

PODSTAWOWE METODY OCENY JAKOŚCI PRZEMYSŁOWYCH ŚRODKÓW SMARNYCH I ICH ZNACZENIE EKSPLOATACYJNE



4.1. Gęstość

Operacje magazynowania, transportu i dystrybucji paliw płynnych, olejów i innych cieczy eksploatacyjnych, wymagają rozliczeń materiałowych wykonywanych w jednostkach masy (kg, tony, itp.) lub objętości (litry, m³ itp.). Obrót paliwami płynnymi i rozpuszczalnikami często jest dokonywany w jednostkach masy, podczas gdy pomiar ilości produktu do celów formalnych i finansowych wykonywany w jednostkach objętości. Przy masowym obrocie produktami, brak umiejętności wzajemnego przeliczania jednostek masy i objętości może być źródłem poważnych strat lub nieuzasadnionych zysków. W skrajnych przypadkach błąd pomiaru może dochodzić do 1,5% wartości rzeczywistej. W przypadku olejów i innych cieczy roboczych najczęściej stosowanymi w obrocie jednostkami są litry, podczas gdy pomiar jest najczęściej wykonywany w kilogramach. Wielkością pozwalającą na wzajemne przeliczanie masy i objętości jest gęstość.

Gęstość jest także wielkością charakteryzującą jakość niektórych cieczy eksploatacyjnych i pozwalającą na odróżnienie poszczególnych gatunków tych cieczy, a niekiedy nawet ustalenie, z jakiego zakładu produkcyjnego pochodzą.

4.1.1 Pojęcie gęstości

Gęstość jest jedną z podstawowych cech materii, jest ona definiowana następująco:

Gęstość (masa właściwa) – jest to masa jednostki objętości ciała, lub stosunek masy ciała do jego objętości.

Z definicji tej wynika, że gęstość – ρ , może być wyrażona jako stosunek masy ciała – m , do jego objętości – V , mierzonych w tej samej temperaturze, co wyraża wzór (4.1).

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (4.1)$$

Obowiązującą jednostką gęstości, w układzie SI, jest kilogram na metr sześcienny [kg/m³], a także tona na metr sześcienny [t/m³]. W praktyce także jeszcze jest stosowana jednostka CGS [g/cm³] lub [g/ml], a także [kg/dm³] lub [kg/l].

W Polsce obowiązującą jednostką gęstości jest [kg/m³], a dopuszczalnymi tona na metr sześcienny [t/m³] oraz kilogram na liter [kg/l].

Aktualnie podstawową temperaturą, dla której podaje się gęstość produktów naftowych jest 15°C.

Czasami jest stosowane pojęcie gęstości względnej. Jest to stosunek gęstości substancji w określonej temperaturze do gęstości wzorca. Jako wzorec najczęściej jest stosowana woda w temperaturze 4°C, 15°C lub 20°C, a w niektórych krajach anglosaskich w temperaturze 60°F.

Symbolem gęstości względnej jest ρ , z indeksami: górnym oznaczającym temperaturę pomiaru gęstości dla badanej substancji oraz dolnym oznaczającym temperaturę odniesienia dla substancji wzorcowej, najczęściej wody w temperaturze 4°C.

Między gęstością i gęstością względną jest zależność (4.2):

$$\rho_{t1w}^t = \frac{\rho_t}{\rho_{t1w}} \quad (4.2)$$

gdzie:

ρ_t – gęstość produktu w temperaturze t ,

ρ_{t1w} – gęstość wzorca w temperaturze t_1 ,

przy czym t i t_1 mogą ale nie muszą być sobie równe.

Gęstość względna jest wielkością bezwymiarową.

Zdarza się, że w dokumentacji produktów naftowych jest stosowane pojęcie ciężaru właściwego, oznaczanego symbolem γ . Jest to ciężar jednostki objętości substancji. Jest on wyrażany jako stosunek ciężaru ciała G do jego objętości V , wg wzoru (4.3):

$$\gamma = \frac{G}{V} \quad (4.3)$$

Analogicznie jak w przypadku gęstości względnej, istnieje pojęcie względnego ciężaru właściwego. Między względnym ciężarem właściwym a gęstością względną, w tych samych temperaturach odniesienia istnieje zależność (4.4):

$$\gamma_{tw}^t = \rho_{tw}^t \quad (4.4)$$

Pojęcie ciężaru właściwego współcześnie nie jest używane.

W Stanach Zjednoczonych i niektórych innych krajach gęstość często jest wyrażana w umownych jednostkach – stustopniowej skali American Petroleum Institute (°API). Zależność między gęstością wyrażaną w stopniach API i gęstością względną, jest wyrażana wzorem (4.5):

$$^{\circ}\text{API} = \frac{141,5}{\gamma_{60F}^{60F}} - 131,5 \quad (4.5)$$

4.1.2 Zależność gęstości od temperatury

Gęstość ciała jest zależna od ciśnienia i temperatury. Wraz ze wzrostem ciśnienia gęstość ciał wzrasta. Zależność ta jest szczególnie istotna w przypadku gazów. W przypadku olejów, paliw płynnych i innych cieczy eksploatacyjnych może być pominięta, natomiast może mieć istotne znaczenie w przypadku cieczy hydraulicznych.

Duże znaczenie praktyczne ma zależność gęstości od temperatury. W pierwszym przybliżeniu, przy niewielkich zmianach temperatury, można przyjąć, że zmiana objętości cieczy ΔV jest zależna od zmiany temperatury według wzoru (4.6):

$$\Delta V = V \cdot \alpha \cdot \Delta T \quad (4.6)$$

Zakładając, że średni temperaturowy współczynnik zmian gęstości „ α ” dla olejów mineralnych ma wartość (4.7):

$$\alpha = 0,007 \text{ na } 1^\circ\text{C} \quad (4.7)$$

na podstawie wzoru (4.6), po odpowiednich przekształceniach matematycznych, otrzymuje się wzór (4.8), pozwalający na przybliżone obliczenie gęstości w dowolnej temperaturze t (zblížonej do temperatury 15°C).

$$\rho^t = \rho^{15} \frac{1}{1 + \alpha \cdot (t - 15)} \quad (4.8)$$

gdzie:

ρ^{15} – gęstość w temperaturze 15°C ,

ρ^t – gęstość w temperaturze t , $^\circ\text{C}$,

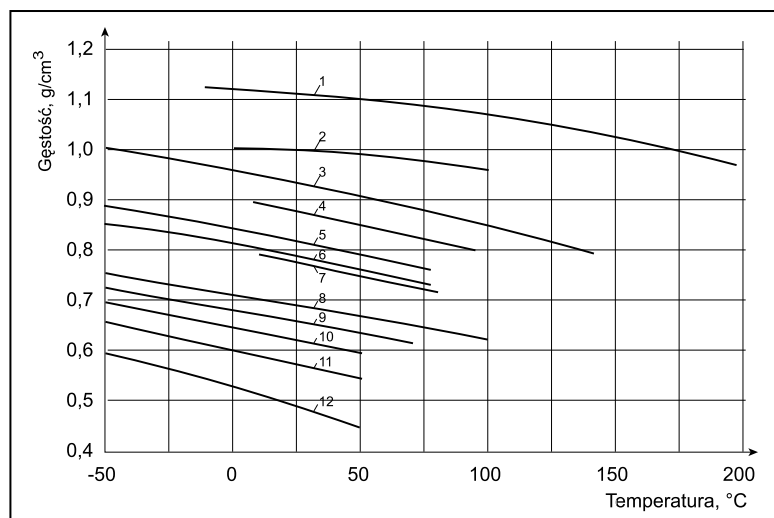
α – współczynnik temperaturowych zmian gęstości,

t – temperatura pomiaru gęstości, $^\circ\text{C}$.

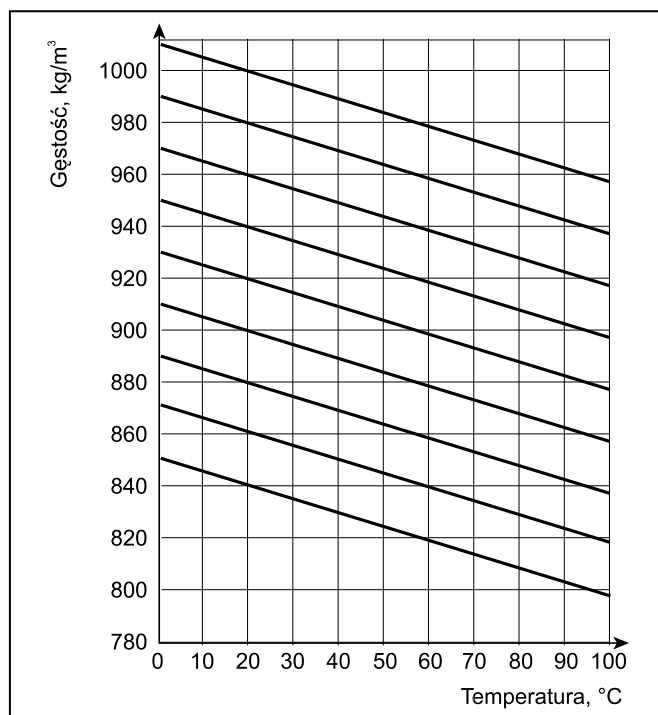
Współczynnik temperaturowych zmian gęstości α dla różnych cieczy jest na ogół różny.

Ponieważ gęstość zależy od temperatury, przy symbolu gęstości podawana jest temperatura jej pomiaru (t), np. (ρ^t). Przykładowo gęstość w temperaturze 15°C jest oznaczana jako ρ^{15} , a w temperaturze 20°C jako ρ^{20} . Temperatura może być wyrażana w różnych innych jednostkach, np.: stopniach Fahrenheita ($^\circ\text{F} = \text{deg F}$), Kelwinach (K).

Aktualnie podstawową temperaturą, dla której podaje się gęstość produktów naftowych jest 15°C .



Rys. 4.1 Zależność gęstości niektórych związków chemicznych i produktów naftowych od temperatury
1 – glikol etylenowy, 2 – woda, 3 – eter monoetylowy glikolu etylenowego, 4 – benzen, 5 – metanol, 6 – etanol, 7 – cykloheksan, 8 – izooktan (2,2,4 – trimetylopentan), 9 – n – heksan, 10 – n – pentan, 11 – n – butan, 12 – n – propan



Rys. 4.2 Zależność gęstości od temperatury produktów naftowych o różnej gęstości

Przykładową zależność gęstości wybranych cieczy od temperatury przedstawiono na rys. 4.1.

Wzajemne przeliczanie masy na objętość oraz gęstości w różnych temperaturach, dla celów formalnych i finansowych powinno być wykonywane metodami znormalizowanymi, zgodnie z PN-ISO 91-1¹ oraz PN-ISO 91-2² wg specjalnych tabel ASTM D 1250³. Istnieją również odpowiednie komputerowe programy przeliczeniowe.

Zależność gęstości od temperatury dla przetworów naftowych o różnej gęstości przedstawiono na rys. 4.2.

4.1.3 Zależność gęstości od ciśnienia

Ścisłość czystych cieczy: paliw, rozpuszczalników, olejów mineralnych i syntetycznych jest niewielka, jednakże nie można jej pominąć w zastosowaniach przy wysokich ciśnieniach. Jeżeli ciecz znajduje się pod działaniem ciśnienia w stałej temperaturze, zmniejszanie objętości jest związane ze wzrostem ciśnienia według zależności (4.9):

$$\Delta V = V_0 \kappa \Delta p \quad (4.9)$$

gdzie: κ (kappa) jest współczynnikiem ścisłości, charakterystycznym dla każdego rodzaju cieczy. Dla niektórych cieczy wartości κ są tabelaryzowane. Po odpowiednich przekształceniach otrzymujemy zależność (4.10), pozwalającą na obliczenie gęstości pod dowolnym ciśnieniem:

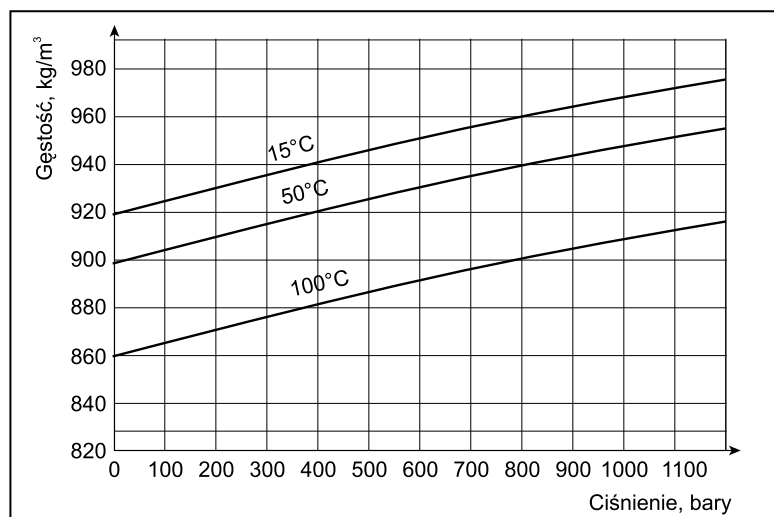
$$\rho = \frac{\rho^{15}}{1 - \kappa \Delta p} \quad (4.10)$$

Zależność gęstości od ciśnienia innego niż atmosferyczne dla cieczy hydraulicznych w temperaturach 15 , 50 i 100°C , przedstawiono na rys. 4.3.

¹ PN-ISO 91-1: 1999 Tablice przeliczeniowe dla przetworów naftowych – Tablice oparte na temperaturach odniesienia 15°C i 60°F .

² PN-ISO 91-2: 1999 Tablice przeliczeniowe dla przetworów naftowych – Tablice oparte na temperaturze odniesienia 20°C .

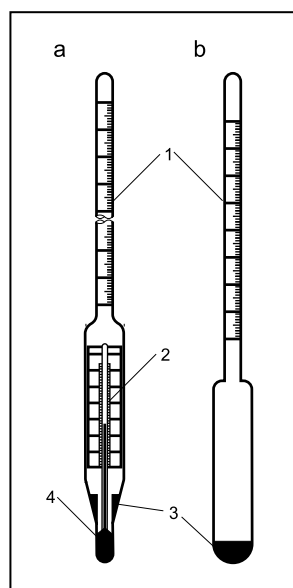
³ ASTM D 1250- Petroleum Measurement Tables.



Rys. 4.3 Zależność gęstości cieczy hydraulicznych od ciśnienia, dla różnych temperatur

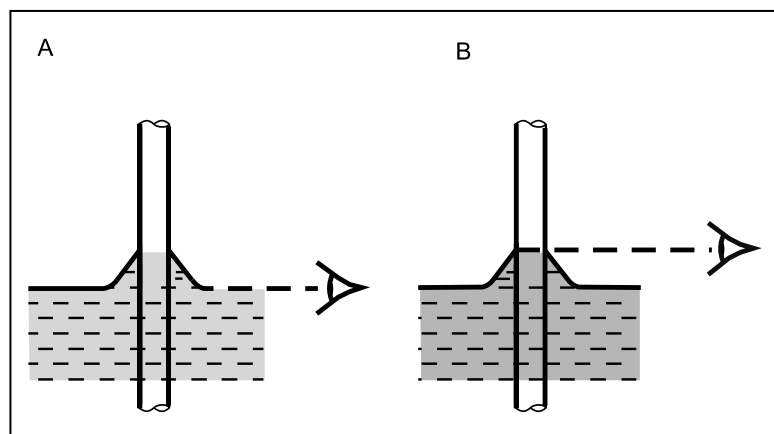
4.1.4 Pomiar gęstości

Pomiar gęstości może być wykonywany wieloma przyrządami. Najprostszym sposobem jest pomiar przy użyciu areometru, z jednoczesnym pomiarem temperatury lub częściej odmianną areometru z wbudowanym termometrem tzw. termoareometrem. Budowę areometru i termoareometru przedstawia rys. 4.4. Najczęściej są stosowane termoareometry o najmniejszej podziałce 0,0005 lub 0,001 g/ml.



Zasada pomiaru gęstości areometrem polega na wlewniu badanej cieczy do szklanego cylindra, włożeniu do cieczy areometru i odczytaniu, do jakiego poziomu zanurzy się jego nóżka. Gęstość płynu eksploatacyjnego odczytuje się na skali termoareometru; dla produktów jasnych (np. paliwa płynne) na poziomie cieczy (rys. 4.5A), dla produktów ciemnych (np. oleje) na wysokości, do której ciecz zwilża nóżkę areometru (rys. 4.5B).

Rys. 4.4 Termoareometr (A) i areometr (B)
1 – skala gęstości, 2 – skala temperatury,
3 – obciążnik, 4 – zbiornik rtęci termometru



Rys. 4.5 Sposób odczytu gęstości produktów przy użyciu areometru
A – dla produktów jasnych, B – dla produktów ciemnych

W przypadku pomiaru gęstości produktów naftowych o dużej lepkości (powyżej 200 mm²/s w temp. 40°C), produkt należy uprzednio rozcieńczyć naftą o znanej gęstości w temp. 20°C, w stosunku objętościowym 1 : 1 i zmierzyć gęstość otrzymanego roztworu. Wynik zredukować do temperatury 20°C zgodnie z wzorem (4.11).

$$\rho_4^{20} = \rho_4^t + \alpha (t - 20) \quad (4.11)$$

α – współczynnik jak we wzorze 4.7.

Gęstość produktu obliczyć wg wzoru (4.12):

$$\rho^{20} = 2\rho_1 - \rho_2 \quad (4.12)$$

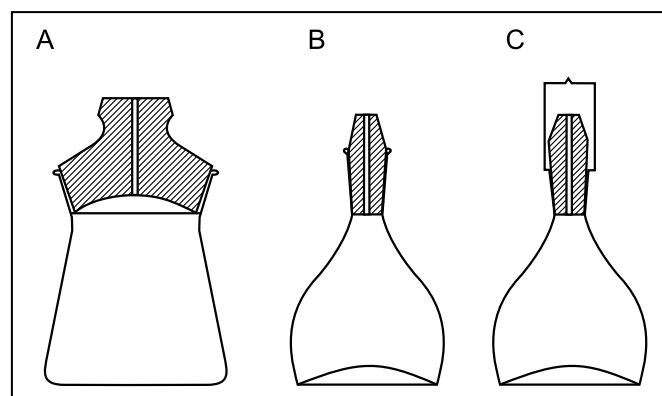
gdzie:

ρ_1 – gęstość roztworu badanego produktu w naftcie, w temp. 20°C,

ρ_2 – gęstość nafty w temp. 20°C.

Dla metody z aerometrem błąd pomiaru produktów ciemnych wynosi 0,0015, a jasnych 0,001.

Większą dokładność pomiaru można uzyskać stosując piknometr. Istnieją piknometry o różnej konstrukcji (rys. 4.6) i różnej objętości: 10...50 cm³. Pomiar gęstości przetworów naftowych przy użyciu piknomietru powinien być wykonywany w laboratorium wyposażonym w wagi analityczne i termostaty. Z tych względów technika ta nie znalazła szerszego zastosowania w warunkach obrotu produktami naftowymi. Jest natomiast stosowana do rozstrzygnięć arbitrażowych lub w pracach badawczych.



Rys. 4.6 Różne typy piknometrów
A – Wardena, B – z korkiem kapilarnym, C – Hubbarda

Zasada metody z użyciem piknomietru polega na pomiarze stosunku masy badanego produktu wprowadzonego do piknomietru, do masy wody o tej samej objętości, w tej samej temperaturze. Pomiar gęstości polega na zważeniu pustego piknomietru (m_1), piknomietru z wodą (m_3), a następnie piknomietru napełnionego badanym produktem (m_2). Wszystkie pomiary powinny być wykonane w tej samej temperaturze. Gęstość produktu w temperaturze badania t może być obliczona na podstawie wzoru (4.13):

$$\rho = \frac{(m_1 - m_2) \rho^{tH_2O}}{m_3} + C \quad (4.13)$$

gdzie:

ρ^{tH_2O} – gęstość wody w temperaturze badania (odczytywana z tabel),

C – poprawka na ciśnienie atmosferyczne (odczytywana z tabel).

Pomiar gęstości może być również wykonywany metodami automatycznymi poprzez stosowanie tzw. piknometru z oscylującą u-rurką.

Coraz szersze zastosowanie do pomiaru gęstości zyskują mierniki elektroniczne z wyświetlaczem cyfrowym do pomiarów stacjonarnych oraz w przepływie. Pozwalają one na szybki pomiar gęstości z jednoczesnym zredukowaniem wyniku do zadanych warunków temperaturowych. Pomiar przy użyciu przyrządu stacjonarnego polega na wprowadzeniu do badanej cieczy ssącej rurki przyrządu, zassaniu cieczy lub wlaniu do specjalnego zbiorniczka i odczycie skorygowanego wyniku.

Gęstość cieczy w zbiorniku w jego poszczególnych warstwach może nie być jednakowa. Przyczynami tego zjawiska mogą być:

- różnice gęstości poszczególnych partii produktu wlewane kolejno do zbiornika strumieniem laminarnym, bez dokładnego wymieszania,
- różnice temperatury poszczególnych warstw produktu, powstające w wyniku nagrzewania lub schładzania określonych części zbiornika lub wlewania do zbiornika kolejnych partii tego samego produktu, posiadającego różną temperaturę.

Oczywiste jest, że niezależnie od przyczyny, warstwa produktu o większej gęstości znajduje się bliżej dna zbiornika.

Aby zmniejszyć błąd pomiaru średniej gęstości produktu, należy do pomiaru pobrać średnią próbkę, z całego słupa produktu. Pobranie próbki z warstwy górnej może być powodem, że pomiar gęstości da wynik mniejszy od wartości średniej dla całego produktu zawartego w zbiorniku, a tym samym zmierzona ilość produktu zostanie oceniona jako mniejsza niż w rzeczywistości i odwrotnie, pobranie próbki z warstwy dennej w wyniku zawyżenia gęstości da pomiar ilości produktu zawyżony w stosunku do rzeczywistej ilości.

4.1.5 Przeliczanie masy na objętość

Jak wynika ze wzoru (4.1), mierząc gęstość produktu (ρ) i jego objętość (V) można obliczyć jego masę (wzór 4.14), a znając gęstość (ρ) oraz masę (m) można obliczyć objętość, na podstawie wzoru (4.15):

$$m = \rho \cdot V \quad (4.14)$$

$$V = \frac{m}{\rho} \quad (4.15)$$

Większość wymagań na przetwory naftowe, przy pomiarze gęstości wymienia normę EN-ISO 3675 (PN-EN ISO 3675) lub EN-ISO 12185 (PN-EN ISO 12185). Według tych norm jako standardowe temperatury odniesienia przyjmuje się 15°C lub 20°C, natomiast pomiary są dokonywane w dowolnej temperaturze. W zależności od tego, w jakiej temperaturze był kalibrowany areometr, odczyty jego można przeliczyć odpowiednio na gęstość w 15°C lub 20°C. W tym celu norma PN-ISO 3675 wymaga stosowania tabel przeliczeniowych, ISO 91-1 (PN-ISO 91-1) dla temperatury 15°C i ISO 91-2 (PN-ISO 91-2) dla temperatury 20°C.

Normy ISO 91-1 i 91-2 powołują tabele zawarte w ASTM D 1250. Tabele te zostały opracowane przez API, ASTM oraz IP (dalej tabele API-ASTM-IP). Pozwalają one na przeliczenia gęstości, objętości i masy ropy naftowej oraz przetworów naftowych, z różnych temperatur na temperatury standardowe. Tabele te powinny być stosowane do legalizowanych pomiarów paliw, ropy naftowej oraz innych produktów naftowych. Dokładne oznaczenie gęstości lub gęstości względnej ropy naftowej i jej przetworów jest konieczne do przeliczeń objętości zmierzonej, na objętość w temperaturze 15°C lub 20°C, a także do przeliczania objętości na masę i odwrotnie.

W wielu przypadkach areometry są kalibrowane w temperaturze 20°C, podczas gdy objętość produktów naftowych jest podawana w temperaturze 15°C. W takich przypadkach zachodzi konieczność przeliczania gęstości zmierzonej areometrem kalibro-

wanym w temperaturze 20°C na gęstość mierzoną areometrem kalibrowanym w temperaturze 15°C. Do tych celów jest stosowany wzór (4.16) służący do obliczania poprawek odczytów areometrów wykonanych ze szkła sodowo-wapniowego, kalibrowanych w temperaturze innej niż 15°C.

$$\rho^{15} = \frac{\rho^t}{1 - 23 \cdot 10^{-6} (t - 15) - 2 \cdot 10^{-8} (t - 15)^2} \quad (4.16)$$

gdzie:

ρ^{15} – gęstość w temperaturze 15°C;

t – temperatura w stopniach Celsjusza, w jakiej wykonano oznaczenie;

ρ^t – odczyt areometru w temperaturze t .

Po zastosowaniu obliczonej w ten sposób poprawki, do odczytu areometru kalibrowanego w temperaturze 20°C uzyskuje się wynik z tego areometru skorygowany na wskazania areometru kalibrowanego w 15°C.

W niektórych przypadkach zachodzi konieczność obliczenia ciężaru produktu (W) w powietrzu. Przeliczenie należy wykonać według wzoru (4.17), przytoczonego za DIN 51 757, z którego wynika, że od gęstości w temperaturze 15°C należy odjąć liczbę 1,1:

$$W = V \cdot (\rho - 1,1) \quad (4.17)$$

We wzorze tym ρ jest wyrażone w kg/m^3 , a V w m^3 .

Pojęcie ciężaru w powietrzu ściśle wiąże się z prawem Archimidesa: „Ciało zanurzone w cieczy traci pozornie na wadze tyle, ile wynosi ciężar cieczy wypartej przez to ciało”. Ponieważ produkt jest zanurzony w powietrzu traci on pozornie na ciężarze tyle ile waży powietrze o objętości równej objętości produktu, stąd wzór (4.17). Na tej podstawie masa produktu uzyskana z mnożenia objętości przez gęstość będzie zawsze większa od masy produktu uzyskanej w operacji bezpośredniego ważenia. Rozbieżność ta ma znaczenie praktyczne wtedy, gdy część operacji przeładunkowych jest wykonywana objętościowo (załadunek zbiornikowca) i potem ma miejsce przeliczanie na masę, a część operacji przeładunkowych jest wykonywana poprzez ważenie (cysterny kolejowe).

4.2 Charakterystyki reologiczne

W przypadku cieczy eksploatacyjnych, charakterystyki reologiczne obejmują kilka podstawowych parametrów, do których zalicza się:

- lepkość dynamiczną,
- lepkość kinematyczną,
- lepkość względną.

Lepkość jest to parametr charakteryzujący opory przepływu, jakie stawia płyn (ciecz lub gaz) podczas przemieszczania się. Lepkość określa wewnętrzne tarcie płynu i jest odpowiednikiem współczynnika tarcia, występującego w przypadku wzajemnego przemieszczania się ciał stałych. Opory ruchu płynu zależą od struktury jego cząsteczek i są bezpośrednio odpowiedzialne za wielkość sił, jakie muszą być przyłożone aby wymusić przepływ.

Do charakterystyk reologicznych zalicza się również wskaźnik lepkości (indeks viskozowy), oznaczany akronimem **VI**.

Lepkość cieczy jest funkcją temperatury, maleje wraz z jej wzrostem. Dla olejów smarnych i cieczy eksploatacyjnych zjawisko to ma duże znaczenie. Dla każdego układu technicznego istnieje optymalny zakres lepkości cieczy stosowanych jako substancje smarujące, ciecze hydrauliczne lub inne ciecze eksploatacyjne. Zwiększenie lepkości przy obniżaniu temperatury powoduje zwiększenie strat energii na pokonywanie oporów tarcia. W skrajnych przypadkach, zwiększenie lepkości cieczy smarującej może uniemożliwić działanie maszyny lub prowadzić do zniszczenia nie-

których jej części. Zmniejszenie lepkości, towarzyszące wzrostowi temperatury cieczy smarującej, może spowodować jej wyciek spo między smarowanych elementów, a w konsekwencji zwiększenie zużycia współpracujących powierzchni, a nawet zatarcie.

4.2.1 Lepkość dynamiczna

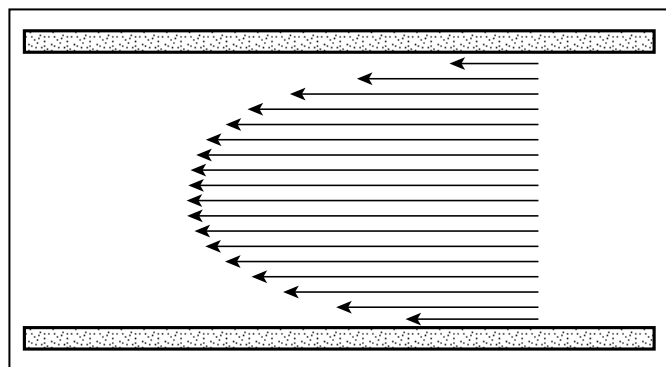
Każde ciało fizyczne pod wpływem działania sił ulega deformacji. Przykładami tego zjawiska mogą być: zgięcie pręta, rozciąganie gumy, fale na powierzchni cieczy, wiatr itp. W przypadku cieczy, deformacja wywołana działaniem sił jest zależna od:

- wielkości przyłożonej siły,
- wielkości wzajemnie przemieszczających się powierzchni,
- oporu tarcia wewnętrznego.

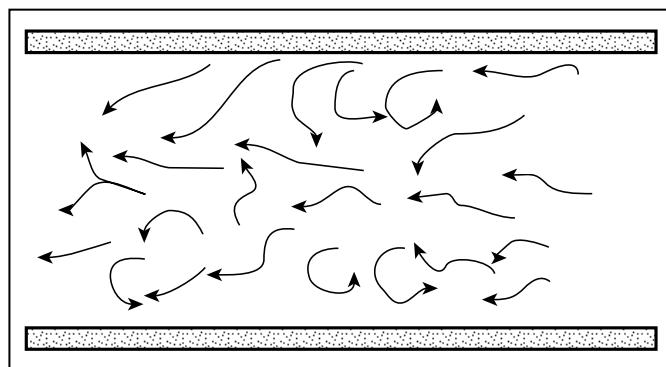
W przypadku płynów deformacja zależy również od rodzaju wywołanego ruchu. Przyłożona siła wywołuje przepływ płynu. Wyróżnia się dwa rodzaje przepływu:

- laminarny, mający miejsce wówczas, gdy warstewki płynu przesuwają się po sobie równolegle, bez zawirowań, gwałtownych zmian kierunku, pulsacji itp. (rys. 4.7),
- burzliwy (turbulentny), mający miejsce wówczas, gdy podczas ruchu płynu następują zawirowania (rys.4.8).

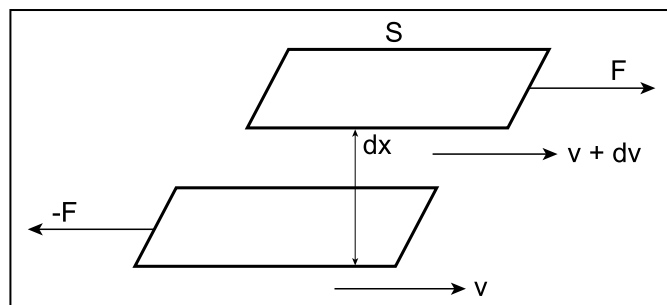
Żałujemy, że mamy do czynienia z przepływem laminarnym, którego model przedstawia rys. 4.9. Dwie warstwy cieczy o powierzchni S , odległe od siebie o dx , poruszają się jedna z prędkością v , druga z prędkością $v+dv$. Przemieszczanie względem siebie dwóch warstw cieczy, w celu przewyciężenia oporów stycznych



Rys. 4.7 Model laminarnego ruchu cieczy



Rys. 4.8 Model burzliwego (turbulentnego) ruchu cieczy



Rys. 4.9 Model laminarnego ruchu cieczy – definicja jednostki lepkości dynamicznej

cieczy, wymaga siły F . Współczynnik proporcjonalności η , pomiędzy naprężeniem stycznym F/S a gradientem prędkości dv/dx , określa się jako lepkość dynamiczną cieczy. Zależność tę wyraża wzór Newtona (4.18):

$$\frac{F}{S} = \eta \cdot \frac{dv}{dx} \quad (4.18)$$

Przy założeniu liniowej zależności między prędkością przepływu v i odległością między warstwami x , przekształcając odpowiednio wzór (4.18), otrzymuje się wzór (4.19) na lepkość dynamiczną η :

$$\eta = \frac{F}{S} \cdot \frac{x}{v} \quad (4.19)$$

Wielkość F/S (siła na powierzchnię) jest wyrażana w jednostkach ciśnienia – paskalach [Pa], a wielkość x/v (odległość do prędkości) w jednostkach czasu – sekundach [s]. Stąd, jednostką lepkości dynamicznej jest paskalosekunda [Pa·s]. W praktyce jest używana jednostka 1000 razy mniejsza – milipaskalosekunda [mPa·s].

W starszych opracowaniach, w stosowanym wówczas układzie jednostek CGS, jako jednostkę lepkości dynamicznej stosowano puaz [P] lub jednostkę 100 razy mniejszą – centipuaz [cP]. Między jednostkami układu CGS, a stosowanymi obecnie jednostkami układu SI, istnieją zależności wyrażane wzorami (4.20) i (4.21):

$$1 \text{ P} = 0,1 \text{ Pa} \cdot \text{s} \quad (4.20)$$

$$1 \text{ cP} = 1 \text{ mPa} \cdot \text{s} \quad (4.21)$$

Dla zobrazowania jednostki lepkości dynamicznej warto zapamiętać, że woda w temperaturze 20,2°C ma lepkość dynamiczną 1 mPa·s, a lepkość dynamiczna oleju silnikowego, klasy lepkościowej SAE 15W/40, w temperaturze 15°C, wynosi około 3500 mPa·s.

Odwrotność lepkości dynamicznej nazywa się płynnością Φ i jest wyrażana wzorem (4.22):

$$\Phi = \frac{1}{\eta} \quad (4.22)$$

Do równania (4.18) stosują się wszystkie gazy, natomiast nie wszystkie ciecze. Ciecze, które stosują się do tego równania, są nazywane cieczami newtonowskimi. Dla cieczy newtonowskich lepkość dynamiczna jest właściwością zależną tylko od ich właściwości fizycznych i stanu termodynamicznego, tzn. jest funkcją temperatury i ciśnienia (4.23):

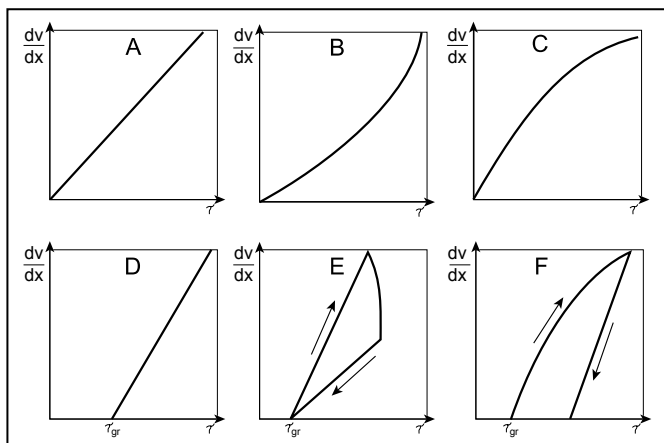
$$\eta = f(T, p) \quad (4.23)$$

Do cieczy newtonowskich należy większość substancji w stanie ciekłym, a w szczególności ciecze, mające małe cząsteczki i mieszaniny takich cieczy oraz roztwory ciał stałych, o małych cząsteczkach, w cieczach newtonowskich.

Ciecze, których lepkość dynamiczna jest związana z istnieniem nadcząsteczkowej, przestrzennej struktury i jest uzależniona od prędkości ścinania, są nazywane cieczami nienewtonowskimi. Lepkość tych cieczy jest nazywana lepkością strukturalną.

Charakter zależności zmian gradientu prędkości od naprężenia ścinającego (krzywe płynięcia cieczy) dla poszczególnych typów cieczy, przedstawiono na rys. 4.10. Rys. 4.10A przedstawia tę zależność dla cieczy newtonowskich.

Zależnie od charakteru zmian gradientu prędkości dv/dx , od naprężenia ścinającego τ , ciecze nienewtonowskie są dzielone na:



Rys. 4.10 Krzywe płynięcia cieczy
A – newtonowska, B – pseudoplastyczna, C – dylatacyjna, D – binghamowska, E – tiksotropowa, F – reopeksyjna

Ciecze pseudoplastyczne (rys. 4.10B) są to ciecze, których lepkość maleje wraz ze wzrostem gradientu prędkości. Właściwością taką odznaczają się substancje, których cząsteczki mają budowę wydłużoną i niesymetryczną. W miarę zwiększania gradientu prędkości ułożenie cząsteczek ulega uporządkowaniu wzdłuż kierunku płynięcia, wskutek czego zmniejszają się opory tarcia wewnętrznych.

Ciecze dylatacyjne (rys. 4.10C) są to ciecze, których lepkość rośnie wraz ze wzrostem gradientu prędkości. Przykładem cieczy o takiej właściwości, mogą być sproszkowane sprężyste ciała stałe, zwilżone cieczą stanowiącą czynnik smarujący. Podczas płynięcia ciecz jest wyciskana pomiędzy cząstek ciała stałego, a opory tarcia wewnętrznego rosną wraz z prędkością przemieszczania.

Ciecze binghamowskie (rys. 4.10D) są to ciecze, które zaczynają płynąć wówczas, gdy naprężenie ścinające osiągnie pewną wartość graniczną τ_{gr} . Poczynając od tego momentu, ciecze binghamowskie zachowują się jak ciecze newtonowskie. Ciecze binghamowskie w stanie spoczynku mają pewną strukturę. Po osiągnięciu przez naprężenie ścinające wartości granicznej, struktura ta zostaje zniszczona, a ciecz zaczyna płynąć. Po zmniejszeniu naprężenia ścinającego poniżej wartości granicznej, struktura zostaje odbudowana. Przykładami cieczy tego typu są zawiesiny ciał stałych w cieczach newtonowskich, pasty.

Ciecze tiksotropowe (rys. 4.10E) są to ciecze, które do pewnego momentu zachowują się jak ciecze binghamowskie. Dalsze zwiększanie naprężenia ścinającego powoduje niszczenie struktury wewnętrznej. Stan zniszczenia struktury zależy od czasu działania naprężenia ścinającego. Zaprzestanie działania naprężenia ścinającego i pozostawienie cieczy w spokoju, powoduje odbudowę struktury. Przykładami cieczy tiksotropowych są smary plastyczne, których lepkość strukturalna ulega zmniejszeniu pod wpływem oddziaływań mechanicznych.

Ciecze reopeksyjne (rys. 4.10F) są to ciecze, w których pod wpływem działania naprężenia ścinającego powstają struktury wewnętrzne, których ilość jest zależna od czasu działania naprężenia.

Ciecze lepkością sprężyste są to ciecze, które zachowują się jak ciecze newtonowskie, a jednocześnie spełniają w pewnym obszarze prawo sprężystości Hooke'a. Są to ciecze o dużej lepkości. Przykładami mogą być asfalty, szkło, niektóre tworzywa sztuczne.

Lepkość cieczy zależy od ciśnienia. Wraz ze wzrostem ciśnienia zwiększa się lepkość. Zjawisko to ma znaczenie praktyczne przy projektowaniu układów hydraulicznych oraz w obliczeniach przekładni i innych mechanizmów, w których miejscowo olej znajduje się pod wysokim ciśnieniem. Na ogół przyjmuje się, że dla olejów znajdujących się pod ciśnieniem do 25 MPa, zależność ta jest w przybliżeniu liniowa, co przedstawia wzór (4.24):

$$\eta_p = \eta_o (1 + a^p) \quad (4.24)$$

gdzie:

- η_p – lepkość dynamiczna oleju przy ciśnieniu p ,
- η_o – lepkość dynamiczna oleju przy ciśnieniu atmosferycznym,
- a – współczynnik doświadczalny.

