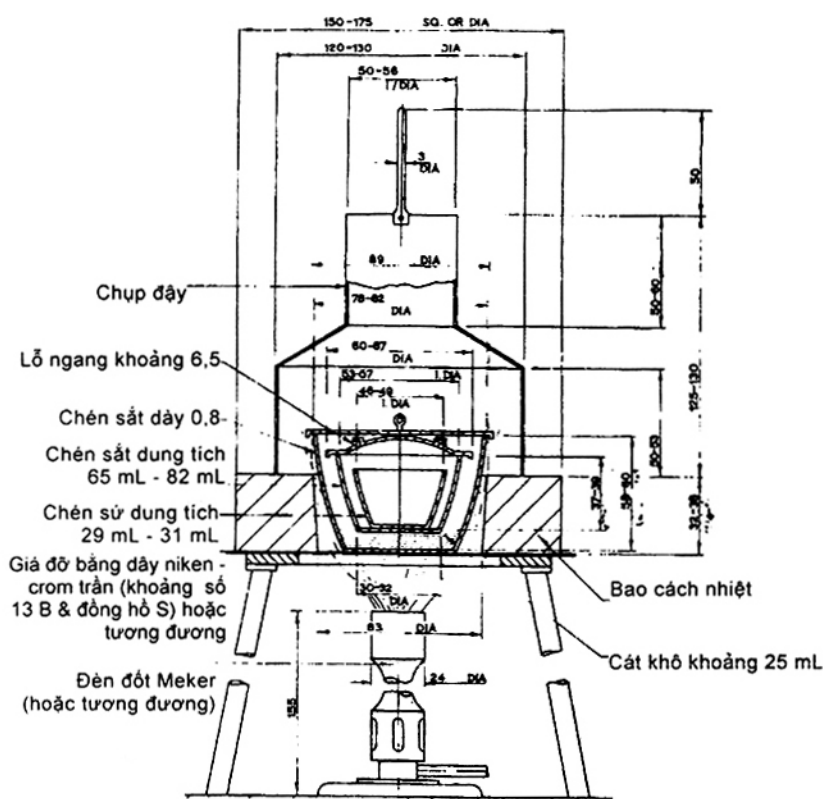
Chén sắt Skidmore, có vành và uốn tròn, dung tích từ 65 mL đến 82 mL, đường kính trong của vành từ 53 mm đến 57 mm, đường kính ngoài từ 60 mm đến 67 mm, cao từ 37 mm đến 39 mm, có nắp đậy, không có ống thông hơi, đóng mở theo chiều thẳng đứng. Miệng ngang có kích thước khoảng 6,5 mm, cần được giữ sạch. Đáy phẳng có đường kính ngoài từ 30 mm đến 32 mm.

6.3 Chén sắt

Chén sắt tròn có nắp; đường kính ngoài của miệng chén từ 78 mm đến 82 mm, cao 58 mm đến 60 mm và độ dày xấp xỉ 0,8 mm. Rải khoảng 25 mL cát khô thành lớp phẳng ở đáy chén này trước mỗi lần thử hoặc rải dày vừa đủ để khi đặt chén Skidmore đã đậy nắp vào trong chén này thì vừa sát với nắp chén.

6.4 Giá đỡ

Hình tam giác bằng dây niken – crom trần cỡ 13 B & S có hốc nhỏ đủ để đặt đáy của chén sắt ngoài ở cùng mức với đáy của khuôn chịu nhiệt hoặc đáy của hộp kim loại rỗng sử dụng làm vỏ cách nhiệt (6.6).



