

中华人民共和国国家标准

石油产品残炭测定法 (康氏法)

Petroleum products—
Determination of carbon residue—
Conradson method

UDC 665.7
: 543.8

GB/T 268—87

代替 GB 263—77
GB 268—77

本方法用于测定石油产品经蒸发和热解后留下的残炭量, 以提供石油产品相对生焦倾向的指标。本方法一般用于在常压蒸馏时易部分分解、相对地不易挥发的石油产品。对含有能生灰组分的石油产品(用GB/T 508《石油产品灰分测定法》测定)则会得到残炭值偏高的结果, 误差的大小取决于所生成灰分的量。

注: ① 本方法中所用的“残炭”一词, 是指石油产品经蒸发和热解后所形成的碳质残余物。它不全部是碳, 而是一种会进一步热解变化的焦炭。本方法采用“残炭”这个词, 只是顺从习惯的称法。

② 本法广泛应用于多种石油产品。本方法和SH/T 0160《石油产品残炭测定法(兰氏法)》这两种方法所测得的残炭值, 不但在数值上不相同, 而且它们之间也找不到满意的相互关系。对于一些不容易装入兰氏焦化球的重质残渣燃料油、焦化原料等油料, 宜用本方法测定残炭。

燃烧器燃料的残炭值, 可用来粗略地估计燃料在蒸发式的釜型和套管型燃烧器中形成沉积物的倾向。同样, 不含硝酸戊酯(或如果含有硝酸戊酯, 则只要事先测定未加此添加剂基础燃料)的柴油, 残炭值大体上与燃烧室的沉积物有对应关系。

测定粗柴油的残炭值, 对指导粗柴油造气的生产是有用的, 而原油残渣、汽缸油料和重质润滑油料的残炭值, 对指导润滑油生产也是有用的。

下述情况应予注意:

a. 发动机油: 发动机油的残炭值, 曾一度被认为能表示发动机油在发动机的燃烧室中生成碳质沉积物量的指标, 但由于许多石油产品中都存在添加剂, 所以现在看来这一点是值得怀疑的。例如, 有灰分生成的清净添加剂, 会增加石油产品的残炭值, 但它通常可以减少石油产品生成沉积物的倾向。

b. 柴油: 含有硝酸戊酯的柴油的残炭值偏高。但是, 如果对不含硝酸戊酯的柴油, 或对准备要调入硝酸戊酯的基础燃料进行试验, 则其残炭值与燃烧室沉积物有近似的关系。

c. 含有有灰分生成的添加剂的石油产品: 残炭值可能与形成沉积物的倾向无关, 而且可能比形成沉积物的相应倾向要高些。

本方法参照采用国际标准ISO 6615—1983《石油产品残炭测定法(康氏法)》。

1 方法概要

把已称重的试样置于坩埚内进行分解蒸馏。残余物经强烈加热一定时间即进行裂化和焦化反应。在规定的加热时间结束后, 将盛有碳质残余物的坩埚置于干燥器内冷却并称重, 计算残炭值(以原试样的质量百分数表示)。

