

**НОРМАТИВНЫЕ ДОКУМЕНТЫ
ДЛЯ ТЕПЛОВЫХ ЭЛЕКТРОСТАНЦИЙ
И КОТЕЛЬНЫХ**

**МАСЛА НЕФТЯНЫЕ ТУРБИННЫЕ
МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ
ТЕРМООКСИДЛИТЕЛЬНОЙ
СТАБИЛЬНОСТИ В ПРИСУТСТВИИ
ВОДЫ**

РД 34.43.203—94

Москва 1994

РАЗРАБОТАН Всесоюзным теплотехническим научно-исследовательским институтом (ВТИ)

РАЗРАБОТЧИКИ Е.Д.Вилянская, Т.Н.Куликовская

УТВЕРЖДЕН Департаментом науки и техники РАО "ЕЭС России"

Заместитель начальника А.П.Берсенев

" 02 " июля 1994

ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

Периодичность проверки - 5 лет

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: Энергетика, тепловые электростанции, нефтяные турбинные масла, термоокислительная стабильность, обводнение, анализ

РУКОВОДЯЩИЙ ДОКУМЕНТ

МАСЛА НЕФТИНЫЕ ТУРБИННЫЕ

РД 34.43.203-94

Метод определения термо-
окислительной стабильности
в присутствии воды

Дата введения 1995.04.01

Настоящий Руководящий документ распространяется на нефтяные турбинные масла, работающие в маслосистемах тепловых электростанций, и устанавливает метод определения термоокислительной способности масел в присутствии воды.

Настоящий Руководящий документ предназначен для применения в химлабках РЭУ и химлабораториях тепловых электростанций.

Положение настоящего Руководящего документа подлежат применению всеми предприятиями и объединениями предприятий, в том числе союзами, ассоциациями, концернами, акционерными обществами, межотраслевыми, региональными и другими объединениями, имеющими в своем составе (структуре) тепловые электростанции, независимо от форм собственности и подчинения.

Издание официальное

ВТИ 1994 г.

Настоящий Руководящий документ не может быть полностью или частично воспроизведен, тиражирован и распространен без разрешения ВТИ

І. АППАРАТУРА, РЕАКТИВЫ И МАТЕРИАЛЫ

Прибор для окисления из простого стекла марки 23 с прилифованным холодильником (рисунок 1).

Пластинки из меди марки МО или МІ по ГОСТ 859, толщиной 2-0,3 мм (рисунок 2).

Баня (термостат) типа ЛИСМ жидкостная с электронагревом или алюминевый блок с электронагревом, обеспечивающим нагрев 00-200°C с погрешностью не более 0,5°C с автоматической регулировкой температуры. Высота бани (термостата) должна обеспечивать возможность погружения в термостат всей части прибора с пробой испытуемого масла при пропуске кислорода.

Термометры ртутные стеклянные лабораторные с пределами измерений от 100 до 150°C и от 150 до 200°C типа ТД-4 № 4 или ТД-5 № 3 по ТУ 25-2021.003-88.

Довушки стеклянные (типа склянок Дрекслера) для удавливания летучих низкомолекулярных кислот.

Реометры или ротаметры с градуировкой, обеспечивающей измерение 100 см³ кислорода в минуту (на каждый прибор) с погрешностью не более 10%. Рекомендуется не реже 1 раза в 3 месяца проверять прибор с помощью пенного счетчика Мартена.

Кислород газообразный технический.

Цилиндры измерительные с носиком вместимостью 10 и 25 см³.

Колбы мерные вместимостью 100 и 200 см³.

Бюретки вместимостью 2, 10 и 25 см³.

Веронки стеклянные типа В, диаметром 70-100 см³.

