


ROPA NAFTOWA GAZ ZIEMNY I PRZETWORY NAFTOWE 	NORMA BRANŻOWA	BN-65 0535-15 ✓
	Badanie odporności olejów na utlenianie metodą WTI	
	Grupa katalogowa II 29	

1. WSTĘP

1.1. Przedmiot normy. Przedmiotem normy jest badanie odporności olejów na utlenianie metodą WTI.

1.2. Zastosowanie. Metodę niniejszą stosuje się do badania odporności na utlenianie olejów turbinowych, transformatorowych oraz olejów do sprężarek powietrznych.

1.3. Normy związane

PN-61/C-04000 Przetwory naftowe. Pobieranie próbek
 PN-57/C-04524 Oznaczanie liczby zmydlenia
 PN-54/C-13051 Szkło laboratoryjne. Cylindry miernicze
 PN-62/H-82120 Miedź. Gatunki
 PN-61/M-59100 Materiały i wyroby ściernie. Nazwy i określenia

2. METODA BADANIA

2.1. Zasada badania polega na poddaniu olejów utlenieniu w warunkach określonych normą. Jako kryterium oceny odporności olejów na utlenianie przyjmuje się zawartość kwasów rozpuszczalnych w wodzie (lotnych i nielotnych) po wstępnym utlenieniu w łagodnych warunkach odpowiadających początkowemu stadium starzenia oleju, a także liczbę kwasową i zawartość wytworzonego osadu po całkowitym utlenieniu oleju. Zasadniczym kryterium jest zdolność oleju do tworzenia rozpuszczalnych w wodzie kwasów na początku utleniania. Jeżeli olej nie wytrzyma tego badania, wówczas nie należy poddawać go całkowitemu utlenieniu.

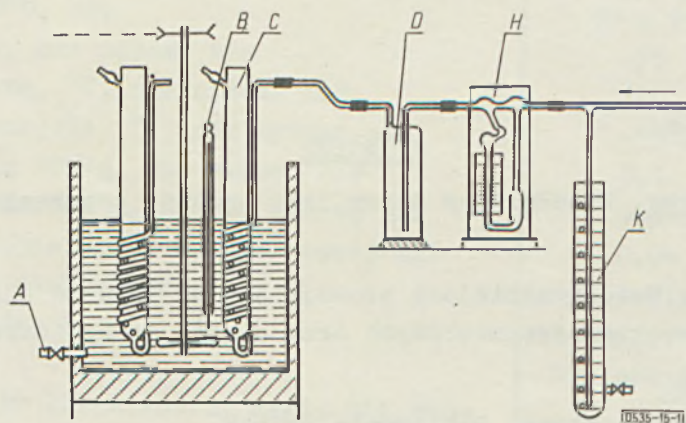


Instytut Technologii Nafty

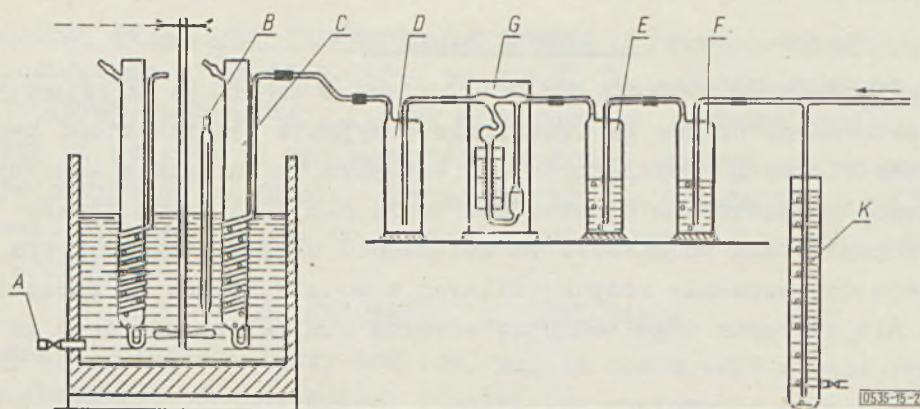
Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Przemysłu Rafinerii Nafty dnia 29 maja 1965 r.
 jako norma obowiązująca w zakresie metod badań od dnia 1 kwietnia 1966 r. (Mon. Pol. nr poz.)

