

TCVN

TIÊU CHUẨN QUỐC GIA

**TCVN 6018:2011
ASTM D 524 – 10**

Xuất bản lần 3

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

Standard test method for Ramsbottom carbon residue of petroleum products

HÀ NỘI – 2011

Lời nói đầu

TCVN 6018:2011 thay thế TCVN 6018:2007.

TCVN 6018:2011 được xây dựng trên cơ sở hoàn toàn tương đương với ASTM D 524 – 10 *Standard Test Method for Ramsbottom 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 524 – 10 thuộc bản quyền của ASTM quốc tế.

TCVN 6018:2011 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 – Xác định cặn cacbon – Phương pháp Ramsbottom

Standard test method for Ramsbottom carbon residue of petroleum products

1 Phạm vi áp dụng

1.1 Tiêu chuẩn này qui định phương pháp xác định lượng cặn cacbon (Chú thích 1) còn lại sau khi bay hơi và nhiệt phân dầu, nhằm đưa ra một số chỉ dẫn về xu hướng tạo cốc. Nói chung, phương pháp này áp dụng cho các sản phẩm dầu mỏ tương đối khó bay hơi, bị phân hủy một phần khi chưng cất ở áp suất khí quyển. Phương pháp này cũng xác định lượng cặn cacbon của 10 % thể tích cặn chưng cất (xem Điều 10). Các sản phẩm dầu mỏ chứa các thành phần tạo tro khi xác định theo TCVN 2690 (ASTM D 482) sẽ cho giá trị cặn cacbon cao hơn giá trị thực, tùy theo lượng tro được tạo thành (Chú thích 2 và 3).

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

CHÚ THÍCH 2: Các kết quả thu được theo phương pháp này không giống như các giá trị thu được theo TCVN 6324 (ASTM D 189) hoặc TCVN 7865 (ASTM D 4530). Sự tương quan xấp xỉ được rút ra (xem Hình A.2.1), nhưng không áp dụng được cho tất cả các loại dầu mỏ đem thử, vì phép thử cặn cacbon được áp dụng cho nhiều loại sản phẩm dầu mỏ. Phương pháp xác định cặn cacbon Ramsbottom chỉ áp dụng cho các mẫu có tính linh động dưới 90 °C.

CHÚ THÍCH 3: Trong nhiên liệu điêzen, sự có mặt của các nitrat alkyl như các nitrat amyl, nitrat hexyl, nitrat octyl làm cho giá trị cặn cacbon cao hơn giá trị thu được từ nhiên liệu chưa pha phụ gia, điều này dẫn đến các kết luận sai về xu hướng tạo cốc trong nhiên liệu. Sự có mặt của nitrat ankyl trong nhiên liệu có thể phát hiện được theo ASTM D 4046.

CHÚ THÍCH 4: Qui trình thử nghiệm trong Điều 10 được thay đổi cho phép sử dụng thiết bị chưng cất tự động thể tích 100 mL. Không có sẵn các số liệu về độ chụm cho qui trình tại thời điểm này, nhưng một chương trình thử nghiệm chéo đang được thiết lập để xây dựng số liệu về độ chụm. Phương pháp chưng cất thể tích 250 mL được nêu trong Điều 10 để xác định cặn cacbon của cặn chưng cất 10 % được coi là phương pháp trọng tài.

TCVN 6018:2011

1.2 Các giá trị tính theo hệ SI là giá trị tiêu chuẩn. Trong tiêu chuẩn này không sử dụng hệ đơn vị khác.

1.3 **CẢNH BÁO** – Thủy ngân được nhiều cơ quan pháp lý chỉ rõ là một chất độc hại, có thể gây tổn hại cho hệ thần kinh trung ương, thận và gan. Thủy ngân hoặc hơi thủy ngân có thể gây hại cho sức khỏe và ăn mòn vật liệu. Cần chú ý khi thực hiện các công việc liên quan đến thủy ngân và các sản phẩm chứa thủy ngân. Xem các thông tin chi tiết về Bảng dữ liệu về An toàn Vật liệu và xem thêm các thông tin trên trang web của Cơ quan Bảo vệ Môi trường Mỹ (EPA) – <http://www.epa.gov/mercury/faq.htm>. Người

sử dụng phải biết rằng việc mua bán thủy ngân và các sản phẩm có chứa thủy ngân vào đất nước mình có thể bị cấm theo luật qui định.

1.4 Tiêu chuẩn này không đề cập đến các qui tắc an toàn liên quan đến việc áp dụng tiêu chuẩn. Người sử dụng tiêu chuẩn này phải có trách nhiệm lập ra các qui định thích hợp về an toàn và sức khỏe, đồng thời phải xác định khả năng áp dụng các giới hạn qui định trước khi 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 2690 (ASTM D 482) *Sản phẩm dầu mỏ – Phương pháp xác định hàm lượng tro.*

TCVN 2698 (ASTM D 86) *Sản phẩm dầu mỏ – Phương pháp xác định thành phần cặn ở áp suất khí quyển.*

TCVN 6324 (ASTM D 189) *Sản phẩm dầu mỏ – Xác định cặn cacbon – Phương pháp Conradson.*

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

TCVN 7865 (ASTM D 4530) *Sản phẩm dầu mỏ - Phương pháp xác định cặn cacbon (Phương pháp vi lượng).*

ASTM D 4046 *Test method for alkyl nitrate in diesel fuels by spectrophotometry (Phương pháp xác định hàm lượng Nitrat Alkyl 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 và Sản phẩm dầu mỏ).*

ASTM D 4177 *Practice for automatic sampling of petroleum and petroleum products (API MPMS Chapter 8.2) (Dầu mỏ và sản phẩm dầu mỏ – Phương pháp lấy mẫu tự động).*

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).*

Appendix AP-A Specification – IP thermometers (Phụ lục AP- A Nhiệt kế IP – Yêu cầu kỹ thuật).

3 Thuật ngữ, định nghĩa

3.1 Định nghĩa

3.1.1

Cặn cacbon (carbon residue)

Cặn được tạo thành do quá trình bay hơi và nhiệt phân của vật liệu chứa cacbon.