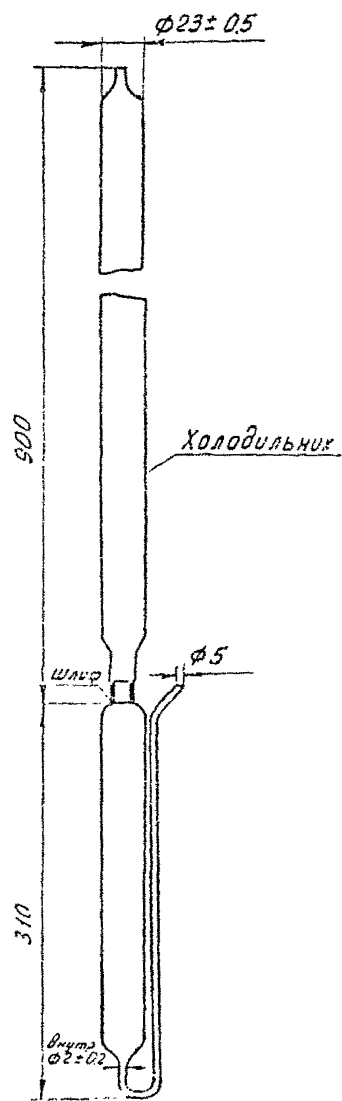


Рисунок I. - Прибор для окисления масел

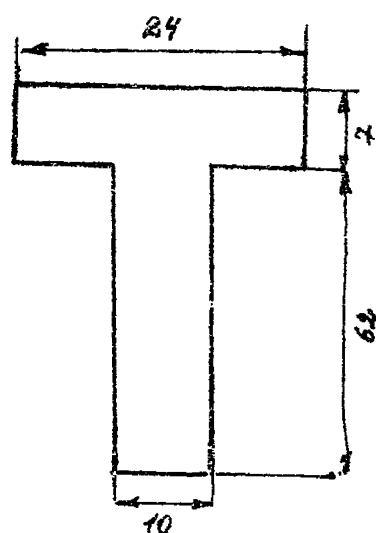


Рисунок 2 - Пластина из меди

Воронки стеклянные, диаметром 70-100 мм.

Колбы конические вместимостью 50, 150 и 250 см³.

Воронки делительные вместимостью 100 и 250 см³.

Баня водяная.

Бумара фильтровальная лабораторная.

Эксикатор.

Бензин-растворитель для резиновой промышленности по ТУ 38.401-67-108-92, фильтрованный, с кислотным числом, определенным по ГОСТ 5985, не более 0,05 мг КОН на 100 см³ бензина.

Спирт этиловый ректификованный технический, свежеперегнанный.

Толуол ч.д.а. или х.ч. ГОСТ 5789.

Смесь спиртоглицеролевая 2:3.

Эфир петролейный, марки 40-70.

Аммиак х.ч.

Кислота серная ч.д.а. или х.ч.

Кислота соляная ч.д.а. или х.ч.

Калия гидроксид х.ч. или ч.д.а., спиртовой и водный раствор концентрации (КОН) - 0,025 моль/дм³ по ГОСТ 24563-80.

Щелочной голубой 2% спиртовой раствор по ТУ 6-09-07-356-73.

Метилловый оранжевый 0,1% водный раствор

Фенолфталеин по ТУ 6-09-5360-87 1% спиртовой раствор.

Вода дистиллированная.

Смесь хромовая для мытья посуды.

Жидкость для бани (термостата). Любая нетоксичная стабильная кремнийорганическая жидкость или нефтяные масла с температурой вспышки в открытой тигле выше 250°C с добавлением 1% стабилизирующей присадки.

Порошок шлифовальный типа "Корунд".

Паста полировочная хромовая литая.

Весы аналитические ВЛА-200М.

Весы технические ВЛТ с пределом взвешивания 500 г.

2. ПОДГОТОВКА К ИСПЫТАНИЮ

2.1. Прибор для окисления нефтяных масел перед каждым испытанием промывают бензином и спиртоглицерольной смесью. Затем прибор, заполненный спиртоглицерольной смесью, выдерживают 15 мин в кипящей водяной бане, после чего промывают водой и несколько раз горячей хромовой смесью.

Если в приборах присутствуют остатки ржавчины, то после обработки спиртоглицерольной смесью их заполняют наполовину объема соляной кислотой, выдерживают 15 мин в кипящей водяной бане, ополаскивают водой, а затем моют горячей хромовой смесью. Вымытые приборы проверяют с метиловым оранжевым на отсутствие кислоты после многократного ополаскивания водой (последний раз дистиллированной), окончательно ополаскивают дистиллированной водой и сушат в сушильном шкафу при 120°C .

2.2. Медные пластинки перед испытанием обрабатывают шлифовальным порошком, а затем полировочной пастой до зеркального блеска. Затем протирают чистой тканью и фильтровальной бумагой, промывают спиртоглицерольной смесью и сушат на воздухе.

