

ROPA NAFTOWA GAZ ZIEMNY I PRZETWORY NAFTOWE	NORMA BRANŻOWA	BN-65
	Badanie odporności olejów na utlenianie metodą WTI	0535-15
		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-66/C-04000 Ropa naftowa i przetwory naftowe. Pobieranie próbek  
 PN-71/C-04524 Oznaczanie liczby zmydlenia i zawartości tłuszczów w olejach  
 PN-66/H-82120 Miedź. Gatunki  
 PN-71/M-59107 Wyroby ściernie. Ścierniwo. Klasyfikacja wielkości ziarna  
 BN-73/6851-10 Szklany sprzęt laboratoryjny. Naczynia pomiarowe. Cylindry pomiarowe

## 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.

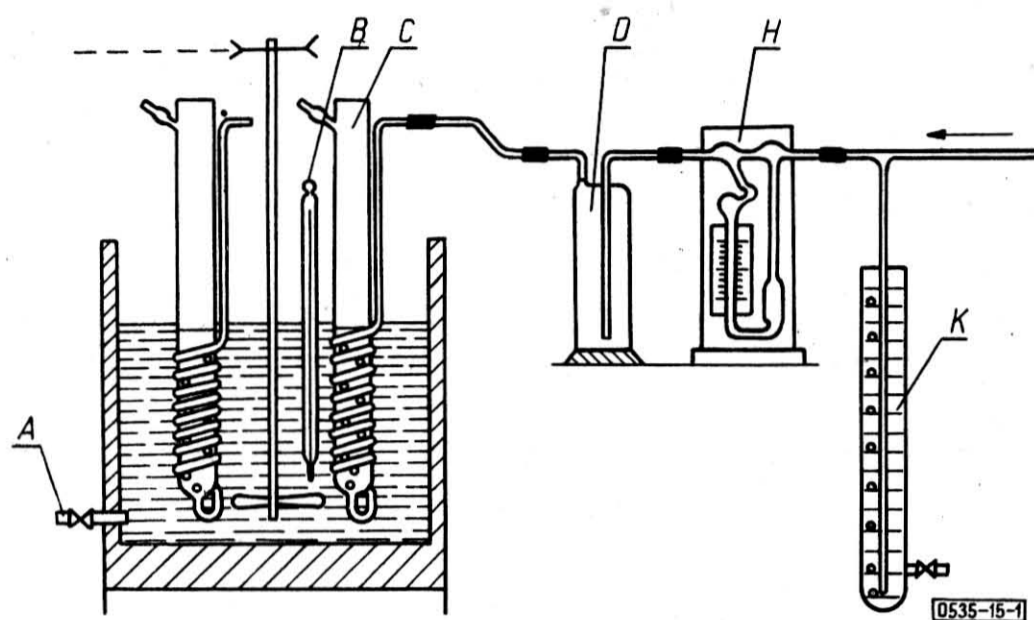
Nakład wznowiony, uwzględnia zmiany i poprawki wprowadzone do dnia 31.VIII.1974 r. (Wyd. IV)

Instytut Technologii Nafty

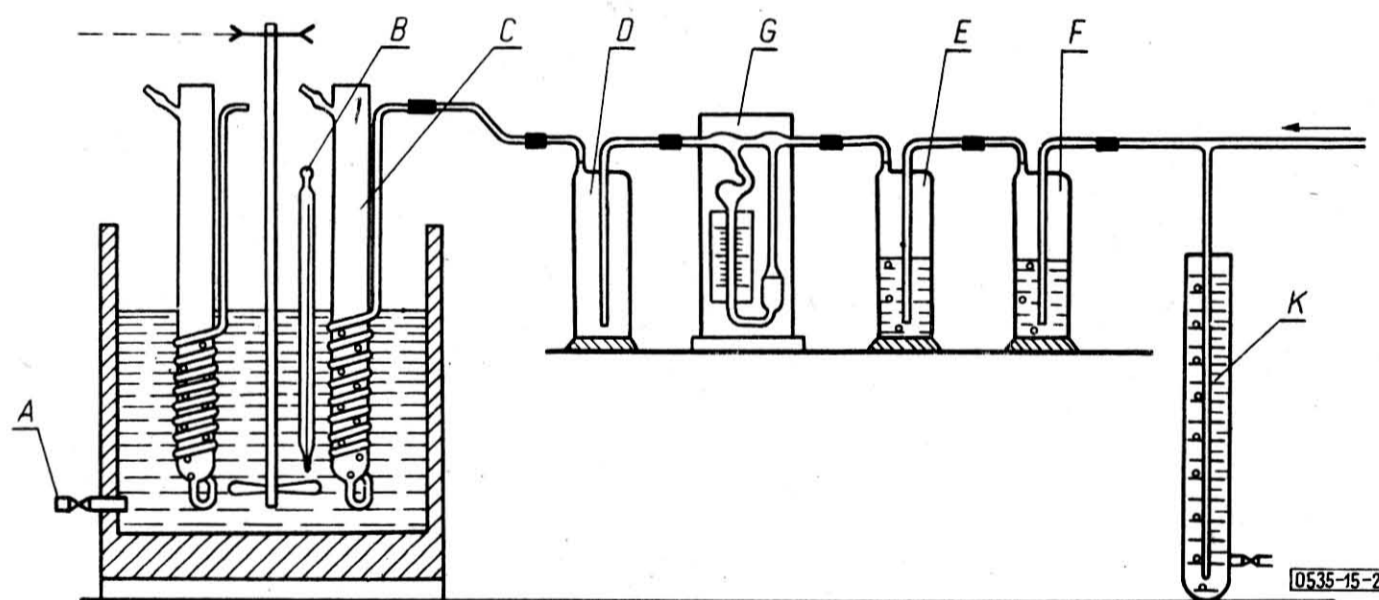
Ustanowiona przez Dyrektora Zjednoczenia Przemysłu Rafinerii Nafty dnia 27 września 1965 r. jako norma obowiązująca w zakresie metod badań od dnia 1 kwietnia 1966 r. (Mon. Pol. nr 11/1966 poz. 78)