Dla ciśnień wyższych niż 25 MPa, wraz ze wzrostem ciśnienia, następuje znaczne zwiększenie lepkości. W tym zakresie jest stosowany wzór (4.25):

$$\eta_p = \eta_o \cdot a^p \quad (4.25)$$

gdzie:

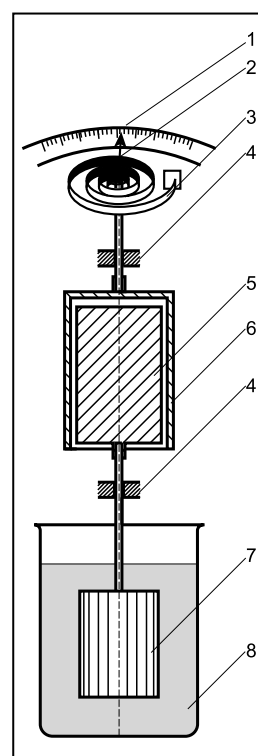
- η_p, η_o, p – jak we wzorze (4.24),
- a – stała doświadczalna, dla olejów mineralnych: $a = 1,002 \dots 1,004$, dla olejów roślinnych i zwierzęcych: $a = 1,001 \dots 1,0015$, dla p wyrażonego w kg/cm^2 .

Wzory te mogą służyć tylko do obliczeń przybliżonych. Dla obliczeń dokładnych zależności są bardziej skomplikowane.

Pomiary lepkości dynamicznej najczęściej są wykonywane tzw. lepkościamiernymi rotacyjnymi. Zasadę działania takiego lepkościomierza przedstawia rys. 4.11.

W badanej cieczy 8 jest umieszczony wirnik lepkościomierza 7. Wirnikowi ruch obrotowy nadaje ściśnięta sprężyna 3, poprzez sprzęgło 6, 7. Moment obrotowy, będący miarą lepkości dynamicznej cieczy, jest odczytywany na skali 1.

Istnieje wiele rozwiązań konstrukcyjnych lepkościomierzy rotacyjnych. Najczęściej jest stosowany ściśle znormalizowany lepkościomierz Brookfieldea. Jest on wyposażony w kilka różnych wirników, dostosowanych do lepkości badanej cieczy. Badanie można wykonywać w różnych temperaturach. Napęd wirnika w tym wiskozymetrze stanowi silnik elektryczny. Specjalne typy wiskozymetrów rotacyjnych są stosowane do pomiarów lepkości dynamicznej olejów silnikowych. Pomiary z zastosowaniem tych wiskozymetrów stanowią podstawę do zakwalifikowania oleju silnikowego do określonej klasy lepkościowej wg SAE J300 oraz samochodowych olejów przekładniowych wg SAE J306.



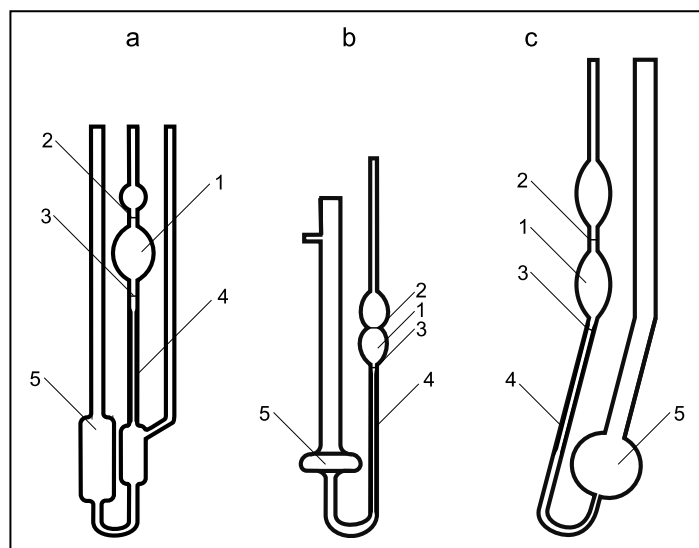
Rys. 4.11 Zasada działania lepkościomierza rotacyjnego
1 – skala, 2 – wskazówka, 3 – sprężyna, 4 – łożysko, 5, 6 – sprzęgło, 7 – wirnik, 8 – badany olej

4.2.2 Lepkość kinematyczna

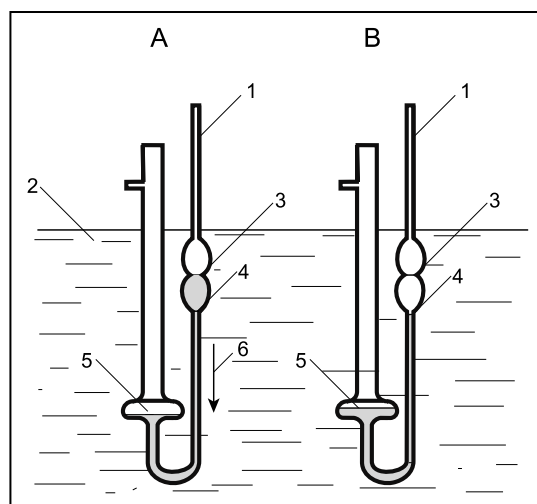
W technice bardzo często jest stosowane pojęcie lepkości kinematycznej, zwanej również lepkością kinetyczną lub lepkością bezwzględną. Lepkość kinematyczną ν definiuje się (4.26), jako stosunek lepkości dynamicznej η cieczy do jej gęstości ρ :

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (4.26)$$

W układzie CGS, stosowaną jednostką lepkości kinematycznej jest stokes [St]. W praktyce używa się jednostki 100 razy mniejszej zwanej centystokese[m] [cSt].



Rys. 4.12 Lepkościomierze kapilarne
a - Ubbelohdego, b - Ostwalda - Pinkiewicza, c - Canon-Fenske
1 - zbiorniczek na badany produkt, 2, 3 - kreski wyznaczające poziom badanej cieczy przed pomiarem i po pomiarze, 4 - kalibrowana kapilara, 5 - zbiorniczek dolny na spływającą ciecz



Rys. 4.13 Zasada pomiaru lepkości kinematycznej przy użyciu lepkościomierza kapilarnego
A - początek pomiaru, B - koniec pomiaru, 1 - lepkościomierz kapilarny Ostwalda-Pinkiewicza, 2 - łaźnia termostatyczna, 3 - kreska wyznaczająca poziom badanej cieczy przed pomiarem, 4 - kreska wyznaczająca poziom badanej cieczy w chwili pomiaru czasu wypływu ze zbiorniczka, 5 - zbiorniczek dolny na spływającą ciecz, 6 - kierunek przepływu badanej cieczy

Jednostką lepkości kinematycznej w układzie SI, jest metr kwadratowy na sekundę [m^2/s]. W praktyce używa się jednostki 10⁶ razy mniejszej [mm^2/s].

Wzajemne relacje między tymi jednostkami są następujące:

$$1 \text{ St} = 10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$$

$$1 \text{ cSt} = 1 \text{ mm}^2/\text{s}$$

Aby przybliżyć te wielkości dodajmy, że w temperaturze 20°C lepkość kinematyczna wody, wynosi około 1 mm^2/s (1 cSt).

Pomiary lepkości kinematycznej cieczy są oparte o bezpośredni lub pośredni pomiar oporu, jaki stawia ciecz przy względnym ruchu w stosunku do ciała stałego. Ruch cieczy powinien być laminarny. Ruch taki ma miejsce przy małych prędkościach i w przewodach o małej średnicy, zwanych kapilarami. W praktyce lepkość kinematyczna jest obliczana na podstawie czasu przepływu, określonej objętości cieczy przez kalibrowaną kapilarę, w ściśle określonych warunkach pomiaru i w ściśle ustalonej temperaturze, zgodnie z wzorem (4.27):

$$\nu = k \cdot t$$

(4.27)

gdzie:

ν - lepkość kinematyczna

k - stała kapilary,

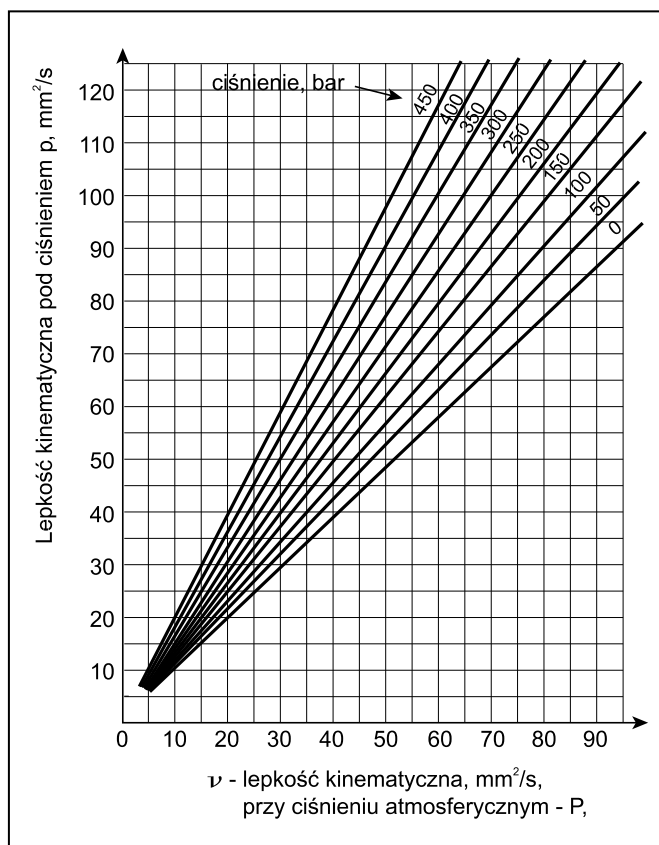
t - czas przepływu cieczy o określonej objętości, przez kapilarę.

W celu zmierzenia lepkości kinematycznej jest niezbędna znajomość wartości k - tzw. stałej kapilary i czasu t - przepływu przez kapilarę ustalonej objętości cieczy. Stała kapilary jest wyznaczana przez pomiar czasu przepływu przez kapilarę, określonej objętości oleju wzorcowego, o dokładnie znanej lepkości.

Urządzenia do pomiaru lepkości z kapilarami są nazywane lepkościomierzami kapilarnymi lub wiskozymetrami kapilarnymi. Przykładowe typy lepkościomierzy kapilarnych przedstawiono na rys. 4.12.

Zasada pomiaru lepkości kinematycznej lepkościomierzem kapilarnym Ostwalda-Pinkiewicza 4.12B 1, jest zilustrowana na rys. 4.13. Rys. 4.13A przedstawia stan napelnienia zbiornika lepkościomierza bezpośrednio przed pomiarem, gdy poziom badanej cieczy jest zrównany z górną kreską pomiarową 3, a rys. 4.13B w momencie gdy poziom badanej cieczy jest zrównany z dolną kreską pomiarową 4. Pomiar polega na zmierzeniu czasu przepływu badanej cieczy z ze zbiorniczka pomiarowego kapilary, o objętości ściśle określonej kreskami pomiarowymi 3, 4 do zbiorniczka 5. Na podstawie znajomości stałej kapilary k oraz czasu przepływu cieczy t , po podstawieniu tych wartości do wzoru (4.27) jest obliczana lepkość kinematyczna badanej cieczy. Pomiar jest wykonywany w ściśle określonej temperaturze w termostatowanej łaźni cieczowej 2.

Zarówno lepkość dynamiczna, jak i kinematyczna zależą od ciśnienia. Ma to istotne znaczenie w przypadku cieczy hydraulicznych pracujących pod wysokimi ciśnieniami (powyżej 5 bar). Zależność lepkości kinematycznej olejów mineralnych o lepkościach ν_x z przedziału 1... 100 mm^2/s , w zakresie zmian ciśnienia 0... 450 bar, przedstawia wykres na rys. 4.14.



Rys. 4.14 Zależność lepkości kinematycznej olejów mineralnych od ciśnienia

4.2.3 Lepkość względna

W niektórych przypadkach, do oceny jakości cieczy jest stosowana lepkość względna. Lepkość względna (η_{wzgl}) jest to stosunek lepkości dynamicznej badanej cieczy (η_c) do lepkości dynamicznej cieczy wzorcowej (η_w), wg wzoru (4.28):

$$\eta_{wzgl} = \frac{\eta_c}{\eta_w} \quad (4.28)$$

Lepkość względna jest wielkością bezwymiarową. W przypadku, gdy za wzorzec jest przyjęta woda w temperaturze 20,2°C, wówczas lepkość względna liczbowo jest równa lepkości dynamicznej wyrażonej w mPa·s, w temperaturze 20,2°C.

W większości przypadków lepkość względna jest wyrażana w jednostkach umownych, stanowiących stosunek czasu wypływu badanej cieczy do czasu wypływu takiej samej objętości cieczy wzorcowej, w określonej temperaturze lub jest podawana jako czas wypływu badanej cieczy ze znormalizowanego aparatu w ściśle określonych warunkach.

Stąd w krajach anglosaskich jednostkami lepkości względnej, w zależności od stosowanego aparatu, są odpowiednio:

- sekundy Redwooda nr 1 [SR],
- sekundy Redwooda Admiralty [SRA],
- sekundy Saybolta Uniwersalne [SUS], Saybolta Furol [SSF].

We Francji są stosowane stopnie Barbe [°B].

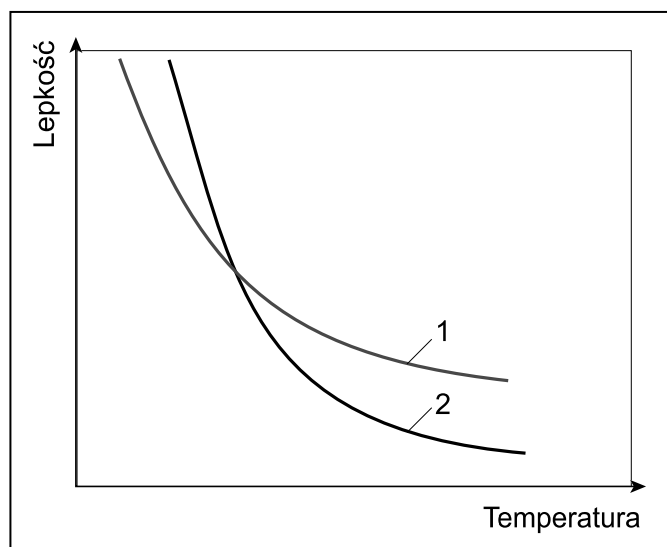
W Polsce i większości krajów europejskich są stosowane stopnie Englera [°E], wyrażające stosunek czasu wypływu 200 cm³ badanej cieczy do czasu wypływu 200 cm³ wody destylowanej w temperaturze 20°C, przez kapilarę, ściśle znormalizowanego aparatu Englera.

Dla celów wzajemnego przeliczania, jednostek lepkości względnej oraz lepkości dynamicznej i kinematycznej, są stosowane specjalne tabele przeliczeniowe i nomogramy. Mają one charakter przybliżony. W przypadkach gdy są niezbędne dokładne wartości, jest konieczne wykonanie odpowiednich pomiarów.

W ostatnim czasie lepkość względna jest stosowana w bardzo ograniczonym zakresie.

4.2.4 Wskaźnik lepkości

Zależność lepkości od temperatury ma charakter wykładniczy, co zilustrowano na rys. 4.15. Rysunek ten przedstawia przykład zmiany lepkości w funkcji temperatury dla olejów: mineralnego



Rys. 4.15 Charakter zależności lepkości od temperatury w układzie współrzędnych $v-T$
1 – olej o małej zmienności lepkości od temperatury, 2 – olej o dużej zmienności lepkości od temperatury

o dużej zmienności lepkości od temperatury (krzywa 2) i syntetycznego o mniejszej zmienności lepkości od temperatury (krzywa 1), w układzie współrzędnych: – temperatura T – lepkość v . Ze względu na dużą stromość krzywej lepkości, stosowanie układu współrzędnych $T - v$ jest ograniczone do przypadków małych przedziałów temperatury.

W układzie współrzędnych $\lg T - \lg \lg v$, zależność lepkości od temperatury może być przedstawiona jako linia prosta. Rys. 4.16 przedstawia zależność lepkości od temperatury dla tych samych olejów, co na rys. 4.15 ale w układzie współrzędnych $\lg T - \lg \lg v$. Taki układ współrzędnych najczęściej jest stosowany do przedstawiania zależności lepkości kinematycznej od temperatury dla olejów smarnych i innych cieczy eksploatacyjnych.

Zależność lepkości od temperatury dobrze opisuje empiryczny wzór Walthera (4.29):

$$\lg \lg (v + c) = k - m \cdot T \quad (4.29)$$

gdzie:

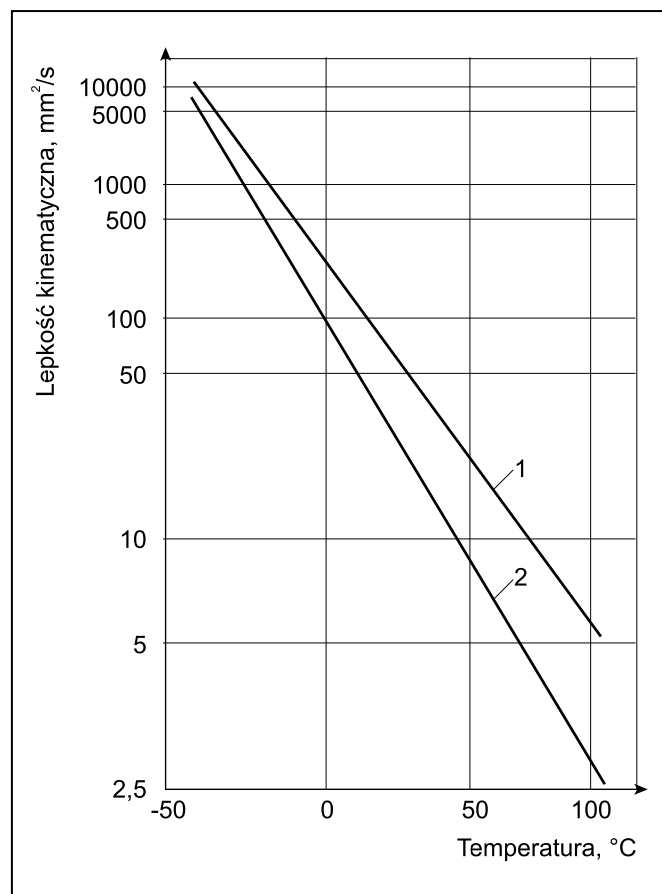
v – lepkość kinematyczna, mm²/s,

T – temperatura, K,

c, k, m – stałe doświadczalne.

Wartość c dla produktów naftowych waha się w niewielkich granicach. W normach większości krajów europejskich przyjmuje się $c = 0,8$, w normach amerykańskich $c = 0,65 \dots 0,75$. Przy ustalonej wartości c , znajomość lepkości w dwóch dowolnych temperaturach T_1 i T_2 pozwala na obliczenie lepkości w temperaturze T_3 , spełniającej warunek $T_1 > T_3 > T_2$. To znaczy, że interpolacja jest dozwolona, natomiast ekstrapolacja, zwłaszcza w kierunku niskich temperatur, może prowadzić do znacznych błędów.

Wzór na lepkość kinetyczną v_3 , w temperaturze T_3 , w oparciu o znajomość lepkości v_1 i v_2 , w temperaturach T_1 i T_2 ma postać (4.30).



Rys. 4.16 Zależność lepkości od temperatury w układzie współrzędnych $\lg \lg v - \log T$ dla dwóch cieczy o różnych wskaźnikach lepkości
1 – WL=150
2 – WL=100

$$\lg \lg (v_3 + 0,8) = -m(\lg T_1 - \lg T_3) + \lg \lg (v_1 + 0,8) \quad (4.30)$$

gdzie m jest obliczane wg wzoru (4.31)

$$m = \frac{\lg \lg (v_1 + 0,8) - \lg \lg (v_2 + 0,8)}{\lg T_1 - \lg T_2} \quad (4.31)$$

Obliczenia wg wzorów (4.30) i (4.31) są dość żmudne. Z tego względu, do celów technicznych częściej są stosowane oparte na nich nomogramy lub tabele.

Wartość m ze wzorów (4.30) i (4.31) jest równa tangensowi kąta nachylenia prostej, stanowiącej zależność lepkości od temperatury w układzie współrzędnych $\lg \lg (v + c) - \lg T$. Błąd wyznaczania lepkości na podstawie wzorów (4.30) i (4.31) nie przekracza na ogół 5...10%. Tylko w niskich temperaturach, w pobliżu temperatury płynięcia dochodzi do 30...60%.

Obok lepkości, ważną właściwością reologiczną olejów smarowych i niektórych innych cieczy technicznych jest wskaźnik lepkości. Wskaźnik lepkości jako parametr charakteryzujący zmiany lepkości olejów wraz ze zmianą temperatury, został zaproponowany w 1929 r. przez Deana i Davisa. Z pewnymi modyfikacjami, jest on aktualnie znormalizowany w większości krajów.

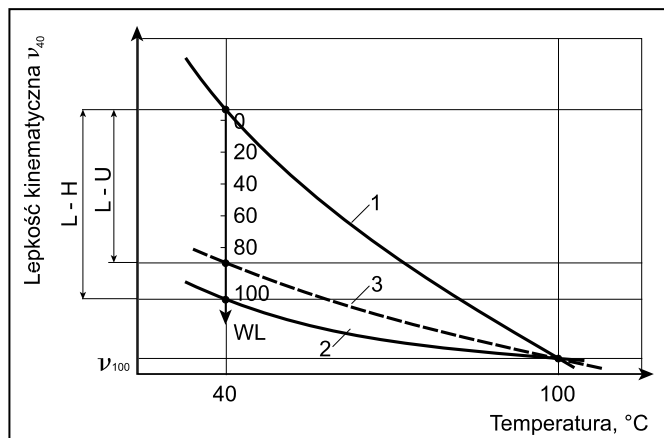
Wskaźnik lepkości **WL** (**VI** – viscosity index) został opracowany na podstawie pomiarów lepkości dwóch serii olejów wzorcowych, oznaczonych **H** i **L**. Seria **L** charakteryzowała się dużą zależnością lepkości od temperatury, natomiast seria **H** – małą. Oleje zostały dobrane parami w taki sposób, że ich lepkość w temperaturze 210°F (98,89°C) była jednakowa, a jako miarę zależności lepkości od temperatury zastosowano lepkość olejów wzorcowych w temperaturze 100°F (37,78°C) (rys. 4.17). Olejom serii **L** przypisano wartość wskaźnika lepkości równą zero, a olejom serii **H** równą 100. Odcinek 0...100 został podzielony na 100 części. Punkty przecięcia krzywych lepkości olejów eksploatacyjnych, mających w temperaturze 210°F taką samą lepkość jak oleje wzorcowe, z odcinkiem 0...100 wyznaczają dla tych olejów wartość wskaźnika lepkości. Tak zdefiniowany wskaźnik lepkości wyraża wzór (4.32):

$$WL = 100 \cdot \frac{L - U}{L - H} \quad (4.32)$$

gdzie:

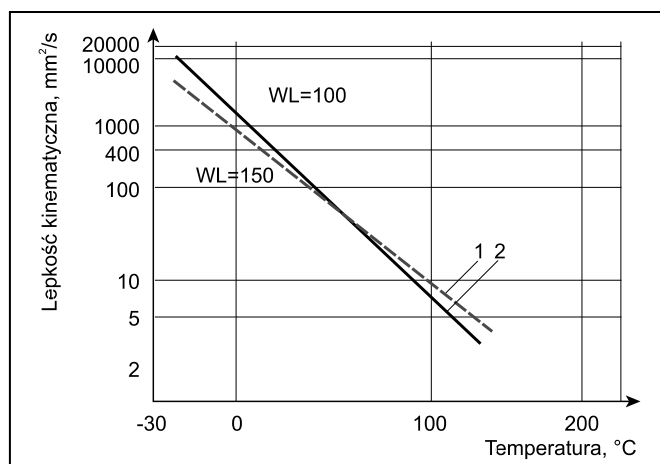
L – lepkość oleju wzorcowego serii **L** w temperaturze 100°F, SUS,
H – lepkość oleju wzorcowego serii **H** w temperaturze 100°F, SUS,
U – lepkość oleju badanego w temperaturze 100°F, SUS.

Ustalając, że oleje w temperaturze 210°F mają jednakową lepkość, wartości **L** i **H** dla różnych lepkości w temperaturze 100°F zostały stabelaryzowane. Znając wartość lepkości oleju badanego w temperaturze 210°F i 100°F, na podstawie tabel można odczytać wskaźnik lepkości tego oleju.



Rys. 4.17 Graficzna interpretacja wskaźnika lepkości
 1 – olej serii L, 2 – olej serii H, 3 – olej badany

Rys. 4.18 ilustruje różnice zmian lepkości od temperatury dla dwóch przykładowo wybranych olejów, o dużym wskaźniku lepkości wynoszącym $VI = 150$ (prosta 1) oraz o przeciętnym $VI = 100$ (prosta 2).



Rys. 4.18 Porównanie przebiegu krzywych lepkości olejów o różnych wskaźnikach lepkości
 1 – olej o $WL=150$, 2 – olej o $WL=100$

Wzór (4.32), przewidziany początkowo do obliczania wskaźników lepkości dla zakresu 0...100, po wprowadzeniu do produkcji i użytkowania olejów z dodatkami i syntetycznych, okazał się niewystarczający. Sekundy Saybolta SUS zastąpiono jednostkami lepkości kinematycznej, a temperatury 100°F i 210°F odpowiednio temperaturami 40°C i 100°C. Zmiany te wymagają do wyznaczenia wskaźnika lepkości żmudnych obliczeń logarytmowania i rachunku interpolacyjnego. Z tego względu opracowano różnego rodzaju nomogramy i tabele.

Do obliczeń wskaźnika lepkości z zakresu powyżej 100 opracowany został wzór (4.33):

$$WL_R = \frac{\text{anty log } N - 1}{0,0075} + 100 \quad (4.33)$$

gdzie:

WL_R – rozszerzony wskaźnik lepkości,

$$N = \frac{\lg H - \lg U_{37,78}}{\lg U_{98,89}}$$

H – lepkość kinematyczna w temperaturze 37,78°C oleju wzorcowego serii **H** o $WL=100$, mającego w temperaturze 98,89°C taką samą lepkość jak olej badany, mm^2/s ,

$U_{37,78}$, $U_{98,89}$ – lepkość kinematyczna oleju badanego, odpowiednio w temperaturach 37,78°C i 98,89°C, mm^2/s .

Współczesne tabele, nomogramy i programy komputerowe, służące do wyznaczania wskaźnika lepkości, są oparte o pomiary lepkości kinematycznej w temperaturach 40°C i 100°C.

Jako parametr jakości olejów, charakteryzujący zależność lepkości – temperatura, niekiedy przyjmuje się stosunek lepkości w dwóch różnych temperaturach np. v_{20}/v_{50} ; v_{-20}/v_{50} ; v_{50}/v_{100} lub tzw. współczynnik lepkości, wyrażony wzorem (4.34):

$$KW = \frac{v_{t_1}/v_{t_2}}{v_{t_r}} \quad (4.34)$$

gdzie:

v_{t_1} , v_{t_2} – lepkość kinematyczna oleju odpowiednio w temperaturach: t_1 , t_2 ,

v_{t_r} – lepkość kinematyczna oleju w temperaturze $t_r = \frac{t_1 + t_2}{2}$

Tego typu wskaźniki mają charakter orientacyjny. Ich zaletą jest prostota obliczeń.

4.3 Właściwości niskotemperaturowe

Obniżanie temperatury cieczy, powoduje zwiększenie jej lepkości, a dla większości substancji również gęstości. Zmianie ulegają również inne właściwości. Charakter tych zmian, ma ścisły związek z budową związków chemicznych wchodzących w skład cieczy.

Ciecze newtonowskie, będące czystymi związkami chemicznymi, zmieniają swoje właściwości w sposób w przybliżeniu proporcjonalny do zmian temperatury, aż do temperatury krzepnięcia. W temperaturze krzepnięcia odprowadzanie ciepła nie powoduje dalszego obniżania temperatury, lecz zwiększanie ilości skrzepniętej cieczy. Temperatura, w której następuje krzepnięcie cieczy, jest nazywana temperaturą krzepnięcia. Taki przebieg zjawiska ma miejsce, aż do momentu, gdy cała ciecz skrzepnie. Odwrócenie procesu, tj. dostarczanie ciepła do skrzepniętej cieczy, powoduje zjawisko topnienia.

Temperatura, w której następuje topnienie ciała stałego, jest nazywana temperaturą topnienia. Temperatura krzepnięcia i topnienia są to wielkości charakterystyczne dla czystych związków chemicznych. Substancje o jednorodnym składzie chemicznym mają jednakową temperaturę krzepnięcia i topnienia. Zależą one od ciśnienia. Z tego względu, w określonych przypadkach, ta właściwość substancji jest podawana wraz z ciśnieniem, w którym została zmierzona. Zjawiska krzepnięcia i topnienia są nazywane przemianami fazowymi.

Przykładem substancji, zachowującej się w podany sposób, jest woda. Przy ciśnieniu atmosferycznym, temperatura krzepnięcia i topnienia wody jest jednakowa i wynosi 0°C.

Ciecze o dużej masie molowej, lub mieszaniny wielu związków chemicznych, np. produkty naftowe, zachowują się odmiennie. Odprowadzanie ciepła od takich cieczy powoduje płynną zmianę ich temperatury i właściwości. Zwiększa się lepkość i gęstość, aż do uzyskania konsystencji ciała stałego, a substancja w dalszym ciągu jest cieczą. W przypadku takich substancji, nie można jednoznacznie wyróżnić temperatury przemiany fazowej. Przyjmuje się, że temperatura krzepnięcia takich cieczy, jest temperaturą, w której ciecz osiągnie określoną lepkość (konsystencję) i jest nazywana temperaturą płynięcia.

Podczas obniżania temperatury cieczy, będącej roztworem ciał stałych lub innych cieczy, rozpuszczone substancje mogą wypadać z roztworu w postaci kryształków lub odrębnej fazy ciekłej, tworząc zawiesinę lub emulsję. Wypadanie substancji z roztworu, następuje w temperaturze i w warunkach, gdy stężenie tej substancji jest większe niż jej rozpuszczalność. Temperatura, w której rozpoczyna się wypadanie rozpuszczonej substancji z roztworu, jest nazywana temperaturą początku krystalizacji lub temperaturą mętnienia. Zjawisku wypadania rozpuszczonej substancji z roztworu, towarzyszy skokowa zmiana właściwości reologicznych roztworu. W większości przypadków ciecz newtonowska przechodzi w ciecz nienewtonowską.

Temperatury przemian fazowych są ważnymi wielkościami, charakteryzującymi produkty naftowe i inne ciecze eksploatacyjne. Określają one dolną granicę, w której ciecz może być jeszcze użytkowana. Na ogół, jest stosowany pewien margines bezpieczeństwa. Ciecz powinna być użytkowana w temperaturze nieco wyższej niż temperatura przemian fazowych. Szczegóły dotyczące możliwości stosowania cieczy eksploatacyjnych w warunkach niskich temperatur podano w rozdziałach dotyczących poszczególnych rodzajów cieczy.

Schładzanie rozpuszczalników, a także paliw ciekłych, obok zmian lepkości powoduje w pewnej temperaturze zmętnienie, wywołane wydzieleniem się odrębnej fazy stałej lub ciekłej, np.: benzenu, parafiny, wody lub innych substancji stałych. W temperaturze mętnienia rozpuszczalnik zachowuje jeszcze płynność, następuje jednak skokowa zmiana lepkości, utrudniona jest filtracja i przepływ przez szczeliny.

Dalsze obniżanie temperatury rozpuszczalnika będącego mieszaniną, powoduje wypadanie kryształków rozpuszczonych substancji, które w tej temperaturze mają konsystencję stałą.

Przebieg procesu krystalizacji, jest zależny od warunków schładzania. Jeżeli w rozpuszczalniku znajdują się zarodki krystalizacji, np. zanieczyszczenia mechaniczne, kryształy zaczynają rosnąć właśnie na nich. W przypadku braku zarodków krystalizacji, może dojść do zjawiska przechłodzenia, tzn. braku krystalizacji, pomimo obniżenia temperatury poniżej temperatury początku krystalizacji. Zewnętrzny bodziec lub wprowadzenie zarodków krystalizacji, powoduje gwałtowne wypadanie kryształów. Określona ilość wypadniętych kryształów może np. zablokować instalację.

W wyniku schładzania olejów i niektórych innych cieczy eksploatacyjnych, po przekroczeniu pewnej temperatury, lepkość jest tak duża, że przestają być przydatne jako substancje smarujące lub ciecze robocze.

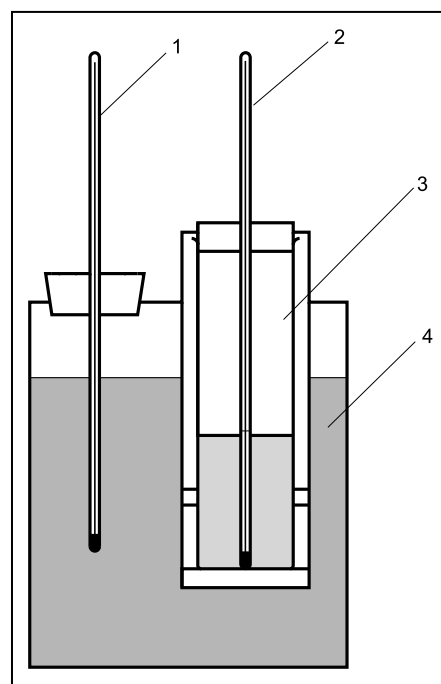
Użytkowanie większości cieczy eksploatacyjnych poniżej temperatury przejścia ze stanu ciekłego w stan stały lub zbliżony konsystencją do stałego jest niecelowe, albowiem najczęściej taki płyn przestaje spełniać swoje funkcje.

Oznaczanie temperatury przemian fazowych, w przypadku płynów eksploatacyjnych, wymaga zachowania wielu warunków jednoznacznie ustalających przebieg procesu schładzania oraz kryteria, przy których należy uznać, że ciecz osiągnęła określony stan przemiany fazowej. Z tego względu definiuje się wiele różnych pojęć określających temperaturę przemiany fazowej.

Temperatura krystalizacji (krzepnięcia) – jest to temperatura przejścia cieczy w stan stały podczas oziębiania, w znormalizowanych warunkach oznaczania.

Zasada pomiaru temperatury krystalizacji polega na wstępnym ogrzaniu badanego produktu (w celu rozpuszczenia ewentualnych zarodków krystalizacji) w aparacie, którego zasadniczą część przedstawia rys. 4.19, a następnie oziębianiu w warunkach ustalonych odpowiednią normą, aż do pojawienia się pierwszych kryształków.

Pojęcie temperatury krystalizacji najczęściej jest stosowane do charakteryzowania substancji (np. rozpuszczalników) będących czystymi związkami chemicznymi i stanowi ich charakterystyczną właściwość. Temperatury krystalizacji czystych związków chemicznych są tabelaryzowane. Obecność rozpuszczonych substancji obcych (zanieczyszczeń i innych składników) obniża temperaturę krystalizacji, w stosunku do wartości tabelarycznej. W przypadku substancji będących mieszaniną różnych związków chemicznych (np. rozpuszczalników naftowych) do charakteryzowania ich wła-



Rys. 4.19 Schemat części pomiarowej aparatu do oznaczania temperatury krzepnięcia i krystalizacji
1 – termometr do pomiaru temperatury łaźni,
2 – termometr do pomiaru temperatury badanego produktu, 3 – probówka z badanym produktem,
4 – łaźnia oziębiająca

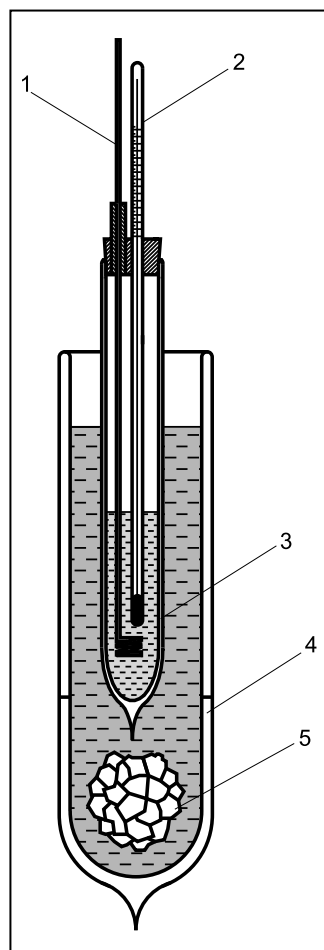
ściwości niskotemperaturowych częściej są stosowane: temperatura mętnienia i temperatura płynięcia.

Temperatura mętnienia – jest to najwyższa temperatura, w której przezroczysty produkt, schładzany w sposób znormalizowany staje się mętny, wskutek wydzielenia odrębnej fazy stałej lub ciekłej.

Zasada pomiaru temperatury mętnienia polega na oziębieniu próbki badanego produktu, w aparacie, którego zasadniczą część przedstawia rys. 4.20, do temperatury, w której pojawi się zmętnienie, a następnie po dalszym schładzaniu aż do pojawienia się pierwszych kryształów. W metodzie oznaczania ważne jest położenie zbiornika termometru. Musi on znajdować się w pobliżu dna badanego produktu. Odczyt temperatury może być wykonywany wzrokowo lub z użyciem odpowiednich czujników działających automatycznie.

Temperatura płynięcia – jest to najniższa temperatura, w której obserwuje się jeszcze płynność badanego produktu podczas jego oziębiania, w znormalizowanych warunkach.

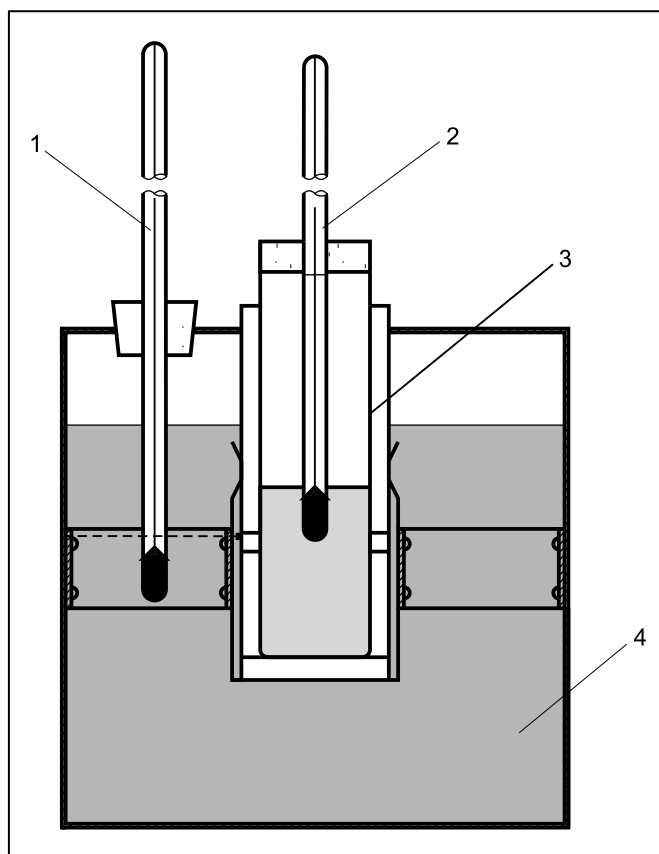
Zasada pomiaru polega na wstępnym ogrzaniu produktu, a następnie oziębianiu w warunkach ustalonych normą. Badanie wykonuje się w aparacie, którego schemat zasadniczej części (próbówki) umieszczonej w łaźni oziębiającej, przedstawia rys. 4.21. W metodzie oznaczania ważne jest położenie zbiornika termometru. Musi on znajdować się w pobliżu powierzchni badanego produktu (odmiennie niż w przypadku temperatury krystalizacji). Ocenę ruchliwości menisku wykonuje się metodą polegającą na stopniowym schładzaniu produktu w próbówce, okresowym przechylaniu próbówki, pod kątem 90°, na 5 sekund i ocenie wzrokowej lub automatycznej zachowania się menisku. Najniższą temperaturę, w której obserwuje się jeszcze ruchliwość menisku badanego produktu, po doprowadzeniu próbówki do pozycji poziomej, przyjmuje się za temperaturę płynięcia.