2.3. Стеклянные колбы, применяемые для определения осадка, сушат в сушильном шкафу при $105 \pm 3^{\circ}\text{C}$ не менее 30 мин, затем охлаждают 30 минут в эксикаторе и взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г. высушивание, охлаждение и взвешивание

повторяют до получения расхождений между двумя последовательными взвешиваниями с погрешностью не более 0,0004 г.

2.4. Ловушки и конические колбы промывают водой, хромовой смесью, проверяют с метиловым оранжевым на отсутствие кислоты после ополаскивания водой и окончательно ополаскивают дистиллированной водой.

3. ПРОВЕДЕНИЕ ИСПЫТАНИЯ

3.1. В чистый сухой прибор для окисления, в котором ранее было проведено не менее одного определения термоокислительной стабильности, берут 25 г испытуемого масла и 11 см³ водопроводной воды с погрешностью не более 0,1 г (щелочность воды проверяется перед каждым определением титрованием 100 см³ воды раствором соляной кислоты концентрацией 0,1 моль/дм³), помещают медную пластинку. Погрешность определения при взвешивании пластинок не более 0,0002 г.

К прибору при комнатной температуре подсоединяют кислород, пропускаемый со скоростью 100 см³/мин.

Прибор опускают в нагретую масляную баню, подсоединяют к нему шлифованный холодильник с тремя ловушками. Порядок подсоединения последних указан на рисунке 3. В среднюю ловушку заливают 20 см³ водного раствора метилоранжа с массовой долей 1%. Между прибором и реометром также помещают ловушку для предотвращения попадания масла в реометр.

Резиновые трубки, употребляющиеся для присоединения ловушек к холодильнику, предварительно кипятят 30 мин в дистиллированной воде с добавлением раствора аммиака с массовой до-