## 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  $1^\circ\text{C}$ .

c) Naczynie szklane C o wymiarach jak na rys. 3.

d) Płuczki szklane D, E, F.

e) Płuczka szklana (z wodą) do chwywania lotnych kwasów wg rys. 4.

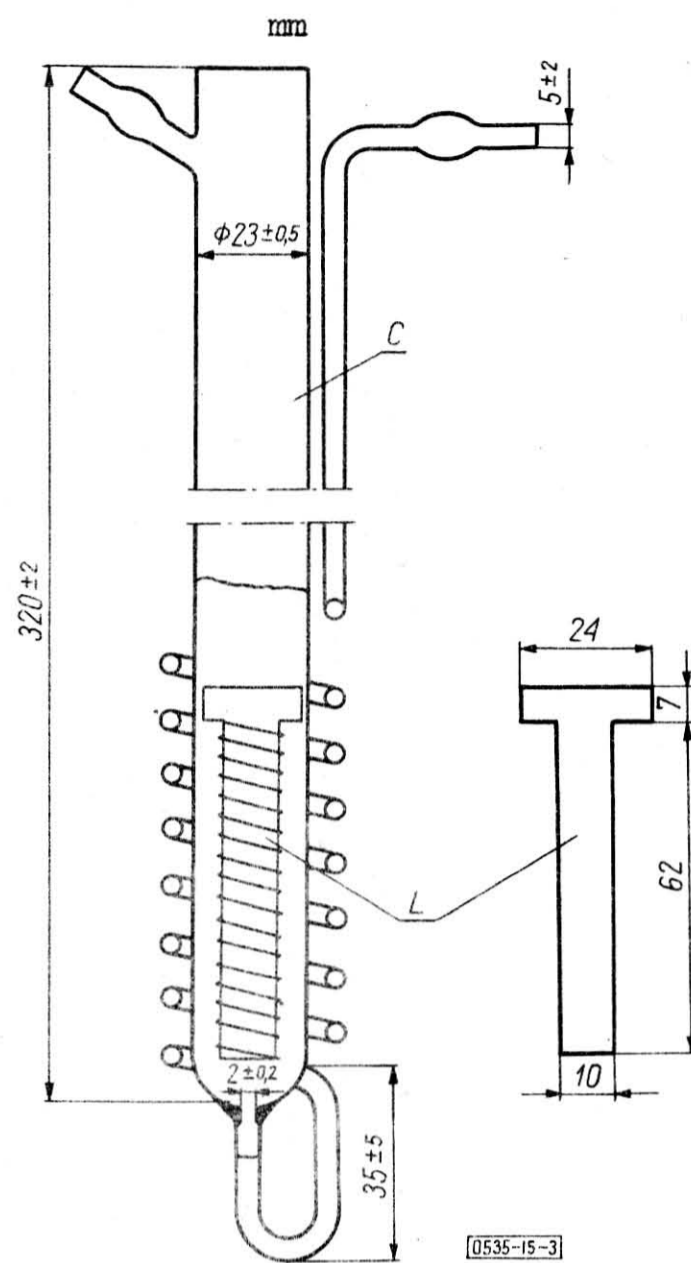
f) Przepływomierze: G - umożliwiające pomiar przepływu powietrza w ilości  $30 \div 100 \text{ cm}^3/\text{min}$ , H - tlenu w ilości  $50 \div 300 \text{ cm}^3/\text{min}$ .

g) Wodny regulator ciśnień K.

