

Окисление масел и методы его определения

Если содержание кислот в масле «зашкаливает», то уже только из-за этого его необходимо немедленно заменить, ведь высокая кислотность представляет большую опасность для смазываемых узлов и для установки в целом. Поэтому наша методика анализа смазочных материалов предусматривает тщательное изучение возможных источников окисления масла. В подготавливаемых протоколах лабораторных исследований мы приводим, в зависимости от сорта смазочного масла или способа измерения, величину NZ (Neutralisationszahl, число нейтрализации, ЧН), AN (Acid Number, кислотное число) или SAN (Strong Acid Number, то есть эквивалент содержания сильных кислот), величину i-pH (начальное значение pH), либо BN (щелочное число). Ниже вы узнаете, что кроется за каждым из этих показателей и каким образом их определяют.

Базовые масла, получаемые из нефти или синтетическим путем, не обладают ни кислотными, ни щелочными свойствами. За очень редкими исключениями эти масла нейтральны, то есть на шкале pH (которая простирается от 0 — «чрезвычайно кислые» до 14 — «чрезвычайно щелочные») они располагаются вблизи pH 7. Однако на величину pH оказывают влияние присадки и активные ингредиенты, добавляемые в масло. Некоторые вещества — в частности, присадки для защиты от износа и коррозии — могут иметь слабокислую реакцию и уже благодаря этому вызывают изменение pH свежего масла. В процессе эксплуатации содержание кислотных соединений в масле непрерывно растет. Одна из причин этого состоит в неизбежном автоокислении самой масляной основы. Кислород, накапливаясь в молекулах масла, делает масло более «кислым». Чем дольше используется масло, чем выше его рабочая температура и чем больше в нем содержится примесей, тем более выражено окисление масла, приводящее к образованию кислот. Но и продукты распада многих присадок также образуют соли металлов при желаемой реакции с металлическими поверхностями; эти соли служат промоторами окисления и приводят к дальнейшему понижению pH.

Накопление кислот в масле имеет ряд отрицательных последствий. В первую очередь, ускоряется окисление. По мере увеличения содержания кислорода и его окисляющего действия может значительно возрасти вязкость. В крайних случаях загустевшее масло уже не поступает к месту смазки в нужном количестве. Если в масле имеются свободные кислоты, а ингибиторы коррозии израсходованы, то коррозии могут подвергаться все поверхности, контактирующие с маслом. В особенности это затрагивает цветные металлы (например, медь и медные сплавы), но верно также и для железа. Присутствие в масле кислот снижает, кроме того, срок службы пластмасс и герметизирующих материалов.

То, в какой степени «закисляется» масло по сравнению с первоначальным состоянием и как долго оно сохраняет свои рабочие характеристики, можно установить при помощи анализа, выполняемого различными методами.



Определение числа нейтрализации в лаборатории OELCHECK производится самими передовыми методами и по последнему слову техники

NZ (число нейтрализации, ЧН) либо AN (кислотное число)

Определение кислотной составляющей дает один из важных критериев при оценке всех видов отработанных масел. Для разных сортов масла принято использовать различные апробированные методы анализа. Порядок определения всегда примерно одинаков. Образец смазочного масла (навеску от 2 до 20 г, в зависимости от предполагаемых результатов) интенсивно взбалтывают с растворителем, содержащим небольшое количество воды. При этом кислоты, содержащиеся в масле, «вымываются» (экстрагируются), переходя в водную фазу растворителя. Далее их можно оттитровать. К образцу по каплям прибавляют раствор сильного основания — едкого калия (KOH) — до тех пор, пока масло не станет «нейтральным». Когда все кислоты нейтрализованы едким калием, добавление следующей капли щелочи приводит к резкому росту pH. Из объема KOH, пошедшего на достижение этой «точки перегиба», находят содержание кислот в образце, выраженное в единицах мг KOH/г масла.

NZ (число нейтрализации, ЧН)

Определение при помощи цветного индикатора DIN 51558, ASTM D974

Самый старый метод определения содержания кислот в масле состоит в нахождении ЧН (числа нейтрализации, в немецких протоколах обозначаемого как NZ, Neutralisationszahl). Кроме растворителя, содержащего воду, к образцу добавляют цветной индикатор. Это приводит к изменению цвета именно в точке перехода. По стандарту, число нейтрализации определяется вручную, однако в компании OELCHECK эта процедура была автоматизирована. В титратор устанавливают Phototrode — устройство, способное обнаруживать переход цвета точнее, чем это может сделать человеческий глаз. Как правило, цветовой переход можно наблюдать лишь в светлых или прозрачных гидравлических жидкостях, трансмиссионных или турбинных маслах. Окрашенные почти в черный цвет образцы масел из дизельных или газовых двигателей не позволяют наблюдать цветовой переход индикатора.