Istnieje wiele metod oznaczania niskotemperaturowych właściwości cieczy eksploatacyjnych, specyficznych dla określonych rodzajów tych cieczy. Metody te najczęściej modelują rzeczywiste warunki użytkowania tych płynów. Do metod takich można zaliczyć:

- temperaturę mętnienia paliw silnikowych,
- temperaturę początku krystalizacji paliw silnikowych,
- temperaturę początku krystalizacji paliw lotniczych,
- temperaturę krystalizacji paliw lotniczych,
- temperaturę zablokowania zimnego filtra (oleje napędowe i oleje opałowe),
- temperaturę krzepnięcia wosków naftowych i petrolatum.

Rys. 4.20 Schemat części pomiarowej aparatu do oznaczania temperatury mętnienia i początku krystalizacji
1 – mieszałko, 2 – termometr do pomiaru temperatury łaźni, 3 – mieszałko, 4 – mieszałko, 5 – mieszałko



Rys. 4.21 Schemat części pomiarowej aparatu do oznaczania temperatury płynięcia
1 – termometr do pomiaru temperatury łaźni, 2 – termometr do pomiaru temperatury badanego produktu, 3 – naczynie szklane lub metalowe z badanym produktem, 4 – łaźnia oziębiająca

4.4 Skład frakcyjny

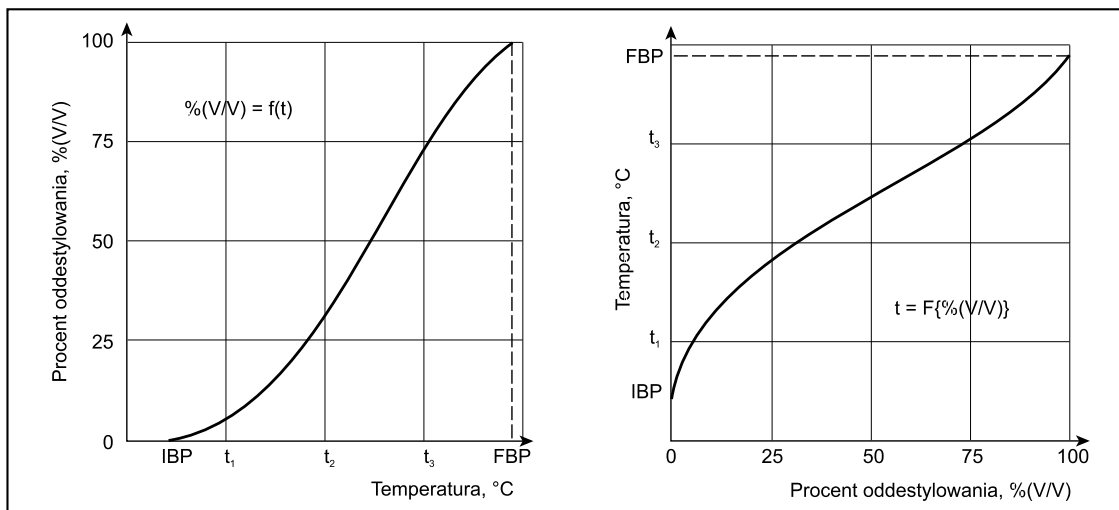
W celu charakteryzowania składu lotnych produktów (paliw ciekłych, rozpuszczalników i niektórych innych cieczy eksploatacyjnych) często jest badany tzw. skład frakcyjny. Jest to zależność między temperaturą destylacji a udziałem w produkcie składników destylujących do tej temperatury, w warunkach znormalizowanych. Zależność ta jest określana przez wyznaczenie kilku temperatur, do których oddestyluje określony procent objętościowy produktu, lub przez wyznaczenie procentu objętościowego produktu, jaki oddestyluje do określonej temperatury. Sposób pierwszy pozwala na przedstawienie składu frakcyjnego jako zależności w postaci wzoru (4.35). W sposobie drugim skład frakcyjny przedstawiono jako zależność w postaci wzoru (4.36).

$$\%(V/V) = f(t) \quad (4.35)$$

$$t = F\{\%(V/V)\} \quad (4.36)$$

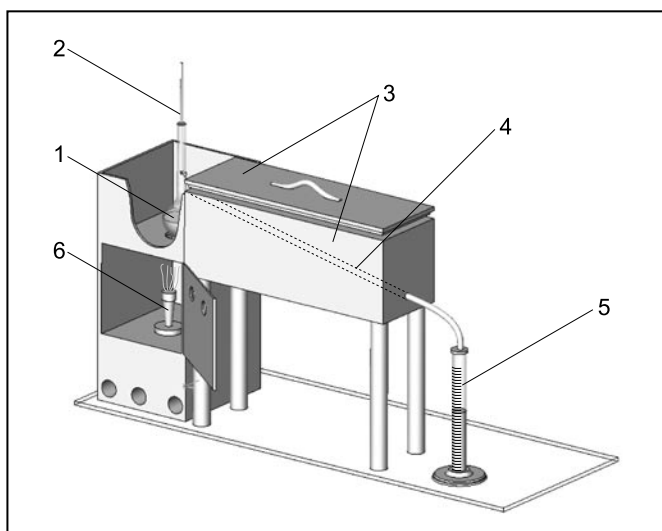
W określonych przypadkach stosuje się oba sposoby jednocześnie, dla różnych punktów krzywej destylacji.

Funkcje przedstawione we wzorach (4.35 i 4.36) opisują krzywą destylacji. W zależności od sposobu zdefiniowania składu frakcyjnego, krzywa destylacji może być przedstawiana w układzie współrzędnych, gdzie na osi rzędnych jest odłożona temperatura, a na osi odciętych procent oddestylowania (objętościowy), jak to pokazano na rys. 4.22A lub częściej z odwróconymi osiami współrzędnych, jak to pokazano na rys. 4.22B. Oba rysunki przedstawiają skład frakcyjny tego samego produktu naftowego – benzyny silnikowej.

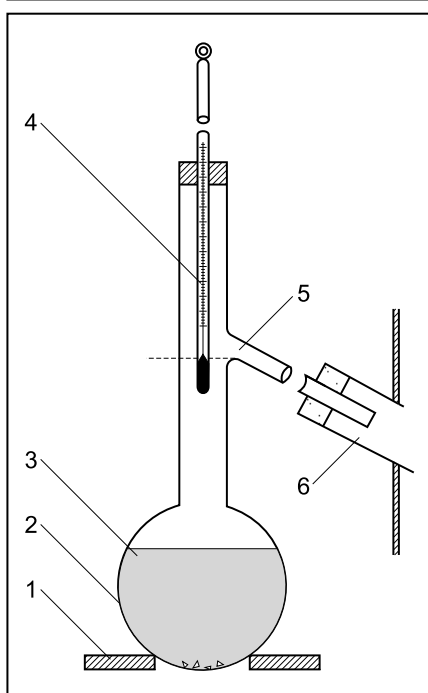


Rys. 4.22 Funkcje składu frakcyjnego
A – Zależność składu frakcyjnego od temperatury destylacji
B – Temperatura destylacji jako funkcja objętości destylatu

Skład frakcyjny jest oznaczany przy użyciu aparatu „ręcznego” lub „automatycznego”. Oba typy aparatów działają na identycznej zasadzie, przy czym w wersji automatycznej parametry oznaczania są regulowane samoczynnie, a rezultaty badania obrabiane przez komputer i mogą być wyświetlane na monitorze oraz zapamiętywane i porównywane dla kolejnych wyników badań. Aparat ręczny przedstawiono na rys. 4.23.



Rys. 4.23 Aparat do oznaczania składu frakcyjnego
1 – kolba destylacyjna (rys. 4.24), 2 – termometr, 3 – łaźnia oziębiająca z pokrywą, 4 – chłodnica, 5 – odbieralnik, 6 – palnik



Rys. 4.24 Kolba destylacyjna z prawidłowo umieszczonym termometrem i wlanym produktem do badań
1 – podkładka pierścieniowa, 2 – kolba, 3 – badany produkt, 4 – termometr, 5 – szyjka kolby, 6 – chłodnica

Jego zasadniczymi częściami są:

- kolba destylacyjna 1 (rys. 4.24), o nominalnej pojemności 100 ml,
- termometr 2 lub termopara,
- łaźnia oziębiająca 3 z umieszczoną wewnątrz chłodnicą 4, w której są skraplane pary destylującej cieczy,
- palnik 5 lub grzejnik elektryczny,
- odbieralnik 6, stanowiący cylinder miarowy pojemności 100 ml,
- pozostałe elementy stanowiące konstrukcję mocującą elementy zasadnicze.

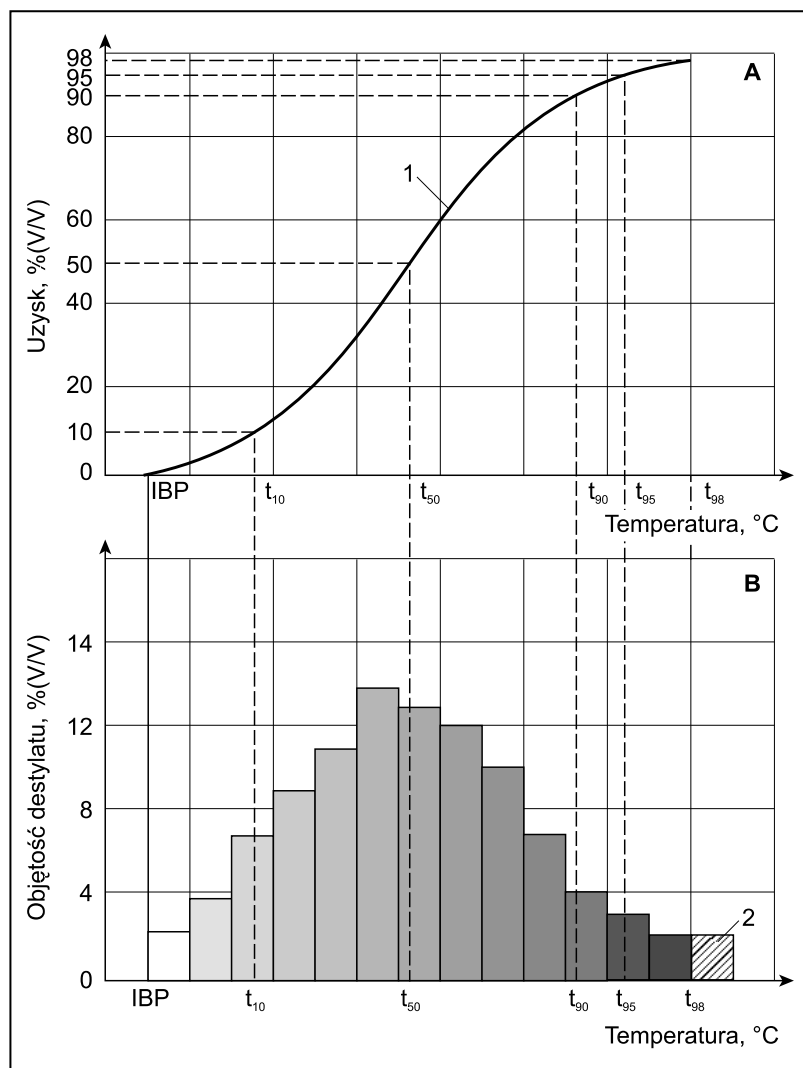
Próbkę na podstawie jej składu i przewidywanej charakterystyki lotności przypisuje się do jednej z pięciu grup produktów o zdefiniowanym sposobie zmontowania aparatu do oznaczania składu frakcyjnego, temperatury w chłodnicy oraz sposobu wykonania pomiaru.

Zasada oznaczania polega na umieszczeniu 100 ml badanego produktu w kolbie destylacyjnej, umieszczeniu w szyjce kolby termometru, a następnie zamontowaniu kolby w szafce aparatu. Bardzo ważne jest, aby zbiornik z rtęcią termometru 2 znajdował się na poziomie wylotu rurki bocznej kolby. Produkt w kolbie jest podgrzewany w znormalizowany sposób. Pary produktu przechodzą do chłodnicy 4, gdzie ulegają skropleniu. Skroplone składniki spływają do odbieralnika 6. Ich objętość jest mierzona jednocześnie z temperaturą wskazywaną przez termometr lub w wersji automatycznej przez termoparę. Wskazania termometru koryguje się do ciśnienia barometrycznego. W celu uzyskania porównywalnych wyników badań, niezwykle ważnym jest ściśle przestrzeganie warunków oznaczania podanych w normie czynnościowej na metodę oznaczania.

Na podstawie pomiarów objętości przeddestylowanego produktu i temperatury są sporządzane wykresy składu frakcyjnego lub wyniki są porównywane z wymaganiami dokumentów normatywnych.

W składzie frakcyjnym są definiowane liczne terminy pomocnicze, występujące w dokumentacji technicznej:

- **temperatura rozkładu** – wskazanie termometru, przy którym wystąpią pierwsze oznaki termicznego rozkładu cieczy w kolbie;
- **temperatura suchego punktu** – wskazanie termometru, które obserwuje się w momencie odparowania ostatniej kropli cieczy z dna kolby; pomija się jakiegokolwiek krople lub film cieczy na ściance kolby lub na termometrze;
- **temperatura końca destylacji (FBP)**, koniec destylacji – maksymalne wskazanie termometru zaobserwowane w czasie badania; temperatura końca destylacji jest zazwyczaj obserwowana po odparowaniu całej cieczy z dna kolby;
- **temperatura początku destylacji (IBP)** – wskazanie termometru, które obserwuje się gdy pierwsza kropla destylatu spadnie do kolby z dolnej krawędzi chłodnicy;



Rys. 4.25 Konstrukcja krzywej destylacji

A – krzywa destylacji, B – diagram obrazujący objętość destylatu przypadającą na określone przedziały temperatur, 1 – krzywa destylacji, 2 – pozostałość po destylacji

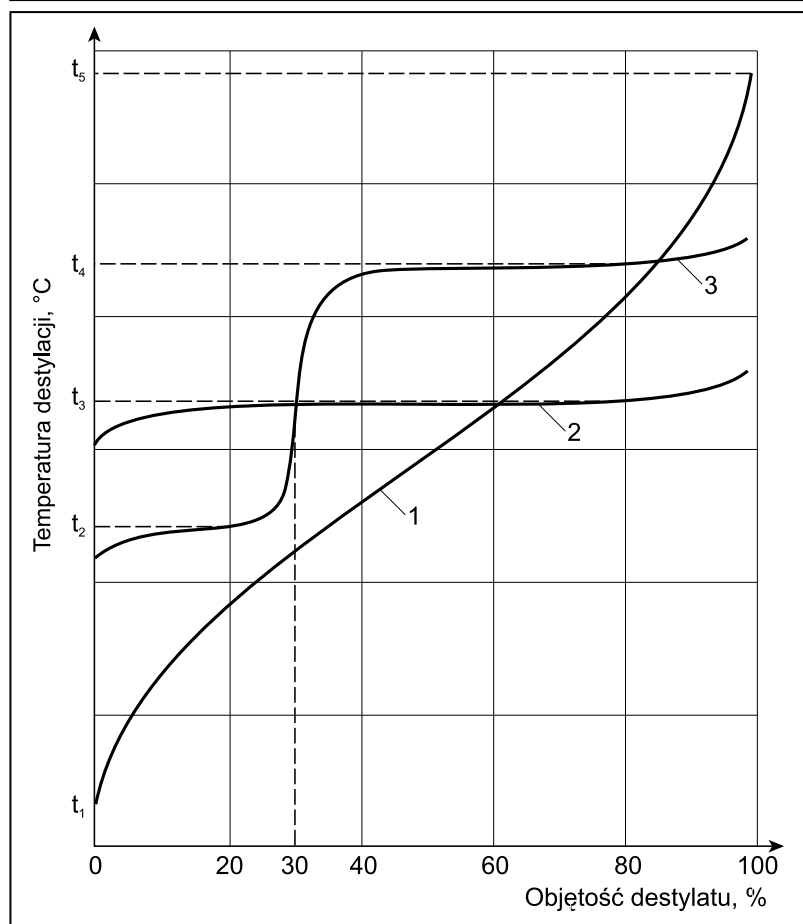
- **odparowanie** – suma uzysku (objętości destylatu) i strat, w %(V/V);
- **procent strat** – 100% pomniejszone o sumaryczny odzysk produktu, w %(V/V);
- **strata skorygowana** – procent strat skorygowany do ciśnienia barometrycznego, w czasie wykonywania oznaczenia;
- **procent uzysku** – objętość destylatu, wyrażona w procentach jako ułamek objętości wyjściowej obserwowany w odbieralniku, w dowolnym momencie destylacji, odniesiony do jednoczesnego odczytu temperatury;
- **uzysk** – maksymalna objętość destylatu, wyrażona w %(V/V) objętości wyjściowej;
- **pozostałość** – objętość pozostałości w kolbie w cm^3 ;
- **uzysk całkowity** – wyrażona w %(V/V) suma uzysku i pozostałości;
- **wskazanie termometru** – temperatura nasyconych par mierzona w szyjce kolby destylacyjnej poniżej rury chłodnicy;
- **odczyt temperatury** – wskazanie termometru lub termopary skorygowane do ciśnienia barometrycznego 101,3 kPa.

Pod pojęciem destylacja normalna należy rozumieć sposób oznaczania składu frakcyjnego w znormalizowanej aparaturze. Obok parametrów podanych wyżej, najczęściej są oznaczane: temperatura destylacji: 10, 50, 90, 97,5, 98 %(V/V). W przypadku paliw ciekłych także może być oznaczana suma temperatur oddestylowania 10 i 50 %(V/V).

Skład frakcyjny charakteryzuje zdolność produktu do przechodzenia w stan pary (lotność). W przypadku produktów naftowych i rozpuszczalników skład frakcyjny ma istotne znaczenie dla bezpieczeństwa ich stosowania, a w przypadku paliw ciekłych znacząco wpływa na ich właściwości eksploatacyjne. Znajomość składu frakcyjnego pozwala na wnioskowanie, z jakiej liczby i ilości składników składają się poszczególne produkty, co ilustruje rys. 4.26.

Na tym rys., krzywa 1 ilustruje skład frakcyjny produktu naftowego (składającego się z bardzo wielu różnych węglowodorów) o zakresie temperatur destylacji $t_1 \dots t_5$. Krzywa 2 przedstawia skład frakcyjny mieszaniny dwuskładnikowej, o temperaturze wrzenia składników t_2 oraz t_4 . Z krzywej destylacji można odczytać, że składnika o temperaturze wrzenia t_2 mieszanina zawiera około 30%(V/V), a składnika o temperaturze wrzenia t_4 około 70%(V/V). Krzywa 3 przedstawia skład frakcyjny substancji technicznie czystej, destylującej w temperaturze t_3 .

Na podstawie krzywej destylacji może być skonstruowany diagram (rys. 4.25 A i B) określający jaką część produktu destyluje w dowolnie wybranych przedziałach temperatury.



Rys. 4.26 Krzywe destylacji

1 – wieloskładnikowego produktu naftowego o zakresie destylacji $t_1 \dots t_5$, 2 – substancji dwuskładnikowej o temperaturze wrzenia t_2, t_4 , 3 – mieszaniny dwuskładnikowej składającej się z 30% składnika o temperaturze wrzenia t_2 i 70% składnika o temperaturze wrzenia t_4

Skład frakcyjny produktów o wysokich temperaturach wrzenia, takich jak: bazy olejowe, oleje mineralne, oleje roślinne, oleje syntetyczne, niektóre ciecze hydrauliczne i inne, mające temperaturę końca destylacji wyższą niż 360°C jest oznaczany pod zmniejszonym ciśnieniem, z zastosowaniem specjalnej aparatury.

4.5 Lotność

Pod pojęciem lotności rozumie się pojęcia charakteryzujące łatwość parowania substancji. W tym rozumieniu skład frakcyjny, przedstawiony w p. 4.4, jest jednym z parametrów charakteryzujących lotność. Lotność w znacznym stopniu zależy od temperatury. Teoretycznie pojęcie lotności jest definiowane następująco:

Lotność – jest to stosunek prężności cząstkowej składnika w stanie pary do jego ułamka molowego w fazie ciekłej.

W przypadku czystych cieczy lotność jest równa prężności pary nasyconej.

Do celów praktycznych jest definiowana lotność względna, wyrażana jako stosunek lotności dwu składników w procesie destylacji i charakteryzuje ona stopień trudności rozdzielania mieszanin metodami destylacji.

Obok metod stosowanych podczas kontroli lotności przetworów naftowych i rozpuszczalników, są stosowane metody specjalne, którymi oznacza się:

- czas odparowania,
- szybkość parowania,
- prężność par.

Czas odparowania – jest to parametr charakteryzujący zdolność rozpuszczalnika do odparowywania, określane czasem odparowania określonej ilości rozpuszczalnika z nasączonej nim bibuły filtracyjnej.

Czas odparowania jest wyrażany w sekundach lub w jednostkach względnych, w których przyjmuje się jako rozpuszczalniki odniesienia:

- eter dietylowy = 1,
- octanu butylu = 1,
- trichloroetylen – 1,1,1 („tri”) = 1.

Czas odparowania jest parametrem stosowanym do oceny łatwości odparowania rozpuszczalników z powierzchni porowatych, takich jak: tkaniny, pianki, papier itp.

Szybkość parowania – jest to parametr charakteryzujący zdolność rozpuszczalnika do odparowywania z powierzchni.

Szybkość parowania najczęściej jest określana jako masa rozpuszczalnika, która odparowuje w określonych warunkach ciśnienia i temperatury, z jednostki powierzchni rozpuszczalnika, wyrażana w kg/m²h.

Badanie szybkości parowania najczęściej jest wykonywane w dwóch znormalizowanych temperaturach:

- 30°C dla rozpuszczalników, których 90% destyluje do temperatury poniżej 125°C,
- 80°C dla rozpuszczalników, których 90% destyluje do temperatury powyżej 125°C.

W przypadku lekkich produktów naftowych, w szczególności ciekłych paliw i niektórych rozpuszczalników, podstawowym parametrem charakteryzującym ich lotność jest, przedstawiona dalej prężność par wg Reida.

Prężność par – jest to ciśnienie, jakie wykazuje para produktu znajdująca się w równowadze dynamicznej z fazą ciekłą (para nasycona).

W przypadku lotnych cieczy, za moment równowagi uważa się stan, w którym liczba cząstek odrywających się od powierzchni fazy ciekłej i skraplających się, jest jednakowa. Praktycznie jest to moment ustalenia się ciśnienia fazy gazowej w warunkach pomiaru.

Prężność pary nasyconej w sposób zasadniczy zależy od temperatury, a w mniejszym stopniu od kształtu powierzchni cieczy i obecności gazu obojętnego. Prężność pary czystych związków chemicznych nie zależy od stosunku objętości fazy ciekłej do objętości stykającej się z nią fazy gazowej. W określonej temperaturze, prężność par jest wielkością charakterystyczną dla danego związku chemicznego. Zależność prężności pary od temperatury jest opisywana równaniem Clausiusa-Clapeyrona (4.37):

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{q}{\Delta V \cdot T} \quad (4.37)$$

gdzie:

- Δp – przyrost prężności pary, wywołany przyrostem temperatury
- ΔT w stanie równowagi fazowej,
- q – ciepło parowania,
- ΔV – zmiana objętości substancji podczas parowania.

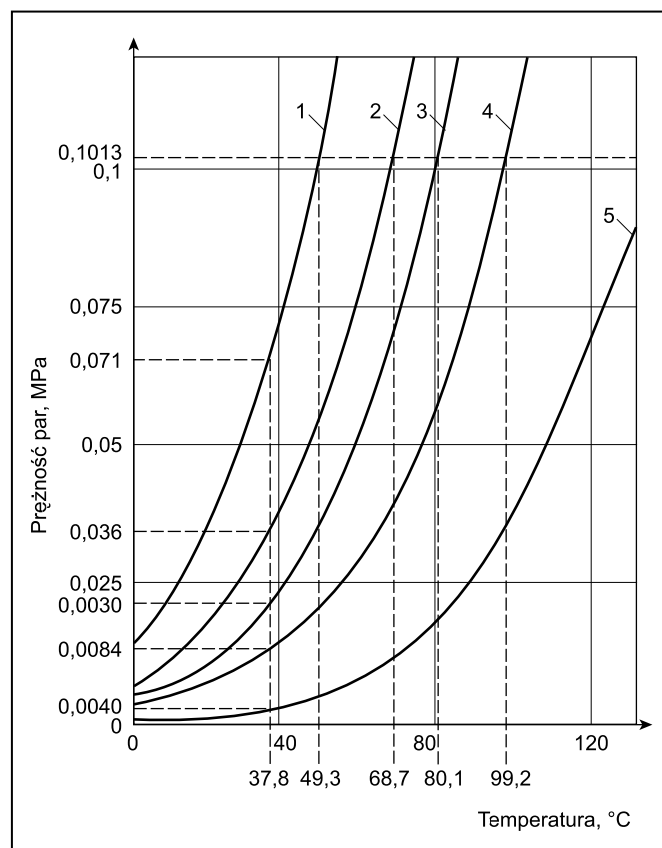
Prężność pary czystych związków chemicznych, w określonej temperaturze, może być obliczona na podstawie wzoru Antonie (4.38):

$$\log p = a \cdot t - \frac{b}{c - t} \quad (4.38)$$

gdzie:

- a, b, c – wielkości doświadczalne, charakterystyczne dla każdego związku,
- t – temperatura, °C.

Wartości a, b, c – dla wielu węglowodorów są stabelaryzowane. Zależność prężności par od temperatury, dla przykładowo wybranych węglowodorów, przedstawiono na rys. 4.27.



Rys. 4.27 Zależność prężności par niektórych węglowodorów od temperatury
1 – cyklopentan C₅H₁₀, 2 – n – heksan C₆H₁₄, 3 – benzen C₆H₆, 4 – izooktan (2,2,4 – trimetylopentan) C₈H₁₈, 5 – etylobenzen C₈H₁₀.

Przy wzroście temperatury, w momencie zrównania prężności pary nasyconej z ciśnieniem atmosferycznym, następuje parowanie cieczy w całej objętości, czyli wrzenie. Na rys. 4.27 zaznaczono prężności par związków pod ciśnieniem atmosferycznym i odpowiadające temu ciśnieniu temperatury wrzenia.

Prężność par mieszanin związków chemicznych jest określona prawem Daltona. Według tego prawa prężność par mieszaniny jest sumą prężności par (ciśnienie cząstkowych) wszystkich jej składników. Prężność par mieszaniny zależy od zawartości w niej poszczególnych składników oraz od stosunku objętości faz gazowej i ciekłej. Przechodzenie składników lotnych z fazy ciekłej do fazy gazowej zachodzi tym intensywniej, im ten stosunek jest większy i im większa jest powierzchnia obu faz.

Prężność par jest wyrażona w jednostkach ciśnienia w układzie SI w paskalach [Pa]. W niektórych krajach, jednostką stosowaną do określenia prężności par jest cal słupa rtęci, [”Hg] = 3386,4 Pa.

Istnieje wiele metod pomiaru prężności par. Stosowane najczęściej są oparte na następujących zasadach:

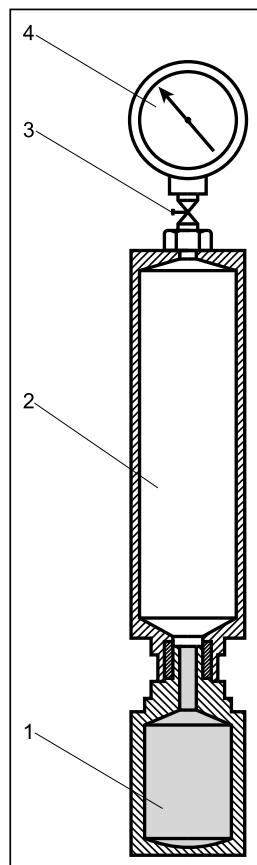
- metody statyczne polegają na bezpośrednim pomiarze prężności par, znajdujących się w równowadze z fazą ciekłą. Metody statyczne są stosowane do pomiaru prężności par cieczy i ciał stałych, powyżej 130 Pa,
- metody dynamiczne polegają na pomiarze w temperaturze wrzenia cieczy, odpowiadającej danemu ciśnieniu. Metody dynamiczne są stosowane do pomiaru prężności par cieczy do 260 kPa,
- metody nasycenia gazowego polegają na przepływie nad badaną cieczą laminarnego strumienia gazu obojętnego. Prężność par jest obliczana na podstawie pomiaru ilości odparowanej cieczy. Metody nasycenia gazowego są stosowane do pomiaru prężności par do 13 Pa.

Stosowanie innych metod pomiaru prężności par jest ograniczone do celów badawczych.

Prężność par ciekłych paliw, rozpuszczalników i niektórych innych cieczy eksploatacyjnych, o prężności par nie większej niż 180 kPa, jest oznaczana znormalizowanymi metodami, o ściśle ustalonym stosunku objętości fazy gazowej do fazy ciekłej. Najczęściej jest stosowana metoda Reida.

W metodzie tej stosunek objętości fazy gazowej do fazy ciekłej wynosi 4 : 1. Zasadniczą częścią aparatu jest tzw. bomba Reida (rys. 4.28), której elementami są: komora cieczy 1, komora par 2, oraz manometr 4. W czasie pomiaru bomba jest zanurzona w łaźni wodnej o określonej normy temperaturze, najczęściej jest to temperatura 37,8°C, ale może być inna jeżeli nakazuje to norma produktu.

Komorę cieczy, napełnioną badanym produktem, łączy się z komorą par i manometrem. Aparat zanurza się w łaźni wodnej do poziomu szyjki manometru. Po pewnym czasie ciśnienie w komorze par ustala się. Wynik pomiaru ciśnienia (z poprawkami na prężność pary wodnej i ciśnienia powietrza) jest prężnością par produktu. Metoda Reida została przyjęta w większości państw, w tym również w Polsce.



Rys. 4.28 Bomba Reida do oznaczania prężności par
1 – komora cieczy, 2 – komora par, 3 – zawór, 4 – manometr

Wyróżnia się następujące podstawowe pojęcia z zakresu prężności par lotnych rozpuszczalników oraz paliw ciekłych:

- prężność par wg Reida metodą suchą (RVP), przeznaczona do ciekłych paliw silnikowych i lotnych rozpuszczalników zawierających składniki rozpuszczalne w wodzie (np. związki tlenowe w benzynach),
- prężność par wg Reida metodą moką, przeznaczona do ciekłych paliw silnikowych i lotnych rozpuszczalników nie zawierających składników rozpuszczalnych w wodzie
- prężność par nasyconych powietrzem (AVSP).

Prężność par wg Reida metodą suchą (RVP) – jest to całkowite ciśnienie wytwarzane przez pary produktu, przy braku nierozpuszczonej wody w próbce.

Prężność par wg Reida metodą moką – jest to całkowite ciśnienie wytwarzane przez pary produktu nasycone powietrzem, gdy badana próbka zawiera wodę w postaci nierozpuszczonej.

Obie metody wg Reida są przeznaczone do oznaczania prężności par ropy naftowej i lekkich produktów naftowych o małej lepkości, których prężność par jest niższa niż 180 kPa.

Prężność par nasyconych powietrzem (AVSP) – jest to całkowite ciśnienie wytwarzane w próżni przez pary produktu nasycone powietrzem, gdy badana próbka nie zawiera wody w postaci nierozpuszczonej.

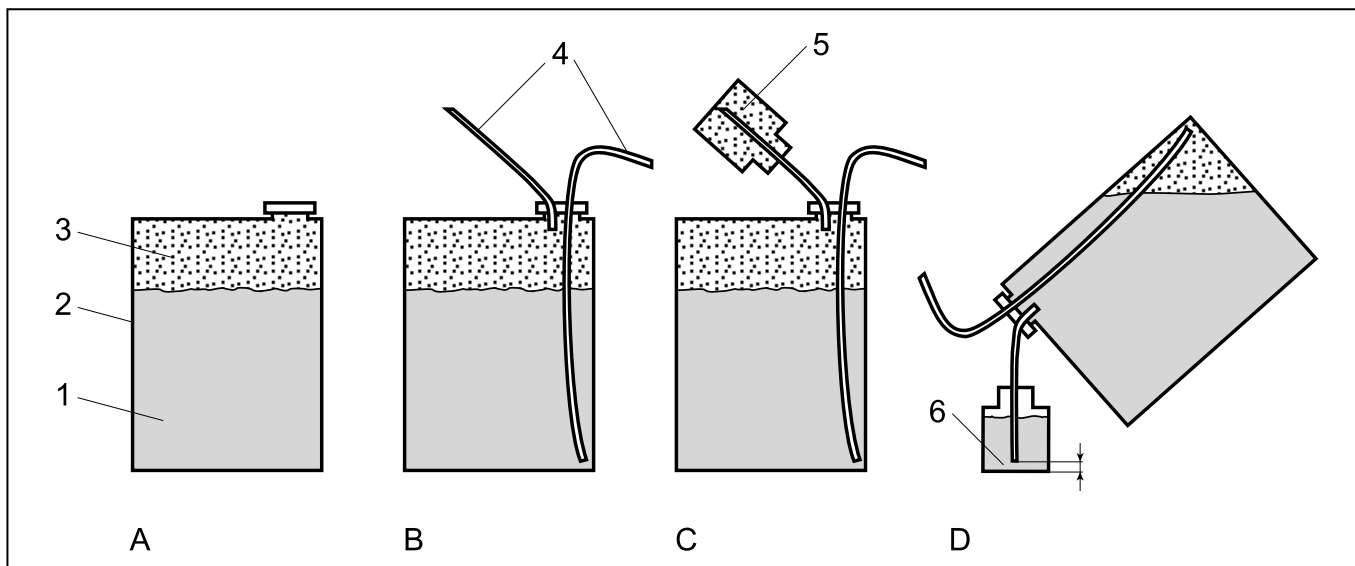
Prężność par jest ważnym parametrem stosowanym do oceny jakości lotnych cieczy eksploatacyjnych. W przypadku paliw ma ona obok składu frakcyjnego decydujące znaczenie dla tworzenia mieszanek paliwowo-powietrznych, a także ma wpływ na zjawiska tworzenia się korków gazowych w przewodach paliwowych, strat paliwa oraz zjawiska kawitacji i związanej z nimi korozji kawitacyjnej. Prężność par paliw i lotnych rozpuszczalników jest uwzględniona przy projektowaniu zamkniętych zbiorników rozpuszczalników i paliw. Prężność par rozpuszczalników i innych cieczy eksploatacyjnych określa skłonność do tworzenia z powietrzem mieszanek wybuchowych i palnych, a tym samym decyduje o bezpieczeństwie pracy z tymi cieczami.

Pobieranie próbek do badania prężności par, ze względu na istotną zależność wyników pomiarów od strat, powodowanych przez odparowanie najbardziej lotnych składników, musi odbywać się z zachowaniem szczególnych środków ostrożności. Nie jest zalecane stosowanie technik automatycznych, a także technik polegających na wypieraniu produktu wodą. Również w odniesieniu do pojemników i sposobów postępowania z próbką, normy zalecają specjalne postępowanie tak, aby zapobiec utracie lekkich frakcji. Próbka i pojemniki powinny być schłodzone i przechowywane w lodówce.

Zalecany sposób pobierania próbki do badania prężności par z próbki ogólnej, zilustrowano na rys. 4.29. Według tej procedury zalecany jest następujący tok postępowania:

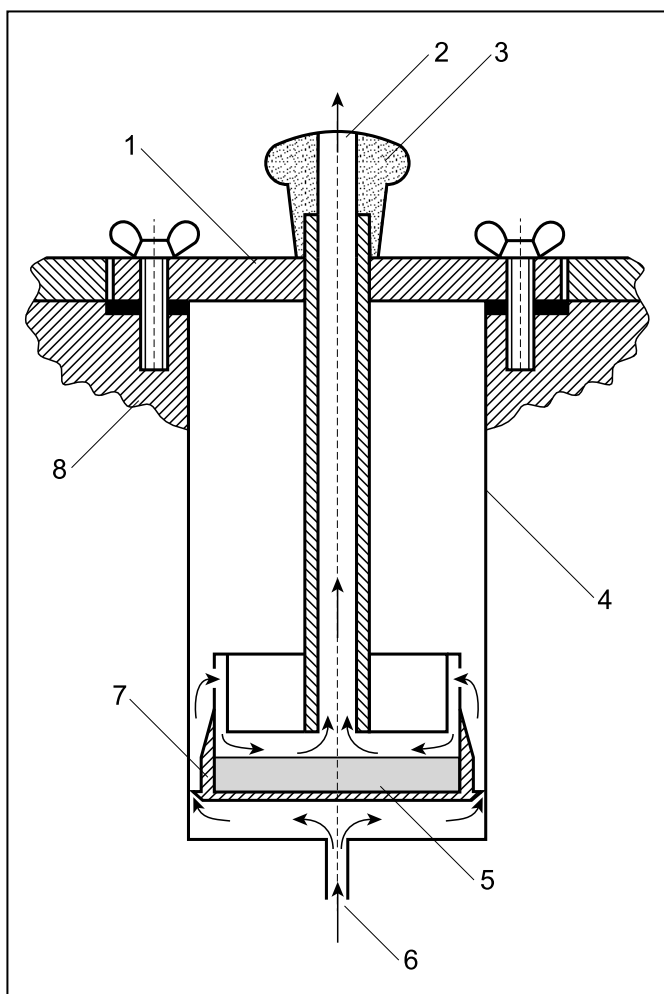
- pojemnik z próbką ogólną (rys. 4.29A) powinien być wypełniony przynajmniej w 70% i szczelnie zamknięty,
- do pojemnika należy wprowadzić korek wyposażony w dwie rurki 4, jedną sięgającą dna, a drugą do przestrzeni gazowej (rys. 4.29B),
- na rurkę połączoną z przestrzenią gazową nałożyć pojemnik na próbkę do badań prężności par 5 tak, aby lotne pary produktu mogły być schwyte w tym pojemniku (rys. 4.29C),
- pojemnik z próbką ogólną należy odwrócić tak, aby ciecz wylała rurką się pod własnym ciężarem, a powietrze przedostało się do przestrzeni par przez drugą rurkę (rys. 4.29D).

Podczas pobierania, przechowywania i badania próbki należy zachować wszelkie możliwe środki ostrożności tak, aby lotne składniki nie zostały utracone.



Rys. 4.29 Prawidłowy sposób pobierania próbki z próbki ogólnej paliw i lotnych rozpuszczalników do badania prężności par
A – zamknięty pojemnik z próbką, **B** – pojemnik z rurkami zapobiegającymi ulatnianiu się par, **C** – napełnianie pojemnika na próbkę do badań prężności par produktu, **D** – napełnianie pojemnika produktem do badań prężności par
1 – badany produkt, **2** – pojemnik z próbką zbiorczą, **3** – przestrzeń par produktu, **4** – korek z rurkami, **5** – pojemnik na próbkę do badań prężności par

Smary plastyczne i oleje smarne mogą zawierać lotne substancje. Na ogół są to składniki niepożądane. Odparowują one podczas pracy smaru czy oleju, co powoduje zmianę ich właściwości użytkowych. Lotne składniki oleju mogą być przyczyną jego pienia, a także kawitacji, wywołującej korozję kawitacyjną.