Hình 1 – Thiết bị xác định cặn Conradson

6.5 Nắp chụp

Nắp chụp tròn bằng sắt đường kính từ 120 mm đến 130 mm, thân dưới thẳng đứng có chiều cao từ 50 mm đến 53 mm; phía trên có ống khói cao từ 50 mm đến 60 mm, đường kính trong từ 50 mm đến 56 mm, ống khói gắn với phần thân dưới qua một phần trung gian hình nón cụt. Chiều cao toàn bộ của nắp chụp từ 125 mm đến 130 mm. Nắp chụp có thể làm bằng tám kim loại theo đúng kích thước nêu trên. Để xem mức cho chiều cao ngọn lửa ở trên ống khói, hàn một cầu nối bằng một dây thép hoặc dây niken - crom có đường kính khoảng 3 mm, cao 50 mm ở trên đỉnh của ống khói.

6.6 Vỏ cách nhiệt

Dùng khuôn chịu nhiệt, vòng đai cách nhiệt hoặc một hộp kim loại rỗng, tròn có đường kính 150 mm đến 175 mm, nếu là hình vuông thì có cạnh từ 150 mm đến 175 mm, dày 32 mm đến 38 mm, có một lỗ hình côn được đánh đai kim loại xuyên qua chính giữa; đường kính đáy 83 mm, và đường kính đỉnh 9 mm. Trong trường hợp đai chịu lửa không dùng bằng dây kim loại thì dùng bằng vật liệu cứng chịu nhiệt.

CHÚ THÍCH 5: Không có thông tin về loại cách nhiệt được sử dụng trong phép thử liên phòng để có được độ chụm nêu trong Điều 13.

6.7 Đèn đốt

Loại Meker, đường kính miệng đèn khoảng 24 mm.

7 Lấy mẫu

Mẫu được lấy theo TCVN 6777 (ASTM D 4057) và ASTM D 4177.

8 Cách tiến hành

8.1 Lắc kỹ mẫu thử, đầu tiên làm nóng mẫu ở nhiệt độ $50\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ trong 0,5 h để giảm độ nhớt của mẫu nếu cần. Cần lọc mẫu ngay lập tức sau khi làm nóng và lọc mẫu qua sàng kích cỡ 100 mesh. Cân 10 g mẫu dầu cần thử nghiệm không chứa hơi ẩm và các chất lơ lửng với độ chính xác đến 5 mg, cho vào chén sứ hoặc chén thạch anh đã cân bì trước trong đó có sẵn hai hạt thủy tinh đường kính khoảng 2,5 mm. Đặt chén này vào giữa chén Skidmore, san phẳng lớp cát rải trong chén sắt ngoài và đặt chén Skidmore lên chính giữa lớp cát đó. Đậy nắp cả hai chén Skidmore và chén sắt, riêng nắp chén sắt chỉ đặt hờ để cho hơi thoát ra tự do.

8.2 Đặt giá đỡ tam giác làm bằng dây niken - crom trần lên giá đỡ hoặc vòng đỡ thích hợp rồi đặt tấm cách nhiệt lên giá đỡ. Sau đó đặt chén sắt ở giữa tấm cách nhiệt sao cho đáy của nó nằm trên mặt của giá đỡ tam giác, và đậy toàn bộ bằng chụp sắt để nhiệt được phân bố đồng đều trong suốt quá trình thử (xem Hình 1).

8.3 Dùng đèn Meker để đốt với ngọn lửa cao và mạnh, sao cho khoảng thời gian từ lúc bắt đầu đốt đến lúc mẫu bắt cháy là $(10 \pm 1,5)$ min (thời gian ngắn hơn thì mẫu sẽ bay hơi quá nhanh gây nên sùi bọt hoặc ngọn lửa quá cao). Khi khói xuất hiện ở phía trên ống khói, nhanh chóng di chuyển hoặc nghiêng đèn sao cho ngọn lửa rơi vào thành chén để đốt cháy hơi. Sau đó tạm thời bỏ đèn ra ngoài, và trước khi đặt đèn trở lại cần điều chỉnh bằng cách vặn van trên ống dẫn khí đốt sao cho hơi cháy đều đặn với ngọn lửa trên ống khói, nhưng không vượt quá cầu bắt ngang của sợi dây làm mức. Nếu cần thiết, phải tăng nhiệt khi không thấy ngọn lửa cháy trên ống khói. Thời gian đốt hơi sẽ là (13 ± 1) min. Nếu không thể đạt được cả hai yêu cầu về thời gian đốt và ngọn lửa thì yêu cầu về thời gian đốt là quan trọng hơn.