2 仪器

石油产品康氏残炭测定仪见图1。

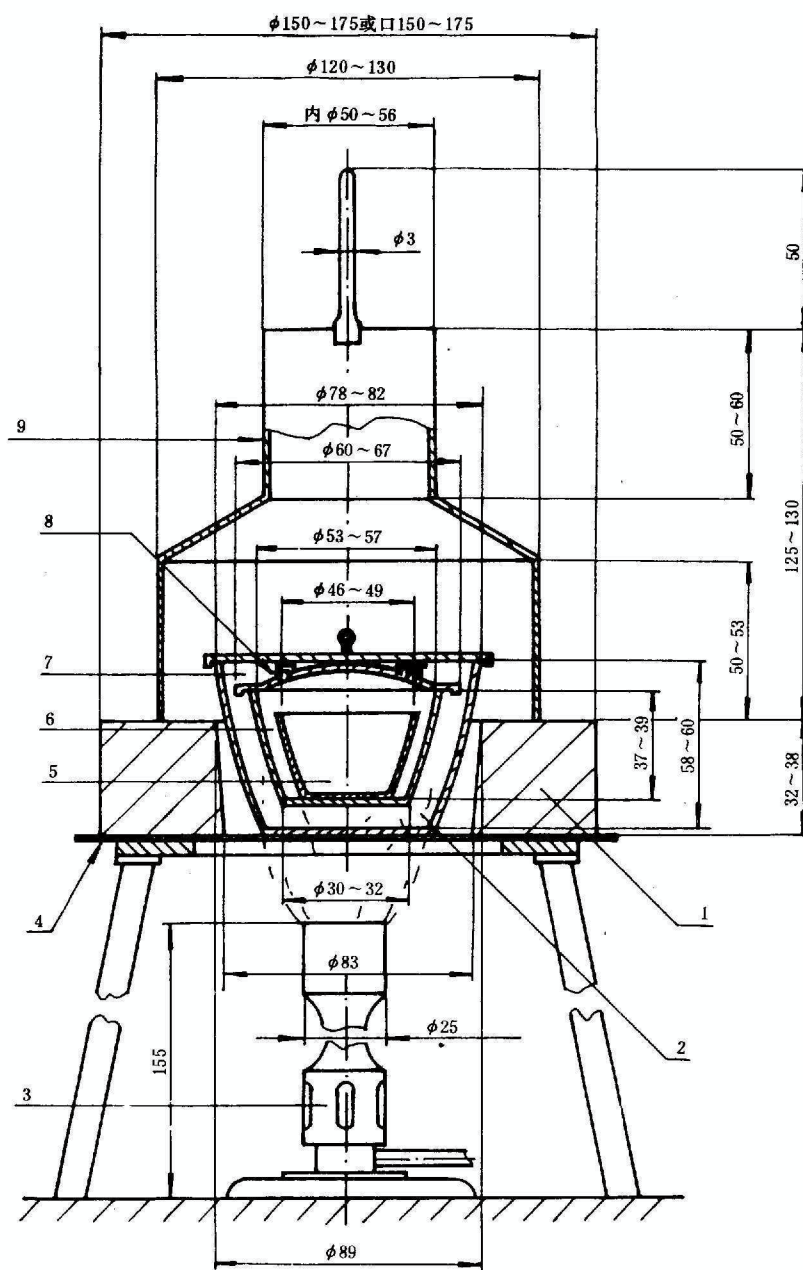


图 1 康氏残炭测定仪

1—遮焰体；2—干沙子；3—喷灯；4—镍铬丝三角架；5—瓷坩埚；
6—内铁坩埚；7—外铁坩埚；8—水平孔；9—圆铁罩

2.1 瓷坩埚：全部上釉，广口型，口部外缘直径46~49毫米，容量为29~31毫升。

2.2 内铁坩埚：带环形凸缘，容量为65~82毫升，凸缘的内径53~57毫米，外径60~67毫米。坩埚高37~39毫米。带有一个盖子，盖上没有导管而有关闭的垂直孔，盖上水平孔的直径约6.5毫米。此孔必须保持清洁。坩埚的平底外径30~32毫米。

2.3 外铁坩埚：顶部外径78~82毫米，高58~60毫米，壁厚约0.8毫米，还有一个合适的铁盖。每次试验之前，在坩埚的底部平铺一层约25毫升的干沙子，或以放入的沙子量能使内铁坩埚的盖顶几乎碰到外铁坩埚的顶盖为准。

2.4 镍铬丝三角架：用直径2.0~2.3毫米左右的镍铬丝做成。口的大小能支承外铁坩埚的底部，

使之与遮焰体的底面处在同一水平面。

2.5 圆铁罩：用薄铁板制成。下段圆筒直径120~130毫米，高50~53毫米。上段是烟囱，内径50~56毫米，高50~60毫米。中部有圆锥形过渡段，连接上下两段。圆铁罩总高125~130毫米。此外，在烟囱的顶部有一高度50毫米的火桥（用直径3毫米左右的镍铬丝或铁丝制成），用以控制烟囱上方火焰的高度。