AN (кислотное число)

Потенциометрическое определение при помощи электрода

DIN EN 12634, ASTM D664

Способ особенно удобен для темных масел. К образцу масла в той же смеси растворителей (но без индикатора), помещенному в стакан, малыми порциями из бюретки прибавляют раствор едкого калия до тех пор, пока электрод, постоянно регистрирующий величину рН, не подаст сигнал о достижении точки перехода. Результат выражают в виде AN (кислотного числа). Методика применима ко всем маслам, а также ко многим консистентным смазкам. Заполненные электролитом электроды для измерения рН очень чувствительны. После каждого опыта их требуется очищать и снова приводить в рабочее состояние. Помимо этого, они всегда отвечают на изменение рН образца с небольшой задержкой. Поэтому щелочь необходимо добавлять очень малыми порциями, с паузой после каждого прибавления. Из-за этого при прочих равных условиях определение отнимает заметно больше времени, чем в случае ЧН.

AN (кислотное число)

Определение методом термометрии

Этот третий, еще совсем новый метод позволяет объединить достоинства двух предыдущих. Для проведения термометрии — методики, которая представлена компанией OELCHECK в качестве проекта стандартной методики DIN и ASTM — к смеси образца и растворителя перед началом титрования прибавляют специальный индикатор. Однако вместо того, чтобы изменять цвет в точке нейтрализации, индикатор вступает в бурную реакцию с выделением тепла. Этот скачок температуры регистрируют особо чувствительным датчиком температуры. Результат подобен изменению цвета и скачку электродного потенциала при определении AN. Датчик температуры срабатывает так же быстро, как происходит изменение цвета. Он не нуждается в столь трудоемких операциях проверки и технического обслуживания, как электроды. Скачок температуры происходит в равной степени для всех масел и не ограничивается, подобно ЧН, одними лишь светлыми и прозрачными маслами. Для всех трех методов определения кислот используется одна и та же смесь растворителей и неизменно едкий калий в эквивалентных количествах. В основе всех методик лежит одна и та же химическая реакция. Результаты и их интерпретация, таким образом, сопоставимы. Различие между этими методиками состоит в способе обнаружения точки перегиба и, следовательно, конечной точки реакции.

AN или ЧН

Определение на основе хемометрической модели

Содержание кислот в масле можно определить даже без проведения какой бы то ни было реакции с основанием. Если для определенного сорта масла выполнено достаточно много (как правило, более 5000) обычных титрований и одновременно записаны подробные ИК-спектры, полученные данные могут послужить основой для корреляции в рамках так называемой хемометрической модели. При старении, окислении и разложении присадок в масле образуются всевозможные кислоты. Все это находит отражение в ИК-спектре образца масла. Указанное изменение, однако, не сосредоточено в какой-то одной области спектра (как, например, при обнаружении окисления), а охватывает широкий диапазон. Для хемометрического расчета AN или ЧН первым делом нужно найти все изменяющиеся области спектра. После этого изменения калибруют по результатам обычного кислотно-основного титрования. Эта модель (статистическая формула расчета) может использоваться для определения кислотного числа тех сортов масла, для которых она была разработана, по их ИК-спектру.

Преимуществом является гораздо более простая реализация на основе уже имеющихся ИК-спектров. Однако предпосылкой для создания обоснованной модели является наличие нескольких тысяч надежно выполненных титрований и записанных ИК-спектров.

Поскольку инфракрасные спектры масел несколько отличаются (даже если масла имеют одно и то же применение), для каждого типа масла необходимо создавать отдельную модель.

Какие величины и для каких масел принято определять

- ✓ **AN (кислотное число) либо NZ (число нейтрализации, ЧН) — для всех масел и рабочих жидкостей.**
Состояние масла тем хуже, чем выше его число нейтрализации по сравнению со свежим маслом.
- ✓ **VN (щелочное число) — для двигателей внутреннего сгорания, работающих на дизельном топливе, бензине и природном газе.**
Состояние моторного масла тем хуже, чем сильнее падает его щелочное число по сравнению со свежим маслом.
- ✓ **Величины i -рН, VN (щелочное число) и AN (кислотное число) — для всех газомоторных масел.**
Сочетание этих трех величин дает представление о примесях в топливном газе и продуктах его сгорания.
- ✓ **SAN (число содержания сильных кислот) — для двигателей, работающих на нестандартном газовом топливе.**
Значение рН ниже 4 указывает на присутствие чрезвычайно агрессивных кислот. Нужна немедленная замена масла!