8.4 Khi hơi ngừng cháy và quan sát không thấy còn khói xanh thì điều chỉnh lại đèn đốt và duy trì việc cấp nhiệt như ban đầu để đáy và phần dưới của chén sắt ngoài có màu đỏ tím, duy trì như vậy đúng 7 min. Tổng thời gian đốt là (30 ± 2) min, trong đó đã tính đến giới hạn thêm vào theo các dung sai cho phép của giai đoạn trước bắt cháy và giai đoạn đốt. Việc thử nghiệm chính xác theo đúng chỉ dẫn sẽ không gặp khó khăn khi sử dụng đèn khí đúng loại đã nêu và dùng khí đốt là loại khí đốt dân dụng (từ 20 MJ/m^3 đến 40 MJ/m^3), với điều kiện đỉnh của đèn khí cách đáy chén nung 50 mm. Đối với bất cứ loại đèn đốt và khí đốt nào được sử dụng cho phép thử đều phải quan sát các khoảng thời gian quy định cho từng giai đoạn của phép thử.

8.5 Tắt đèn đốt và để cho thiết bị nguội cho đến khi không còn khói và sau đó mở nắp trên chén Skidmore (sau khoảng 15 min). Dùng cặp đã hơi nóng gấp chén sứ hoặc chén thủy tinh ra, đặt vào bình hút ẩm, để nguội rồi cân. Tính phần trăm cặn cacbon theo lượng mẫu ban đầu.

9 Quy trình xác định cặn cacbon lớn hơn 5 %

9.1 Quy trình này áp dụng cho các loại vật liệu như dầu thô nặng, cặn dầu, dầu FO và gazoin nặng.

9.2 Khi cặn cacbon thu được theo quy trình mô tả ở Điều 8 (sử dụng 10 g mẫu) vượt quá 5 %, quá trình thí nghiệm sẽ có nhiều khó khăn do mẫu bị sôi. Còn có khó khăn phức tạp với những mẫu sản phẩm nặng vì nó khó khử nước.

9.3 Đối với mẫu có cặn cacbon lớn hơn 5 % và nhỏ hơn 15 % thu được theo quy trình mô tả ở Điều 8, thì tiến hành kiểm tra lại với lượng mẫu $5 \pm 0,5$ g cân chính xác đến 5 mg. Trong trường hợp kết quả thu được lớn hơn 15 % thì tiến hành lại phép thử với lượng mẫu $3 \pm 0,1$ g, cân chính xác đến 5 mg.

9.4 Nếu mẫu bị sôi trào, thì giảm lượng mẫu đến 5 g, nếu cần thì có thể giảm tiếp đến 3 g để tránh sôi trào.

9.5 Khi lượng mẫu sử dụng là 3 g, có thể không khống chế được thời gian trước bắt cháy và thời gian đốt hơi trong giới hạn nêu ở 8.3. Tuy nhiên, trong trường hợp này, kết quả sẽ không chính xác.

10 Quy trình xác định cặn cacbon có trong cặn chưng cất 10 %

10.1 Quy trình này áp dụng cho dầu chưng cất sáng màu, như FO ASTM No.1 và No.2.

10.2 Lắp thiết bị chưng cất theo mô tả trong ASTM E 133 sử dụng bình cất D (dung tích bầu 250 mL), tấm đỡ bình cất có đường kính lỗ 50 mm, và ống đông C (dung tích 200 mL). Tuy không bắt buộc, nhưng nên dùng nhiệt kế chưng cất ASTM loại 8F hoặc 8C như quy định trong ASTM E 1 hoặc Nhiệt kế chưng cất IP loại 6C quy định trong tiêu chuẩn kỹ thuật nhiệt kế IP.