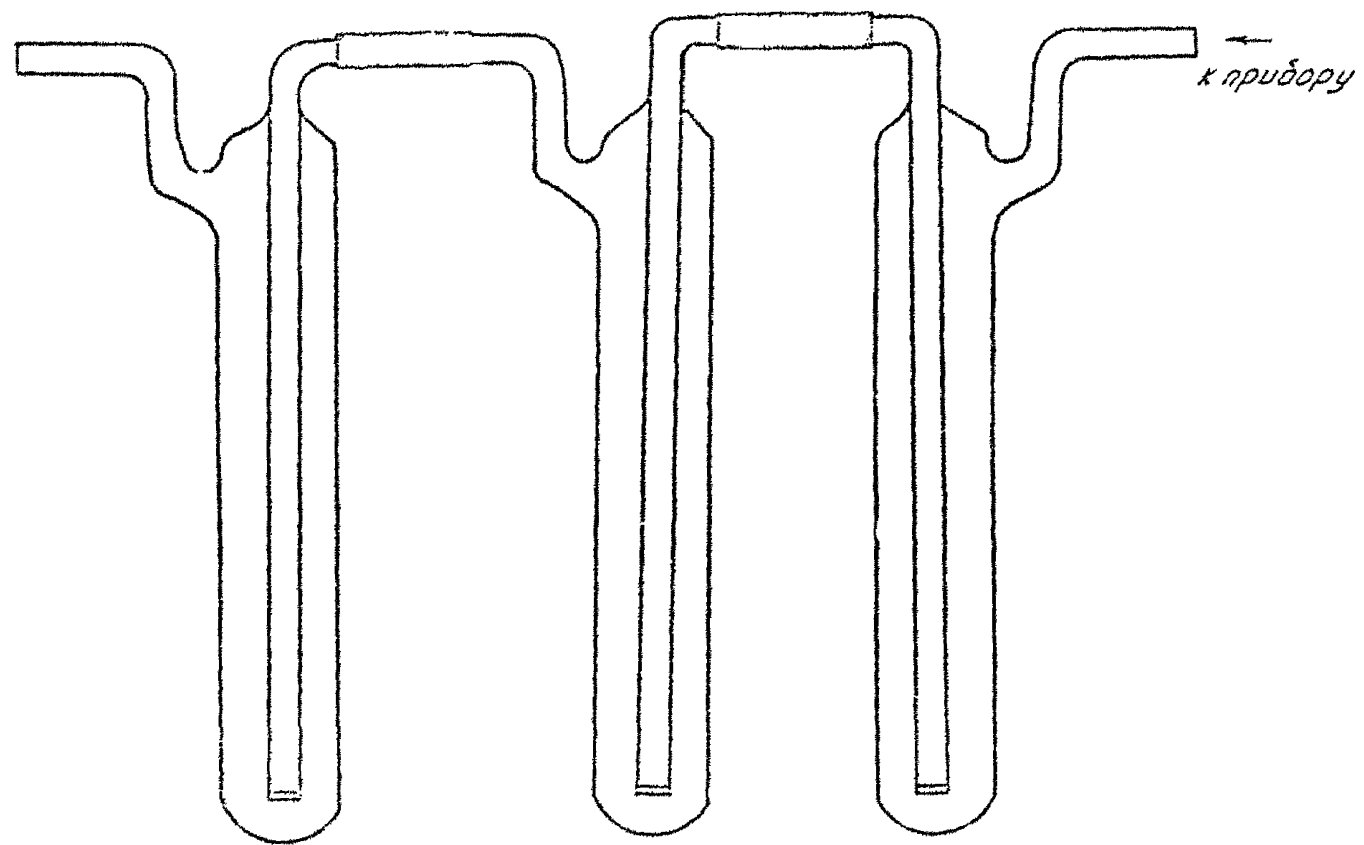


Рисунок 3.

лей 3% (5 капель на 1 дм³ воды), затем промывают, снова кипятят 30 минут в дистиллированной воде и высушивают.

4.2. Нефтяное турбинное масло окисляют в следующих условиях:

навеска масла - 25 г

навеска водопроводной воды - 11 г

температура - 115°C

время окисления - 24 ч (непрерывно)

скорость подачи кислорода - 100 см³/мин

катализатор - медная пластинка.

В этих условиях резких толчков и вскипания масла, наблюдавшихся при подсоединении тока кислорода к прибору, ощущенному в нагретую баню, не происходит.

4.3. По окончании опыта нагрев отключают, отсоединяют ловушки, а затем прибор с холодильником вынимают из бани, не прекращая тока кислорода, 2-3 минуты охлаждают при комнатной температуре и только затем прекращают подачу кислорода для предупреждения резкого вскипания и выброса реакционной смеси.

Окисленное масло с водой переносят количественно в делительную воронку, и после того как масло отделилось от воды, ее сливают в колбу, добавляют 10 см³ дистиллированной воды и определяют реакцию полученной смеси по фенолфталеину.

При щелочной реакции смесь титруют 0,1 моль/дм³ раствором соляной кислоты с концентрацией 0,1 моль/дм³, при кислой реакции - водным раствором гидроокиси калия концентрацией 0,025 моль/дм³.

Прибор и холодильники промывают 50 см³ дистиллированной воды и титруют ее водным раствором гидроокиси калия концентра-

цией $0,025$ моль/дм³. Одновременно титруют холодную пробу, т.е. 50 см³ дистиллированной воды.

В мерную колбу, емкостью 100 см³, вводят 20 г окисленного масла, оставшегося в делительной воронке, доливают до метки бензином и оставляют на 12 часов в темноте для выделения шлама. Если появляется осадок, то раствор из колбы фильтруют через бумажный фильтр в колбу емкостью 200 см³, промывая осадок на фильтре бензином. Объем масла в колбе доводят до 200 см³, перемешивают и используют для определения кислотного числа.

Если осадка нет, отбирают 20 см³ масляного раствора в коническую колбу, добавляют 20 см³ спиртоглицерольной смеси (2:3), $0,5$ см³ 2% щелочного голубого и одну каплю соляной кислоты концентрации $0,1$ моль/дм³. Содержимое колбы титруют спиртовым раствором гидроксида калия концентрации $0,025$ моль/дм³ до изменения цвета, сохраняющегося в течение 15 сек. Одновременно титруют холодную пробу, т.е. 20 см³ спиртоглицерольной смеси.

Если цвет метилоранжа в ловушках изменился, то их содержимое сливают в коническую колбу, ловушки ополаскивают два раза 5 см³ дистиллированной воды, которую сливают в эту же колбу, и титруют водным раствором гидроксида калия концентрации $0,025$ моль/дм³. Параллельно проверяют титрование эквивалентного количества дистиллированной воды.