2.2. Przyrządy

a) Łaźnia olejowa A (rys. 1 lub 2) z ogrzewaniem elektrycznym i mieszadłem z samoczynną regulacją temperatury lub za pomocą opornika, umożliwiającą utrzymanie temperatury $120 \pm 1^\circ\text{C}$ oraz równoczesne wykonywanie co najmniej dwóch badań. Łaźnia powinna być tak wysoka, aby było możliwe całkowite zanurzenie w niej węzownicy naczynia C.

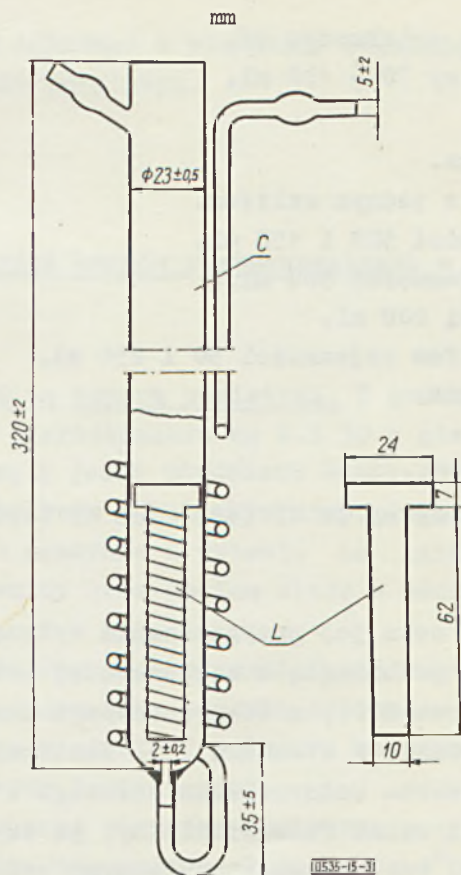


Rys. 1

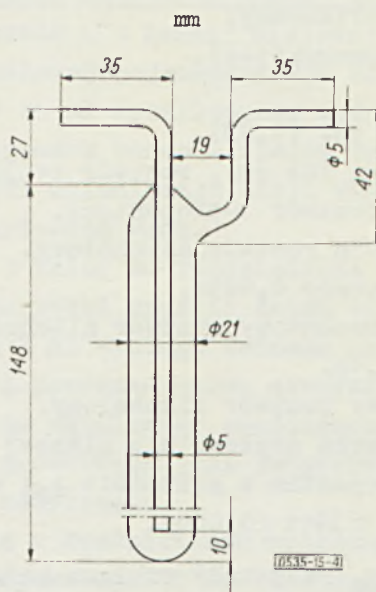


Rys. 2

- b) Termometr rtęciowy B o obszarze mierniczym $0 \div 150^\circ\text{C}$ z działką elementarną co 1°C .
- c) Naczynie szklane C o wymiarach jak na rys. 3.
- d) Płuczki szklane D, E, F.
- e) Płuczka szklana (z wodą) do chwytania lotnych kwasów wg rys. 4.
- f) Przepływomierze: G - umożliwiający pomiar przepływu powietrza w ilości $30 \div 100$ ml/min, H - tlenu w ilości $50 \div 300$ ml/min.
- g) Wodny regulator ciśnień K.
- h) Butla z tlenem.
- i) Dmuchawa powietrzna, lub sprężarka, lub butla ze sprężonym powietrzem, lub pompa wodna albo próżniowa do zasysania powietrza z płuczką ochronną i naczynie do wyrównania ciśnień.
- j) Spirala o średnicy 15 mm i długości 65 mm, z drutu stalowego o zawartości węgla do 0,2%, średnicy 1 mm i długości 1000 mm.



Rys. 3



Rys. 4

k) Płytką L (rys. 3) z miedzi gatunku MO lub M1 wg PN-62/H-82120, grubości $0,2 \div 0,3$ mm, o pozostałych wymiarach jak na rys. 3.

l) Dwie kulki o średnicy $5 \pm 0,1$ mm, jedna z miedzi gatunku MO lub M1 wg PN-62/H-82120, druga ze stali o zawartości węgla do 0,2%.

z) Cylindry pomiarowe: CK I 100 i C III 250 wg PN-54/C-13051.

m) Mikrobiureta pojemności 2 ml.

n) Pipety pojemności 3, 20, 25 ml.

o) Kolba pomiarowa pojemności 25 ml.