10.3 Cho lượng mẫu khoảng 200 mL ở nhiệt độ từ 13 °C đến 18 °C vào trong bình cất. Duy trì bề ngưng tại 0 °C đến 4 °C (đối với một số loại dầu có thể cần thiết phải giữ ở 38 °C đến 60 °C để tránh các chất sáp đọng lại trong ống ngưng). Dùng ống đông đã sử dụng để lấy mẫu nhưng không cần rửa sạch để hứng phần thu hồi và đặt sao cho đầu ống ngưng không chạm vào thành của ống đông.

10.4 Cấp nhiệt cho bình cất với tốc độ không đổi điều chỉnh sao cho giọt đầu tiên của chất lỏng ngưng tụ rơi khỏi ống ngưng sau khoảng thời gian từ 10 min đến 15 min kể từ khi bắt đầu cấp nhiệt. Sau khi giọt đầu tiên đã rơi, dịch chuyển ống hứng sao cho miệng của ống ngưng chạm vào thành của ống đông. Sau đó điều chỉnh nhiệt sao cho quá trình chưng cất tiếp tục với tốc độ

không đổi từ 8 mL/min đến 10 mL/min. Tiếp tục cất cho đến khi thu được 178 mL chất lỏng ngưng tụ, sau đó ngừng cấp nhiệt để cho phần ngưng chảy đến khi thu được 180 mL chất lỏng (90 % chất lỏng trong bình cất) tại ống đóng.

10.5 Ngay lập tức thay ống đóng bằng một bình nón cỡ nhỏ và thu hồi đến giọt cuối cùng chất lỏng ngưng vào bình nón. Rót phần cặn trong bình cất khi đang còn nóng vào bình nón trên rồi trộn đều. Cặn trong bình nón lúc này đại diện cho cặn chưng cất 10 % từ mẫu ban đầu.

10.6 Khi cặn chưng cất còn nóng đủ để chảy tự do, cho $10 \text{ g} \pm 0,5 \text{ g}$ cặn vào trong một chén dùng để xác định cặn cacbon đã cân bì trước. Sau khi để nguội, xác định khối lượng của mẫu chính xác đến 5 mg rồi tiến hành xác định cặn cacbon theo quy trình đã nêu ở Điều 8.

11. Tính toán kết quả

Cặn cacbon của mẫu hoặc cặn cacbon có trong cặn chưng cất 10 % (X) được tính bằng phần trăm khối lượng theo công thức

$$X = (A \times 100) / W$$

trong đó

A là khối lượng cặn cacbon, tính bằng gam;

W là khối lượng mẫu, tính bằng gam.

12. Báo cáo kết quả

Báo cáo kết quả thu được là cặn cacbon Conradson, tính bằng phần trăm khối lượng hoặc cặn cacbon Conradson có trong cặn chưng cất 10 %, tính bằng phần trăm khối lượng, theo tiêu chuẩn TCVN 6324 (ASTM D 189).

13. Độ chụm và độ chệch

13.1 Độ chụm

Độ chụm của phương pháp này được xác định bằng cách thống kê các kết quả thử giữa các phòng thử nghiệm liên phòng như sau:

13.2 Độ lặp lại

Sự khác nhau giữa hai kết quả thử nghiệm liên tục thu được từ cùng một thí nghiệm viên tiến hành với cùng một thiết bị trong cùng các điều kiện thử, trên cùng một mẫu thử, tiến hành nhiều lần với thao tác chuẩn xác như phương pháp thử đã quy định, cho phép chỉ một trong hai mươi trường hợp được vượt các giá trị nêu trên Hình 2.