Осадок на фильтре обрабатывают горячей свежеприготовленной спиртоглицерольной смесью, собирая раствор в коническую колбу, емкостью 50 см³, доведенную до постоянной массы.

Колбу с осадком доводят до постоянной массы высушиванием в сушильном шкафу при 105 ± 3 °C не менее 30 минут, охлаждают затем 30 минут в эксикаторе и взвешивают с погрешностью не более

0,0002 г. Высушивание, взвешивание и охлаждение повторяют до получения расхождений между двумя последовательными взвешиваниями с погрешностью не более 0,0004 г.

Спиртотолуольную смесь отгоняют из колбы на водяной бане. Осадок в колбе сушат 30 минут в сушильном шкафу при $105 \pm 3^\circ\text{C}$. Для удаления следов масла осадок промывают два раза 5 см^3 петролейного эфира или бензина, вновь сушат 1,5 ч при $105 \pm 3^\circ\text{C}$, охлаждают 30 минут в эксикаторе и взвешивают с погрешностью не более 0,0002 г.

Окисленное масло характеризуется общим кислотным числом и количеством осадка после определения термоокислительной стабильности.

4. ОБРАБОТКА РЕЗУЛЬТАТОВ

4.1. Общее кислотное число (K) мг/КОН/г, после определения термоокислительной стабильности масла в присутствии воды составляет

$$K = a + b + c \quad (1),$$

- где
- a - кислотное число масла после окисления, мг КОН/г масла;
 - b - кислотное число водопроводной воды, отстоявшейся из масла после окисления (с учетом начальной щелочности), мг КОН/г масла;
 - c - кислотное число дистиллированной воды, употреблявшейся для смыва приборов и холодильников, мг КОН/г масла.

Кислотные числа определяют по формулам 2,3,4,5.

4.2. Кислотное число масла (12) после окисления вычисляют по формуле

$$a = \frac{(V_1 - V_2) \cdot T \cdot n}{20} \quad (12)$$

где V_1 - количество спиртового раствора гидроокиси калия концентрацией 0,025 моль/дм³, пошедшей на титрование спиртогаллольного раствора масла, см³,

V_2 - количество 0,025 моль/дм³ спиртового раствора гидроокиси калия концентрацией 0,025 моль/дм³, пошедшего на титрование спиртогаллольной смеси, см³,

T - титр щелочи, мг КОН/см³,

n - отношение объема всего бензинового фильтрата к объему, взятому на титрование,

20 - масса окисленного масла, г.

4.3. Кислотное число водопроводной воды (13) вычисляют по формулам

$$c = \frac{V_3 + (V_4 - V_5) T}{2,5} \quad (13)$$

для тех случаев, когда вода, отстаившаяся от масла после окисления, имеет кислую реакцию,

где V_3 - начальная щелочность II см³ водопроводной воды, выраженная в мг гидроокиси калия;

V_4 - количество водного раствора гидроокиси калия концентрации 0,025 моль/дм³, пошедшего на титрование воды, отстаившейся из масла с добавленной дистиллированной водой, см³;

- V_5 - количество водного раствора гидроокиси калия концентрации 0,025 моль/дм³, пошедшего на титрование холостой пробы, см³;
- T - титр водного раствора гидроокиси калия, концентрации 0,025 моль/дм³, мг/см³;
- 20 - навеска окисленного масла, г.

Для случаев, когда вода, отстоявшаяся из масла после окисления имеет щелочную реакцию

$$b = \frac{(V_6 - V_7) T}{2,5} \quad (4)$$

- где V_6 - начальная щелочность II см³ водопроводной воды, выраженная в мг гидроокиси калия;
- V_7 - щелочность воды, отстоявшейся из масла после окисления с добавленной дистиллированной водой (учитывая холостую пробу), мг КОН;
- 25 - масса окисленного масла, г.

4.4. Кислотное число дистиллированной воды (c) вычисляют по формуле

$$c = \frac{(V_8 - V_9) T}{2,5} \quad (5)$$

- где V_8 - количество водного раствора гидроокиси калия концентрации 0,025 моль/дм³, пошедшего на титрование дистиллированной воды, употреблявшейся для смыва холодильников, см³;
- V_9 - количество водного раствора гидроокиси калия концентрации 0,025 моль/дм³, пошедшее на титрование эквивалентного количества дистиллированной воды, см³;

T - титр водного раствора гидроокиси калия
концентрации 0,025 моль/дм³, мг/см³;

25 - масса окисленного масла, г.