4.30 Zasadnicza część aparatu do badania zawartości lotnych składników w smarach plastycznych i olejach
1 – pokrywa, **2** – wylot powietrza i par oleju, **3** – uchwyt pokrywy, **4** – komora w bloku aluminiowym, **5** – badana próbka oleju, **6** – wlot powietrza, **7** – naczynko z badaną próbką, **8** – blok aluminiowy

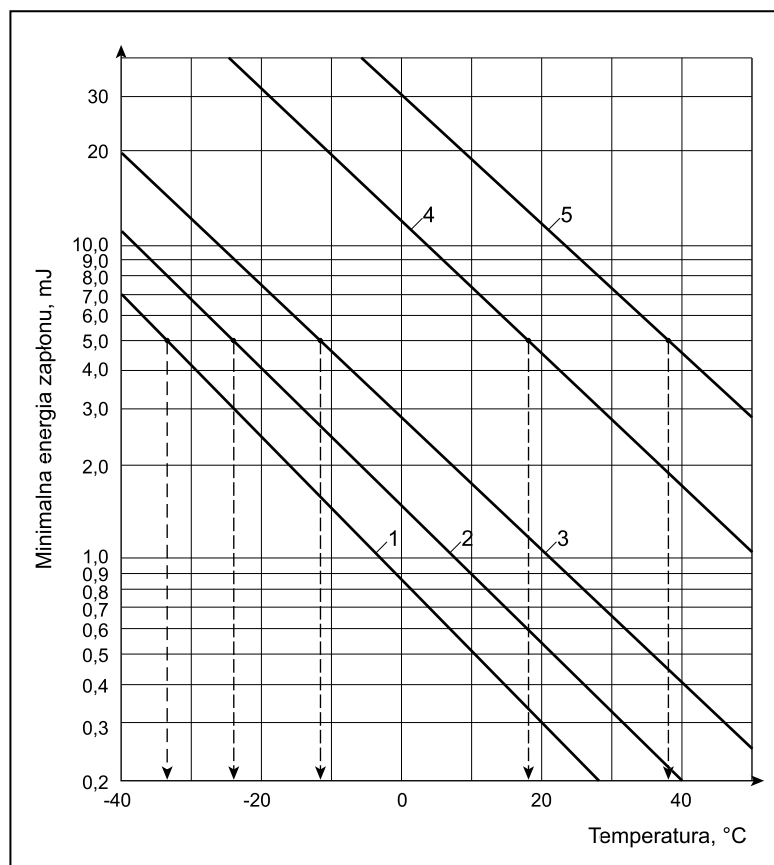
Do oceny zawartości lotnych składników smarów plastycznych i niektórych olejów smarnych jest stosowana metoda, polegająca na ogrzewaniu zważonej próbki produktu w ciągu 22 godzin, w specjalnym urządzeniu (rys. 4.30), umieszczonym w termostatającym bloku aluminiowym **8**. Temperatura badania jest ustalana normą produktową, na ogół w przedziale temperatury 100...350°C. Ponad powierzchnią próbki **5** przepływa strumień ogrzanego w bloku powietrza, z którym, poprzez kanał **2**, są uniesione lotne składniki produktu.

Do badania zawartości lotnych składników w olejach przeznaczonych do pracy w wysokich temperaturach (np. olejach do turbinowych silników lotniczych), olejach silnikowych i samochodowych są stosowane specjalne metody (np. metoda Noack'a). Do celów badawczych są stosowane metody derywatograficzne (analiza termogravimetryczna), polegające na ciągłej rejestracji masy próbki ogrzewanej stopniowo, w znormalizowanych warunkach.

4.6 Właściwości zapłonu i palenia

Ogrzewanie produktów naftowych i innych palnych cieczy powoduje wydzielanie lżejszych frakcji. Tworzą one z powietrzem mieszaniny, które w zetknięciu z płomieniem lub iskry mogą ulec zapłonowi. Jednym z warunków powstania zapłonu jest, aby płomień lub iskra wniosły do układu energię większą od niezbędnej do wywołania łańcuchowej reakcji palenia tzw. energię zapłonu. Płomień lub iskra, o energii mniejszej niż energia zapłonu powoduje, że w reakcję wchodzi zbyt mała liczba cząstek, aby wytworzone w wyniku reakcji ciepło zapoczątkowało reakcję spalania następnych cząstek. Jeżeli ilość ciepła, wydzielonego w wyniku reakcji, jest większa od ilości ciepła odprowadzanego do otoczenia, to reakcja przebiega aż do spalania całej ilości par substancji. Wartość energii zapłonu jest zależna od wielu czynników, jak: skład chemiczny produktu, ciśnienie, temperatura mieszaniny, ciepło właściwe składników mieszaniny, charakter płomienia itp. Wielkość energii zapłonu, w zależności od temperatury mieszanek z powietrzem wybranych ciekłych paliw i rozpuszczalników naftowych, przedstawiono na rys. 4.31. W przypadku większości węglowodorów, energia zapłonu wynosi 5 mJ.

Pary produktu mogą ulec zapłonowi tylko wówczas, gdy ich stężenie zawiera się w określonych granicach, zwanych granicami zapłonu. Wyróżnia się dolną i górną granicę zapłonu. Dolna granica zapłonu jest to minimalne stężenie par produktu w powietrzu, przy którym wprowadzenie płomienia lub iskry, o energii



Rys. 4.31 Zależność minimalnej energii zapłonu od temperatury (mieszanki paliwo – powietrznych) wybranych produktów naftowych
1 – lekka benzyna (rozpuszczalnik), 2 – benzyna lotnicza, 3 – lotnicze paliwo szeroko-frakcyjne, 4 – benzyna lakowa, 5 – nafta lotnicza

większej niż energia zapłonu, spowoduje zapłon. Górna granica zapłonu jest to stężenie par produktu, powyżej którego zapłon nie następuje. Jest to spowodowane zbyt małym stężeniem tlenu, który jest niezbędny do podtrzymywania łańcuchowej reakcji spalania. Granice zapłonu zależą od wielu czynników, z których najważniejsze to: skład chemiczny par substancji, ciśnienie, stężenie tlenu, stężenie gazów obojętnych, umiejscowienie płomienia.

Zdolność do zapalania się par produktów w warunkach otoczenia charakteryzuje temperatura zapłonu.

Temperatura zapłonu – jest to najniższa temperatura, przy której produkt ogrzewany w znormalizowanych warunkach wydzieli ilość par, wystarczającą do wytworzenia z powietrzem mieszaniny zapalającej się po zbliżeniu płomienia.

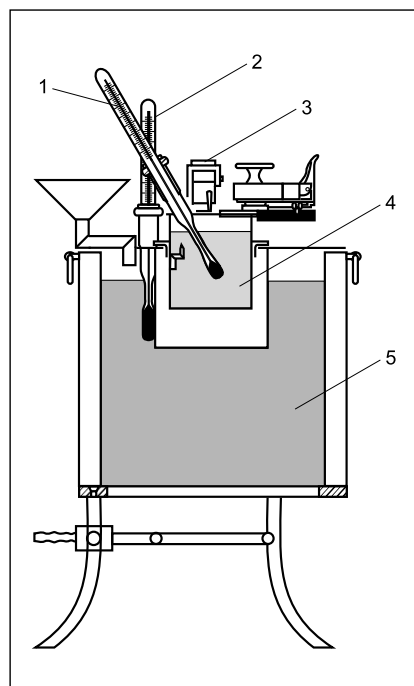
W warunkach, gdy ilość wytwarzanych par jest niewystarczająca do podtrzymywania płomienia, po wypaleniu wydzielonych par, płomień gaśnie.

Oznaczanie temperatury zapłonu jest wykonywane w aparatach o ściśle znormalizowanej budowie i w ustalonym trybie postępowania: szybkości podgrzewania, częstotliwości wprowadzania płomienia do przestrzeni, w której następuje zapłon itp.

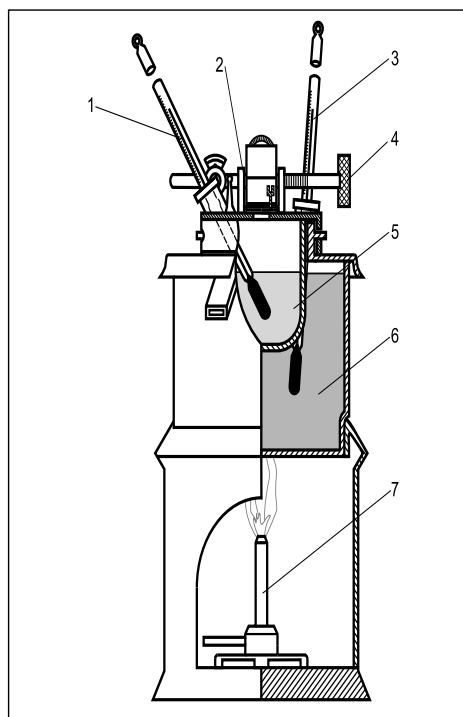
Metody oznaczania temperatury zapłonu i stosowane aparaty dzieli się na dwie zasadnicze grupy:

- w tyglu zamkniętym, w którym przestrzeń nad produktem jest zakryta specjalną pokrywką,
- w tyglu otwartym, w których ta przestrzeń jest odkryta.

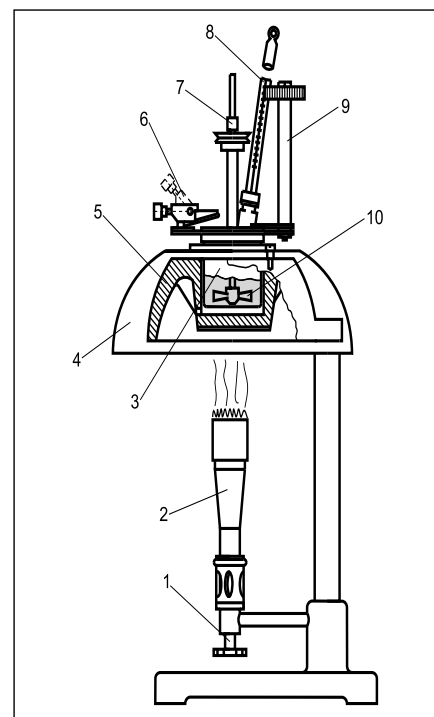
Do oznaczania temperatury zapłonu w tyglu zamkniętym są stosowane różne aparaty, wśród których, największe zastosowanie znalazły:



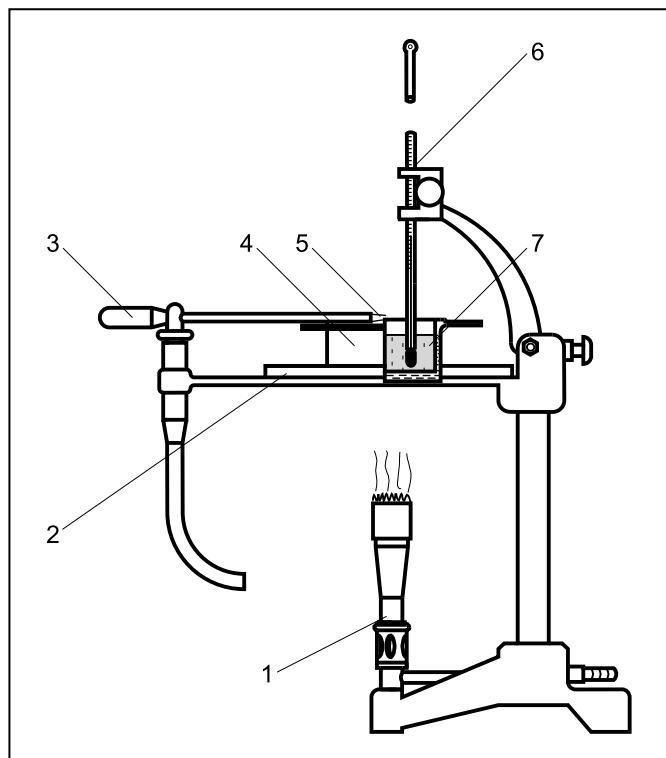
Rys. 4.32 Aparat do oznaczania temperatury zapłonu w tyglu zamkniętym wg Abel-Pensky
1 – termometr do pomiaru temperatury badanego produktu, 2 – termometr do pomiaru temperatury łaźni wodnej, 3 – mechanizm zapalający, 4 – tygiel wewnętrzny z badanym produktem, 5 – łaźnia wodna



Rys. 4.33 Aparat do oznaczania temperatury zapłonu w tyglu zamkniętym wg TAG
1 – termometr do pomiaru temperatury badanego produktu, 2 – mechanizm zapłonowy, 3 – termometr do pomiaru temperatury łaźni, 4 – pokrętło uruchamiające palnik, 5 – badany produkt, 6 – łaźnia wodna, 7 – palnik



Rys. 4.34 Aparat do oznaczania temperatury zapłonu w tyglu zamkniętym wg Martens-Pensky
1 – zawór do regulacji dopływu gazu, 2 – palnik, 3 – tygiel z badanym produktem, 4 – osłona, 5 – blok metalowy, 6 – urządzenie zapłonowe z ruchomym palniczką, 7 – napęd mieszałki, 8 – termometr do pomiaru temperatury produktu, 9 – pokrętło uruchamiające otwarcie okienka i nachylenie palniczki, 10 – mieszałki



Rys. 4.35 Aparat do oznaczania temperatury zapłonu w tyglu otwartym wg Cleveland
1 – palnik, 2 – płytka metalowa, 3 – dźwignia do przemieszczania palniczka, 4 – tygiel na badaną próbkę, 5 – palniczek, 6 – termometr, 7 – badany produkt

- Abel-Pensky (rys. 4.32) – Europa,
- TAG Closed Cup (rys.4.33) – Stany Zjednoczone, kraje anglosaskie,
- Martens-Pensky – (rys. 4.34) – większość krajów.

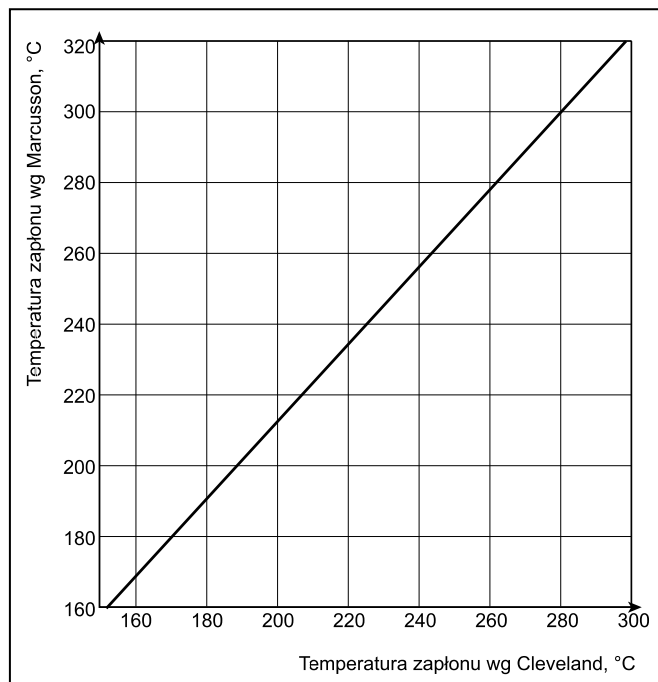
Aparaty te są wyposażone w automatyczny, zegarowy mechanizm zapalający, co pozwala na zwiększenie dokładności wyników oznaczania. Aparaty z tygłem zamkniętym są stosowane do oznaczania temperatury zapłonu paliw i rozpuszczalników oraz niektórych olejów smarnych i innych stosunkowo lotnych cieczy eksploatacyjnych, w szczególności stosowanych w układach zamkniętych.

W przypadku cieczy eksploatacyjnych o małej lotności są stosowane aparaty z tygłem otwartym. Do najczęściej stosowanych należą:

- Cleveland (**COC** – *Cleveland Open Cup*) (rys. 4.35) w większości krajów w tym w Polsce,
- Marcusson, w większości krajów Europy, w tym i w Polsce,
- Tag (Tag Open Cup), w krajach anglosaskich (USA, Anglia), ostatnio również w innych krajach europejskich,
- Brenken, w Rosji i niektórych innych krajach.

TABELA 4.1 Zastosowanie metod oznaczania temperatury zapłonu

Metoda oznaczania	Rodzaje oznaczenia	Zakres temperatury	Rodzaje produktów
Tygiel zamkniętym			
Abel-Pensky	Temperatura zapłonu	Powyżej 15°C	Rozpuszczalniki, benzyny lakiernicze, nafty
Tag Closed Cup	Temperatura zapłonu	Poniżej 90°C	Ciekłe produkty naftowe o lepkości poniżej 5,5 mm ² /s w temperaturze 40°C lub poniżej 9,5 mm ² /s w temperaturze 25°C
Pensky-Martens (PM)	Temperatura zapłonu	20 ... 275°C	Ciekłe produkty naftowe o lepkości poniżej 5,5 mm ² /s w temperaturze 40°C lub poniżej 9,5 mm ² /s w temperaturze 25°C
Tygiel otwarty			
Cleveland (COC)	Temperatura zapłonu Temperatura palenia	Powyżej 79°C	Ciekłe produkty naftowe o temperaturze zapłonu powyżej 79°C, z wyłączeniem olejów opałowych
Marcusson	Temperatura zapłonu Temperatura palenia	Powyżej 80°C	Ciekłe produkty naftowe
Tag Open Cup	Temperatura zapłonu Temperatura palenia	Poniżej 160°C	Ciekłe produkty naftowe, asfalty
Brenken	Temperatura zapłonu Temperatura palenia	Powyżej 70°C	Oleje napędowe, oleje smarne, asfalty i inne cieczy eksploatacyjne



Rys. 4.36 Zależność między temperaturą zapłonu wg Cleveland i Marcusson

Temperatura zapłonu w tyglu otwartym jest oznaczana dla olejów smarnych i innych cieczy eksploatacyjnych, w szczególności pracujących w układach otwartych.

Temperatura zapłonu, oznaczona w aparatach z tygłem zamkniętym, jest o kilkanaście stopni niższa od wyników uzyskiwanych w aparatach z tygłem otwartym. Praktycznie, temperatury zapłonu oznaczane jedną z przytoczonych metod w każdej z obu grup, nie różnią się istotnie. Przykład, dla przypadku metod wg Cleveland i Marcusson ilustruje wykres przedstawiony na rys. 4.36. Stosowanie tej lub innej metody wynika z tradycji kraju.

W przypadku niektórych produktów jest oznaczana temperatura zapłonu w tyglu otwartym i zamkniętym. Różnica temperatury zapłonu, oznaczona obydwojema metodami, jest dość dokładną miarą zawartości w produkcie substancji lotnych. Im ta różnica jest mniejsza, tym mniejsza jest zawartość substancji lotnych.

Temperatura zapłonu jest parametrem charakteryzującym produkty naftowe i inne cieczy eksploatacyjne pod względem skłonności do tworzenia z powietrzem mieszanek palnych lub wybuchowych. Na podstawie temperatury zapłonu można również wnioskować o obecności w produkcie substancji lotnych, będących zanieczyszczeniami lub pozostałościami z procesów technologicznych.

Podnoszenie temperatury produktu powyżej temperatury zapłonu prowadzi do osiągnięcia stanu, w którym ilość wydzielanych par jest równa ilości par spalanych w jednostce czasu. Temperatura, w której następuje taka równowaga, nazywa się temperaturą palenia.

Temperatura palenia – jest to najniższa temperatura, w której zapalone pary produktu palą się przez określony czas.

Temperatura palenia jest związana z lotnością produktu. Im wyższa temperatura wrzenia, tym wyższa temperatura palenia. Na temperaturę palenia ma wpływ prężność par, skład frakcyjny, skład chemiczny, ciśnienie, stężenie gazów obojętnych, a także warunki geometryczne przestrzeni, w której następuje palenie.

Oznaczanie temperatury palenia jest wykonywane w aparatach z tygłem otwartym przez dalsze ogrzewanie produktu po osiągnięciu temperatury zapłonu, aż do momentu, w którym pary po zapaleniu nie gasną w ciągu ustalonego czasu.

W tabeli 4.1 podano podstawowe zastosowania poszczególnych metod oznaczania temperatury zapłonu.

Do zastosowań specyficznych (np. do farb i lakierów) oraz w celu zwiększenia precyzji wyników badań, opracowano i znormalizowano wiele innych metod oznaczania temperatury zapłonu.

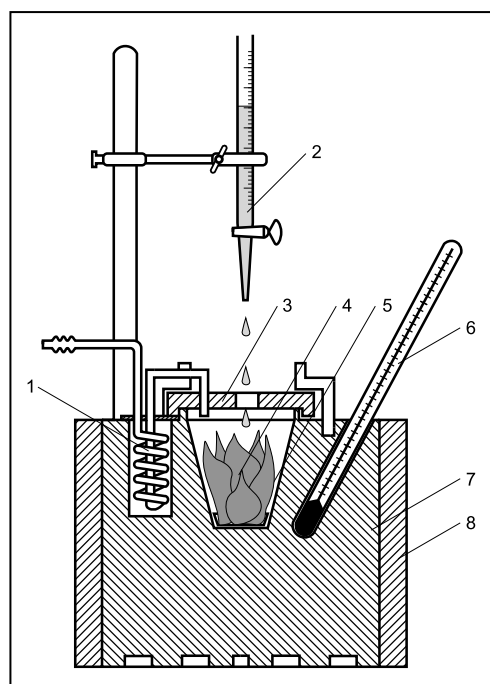
Od temperatury zapłonu należy odróżnić temperaturę samozapłonu.

Temperatura samozapłonu – jest to najniższa temperatura, w której następuje samoczynne zapalenie się par produktu w atmosferze powietrza.

Oznaczanie jest wykonywane przy zastosowaniu aparatu (rys. 4.37) o specjalnej konstrukcji. W metodzie tej produkt jest wkraplany, przy użyciu biurety do specjalnej komory ogrzewanej blokiem aluminiowym.

Przy pracy z produktami w temperaturze wyższej niż ich temperatura zapłonu, należy stosować szczególne środki ostrożności. Praca z produktami powyżej ich temperatury samozapłonu jest niedopuszczalna, z wyjątkiem przypadków, w których produkty ulegają spaleni, np. w silnikach.

Lekkie produkty naftowe i rozpuszczalniki są cieczami łatwopalnymi. Mogą one ulec zapaleniu przy zetknięciu się par z otwartym ogniem, iskrą elektryczną lub nagrzaną powierzchnią, a nawet wybuchowi, wywołanemu wyładowaniem elektryczności statycznej lub piorunem.



Rys. 4.37
Aparat do oznaczania temperatury samozapłonu
1 – rurka mosiężna do podgrzewania powietrza,
2 – biureta do badania produktem,
3 – pokrywa,
4 – komora spalania, 5 – wkładka metalowa,
6 – termometr do pomiaru temperatury bloku grzejącego,
7 – blok aluminiowy,
8 – osłona

TABELA 4.2 Klasy niebezpieczeństwa pożarowego cieczy łatwopalnych

Klasa niebezpieczeństwa pożarowego	Temperatura zapłonu cieczy, °C	Metoda oznaczania temperatury zapłonu
I	<21	Abel-Pensky
II	21...55	Abel-Pensky
III	55...100	Martens-Pensky

TABELA 4.3 Grupy samozapłonu gazów i par cieczy łatwo zapalnych

Grupa samozapłonu	Temperatura samozapłonu, °C
G1	>450
G2	300...450
G3	200...300
G4	135...200
G5	100...135

Nad swobodną powierzchnią tworzy się mieszanina par węglowodorów i powietrza. Jeżeli stężenie par w utworzonej mieszaninie osiągnie odpowiednią wartość, to płomień lub iskra o wystarczającej energii spowoduje zapłon. Po zapaleniu płomień rozchodzi się po powierzchni z prędkością zależną od panujących warunków. Prędkość rozchodzenia się płomienia nad spokojną, otwartą powierzchnią wynosi 1,2...1,4 m/s. Jeżeli produkt znajduje się w przestrzeni zamkniętej, np. w zbiorniku, prędkość ta wynosi 0,3...0,6 m/s, a przy turbulentnym ruchu 10...30 m/s. Po zapaleniu na całej powierzchni, jeżeli warunki, w których może zachodzić palenie będą zachowane, cała ilość produktu ulegnie wypaleniu. Prędkość wypalania się z powierzchni paliw i lotnych rozpuszczalników wynosi 2,5...10 mm/min.

Z punktu widzenia bezpieczeństwa pożarowego najważniejsza jest znajomość warunków, w których pary produktu mogą ulec zapaleniu lub wybuchowi. Warunki te są oceniane na podstawie następujących charakterystyk zapalności: temperatury zapłonu, temperatury samozapłonu, przedziału temperaturowego tworzenia mieszanin wybuchowych (granicy wybuchowości), przedziału stężeniowego tworzenia mieszanin wybuchowych oraz przedziału prężności par produktu, przy których może nastąpić wybuch. Charakterystyki zapalności produktów naftowych zależą od ciśnienia.

Najprostszym wskaźnikiem charakteryzującym zapalność produktu jest temperatura zapłonu. Dla paliw i lotnych rozpuszczalników jest ona oznaczana w tygłu zamkniętym, metodą Abelpensky'ego lub Martensa-Pensky'ego. W warunkach oznaczania energia płomienia, zapalającego wynosi 5...6 mJ, a prężność par w zamkniętej przestrzeni tygla wynosi 1...1,3 kPa. Aby taka prężność par została osiągnięta, produkt musi mieć odpowiednią temperaturę.

Temperatury zapłonu większości rozpuszczalników i benzyn są ujemne. Z tego względu w toku kontroli jakości nie są one oznaczane, natomiast temperatury zapłonu cięższych rozpuszczalników i paliw są traktowane jako ważne charakterystyki ich jakości. Temperatura zapłonu m.in. charakteryzuje bezpieczeństwo obchodzenia się z produktami i jest podstawą do zakwalifikowania poszczególnych rodzajów do odpowiedniej klasy bezpieczeństwa pożarowego. Polskie przepisy dzielą ciecze palne na trzy klasy niebezpieczeństwa pożarowego (tab. 4.2).

Temperatura samozapłonu jest ważną właściwością, charakteryzującą bezpieczeństwo pożarowe paliw i innych lotnych węglowodorów. W warunkach eksploatacji zjawisko samozapalenia produktu może mieć miejsce wówczas, gdy krople lub pary produktu zetkną się np. z nagrzaną powierzchnią silnika.

W zależności od temperatury samozapłonu par cieczy łatwo zapalnych, dzieli się je na pięć grup samozapłonu (tab. 4.3)

W zależności od klasy niebezpieczeństwa pożarowego i grupy samozapłonu obowiązują różne przepisy przy postępowaniu z cieczą.

Ważną, z punktu widzenia bezpieczeństwa pożarowego, właściwością lotnych produktów naftowych są granice wybuchowości. W przypadku, gdy w określonej przestrzeni stężenie par produktu

TABELA 4.4 Stężenie gazu obojętnego w powietrzu, zabezpieczające przed wybuchem par substancji lotnych

Gaz obojętny	Wzór chemiczny	Minimalne stężenie gazu obojętnego, % (V/V)
Bromek metylu	CH ₃ Br	4,0
Czterochlorek węgla	CCl ₄	7,5
Dwutlenek węgla	CO ₂	23,0
Azot	N ₂	31,0

będzie w granicach wybuchowości, zbliżenie płomienia lub zaiskwienie powoduje wybuch.

Poważne niebezpieczeństwo stwarzają opróżnione zbiorniki po produkcji. Ilość produktu, jaka znajduje się w opróżnionym zbiorniku jest zazwyczaj niewystarczająca do wytworzenia takiej ilości par, aby osiągnięta została górna granica wybuchowości. Natomiast dolna granica wybuchowości par lotnych rozpuszczalników i paliw węglowodorowych jest bardzo niska. Jest to powodem, że opróżniony zbiornik jest zagrożony wybuchem prawie w każdych warunkach. Z tego względu wszelkie prace z pustymi zbiornikami po produktach naftowych powinny być prowadzone z najwyższą ostrożnością i zgodnie z obowiązującymi w tym zakresie przepisami, przez wyspecjalizowany personel.

Zaistnieniu warunków do wybuchu przeciwdziała się wieloma metodami: dokładne usunięcie pozostałości produktu, wtłaczanie gorącej pary wodnej (parownicy zbiorników), uziemianie, a także wprowadzanie do zbiorników gazu obojętnego.

Zjawisko zawężania granic wybuchowości, przez wprowadzenie do przestrzeni gazowej zbiornika gazu obojętnego, jest wykorzystywane w niektórych konstrukcjach zbiorników magazynowych. W tym przypadku produkt jest przepłukiwany gazem obojętnym, gazem tym jest wypełniana również „poduszka” powietrzna nad produktem. Jako gazy obojętne są stosowane: dwutlenek węgla, azot, hel, bromek metylu, czterochlorek węgla, gazy spalinowe. Stężenie niektórych gazów obojętnych, zabezpieczające przed wybuchem podano w tabeli 4.4.

4.7 Właściwości smarne i przeciwozużyciowe

Zużycie spowodowane procesami tarcia w skojarzeniach trących, jest nazywane **zużyciem ściernym** a niekiedy **zużyciem trybologicznym**. Intensywność zużywania w obszarze tarcia jest zależna między innymi od właściwości substancji smarującej, ale także od geometrii styku, rodzaju ruchu oraz właściwości materiałów konstrukcyjnych skojarzenia trącego. Rozróżnienie poszczególnych procesów zużywania pozwala często na wyciągnięcie wniosków, dotyczących właściwości substancji smarującej. Rozróżnia się następujące rodzaje zużycia:

Zużycie ściernie jest wywołane mikroskrawaniem, bruzdowaniem lub rysowaniem powierzchni materiału. Jest ono powodowane obecnością w obszarach tarcia cząstek zanieczyszczeń mechanicznych o twardości większej lub porównywalnej z twardością materiału, lub też wystającymi nierównościami twardszego materiału. Proces zużywania ściernego występuje w miejscach tarcia suchego lub granicznego; w przypadku obecności w substancji smarującej twardych zanieczyszczeń lub, gdy nie nastąpi wytworzenie tzw. klina smarującego.

Zużycie adhezyjne występuje w obszarach wierzchołków chropowatości powierzchni. Powstają szczepienia powierzchni trących. Cząstki materiału są odrywane i rozmazywane na trących powierzchniach. Zużycie adhezyjne ma miejsce przy tarcu ślizgowym, o małych prędkościach względnych (do 0,2 m/s) i dużych naciskach jednostkowych (do 11 MPa).

Scuffing jest gwałtownym zużyciem adhezyjnym. Występuje on w miejscach przerwania filmu granicznego. Następuje wówczas szczepienie, zadzieranie lub zespawanie.

Łuszczenie (scaling) charakteryzuje się miejscowymi ubytkami

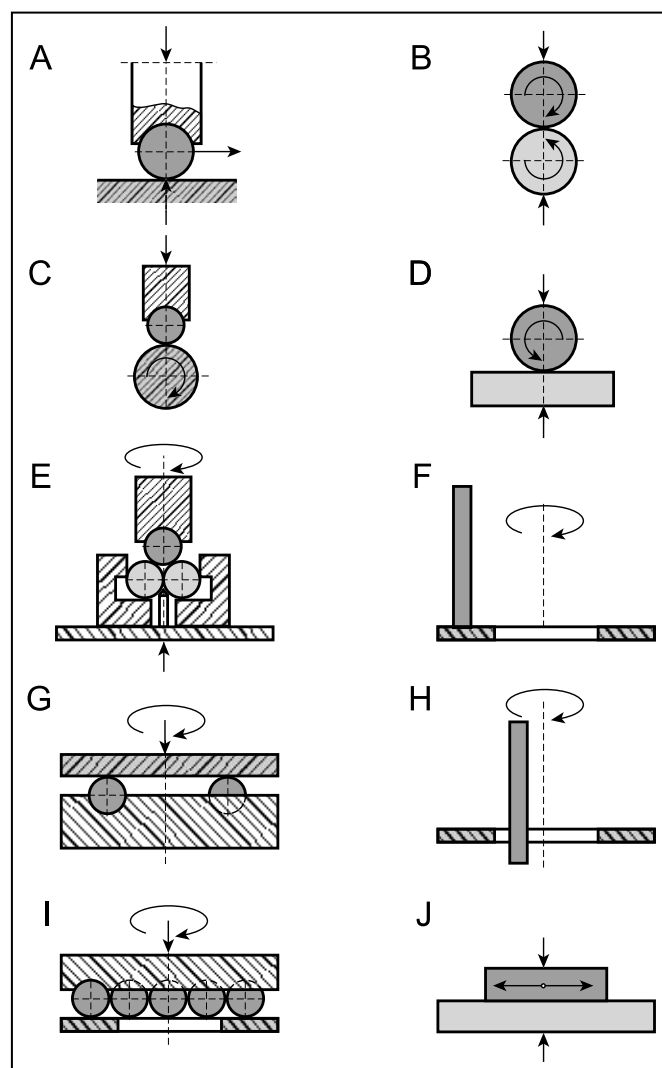
materiału, o kształcie łusek. Łuszczenie ma miejsce przy suchym styku podczas toczenia z poślizgiem. Pod wpływem cyklicznego oddziaływania naprężeń powstają mikropęknięcia, których ostatecznym efektem jest odrywanie materiału z powierzchni.

Pitting jest odmianą zużycia powierzchniowego. Powstaje on wskutek zmęczenia wierzchnich warstw materiału. W początkowym okresie powstają mikropęknięcia, które powiększając się, obejmują coraz większą powierzchnię. W mikropęknięcia wnika substancja smarująca. Rozsadza ona szczeliny aż do powstania ubytków materiału.

Zużycie zmęczeniowe powstaje wskutek zmęczenia powierzchni materiału w wyniku cyklicznego powstawania naprężeń. Powstają mikropęknięcia, w wyniku rozszerzenia których powstają następnie makropęknięcia. Efektem ostatecznym jest odrywanie cząstek materiału od podłoża.

Fretting jest to zużycie zmęczeniowe przy niewielkich przemieszczeniach stykających się powierzchni (pulsacja, drgania, drobne ruchy). Jest to zużywanie miejscowe. Towarzyszy mu najczęściej szereg zjawisk, jak: korozja, zużycie ściernie, utlenianie materiału itp.

Ocena właściwości trybologicznych substancji smarujących jest dokonywana metodami laboratoryjnymi (modelowymi) lub w toku badań eksploatacyjnych, prowadzonych w rzeczywistych warunkach pracy maszyny. Zaletami badań modelowych jest ich niska cena oraz krótki czas, wadą natomiast częsta niezgodność stosowanego do badań modelu z rzeczywistymi warunkami pracy



Rys. 4.38 Przykłady rozwiązań konstrukcyjnych skojarzeń trących maszyn do badań właściwości smarnych
 A – kula z płaszczyzną – styk punktowy, B – walec z walcem – styk liniowy,
 C – kula z walcem – styk punktowy, D – walec z płaszczyzną płaską – styk liniowy,
 E – kula z kulami – styk punktowy, F – trzpień z płaszczyzną – styk powierzchniowy,
 G – kule z płaszczyzną – styk punktowy, H – walec z walcem – styk liniowy,
 I – kule z płaszczyzną – styk punktowy, J – płaszczyzna z płaszczyzną – styk powierzchniowy

substancji smarującej. Badania modelowe pozwalają na odtworzenie najwyższej kilku parametrów procesów. Aby dostatecznie dobrze odtwarzały one warunki rzeczywiste, konieczne jest stosowanie większej liczby różnych modeli.

Zaletą badań eksploatacyjnych jest całkowita zgodność warunków badań z warunkami eksploatacji; wadami natomiast wysokie koszty i najczęściej długi czas uzyskania wyników.

Pomiar współczynników tarcia jest dokonywany najczęściej przy zastosowaniu różnego rodzaju momentomierzy typu: dynamometrów, czujników elektrycznych, piezoelektrycznych lub indukcyjnych. Właściwości trybologiczne substancji smarujących są oceniane przy użyciu maszyn do badań trybologicznych. W zależności od zastosowanych rozwiązań konstrukcyjnych i oprzyrządowania pomiarowego, maszyny do badań trybologicznych przy zadanych warunkach pracy (geometria skojarzenia trącego, naciski, prędkości względne trących powierzchni, rodzaj tarcia, temperatura, obecność gazów itp.), pozwalają na pomiar niektórych spośród następujących parametrów tarcia: siły tarcia, zużycia powierzchni materiałów trących, intensywność zużywania, temperatury w obszarach styku trących powierzchni, nacisków przy zatarciu.

Podstawową charakterystyką, wg której są klasyfikowane maszyny do badań trybologicznych, jest geometria styku trących elementów. Pod tym względem maszyny trybologiczne są dzielone na trzy podstawowe grupy:

- ze stykiem punktowym,
- ze stykiem liniowym,
- ze stykiem powierzchniowym.

Pod względem rodzaju ruchu wyróżnia się maszyny tarciove, w których jest realizowany:

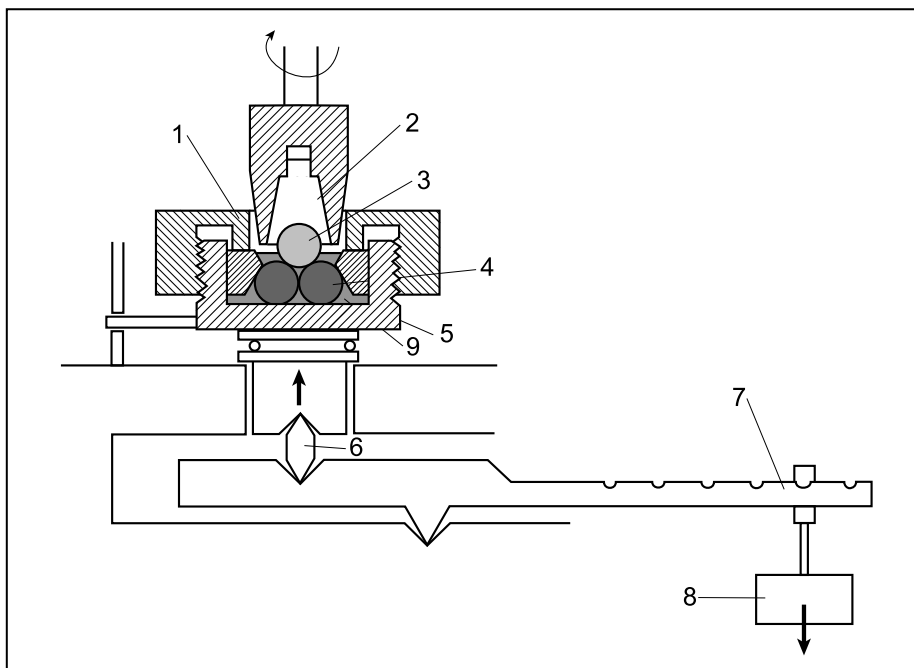
- ruch toczny,
- ruch ślizgowy,
- ruch toczno-ślizgowy.

Przykłady rozwiązań konstrukcyjnych skojarzeń trących występujących w maszynach do badań trybologicznych, przedstawiono na rys. 4.38. Wybór geometrii skojarzenia trącego w badaniach właściwości trybologicznych substancji smarnej powinien odwzorowywać geometrię rzeczywistego skojarzenia trącego.

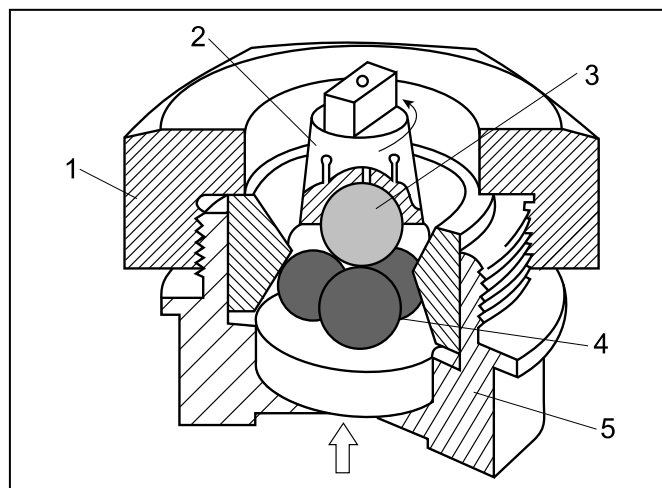
4.7.1 Maszyna czterokulowa

Do oceny właściwości trybologicznych olejów smarowych najczęściej jest stosowana maszyna czterokulowa. Jest to realizacja maszyny trybologicznej o styku punktowym i ruchu ślizgowym. W maszynie czterokulowej prędkość ślizgania jest stała, ale w niektórych rozwiązaniach konstrukcyjnych może być zmieniana stosownie do potrzeb. Obciążenie styku jest zmienne, w granicach od 0 do 8000 N. Temperatura środka smarowego może być ustalana. Najczęściej badania są wykonywane w temperaturze pokojowej.