[ASTM D 4175]

3.1.1.1 Giải thích – Cặn không phải chỉ hoàn toàn là cacbon mà còn là cốc và có thể tiếp tục bị biến đổi do quá trình nhiệt phân. Vẫn dùng thuật ngữ cặn cacbon do tính sử dụng rộng rãi của nó.

4 Tóm tắt phương pháp

4.1 Cân mẫu thử trong bầu thủy tinh chuyên dụng có miệng là lỗ mao quản hở, sau đó đặt vào lò nung kim loại và duy trì ở nhiệt độ khoảng 550 °C. Mẫu thử nhanh chóng được đốt nóng tới nhiệt độ, tại đó tất cả các thành phần dễ bay hơi sẽ bay hơi hết ra khỏi bầu thủy tinh do có hoặc không kèm theo quá trình phân hủy, trong khi đó phần cặn nặng hơn còn lại trong bầu thủy tinh tiếp tục tham gia các phản ứng cracking và cốc hóa. Trong giai đoạn cuối của quá trình đốt nóng, phần cặn cốc hoặc cặn cacbon tiếp tục bị phân hủy chậm, hoặc bị oxy hóa nhẹ vì không khí có thể lọt vào trong bầu thủy tinh. Sau thời gian đốt qui định, lấy bầu thủy tinh ra khỏi lò, làm nguội trong bình hút ẩm và cân lại. Phần cặn còn lại trong bầu thủy tinh được tính theo phần trăm khối lượng của mẫu ban đầu và báo cáo là cặn cacbon Ramsbottom.

4.2 Để đảm bảo cho việc xác định các đặc tính vận hành chính xác, trên lò có hốc cảm cặp nhiệt điện để ghi lại mối tương quan giữa nhiệt độ - thời gian.

5 Ý nghĩa và sử dụng

5.1 Hàm lượng cặn cacbon của nhiên liệu đèn đốt được dùng để đánh giá sơ bộ về mức độ tạo cặn của nhiên liệu trong các đèn đốt dạng bình và dạng ống lồng bay hơi. Nếu không có nitrat alkyl (hoặc

có thì thử nghiệm sẽ được thực hiện trên nhiên liệu gốc không có phụ gia), thì cặn cacbon của nhiên liệu diesel sẽ xấp xỉ bằng cặn của buồng đốt.

5.2 Hàm lượng cặn cacbon của dầu động cơ, trước đây được coi như là tổng cặn cacbon mà dầu động cơ tạo thành trong buồng đốt của động cơ, đến nay không còn đúng nữa vì sự có mặt của các phụ gia trong nhiều loại dầu. Ví dụ như phụ gia tẩy rửa tạo tro có thể làm tăng giá trị cặn cacbon trong dầu nhưng thông thường lại giảm xu hướng tạo cặn của dầu.

5.3 Hàm lượng cặn cacbon của gas-oil được sử dụng như một chỉ dẫn trong việc sản xuất khí từ dầu, trong khi các hàm lượng cặn cacbon của cặn dầu thô, dầu gốc và dầu xy lanh lại rất có ích trong sản xuất các loại dầu bôi trơn.

6 Thiết bị, dụng cụ

6.1 *Bầu thủy tinh cốc hóa*, làm bằng thủy tinh chịu nhiệt, phù hợp với kích thước và dung sai như trên Hình 1. Trước khi sử dụng, kiểm tra đường kính mao quản, sao cho kích thước lỗ phải lớn hơn 1,5 mm và không vượt quá 2,0 mm. Chọn que có đường kính 1,5 mm và xuyên qua mao quản vào bầu thủy tinh, sau đó lấy que có đường kính 2,0 mm xuyên qua mao quản. Loại bỏ những bầu thủy tinh mà que có đường kính nhỏ không xuyên vào được, và cả những bầu có đường kính mao quản lớn hơn que có đường kính 2,0 mm.

6.2 *Bầu kiểm tra*, làm bằng thép không gỉ, gồm một cặp nhiệt điện phù hợp với kích thước và dung sai như trên Hình 2, dùng để xác định sự phù hợp các đặc tính của lò với các yêu cầu về tính năng (Điều 7). Phần cuối của bầu kiểm tra có bề mặt mờ như qui định trên Hình 2, sau đó không được đánh bóng. Bầu đã đánh bóng có đặc tính nhiệt khác với bầu có bề mặt mờ. Yêu cầu có cặp nhiệt điện phù hợp để theo dõi nhiệt độ thực với sai số ± 1 °C.

6.3 *Bơm tiêm nạp mẫu*, bơm tiêm bằng thủy tinh loại 5 mL hoặc 10 mL (Chú thích 5) lắp với kim tiêm No. 17 (có đường kính ngoài 1,5 mm) hoặc loại kim tiêm huyết thanh No. 0 (đường kính ngoài từ 1,45 mm đến 1,47 mm) để nạp mẫu vào bầu thủy tinh cốc hóa.

CHÚ THÍCH 5: Không nên dùng loại bơm tiêm có kim nối vào phần đuôi thủy tinh của bơm tiêm, vì khi ấn piston tạo áp trong bơm, mẫu có thể bị phì ra ở chỗ nối. Loại bơm tiêm Luer- Lok được ưa dùng hơn vì kim có chốt gắn chặt với bơm tiêm và mẫu không bị phì ra ở chỗ nối khi trong bơm có áp suất.