2.6 遮焰体：遮焰体为绝缘体、陶瓷耐热块、耐火环或空心金属盒。可以做成圆形，也可做成方形。直径或边长150~175毫米，高32~38毫米，中间设置有金属衬里的倒锥形孔，上大下小，孔顶直径89毫米，孔底直径83毫米。使用耐火环式遮焰体时，由于环是由硬质耐热材料制成，所以无需金属衬里。

2.7 喷灯：孔口直径约25毫米的米克式或相当的喷灯。

3 准备工作

3.1 瓷坩埚和玻璃珠

3.1.1 瓷坩埚（特别是使用过的含有残炭的瓷坩埚）必须先放在 $800 \pm 20^\circ\text{C}$ 的高温炉中煅烧1.5~2小时，然后清洗烘干备用。准备直径约2.5毫米的玻璃珠，清洗烘干备用（准备好的瓷坩埚和玻璃珠应保存于干燥器中）。

3.1.2 将备好的盛有两个玻璃珠的瓷坩埚称重，称准至0.0001克。

3.2 试样

所取的试样必须具有代表性。取样前将装入量不超过瓶内容积3/4的试样充分摇动，使其混合均匀。

粘稠的或含石蜡的石油产品，应预先加热至 $50 \sim 60^\circ\text{C}$ 才进行摇匀。

含水的试样应先脱水和过滤，才进行摇匀。

4 试验步骤

4.1 向盛有两个直径约2.5毫米玻璃珠并称过重量的瓷坩埚内称入 10 ± 0.5 克无水、无悬浮物的试样。试样量需根据预计的残炭生成量按下表称取，并称准至0.005克。

预计残炭，%	试样量，克
< 5	10 ± 0.5
5 ~ 15	5 ± 0.5
> 15	3 ± 0.1

注： 10% 蒸余物的试样量均取 10 ± 0.5 克。

将盛有试样的瓷坩埚放入内铁坩埚的中央。在外铁坩埚内铺平沙子，将内铁坩埚放在外铁坩埚的正中。盖好内、外铁坩埚的盖子。外铁坩埚要盖得松一些，以便加热时生成的油蒸气容易逸出。

4.2 参照图1安装仪器。首先将镍铬三角架放到合适的支架（或支环）上，将遮焰体放在镍铬三角架上，然后将上述准备好的全套坩埚放在镍铬三角架上，必须使外铁坩埚放在遮焰体的正中心（外铁坩埚在遮焰体内不应倾斜）。全套坩埚用圆铁罩罩上，以使反应过程中受热均匀。

4.3 置灯头于外铁坩埚底下约50毫米处，进行强火加热（但不冒烟），使预点火阶段控制在 10 ± 1.5 分钟内（时间短则可能由于蒸馏开始得过快而引起发泡或火焰太高）。当罩顶出现油烟时，立即移动或倾斜喷灯，令火焰触及坩埚的边缘，使油蒸气着火。然后暂时移开喷灯，调节火焰，再将灯放回原处。要使灯调到着火的油蒸气均匀燃烧，火焰高出烟囱，但不超过火桥。如果罩上看不见火焰时，可适当加大喷灯的火焰。油蒸气燃烧阶段应控制在 13 ± 1 分钟内完成。如果火焰高度和燃烧时间两者不可能同时符合要求时，则控制燃烧时间符合要求更为重要。

注：如果出现试样沸腾溢出，需要首先把试样量减少到5克，如果还不行，再次减至3克以解决这个困难。

4.4 当试样蒸气停止燃烧,罩上看不见蓝烟时,立即重新增强煤气喷灯的火焰,使之恢复到开始状态,使外铁坩埚的底部和下部呈樱桃红色,并准确保持7分钟。总加热时间(包括预点火和燃烧阶段在内)应控制在 30 ± 2 分钟内。

4.5 移开煤气喷灯,使仪器冷却到不见烟(约15分钟),然后移去圆铁罩和外、内铁坩埚的盖,用热坩埚钳将瓷坩埚移入干燥器内,冷却40分钟后称重,称准至0.0001克,计算残炭占试样的百分数。

5 残炭值超过5%的试验步骤

本试验步骤适用于重质原油、渣油、重燃料油和重柴油之类的油品。按第4章规定的试验步骤(用10克试样)测得残炭值大于5%时,会因试样沸腾溢出而使试验正常进行有困难。此外,由于重质油品脱水困难也可能遇到麻烦。