Schemat maszyny czterokulowej przedstawiono na rys. 4.39. Skojarzenie trące w tej maszynie jest utworzone z czterech kul (rys. 4.40) o średnicy 12,7 mm, wykonanych ze stali łożyskowej 62,7 HRC. Trzy kule są umieszczone w pojemniku w kształcie miseczki, do której jest wlewana badana substancja smarująca. Czwarta kula jest zamocowana w uchwycie. W czasie badania obraca się ona z prędkością 1500 obr/min, co odpowiada prędkości przesuwu trących powierzchni 0,55 m/s. Kule znajdujące się w miseczce są dociskane do kuli zamocowanej w uchwycie za pomocą dźwigni. Siła dociskająca (obciążenie zadane) jest zmieniana w sposób ciągły lub skokowy. Może ona dochodzić do 12 000 N.



Rys. 4.39 Maszyna czterokulowa – schemat kinematyczny
1 – pokrywa mocująca kulki dolne, 2 – uchwyt kulki górnej, 3 – kulka górna (obrótowa), 4 – kulki dolne (nieruchome), 5 – naczynie z badanym olejem, 6 – przyrząd, 7 – dźwignia, 8 – obciążniki, 9 – badany olej



Rys. 4.40 Skojarzenie trące maszyny czterokulowej
1...5 oznaczenia jak na rys. 4.39.

Maszyna ma zamontowane urządzenia do termostatowania skojarzenia trącego w zakresie temperatury 233...573 K.

Pracę maszyny charakteryzują następujące parametry:

- obciążenie rzeczywiste kulek, P_r , obliczone wg rozkładu sił, może być wyznaczone ze wzoru (4.39):

$$P_r = 0,408 P \quad (4.39)$$

- obciążenie właściwe, P_{wt} , zwane obciążeniem zużycia, przypadające na zwiększoną w wyniku zużycia powierzchnię styku, obliczane jest ze wzoru (4.40):

$$P_{wt} = \frac{0,52 P}{d^2} \quad (4.40)$$

- obciążenie skorygowane P_s , obliczane jest ze wzoru (4.41):

$$P_s = \frac{P \cdot D_H}{d} \quad (4.41)$$

We wzorach (4.39...4.41) oznaczono:

P – obciążenie zadane,

d – średnica skazy (ślądu zużycia),

D_H – średnica odkształcenia sprężystego kulki wg Herta (tzw. średnica skaz Herta) obliczana ze wzoru (4.42):

$$D_H = 0,0873 \sqrt[3]{P} \quad (4.42)$$

Skazy Herta można praktycznie zaobserwować na powierzchni kulek, gdy po ich umieszczeniu w gnieździe maszyny czterokulowej zada się odpowiednie obciążenie bez nadawania maszynie obrotów. Kulki takie mają odciśnięte ślady o średnicach, które mogą być obliczone wg wzoru (4.42).

Średnice skaz Herta w układzie współrzędnych log-log tworzą linię prostą (patrz rys. 4.41).

Podstawowymi miarami właściwości trybologicznych (smarnych) substancji smarowej, wyznaczanymi przy zastosowaniu maszyny czterokulowej, są:

- **obciążenie dla 1 mm, (P₁)**, obciążenie nadane, dla którego średnica skazy wynosi 1 mm;
- **największe obciążenie nie zacierające, (P_N)**, obciążenie nadane, dla którego średnica skazy nie przekracza więcej niż 5% skompensowanej średnicy skaz, dla danego obciążenia;
- **średnica skaz, (P_{60s})**, wytartych na powierzchniach kulek, przy zadanym obciążeniu na dźwigni, w czasie jednogodzinowego biegu maszyny;
- **obciążenie zacierające, (P₂)**, definiowane jako najmniejsze obciążenie nadane, przy którym nastąpi wyraźne zwiększenie oporów tarcia, wskazujące na przerwanie filmu smarującego; parametr ten jest traktowany jako miara wartości nacisku, jaki nie może już być przeniesiony przez film smarujący;
- **graniczne obciążenie zużycia, (G₀₂)**, definiowane jako nacisk jednostkowy, wyrażany w N/m², określające nacisk w skojarzeniu trącym przy stałym obciążeniu nadanym i obliczane na podstawie średniej średnicy skaz powstałych na kulkach dolnych, w czasie biegu maszyny pod tym obciążeniem;
- **wskaźnik zużycia pod obciążeniem, (I_H)**, obliczany na podstawie wyników pomiarów średnic skaz dla 10 biegów, wyko-

nanych z kolejnymi obciążeniami, poprzedzającymi obciążenie zespawania;

- **obciążenie zaspawania, (G₂ P₂)**, najniższe obciążenie na dźwigni maszyny, przy którym w czasie jednogodzinowego biegu maszyny nastąpi zespawanie górnej kulki z zestawem trzech kulek dolnych.

Jeżeli wykonany zostanie pomiar średnic skaz pod różnymi obciążeniami, nadanymi na dźwigni maszyny, to na podstawie tych pomiarów jest sporządzany wykres tzw. krzywa zużycia pod obciążeniem, obrazujący właściwości smarne badanej substancji smarującej, co przedstawia rys. 4.41A.

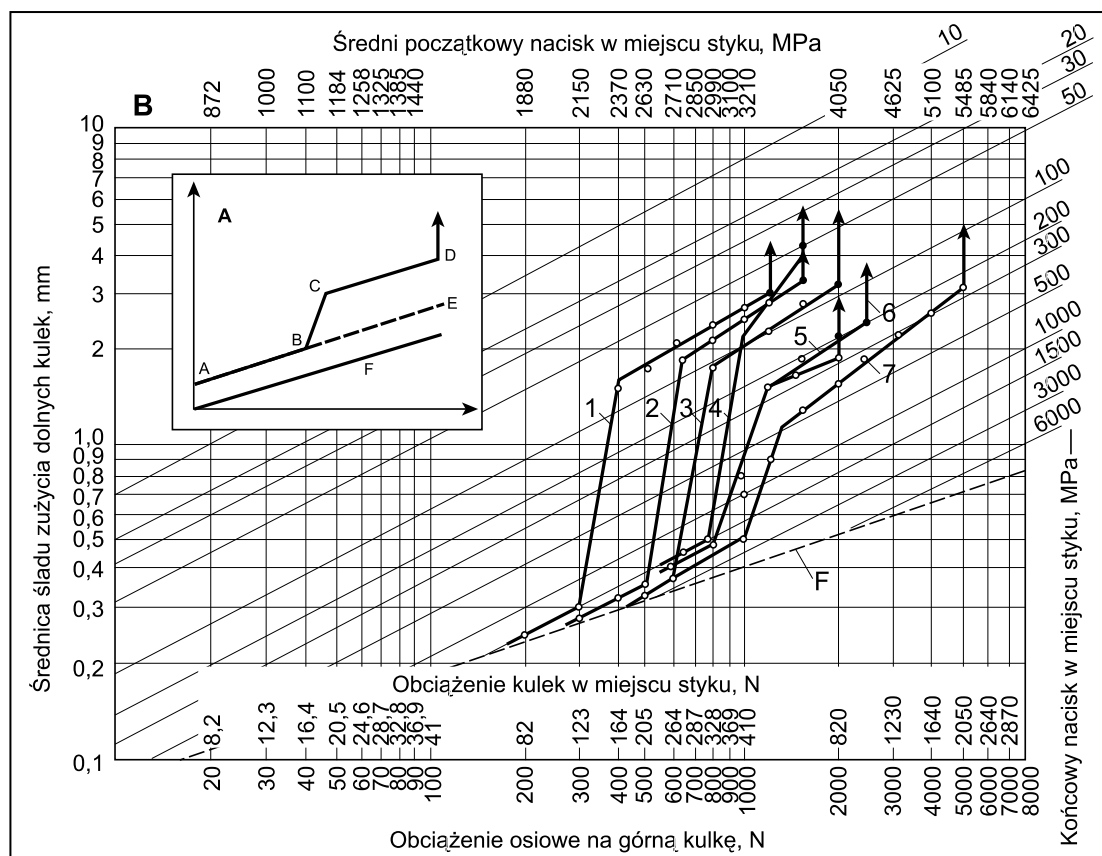
Pośród dwóch substancji smarujących, przy identycznych warunkach badania, ta ma lepsze właściwości smarne, dla której skutki wywołane takim samym obciążeniem górnej kulki są mniejsze.

Przebieg zużywania kul maszyny czterokulowej dla kilku wybranych olejów, w zależności od obciążenia, pokazano na rys. 4.41B.

Na podstawie pomiarów średnic skaz przy kolejnych obciążeniach, jest wykonywany wykres, tzw. krzywa zużycia pod obciążeniem, przedstawiający właściwości smarne i przeciwzużyciowe badanego środka smarowego. Na wykresie krzywej zużycia zaznaczono charakterystyczne punkty, odnoszące się do przebiegu zużywania. Najprostsza interpretacja rezultatów badań polega na porównaniu scharakteryzowanych parametrów dla oleju badanego i wzorcowego. Przyjmuje się, że spośród dwóch środków smarowych, przy identycznych warunkach badania, ten ma lepsze właściwości smarne i przeciwzużyciowe, dla którego skutki wywołane zadanym obciążeniem są mniejsze. Istnieje wiele możliwości interpretowania wyników uzyskiwanych przy zastosowaniu maszyny czterokulowej.

Przy użyciu różnych wersji maszyny czterokulowej są realizowane dwa podstawowe testy:

Przeciwzużyciowy (antiwear test – AW). W teście tym są utrzymywane obroty 1200 min⁻¹ lub w innej wersji 1800 min⁻¹. Obciążenie nadane wynosi 15 kG (metoda A) lub 40 kG (metoda B). Normatywny czas biegu maszyny 1 godzina. Obciążenie kulek (tzw. obciążenie nadane), uzyskuje się poprzez nałożenie na ramię dźwigni obciążników lub w inny sposób, zależnie od konstrukcji

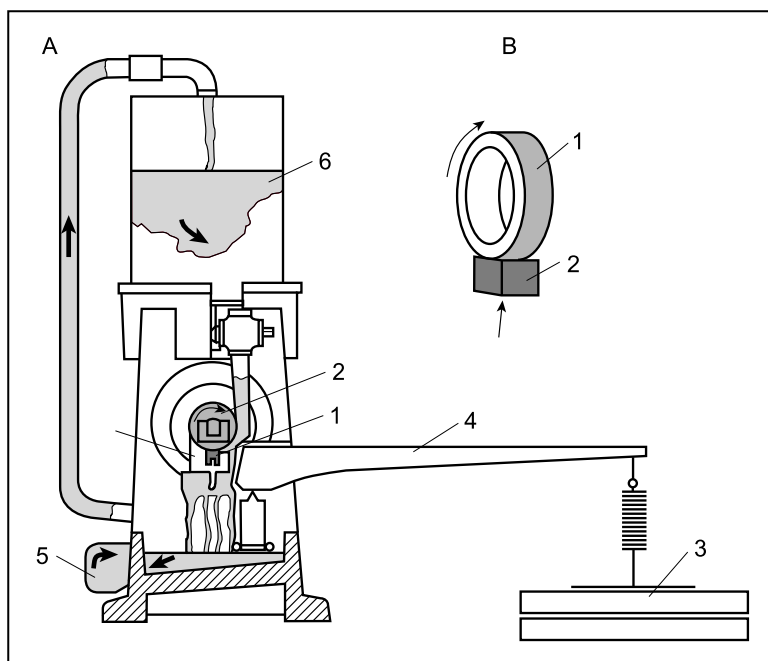


Rys. 4.41 Wyniki badań właściwości smarnych na maszynie czterokulowej
A – typowy przebieg zmian zależności średnicy skazy od obciążenia osiowego na górną kulkę,
ABE – linia kompensacyjna,
B – zatarcie, **D** – zespawanie,
F – linia średnic Herta.
B – wyniki badań wybranych olejów
1 – mineralny olej turbinowy, **2** – turbinowe oleje syntetyczne, **3,4,5** – oleje turbinowo-przekładniowe, **6** – silnikowy olej lotniczy, **7** – olej przekładniowy

maszyny. Szereg obciążeń jest dobrany tak, że logarytmy ich kolejnych wartości różnią się między sobą o 0,1. W wersji podstawowej, górnej kulce nadawany jest ruch obrotowy. Napęd kulki górnej jest nadawany silnikiem elektrycznym o mocy 1,5...2 kW.

Przeciwzatarciowy (*extreme pressure – EP*). W teście tym są utrzymywane stałe obroty na poziomie $1450 \pm 50 \text{ min}^{-1}$, co odpowiada prędkości przesuwu trących powierzchni – 0,55 m/s. Maksymalne obciążenie nadane może wynosić 12 000 N. Na kulki są nadawane coraz większe obciążenia, a następnie jest mierzona średnica szkarowatek powstałych na kulkach dolnych, po biegu maszyny na nadanym obciążeniu. W niektórych przypadkach zwiększanie obciążenia kontynuuje się aż do przerwania filmu olejowego (zatarcie) lub wystąpienia objawów zespawania. Następuje wówczas zatrzymanie biegu silnika lub gwałtowne zmniejszenie jego prędkości obrotowej.

Uniwersalność maszyny czterokulowej pozwala na realizację wielu różnych programów badań, które rozszerzają charakterystyki właściwości smarych olejów smarnych i smarów plastycznych. Wyniki badań, uzyskiwane przy zastosowaniu maszyny czterokulowej, służą do przybliżonej oceny właściwości smarych substancji smarowych, głównie olejów i smarów plastycznych stosowanych do smarowania przekładni i łożysk.



Rys. 4.42 Zasadnicze elementy maszyny Timken
A – schemat maszyny, B – skojarzenie trące
1, 2 – pierścieni i blok skojarzenia trącego,
3 – obciążniki, 4 – dźwignia, 5 – pompa przetwarzająca badany olej, 6 – zbiornik badanego oleju

4.7.2 Maszyna Timken

Do oceny właściwości smarych olejów smarnych i smarów plastycznych używana jest maszyna Timken, której uproszczony schemat i zasadę działania przedstawia rys. 4.42A. W skojarzeniu trącym maszyny Timken występuje styk liniowy. Maszyna służy do oceny trwałości filmu smarowego między ślizgowymi elementami trącymi oraz do pomiaru współczynnika tarcia. Testowe skojarzenie trące o styku liniowym, stanowią kłosek i pierścien (rys. 4.42B), wykonane ze stali o twardości 60...62 HRC. Pierścien jest obracany, a kłosek dociskany dźwignią do pierścienia siłą 50...1000 N. Prędkość obrotowa pierścienia jest nastawiana na 500, 750, 1000 i 1500 min^{-1} , co odpowiada prędkościom poślizgu, odpowiednio: 0,92; 1,37; 1,84 i 2,74 m/s. Powierzchnie trące są smarowane substancją smarującą spływającą ze zbiornika.

Właściwości smarne oleju lub smaru plastycznego są oceniane na podstawie pomiaru momentu oraz ubytku masy klocka po określonym czasie badania oraz wartości momentu tarcia. Mogą być oceniane następujące parametry:

- największe obciążenie nie zacierające,
- wytrzymałość środka smarowego na naciski,
- współczynnik tarcia,
- przebieg procesu zużywania.

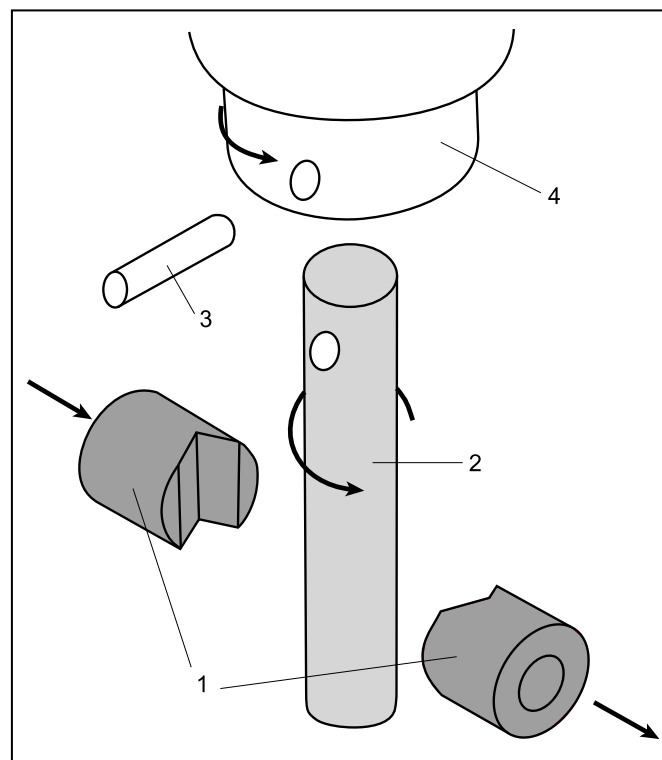
Rezultaty testów na maszynie Timken służą do wstępnej oceny przydatności środka smarowego do smarowania łożysk ślizgowych oraz przekładni zębatych.

4.7.3 Maszyna Falex

W skojarzeniu trącym w maszynie Falex występuje styk liniowy.

Model skojarzenia trącego (rys. 4.43) o styku liniowym, składa się z dwóch bloków z wycięciami (szczęk) dociskanych do wałka obracającego się ze stałą prędkością obrotową $240 \pm 10 \text{ min}^{-1}$, co odpowiada prędkości poślizgu około 0,1 m/s. Podstawowe metody badań na tej maszynie polegają na wyznaczeniu obciążenia, przy którym następuje zatarcie skojarzenia trącego maszyny, zanurzonego w badanym środku smarnym. W badaniu tym prędkość obrotowa jest stała, a obciążenie jest zwiększane w sposób ciągły lub dyskretny.

Maszyna Falex pozwala zarówno na badanie właściwości EP



Rys. 4.43 Zasadnicze elementy skojarzenia trącego maszyny Falex
1 – szczęki, 2 – wałek, 3 – trzpień mocujący wałek, 4 – głowica napędu

jak i właściwości AW. Służy ona do oceny właściwości smarych ciekłych środków smarnych przy ekstremalnych obciążeniach.

W teście EP są realizowane dwa podstawowe badania:
A – w którym obciążenie jest zwiększane w sposób ciągły,
B – w którym obciążenie jest zwiększane w sposób dyskretny, w tempie 1112 N na minutę.

W teście AW są badane właściwości przeciwzużyciowe olejów smarnych.

Rezultaty testów na maszynie Falex służą do oceny trwałości filmu olejowego środka smarowego oraz pomiaru współczynnika tarcia.

4.7.4 Maszyna FZG

Maszyna FZG jest jednym z podstawowych testów stosowanych do oceny właściwości smarnych i przeciwzużyciowych olejów przekładniowych i smarów plastycznych, stosowanych do smarowania przekładni zębatych. Zasadnicze podzespoły aparatu FZG przedstawiono na rys. 4.44.

Elementami badawczymi maszyny FZG jest para kół zębatych (małe i duże) o zębach prostych. Są one napędzane silnikiem elektrycznym poprzez przekładnię przenoszącą obciążenia. Koła badawcze i przenoszące obciążenia są połączone dwoma wałami. Wał koła małego jest podzielony i połączony ze sprzęgłem obciążającym. Część sprzęgła obciążającego jest przymocowana do podstawy, podczas gdy druga część (wał skrętny) jest obciążany ciężarkami poprzez dźwignię. Po skręceniu sprzęgła następuje jego odciążenie. W ten sposób jest przykładany statyczny moment obrotowy, który można zmierzyć przy użyciu wałka skrętnego i miernika. Stopień obciążenia jest ustalony w zakresie 1...12. Asynchroniczny silnik elektryczny kompensuje straty tarcia w układzie. Koła badawcze (ściśle znormalizowane) są smarowane zanurzeniowo badanym olejem, który jest podgrzewany grzałką zamontowaną w skrzyni przekładniowej do ustalonej temperatury w zakresie do 150°C, przy czym za normatywną uznano temperaturę 90°C. W wersjach badawczych możliwe są inne rozwiązania układu smarowania kół zębatych, np. natryskowo.

Zużycie kół zębatych (Δm) jest oceniane poprzez pomiar (ubytek) ich masy po każdym z 13 biegów, dla każdego z kół. W przypadku gdy środek smarny spełnia wymagania dla momentu obrotowego 12, taki wynik jest oznaczany jako: „12+”, „12 przechodzi” lub „13”.

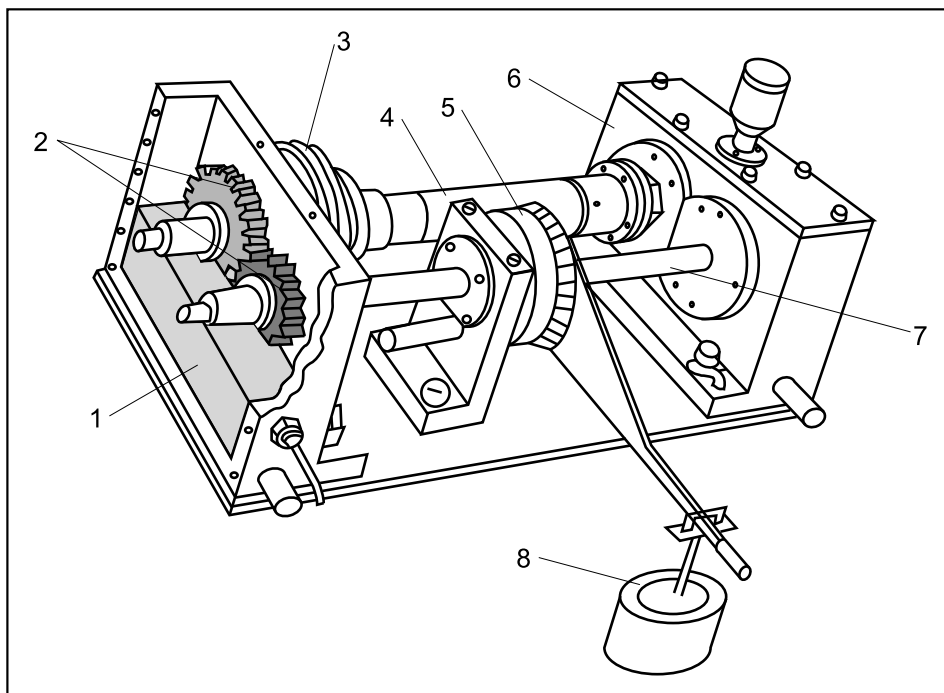
Stanowisko badawcze FZG pozwala na ocenę możliwości przenoszenia obciążeń w układzie przekładni zębatej, o zębach prostych. Najczęściej są realizowane dwa podstawowe testy:

- **A/8,3/90** – według tego testu są oceniane odporność na zatarcie i właściwości przeciwzużyciowe olejów przekładniowych, metodą wagową. Koła zębate (typu A) są stopniowo obciążane w 15 minutowym biegu, przy prędkości obwodowej 8,3 m/s i temperaturze początkowej oleju wynoszącej 90°C. Po każdym biegu koła badawcze są wymontowywane i jest określany ubytek ich masy. Z przebiegu krzywej (rys. 4.45) są obliczane: zatarcie właściwe oraz stopień obciążenia niszczącego, na podstawie skokowej zmiany masy.
- **A/2,76/50** – według tego testu są oceniane właściwości przekładniowych smarów plastycznych. W teście tym prędkość obwodowa wynosi 2,76 m/s, a temperatura smaru 50°C. Ponieważ w przypadku smarów plastycznych, większe znaczenie eksploatacyjne mają właściwości przeciwzużyciowe niż przeciwzatarciowe wykonuje się biegi 45 minutowe, a czas trwania testu wynosi: 30, 100 lub 200 godzin.

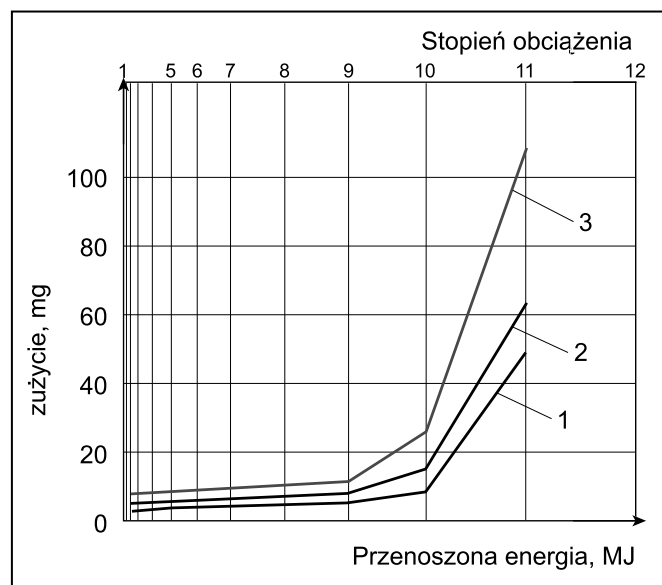
Rezultaty testów są nanoszone na wykres (rys. 4.45) z którego odczytywane są podstawowe właściwości środka smarnego: dolna i górna granica zacierania (stopień obciążenia niszczącego), jednostkowa zmiana masy dla wybranego przedziału stopni obciążenia.

Nowsze, lepiej wyposażone wersje aparatu FZG pozwalają na wykonanie dodatkowych testów, jak test na zacieranie – A/057/121/10, test Rydera – R/46,5/74, test na ścinanie – A/16/6/90/5, test zmatowienia powierzchni, test na pitting. We wszystkich testach są stosowane oleje wzorcowe o dokładnie znanych właściwościach.

Badania olejów i smarów przekładniowych na aparacie FZG pozwalają na wszechstronną ocenę środków smarnych. Z tego



Rys. 4.44 Zasadnicze podzespoły maszyny FZG
1 – badany olej, 2 – zębate koła testowe, 3 – sprzęgło pomiarowe momentu obrotowego, 4 – wałek napędzający koło zębate duże (prędkość obrotowa 1760 min⁻¹), 5 – przekładnia przenosząca obroty z silnika, 6 – sprzęgło obciążające, 7 – wałek napędzający koło zębate małe (prędkość obrotowa 2640 min⁻¹), 8 – obciążniki



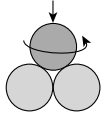
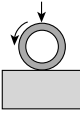
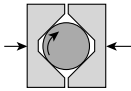

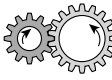
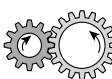
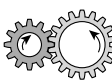
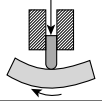
Rys. 4.45 Rezultaty testu FZG – przykładowa zależność zużycia kół zębatych od energii przenoszonej przez przekładnię testową oraz stopnia obciążenia przekładni
1 – krzywa zużycia koła małego, 2 – krzywa zużycia koła dużego, 3 – sumaryczne zużycie obu kół testowych

względu, są one powszechnie stosowane do oceny właściwości eksploatacyjnych środków smarnych przeznaczonych do przekładni przemysłowych. Jednak należy mieć na względzie, że środek smarny wykazujący w teście FZG wysoki stopień obciążenia niszczącego nie gwarantuje równie dobrych właściwości eksploatacyjnych. Rezultaty testu FZG mogą jedynie stanowić wstępną przesłankę do oceny właściwości przeciwzatarciowych i przeciwzużyciowych.

4.7.5 Maszyna L-60

Maszyna L-60 służy do oceny skłonności olejów przekładniowych do wydzielania szlamów i laków w podwyższonych temperaturach pracy przekładni. Laki i szlamy mogą spowodować przyspieszone zużywanie powierzchni skojarzeń trących oraz

TABELA 4.5 Podstawowe charakterystyki najczęściej stosowanych maszyn do badań właściwości smarnych i przeciwzużyciowych cieczy eksploatacyjnych

Maszyna badawcza	Normy na metody badań	Skojarzenie trące	Rodzaj styku	Zastosowanie testów
Czterokulowa	ASTM D 2596 ASTM D 2783 ASTM D 4172 ASTM D 5183 DIN 51350/1/4 PN-76/C-04147		Punktowy	Badania właściwości przeciwzużyciowych i EP olejów smarnych, smarów plastycznych i innych cieczy eksploatacyjnych.
Timken	ASTM D 2509 ASTM D 2782 IP 326 IP 240 DIN 51434/T3 PN-C-04073		Liniowy	Badania właściwości przeciwzużyciowych oraz EP smarów plastycznych. Badania właściwości EP, przeciwzużyciowych olejów smarnych.
Falex	ASTM D 2670 ASTM D 2714 ASTM D 3233 ASTM D 3704		Liniowy	Badania właściwości stałego filmu smarującego. Badania właściwości EP, przeciwzużyciowych olejów smarnych. Badania właściwości smarów plastycznych.
Almen – Wieland	Instrukcja producenta		Powierzchniowy	Badanie właściwości przeciwzużyciowych i maksymalnego obciążenia olejów smarnych i smarów plastycznych.
FZG	ASTM D 1947 ASTM D 5182 IP 334 IP 351 DIN 51374/1 ISO 144635-1 PN-78/C-04169		Liniowy	Badane właściwości przeciwzużyciowych olejów smarnych i smarów plastycznych; w szczególności olejów przekładniowych.
Ryder	ASTM D 11947		Liniowy	Badane właściwości przeciwzużyciowych turbinowych olejów lotniczych.
I. A. E.	IP 166		Liniowy	Badane właściwości przeciwzużyciowych turbinowych olejów lotniczych.
Vickers	ASTM D 2882 IP 281 DIN 51 389 PN-87/C-04048		Punktowy	Badanie właściwości przeciwzużyciowych termooksydacyjnych cieczy hydraulicznych, olejów turbinowych, olejów przekładniowych.

uszkodzenia uszczelnień. Test L-60, początkowo przewidziany do oceny olejów do przekładni pojazdów, znajduje coraz powszechniejsze zastosowanie do badań precyzyjnych przekładni przemysłowych pracujących w wysokich temperaturach i w warunkach powodujących utlenianie oleju.

Badania są wykonywane na specjalnym stanowisku, wyposażonym w przekładnię testową, złożoną z dwóch kół zębatych. Temperatura oleju jest regulowana i może być dostosowana do temperatury pracy oleju w rzeczywistej przekładni. W komorze przekładni umieszcza się 120 ml badanego oleju oraz miedziany katalizator utleniania. Przez olej jest przepuszczany strumień powietrza w ilości 1,1 litra/godz. Obracające się koła zębate rozpraszają powietrze w oleju. Badanie najczęściej jest prowadzone w ciągu 50 godzin, ale w szczególnych przypadkach może być przedłużone.

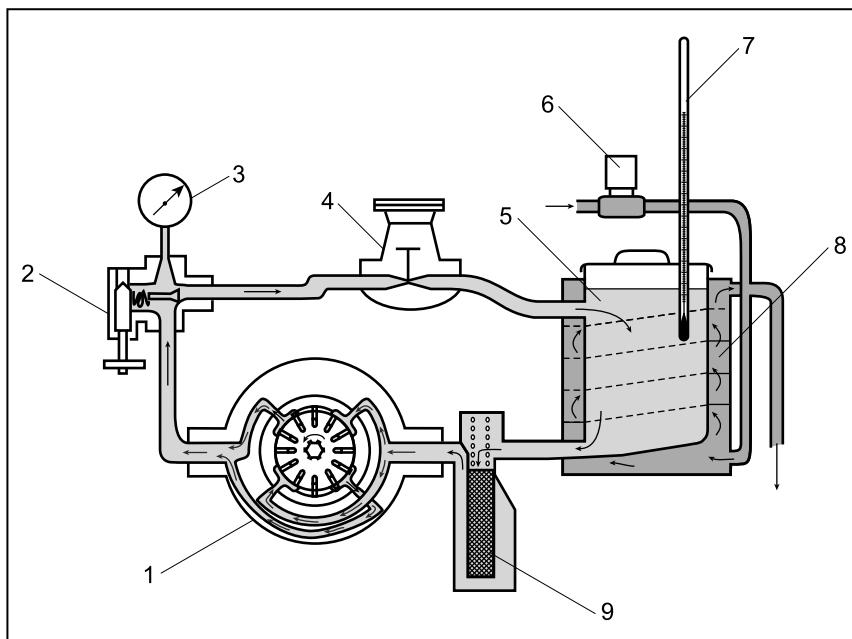
Po upływie ustalonego czasu pracy olej jest zlewany, a przekładnia rozmontowywana. Ocena skłonności oleju do wydzielania osadów i laków jest dokonywana na podstawie ilości laków i szlamów odłożonych na kołach zębatych, zmiany lepkości oleju oraz zawartości substancji nierozpuszczalnych w pentanie i toluenie.

Test L-60 jest stosowany zarówno do oceny gotowych olejów przekładniowych jak i w przypadku ustalania zestawu (pakietu) dodatków. Ocenia się, że na powstawanie osadów i laków decydujący wpływ mają dodatki zawarte w oleju, natomiast oleje bazowe mają znaczenie drugorzędne.

4.7.6 Pompa Vickers

Do badań właściwości smarnych i stabilności termicznej cieczy hydraulicznych jest stosowana tzw. pompa Vickers, której schemat obiegu cieczy hydraulicznej i podstawowe elementy przedstawiono na rys. 4.46. W aparacie tym ciecz hydrauliczna jest przetłaczana przez układ przy pomocy nurnikowej pompy testowej 1, pod ciśnieniem 1000 psi (funt/cal²) w ciągu 1000 godzin. Temperatura cieczy hydraulicznych na bazie wodnej jest utrzymywana na poziomie 150°F a cieczy na bazie olejów 175°F. Stabilność termooksydacyjna badanej cieczy hydraulicznej jest oceniana na podstawie zmian: lepkości kinematycznej, liczby kwasowej i barwy, a właściwości przeciwzużyciowe na podstawie zużycia czoł nurników. Test na pompie Vickers jest powszechnie stosowany w badaniach wysokiej jakości cieczy hydraulicznych oraz olejów wielofunkcyjnych, np.: przekładniowo-hydraulicznych, silnikowo-przekładniowo-hydraulicznych, a także innych cieczy przeznaczonych do pracy w układach wyposażonych w pompy nurnikowe.

W tabeli 4.5 przedstawiono podstawowe charakterystyki najczęściej stosowanych maszyn do badań właściwości smarnych. Zasadniczą różnicą w budowie tego typu maszyn jest konstrukcja skojarzenia trącego oraz rodzaj realizowanego styku.



Rys. 4.46 Podstawowe zespoły i zasada działania pompy Vickers, do badania właściwości przeciwwyżyciowych i stabilności termooksydacyjnej cieczy hydraulicznych
 1 – pompa nurnikowa Vickers, 2 – zawór jednokierunkowy, 3 – manometr, 4 – regulator ciśnienia, 5 – zbiornik cieczy hydraulicznej, 6 – regulacja przepływu czynnika chłodzącego, 7 – termometr do pomiaru temperatury badanej cieczy hydraulicznej, 8 – chłodnica, 9 – filtr

Urządzenia te lepiej lub gorzej modelują rzeczywiste warunki pracy określonych substancji smarnych lub innych płynów eksploatacyjnych.

4.8 Stabilność termiczna i termooksydacyjna

Jednoczesne działanie podwyższonej temperatury, tlenu z powietrza oraz katalitycznego działania metali, są powodem utleniania środków smarnych. Proces ten prowadzi do zmian składu chemicznego środka smarnego. Utlenianie zachodzi zarówno w olejach smarnych jak i smarach plastycznych. Niektóre składniki ulegają termicznemu rozkładowi, inne polimeryzują, a jeszcze inne ulegają przemianom chemicznym, które najczęściej prowadzą do powstawania substancji o charakterze kwasów i związków wielcząsteczkowych.

Produkty utleniania oddziałują na materiały konstrukcyjne układu smarowania i smarowanych skojarzeń trących, a także osadzają się na wewnętrznych ściankach układu. Zachodzące procesy utleniania i rozkładu termicznego zmieniają właściwości eksploatacyjne środka smarnego. Powstające produkty rozkładu przyspieszają procesy utleniania pozostałych składników oleju. Proces ten często jest nazywany starzeniem środka smarnego. Po pewnym czasie eksploatacji zmiany właściwości są tak głębokie, że zachodzi konieczność wymiany środka smarnego na nowy.

Procesy rozkładu termicznego i termooksydacyjnego są szczególnie istotne w przypadku olejów smarnych i innych cieczy eksploatacyjnych pracujących w podwyższonych temperaturach, tj.: olejów silnikowych, olejów sprężarkowych, olejów hydraulicznych, olejowych nośników ciepła, olejów hartowniczych, olejów obróbczych, smarów wysokotemperaturowych, ale również i pozostałych.

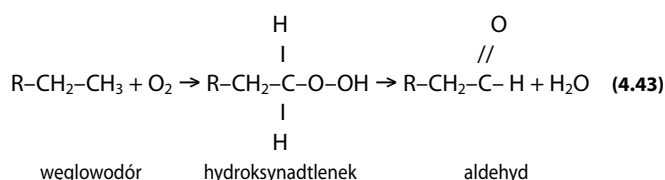
W wyniku rozkładu termicznego (krakowania), powstają koks oraz wielcząsteczkowe żywice, zwane lakami. Wchodzą one w skład nagarów i laków, odkładających się na wewnętrznych ściankach układu smarowania, filtrach olejowych, obrabianych termicznie częściach itp., zatykają przewody doprowadzające olej do smarowanych skojarzeń trących. Istotnym zmianom ulegają lepkość, liczba kwasowa, liczba zasadowa, temperatura zapłonu, działanie korodujące i inne właściwości istotne z punktu widzenia

eksploatacji. Niektóre produkty utleniania i rozkładu termicznego są wytrącane z oleju, jako tzw. zanieczyszczenia mechaniczne.

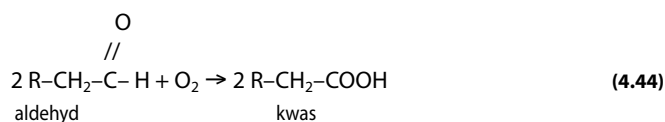
Dynamika utleniania i rozkładu termicznego oleju zależy od odporności termicznej i termooksydacyjnej oleju a także od bardzo wielu czynników zewnętrznych. Czynniki zewnętrzne, wpływającymi na szybkość procesów rozkładu termicznego i termooksydacyjnego są:

- temperatura pracy,
- obecność metali katalizujących procesy utleniania (Cu, Pb, Fe),
- czas pracy,
- łatwość dyfuzji tlenu w głąb warstwy oleju,
- ciśnienie.

W procesie utleniania olejów węglowodorowych powstają produkty utleniania, takie jak: alkohole, aldehydy, kwasy organiczne. Proces utleniania rozpoczyna się od powstania nadtlenu. Proces ten, w daleko idącym uproszczeniu, zachodzi w sposób następujący: tlen przyłącza się do wiązania C-H, tworząc hydroksynadtlenek. W wyniku rozkładu hydroksynadtlenku powstaje keton lub aldehyd, wg reakcji (4.43).

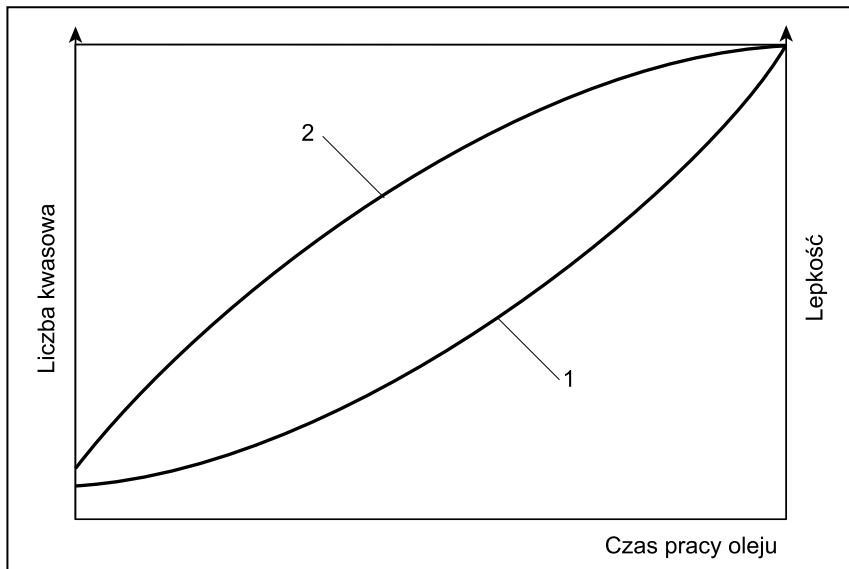


Dalsze utlenianie aldehydu prowadzi do powstania kwasu organicznego, wg reakcji (4.44).