6.4 *Lò cốc hóa kim loại*, bằng kim loại cứng có các hốc với đường kính trong $(25,45 \pm 0,1)$ mm và độ sâu tới tâm đáy hốc là 76 mm, có các thiết bị thích hợp để đốt nóng và giữ nhiệt độ ổn định là 550 °C. Đáy hốc có hình bán cầu khớp với đáy của bầu thủy tinh cốc hóa. Không đúc lò hoặc tạo hình lò với các khoảng trống không cần thiết làm cản trở khả năng truyền nhiệt của lò. Nếu dùng lò nấu chảy kim loại thì phải có số lượng hốc đặt bầu thích hợp và đường kính trong của hốc phù hợp

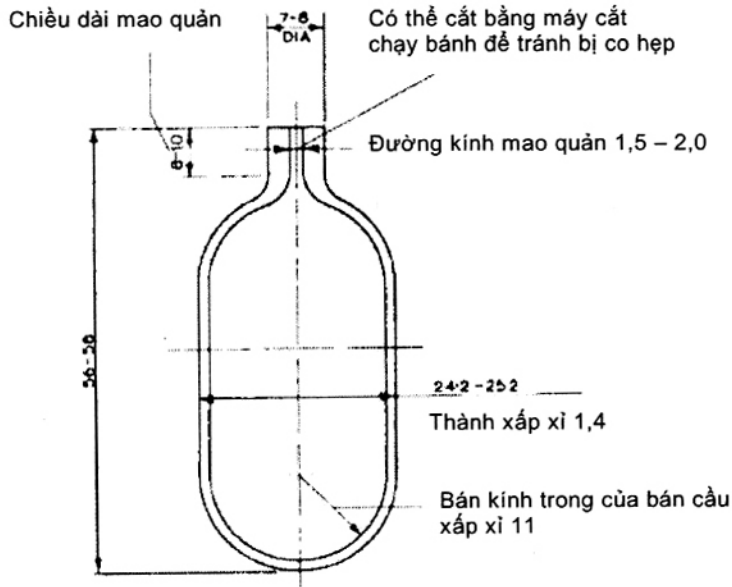
với đường kính trong của các hốc trong lò kim loại rắn. Các bầu phải được ngâm chìm trong kim loại nóng chảy, sao cho ở nhiệt độ làm việc bầu chỉ nhô lên khỏi kim loại nóng chảy không quá 3 mm.

CHÚ THÍCH 6: Loại lò cốc hoá theo phương pháp Ramsbottom sử dụng hiện nay có thể có kích thước khác so với 6.4; tuy nhiên, điều chủ yếu là lò kiểu mới khi áp dụng phương pháp này phải phù hợp với các yêu cầu nêu ở 6.4. Kiểu dạng của loại lò phù hợp được mô tả tại Phụ lục A.1.

6.5 Dụng cụ đo nhiệt độ – Cặp nhiệt điện sắt - hợp kim congtantan có thể di chuyển được, và hòa kế (pyrometer) nhạy hoặc dụng cụ đo nhiệt độ thích hợp khác, được đặt tại trung tâm, gần phần đáy lò để đo nhiệt độ lò sao cho có thể thực hiện phép thử tính năng của lò theo qui định ở Điều 7. Khi dùng bể nóng chảy cần phải bảo vệ dụng cụ đo nhiệt độ bằng kính thạch anh hoặc bao kim loại mỏng.

CHÚ THÍCH 7: Khi lò được sử dụng thường xuyên thì cần phải tiến hành hiệu chuẩn cặp nhiệt điện hoặc dụng cụ đo nhiệt khác cặp nhiệt điện theo cặp nhiệt điện tiêu chuẩn hoặc theo chuẩn so sánh với tần suất khoảng 1 lần/1 tuần, tần suất hiệu chuẩn thực tế phụ thuộc vào kinh nghiệm.

Kích thước tính bằng milimét



Hình 1 – Bầu cốc hóa bằng thủy tinh

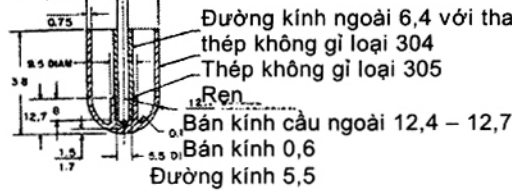
Kích thước tính bằng milimét



Cặp nhiệt điện sắt-constantan số 24 aa và hai dây kép bọc ngoài bằng sợi thủy tinh cách điện chiều dài 1500

Đường kính 24,05 – 25,05

Cách điện bằng gốm đường kính ngoài 4,55 mm, chiều dài 63,5 mm, có 2 lỗ đường kính 1,25 mm



Đường kính ngoài 6,4 với thanh dây 0,889 làm bằng thép không gỉ loại 304

Thép không gỉ loại 305

Bán kính cầu ngoài 12,4 – 12,7

Bán kính 0,6

Đường kính 5,5

CHÚ THÍCH: Bầu kiểm tra được oxy hóa trong lò ở nhiệt độ 900 °C trong 30 min

Khối lượng tổng của bầu kiểm tra không kể cặp nhiệt điện bằng 24 g ± 1 g, dung sai ± 0,4 trên toàn bộ kích thước các chi tiết

Hình 2 – Bầu kiểm tra

7 Kiểm tra tính năng của thiết bị

7.1 Kiểm tra định kỳ tính năng của lò và dụng cụ đo nhiệt độ được mô tả từ 7.1.1 đến 7.1.3 để đảm bảo chúng đáp ứng được các yêu cầu của phương pháp. Lò được coi là hoạt động chuẩn và sử dụng được với mọi tỷ lệ bầu cốc hóa khi các yêu cầu vận hành đã nêu thỏa mãn với từng hốc cốc hóa trong điều kiện khi các hốc được lấp đầy các bầu cũng như lúc sử dụng đơn lẻ. Chỉ sử dụng lò đã qua phép thử tính năng hoặc thử kiểm tra theo qui định trong phần này.

7.1.1 *Cặp nhiệt điện* – Ít nhất cứ sau 50 h sử dụng bầu kiểm tra phải tiến hành hiệu chuẩn một lần cặp nhiệt điện trong bầu kiểm tra theo cặp nhiệt điện chuẩn.