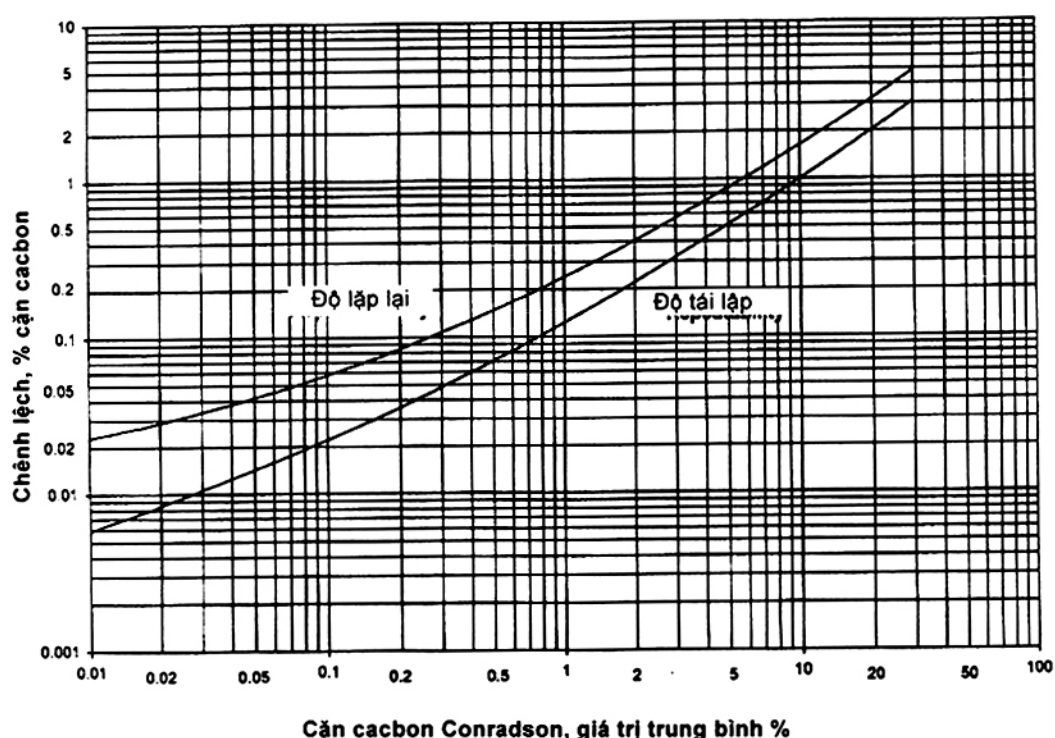
13.3 Độ tái lập

Sự chênh lệch giữa hai kết quả đơn lẻ và độc lập thu được do các thí nghiệm viên khác nhau tiến hành ở những 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 giá trị nêu trên Hình 2.

CHÚ THÍCH 6: Độ chụm dựa trên cơ sở phát triển số liệu sử dụng đơn vị inch-pound, xem ASTM D 189-76.

13.4 Độ chệch

Phương pháp thử này dựa trên các kết quả thực nghiệm và không biểu thị độ chệch.



CHÚ THÍCH:

$$\text{Log } r = -0,91666 + 0,82504 \text{ Log } x + 0,08239 (\text{Log } x)^2$$

$$\text{Log } R = -0,62668 + 0,72403 \text{ Log } x + 0,10730 (\text{Log } x)^2$$