- p) Lejek Schotta ze szkła spiekanego G4.
- r) Szklane lejki o średnicy $70 \div 100$ ml.
- s) Chłodnica Liebiga.
- t) Kolba próżniowa do węża.
- u) Nasadka do destylacji z jednym szlifem.
- w) Rozdzielacze o pojemności 500 i 150 ml.
- y) Kolba destylacyjna pojemności 500 ml.
- z) Deflegmator o wysokości 200 ml.
- x) Kolby stożkowe ze szlifem pojemności 50 i 250 ml.
- z) Płytką elektryczną krytą.
- ż) Łaźnia wodna.

2.3. Materiały

- a) Płótno lub papier ścierny nr KN 12 (100) lub 10 (120) wg PN-61/C-59100.
- b) Bibuła do sączenia.

2.4. Odczynniki

a) Benzyna oczyszczona. W celu jej przygotowania wytrząsać w rozdzielaczu przez 30 min nieetylizowaną benzynę pochodzącą z zachowawczej przeróbki ropy naftowej, np. benzynę lotniczą (nazwa handlowa B70), z 98-procentowym kwasem siarkowym, początkowo w stosunku 1:1, po czym dwukrotnie w stosunku 2:1. Następnie roztwór w rozdzielaczu zobojętnić 3-procentowym roztworem wodorotlenku sodowego i przemywać wodą destylowaną do uzyskania obojętnej reakcji wobec fenoloftaleiny, po czym osuszyć sącąc kilkakrotnie przez bibułę do sączenia. Tak oczyszczoną benzynę przedestylować stosując deflegmator. Odbierać frakcję wrzącą w temperaturze $60 \div 120^{\circ}\text{C}$.

- b) Benzen cz.d.a. świeżo destylowany.
- c) Alkohol etylowy 96%, rektyfikowany,
- d) Mieszanina alkoholowo-benzenowa (1+4).
- e) Alkohol metylowy cz.
- f) Kwas siarkowy cz.d.a. lub cz. (1,83).
- g) Wodorotlenek sodowy cz.d.a. lub cz., roztwór (1,365).
- h) Wodorotlenek sodowy cz., roztwór 3-procentowy.
- i) Wodorotlenek potasowy, 0,05n roztwór alkoholowy.
- j) Wodorotlenek potasowy, roztwór 0,025n.
- k) Błękit alkaliczny 6B, 2-procentowy roztwór alkoholowy.
- l) Oranż metylowy, roztwór 0,1n.
- ł) Fenoloftaleina, 1-procentowy roztwór alkoholowy.
- m) Olej mineralny o temperaturze zapłonu nie niższej od 250°C
- n) Izooktan (2,2,4-trójmetylopentan o gęstości: $\rho_{20}^0 = 0,6919 \pm 0,0001$ g/ml i współczynnika załamania światła $n_D^{20} = 1,3915 \pm 0,0001$.

2.5. Przygotowanie przyrządów. Przyrządy szklane należy po wymyciu mieszaniną chromową i wodą dokładnie opłukać wodą destylowaną, przy czym wodę z ostatniego płukania należy sprawdzić na nieobecność kwasów wobec oranżu metylowego. Szkło należy suszyć ogrzanym powietrzem. Naczynie szklane C należy przemyć uprzednio zimną mieszaniną alkoholowo-benzenową, a następnie napełnić je mieszaniną i ogrzewać do wrzenia w ciągu 15 min, po czym, po przemyciu alkoholem etylowym i kwasem siarkowym postępować jak wyżej.

Do badania należy stosować naczynie C, w którym uprzednio wykonano co najmniej jedno utlenienie.

Drut na spirale oraz kulki stalowe oczyścić dokładnie za pomocą płótna lub papieru ściernego, zanurzyć na 15 min we wrzącej mieszaninie alkoholowo-benzenowej, następnie przemyć alkoholem etylowym i osuszyć bibułą do sączenia.

Płytki i kulki miedziane ogrzewać w płomieniu redukującym palnika gazowego, a następnie zanurzyć je w alkoholu metylowym.