Na przebieg procesów utleniania i rozkładu termicznego ma wpływ skład chemiczny oleju. Węglowodory parafinowe wykazują największą odporność na utlenianie. Przy czym, odporność na utlenianie tej grupy węglowodorów zależy od rozgałęzienia łańcucha. W cząsteczce węglowodoru najbardziej podatny na utlenianie jest trzeciorzędowy atom węgla. Węglowodory aromatyczne bez podstawników wykazują znaczną odporność na utlenianie. Pierścień aromatyczny na ogół nie ulega rozerwowaniu. Boczne podstawniki utleniają się stosunkowo łatwo. Węglowodory naftenowe, w zakresie odporności na utlenianie, zajmują miejsce pośrednie. Składniki olejów syntetycznych na ogół są tak dobierane, aby ich odporność na oddziaływanie tlenu była wystarczająco dobra w warunkach eksploatacji. Poszczególne grupy olejów syntetycznych wykazują zróżnicowaną odporność na utlenianie. Na stan utlenienia olejów ma również wpływ: katalityczne oddziaływanie metali, czas pracy, dolewki, zawartość dodatkowa szczególnie inhibitorów utleniania. Przykładowy przebieg utlenienia oleju smarnego, w zależności od czasu pracy i temperatury, oceniany poprzez liczbę kwasową oraz lepkość, przedstawia rys. 4.47.

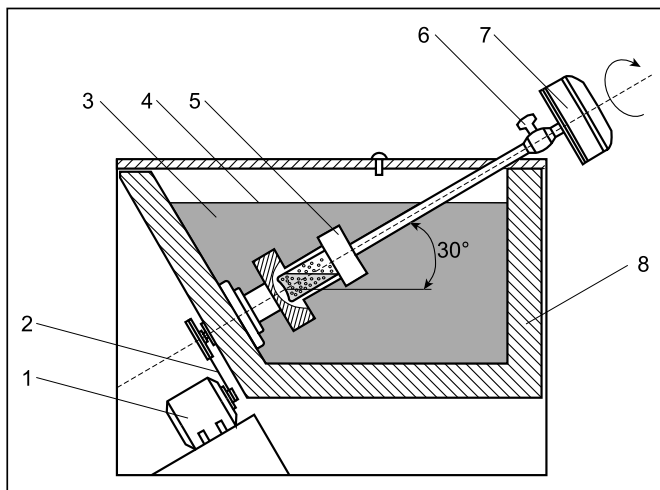
Metody oceny stabilności termicznej i termooksydacyjnej olejów smarnych są zróżnicowane i jest ich wiele. Na ogół modelują one warunki pracy oleju w zakresie: temperatury, czasu, kontaktu z powietrzem, katalitycznego oddziaływania metali i innych parametrów, istotnych z punktu widzenia warunków użytkowania. Różne metody są stosowane w przypadku olejów silnikowych, hydraulicznych, turbinowych itp. Opracowano i znormalizowano kilka metod mających charakter uniwersalny. Należą do nich:



Rys. 4.47 Charakter zmian lepkości i liczby kwasowej oleju smarowego od czasu pracy w maszynie
1 – lepkość, 2 – liczba kwasowa

- test w bombach rotujących (RBOT – *rotating bomb oxidation test*),
- test stabilności termooksydacyjnej inhibitowanych olejów turbinowych,
- test stabilności olejów turbinowych (TOST – *turbine oil stability test*).

Test RBOT w bombach rotujących jest wykonywany z zastosowaniem aparatu przedstawionego na rys. 4.48. Zasadniczą częścią aparatu jest bomba z podłączonym rejestratorem ciśnienia. W bombie, w szklanym pojemniku, jest umieszczony katalizator w postaci spirali wykonanej z drutu miedzianego, próbka badanego oleju (50 g) oraz 5 ml wody. Do bomby jest włączany tlen pod ciśnieniem (90 psi). Zestaw bomba-rejestrator jest umieszczany w łaźni wodnej o temperaturze 95°C lub olejowej najczęściej o temperaturze 150°C i obracany z prędkością 100 obr/min. Czas badania wynosi 24 h lub do określonego spadku ciśnienia. Miarą odporności oleju na utlenianie jest czas, po którym ciśnienie tlenu obniży się do 25 psi.



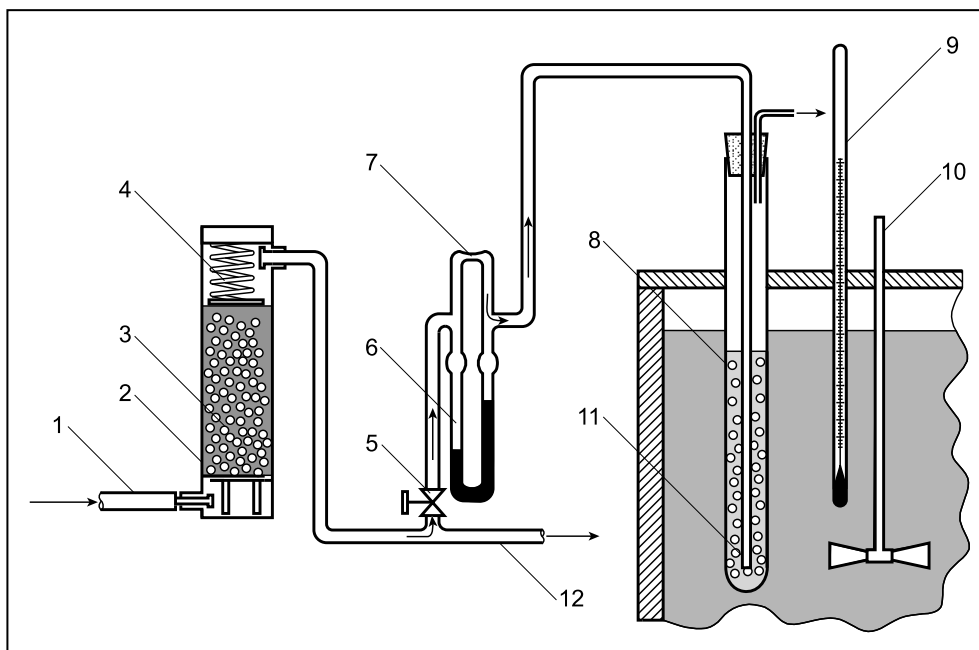
Rys. 4.48 Stanowisko do badania odporności termooksydacyjnej olejów smarowych w bombach rotujących (RBOT)
1 – silnik elektryczny, 2 – przekładnia pasowa, 3 – łaźnia wodna lub olejowa, 4 – poziom oleju, 5 – bomba z próbką badanego oleju, 6 – zawór, 7 – rejestrator ciśnienia, 8 – izolacja cieplna

RBOT jest głównie przeznaczony do badania inhibitowanych olejów turbinowych. Jest on również, z różnymi modyfikacjami, stosowany do innych rodzajów olejów, np.:

- oleje przekładniowe są badane w temperaturze łaźni wynoszącej 130°C;
- oleje elektroizolacyjne w temperaturze 140°C, itp.

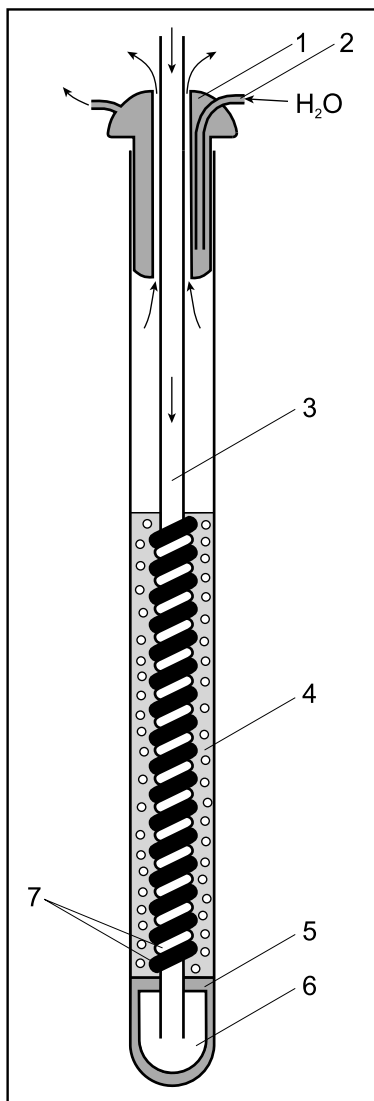
Do oceny stabilności termooksydacyjnej olejów i innych cieczy eksploatacyjnych zawierających dodatki EP, np. olejów: przekładniowych, hydraulicznych i wielu innych, jest stosowany test utleniania (TOST), dla którego schemat aparatury przedstawiono na rys. 4.49. Badanie jest prowadzone w temperaturze 95°C przy ciągłym przepływie powietrza z wydatkiem 10 litrów/h, przez próbkę oleju o objętości 300 ml umieszczoną w specjalnej probówce. Według tej metody są badane oleje: turbinowe, hydrauliczne i inne.

Badanie olejów mineralnych i syntetycznych z inhibitorami utleniania jest prowadzone z użyciem aparatury analogicznej jak w przypadku TOST, ale czynnikiem utleniającym jest tlen, przepływający przez badaną próbkę oleju z wydatkiem 3 litry/h. Próbka w ilości 300 ml jest umieszczona w probówce (rys. 4.50) w kontakcie z 60 ml wody i spiralnie nawiniętym katalizatorem (np.: Cu). Standardowa temperatura łaźni wynosi 95°C, a czas badania 1000 h.



Analogiczne metody badania odporności na utlenianie są stosowane w odniesieniu do różnych olejów smarowych. Metody te różnią się temperaturą pomiaru, czasem trwania badania, stosowanymi katalizatorami i objętością próbki. W większości przypadków, odporność na utlenianie olejów jest oceniana na podstawie zmiany jednego lub kilku z następujących parametrów:

Rys. 4.49 Schemat aparatury do badania stabilności termooksydacyjnej olejów smarowych z dodatkami EP
1 – wlot powietrza, 2 – kolumna absorpcyjna, 3 – żel krzemionkowy (osuszacz), 4 – sprężyna, 5 – zawór do regulacji przepływu powietrza, 6 – przepływomierz, 7 – zwężka przepływomierza, 8 – probówka na badany olej, 9 – termometr do pomiaru temperatury łaźni, 10 – mieszałko, 11 – badany olej, 12 – odprowadzenie nadmiaru powietrza



Rys. 4.50 Pomiarowa część aparatu do badania stabilności termooksydacyjnej inhibitowanych olejów turbinowych
 1 – chodnica wodna, 2 – doprowadzenie wody, 3 – przewód doprowadzający tlen, 4 – próbka badanego oleju, 5 – woda, 6 – bełkotka, 7 – katalizator

- lepkości w temperaturze 40°C i/lub 100°C,
- liczby kwasowej,
- zawartości osadów, mierzonej różnymi metodami,
- pozostałości po koksowaniu i w razie potrzeb innych.

W przypadku olejów, które podczas pracy nie mają kontaktu z powietrzem obok odporności termooksydacyjnej jest badana odporność termiczna. Badanie jest prowadzone w określonej temperaturze i czasie, bez dostępu powietrza. Do takich olejów należą np. olejowe nośniki ciepła (patrz p. 15).

W przypadku niektórych olejów smarowych badanie odporności na utlenianie jest prowadzone jednocześnie z badaniem działania korodującego na metale (patrz p. 4.9).

4.9 Właściwości przeciwkorozyjne i ochronne

Jedną z podstawowych właściwości, jaka jest wymagana od środków smarnych i innych cieczy eksploatacyjnych, jest brak skłonności do wywoływania korozji metali oraz ochrona przed korozją i rdzewieniem. Produkty naftowe i inne cieczy eksploatacyjne o niewłaściwym składzie lub źle dobrane, mogą oddziaływać na materiały konstrukcyjne układów, z którymi są w kontakcie. Przyczyną może być niewłaściwy proces technologiczny ich otrzymywania, niekompatybilność dodatków z określonymi materiałami, a także nieodpowiednie warunki pracy (np. zbyt wysoka temperatura pracy).

Jednym ze sposobów przeciwdziałania tym niekorzystnym zjawiskom jest kontrola jakości w zakresie działania korodującego.

W wielu przypadkach badania takie są prowadzone w warunkach modelujących rzeczywiste warunki pracy produktu. Istnieją również metody uniwersalne.

Metody badania działania korodującego mogą być modyfikowane w zakresie następujących parametrów:

- materiałów, z którymi kontakt ma badana ciecz eksploatacyjna,
- temperatury badania,
- czasu badania,
- dostępu powietrza,
- kontaktu z wodą.

Niektóre metody badania działania korodującego pozwalają na jednoczesną ocenę stabilności termicznej produktu. W takich przypadkach metale, z którymi produkt ma kontakt w czasie badania są traktowane jako katalizatory procesu utleniania.

Metalami, które wykazują szczególnie dużą wrażliwość na oddziaływanie korozyjne produktów naftowych, są:

- miedź i jej niektóre stopy,
- srebro,
- stopy łożyskowe: babbity, stopy miedziowo-ołowiowe,
- stopy kadmu,
- stopy magnezu,
- niektóre stopy żelaza.

Korozję mogą powodować:

- aktywne związki siarki,
- nierozpuszczalne w wodzie kwasy organiczne, pochodzące z procesów utleniania produktu,
- rozpuszczalne w wodzie mocne kwasy organiczne (np. octowy) lub nieorganiczne, będące pozostałością procesów technologicznych, np. rafinacji kwasowej,
- rozpuszczalne w wodzie zasady nieorganiczne (np. wodorotlenek sodowy) będące pozostałością procesów technologicznych (rafinacja ługowa),
- niektóre dodatki smarnościowe.

Do aktywnych związków siarki, mogących występować w produktach naftowych, wywołujących korozję metali należą:

- siarkowodor (H_2S),
- merkaptany (tiole) – związki siarki zawierające grupę funkcyjną –SH.

Substancje te już w bardzo małych stężeniach mogą być przyczyną korozji srebra oraz miedzi i jej stopów. Współczesne procesy rafinacji produktów na ogół eliminują te związki ze składu produktów, ale w przypadku źle przeprowadzonych procesów technologicznych i niedostatecznej kontroli jakości mogą one być w nich obecne.

Jednym ze sposobów kontroli obecności aktywnych związków siarki w produktach naftowych jest badanie działania korodującego na płytkach miedzianych. W przypadku wielu cieczy eksploatacyjnych i rozpuszczalników badania na obecność w produkcie siarkowodoru i merkaptanów są prowadzone odrębnie, niezależnie od badania działania korodującego.

Podczas kontroli jakości cieczy eksploatacyjnych i rozpuszczalników są prowadzone badania działania korodującego, na następujących metalach:

- srebro,
- miedź,
- żeliwo,
- stale określonych gatunków.

Brak stwierdzonego działania korodującego na wymienionych metalach, wg jednej lub kilku z zastosowanych metod badań, wyklucza na ogół możliwość wywołania korozji na innych, mniej wrażliwych metalach. W szczególnych przypadkach cieczy eksploatacyjnych, takich jak: płyny do chłodnic samochodowych, syntetyczne oleje lotnicze i inne, badania działania korodującego są prowadzone na tzw. pakietach, stanowiących zestawy płytek korozyjnych, wykonanych z metali występujących w rzeczywistych konstrukcjach układów. Pakiety takie są izolowane elektrycznie, co modeluje ewentualne ogniwa elektryczne występujące w układzie. W takich przypadkach badania są wykonywane w najwyższych temperaturach,

jakie osiąga ciecz eksploatacyjna w układzie. Na ich podstawie jest także oceniana stabilność termooksydacyjna produktu.

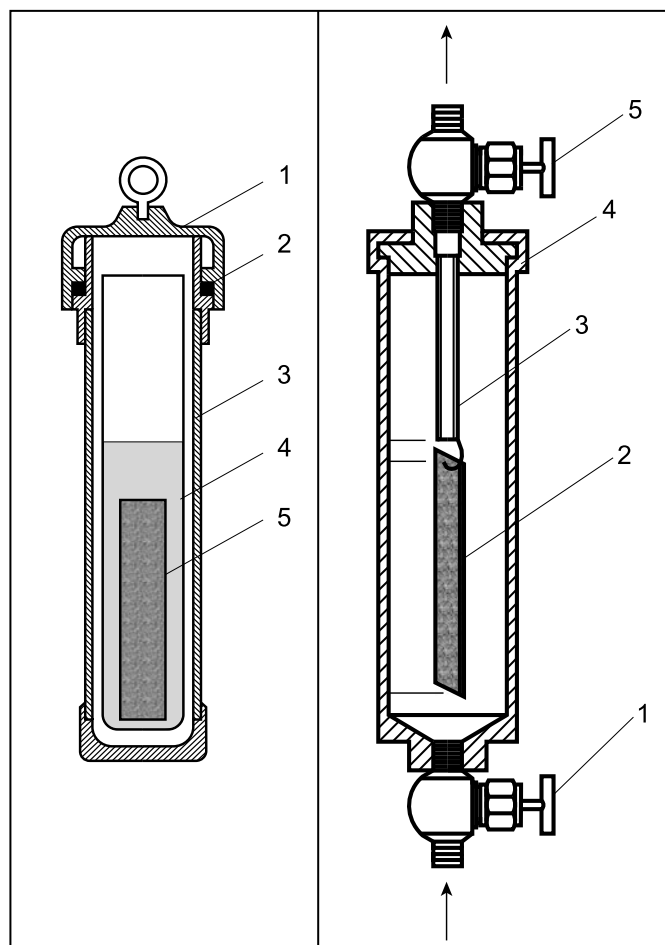
Badaniem, bardzo często przywoływanym w normach produkcyjnych na paliwa, lekkie oleje i rozpuszczalniki itp., jest działanie korodujące na płytkach miedzianych. Badanie to polega na umieszczeniu w badanym produkcie starannie oszlifowanej i umytej płytki miedzianej, w sposób pokazany na rys. 4.51; czas badania (najczęściej 3 h, smary plastyczne 24 h) oraz temperaturę (najczęściej 100°C lub czasami 50°C) określa norma produktowa. Próbką z płytką korozyjną jest umieszczana w specjalnej bombie testowej.

W przypadku gazów i bardzo lotnych rozpuszczalników badanie działania korodującego na płycie miedzianej jest wykonywane w bombie o specjalnej konstrukcji (rys. 4.52).

Po kontaktowaniu z badanym produktem płytka miedziana jest myta, a jej wygląd porównywany z wzorcami korozji wg ASTM D 130 lub odnoszony do opisowej skali wzorców, przedstawionej w tabeli 4.6.

Skala jest 4 stopniowa, z podpunktami szczegółowo przedstawiającymi działanie korodujące produktu na miedź. Normy produktowe na paliwa, rozpuszczalniki, gazy i lekkie oleje najczęściej dopuszczają, aby produkt wykazywał działanie korodujące odpowiadające nie wyższym stopniom korozji wzorców 0 lub 1.

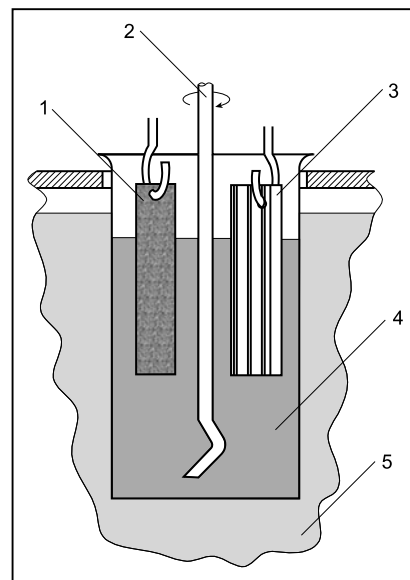
Badanie działania korodującego na płytkach srebrnych jest często badaniem alternatywnym w stosunku do badania na płytkach z miedzi. Srebro jest bardziej wrażliwe niż miedź na obecność w produkcie siarkowodoru, merkaptanów lub innych aktywnych związków siarki. Z tego względu ta metoda jest stosowana do produktów, którym są stawiane szczególnie ostre wymagania, np.: paliwa do turbinowych silników lotniczych, niektóre rozpuszczalniki



Rys. 4.51 Bomba do badania działania korodującego na płytkach miedzianych 1 – pokrywka, 2 – uszczelka z tworzywa odpornego na badane ciecze eksploatacyjne, 3 – korpus bomby, 4 – próbownia szklana, 5 – płytka miedziana

Rys. 4.52 Bomba do badania działania korodującego na płytkach miedzianych gazów i lotnych rozpuszczalników 1 – zawór wlotowy, 2 – płytka miedziana, 3 – rurka do utrzymywania poziomu skroplonego gazu, 4 – pokrywka, 5 – zawór wylotowy

Rys. 4.53 Zestaw do badania działania korodującego na srebro olejów z dodatkami, przeznaczonych do pracy w ciężkich warunkach 1 – płytka miedziana (katalizator), 2 – mieszadło (300 obr/min), 3 – srebrna płytka testowa (panewka), 4 – badany olej, 5 – łaźnia olejowa



węglowodorowe, a ze względu na stosowanie w niektórych silnikach panewek wykonanych ze srebra, również oleje przeznaczone do ciężkich warunków pracy.

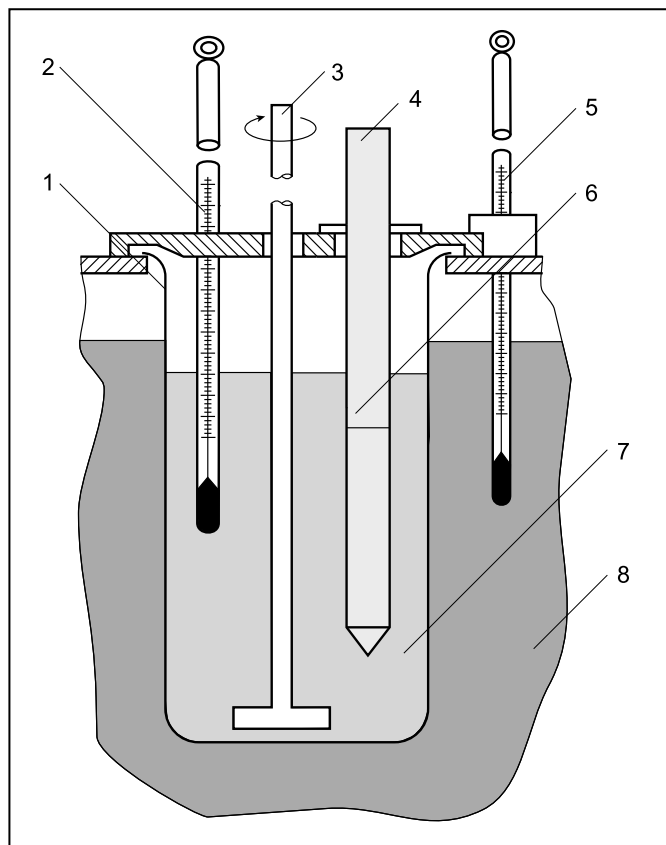
W przypadku olejów smarowych, badanie działania korodującego na srebro jest stosowane do oceny właściwości korozyjnych olejów zawierających dodatki EP. Badanie jest wykonywane w temperaturze 150°C (300°F) w czasie 72 godzin. Płytkę srebrną jest zawieszana w naczyniu zawierającym 250 ml oleju i termostatowana (rys. 4.53). Ocena działania korodującego jest dokonywana w skali cztero-stopniowej, przedstawionej w tabeli 4.7, na podstawie wyglądu i zmiany masy płytek.

TABELA 4.6 Opisowa skala wzorców korozji na płytkach miedzianych wg ASTM D 130 (PN-ISO 6251)

Stopnie korozji			Opis
Płytkę świeżo wypolerowaną	Brak zmatowienia	–	–
1	Nieznaczne zmatowienie	a	Barwa jasnopomarańczowa, prawie taka sama jak płytki świeżo wypolerowanej
		b	Barwa pomarańczowa
2	Średnie zmatowienie	a	Barwa ciemnopomarańczowa
		b	Barwa bordowoczerwona
		c	Wielobarwna, z fioletowym i/lub srebrnym nalotem na tle barwy bordowoczerwonej
		d	Barwa srebrna
		e	Barwa mosiądzu lub złota
3	Silne zmatowienie	a	Nalot purpurowy na tle barwy mosiądzu
		b	Wielobarwna z plamami czerwonymi i zielonymi („pawia”)
4	Korozja	a	Barwa czarna prześwitująca lub ciemnoszara lub brązowa z plamami zielonymi („pawia”)
		b	Barwa czarna grafitowa lub czarna matowa
		c	Barwa czarna połyskująca lub kruczoczarna

Tabela 4.7 Skala ocen działania korodującego olejów smarowych na srebro

Ocena	Wygląd płytki	Ubytek masy płytki, mg
Doskonała	Bez zmian	0 ... 3
Wystarczająca	Pociemnienie	3 ... 5
Akceptowalna	Bardzo ciemny nalot	5 ... 25
Niedostateczna	Wyraźne osady	Powyżej 25



Rys. 4.54 Zestaw do badania działania korodującego olejów (na stalowych trzpieniach)

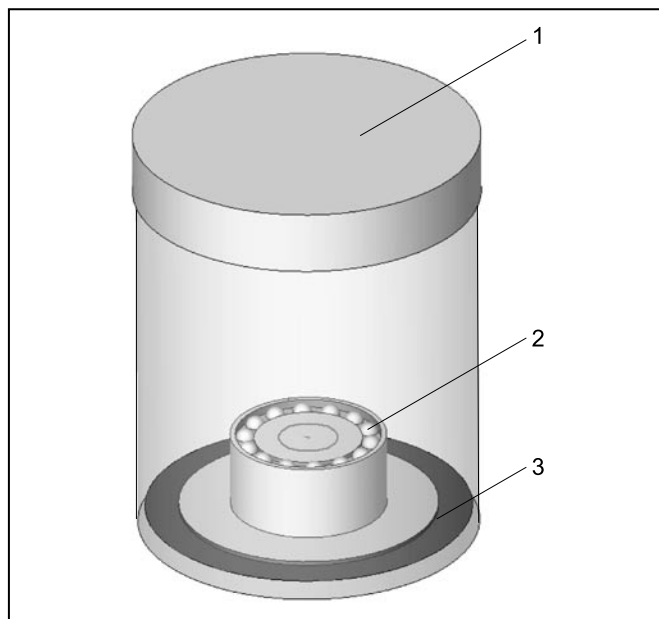
1 – zlewka szklana, 2 – termometr do pomiaru temperatury badanego oleju, 3 – mieszanina, 4 – uchwyt trzpienia, 5 – termometr do pomiaru temperatury łaźni, 6 – trzpień stalowy (testowy), 7 – próbka badanego oleju, 8 – łaźnia termostatu

Sprawdzenie działania korodującego na metale inne niż srebro i miedź jest wykonywane na płytkach wykonanych z metali określonych normą produktową. Najczęściej jest to stal różnych gatunków, żeliwo, aluminium i jego stopy, mosiądże, brązy i inne. Badanie polega na zanurzeniu płytki z określonego metalu w produkcie naftowym. Temperaturę i czasu badania ustala norma produktowa. Podobnie jak w metodach przedstawionych wcześniej, płytki są starannie przygotowywane i umieszczane w naczyniu zawierającym badany produkt. Naczynia są umieszczane w łaźni termostatującej. Po określonym czasie płytki są wyjmowane, myte rozpuszczalnikiem. Ocenia się, że badany produkt wytrzymuje badanie jeżeli na powierzchniach płytek nie ma śladów korozji (rdzy, nalotów, plam, kropek, wżerów), ocenianych okiem nieuzbrojonym.

Badanie właściwości przeciwkorozyjnych i ochronnych olejów smarnych i hydraulicznych, od których są wymagane właściwości ochronne w stosunku do stali pracującej w zetknięciu z wodą zwykłą lub morską, jest wykonywane na tzw. trzpieniach. Metody nie stosuje się do badania olejów ochronnych (konserwacyjnych). Badanie polega na obserwacji objawów korozji na trzpieniu wykonanym ze stali, zanurzonym w mieszaninie badanego oleju i wody zwykłej lub morskiej (syntetycznej). Czas badania wynosi 24 godziny, ale może być ustalony inny, uzależniony od wymagań normy produktowej. Wyniki badań są oceniane na podstawie opisowej czterostopniowej skali wzorców, jako:

- brak korozji – brak śladów korozji w postaci plam i punktów,
- ślady korozji – nie więcej niż 6 ciemnych punktów i plam o średnicy nie większej niż 1 mm,
- umiarkowana korozja – plamy i zmatowienia zajmują nie więcej niż 2% powierzchni trzpienia,
- silna korozja – plamy, zmatowienia i naloty zajmują ponad 5% powierzchni trzpienia.

Obok wyniku podawane są warunki badania: woda zwykła lub morską.



Rys. 4.55 Zestaw do badania właściwości ochronnych smarów plastycznych
1 – naczynie z pokrywką, 2 – rozbiernie łożysko wałeczkowe, wypełnione badanym smarem, 3 – woda destylowana (5 ml)

Badanie właściwości ochronnych środków smarnych jest wykonywane metodami odwzorowującymi ich rzeczywiste warunki pracy oraz materiały konstrukcyjne, z którymi się stykają. Jest stosowane wiele takich metod. Przykładem może być metoda badania właściwości ochronnych łożyskowych smarów plastycznych. Badanie polega na umieszczeniu rozbiernego łożyska wałeczkowego wypełnionego badanym smarem, w zamkniętym naczyniu szklanym (rys. 4.55) z niewielką ilością wody na dnie (5 ml), zapewniającą 100% wilgotność względną. Tak przygotowany zestaw jest ogrzewany w łaźni do temperatury 52°C i trzymany w tych warunkach w okresie 48 godzin. Niektórzy producenci łożysk zalecają dłuższy czas badania (do 14 dni) i niższą temperaturę badania (25°C). Po tym okresie łożysko jest rozbiernie i oceniany stan skorodowania bieżni, wg specjalnej skali.

4.10 Odczyn

Produkty naftowe i inne cieczki eksploatacyjne mogą zawierać pewne ilości nie zobojętnionych substancji kwaśnych lub zasadowych. Ich obecność w produktach jest wynikiem niedoskonałości technologii, procesów starzenia zachodzących w okresie magazynowania lub eksploatacji, bądź zanieczyszczenia produktami obcymi. Niektóre produkty zawierają celowo wprowadzone dodatki uszlachetniające o charakterze kwaśnym lub zasadowym.

Zawarte w cieczkach eksploatacyjnych substancje, o charakterze kwasów można podzielić na dwie zasadnicze grupy:

- rozpuszczalne w wodzie kwasy mineralne i niektóre rozpuszczalne w wodzie kwasy organiczne,
- nierozpuszczalne w wodzie kwasy organiczne.

Kwasy lub zasady obecne w nadmiernych ilościach w rozpuszczalnikach, ciekłych paliwach, cieczkach hydraulicznych, olejach smarnych i smarach plastycznych, mogą być przyczyną powstawania korozji metali i wykazywania przez produkt skłonności do niekorzystnych zmian niektórych właściwości eksploatacyjnych, zarówno podczas magazynowania jak i w okresie eksploatacji.

Obecność w produkcie kwasów mineralnych (tzw. mocnych kwasów) może być spowodowana niedokładnym ich oczyszczeniem, po procesie rafinacji kwasem siarkowym lub zanieczyszczeniem podczas transportu i magazynowania. Kwasy mineralne zawarte w produkcie mogą spowodować korozję. Korozja taka występuje najczęściej w obecności niewielkich ilości wolnej wody. Woda ekstrahuje kwasy i je zatęża. Ciągły przepływ produktu

nad warstwą wody w rezultacie zachodzącej ekstrakcji powoduje zwiększenie stężenia kwasów. Powodują one korozję chemiczną instalacji, w miejscach gromadzenia się zakwaszonej wody.

Obecność w cieczach eksploatacyjnych niewielkich ilości nierozpuszczalnych w wodzie kwasów organicznych (tzw. słabych kwasów), w większości przypadków jest nieunikniona. Metodami technologicznymi dąży się do ograniczenia ich stężenia. Ich niekorzystne działanie polega na przyspieszaniu procesów starzenia, tworzeniu nierozpuszczalnych osadów oraz tworzeniu mydeł z niektórymi metalami. Mydła wchodząc w skład osadów, również mogą katalizować procesy utleniania, przyczyniają się do tworzenia trwałych emulsji z wodą. Z drugiej strony, obecność w produkcie niewielkich ilości kwasów korzystnie wpływa na właściwości smarne. W niektórych przypadkach, odpowiednio dobrane kwasy organiczne są wprowadzane do produktów w celu poprawienia właściwości smarnych.

Odczyn jest pojęciem określającym zawartość (lub obecność) kwasów lub zasad w produkcie. Wyróżnia się następujące pojęcia dotyczące odczynu:

- odczyn wyciągu wodnego,
- kwasowość,
- liczbę kwasową,
- liczbę zasadową,
- rezerwę alkaliczną,
- liczbę zmydlenia,
- liczbę estrową,
- wykładnik wodorowy (pH).

4.10.1 Odczyn wyciągu wodnego

W celu stwierdzenia nieobecności w produkcie mocnych kwasów lub zasad jest wykonywane badanie odczynu wyciągu wodnego. Jest to badanie jakościowe. Polega ono na wyekstrahowaniu z produktu kwasów lub zasad wodą destylowaną, dodaniu do jednej części ekstraktu wskaźnika – roztworu fenoloftaleiny, a do drugiej roztworu oranżu metylowego. Zabarwienie roztworu z fenoloftaleiną na kolor purpurowo fioletowy, świadczy o obecności w produkcie rozpuszczalnych w wodzie zasad (odczyn zasadowy). Zmiana barwy roztworu oranżu metylowego z pomarańczowej na czerwoną, świadczy o obecności w produkcie rozpuszczalnych w wodzie mocnych kwasów (odczyn kwaśny). Brak zmiany barwy obu roztworów świadczy o nieobecności w produkcie rozpuszczalnych w wodzie kwasów i zasad (odczyn obojętny).

Odczyn wyciągu wodnego – jakościowo stwierdzona obecność lub nieobecność w produkcie rozpuszczalnych w wodzie substancji o charakterze kwasów lub zasad, w znormalizowanych warunkach oznaczania.

Ciecze eksploatacyjne, poza określonymi przypadkami, nie powinny zawierać mocnych kwasów i zasad. Jeżeli produkt nie zawiera kwasów lub zasad rozpuszczalnych w wodzie, pozostałe kwasy lub zasady uważa się za organiczne (słabe).

4.10.2 Kwasowość

Stężenie kwasów organicznych w paliwach i rozpuszczalnikach, niekiedy jest wyrażana jako kwasowość. Parametr ten jest stosowany wówczas, gdy zawartość kwasów w produkcie jest stosunkowo niewielka.

Kwasowość (K) – jest to wartość wyrażająca ogólną ilość substancji o charakterze kwasowym, w określonej masie lub objętości produktu, najczęściej w przeliczeniu na kwas octowy (CH₃COOH), ale również jako ilość wodorotlenku sodowego (NaOH) lub wodorotlenku potasowego (KOH), niezbędna do zobojętnienia kwasów zawartych w 100 cm³ produktu, przy miareczkowaniu w znormalizowanych warunkach oznaczania.

4.10.3 Liczba kwasowa

Zawartość w produktach naftowych substancji kwaśnych, jest charakteryzowana tzw. liczbą kwasową. W tym zakresie wyróżnia się pojęcia:

- liczba kwasowa,
- liczba kwasowa kwasów mocnych.

Liczba kwasowa (TAN – total acid number) – jest to ilość zasady, wyrażona w miligramach wodorotlenku potasowego (KOH), niezbędna do neutralizacji (zobojętnienia) wszystkich kwasów zawartych w 1 gramie produktu, przy miareczkowaniu w znormalizowanych warunkach oznaczania.

Oznaczenie liczby kwasowej polega na miareczkowaniu roztworu odważonej ilości badanej substancji, w rozpuszczalniku zawierającym wskaźnik. Jako rozpuszczalnik jest stosowany roztwór zawierający toluen (500 ml), alkohol izopropylowy (495 ml) i wodę (5 ml). Miareczkowanie jest wykonywane mianowanym alkoholowym roztworem wodorotlenku potasu (KOH), potencjometrycznie lub wobec wskaźnika. Zestaw do miareczkowania wobec wskaźnika przedstawia rys. 4.56.

Między kwasowością **K** i liczbą kwasową **TAN** istnieje przybliżona zależność (4.45)

$$K = 100 \cdot \rho \cdot \text{TAN} \quad (4.45)$$

gdzie

ρ – gęstość produktu.

W przypadkach, gdy zachodzi konieczność oznaczenia zawartości w produkcie kwasów rozpuszczalnych w wodzie, jest oznaczana tzw. liczba kwasowa kwasów mocnych.

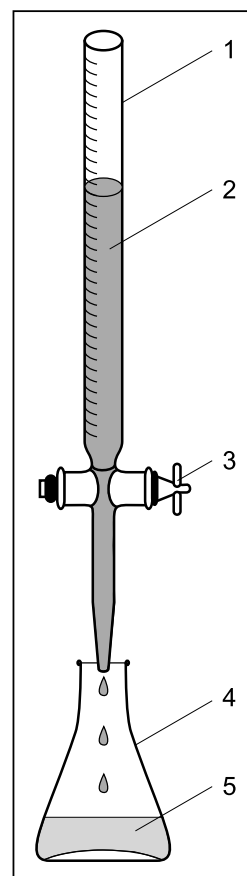
Liczba kwasowa kwasów mocnych (SAN – strong acid number) – jest to ilość zasady wyrażona w miligramach wodorotlenku potasowego (KOH), niezbędna do neutralizacji (zobojętnienia) mocnych kwasów zawartych w 1 gramie produktu, przy miareczkowaniu w znormalizowanych warunkach oznaczania.

Przy oznaczeniu liczby kwasowej kwasów mocnych, do ich ekstrakcji jest stosowana gorąca woda. Miareczkowany jest ekstrakt wodny.

4.10.4 Liczba zasadowa mocnych zasad

Oleje mogą zawierać zanieczyszczenia chemiczne, w postaci wolnych mocnych zasad. W niektórych przypadkach mocne zasady są uznawane za szkodliwe. Miarą zawartości w produkcie wolnych mocnych zasad jest tzw. liczba zasadowa mocnych zasad.

Liczba zasadowa mocnych zasad (SBN – strong base number) – jest to ilość mocnych zasad, równoważna ilości miligramów wodorotlenku potasowego (KOH), zawartych w 1 gramie produktu, przy miareczkowaniu w znormalizowanych warunkach oznaczania.



Rys. 4.56 Zestaw do oznaczenia liczby kwasowej i liczby zasadowej
1 – biureta, 2 – roztwór do miareczkowania, 3 – kran, 4 – kolba stożkowa, 5 – roztwór produktu

Metoda miareczkowa oznaczania liczby zasadowej produktów jest oznaczana analogicznie jak liczba kwasowa, przy czym do miareczkowania jest stosowany mianowany, alkoholowy roztwór kwasu solnego (HCl). Liczba zasadowa mocnych zasad jest oznaczana metodą potencjometryczną.

Potencjometria jest to grupa metod analizy instrumentalnej z grupy metod elektrochemicznych, polegająca na pomiarze potencjału elektrody wskaźnikowej, zanurzonej w badanym roztworze (elektrolicie). Wartość potencjału elektrody, zależna od stężenia oznaczanego jonu, najczęściej jest odnoszona do wartości potencjału nie polaryzującej się elektrody porównawczej.

W analizie cieczy eksploatacyjnych metody potencjometryczne znalazły również zastosowanie np. do badania zawartości małych stężeń wody metodą K. Fischera (patrz p. 4.23) i wielu innych przypadkach.