x là giá trị trung bình của các kết quả đang so sánh

Hình 2 - Độ chụm

Phụ lục A

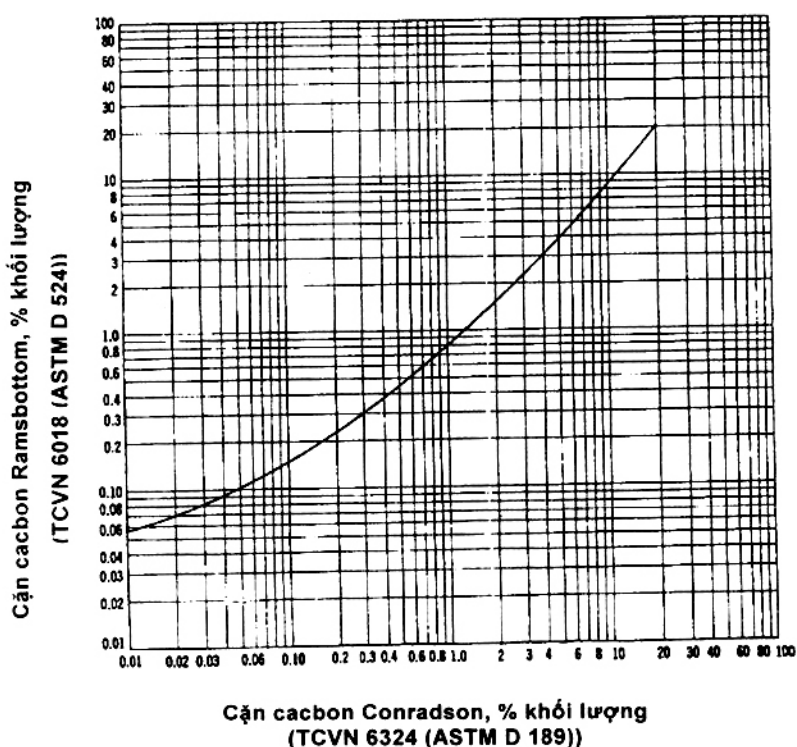
(Tham khảo)

A.1 Thông tin về sự tương quan của kết quả cận cacbon được xác định theo các phương pháp ASTM D 189 (TCVN 6324) và ASTM D 524 (TCVN 6018) và ASTM D 4530.

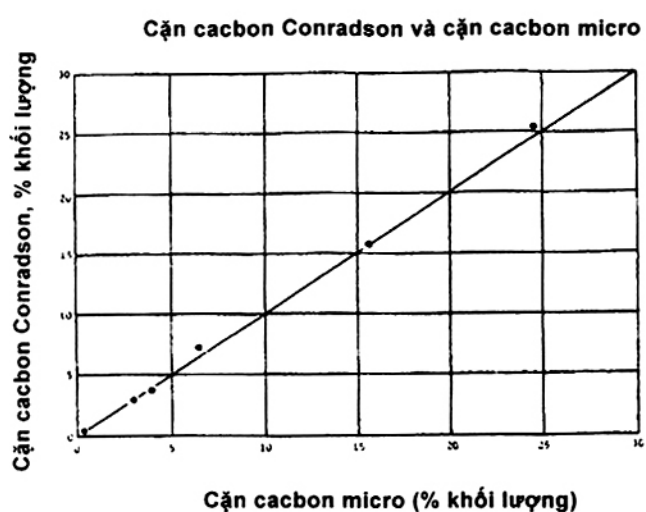
A.1.1 Không có sự tương quan chính xác giữa các kết quả thu được của hai phương pháp ASTM D 189 (TCVN 6324) và ASTM D 524 (TCVN 6018) do sự khác biệt về bản chất thử nghiệm của hai phương pháp này. Tuy nhiên, có mối tương quan gần đúng (xem Hình A.1.1) do Ban kỹ thuật tiêu chuẩn ASTM D 02 thu được từ chương trình thử nghiệm hợp tác cho 18 sản phẩm dầu mỏ mang tính đại diện và tiếp tục được khẳng định với số liệu của 150 mẫu khác không tham gia thử nghiệm hợp tác. Đối với các sản phẩm dầu mỏ loại không bình thường, kết quả thử nghiệm theo hai phương pháp có thể không gần đường tương quan trên biểu đồ Hình A.1.1.

Nên thận trọng khi sử dụng mối tương quan gần đúng này cho các mẫu có cận cacbon thấp.

A.1.2 Mối tương quan trực tiếp giữa các kết quả thu được của hai phương pháp ASTM D 189 (TCVN 6324) và ASTM D 524 (TCVN 6018) do Ủy ban tiêu chuẩn ASTM D 02 đưa ra được nêu trên Hình A.1.2. Số liệu chứng minh được lưu tại trụ sở ASTM.



Hình A.1.1 - Đồ thị tương quan



Hình A.1.2 - Đồ thị tương quan các phép thử cặn cacbon Conradson và cặn cacbon micro