2.6. Wykonanie badania

2.6.1. Oznaczanie zawartości kwasów rozpuszczalnych w wodzie po wstępnym utlenieniu oleju

2.6.1.1. Utlenianie oleju za pomocą powietrza. Z próbki pobranej zgodnie z PN-61/C-04000 odważyć w naczyniu C przygotowanym wg 2.5 30 g oleju z dokładnością do 0,1 g. Następnie włożyć jedną stalową i jedną miedzianą kulkę. Naczynie zamknąć korkiem gumowym (uprzednio umyтым alkoholem etylowym i kilkakrotnie opłukanym, a następnie wysuszonym).

Przygotowane w ten sposób naczynie C wstawić do łaźni olejowej o temperaturze $120 \pm 1^{\circ}\text{C}$ tak, aby zwoje węzownicy oraz poziom oleju w naczyniu C znajdowały się niżej poziomu oleju w łaźni.

Do płuczki E wlać kwas siarkowy, do płuczki F zaś roztwór wodorotlenku sodowego (1,365); płuczka C pozostaje pusta jako płuczka ochronna. Następnie zestawić przyrząd jak na rys. 2 z tym, że koniec naczynia C połączyć za pomocą węża gumowego z płuczką wg rys. 4 zawierającą 20 ml wody destylowanej.

Przez badany olej przepuszczać strumień powietrza przy natężeniu przepływu 50 ml/min w ciągu 6 godz, utrzymując temperaturę łaźni $120 \pm 1^{\circ}\text{C}$.

2.6.1.2. Oznaczanie zawartości nielotnych kwasów rozpuszczalnych w wodzie. Po zakończeniu utleniania wyjąć naczynie C z łaźni olejowej i ochłodzić do temperatury $20 \pm 3^{\circ}\text{C}$. Następnie w kolbie stożkowej pojemności 250 ml odważyć 25 g utlenionego oleju z dokładnością do 0,1 g, wlać 25 ml destylowanej wody i całość ogrzać na łaźni wodnej do temperatury 70°C . W przypadku badania olejów turbinowych i emulgujących olejów transformatorowych do odważki utlenionego oleju wlać najpierw 25 ml wzorcowego izooktanu, a potem dopiero destylowaną wodę.

Ogrzaną mieszaninę przelać z kolby do rozdzielacza i wstrząsać przez 5 min. Po odstaniu i rozdzieleniu się zawartości spuścić dolną wodną warstwę do stożkowej kolby pojemności 50 ml. Pobrać pipetą 3 ml wyciągu wodnego do czystej probówki, dodać 1 kroplę roztworu oranżu metylowego i porównać barwę otrzymanego roztworu z barwą 1 ml destylowanej wody z 1 kroplą oranżu metylowego znajdującego się w drugiej probówce:

Jeżeli barwa wody w obydwu probówkach jest jednakowa, wówczas odczyn wyciągu wodnego jest obojętny wobec oranżu metylowego.

Górną warstwę znajdującą się w rozdzielaczu wytrząsać ponownie 25 ml destylowanej wody, ogrzanej poprzednio do temperatury 70°C . Po odstaniu dolną wodną warstwę spuścić do drugiej kolby stożkowej i sprawdzić odczyn wyciągu wodnego oranżu metylowego jak poprzednio.

Ekstrakcję oleju powtarzać tak długo, aż wyciąg wodny wykaże odczyn obojętny wobec oranżu metylowego.

Z każdej kolby (również z tej, która zawiera wyciąg obojętny) przenieść pipetą po 20 ml wyciągu wodnego do jednej kolby stożkowej pojemności 250 ml.

Całą zawartość kolby miareczkować 0,025n roztworem wodorotlenku potasowego w obecności 3 kropli roztworu fenoloftaleiny do pojawienia się jasnoróżowego zabarwienia. Równocześnie wykonać ślepą próbę miareczkując 0,025n roztworem wodorotlenku potasowego w obecności 3 kropli roztworu fenoloftaleiny 60 ml destylowanej wody (tej samej, która była stosowana do ekstrakcji) po poprzednim ogrzaniu do 70°C i ochłodzonej do

temperatury $20 \pm 3^{\circ}\text{C}$. Zawartość nielotnych kwasów rozpuszczalnych w wodzie (X) w badanym oleju w mg KOH na 1 g obliczyć wg wzoru

$$X = \left(V - \frac{V_1 \cdot n}{3} \right) \cdot 1,4025 \cdot \frac{1,25}{25} = 0,05 \left(V - \frac{V_1 \cdot n}{3} \right) \cdot 1,4025 \quad (1)$$

w którym:

