

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 N раствора гидроксида калия (KOH) или гидроксида натрия (NaOH) на 1 г образца (мг KOH/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 некачественном 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 см³ раствора индикатора – щелочного голубого 6Б – до полного растворения пробы. Далее содержимое колбы титруют при легком взбалтывании 0,05 моль/дм³ 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 см³ 96 %-го этилового спирта, затем добавляют 1500 см³ 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 $9,4 \div 13,6$ [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 $\Delta pH = 7,23 \div 10,17$, 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 $8,2 \div 9,8$ 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 М спиртовым раствором КОН 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 КОН 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 нагреваемых 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 реактивов 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 : взамен 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 реактивов. 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. Эксплуатация 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-sovremennyh-metodov-i-apparatury-kontrolya-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.