CHÚ THÍCH 8: Tror hóa và đường cong

Hình 2 – Bầu kiểm tra

1 constantan bị oxy

7.1.2 *Lò được nạp đầy* – Khi nhiệt độ lò dao động khoảng 2 °C trong dải nhiệt độ đã chọn trước, (là dải nhiệt độ sau này được dùng cho lò riêng biệt có cả hai chế độ: chuẩn hóa và làm việc thông thường) và trong dải chung 550 °C ± 5 °C, cho bầu kiểm tra vào một hốc, trong khoảng 15 s, đặt vào mỗi hốc còn lại một bầu cốc hóa thủy tinh có chứa 4 g ± 0,1 g dầu bôi trơn gốc dầu mỏ trung tính có độ nhớt phân loại SAE 30, hoặc nằm trong khoảng 60 mm²/s (cSt) đến 100 mm²/s (cSt) tại 40 °C. Dùng máy đo điện thế chính xác hoặc milivon kế thích hợp (độ nhạy 1 °C hoặc nhỏ hơn) quan sát sự tăng nhiệt độ trong bầu kiểm tra, cách nhau từng phút một, trong 20 min. Nếu nhiệt độ trong bầu kiểm tra đạt đến 547 °C trong khoảng thời gian không nhỏ hơn 4 min, và không lớn hơn 6 min kể từ khi đặt bầu kiểm tra vào lò, và nhiệt độ vẫn duy trì trong

khoảng $550\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ trong suốt phần còn lại của 20 min thử nghiệm, thì có thể coi hốc cốc hóa này là *đã chuẩn hóa* khi lò được lấp đầy. Phải kiểm tra định kỳ từng hốc một theo cách tương tự như khi lò được lấp đầy.

7.1.3 Lò được nạp đơn lẻ – Khi nhiệt độ lò dao động khoảng $2\text{ }^{\circ}\text{C}$ trong dải nhiệt độ đã chọn trước, (là dải nhiệt độ sau này được dùng cho lò riêng biệt có cả hai chức năng: chuẩn hóa và làm việc thông thường) và trong dải chung $550\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$, cho bầu kiểm tra vào một hốc, những hốc còn lại để trống. Dùng máy đo điện thế chính xác hoặc milivon kế thích hợp (độ nhạy $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ hoặc nhỏ hơn) quan sát sự tăng nhiệt độ trong bầu kiểm tra, cách nhau từng phút một trong 20 min. Nếu nhiệt độ trong bầu kiểm tra đạt đến $547\text{ }^{\circ}\text{C}$ trong khoảng thời gian không nhỏ hơn 4 min và không lớn hơn 6 min kể từ khi đặt bầu kiểm tra vào lò, và nhiệt độ vẫn duy trì trong khoảng $550\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 3\text{ }^{\circ}\text{C}$ trong suốt phần còn lại của 20 min thử nghiệm, thì có thể coi hốc cốc hóa này là *đã chuẩn hóa* khi lò được dùng với một bầu duy nhất. Kiểm tra định kỳ từng hốc một theo cách tương tự như khi lò chỉ lấp đơn lẻ.

CHÚ THÍCH 9: Có thể là không phải tất cả các hốc trong lò cũ đáp ứng được các yêu cầu khi lấp đầy các bầu hay khi sử dụng đơn lẻ, và nếu rơi vào trường hợp đó, phải kiểm tra từng hốc một với mức độ lấp bất kỳ. Ví dụ, khi không quá 3 hốc trong số 6 hốc của lò có thể được dùng tại một thời điểm, 3 hốc được dùng đó nên được chọn từ dữ liệu về hiệu suất thu được khi sử dụng lò có số hốc lấp đầy hoặc lấp đơn lẻ. Sau đó kiểm tra từng hốc trong ba hốc đó, hai hốc khi lấp đôi và một hốc khi lấp đơn. Chỉ dùng các hốc đã kiểm tra và không dùng các hốc khác khi áp dụng qui trình thử.

CHÚ THÍCH 10: Khi lấy mẫu dầu có chứa các cặn lắng (ví dụ dầu đã qua sử dụng) điều quan trọng nhất là lấy mẫu trong khoảng thời gian ngắn nhất để tránh sự phân tách cặn. Mẫu có chứa cặn sau khi khuấy có thể nạp ngay vào các bầu cốc hoá nhanh hơn bằng cách lắp đặt thiết bị như nêu trong Hình 3. Thiết bị lấy mẫu này gồm một khoá vòi ba nhánh 2 mm có hai ống nhánh mao quản (đường kính trong 1,5 mm). Nối nhánh thứ ba của khoá vòi tới ống chịu áp của bơm chân không. Bật chặt bầu thủy tinh cốc hoá tới ống nhánh ngắn của mao quản bằng đoạn ống cao su dài 25 mm, miệng mao quản của bầu cốc hoá nối đối tiếp thẳng với đầu mút của ống nhánh mao quản. Nhúng chìm đầu mút của ống nhánh mao quản dài vào trong mẫu. Sau khi rút chân không bầu cốc hoá, xoay khoá vòi để mẫu đã được trộn chảy tự do vào bầu qua hai nhánh của ống mao quản. Nên dùng ống mao quản có cùng đường kính trong bằng đường kính của cổ bầu cốc hoá để ngăn ngừa sự tích tụ cặn khi chuyển mẫu vào bình.

8 Lấy mẫu

Lấy mẫu theo TCVN 6777 (ASTM D 4057) hoặc theo ASTM D 4177.

9 Cách tiến hành

9.1 Đặt một bầu cốc hóa thủy tinh mới (Chú thích 12) vào lò cốc hóa ở $550\text{ }^{\circ}\text{C}$ trong khoảng 20 min để phân hủy mọi chất hữu cơ lạ và loại nước. Đặt bầu vào bình hút ẩm có chứa chất làm khô thích hợp như là CaCl_2 hoặc CaSO_4 trong khoảng 20 min đến 30 min, rồi cân với độ chính xác đến 0,1 mg.

CHÚ THÍCH 11: Không dùng lại bầu cốc hóa thủy tinh, vì trong những trường hợp như vậy có thể thu được những kết quả không chính xác. Đối với phép thử thông thường có thể dùng những bầu mới không qua đốt trước, miễn là không có các hạt hoặc các chất bẩn khác nhìn thấy được. Những bầu có hiện tượng như vậy, ít nhất nên được gia nhiệt trong lò tới 150 °C, cho vào trong bình hút ẩm và sau đó đem cân.