V - objętość ściśle 0,025n roztworu wodorotlenku potasowego zużytego do miareczkowania mieszaniny wodnych wyciągów, ml,

V_1 - objętość ściśle 0,025n roztworu wodorotlenku potasowego zużytego do ślepej próby, ml,

n - liczba wodnych wyciągów, z których pobrano po 20 ml do miareczkowania,

1,4025 - ilość wodorotlenku potasowego znajdująca się w 1 ml 0,025n roztworu wodorotlenku sodowego, mg,

3 - stosunek objętości wody destylowanej użytej do ślepej próby (60 ml) do objętości wyciągu wodnego badanego oleju po wstępnym utlenieniu (20 ml),

1,25 - stosunek objętości wody destylowanej zużytej na otrzymanie jednego wyciągu wodnego do objętości tej części wyciągu wodnego, którą pobrano do miareczkowania,

25 - odważka utlenionego oleju, g.

Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń nie różniących się między sobą o więcej niż 0,002 mg/g.

2.6.1.3. Oznaczanie zawartości lotnych kwasów rozpuszczalnych w wodzie. Po zakończeniu utlenienia zawartości płuczki służącej do chwytania lotnych kwasów przelać do kolby pomiarowej pojemności 25 ml. Płuczkę przemyć 5 ml destylowanej wody, po czym roztwór z przemycia dołączyć do zawartości kolby, a następnie dopełnić ją do kreski odpowiadającej pojemności 25 ml destylowanej wody. Następnie z kolby pobrać pipetą 20 ml badanego roztworu do kolby stożkowej pojemności 50 ml i miareczkować 0,025n roztworem wodorotlenku potasowego w obecności 3 kropli roztworu fenoloftaleiny do pojawienia się jasnorożowego zabarwienia.

Zawartość lotnych kwasów rozpuszczalnych w wodzie tworzących się przy utlenieniu badanego oleju (X_1) w mg KOH na 1 g obliczyć wg wzoru

$$X_1 = \left(V_2 - \frac{V_1}{3} \right) \cdot 1,4025 \cdot \frac{1,25}{30} = 0,0417 \left(V_2 - \frac{V_1}{3} \right) \cdot 1,4025 \quad (2)$$

w którym:

V_1 - objętość ściśle 0,025n roztworu wodorotlenku potasowego zużytego na miareczkowanie ślepej próby (60 ml destylowanej wody), ml,

V_2 - objętość 0,025n roztworu wodorotlenku potasowego zużytego do miareczkowania 20 ml badanego roztworu, ml,

1,25 - stosunek całej objętości wodnego roztworu badanych kwasów do objętości pobranej do miareczkowania,

30 - odważka badanego oleju, g,

1,4025 - ilość wodorotlenku potasowego znajdującego się w 1 ml 0,025n roztworu wodorotlenku potasowego, mg.

2.6.2. Oznaczanie zawartości osadu i liczby kwasowej po całkowitym utlenieniu oleju

2.6.2.1. Utlenianie oleju za pomocą tlenu. Z próbki pobranej zgodnie z PN-61/C-04000 odważyć w naczyniu C przygotowanym wg 2.5 30 g oleju z dokładnością do 0,1 g. Następnie włożyć płytkę L z nawiniętą stalową spiralą (rys. 3). W tym celu skrzydełka płytki należy odgiąć w dwóch kierunkach, tak aby można było swobodnie wprowadzić płytki do naczynia C. Naczynie zamknąć korkiem lub tamponem z waty. Przygotowane w ten sposób naczynie C wstawić do łaźni olejowej o temperaturze $120 \pm 1^{\circ}\text{C}$ tak, aby zwoje wę-

żownikoy oraz poziom oleju w naczyniu C znajdowały się niżej poziomu oleju w łaźni. Następnie zestawić przyrządy jak na rys. 1, przy czym pusta płuczka D jest płuczka ochronną. Przez badany olej przepuszczać strumień tlenu przy natężeniu przepływu 200 ml/min w ciągu 14 godz, utrzymując naczynie w temperaturze łaźni $120 \pm 1^{\circ}\text{C}$. Po upływie 14 godz wyjąć naczynie C z łaźni olejowej, oziębnić do temperatury około 60°C , po czym po wymieszaniu zawartości naczynia za pomocą powietrza pobrać próbkę utlenionego oleju do oznaczania zawartości wytworzonego osadu oraz liczby kwasowej.