5.1 对按4.1规定的试验步骤测得残炭值在5~15%的试样,需称 5 ± 0.5 克试样重做。若残炭值大于15%,则称 3 ± 0.1 克试样重做。试样量称准至0.005克。

5.2 当用5或3克试样时,要按4.3规定的时间来控制预点火和燃烧时间是不大可能的。但尽管如此,试验结果仍是可靠的。

6 测定10%蒸余物残炭的试验步骤

6.1 10%蒸余物的制备

10%蒸余物的制备方法有两种:GB/T 6536《石油产品蒸馏测定法》和GB/T 255《石油产品馏程测定法》。制备时可采用两种方法的任何一种,现把两种方法分述如下。

6.1.1 石油产品蒸馏测定法(GB/T 6536):

6.1.1.1 对要求测定10%蒸余物残炭的试样,用GB/T 6536获得10%蒸余物。蒸馏时使用250毫升蒸馏烧瓶、200毫升量筒和50毫米孔径的石棉垫。

6.1.1.2 将温度为 $13 \sim 18^\circ\text{C}$ 的200毫升试样置于蒸馏烧瓶内。冷凝槽温度维持在 $0 \sim 4^\circ\text{C}$,对某些凝点较高的试样可能需要维持在 $38 \sim 60^\circ\text{C}$,以防止蜡类物质在冷凝管中凝固。用量过试样的量筒(不要洗)作为接受器,并置于冷凝器出口的下方,不要使出口的尖端与量筒壁接触(为得到较准确的10%蒸余物,应设法使馏出物温度和装样温度一致)。

6.1.1.3 把蒸馏烧瓶匀速加热,使其在加热后10~15分钟内从冷凝器中滴下第1滴。第1滴落下后,移动量筒,使冷凝器出口尖端与筒壁接触。然后按每分钟8~10毫升的均匀蒸馏速度调节加热量。继续蒸馏至馏出物收集到 178 ± 1 毫升时,停止加热,使冷凝器中馏出物收集在量筒中直到180毫升(蒸馏烧瓶装入量的90%)时为止。

6.1.1.4 立即用小烧瓶代替量筒接收冷凝器中最后馏出物,趁热把留在蒸馏烧瓶内的残余物倒入小烧瓶内,混合均匀。此即为由原试样得到的10%蒸余物。

6.1.2 石油产品馏程测定法(GB/T 255):

对要求测定10%蒸余物残炭的试样,用GB/T 255获得10%蒸余物,每次试验时进行不少于两次的蒸馏,收集其10%蒸余物作为试样。

6.2 在蒸余物温热能流动的情况下,将 10 ± 0.5 克蒸余物倒入已称重并用作测定残炭的坩埚内。冷却后称试样的重量,称准至0.005克,并按第4章所述步骤测定残炭值。

7 计算

试样或10%蒸余物的康氏残炭值 X [(%)质量/质量]按下式计算:

$$X = \frac{m_1}{m_0} \times 100$$

式中: m_1 ——残炭的质量,克;