CHÚ THÍCH 12: Khi tiến hành thử, quan trọng là phải tuân thủ một cách nghiêm ngặt các điều kiện nhiệt độ đã chọn trong Điều 7; ví dụ, nếu bể đã ở nhiệt độ 553 °C ± 1 °C, khi đặt bầu kiểm tra vào thì cần sử dụng các điều kiện nhiệt độ tương tự trong phép thử cốc hóa. Khi duy trì vận hành thiết bị một cách bình thường, nhiệt độ của lò điện có điều khiển tự động sẽ dao động trong dải nhiệt độ riêng. Do đó, khi tiến hành phép thử cốc hóa, điều quan trọng nhất là các bầu thử nghiệm được đặt vào khi lò có cùng một nhiệt độ hoặc cùng một vị trí trong chu trình nhiệt giống như phép thử kiểm tra ban đầu, trừ phi đã chứng minh được là sự biến đổi nhiệt là không đáng kể.

9.2 Lắc kỹ mẫu cần thử, trước hết hâm nóng mẫu đến 50 °C ± 10 °C trong thời gian 0,5 h để giảm độ nhớt nếu cần thiết. Sau khi đun nóng và lắc trộn mẫu, ngay lập tức lọc mẫu qua sàng 100 mesh kích thước lỗ 150 µm. Dùng bơm tiêm hoặc dụng cụ đã nêu ở Hình 3, bơm một lượng mẫu như đã nêu ở Bảng 1 vào bầu cốc hóa. Phải đảm bảo rằng không còn dầu đọng lại ở mặt ngoài hoặc ở thành phía trong cổ bầu. Cân lại bầu và lượng mẫu chứa trong bầu với độ chính xác đến miligam. Nếu mẫu tạo bọt hoặc gây bắn ra ngoài, tiến hành lại phép thử với lượng mẫu ít hơn theo chỉ dẫn ở Bảng 1. Trong báo cáo kết quả, cũng phải nói rõ về lượng mẫu ít hơn đã dùng.

Nếu gặp phải khó khăn như mẫu thử là atphan hoặc mẫu có độ nhớt cao, khó nạp vào bầu cốc hóa thủy tinh, thì sử dụng thiết bị được nêu trên Hình A.1.2.

9.3 Đặt bầu cốc hóa vào *hốc đã chuẩn hóa* của lò ở nhiệt độ kiểm tra (Chú thích 12) và duy trì trong (20 ± 2) min. Dùng kẹp kim loại có các đầu nhọn đã đốt nóng lấy bầu ra. Lặp lại các điều kiện về lò và bầu như đã sử dụng khi chuẩn hóa các hốc này (Điều 7 và Chú thích 9). Nếu lượng hao hụt dầu đáng kể trào ra thì loại bỏ phép thử và lặp lại phép thử khác với lượng mẫu ít hơn (Chú thích 13).

CHÚ THÍCH 13: Sự sùi bọt có thể là do nước, có thể đuổi nước bằng cách gia nhiệt nhẹ trong chân không và dùng nitor thổi hơi nước ra ngoài trước khi nạp mẫu vào bầu.

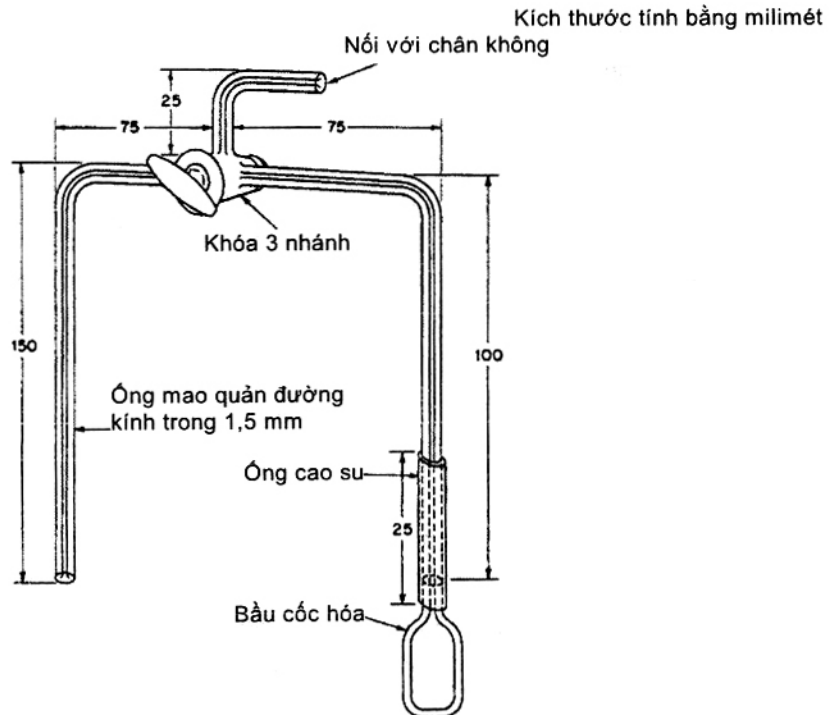
Bảng 1 – Lượng mẫu thử

Cặn cacbon Ramsbottom, %	Lượng mẫu thử, g
Nhỏ hơn 6,0	4,0 ± 0,1
6,0 đến 14,0	1,0 ± 0,1
14,1 đến 20,0	0,5 ± 0,1

9.4 Sau khi lấy bầu ra, để nguội bầu trong bình hút ẩm với cùng điều kiện (kể cả thời gian cân) như đã làm trước khi nạp mẫu vào bầu (9.2). Khi lấy bầu ra khỏi bình hút ẩm phải kiểm tra để chắc chắn

rằng không có các hạt lạ dính vào bầu, nếu phát hiện thấy bất kỳ vật gì, chẳng hạn là một vài hạt đen ở cổ mao quản, thì phải quét đi bằng một mẫu giấy hoặc một chổi lông lạc đà. Cân với độ chính xác đến 0,1 mg, bỏ bầu thủy tinh cốc hoá đã dùng.