2.6.2.2. Oznaczanie zawartości osadu. Po zakończeniu utleniania zważyć w cylindrze pojemności 100 ml $20 \div 25$ g utlenionego oleju z dokładnością do 0,01 g. W przypadku konieczności oznaczania liczby zmydlenia zważyć dodatkowo w kolbie stożkowej $2 \div 4$ g utlenionego oleju z dokładnością do 0,001 g. Następnie rozcieńczyć olej przygotowaną jak w 2.4 a) benzyną w stosunku 1:3 i pozostawić w miejscu zaciemnionym na 12 godz w temperaturze $20 \pm 3^{\circ}\text{C}$. Czynności powyższe należy wykonać bezpośrednio po zakończeniu utleniania.

Po upływie 12 godz przesączyć zawartość cylindra przez lejek Schotta. Osad na lejku przemyć dokładnie benzyną przygotowaną wg 2.4 a). Przesącz oraz benzynę z przemycia przelać ilościowo do cylindra pomiarowego pojemności 250 ml. Zanotować objętość roztworu benzynowego. Do rozcieńczenia oleju po utlenieniu oraz do przemycia osadu na lejku należy użyć $150 \div 200$ ml benzyny. Osad na lejku rozpuścić za pomocą świeżo przygotowanej gorącej mieszaniny alkoholowo-benzenowej. Roztwór zbierać do zważonej kolby stożkowej pojemności 50 ml. Kolbę umieścić na łaźni wodnej i po założeniu nasadki do destylacji oddestylować rozpuszczalnik, a następnie osad w kolbie suszyć w temperaturze $105 \pm 3^{\circ}\text{C}$ dopóty, dopóki różnica między dwoma kolejnymi ważeniami nie będzie równa lub mniejsza niż 0,0004 g.

Zawartość osadu (X_2) w procentach wagowych w utlenianym oleju obliczyć w procentach wg wzoru

$$X_2 = \frac{G_1}{G} \cdot 100 \quad (3)$$

w którym:

G_1 - masa osadu, g,

G - odważka utlenianego oleju, g.

2.6.2.3. Oznaczanie liczby kwasowej. Do kolby stożkowej pojemności 250 ml odmierzyć 25 ml roztworu benzynowego z 2.6.2.2, następnie dodać $20 \div 25$ ml mieszaniny alkoholowo-benzenowej, zobjętnionej 0,05n roztworem wodorotlenku potasowego wobec 1 \div 2 kropli błękitu alkalicznego 6B. Otrzymany roztwór miareczkować 0,05n roztworem wodorotlenku potasowego wobec kilku kropli roztworu błękitu alkalicznego 6B. W przypadku ciemnej barwy utlenionego oleju dodać większą objętość mieszaniny alkoholowo-benzenowej oraz błękitu alkalicznego 6B (18 \div 20 kropli dla bardzo ciemnych olejów).

Liczbę kwasową (K) w miligramach wodorotlenku potasowego na 1 gram obliczyć wg wzoru

$$K = \frac{V \cdot 2,805 \cdot n}{G} \quad (4)$$

w którym:

V - objętość ściśle 0,05n roztworu wodorotlenku potasowego użytego do miareczkowania, ml,

2,805 - ilość wodorotlenku potasowego znajdującego się w 1 ml 0,05n roztworu wodorotlenku potasowego, mg,

n - stosunek całej objętości roztworu benzynowego do objętości pobranej do miareczkowania,

G - odważka utlenionego oleju, g,

2.6.2.4. Wynik. Za wynik należy przyjąć średnią arytmetyczną wyników co najmniej dwóch oznaczeń zawartości osadu i liczby kwasowej nie różniących się od ich średniej arytmetycznej o więcej niż 5%.

2.6.3. Oznaczanie liczby zmydlenia wykonać wg PN-57/C-04524 z zastosowaniem wskaźnika - błękitu alkalicznego.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE do BN-65/0535-15

ZSRR ГОСТ 981-55 - norma całkowicie zgodna.



BG PW
BN. 004500



40000000342855