Моторные масла

VN (щелочное число) и величина i -рН

Моторные масла представляют особый случай. Помимо старения и окисления они также подвергаются воздействию особо агрессивных кислот из продуктов сжигания топлива. Это происходит, например, при прорыве газа в моторное масло, что может в кратчайший срок привести к резкому закислению масла. Во избежание этого моторное масло наряду с присадками, обеспечивающими защиту от износа, содержит большое количество добавок с основными свойствами. Этот тип щелочных добавок нейтрализует в первую очередь кислоты, вносимые с топливом или образующиеся в процессе работы. Комплекс присадок расходуется непрерывно. Как только их запас истощается, кислотность лавинообразно возрастает. Это приводит к повышению вязкости и усиленному коррозионному воздействию.

По этой причине для оценки отработанных моторных масел определяют, главным образом, только остаточное содержание щелочной добавки — так называемое щелочное число (Base Number, или VN).

С этой целью, как и ранее, проводят титрование, хотя и в обратном направлении: к образцу масла, смешанному с растворителем подобно тому, как это делается при определении кислот, прибавляют очень сильную кислоту (раствор хлорной кислоты в уксусной кислоте; ранее также часто использовали соляную кислоту). Кислота нейтрализуется щелочной добавкой до полного исчерпания последней. Добавление кислоты сверх эквивалентного количества приводит к резкому падению рН. Для определения конечной точки титрования также имеются различные методы.

VN (щелочное число)

Потенциометрическое определение при помощи электрода

DIN ISO 3771, ASTM D4739

Наблюдение цветового перехода бесполезно при определении VN, поскольку отработанное масло из двигателей не позволяет увидеть изменение цвета, а разработка стандартной методики только ради свежих масел не стоит затраченных усилий. Из-за

темной окраски моторного масла, как правило, используют титрование с электродом, предназначенным для измерения pH.

В основе методики лежит тот же принцип, что и при титровании для нахождения AN. Обслуживание электродов также трудоемко. Продолжительность титрования зависит от величины BN; процедура может отнять до 30 минут.

BN (щелочное число)

Определение методом термометрии

Согласно относительно новому методу термометрии, к смеси образца и растворителя, по аналогии с определением AN, перед титрованием прибавляют изобутилвиниловый эфир в качестве индикатора. Он вступает в реакцию в нейтральной точке, или точке перегиба, с резким скачком температуры, который регистрируют при помощи датчика температуры. Результат аналогичен тому, который получают при потенциометрическом определении BN. Датчик температуры имеет время отклика порядка 2—5 минут и после короткого ополаскивания готов к дальнейшей работе.

BN (щелочное число)

Определение на основе хемометрической модели

Создание хемометрической модели для определения BN возможно при условии, что проведено достаточное число обычных титрований с записью ИК-спектров. Для каждой модификации масла необходима отдельная модель. Это, в частности, связано с индивидуальными особенностями разложения тех или иных присадок к топливу под действием кислот, с тем, что в зависимости от сорта масла эти присадки могут быть разными, а также с тем, что низкозольные масла («low SAPS», то есть масла с пониженным содержанием сульфатной зольности, фосфора и серы) ведут себя иначе, чем дизельные масла с высоким содержанием присадок.

Как и в модели для хемометрического определения AN, основой расчета BN может послужить любая область спектра, которая меняется в зависимости от BN. После этого изменения калибруют по щелочным числам, которые, в свою очередь, определены по результатам обычного кислотно-основного титрования. При помощи такой модели в дальнейшем можно находить BN для конкретного сорта масла по его ИК-спектру.

Величина i-pH (начальное значение pH)

Определение при помощи электрода

Даже если BN указывает на присутствие в моторном масле щелочных добавок, это не исключает возможности накопления кислот, возникших, главным образом, в результате разложения примесей. Щелочная добавка реагирует, в первую очередь, с сильными кислотами, образующимися при сгорании топлива (в особенности с сернистой кислотой).

По сравнению с этим слабые кислоты нейтрализуются в недостаточной степени. Следовательно, для оценки состояния отработанного газомоторного масла необходимо раздельное определение не только AN и BN (то есть кислотного и щелочного числа), но и величины i-pH данного масла. В отличие от титрования на AN и BN, единственно возможным способом определения в этом случае является прямое измерение при помощи электрода, предназначенного для определения pH.