CHÚ THÍCH 14: Khi nghiên cứu các đặc tính của dầu có thể nhận được thông tin hữu ích qua việc kiểm tra trực quan đơn giản bằng một bầu cốc hóa sau khi thử. Bằng cách này có thể phát hiện thấy có ít hay nhiều cốc trong bầu, liệu có còn các chất lỏng không, hoặc có cặn trong suốt, hoặc có các giọt chất lỏng có cặn không đen và xốp nhưng có màu và ở dạng bột (có thể đoán về sự có mặt của có chất vô cơ)



Hình 3 – Dụng cụ lấy mẫu

10 Qui trình xác định cặn cacbon có trong cặn chưng cất 10 % thể tích

10.1 Phương pháp này áp dụng cho các nhiên liệu chưng cất phần giữa, như FO ASTM No. 1 và No.2.

10.2 Quá trình chưng cất yêu cầu sử dụng lượng mẫu ban đầu là 100 ml hoặc 200 ml để thu được đủ lượng cặn chưng cất 10 % thể tích cần thiết để thử nghiệm. Đối với dung tích 100 ml lắp thiết bị chưng cất theo mô tả trong TCVN 2698 (ASTM D 86) hoặc ASTM E 133. Sử dụng bình cất dung tích bầu 125 ml, tấm đỡ bình cất có đường kính lỗ 50 mm và ống đong dung tích 100 ml. Đối với dung tích 200 ml 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 đong C (dung tích 200 ml). Tuy không yêu cầu nhưng nên dùng nhiệt kế chưng cất ở nhiệt độ cao ASTM 8F hoặc 8C như được mô tả trong ASTM E 1 hoặc nhiệt kế chưng cất ở nhiệt độ IP 6C như được mô tả trong yêu cầu kỹ thuật nhiệt kế IP.

10.3 Tùy thuộc vào bình chưng cất sử dụng, cho 100 ml hoặc 200 ml nhiên liệu (đo ở nhiệt độ môi trường) vào bình chưng cất được duy trì ở nhiệt độ trong khoảng 13 °C và nhiệt độ môi trường. Duy trì bề ngưng ở nhiệt độ từ 0 °C đến 60 °C để đủ sự chênh lệch nhiệt độ cho việc ngưng tụ mẫu. Tránh các chất sáp đọng lại trong ống ngưng. Dùng ống đong đã sử dụng để lấy mẫu nhưng không cần rửa sạch để hứng phần thu hồi và đặt sao cho miệng của ống ngưng không chạm vào thành của ống đong. Nhiệt độ của ống hứng nên duy trì ở nhiệt độ của mẫu (± 3 °C) tại thời điểm lấy mẫu thử để thu được thể tích chính xác trong ống hứng.

10.4 Cấp nhiệt cho bình cất với tốc độ không đổi để điều chỉnh giọt đầu tiên của chất lỏng ngưng tụ rơi khỏi ống ngưng trong khoảng từ 10 min đến 15 min (đối với 200 ml mẫu) hoặc từ 5 min đến 15 min (đối với 100 ml mẫu) kể từ khi bắt đầu cấp nhiệt. Nếu không dùng bộ lái tia cho ống hứng, ngay lập tức dịch chuyển ống hứng sao cho miệng của ống ngưng chạm vào thành của ống hứng sau giọt đầu tiên rơi. Sau đó điều chỉnh nhiệt sao cho quá trình chưng cất tiếp tục với tốc độ đều từ 8 ml/min đến 10 ml/min (đối với 200 ml mẫu), hoặc từ 4 ml/min đến 5 ml/min (đối với 100 ml mẫu). Đối với mẫu 200 ml, tiếp tục cất cho đến khi thu được 178 ml chất lỏng ngưng tụ, sau đó ngưng cấp nhiệt để cho phần ngưng chảy đến 180 ml (90 % thể tích chất lỏng trong bình cất) được thu hồi vào trong ống đong. Đối với mẫu 100 ml, tiếp tục cất cho đến khi thu được 88 ml chất lỏng ngưng tụ, sau đó ngưng cấp nhiệt để cho phần ngưng chảy đến 90 ml (90 % thể tích chất lỏng trong bình cất) được thu hồi vào trong ống đong.

10.5 Thu hồi đến giọt cuối cùng, có thể bằng cách ngay lập tức thay đổi ngay ống đong bằng vật chứa phù hợp, ví dụ bình nón cỡ nhỏ. Rót phần cặn trong bình cất khi đang còn nóng vào

binh nón, 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 $4,0 \text{ g} \pm 0,1 \text{ g}$ cặn vào trong bầu thủy tinh cốc hóa đã cân trước. Dùng bơm tiêm là phù hợp để thực hiện thao tác này. Sau khi làm nguội, cân bầu và lượng chứa trong bầu chính xác đến 1 mg, tiến hành xác định cặn cacbon theo Điều 9.

10.7 Báo cáo kết quả cặn cacbon theo phần trăm thu được là cặn cacbon Ramsbottom trong cặn chưng cất 10 %.

11 Tính toán và báo cáo kết quả

11.1 Cặn cacbon của mẫu hoặc cặn cacbon có trong cặn chưng cất 10 % tính theo công thức:

$$\text{Cặn cacbon} = (A \times 100)/W \quad (1)$$

trong đó

A là khối lượng cặn cacbon, tính bằng gam.

W là khối lượng mẫu, tính bằng gam.

11.2 Báo cáo giá trị thu được là *cặn cacbon Ramsbottom, tính theo %, hoặc cặn cacbon Ramsbottom trong cặn chưng cất 10 %*.