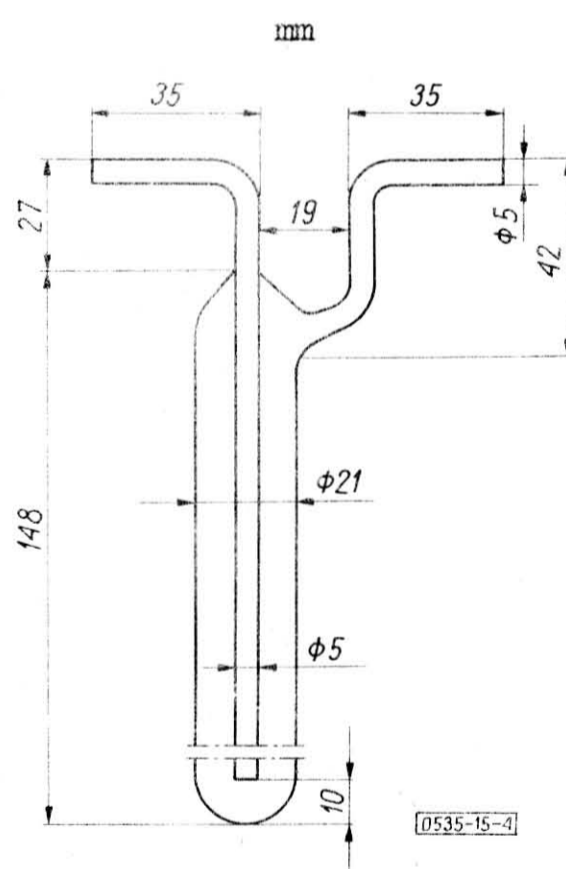
h) Butla z tlenem.

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 cecha MOB, MiE lub MiG wg PN-66/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 M0 lub M1 wg PN-66/H-82120, druga ze stali o zawartości węgla do 0,2%.

z) Cylindry pomiarowe: CK I 100 i C III 250 wg BN-73/6851-10.

m) Mikrobiureta pojemności  $2 \text{ cm}^3$ .

n) Pipety pojemności 3, 20,  $25 \text{ cm}^3$ .

o) Kolba pomiarowa pojemności  $25 \text{ cm}^3$ .

- p) Lejek Schotta ze szkła spiekanego G4.
- r) Szklane lejki średnicy  $70 \div 100 \text{ cm}^3$ .
- s) Chłodnica Liebiga.
- t) Kolba próżniowa do węża.
- u) Nasadka do destylacji z jednym szlifem.
- w) Rozdzielacze pojemności  $500 \text{ i } 150 \text{ cm}^3$ .
- y) Kolba destylacyjna pojemności  $500 \text{ cm}^3$ .
- z) Deflegmator wysokości  $200 \text{ cm}^3$ .
- x) Kolby stożkowe ze szlifem pojemności  $50 \text{ i } 250 \text{ cm}^3$ .
- z) Płytką elektryczną krytą.
- ż) Łaźnia wodna.

### 2.3. Materiały

- a) Płótno lub papier ścierny o nasypie korundowym 100 lub 120 wg PN-71/M-59107.
- 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 z 98-procentowym kwasem siarkowym, początkowo w stosunku 1:1, po czym dwukrotnie w stosunku 2:1. Następnie roztwór w rozdzielaczu zubożyć 3-procentowym roztworem wodorotlenku sodowego i przemywać wodą destylowaną do uzyskania obojętnej reakcji wobec fenoloftaleiny, po czym osuszyć sącząc 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) Mieszanka 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 niż  $250^\circ\text{C}$
- n) Izooktan (2,2,4-trójmetylopentan o gęstości:  $\rho_{20} = 0,6919 \pm 0,0001 \text{ g/cm}^3$  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 ogrzewanym 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-66/C-04000 odważyć w naczyniu C przygotowanym wg 2.5  $30 \pm 0,1$  g oleju. 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  $20 \text{ cm}^3$  wody destylowanej.

Przez badany olej przepuszczać strumień powietrza przy natężeniu przepływu  $50 \text{ cm}^3/\text{min}$  w ciągu 6 godz, utrzymując temperaturę łaźni  $120 \pm 1^\circ\text{C}$ .

2.6.1.2. Oznaczanie zawartości nietlotnych 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  $250 \text{ cm}^3$  odważyć  $25 \pm 0,1$  g utlenionego oleju, wlać  $25 \text{ cm}^3$  destylowanej wody i całość ogrzać na łaźni wodnej do temperatury  $70^\circ\text{C}$ . W przypadku badania olejów turbinowych i emulgujących olejów transformatorowych do odważki utlenionego oleju wlać najpierw  $25 \text{ cm}^3$  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  $50 \text{ cm}^3$ . Pobrać pipetą  $3 \text{ cm}^3$  wyciągu wodnego do czystej probówki, dodać 1 kroplę roztworu oranżu metylowego i porównać barwę otrzymanego roztworu z barwą  $1 \text{ cm}^3$  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 z  $25 \text{ cm}^3$  destylowanej wody, ogrzanej poprzednio do temperatury  $70^\circ\text{C}$ . Po odstaniu dolną wodną warstwę spuścić do drugiej kolby stożkowej i sprawdzić odczyn wyciągu wodnego wobec 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  $20 \text{ cm}^3$  wyciągu wodnego do jednej kolby stożkowej pojemności  $250 \text{ cm}^3$ .

