

УДК 543.421

МОДИФИКАЦИЯ МЕТОДИКИ ОПРЕДЕЛЕНИЯ КИСЛОТНОГО ЧИСЛА В НЕФТЯНЫХ МАСЛАХ

Гусаров И.А., студент гр. ХОб-221, III курс

Научные руководители: Боркина Г.Г., к.х.н., доцент,

Котельникова Т.С., к.х.н., доцент

Кузбасский государственный технический университет
имени Т.Ф. Горбачева, г. Кемерово

Согласно ГОСТу [1] кислотное число (КЧ) – количество щелочи, в миллиграммах 0,1 Н раствора гидроксида калия (КОН) или гидроксида натрия (NaOH) на 1 г образца (мг КОН/г или мг NaOH/г), необходимое для титрования образца в определенном растворителе до конечной точки титрования.

Значение КЧ необходимо для оценки коррозионной активности нефтяных масел и смазочных материалов. Оно показывает количество кислых соединений, содержащих карбоксильную группу, например карбоновых кислот. Эти соединения образуются и накапливаются в результате окисления компонентов масел кислородом воздуха, что приводит к снижению эксплуатационных свойств масел, является причиной коррозии металлических поверхностей труб, резервуаров и оборудования. Чем выше значение КЧ, тем хуже качество нефтяного масла [2].

Если показатель выше нормы, это может свидетельствовать о нарушении технологического процесса производства, загрязнении масла или его не качественном хранении. Определение КЧ помогает своевременно выявить опасные уровни кислотности и принять меры по защите оборудования.

Определение КЧ в нефтепродуктах, в том числе в маслах, по ГОСТ 5985-2022 проводится методом кислотно-основного титрования [1]. Испытание проводят следующим образом. В коническую колбу помещают пробу анализируемого масла в количестве от $2,0 \pm 0,5$ г до $20,0 \pm 2,0$ г в зависимости от предполагаемого КЧ. Затем добавляют при взбалтывании около 40 см^3 раствора индикатора – щелочного голубого 6Б – до полного растворения пробы. Далее содержимое колбы титруют при легком взбалтывании $0,05$ моль/дм 3 спиртовым раствором гидроксида калия до изменения голубой окраски на красную. Параллельно проводят контрольный опыт без испытуемой пробы. При неполном растворении пробы ее кипятят с обратным холодильником в течение 5 мин.

Индикатор щелочной голубой 6Б готовят следующим образом: растворяют 0,8 г индикатора в 1000 см^3 96 %-го этилового спирта, затем добавляют 1500 см^3 бензола, или толуола, или ксилола до полного растворения твердых частиц. После этого смесь выдерживают в течение 12 ч и отфильтровывают прозрачный раствор [1].

Целью работы является подбор более доступного и дешёвого индикатора вместо щелочного голубого 6Б.

Выбор подходящего индикатора осуществляют по результатам анализа, в данном случае, кривой кислотно-основного титрования слабой кислоты сильным основанием. Эта зависимость позволяет определить величину скачка ΔpH вблизи точки эквивалентности. Индикатор выбирают так, чтобы его значение показателя титрования (pH, при котором наблюдается наиболее резкое изменение окраски индикатора) было внутри этого скачка либо интервал перехода окраски индикатора полностью или частично укладывался в пределы скачка кривой титрования [3, 4]. Индикатор щелочной голубой 6Б имеет интервал pH перехода окраски 9,4–13,6 [5].

Значения pH для построения кривой титрования рассчитывали на примере модельной смеси этановая кислота – гидроксид калия по зависимостям, приведенным в литературных источниках [4, 6]. Величина скачка на кривой титрования составила ΔpH=7,23–10,17, а точка эквивалентности лежит в щелочной области. Среди индикаторов с областью перехода окраски выше 7,00 был выбран фенолфталеин. Он имеет интервал pH перехода окраски 8,2–9,8 и значение показателя титрования pT=9,0 [4, 7].

При испытании образцов масла использовали 1%-ный спиртовой раствор фенолфталеина. Отбор навески проводили так же как в предыдущей методике. В колбу с навеской добавляли 15 мл этилового спирта, 25 мл толуола и 0,5 мл фенолфталеина. В случае плохого растворения пробы содержимое колбы необходимо кипятить с обратным холодильником в течение 5 мин при перемешивании. Затем быстро титровали 0,05 M спиртовым раствором KOH до появления розовой окраски, не исчезающей в течение 30 с. Одновременно проводили контрольное определение такого же количества этилового спирта и толуола в присутствии 0,5 мл фенолфталеина. КЧ испытуемой пробы в мг KOH на 1 г масла вычисляли по формуле [1]

$$K_1 = \frac{(V_1 - V_2) \cdot T}{m_1},$$

где V_1 – объем 0,05 моль/дм³ спиртового раствора гидроксида калия, израсходованный на титрование пробы масла, см³;

V_2 – объем 0,05 моль/дм³ спиртового раствора гидроксида калия, израсходованный на контрольный опыт, см³;

T – титр 0,05 моль/дм³ спиртового раствора гидроксида калия, мг/см³;

m_1 – масса пробы, г.