4.10.5 Rezerwa alkaliczna

Oleje smarne mogą także zawierać słabe zasady. Miarą zawartości w produkcie słabych zasad jest tzw. liczba zasadowa zwana również rezerwą alkaliczną.

Liczba zasadowa (rezerwa alkaliczna) (TBN – total base number) – jest to ilość miligramów wodorotlenku potasowego (KOH), równoważna wszystkim składnikom o charakterze zasadowym zawartych w 1 gramie produktu, przy miareczkowaniu w znormalizowanych warunkach oznaczania.

Rezerwa alkaliczna jest to parametr charakteryzujący oleje silnikowe z dodatkami i niektóre inne cieczy eksploatacyjne (np. cieczy do obróbki metali skrawaniem). Rezerwa alkaliczna jest oznaczana w olejach smarowych zawierających dodatki o charakterze zasadowym, np. olejach silnikowych z tzw. rezerwą alkaliczną. Dodatki tego rodzaju, przeważnie detergenty, służą do neutralizowania kwasów powstających w procesie spalania paliw silnikowych, zawierających siarkę oraz dyspergowania cząstek sadzy. Siarka podczas spalania przechodzi w ditlenek siarki (SO₂), który z wodą będącą w spalinach tworzy agresywny kwas siarkawy (H₂SO₃), a nawet w pewnych warunkach siarkowy (H₂SO₄). Dodatki o charakterze zasadowym, zawarte w oleju silnikowym, neutralizują te kwasy. Rezerwa alkaliczna ma duże znaczenie dla oceny właściwości eksploatacyjnych olejów silnikowych, w szczególności próbek olejów pobranych podczas pracy w układzie (olejów przepracowanych), w celu określenia możliwości ich dalszej pracy. Im większa jest wartość rezerwy alkalicznej tym później powstają w oleju kwaśne produkty starzenia.

Metoda miareczkowa oznaczania liczby zasadowej produktów jest analogiczna jak metoda przy liczbie kwasowej, przy czym do zobojętniania jest stosowany mianowany alkoholowy roztwór kwasu solnego (HCl), dodawany w nadmiarze. Nadmiar jest miareczkowany alkoholowym roztworem KOH. Rezerwa alkaliczna jest oznaczana metodą potencjometryczną (patrz p. 4.21).

Obok metod miareczkowych wobec wskaźnika, do oznaczania liczby kwasowej i liczby zasadowej jest stosowana metoda miareczkowania potencjometrycznego. Miareczkowanie jest prowadzone wobec elektrod szklanej i odniesienia. Za punkt równoważnikowy przyjmuje się punkt przegięcia krzywej miareczkowania lub odczyt potencjału dla roztworu buforowego o określonym potencjale, wyrażonym w mV.

4.10.6 Liczba zmydlenia i liczba estrowa

W produktach naftowych i olejach syntetycznych, obok wolnych kwasów mogą występować kwasy związane w postaci estrów. Łączna zawartość w produkcie kwasów wolnych i związanych w postaci estrów jest określana jako tzw. liczba zmydlenia.

Liczba zmydlenia (SN – saponification number) – jest to ilość miligramów wodorotlenku potasowego (KOH), potrzebna do zmydlenia 1 grama produktu i zobojętnienia zawartych w nim wolnych kwasów organicznych oraz kwasów zawartych w estrach, w znormalizowanych warunkach oznaczania.

Oznaczenie liczby zmydlenia polega na zmydleniu estrów na gorąco, nadmiarem alkoholowego roztworu KOH, a następnie odmiareczkowaniu nieprzereagowanego KOH mianowanym roztworem kwasu solnego (HCl), wobec wskaźnika.

Liczba estrowa (EN – estrification number) – to ilość miligramów wodorotlenku potasowego (KOH), potrzebna do zmydlenia estrów zawartych w 1 gramie produktu.

Zawartość w produkcie estrów jest oceniana poprzez oznaczenie liczby estrowej. Liczbę estrową oblicza się jako różnicę między liczbą zmydlenia i liczbą kwasową, wg wzoru (4.46):

$$EN = SN - TAN \quad (4.46)$$

Liczba zmydlenia i liczba estrowa są ważnymi parametrami jakościowymi olejów syntetycznych, zawierających w swoim składzie estry (tzw. oleje estrowe) oraz olejów mineralnych, zawierających estry jako dodatki.

4.10.7 Stężenie jonów wodorowych – pH

Istotnym parametrem, określającym jakość cieczy eksploatacyjnych, będących roztworami lub emulsjami wodnymi, jest tzw. wykładnik wodorowy. Jest to parametr określający stężenie jonów wodorowych [H⁺] w roztworze, oznaczany symbolem pH.

Wykładnik wodorowy (pH) – jest to ujemny logarytm ze stężenia jonów wodorowych [H⁺] w roztworze.

Między wartością pH a stężeniem jonów wodorowych [H⁺], istnieje zależność (4.47)

$$pH = -\lg[H^+] = \lg \frac{1}{[H^+]} \quad (4.47)$$

pH przyjmuje wartości z przedziału 1...14, przy czym:

- dla roztworów silnie kwaśnych pH = 1,
- dla roztworów kwaśnych pH < 7,
- dla roztworów obojętnych pH = 7,
- dla roztworów zasadowych pH > 7,
- dla roztworów silnie zasadowych pH = 14.

Przybliżona wartość pH roztworów może być oceniona przy użyciu tzw. papierków wskaźnikowych. Pomiar polega na porównaniu zabarwienia papierka wskaźnikowego, zwilżonego badanym produktem, z barwną skalą wzorców. Dokładność pomiaru pH, przy użyciu papierka wskaźnikowego, na ogół jest wystarczająca do celów praktycznych.

Znacznie dokładniejsze wyniki pomiarów można uzyskać przy użyciu specjalnych aparatów, zwanymi pH-metrami. Pomiar polega na zmierzeniu siły elektromotorycznej ogniwa, którego jedna elektroda jest zanurzona w badanym produkcie, a druga we wzorcowym roztworze, o znanym pH. Niektóre współczesne elektrody do pomiaru pH, elektrodę odniesienia mają wbudowaną wewnątrz elektrody pomiarowej (elektrody zespolone). Większość pH-metrów obok wyskalowania w jednostkach pH, mają również skalę pomiarową w miliwoltach [mV].

Pomiar pH, podczas miareczkowania roztworów wodnych kwasami lub zasadami, pozwala na dokładne ustalenie zawartości w produkcie substancji o charakterze zasadowym lub kwaśnym.

W przypadku wielu cieczy eksploatacyjnych, takich jak:

- ciecze (wodne) do obróbki metali skrawaniem,
- trudnopalne ciecze hydrauliczne (wodne),
- płyny do układów chłodzenia,
- płyny do spryskiwaczy szyb samochodowych.

Odpowiednia wartość pH gwarantuje ich właściwości użytkowe.

4.11 Odporność na ścinanie

Niektóre oleje smarne, np. silnikowe, przekładniowe i niektóre inne oraz ciecze hydrauliczne zawierają dodatki: wiskozatory lub zagęszczacze, podwyższające lepkość oleju podstawowego oraz wskaźnik lepkości. Z chemicznego punktu widzenia dodatki te są polimerami, o masach cząsteczkowych rzędu 1000...500 000. W czasie pracy olejów zawierających wiskozatory, obserwuje się zmniejszenie ich lepkości. Oleje nie zawierające wiskozatorów, zjawisku temu nie podlegają lub podlegają w nieznacznym tylko stopniu. Natomiast podlegają mu niektóre oleje syntetyczne, nawet nie zawierające wiskozatorów. W niektórych przypadkach, zmniejszenie lepkości może dochodzić do 50%, a wskaźnika lepkości o kilkanaście jednostek. Przyczyną zmniejszenia lepkości jest fizyczna destrukcja wiskozatorów lub cząstek oleju podstawowego, pod wpływem działania sił ścinających. Proces destrukcji polimerów jest nazywany ścinaniem, a odporność oleju na działanie sił ścinających, odpornością na ścinanie lub odpornością na działanie sił mechanicznych.

Zjawisko ścinania jest obserwowane w następujących warunkach pracy olejów:

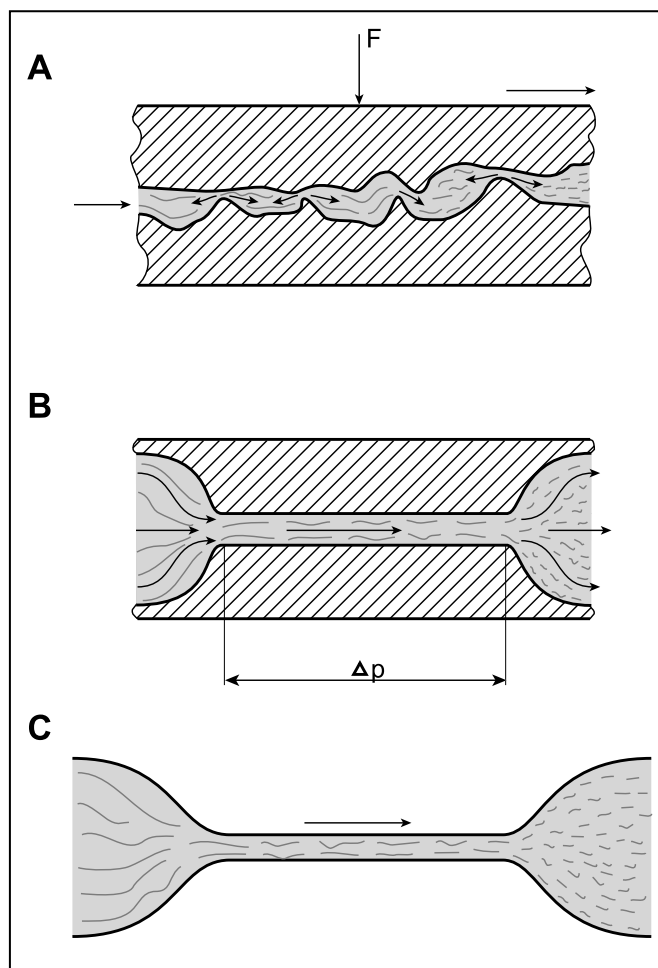
- podczas tarcia dwóch powierzchni, między którymi znajduje się warstwa oleju, w warunkach tarcia granicznego, w szczególności w warunkach dużych nacisków bądź dużych prędkości przemieszczania się,
- podczas przepływu przez szczeliny,
- w miejscach występowania kawitacji ultradźwiękowej, np. w miejscach występowania wirów, wywołanych przez pulsujące pęcherzyki kawitacyjne oraz nierówności w przewodach, przez które przepływa olej.

Procesy destrukcji mogą zachodzić również pod wpływem działania promieniowania radioaktywnego oraz czynników chemicznych. W eksploatacji olejów i cieczy hydraulicznych największe znaczenie mają czynniki typu mechanicznego, występujące w maszynach, jak: tarcie, przepływy przez szczeliny, kawitacja, naciski itp.

W warunkach tarcia granicznego olej znajduje się w szczelinach między współpracującymi powierzchniami. Przesuwanie po sobie powierzchni trących jest przyczyną powstawania bardzo dużych gradientów prędkości sił ścinających lub dużych naprężeń stycznych. Kolejne nachodzenie wzniesień i bruzd, jak to pokazano na rys. 4.57, powoduje gwałtowne zmiany odległości pomiędzy współpracującymi powierzchniami. Olej jest przeciskany przez szczeliny, do niecałkowicie wypełnionych rowków. Prędkość przepływu jest zmienna. Jeżeli cząsteczka polimeru zostanie usytuowana wzdłuż kierunku, na którym różnica prędkości jest znaczna, następuje jej mechaniczne rozerwanie. Czynnikiem sprzyjającym rozrywaniu cząsteczek jest miejscowy wzrost temperatury oleju, wywołany tarcie. W podwyższonej temperaturze cząsteczki polimeru rozwijają się w struktury liniowe, łatwiejsze do rozrywania pod wpływem sił ścinających. Takie warunki ścinania istnieją np. w przekładniach zębatych i śrubowych oraz w innych skojarzeniach trących, w których trą o siebie dwie równoległe płaszczyzny materiału.

W warunkach przepływu przez szczeliny strumień oleju w różnych miejscach przewodu ma różne prędkości. Wynika to z warunku zachowania wydatku. W miejscach, gdzie prędkość strumienia gwałtownie wzrasta, część cząsteczki polimeru znajduje się w obszarze mniejszej prędkości, a część w obszarze dużej prędkości. W tych warunkach może dochodzić do zrywania łańcucha polimeru.

Warunki sprzyjające ścinaniu mają także miejsce w szczelinach



Rys. 4.57 Schematyczne przedstawienie zjawiska ścinania
A – w warunkach tarcia, B – podczas przepływu przez szczelinę, C – mechanizm rozrywania cząsteczek polimeru

urządzeń hydraulicznych, łożyskach, przewodach olejowych, pompach i innych miejscach maszyn, gdzie olej przepływa przez szczeliny z dużymi prędkościami.

Mechanizm ścinania w warunkach kawitacji jest bardziej złożony. Cząsteczka polimeru znajdująca się w pobliżu zapadającego się pęcherzyka kawitacyjnego, najpierw zostaje zorientowana wzdłuż promienia pęcherzyka. W następnej fazie część cząsteczki polimeru jest wciągana do pustej przestrzeni pęcherzyka, z prędkościami dochodzącymi do prędkości dźwięku. Pozostała część łańcucha jest przetrzymywana siłami spójności cieczy, w przestrzeni otaczającej pęcherzyk. Siły działające wzdłuż łańcucha polimeru są przyczyną jego rozrywania. Takie warunki ścinania zdarzają się wszędzie tam, gdzie występuje zjawisko kawitacji, np.: w pompach hydraulicznych, w pobliżu drgających elementów maszyn, w przewodach olejowych itp. Zjawisko ścinania, niezależnie od przyczyn przez które zostało spowodowane, zależy od występujących gradientów prędkości cieczy. Im te gradienty są większe, tym większa szybkość ścinania.

Z punktu widzenia eksploatacji oleju ważnym parametrem, wpływającym na proces ścinania, jest jakość i ilość dodatku zagęszczającego zawartego w oleju. Znaczenie ma również budowa chemiczna polimeru. Cząsteczki o dłuższych łańcuchach efektywniej zwiększają lepkość i wskaźnik lepkości, jednak łatwiej ulegają ścinaniu. Zmniejszenie lepkości oleju podczas pracy, jest tym szybsze, im więcej zawiera on dodatku zagęszczającego. Wynika stąd konieczność dysponowania metodami oceny odporności olejów na ścinanie.

Aparaty do badania odporności olejów na ścinanie, można podzielić na dwie zasadnicze grupy:

- modelujące warunki pracy oleju w urządzeniu,
- odwzorowujące gradienty prędkości, występujące w układach eksploatacyjnych.

Do pierwszej grupy można zaliczyć znormalizowane metody, oparte na przetłaczaniu oleju za pomocą pompy przez szczelinę, stąd nazwa aparatów: pompa – szczelina. Przykładem aparatów, zaliczanych do drugiej grupy, są urządzenia ultradźwiękowe. Schemat tego typu aparatu przedstawiono na rys. 4.58.

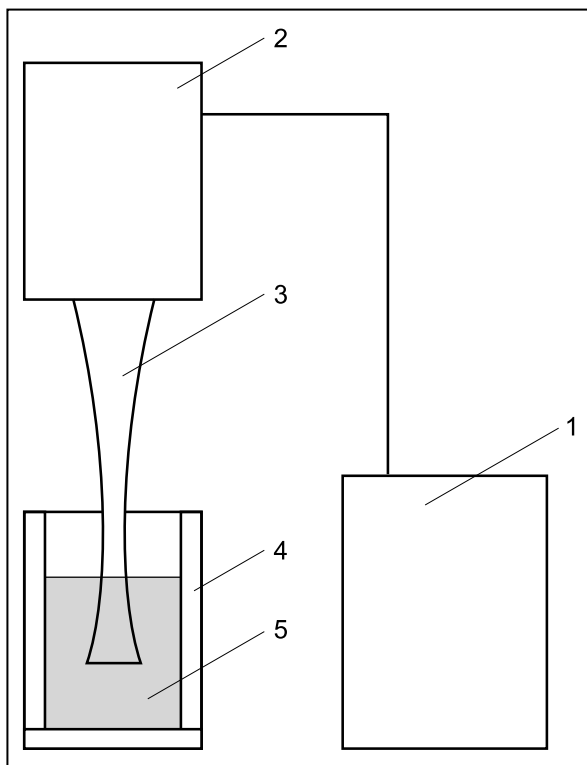
Metoda ultradźwiękowa jest przeznaczona do oceny odporności na ścinanie olejów silnikowych i cieczy hydraulicznych, zawierających wiskozatory oraz niektórych typów olejów syntetycznych. Do kontroli jakości olejów zawierających wiskozatory, opracowano wiele metod, zarówno odwzorowujących częściowo warunki pracy oleju, jak i ściśle laboratoryjnych, np. iniektorowe, w których proces ścinania polimeru zachodzi w specjalnej konstrukcji iniektora, oraz oparte konstrukcyjnie na lepkościomierzu rotacyjnym, w którym proces ścinania zachodzi wskutek różnicy prędkości warstw oleju przylegających do ścianek rotora i naczynia. W urządzeniach tego typu, jednocześnie ze ścinaniem, jest dokonywany pomiar lepkości oleju.

Przykładowe krzywe, przedstawiające proces ścinania dodatków zawartych w olejach, w warunkach eksploatacyjnych i w badaniach laboratoryjnych, ilustruje rys. 4.59. Olej silnikowy lub ciecz hydrauliczna, której lepkość w wyniku ścinania zmniejszy się poniżej ustalonej jako dopuszczalna, powinny zostać wymienione.

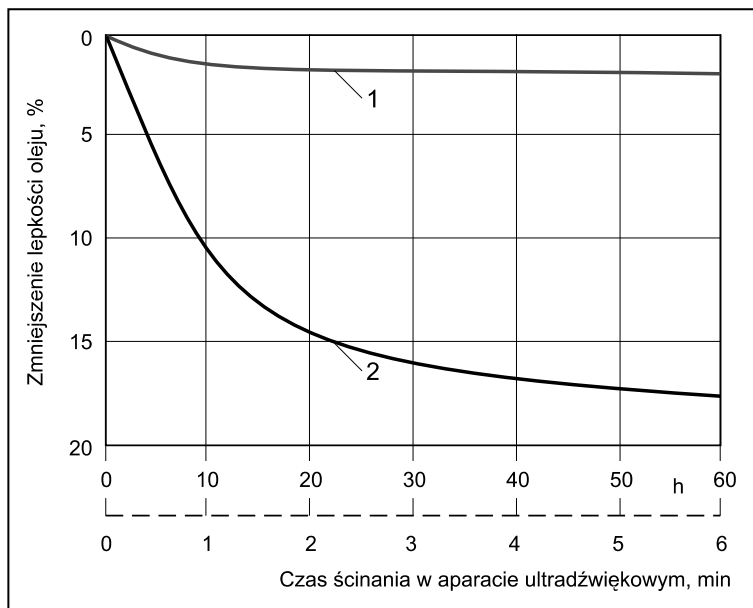
Zakresy szybkości ścinania dla różnych rodzajów skrajarów trących, występujących w silnikach, urządzeniach hydraulicznych i przekładniach, przedstawiono na rys. 4.60. Szybkość ścinania zależy także od objętości oleju pracującego w układzie. Im objętość oleju jest większa, tym mniejsze obserwowane zmniejszenie jego lepkości.

Miarą ścinania jest zmniejszenie lepkości kinematycznej po badaniu w określonych warunkach w stosunku do lepkości początkowej. Ścinanie S oblicza się zgodnie z wzorem 4.48 i podaje się go w procentach.

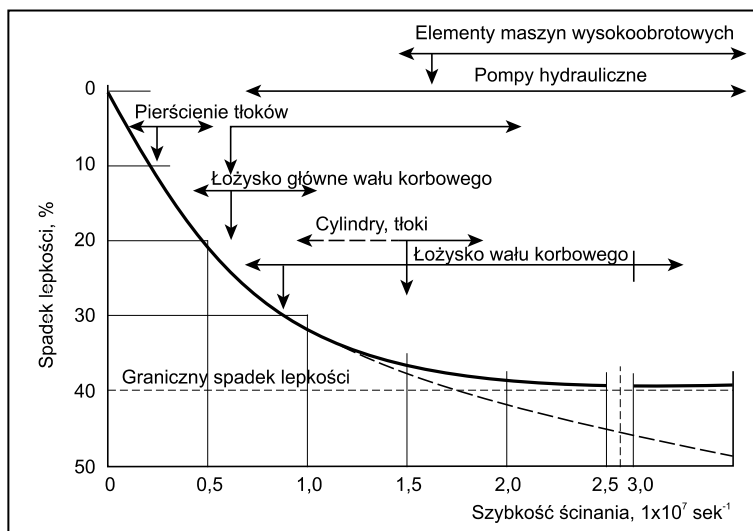
$$S [\%] = \frac{v_0 - v_s}{v_0} \cdot 100 \quad (4.48)$$



Rys. 4.58 Schemat aparatu ultradźwiękowego, do badania odporności na ścinanie olejów
1 – generator, 2 – przetwornik magnetostrykcyjny, 3 – koncentrator, 4 – naczynie pomiarowe z wymiennikiem ciepła, 5 – badany olej



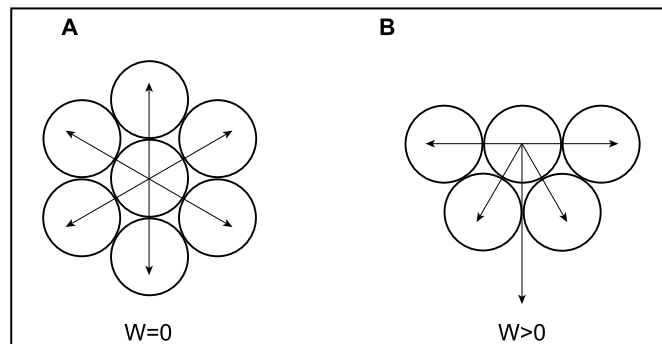
Rys. 4.59 Krzywe przedstawiające proces ścinania dodatków zagęszczających
1 – w eksploatacji, 2 – w badaniach przy użyciu aparatu ultradźwiękowego



Rys. 4.60 Szybkość ścinania, w warunkach eksploatacyjnych olejów

4.12 Napięcie powierzchniowe

Warstwa powierzchniowa cieczy ma inne właściwości niż pozostała ciecz. Każda cząsteczka cieczy podlega działaniu sił międzycząsteczkowych. Działanie tych sił na cząsteczkę znajdującą się wewnątrz cieczy jest skompensowane, a wypadkowa tych sił jest równa zero. Działanie sił międzycząsteczkowych na cząsteczkę znajdującą się na powierzchni nie jest kompensowane. Wypadkowa tych sił jest skierowana do wnętrza cieczy i powoduje, że



Rys. 4.61 Siły międzycząsteczkowe oddziałujące na cząsteczkę cieczy
A – znajdująca się w głębi cieczy ($W = 0$), B – znajdująca się na powierzchni cieczy ($W > 0$)

ciecz dąży do zmniejszenia swojej powierzchni (dążenie do przybierania kształtu kulistego). Działanie sił międzycząsteczkowych na cząsteczkę znajdującą się wewnątrz cieczy (4.61A) oraz na jej powierzchni (4.61B), przedstawiono na rys. 4.61. Zjawisko to jest nazywane napięciem powierzchniowym.

Napięcie powierzchniowe – jest to właściwość warstwy powierzchniowej cieczy, wynikająca z odmiennej sytuacji energetycznej cząsteczek warstwy powierzchniowej, w stosunku do cząsteczek znajdujących się we wnętrzu cieczy; jest to siła (w dynach) działająca pod kątem prostym do dowolnej linii o długości 1 cm, stycznej do powierzchni cieczy.

Na cząsteczkę cieczy znajdującą się na powierzchni cieczy działają siły międzycząsteczkowe, pochodzące od cząsteczek fazy znajdującej się po zewnętrznej stronie powierzchni cieczy. W takim przypadku jest stosowany termin napięcie międzyfazowe.

Wartość sił międzycząsteczkowych jest zależna od właściwości cząsteczek. Z tego względu, każda ciecz wykazuje charakterystyczną dla niej wartość napięcia powierzchniowego i międzyfazowego. Napięcie powierzchniowe nie jest właściwością addytywną. W przypadku mieszanin cieczy, zależy od charakteru chemicznego i udziału składników w mieszaninie (roztworze).

Wartość napięcia powierzchniowego δ zależy od temperatury. Przyjmuje się, że zależność ta jest liniowa i w przybliżeniu może być określona wzorem (4.49)

$$\delta = \alpha(T_k' - T - \sigma) \quad (4.49)$$

gdzie:

T_k' – temperatura niższa od temperatury krytycznej¹ o około 6 K,

T – temperatura cieczy, K,

α, σ – stałe doświadczalne, charakterystyczne dla danej cieczy.

Napięcie powierzchniowe jest wyrażane jako praca, niezbędna do przemieszczenia cząstek z wnętrza cieczy na jej powierzchnię. W tym przypadku, miarą napięcia powierzchniowego jest stosunek tej pracy do przyrostu powierzchni cieczy i wyrażany w ergach na centymetr kwadratowy [erg/cm²].

Napięcie powierzchniowe może również być określone jako stosunek siły działającej stycznie do powierzchni cieczy, w kierunku prostopadłym do liniowego przekroju warstwy, do długości, na której nastąpiło rozerwanie warstwy. W tym przypadku, napięcie powierzchniowe jest wyrażane w dynach na centymetr [dyn/cm].

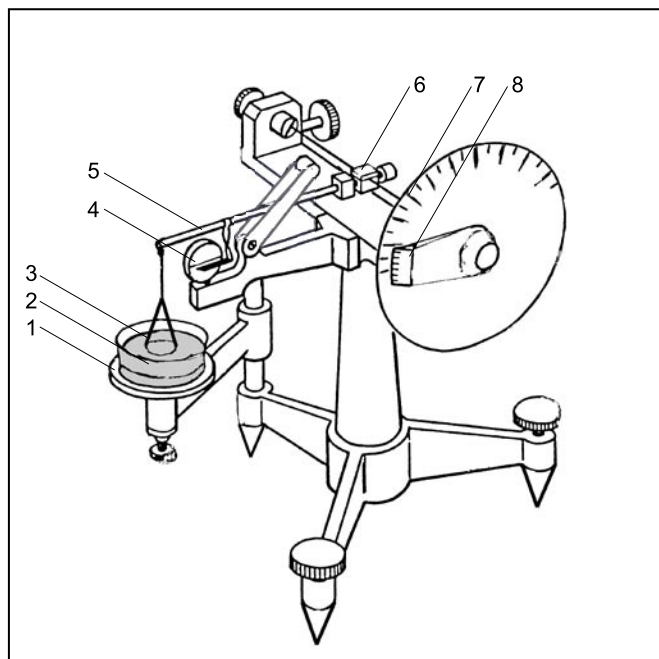
$$[\text{dyna/cm}] = [\text{mN/m}] = [\text{erg/cm}^2] \quad (4.50)$$

Pomiar napięcia powierzchniowego jest wykonywany różnymi metodami. Najczęściej jest stosowana metoda pomiaru przy użyciu tzw. tensometru (rys. 4.62). Badanie polega na pomiarze maksymalnej siły, niezbędnej do oderwania z powierzchni cieczy pierścienia platynowego (lub ramki) o ściśle określonych wymiarach.

Istnieją również metody pomiaru oparte na innych zasadach:

- stalagmometryczna, polegająca na pomiarze objętości lub masy wiszących, odrywających się kropeł od końcówki rurki specjalnego przyrządu – stalagmometru,
- tensometryczna, polegająca na zrównoważeniu cienkiej płytki szklanej, pionowo przecinającej granicę faz,
- oceny poziomu wznoszenia się słupa cieczy w rurce kapilarnej.

Spośród węglowodorów największe napięcie powierzchniowe mają węglowodory aromatyczne, średnie – naftenowe, a najmniejsze parafiny (rys. 4.63). Zwiększeniu masy cząsteczkowej węglowodorów na ogół towarzyszy zwiększenie napięcia powierzchniowego. Produkty naftowe najczęściej zawierają substancje powierzchniowoczynne: żywice, kwasy naftenowe, mydła niektórych metali, dodatki itp., z tego względu ich napięcie powierzchniowe waha się w dość szerokich granicach, co ilustrują dane w tabeli 4.8.



Rys. 4.62 Tensometr

1 – naczynie z badaną cieczą, 2 – badana ciecz, 3 – pierścień platynowy, 4 – wskaźnik włosowy do ustalania poziomu pręta skrętnego, 5 – pręt metalowy sztywno zamocowany, 6 – zamocowanie skrętnego pręta stalowego, 7 – tarcza pomiarowa, 8 – wskaźnik z noniusem

Tabela 4.8 Wartości napięcia powierzchniowego i międzyfazowego przykładowo wybranych cieczy, w temperaturze 20°C

Ciecz	Napięcie powierzchniowe względem powietrza, dyna/cm	Napięcie międzyfazowe względem wody, dyna/cm
Alkohol etylowy	22,2	–
Alkohol metylowy	22,6	–
Benzen	22,8	35,0
Toluen	28,4	36,2
n-Heksan	18,4	51,1
Benzyna	20,3 ... 23,8	41,7 ... 49,2
Nafty	24,0 ... 26,2	44,3 ... 49,3
Oleje napędowe	28,7 ... 30,2	48,8 ... 49,9
Oleje maszynowe	35,7 ... 36,0	36,5 ... 37,8
Oleje silnikowe	29,5 ... 40,5	–
Oleje przepracowane	11,2 ... 30,7	–
Woda	73,0	–

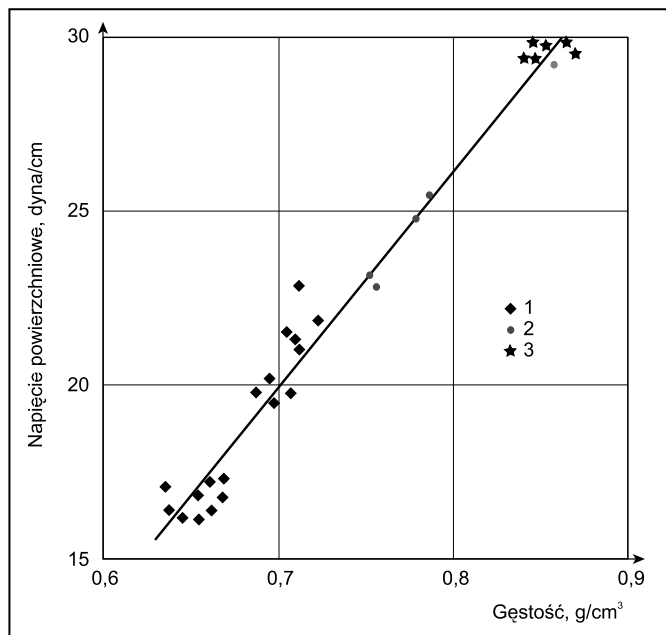
Niektóre badania, stosowane do oceny właściwości cieczy eksploatacyjnych, takie jak:

- skłonność do pienienia,
- wskaźnik wydzielenia wody,
- stan powierzchni międzyfazowej,

są oparte na ocenie napięcia powierzchniowego lub międzyfazowego, w sposób pośredni.

Ważną właściwością niektórych cieczy eksploatacyjnych: rozpuszczalników, cieczy hartowniczych, zmywaczy itp. jest zwilżalność. Charakteryzuje ona zdolność do rozplływania się cieczy po powierzchni ciał stałych. Miarą zwilżalności ciała stałego przez ciecz jest kąt zwilżania θ , tj. kąt, jaki tworzy styczna do powierzchni cieczy, z powierzchnią ciała stałego, w punkcie zetknięcia się trzech faz: stałej 1, gazowej 2, i ciekłej 3 (rys. 4.64).

⁴ Temperatura krytyczna – graniczna temperatura, powyżej której nie można skroplić gazu.



Rys. 4.63 Zależność napięcia powierzchniowego ciekłych węglowodorów od ich gęstości, 1 – alkanany, 2 – nafteny, 3 – węglowodory aromatyczne

Kąt zwilżania θ jest związany z napięciem międzyfazowym zależnością (4.51):

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{2,3} - \sigma_{1,3}}{\sigma_{1,2}} \quad (4.51)$$

gdzie:

$\sigma_{1,2}$, $\sigma_{1,3}$, $\sigma_{2,3}$ – napięcie międzyfazowe odpowiednio na granicy faz: ciekłej i gazowej, ciekłej i stałej, oraz gazowej i stałej.

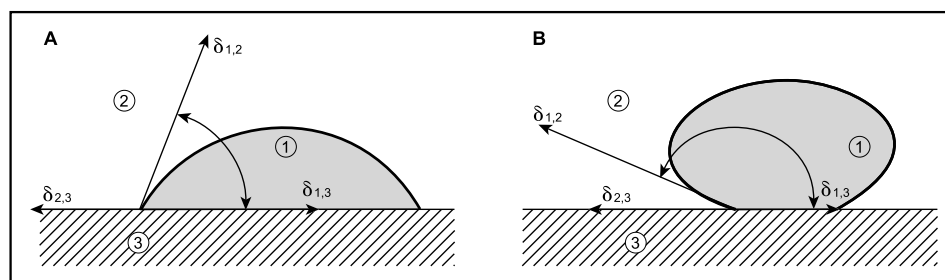
Pomiar kąta zwilżania najczęściej jest dokonywany przy użyciu mikroskopu; bezpośrednio na podstawie pomiaru obrysu lub wysokości kropli cieczy o znanej objętości. Jeżeli $\theta = 0$, to ciecz całkowicie zwilża ciało stałe. Umownie przyjmuje się, że jeżeli $90^\circ < \theta < 180^\circ$, to ciało stałe jest niezwilżalne przez ciecz.

Zwilżalność ma istotne znaczenie dla eksploatacji, m.in. ma ona wpływ na procesy:

- dyspergowania zanieczyszczeń stałych,
- odrywania cząstek osadów i produktów korozji od powierzchni metali,
- filtracji,
- mycia.

Do niektórych cieczy eksploatacyjnych są wprowadzane specjalne dodatki, zwiększające zwilżalność. Zwilżalność ponadto jest związana z takimi właściwościami jak: właściwości smarne i przeciwzużyciowe, właściwości ochronne. Zwilżalność szczególne znaczenie ma w przypadku:

- środków do czasowej ochrony metali przed korozją (patrz p. 16),
- olejów do obróbki cieplnej metali (patrz p. 18),
- cieczy do obróbki metali (patrz p. 12),
- środków antyadhezyjnych (patrz p. 6).



Rys. 4.64 Zwilżalność powierzchni ciała stałego cieczą
A – ciecz zwilżająca, B – ciecz niezwilżająca, 1 – ciecz, 2 – gaz (powietrze), 3 – ciało stałe

Ocena zwilżalności materiałów konstrukcyjnych przez ciecze eksploatacyjne, najczęściej jest dokonywana z zastosowaniem metod modelujących rzeczywiste warunki eksploatacji. Przy czym, wpływ zwilżalności należy odróżnić od przypadków, gdy składniki cieczy reagują z powierzchnią ciała stałego tworząc związki chemiczne.

4.13 Skłonność do pienienia

Niektóre ciecze eksploatacyjne, w szczególności oleje smarowe, wykazują skłonność do pienienia. W większości zastosowań jest to właściwość szkodliwa. Pienienie cieczy eksploatacyjnych może powodować w eksploatacji maszyn następujące skutki:

- niedostateczne smarowanie, w rezultacie zbyt małej ilości środka smarowego doprowadzanego do skojarzenia trącego,
- zwiększenie ściśliwości cieczy eksploatacyjnej, ze względu na dużą ściśliwość pęcherzyków powietrza, szczególnie szkodliwe jest to w przypadku układów hydraulicznych,
- wypływanie cieczy eksploatacyjnych ze zbiorników maszyny, poprzez otwory odpowietrzające,
- zwiększenie skłonności do występowania zjawiska kawitacji,

Skłonność do pienienia jest wyrażana objętością powstającej piany oraz jej trwałością. Znormalizowana metoda pomiaru skłonności do pienienia polega na przedmuchiwanie przez próbkę umieszczoną w termostatowanym cylindrze pomiarowym, i napowietrzaniu w ciągu 5 minut, w sposób przedstawiony na rysunku 4.65. Badana ciecz jest napowietrzana porowatą bełkotką wykonaną ze spieku szklanego lub metalowego, ściśle dozowanym osuszonym powietrzem atmosferycznym. Miarą skłonności cieczy eksploatacyjnej do pienienia jest objętość powstałej piany, wyrażana w cm^3 . Po wykonaniu pomiaru skłonności do pienienia odczeka się 10, 5 lub 1 minutę (w zależności od wymagań normy produkcyjnej) i ponownie mierzy objętość piany. Zmierzona objętość piany po tym czasie jest nazywana trwałością piany.

Badania skłonności do pienienia są wykonywane w tzw. sekwencjach. Wyróżnia się:

- sekwencja I – pomiar w temperaturze 25°C ,
- sekwencja II – pomiar w temperaturze 90 lub 95°C (nowa próbka),
- sekwencja III – pomiar w temperaturze 25°C wykonywany dla próbki po pomiarze w temperaturze 90 lub 95°C .

Niektóre normy produkcyjne nakazują badania w temperaturach innych niż podano powyżej.

Wymagania w zakresie skłonności do pienienia są podawane w następujący, przykładowy sposób:

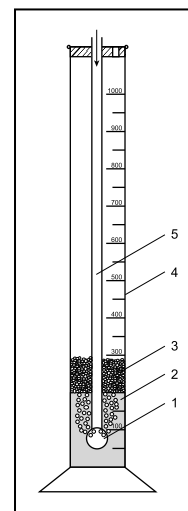
Sekwencja I (w temperaturze 25°C), objętość piany, cm^3 , nie więcej niż 50/10,

Sekwencja II (w temperaturze 95°C), objętość piany, cm^3 , nie więcej niż 100/10,

Sekwencja III (w temperaturze 25°C po próbie w 95°C), objętość piany, cm^3 , nie więcej niż 50/10.

W wyniku badania pierwsza liczba jest

Rys. 4.65 Część pomiarowa aparatu do badania skłonności olejów do pienienia
1 – bełkotka ze spieku, 2 – badany olej, 3 – piana, 4 – cylinder pomiarowy, 5 – rurka doprowadzająca powietrze



wymaganiem dotyczącym skłonności do pienienia, a druga trwałości piany (po określonym normą czasie).

W przypadkach niektórych cieczy eksploatacyjnych obok oznaczania skłonności do pienienia jest oznaczana zdolność do uwalniania powietrza.

4.14 Deemulgowalność

Niektóre cieczy eksploatacyjne mają skłonność do tworzenia emulsji olejowo-wodnych. Właściwość ta jest niekorzystna w przypadku, gdy do oleju, paliwa lub innej cieczy eksploatacyjnej może przedostać się woda i gdy istnieją warunki do utworzenia trwałej zawiesiny (emulsji) jednej cieczy w drugiej.

Emulsja – układ złożony z dwóch wzajemnie nierozpuszczalnych cieczy, z których jedna jest rozproszona (faza rozproszona) w postaci małych kropelek w drugiej (faza rozpraszająca).

Średnica kropelek fazy rozproszonej wynosi najczęściej 1... 50 mikrometrów. W przypadku, gdy cząsteczki fazy rozproszonej mają średnice poniżej 1 mikrometra, utworzona mieszanina ma właściwości układu koloidalnego. Wyróżnia się emulsje typu „woda w oleju” wówczas, gdy fazą rozpraszającą jest olej, a fazą rozproszoną woda oraz typu „olej w wodzie”, gdy fazą rozpraszającą jest woda, a rozproszoną olej. W przypadku cieczy eksploatacyjnych, najczęściej mamy do czynienia z emulsjami typu woda w oleju. Tworzeniu się emulsji sprzyjają:

- małe napięcie międzyfazowe na granicy faz oleju i wody,
- obecność w oleju substancji nazywanych emulgatorami,
- działanie sił mechanicznych,
- zmiany temperatury.