m_0 ——试样的质量，克。

8 精密度

按图 2 数值来判断试验结果的可靠性（95%置信水平）。

8.1 重复性

同一操作者测得的两个结果之差，不应超过图 2 所示的重复性数值。

8.2 再现性

由两个实验室提供的两个结果之差，不应超过图 2 所示的再现性数值。

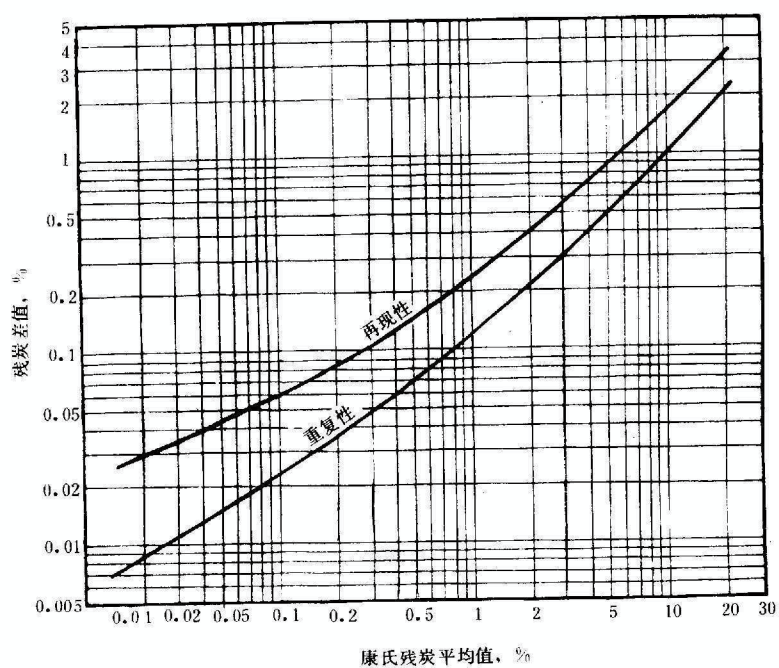


图 2 精密度

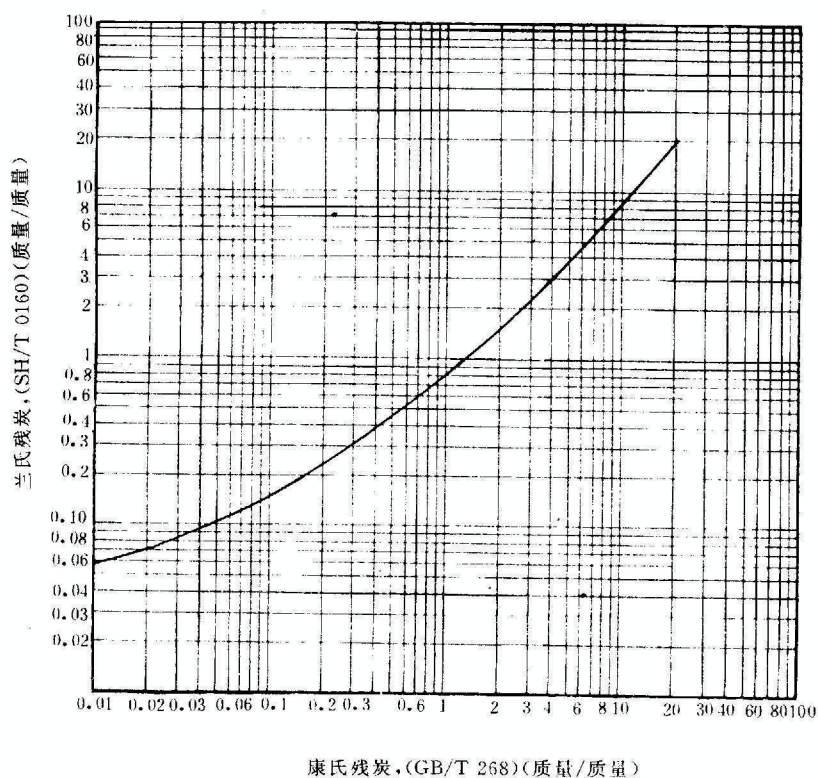
9 报告

取重复测定两个结果的算术平均值，作为试样或10%蒸余物的残炭值。

附录 A

GB/T 268 康氏残炭和 SH/T 0160 兰氏残炭
两个方法所测残炭值相互关系
(参考件)

由于康氏残炭和兰氏残炭两种试验方法的条件所限,所以在两种方法测得的结果之间并不存在精确的相互关系。但近似的相互关系(图A)已有人用18个有代表性的石油产品的协作试验结果推导得出,并用约150个样品(没有参加协作试验的样品)的试验数据进行了验证。对于非通用型的石油产品,用两种方法所得的试验结果可能不落在图A相互关系曲线的附近。这个近似的相互关系用于低残炭值试样时应加以注意。



康氏和兰氏残炭值的相互关系图

附加说明:

本标准由石油化工科学研究院技术归口。

本标准由石油化工科学研究院负责起草。

本标准主要起草人李紫峰。

本标准首次发布于1964年。