Модифицированную методику использовали для определения КЧ в двух образцах отработанного трансформаторного масла марки ГК, имеющих различный срок эксплуатации. Это масло применяют для изоляции находящихся под напряжением узлов и частей силовых трансформаторов, а также для отвода избыточного тепла от нагревающихся в процессе работы частей

трансформатора и защиты изоляции от увлажнения [8, 9]. Результаты анализа приведены в таблице.

Таблица
Определение кислотного числа
отработанного трансформаторного масла

Индикатор	Кислотное число, мг КОН/г		s_r
Щелочной голубой 6Б	Образец 1	0,090 [10]	-
	Образец 2	0,240 [11]	-
Фенолфталеин*	Образец 1	0,100±0,001	0,01
	Образец 2	0,237±0,003	0,01

* P=0,95 n=5

Согласно данным таблицы, результаты, полученные с использованием индикатора фенолфталеина и по методике, описанной в ГОСТ, хорошо согласуются между собой.

Таким образом, исследование показало, что замена редкого индикатора щелочного голубого 6Б на наиболее распространенный в лабораторной практике фенолфталеин осуществлена эффективно, кроме того, в предлагаемой методике определения КЧ индикатор вводится в пробу не в виде достаточно большого объема бензольного раствора, а в малом объеме, что упрощает подготовку реагентов для анализа.

Список литературы:

1. ГОСТ 5985-2022 Нефтепродукты. Метод определения кислотности и кислотного числа: национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 30 июня 2022 г. № 555-ст : дата введения 2023-01-01 : замен ГОСТ 5985-79 / разработан АО "Всероссийский научно-исследовательский институт по переработке нефти". – Москва : Стандартинформ , 2023. – 14 с. – (Межгосударственный стандарт).

2. Котельникова, Т. С. Химия нефти и продуктов ее переработки. Лабораторный практикум : учебное пособие для вузов / Т. С. Котельникова, Г. Г. Боркина ; Кузбасский государственный технический университет им. Т. Ф. Горбачева. Кемерово : КузГТУ, 2022. – 103 с. – ISBN 978-5-00137-358-2.

3. Основы аналитической химии. В 2 т. Т. 1 : учеб. для студ. учреждений высш. проф. образования / (Т.А. Большова и др.); под ред. Ю.А. Золотова. – 5-е изд., стер. – Москва: Издательский центр "Академия". 2012. – 384 с. – ISBN 978-5-7695-9124-2.

4. Александрова, Э. А. Аналитическая химия в 2 книгах. Книга 1. Химические методы анализа: учебник и практикум для СПО / Александрова Э. А., Гайдукова Н. Г. – 3-е изд., испр. и доп. – Москва : Юрайт, 2020. –

537 с. – ISBN 978-5-534-10489-9. – URL: <https://urait.ru/book/analiticheskaya-himiya-v-2-knigah-kniga-1-himicheskie-metody-analiza-450743> (дата обращения: 14.12.2024).

5. Каталог паспортов реагентов. ТУ 6-09-07-356-75 «Щелочной голубой 6Б, индикатор чистый для анализа». – URL: <https://himreactiv.com/catalog/2295/> (дата обращения: 19.03.2025).

6. Посыпайко, В. И. Химические методы анализа : учеб. пособие для хим.-технол. спец. вузов / В. И. Посыпайко, Н. А. Козырева, Ю. П. Логачева. – Москва : Высшая школа, 1989. – 447 с. – ISBN 5-06-000068-0.

7. Аналитическая химия. Справочные материалы : учебно-методическое пособие по дисциплинам «Аналитическая химия» и «Аналитическая химия и физико-химические методы анализа» для студентов химико-технологических специальностей / сост. А.Е. Соколовский, Е.В. Радион ; под общ. ред. Е.В. Радион – Минск : БГТУ, – 2005. – 80 с. – ISBN 985-434-463-0.

8. Бурьянов, Б. П. Эксплоатация трансформаторного масла : монография / Б. П. Бурьянов – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва: Госэнергоиздат, 1951. – 264 с.

9. Кашин, Я. М. Анализ современных методов и аппаратуры контроля качества трансформаторного масла /Я.М. Кашин, Г.А. Кириллов, А.Б. Варенов, А.А. Ермолаев, В.Э. Габидулин // Вестник Адыгейского государственного университета. Серия 4: Естественно-математические и технические науки. – 2017. - №3 (206). - URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/analiz-sovremennoyih-metodov-i-apparatury-kontrollya-kachestva-transformatornogo-masla> (дата обращения: 23.03.2025).

10. Протокол испытаний №02-59Б/2024 от 19.01.2024 : протокол испытаний / Федеральное бюджетное учреждение «Государственный региональный центр стандартизации, метрологии и испытаний в Кемеровской области - Кузбассе» (ФБУ «Кузбасский ЦСМ»). – Кемерово, 2024. – 1 с.

11. Отчет по работе по очистке трансформаторного масла и внутренних поверхностей трансформатора на Беловской ГРЭС АТ-3-750 кВ ФАЗА «В» ОРУ 500 кВ : отчет / ООО НПО «Микроинтер Сибирь». – Кемерово, 2021. – 13 с.