Całą zawartość kolby miareczkować  $0,025 \text{ n}$  roztworem wodorotlenku potasowego w obecności 3 kropli roztworu fenoloftaleiny do pojawienia się jasnoróżowego zabarwienia. Równocześnie wykonać ślepa próbę miareczkując  $0,025 \text{ n}$  roztworem wodorotlenku potasowego w obecności 3 kropli roztworu fenoloftaleiny  $60 \text{ cm}^3$  destylowanej wody (tej samej, która była stosowana do ekstrakcji) po poprzednim ogrzaniu do  $70^\circ\text{C}$  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,  $\text{cm}^3$ ,

$V_1$  - objętość ściśle 0,025n roztworu wodorotlenku potasowego zużytego do ślepej próby,  $\text{cm}^3$ ,

n - liczba wodnych wyciągów, z których pobrano po  $20 \text{ cm}^3$  do miareczkowania,

1,4025 - ilość wodorotlenku potasowego znajdująca się w  $1 \text{ cm}^3$  0,025n roztworu wodorotlenku sodowego, mg,

3 - stosunek objętości wody destylowanej użytej do ślepej próby ( $60 \text{ cm}^3$ ) do objętości wyciągu wodnego badanego oleju po wstępnym utlenieniu ( $20 \text{ cm}^3$ ),

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 KOH/1 g oleju.

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  $25 \text{ cm}^3$ . Płuczkę przemyć  $5 \text{ cm}^3$  destylowanej wody, po czym roztwór z przemycia dołączyć do zawartości kolby, a następnie dopełnić ją do kreski odpowiadającej pojemności  $25 \text{ cm}^3$  destylowanej wody. Następnie z kolby pobrać pipetą  $20 \text{ cm}^3$  badanego roztworu do kolby stożkowej pojemności  $50 \text{ cm}^3$  i miareczkować 0,025n roztworem wodorotlenku potasowego w obecności 3 kropli roztworu fenoloftaleiny do pojawienia się jasnoróżowego 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 ( $60 \text{ cm}^3$ , destylowanej wody),  $\text{cm}^3$ ,

$V_2$  - objętość 0,025n roztworu wodorotlenku potasowego zużytego do miareczkowania  $20 \text{ cm}^3$  badanego roztworu,  $\text{cm}^3$ ,

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  $1 \text{ cm}^3$  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-66/C-04000 odważyć w naczyniu C przygotowanym wg 2.5  $30 \pm 0,1$  g oleju. 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-

żownicy oraz poziom oleju w naczyniu C znajdowały się niżej poziomu oleju w łaźni. Następnie zestawić przyrządy wg rys. 1, przy czym pusta płuczka D jest płuczką ochronną. Przez badany olej przepuszczać strumień tlenu przy natężeniu przepływu  $200\text{ cm}^3/\text{min}$  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, oziębić do temperatury około  $60^\circ\text{C}$ , 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  $100\text{ cm}^3$   $20 \div 25 \pm 0,01$  g utlenionego oleju. W przypadku konieczności oznaczania liczby zmydlenia zważyć dodatkowo w kolbie stożkowej  $2 \div 4 \pm 0,001$  g utlenionego oleju. Następnie rozcieńczyć olej przygotowaną wg 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  $150 \div 200\text{ cm}^3$  benzyny. Osad na lejku rozpuścić za pomocą świeżo przygotowanej gorącej mieszaniny alkoholowo-benzenowej. Roztwór zbierać do zważonej kolby stożkowej pojemności  $50\text{ cm}^3$ . 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  $0,0004\text{ g}$ .

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  $250\text{ cm}^3$  odmierzyć  $25\text{ cm}^3$  roztworu benzynowego z 2.6.2.2, następnie dodać  $20 \div 25\text{ cm}^3$  mieszaniny alkoholowo-benzenowej, zubożonej  $0,05n$  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,  $\text{cm}^3$ ,

$2,805$  - ilość wodorotlenku potasowego znajdującego się w  $1\text{ cm}^3$   $0,05n$  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-71/C-04524 z zastosowaniem wskaźnika - błękitu alkalicznego.

K O N I E C

INFORMACJE DODATKOWE do EN-65/0535-15

ZSRR IOCT 981-55 - norma całkowicie zgodna.