Даже незначительные количества сильных и агрессивных кислот приводят к ощутимому снижению значений i-pH, в то время как AN (кислотное число) может и не повыситься в значительной степени. С другой стороны, высокое кислотное число само по себе служит тревожным сигналом, тогда как небольшое изменение i-pH указывает, в первую очередь, на присутствие слабых кислот, практически не вызывающих коррозии.

Измерения i-pH проводятся в различных лабораториях в течение многих лет, но до настоящего времени не стандартизованы. Сейчас ведется стандартизация метода согласно DIN и ASTM, в которой компания OELCHECK выступает главным действующим лицом.

Как выбрать оптимальный момент для замены масла

Инженеры компании OELCHECK всегда могут поставить точный «диагноз» по изменениям чисел BN или AN в отработанном масле относительно свежего масла или обнаружить имеющуюся тенденцию. В данном случае не играет роли, как именно определены и в каком виде представлены кислотные или щелочные числа в протоколе лабораторных исследований:

- ✓ потенциометрически, при помощи электрода, заполненного электролитом;
- ✓ термометрически, после добавления химически активного индикатора;
- ✓ фотометрически, после добавления цветного индикатора;
- ✓ хемометрически, на основе модели и по данным ИК-спектров.

Определение AN или ЧН сопоставимыми методами

Единицы: мг КОН/г

Вид отработанного масла, различный ресурс	AN ASTM D664, DIN EN 12634	NZ (ЧН) DIN 51558, ASTM D974	AN, NZ (ЧН) Термометрия	AN, NZ (ЧН) Хемометрическая модель
Газомоторное масло на минеральной основе	1,78	1,60	1,71	1,69
Газомоторное масло на синтетической основе (поли- α -олефины, PAO)	1,98	1,97	1,98	2,00
Газомоторное масло на синтетической основе (продукты гидрокрекинга)	2,96	2,88	2,92	2,78
Газомоторное масло на синтетической основе (продукты гидрокрекинга)	2,53	2,54	2,46	2,67
Газомоторное масло на минеральной основе	2,75	2,78	2,61	2,87
Газомоторное масло на основе сложных эфиров	3,35	3,24	3,44	3,10
Трансмиссионное масло (PAO+сложные эфиры) Мо-органические присадки	3,02	2,99	3,06	2,74
Трансмиссионное масло (PAO) Мо-органические присадки	2,68	2,76	2,63	2,82
Трансмиссионное масло (PAO) Добавки соединений S и P	1,91	1,86	1,90	1,88
Трансмиссионное масло (минер.) Добавки соединений S и P	1,39	1,36	1,39	1,42
Трансмиссионное масло (минер.) Добавки соединений S и P	0,98	1,00	1,03	1,08
Гидравлическое масло (минер.), тип HVLP	0,16	0,17	0,15	0,17
Биомасло, тип HEES (целиком из сложных эфиров)	0,82	0,80	0,86	0,83
Гидравлическое масло (минер.), тип HL	0,11	0,13	0,10	0,11
Гидравлическое масло (минер.), тип HVLPD	0,53	0,66	0,62	0,58
Гидравлическое масло (минер.), тип HLPD	1,47	1,27	1,38	1,33
Сопоставимость с DIN/ASTM	14,1 %	15 %		

Определение BN (щелочного числа) сопоставимыми методами

Единицы: мг КОН/г

Вид отработанного масла, различный ресурс	BN ISO 3771, ASTM D4739	BN Термометрия	BN Хемометрическая модель
Газомоторное масло на синтетической основе (поли- α -олефины, PAO)	8,94	9,11	9,03
Газомоторное масло на синтетической основе (PAO+сложные эфиры)	3,01	3,01	3,20
Газомоторное масло на синтетической основе (PAO+сложные эфиры)	1,53	1,51	1,53
Моторное масло на основе биогаза (гидрокрекинг)	2,65	2,45	2,70
Масло для дизельных двигателей (полусинтетическое)	7,46	7,18	7,44
Масло для дизельных двигателей («low SAPS»)	7,17	6,99	7,01
Масло для дизельных двигателей (синтетическое)	7,00	6,83	6,87
Масло для бензиновых двигателей (синтетическое)	5,66	5,45	5,60
Сопоставимость с DIN/ASTM	15 %		

Перевод статьи «Ein Öl kann vieles ab – aber so richtig sauer sollte es niemals werden!» из «ÖlChecker» (лето 2011), стр. 5—7.