4.5. Содержание осадка в окисленном масле (X) в проце
вычисляют по формуле

$$X = \frac{m_1}{m} \cdot 100 \quad (6)$$

где m - масса окисленного масла, г;

m_1 - масса осадка, г.

4.6. Результаты вычислений округляют до третьей цифр
после запятой.

5. ОФОРМЛЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИСПЫТАНИЙ

5.1. Исходные данные, промежуточные и конечные результаты
испытаний заносят в журнал данного вида анализа, в котором
указывают:

- а) наименование и адрес организации, представившей пробу
на анализ,
- б) наименование испытываемого продукта (вещества), коли-
чество проб,
- в) место отбора проб, дата отбора,
- г) обозначение нормативного документа, по которому прово-
дят анализ. Особые условия испытаний,
- д) исходные данные, промежуточные и конечные результаты,
- е) особенности, проявившиеся в ходе анализа;
- ж) должность, фамилия и подпись лица, проводившего испы-
тание;
- и) дата проведения анализа.

Номер образ- ца	Кислотное число мас- ла после окисления, мг КОН/г	Кислотное число водо- проводной воды после окисления масла, мг КОН/г	Кислотное число дис- тиллирован- ной воды, по- шедшей на промывку приборов и холодиль- ников, мг КОН/г	Общее кислотное число, по-мг КОН/г	Осадок, %
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>k</i>	<i>x</i>
I	2	3	4	5	6
	$a = \frac{(V_1 - V_2) T n}{20}$	$b = \frac{V_3 T (V_4 - V_5) T}{25}$	$c = \frac{(V_2 - V_3) T}{25}$	$k = a + b + c$	$x = \frac{m_1 \cdot 100}{m}$
	<i>V₁</i>	<i>V₃</i>	<i>V₂</i>	<i>k</i>	<i>m</i>
	<i>V₂</i>	<i>V₄</i>	<i>V₃</i>		<i>m₁</i>
	<i>T</i>	<i>V₅</i>	<i>T</i>		<i>x</i>
	<i>n</i>	<i>T</i>	<i>c</i>		
	<i>a</i>	<i>b</i>			

5.2. По результатам испытания организации-заказчика выдается протокол испытаний, в котором указываются сведения, перечисленные в п.6.1 а, б, в, г, е, и и конечные результаты анализа. Протокол подписывают руководитель лаборатории и лицо, выполнившее анализ.

6. ТОЧНОСТЬ МЕТОДА

3.1. Повторяемость

Два результата измерения, полученные последовательно одним исполнителем, признаются достоверными (с 95% вероятностью) если расхождения между ними не превышают значений величин, данных в таблице 1, для определения кислотного числа и в таблице 2 - для определения содержания осадка.

Таблица 1

Кислотное число, мг КОН на 1 г масла	Допустимые расхождения мг КОН на 1 г масла
до 0,05	0,01
от 0,05 до 0,10	0,02
от 0,1 до 0,30	0,03
от 0,3 до 0,50	0,07
от 0,5 до 1,0	0,15
от 1,0 до 2,00	0,25
2,0 и выше	0,35

Таблица 2

Содержание осадка, %	Допускаемые расхождения, %
до 0,01	0,002
от 0,01 до 0,03	0,003
от 0,03 до 0,05	0,005
от 0,05 до 0,10	0,010
от 0,10 и выше	0,015

6.2. Воспроизводимость

Два результата измерения, полученные в двух разных лабораториях, признаются достоверными (с 95%-ной вероятностью), если расхождения между ними не превысят 10%.

Приложение А

Справочное

ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

Обозначения НТД, на которые даны ссылки	Номер пункта, подпункта перечисления, приложения
ГОСТ 859-78	I
ГОСТ 5789-78	I
ГОСТ 5975-80	I
ГОСТ 5985-79	I
ГОСТ 18300-87	I
ГОСТ 24363-80	I
ТУ 25-2021.003-88	I
ТУ 38.401-67-108-92	I
ТУ 6-09-07-356-73	I
ТУ 6-09-5360-87	I