12 Độ chụm và độ chệch

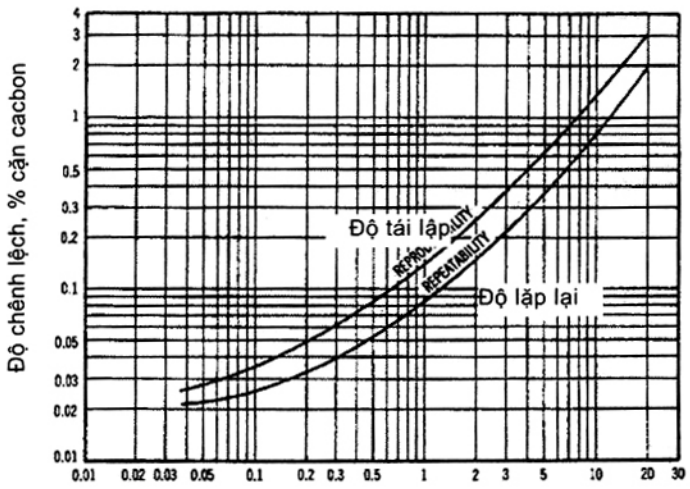
12.1 Độ chụm của phương pháp này được xác định bằng kỹ thuật thống kê các kết quả thử giữa các phòng thử nghiệm liên phòng.

12.1.1 *Độ lặp lại* – Chênh lệch giữa hai kết quả thử nghiệm liên tiếp 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 trong cùng điều kiện với thao tác chuẩn xác như phương pháp thử đã qui định, cho phép chỉ một trong hai mươi trường hợp được vượt các giá trị nêu trên Hình 4.

12.1.2 *Độ tái lập* – 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, cho phép chỉ một trong hai mươi trường hợp được vượt các giá trị nêu trên Hình 4.

CHÚ THÍCH 15 : Độ chụm dựa trên cơ sở dữ liệu xây dựng theo đơn vị inch - pound, xem TCVN 6018 (ASTM D 524).

12.2 Độ chệch – Phương pháp này dựa trên các kết quả thực nghiệm và không qui định độ chệch.



Cặn cacbon Ramsbottom, giá trị trung bình %

$$\text{Log } r = 0,75238 \log x + 0,23682 (\log x)^2 - 1,06940$$

$$\text{Log } R = 0,78907 \log x + 0,19014 (\log x)^2 - 0,85333$$

X = kết quả trung bình đang được so sánh

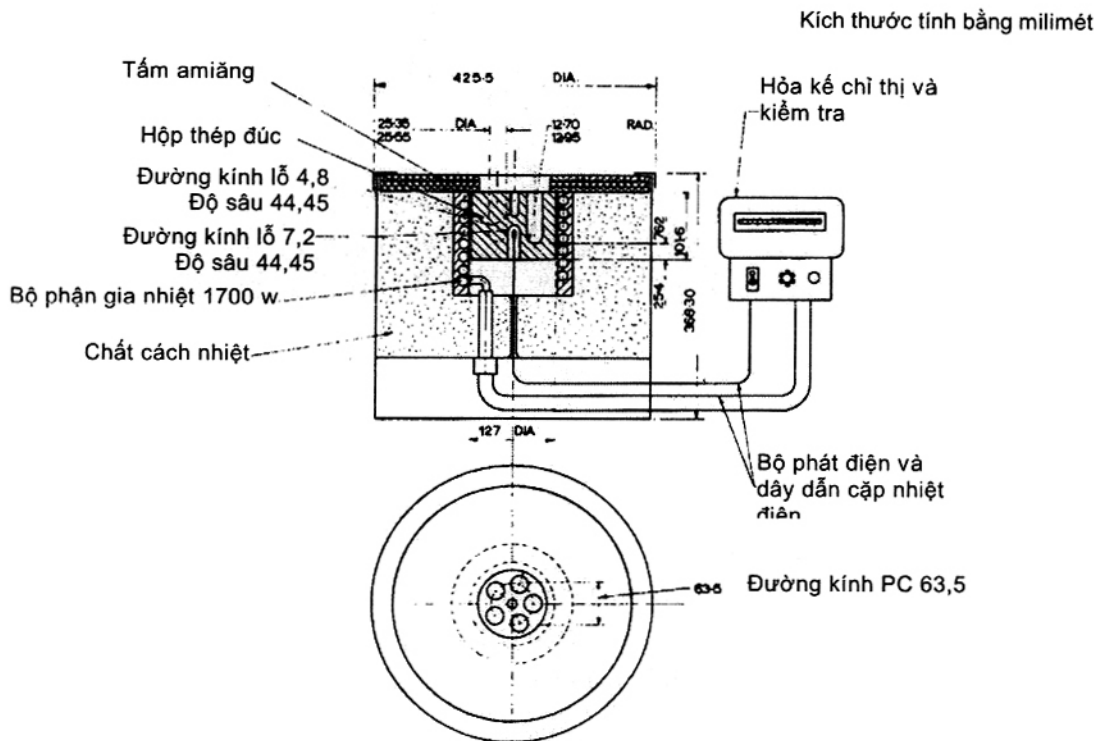
Hình 4 – Số liệu về độ chụm

Phụ lục A

(Tham khảo)

A.1 Lò cốc hoá Ramsbottom

A.1.1 Khó khăn lớn nhất để đạt được độ chụm thoả đáng đối với phương pháp thử này là đảm bảo một kiểu lò hoạt động đồng nhất. Các kiểu lò được mô tả sau đây phù hợp các tính năng hoạt động như qui định tại Điều 7.

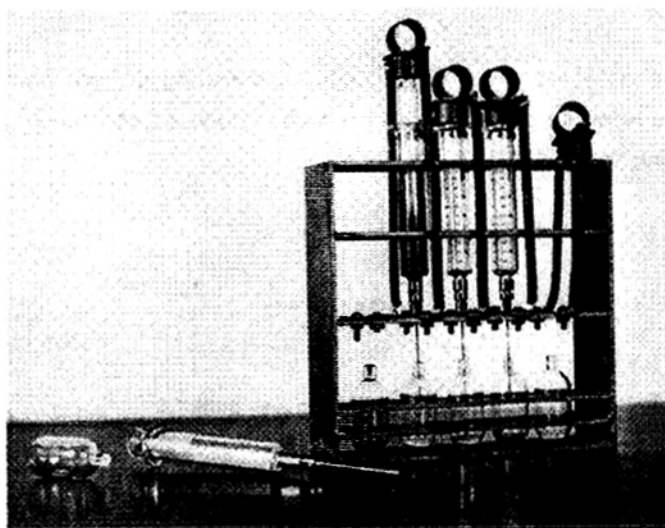


Hình A.1.1 – Lò bằng kim loại cứng

A.1.2 Lò bằng kim loại – Lò kim loại được minh họa như trên Hình A.1.1. Lò có thể được chế tạo bằng thép đúc hoặc kim loại thích hợp khác để dùng ở điều kiện nhiệt độ cao, để sử dụng trong phương pháp này. Điều mong muốn là phải đúc khối kim loại không có các khoảng trống không cần thiết. Dùng một lượng kim loại đáng kể để tạo khối nhằm tránh lượng nhiệt dư khi gia nhiệt bằng điện làm cho nhiệt độ khối bị dao động trong khoảng rộng, trừ khi dùng bộ điều khiển nhiệt rất nhạy.

A.1.3 Thiết bị nạp bầu cốc hóa – Thiết bị nạp bầu cốc hóa thủy tinh như Hình A.1.2 đã được chứng minh là thoả mãn mọi loại chất lỏng linh động nhưng quá nhớt để lấy mẫu ở nhiệt độ

phòng. Các giá đỡ minh họa trong hình vẽ được làm bằng tấm đồng thau dày 3 mm và có thể lắp 5 bơm tiêm loại 10 mL. Để thuận tiện, có thể cài tiến giá để để lắp cả hai loại bơm tiêm loại 5 mL hoặc 10 mL.



Hình A.1.2 – Thiết bị nạp mẫu vào bầu cốc hóa

A.1.3.1 Làm nóng mẫu dầu cần thử cho đến dạng lỏng, đặt một bầu cốc hóa vào vị trí ở dưới bơm tiêm và rút pittông của bơm tiêm ra khỏi ống bơm. Rót một lượng mẫu đại diện vào ống bơm tiêm, bôi trơn pittông bằng một hoặc vài giọt dầu trắng và lại lắp pittông vào ống bơm tiêm. Sau đó đặt bơm tiêm có chứa mẫu vào giá như hình vẽ, với một kẹp lò xo lắp phía trên đầu pittông, còn đầu nhọn của kim tiêm đặt vào trong miệng bầu. Đặt toàn bộ thiết bị vào lò, duy trì nhiệt độ thấp nhất mà mẫu có thể chảy được đủ để nạp mẫu vào bầu.

A.1.3.2 Ngay khi lượng mẫu thử được bơm vào bầu đủ mức cần thiết, tháo bầu ra và cân bầu chứa mẫu rồi tiến hành tiếp tục như đã mô tả trong 9.3. Tháo toàn bộ thiết bị ra khỏi lò càng nhanh càng tốt, vì thời gian gia nhiệt kéo dài có thể làm thay đổi giá trị cặn cacbon của mẫu.

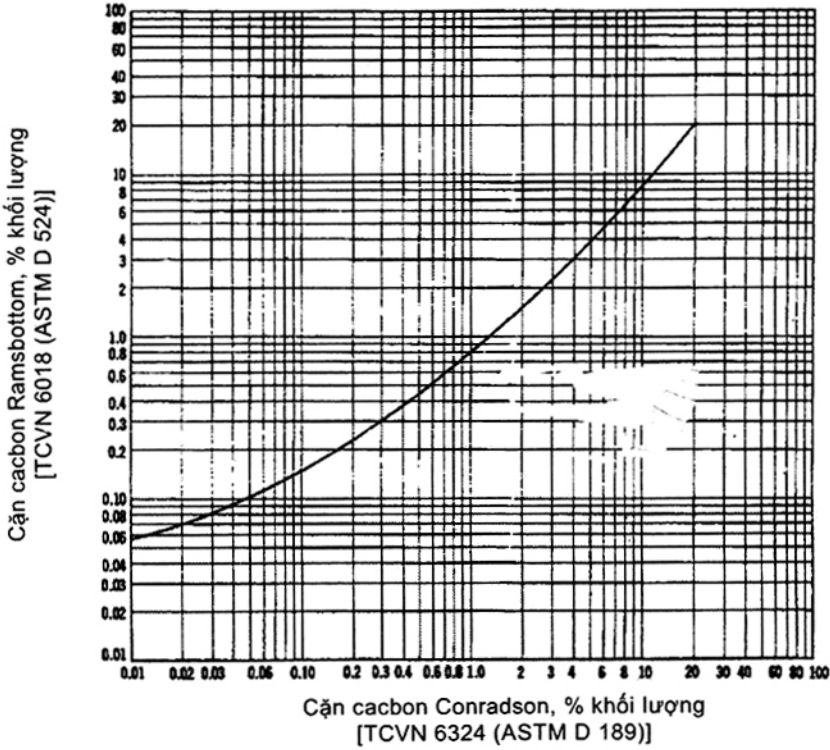
A.2 Thông tin về sự tương quan của kết quả cặn cacbon theo TCVN 6234 (ASTM D189) và TCVN 6018 (ASTM D 524)

A.2.1 Do sự khác biệt về bản chất thử nghiệm của hai phương pháp, nên không có sự tương quan thực sự chính xác giữa các kết quả thu được của hai phương pháp. Tuy nhiên Ban kỹ thuật ASTM D02 đã đưa ra một mối tương quan xấp xỉ nhau về kết quả của hai phương pháp này dựa trên 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 theo hai phương pháp có thể không gần đường thể hiện mối tương quan trên đồ thị Hình A.2.1.

A.2.2 Thận trọng khi sử dụng mối tương quan gần đúng này cho các mẫu có cặn carbon thấp.

Kích thước tính bằng milimet



Hình A.2.1 – Các số liệu hiệu chỉnh