Skłonność oleju do tworzenia emulsji z wodą mogą zwiększać niektóre dodatki przeciwkorozyjne i smarowościowe, ale także pozostałości po niedokładnym odmyciu oleju po rafinacji oraz zanieczyszczenia.

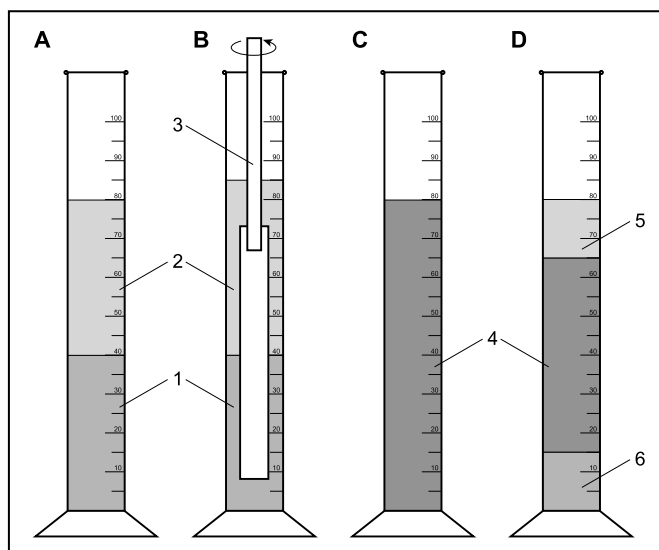
Do oceny deemulgowalności olejów i niektórych ciekłych paliw są stosowane następujące metody:

- badanie wydzielania wody,
- charakterystyki deemulgowalności olejów smarowych w warunkach statycznych,
- charakterystyki deemulgowalności metodą dynamiczną.

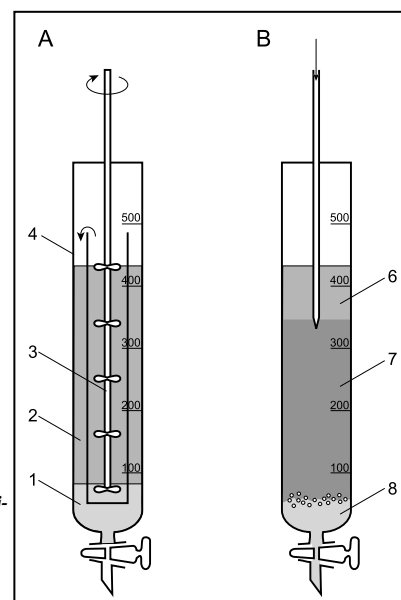
Badanie wydzielania wody polega na umieszczeniu w cylindrze pomiarowym o poj. 100 cm³ 40 ml wody i 40 ml badanego oleju. Cylinder z zawartością jest umieszczany w łaźni wodnej lub olejowej o temperaturze 130°F (54,4°C) lub 180°F (82,2°C). Następnie zawartość jest intensywnie mieszana przez 5 minut, w rezultacie czego powstaje emulsja wodno-olejowa. Po procesie mieszania cylinder z emulsją jest odstawiany na 60 minut. W odstępach czasu określonych normą produktową, jest notowana objętość warstwy wodnej, emulsji i oleju. Kolejne etapy badania wydzielania wody przedstawia rys. 4.66.

Badanie wydzielania wody jest stosowane do oceny olejów smarowych o lepkości powyżej 90 mm²/s oraz niektórych cieczy syntetycznych, a także rozpuszczalników i ciekłych paliw.

Badanie deemulgowalności olejów smarowych w warunkach statycznych, jest prowadzone z zastosowaniem specjalnego cylindra pomiarowego 4 z odstojnikiem i zaworkiem drenażowym (rys. 4.67), zaopatrzonego w wysokoobrotowe mieszadło 3. Próbkę oleju (405 ml) i wody (45 ml) jest termostatawana do temperatury pomiaru: 130°F (54,4°C) lub 180°F (82,2°C) i intensywnie mieszana przez 5 minut. Po tym czasie z warstwy emulsyjnej jest odbierana próbka i poddawana wirowaniu w specjalnej wyskalowanej probówce, w sposób analogiczny jak w przypadku oznaczania zawartości wody i osadów metodą wirówkową (patrz p. 4.21). Miarą jakości oleju w tym zakresie, jest ilość wody wydzielonej z pobranej próbki emulsji.



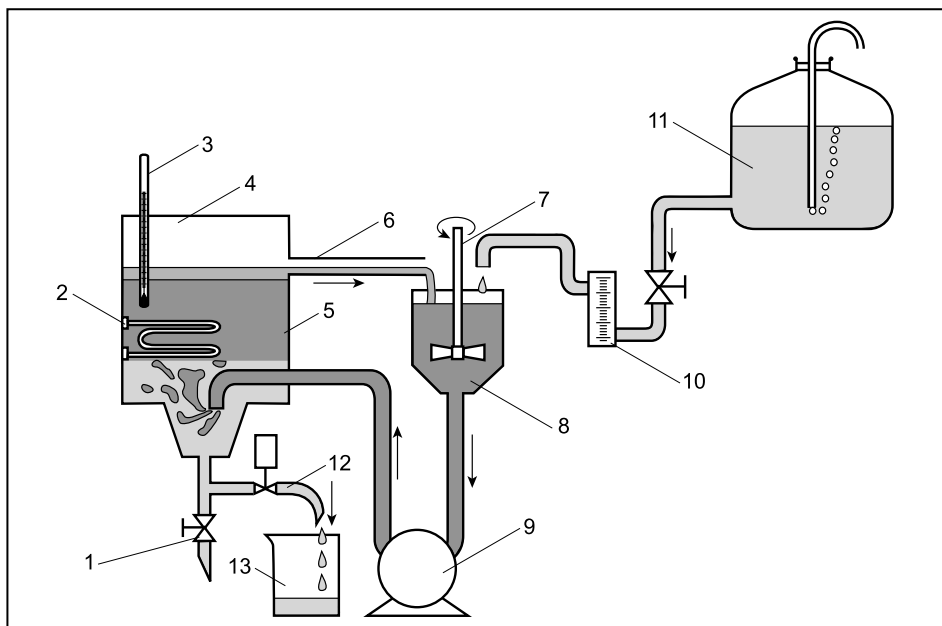
Rys. 4.66 Kolejne fazy badania wydzielania wody z olejów
1 – woda, 2 – badany olej, 3 – mieszadło, 4 – emulsja wodno – olejowa, 5 – warstwa olejowa, 6 – warstwa wodna



Rys. 4.67
Zasada badania deemulgowalności olejów smarowych w warunkach statycznych
1 – woda, 2 – badany olej, 3 – szybkoobrotowe mieszadło, 4 – cylinder pomiarowy z odstojnikiem, 5 – pobieranie próbki emulsji, 6 – warstwa olejowa, 7 – emulsja wodno-olejowa, 8 – wydzielona woda

Badanie deemulgowalności olejów smarowych w warunkach statycznych jest przewidziane do oceny olejów zawierających inhibitory korozji i rdzewienia, np.: olejów o dużej lepkości do układów cyrkulacyjnych oraz olejów przekładniowych do silnie obciążonych przekładni otwartych.

Badanie deemulgowalności olejów w warunkach statycznych nie w każdym przypadku dobrze modeluje rzeczywiste warunki pracy oleju i z tego względu uzyskiwane wyniki badań nie mogą być miarodajne dla przypadków, gdy olej i woda są w kontakcie w warunkach dynamicznych. Do oceny olejów przeznaczonych do takich warunków, jest stosowane badanie deemulgowalności olejów w warunkach dynamicznych. Badanie jest prowadzone z zastosowaniem aparatu, którego schemat przedstawia rys. 4.68. Badanie polega na ciągłym dozowaniu wody do intensywnie mieszanego oleju. Wytworzona emulsja jest przetłaczana do zbiornika oleju, gdzie następuje jej rozwarstwianie. W zbiorniku, przy użyciu grzałki elektrycznej, jest utrzymywana temperatura 180°F (82,2°C). Wydzielona woda jest odprowadzana przez specjalny zawór drenażowy, ręcznie lub automatycznie. Warstwa górna, zawierająca wydzielony olej, przelewem jest zawracana do zbiornika z mieszadłem. Do badań jest odbierana próbka powierzchniowa oraz poprzez specjalny układ próbka denna. Jakość oleju jest oceniana na podstawie grubości warstwy oleju, jaka się wydzieli podczas wirowania odebranych próbek, analogicznie jak w metodzie statycznej.



Rys. 4.68 Schemat aparatu do badania deemulgowalności olejów smarowych w warunkach dynamicznych
 1 – zawór spustowy, 2 – grzałka elektryczna, 3 – termometr, 4 – zbiornik oleju, 5 – emulsja wodno-olejowa, 6 – przewód, 7 – mieszadło, 8 – zbiornik do wytwarzania emulsji, 9 – pompa dozująca emulsję do zbiornika oleju, 10 – układ dozowania wody z przepływomierzem, 11 – zbiornik z wodą, 12 – układ odbioru próbki dennej, 13 – pojemnik z próbką denną

Odporność na emulgowanie olejów do turbin parowych jest oceniana specjalną metodą z parą wodną.

4.15 Skład grupowy

Właściwości eksploatacyjne olejów smarnych, ciekłych paliw i rozpuszczalników w znacznej mierze są uwarunkowane właściwościami bazy, stanowiącej na ogół wydestylowaną frakcję ropy naftowej. Skład chemiczny bazy ma duże znaczenie dla doboru dodatków i rzutuje na eksploatacyjne właściwości produktu, ale nawet producentowi, na ogół jest on znany tylko częściowo. Wynika to z faktu, że ropa naftowa i wydestylowane z niej frakcje są to mieszaniny od kilkudziesięciu do kilkuset różnych związków chemicznych, przeważnie węglowodorów, ale także, w relatywnie mniejszych ilościach, organicznych związków siarki, tlenu, azotu i innych pierwiastków.

W celu uzyskania produktu o oczekiwanych właściwościach, na ogół są wystarczające informacje o tzw. składzie grupowym oraz zawartości związków lub grup związków, których obecność w końcowym produkcie jest niepożądana.

Oznaczanie składników, niekorzystnie wpływających na właściwości produktu, wymaga stosowania specyficznych technik analitycznych, zależnych od właściwości i stężeń oznaczanych związków. Skład grupowy natomiast jest oznaczany metodami ogólnymi, praktycznie przydatnymi dla większości produktów naftowych, nie zawierających dodatków.

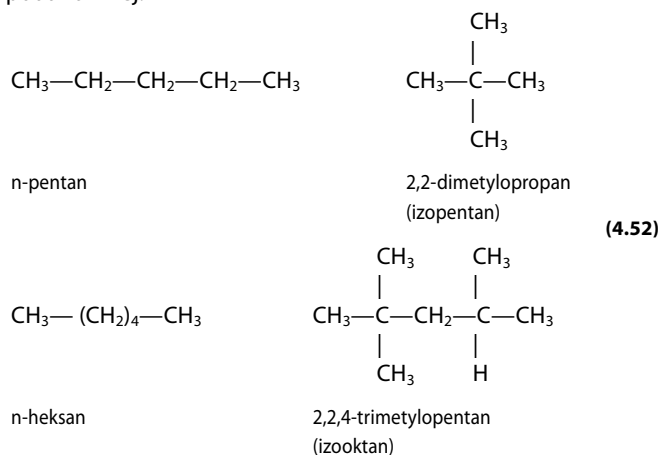
Pod pojęciem składu grupowego rozumie się zawartość w ropie lub produkcie naftowym, podstawowych grup węglowodorów:

- alkanów, zwanych węglowodorami parafinowymi lub parafinami,
- cykloalkanów, zwanych węglowodorami alicyklicznymi, cykloparafinami lub naftenami,
- arenów, najczęściej zwanych węglowodorami aromatycznymi,
- alkenów, zwanych olefinami lub węglowodorami nienasyconymi.

Czasami pod pojęciem składu grupowego rozumie się bardziej szczegółową znajomość składu chemicznego, np. zawartość węglowodorów aromatycznych jedno-, dwu- i wielopierścieniowych lub w zależności od potrzeb, innych grup węglowodorów.

Alkany (parafiny) są to związki węgla i wodoru o ogólnym wzorze C_nH_{2n+2} , charakteryzujące się pojedynczymi wiązaniami pomiędzy atomami węgla i łańcuchową, niecykliczną budową strukturalną.

Alkany charakteryzują się biernością chemiczną. Alkany o liczbie atomów węgla w cząsteczce 1...4 są w normalnych warunkach gazami, zawierające 5...18 atomów węgla – cieciami, a o większej liczbie atomów węgla – ciałami stałymi. Alkany o łańcuchu prostym, nazywane są normalnymi. Przed nazwą takiego związku zamieszczana jest litera „n-”. Alkany o łańcuchu rozgałęzionym, nazywane są izo-alkanami, a przed nazwą takiego związku umieszcza się przedrostek „izo-” lub literę „i-”. Rozgałęzienia łańcucha węglowego w cząsteczce alkanu mają istotny wpływ na niektóre właściwości związku. Np. temperatura krzepnięcia n-alkanów jest z reguły wyższa niż odpowiednich i-alkanów. Różnice takie uwidaczniają się w wielu właściwościach, np.: lepkości, prężności par, odporności na utlenianie, odporności na spalanie stukowe i innych, zależnych od budowy związku chemicznego. Natomiast gęstość, współczynnik załamania światła, ciepło spalania są właściwościami, zależnymi od liczby i rodzaju atomów w cząsteczce związku i z tego powodu dla n-alkanów oraz i-alkanów wykazują niewielkie różnice. Przykłady alkanów podano niżej:

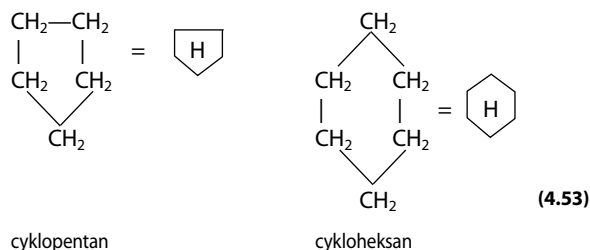


Cykloalkany (nafteny) są to związki węgla i wodoru, charakteryzujące się pojedynczymi wiązaniami pomiędzy atomami węgla i cykliczną, pierścieniową budową.

Cząsteczki cykloalkanów mogą składać się z jednego lub kilku połączonych pierścieni. Cząsteczki cykloalkanów mają dwa atomy wodoru mniej na każdy pierścień, niż alkanany o tej samej liczbie atomów węgla. Wzór sumaryczny monocykloalkanów – C_nH_{2n} . Atomy wodoru, związane z atomami węgla w pierścieniach, mogą być podstawione łańcuchami wywodzącymi się z alkanów (alkila-

mi). Cykloalkany, podobnie jak alkanany, mają charakter nasycony i nie są reaktywne chemicznie. Cykloalkany, w porównaniu z alkanami, mają większą gęstość, wyższe temperatury wrzenia i mniejsze ciepło spalania. Alkany i cykloalkany łącznie są nazywane węglowodorami nasyconymi.

Przykłady cykloalkanów dodano poniżej:



cyklopentan

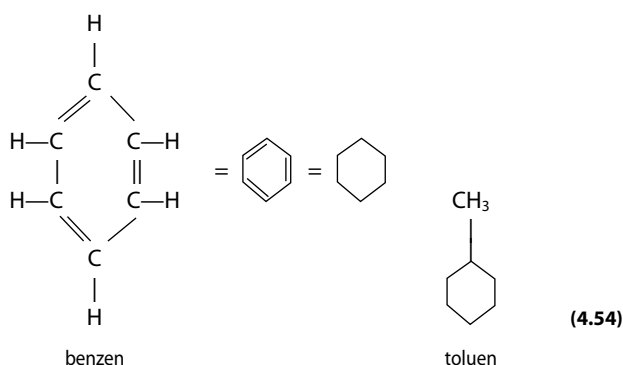
cykloheksan

Areny (węglowodory aromatyczne, aromaty) są to związki węgla i wodoru o cyklicznej budowie i wiązaniach o specjalnym charakterze (aromatycznym), pomiędzy atomami węgla.

Podstawowy pierścień węglowodorów aromatycznych składa się z sześciu atomów węgla. Do każdego atomu węgla, znajdującego się w pierścieniu, jest przyłączony jeden atom wodoru lub podstawnik. Specyfika wiązania pomiędzy atomami węgla w pierścieniu, polega na jego specjalnej budowie (tzw. wiązanie aromatyczne). Umownie można przyjąć, że pomiędzy każdymi dwoma węglami jest półtora wiązania. W rzeczywistości wiązanie aromatyczne jest utworzone z sześciu elektronów, pochodzących po jednym od każdego z węgli. Wiązanie to powoduje, że związki takie posiadają specjalne właściwości, wyróżniające ich spośród pozostałych grup węglowodorów.

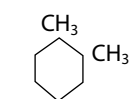
Węglowodory aromatyczne, w porównaniu z węglowodorami nasyconymi o tej samej liczbie atomów węgla w cząsteczce, wykazują większą gęstość, wyższą temperaturę krzepnięcia i wrzenia oraz większe ciepło spalania na jednostkę objętości.

Jako składniki paliw i olejów, ze względu na gorszą stabilność termiczną, skłonność do niepełnego spalania oraz wyższe temperatury krzepnięcia i inne właściwości, są składnikami niekorzystnymi i w niektórych produktach ich zawartość jest ograniczana.

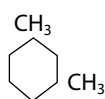


benzen

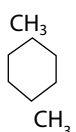
toluen



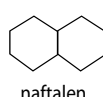
orto-ksylen



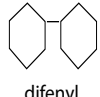
meta-ksylen



para-ksylen



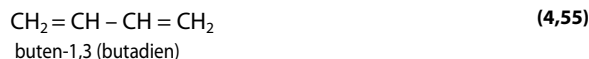
naftalen



difenyl

Alkeny (olefiny) jest to grupa związków węgla i wodoru o budowie łańcuchowej, w której skład wchodzi związki posiadające w cząsteczce pomiędzy węglami, co najmniej jedno wiązanie podwójne.

Przykłady budowy alkeny podano poniżej:



Obecność w cząsteczce wiązań podwójnych (nienasyconych) powoduje, że związki te wykazują dużą reaktywność chemiczną. W miejscu wiązania podwójnego mogą być przyłączone różne atomy lub grupy atomów. Pod wpływem działania czynników utleniających, alkeny przechodzą w alkohole, aldehydy lub kwasy organiczne. Alkeny ulegają też polimeryzacji, tworząc związki wielocząsteczkowe – polimery.

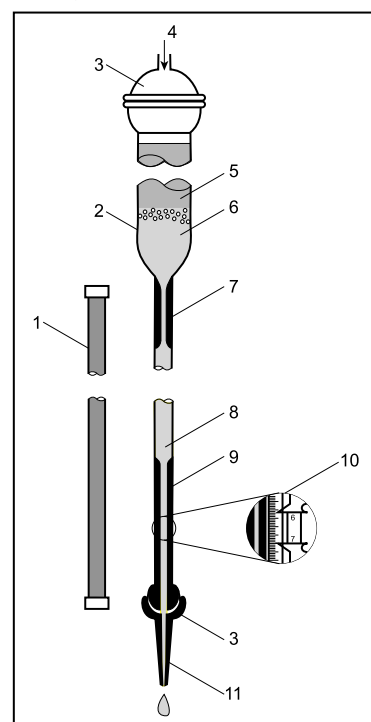
W ropie naftowej olefiny nie występują. Ich obecność w niektórych produktach naftowych, jest wynikiem reakcji chemicznych, zachodzących w trakcie procesów przetwórczych.

Ze względu na reaktywność chemiczną, olefiny są szkodliwymi składnikami produktów naftowych. Ich obecność pogarsza wiele właściwości, m.in. stabilność termiczną, odporność na utlenianie. W przypadku, gdy stosowana technologia przeróbki ropy naftowej może w procesach ubocznych prowadzić do otrzymania alkenów, ich zawartość w gotowych produktach jest ograniczana.

Opracowano wiele metod oznaczania składu grupowego produktów naftowych. Większość z nich polega na wykorzystaniu do celów analitycznych, specyficznych właściwości oznaczanej grupy węglowodorów takich, które ją wyróżniają spośród innych grup.

Do badań paliw i rozpuszczalników jest stosowana metoda chromatograficzna, znana pod nazwą FIA (Fluorescent Indicator Adsorption). Metoda FIA jest znormalizowana w wielu krajach. Przy jej zastosowaniu można oznaczyć, wyrażone w % (V/V): węglowodory aromatyczne wraz z niektórymi olefinami i węglowodory nasycone oraz heterozwiązki siarki i azotu.

Zasada metody polega na wprowadzeniu próbki badanego produktu do kolumny adsorpcyjnej (rys. 4.69), wypełnionej żel krzemionkowym. Górna warstwa żelu zawiera mieszaninę barwników fluorescencyjnych. Produkt adsorbuje się na żelu, a następnie do



Rys. 4.69 Zasada chromatograficznego oznaczania składu grupowego produktów naftowych metodą FIA

1 – lampa UV, 2 – kolumna chromatograficzna, 3 – szlif kulisty, 4 – dopływ powietrza pod ciśnieniem, 5 – roztwór produktu i rozpuszczalnika, 6 – wypełnienie kolumny, 7 – szyjka kolumny, 8 – separator, 9 – analizator, 10 – skala pomiarowa, 11 – kapilara

kolumny jest wprowadzany desorbent – alkohol izopropylowy. Wypiera on próbkę w dół kolumny. Dodatkowo, w celu przyspieszenia przepływu, na górę kolumny jest podawane powietrze lub azot pod ciśnieniem do 100 kPa. Poszczególne grupy węglowodorów mają różną zdolność do adsorbowania się na żelu, i w czasie wymywania przez desorbent, rozdzielają się selektywnie. Mieszanina barwników fluorescencyjnych, z których każdy wykazuje powinowactwo do odpowiedniej grupy węglowodorów, rozdziela się podobnie jak węglowodory. W momencie, gdy cała próbka wraz z barwnikami przemieści się do analitycznej części kolumny, jest oświetlana ona światłem nadfioletowym. Granice każdej grupy węglowodorów są oznakowane fluoryzującym barwnikiem.

Oznaczenie składu grupowego polega na pomiarze długości odcinków pomiędzy początkiem i końcem próbki, odpowiadających każdej z oznaczanych grup węglowodorów. Stosunek długości poszczególnych odcinków do sumarycznej długości, odpowiadającej całej próbce, jest objętościowym udziałem odpowiedniej grupy węglowodorów w produkcie.

Skład grupowy frakcji ropy naftowej o temperaturze początku wrzenia powyżej 180°C, jest oznaczany metodą chromatografii cieczowej, która jest szczególnie przydatna do badań frakcji olejowych oraz olejów, nie zawierających dodatków. Metoda przewiduje dwa warianty oznaczania: szczegółowy, stosowany wówczas, gdy jest niezbędna informacja o składzie węglowodorów aromatycznych, w rozbięciu na jedno-, dwu- i wielopierścieniowe; oraz skrócony, gdy wystarczająca jest informacja o ogólnej zawartości węglowodorów aromatycznych. Przy zastosowaniu metody jest oznaczana również zawartość węglowodorów nasyconych i żywic.

Rozdział próbek na poszczególne grupy węglowodorów jest dokonywany przy użyciu kolumny chromatograficznej, wypełnionej żelazem krzemionkowym (SiO₂) oraz tlenkiem glinu (Al₂O₃). Zasada metody polega na rozfrakcjonowaniu roztworu badanego produktu w odpowiednio dobranym rozpuszczalniku, nie zawierającym węglowodorów aromatycznych, odparowaniu rozpuszczalnika i oznaczeniu w każdej frakcji współczynnika załamania światła.

Na podstawie wyznaczonego współczynnika załamania światła jest sporządzany wykres, z którego jest odczytywana zawartość poszczególnych grup węglowodorów.

Zawartość węgli, związanych w strukturach aromatycznych, naftenowych i parafinowych, może być również wyznaczona metodami spektrometrii w podczerwieni, spektrometrii masowej oraz spektroskopii w nadfiolecie i innymi metodami analizy instrumentalnej.

Metody tego typu są w szczególności stosowane do oznaczania zawartości węglowodorów aromatycznych, którym jest przypisywane działanie rakotwórcze (kancerogenne). Należą do nich benzen oraz wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne tj. takie, które w cząsteczce zawierają nie mniej niż dwa skondensowane pierścienie.

Zawartość benzenu jest oznaczana w wielu produktach naftowych zwłaszcza paliwach i rozpuszczalnikach naftowych. Jego zawartość w produktach naftowych jest ograniczana do minimum, jakie może być osiągnięte wspólnie dostępnymi technologiami. Zawartość benzenu w wielu krajach jest regulowana odpowiednimi przepisami lub normami.

Wielopierścieniowe węglowodory aromatyczne występują w wysokowrzących frakcjach niektórych gatunków ropy naftowej. Ich zawartość w plastyfikatorach i olejach stosowanych w farmacji i przemyśle kosmetycznym (olejach białych) jest ograniczana bardzo surowymi dyrektywami Unii Europejskiej. Do tego typu węglowodorów aromatycznych zalicza się:

- benzo(a)piren,
- benzo(a)antracen,
- benzo(b)fluoren,
- benzo(k)fluoren,
- benzo(j)fluoren,
- dibenzo(a,h)antracen.

Zawartość w produktach naftowych tego rodzaju węglowodorów jest oznaczana metodami spektrometrii masowej (patrz p. 4.21).

Metody bezpośrednie oznaczania składu grupowego węglowodorów stwarzają określone trudności analityczne i wymagają stosowania specjalnej aparatury. Z tych względów są stosowane pośrednie metody obliczeniowe. Polegają one na oznaczaniu, metodami analitycznymi, łatwo oznaczanych właściwości produktu i obliczeniu na ich podstawie, składu grupowego.

Dla potrzeb kontroli jakości zostały opracowane proste, laboratoryjne metody oznaczania zawartości grup węglowodorów, niekorzystnie wpływających na jakość produktów naftowych: węglowodorów aromatycznych i alkenów.

Do oznaczania zawartości węglowodorów aromatycznych najczęściej jest stosowana metoda, polegająca na przereagowaniu produktu ze stężonym kwasem siarkowym. W warunkach reakcji węglowodory aromatyczne ulegają sulfonowaniu, a alkeny i alkiyny pozostają nienaruszone. Produkt reakcji – kwasy sulfonowe – jest rozpuszczalny w wodzie, co pozwala na jego usunięcie przez ekstrakcję.

Miarą zawartości węglowodorów aromatycznych w produkcie naftowym jest również punkt anilinowy (patrz p. 4.16).

Podwójne wiązanie alkenów łatwo ulega rozpadowi pod wpływem czynników utleniających, m.in. przyłącza ono dwa atomy jodu lub bromu. W znormalizowanych warunkach oznaczania jod i brom nie reagują z pozostałymi grupami węglowodorów. Tak więc ilość przereagowanego bromu lub jodu jest miarą podwójnych wiązań, a tym samym miarą zawartości węglowodorów nienasyconych. Oznaczenie liczby jodowej lub liczby bromowej indywidualnych węglowodorów (patrz p. 4.17), pozwala na obliczenie liczby podwójnych wiązań w cząsteczce.

Do badania składu związków organicznych szerokie zastosowanie znalazła spektrofotometria w podczerwieni, zwana również spektrometrią IR (lub spektroskopią IR).

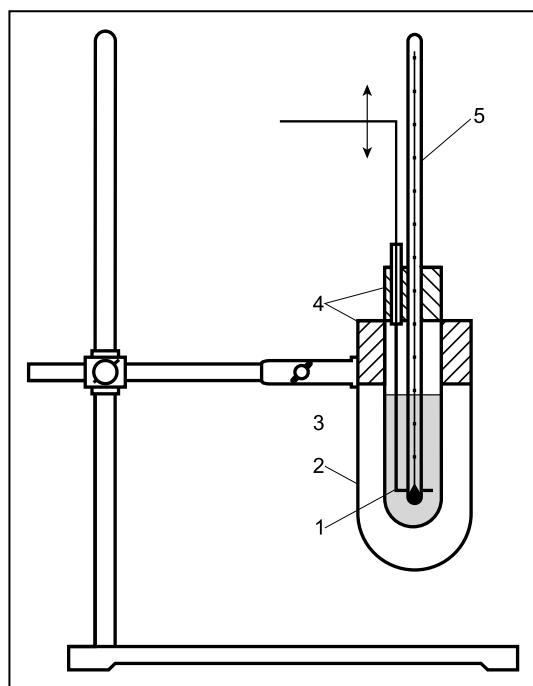
Spektroskopia w podczerwieni, spektroskopia IR (IR – infrared) jest to grupa metod analizy instrumentalnej, oparta na badaniach widm elektronowych związków chemicznych, zawierających w cząsteczce określone wiązania chemiczne. Spektroskopia w podczerwieni jest również stosowana do oznaczania zawartości niektórych związków chemicznych w mieszaninach. W takim przypadku pomiar jest dokonywany dla ustalonej długości fali. Na podstawie uzyskanych widm i widm wzorców wnioskuje się o zawartości związku w badanej substancji. Przyrządy umożliwiające taki pomiar, są nazywane spektrofotometrami do podczerwieni lub spektrofotometrami IR. Metody te są stosowane do oznaczania: zawartości niektórych dodatków i składników niepożądanych. Analogiczne metody w obszarze światła widzialnego i ultrafioletu są stosowane do badania zawartości niektórych związków organicznych i nieorganicznych (patrz p. 4.21).

4.16 Punkt anilinowy

Jedną z tradycyjnych metod badań, stosowaną do przybliżonej oceny składu grupowego węglowodorów i właściwości rozpuszczalności rozpuszczalników węglowodorowych, jest tzw. punkt anilinowy.

Punkt anilinowy (AP – aniline point) – jest to najniższa temperatura, w której równe objętości aniliny i badanego produktu są całkowicie mieszalne, w warunkach znormalizowanych.

Węglowodory jednej grupy o zbliżonym składzie frakcyjnym, destylujące w wąskich przedziałach temperatury, mają zbliżone wartości punktu anilinowego. Natomiast węglowodory różnych grup mają różne punkty anilinowe. Z tego względu, pomiar punktu anilinowego pozwala na przybliżoną ocenę składu grupowego mieszanin węglowodorów.



Rys. 4.70 Aparat (ręczny) do oznaczania punktu anilinowego i mieszanego punktu anilinowego
1 – mieszadło, 2 – probówka zewnętrzna, 3 – probówka wewnętrzna, 4 – korki uszczelniające, 5 – termometr

Najniższym punktem anilinowym charakteryzują się węglowodory aromatyczne, a najwyższym parafinowe. Węglowodory nftenowe i olefinowe mają pośrednie wartości punktu anilinowego. Przykładowo, węglowodory C₈ mają następujące wartości punktu anilinowego (w przybliżeniu):

- aromatyczne < 20°C,
- naftenowe – 45°C,
- parafinowe – 70°C.

Rozpuszczalność węglowodorów aromatycznych w anilinie jest większa niż alkanów i alkenów. Rozpuszczalność dwóch ostatnich grup węglowodorów szybko maleje wraz z obniżeniem temperatury, a w pewnej temperaturze roztwór rozwarstwa się. Im niższy punkt anilinowy produktu naftowego, tym większa w nim zawartość węglowodorów aromatycznych. Punkt anilinowy jest wielkością charakterystyczną indywidualnych węglowodorów.

W obrębie określonej grupy węglowodorów punkt anilinowy wzrasta wraz ze zwiększeniem masy cząsteczkowej.

Wartości punktu anilinowego [°C] przykładowo wybranych rozpuszczalników, podano poniżej:

- rozpuszczalniki węglowodorowe (ogólnie): 41... 81,
- rozpuszczalniki aromatyczne: 9... 16,
- benzyna lakiernicza: 56... 67,
- nafta oczyszczona niskoaromatyczna: 64... 78,
- oleje mineralne, parafinowe: 93... 117,
- plastyfikatory węglowodorowe na bazie węglowodorów aromatycznych: 25... 45,
- plastyfikatory węglowodorowe z dużą zawartością węglowodorów aromatycznych: 42... 77,
- plastyfikatory węglowodorowe niskoaromatyczne: ≈ 110.

W przypadku, gdy badany produkt ma punkt anilinowy poniżej temperatury topnienia aniliny (6°C), jest oznaczany tzw. mieszanym punktem anilinowym.

Mieszany punkt anilinowy – jest to najniższa temperatura, w której dwie objętości aniliny, jedna objętość n-heptanu oraz jedna objętość badanego produktu są całkowicie mieszalne, w znormalizowanych warunkach.

Oznaczanie punktu anilinowego oraz mieszanego punktu anilinowego jest wykonywane metodą ręczną lub automatyczną. Za-

sadniczą część aparatu ręcznego do oznaczania punktu anilinowego i mieszanego punktu anilinowego, przedstawia rys. 4.70.

Pomiar polega na wymieszaniu odpowiednio produktu lub roztworu produktu w n-heptanie, z równą ilością aniliny. Podgrzaniu mieszaniny powyżej punktu anilinowego i schłodzeniu w sposób znormalizowany (1°C/min), przy ciągłym mieszaniu. Temperatura, w której naczynko rtęciowe termometru stanie się widoczne w świetle odbitym, jest punktem anilinowym. W przypadku, gdy w temperaturze pokojowej mieszanina produktu i aniliny jest jednorodna, należy ją ochłodzić aż do zmętnienia, a następnie dopiero podgrzewać.

Punkt anilinowy znalazł zastosowanie do szybkiego, przybliżonego oznaczania zawartości węglowodorów aromatycznych. Opracowano różne zależności, pozwalające na przybliżone obliczenie poszczególnych grup węglowodorów w mieszaninie.

Punkt anilinowy jest jednym z podstawowych parametrów charakteryzujących właściwości rozpuszczalników węglowodorowych, pod względem zdolności rozpuszczania różnych substancji. Znajomość punktu anilinowego pozwala przewidzieć działanie produktu na elastomery. Im niższy punkt anilinowy, tym większa skłonność produktu do spęczniania gum.

4.17 Liczba bromowa, liczba jodowa

Związki nienasycone, zawarte w produktach naftowych i innych cieczach eksploatacyjnych, są reaktywne. Mogą one ulegać polimeryzacji, reakcji z tlenem z powietrza oraz innym reakcjom chemicznym, których produkty są uważane za szkodliwe w cieczach eksploatacyjnych. Z tych względów ich zawartość jest oznaczana. W węglowodorach mogą one być oznaczane metodami stosowanymi do oznaczania składu grupowego (p. 4.15), są to metody kosztowne i długotrwałe. Ponadto, nie mogą być zastosowane do wszystkich związków nienasyconych. Z tego względu, opracowano i znormalizowano proste, laboratoryjne metody badań, których wyniki mogą być miarą zawartości związków nienasyconych. Należą do nich liczba bromowa i liczba jodowa.

Liczba bromowa (BI – bromine index) – jest to masa bromu (Br₂), która w znormalizowanych warunkach wejdzie w reakcję ze 100 gramami substancji.

Liczba jodowa (II – iodine index) – jest to masa jodu (I₂), która w znormalizowanych warunkach wejdzie w reakcję ze 100 gramami substancji.

Między liczbą bromową (BI) i liczbą jodową (II) zachodzi związek (4.56), który jest stosowany do wzajemnych przeliczeń tych wielkości.

$$BI [mg Br_2/100 g] = 0,6299 II [mg I_2/100 g] \quad (4.56)$$

Oznaczanie liczby bromowej polega na działaniu roztworu bromu w alkoholu etylowym na badany produkt i odmiareczkowaniu nadmiaru bromu. Oznaczanie liczby jodowej jest wykonywane analogicznie, przy czym roztwór bromu jest zastąpiony roztworem jodu.

4.18 Zawartość siarki

Ropa naftowa i produkty z niej otrzymywane, obok węglowodorów, zawierają pewne ilości związków siarki. Związki siarki zawarte w produktach naftowych, oddziałują niekorzystnie na materiały konstrukcyjne układów paliwowych i olejowych. Odgrywają istotną rolę w tworzeniu związków żywicznych, smoł i nierozpuszczalnych osadów. Duża zawartość siarki występuje w nagarach, lakach i produktach korozji. Stwierdzono niekorzystny wpływ siarki na stabilność termiczną i termooksydacyjną

oraz na skłonność rozpuszczalników, paliw i olejów smarnych do wywoływania korozji metali. Produkty spalania paliw, o dużej zawartości siarki, zawierają duże ilości tlenków siarki (SO_2 i SO_3). Tworzą one z wodą kwasy, silnie korodujące elementy układów wydechowych silników i zanieczyszczające środowisko naturalne (tzw. kwaśne deszcze).

W ropie naftowej siarka występuje w następujących rodzajach związków: merkaptany, siarczki, di- i polisulfury, tiofeny oraz wielopierścieniowe związki, o złożonej strukturze cząsteczek. Udział związków siarki w poszczególnych frakcjach ropy naftowej nie jest równomierny. Lekkie frakcje benzynowe zawierają niewielkie ilości związków siarki. Wraz ze wzrostem temperatury wrzenia frakcji naftowych, na ogół zwiększa się zawartość związków siarki tak, że pozostałość z destylacji może składać się wyłącznie z organicznych związków siarki. Produkty otrzymywane z ropy naftowej, mogą również zawierać siarkowodór i rozpuszczoną siarkę elementarną (pierwiastkową).

Opracowano wiele procesów technologicznych, umożliwiających usunięcie znacznej części związków siarki, z poszczególnych frakcji ropy naftowej. Usunięcie wszystkich związków siarki, przy zastosowaniu powszechnie stosowanych technologii, jest trudne lub nieekonomiczne. Stąd większość produktów naftowych zawiera pewne ilości siarki w postaci różnych związków organicznych.

Szkodliwość związków siarki, zawartych w produktach naftowych jest różna. Za najbardziej niekorzystne uważa się siarkowodór, merkaptany i siarkę elementarną. Najmniej reaktywnymi są tiofeny. Siarka elementarna występuje w produktach naftowych w postaci rozpuszczonej lub częściowo związanej w polisulfidach. Produkty naftowe w zależności od składu chemicznego i zakresu temperatury wrzenia, mogą rozpuszczać od 0,5...5% siarki elementarnej.

Siarka elementarna zawarta w produktach naftowych, silnie oddziałuje korozyjnie na miedź i jej stopy oraz srebro i nikiel. Nie obserwuje się natomiast korozyjnego oddziaływania siarki na pokrycia ochronne, wykonane z kadmu lub cynku.

Ropa naftowa zawiera niekiedy minimalne ilości **siarkowodoru**. Jego obecność w produktach naftowych jest wynikiem termicznego rozkładu siarczków i polisulfidów lub niedokładności oczyszczania (np. strippingu) produktów rafinowanych wodorem.

Siarkowodór jest silnie reaktywny. Działa korodująco na miedź i jej stopy oraz na srebro, glin i stopy żelaza, tworząc siarczki. Jednoczesna obecność w produktach naftowych siarkowodoru i siarki elementarnej, może powodować znacznie silniejszą korozję niż wynika to z sumy składników (działanie synergetyczne). W wyniku spalania siarkowodoru powstaje siarka, ditlenek siarki (SO_2) lub tritlenek siarki (SO_3).

Merkaptany (tiole) są to organiczne związki siarki, zawierające grupę –SH połączoną z podstawnikiem węglowodorowym.

Merkaptany są słabymi kwasami. Wodór w grupie –SH może być podstawiony metalem, tworząc tzw. merkaptidy. Utlenianie merkaptanów prowadzi do disiarczków lub kwasów sulfonowych.

Pod działaniem wodoru przy wysokim ciśnieniu i temperaturze, w obecności katalizatorów zachodzi reakcja, prowadząca do powstania węglowodoru i siarkowodoru wg reakcji (4.57):



Reakcja ta jest wykorzystywana w procesach oczyszczania i rafinacji wodorem (hydrooczyszczanie, hydrorafinacja, hydrokrekling).

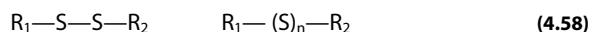
Merkaptany silnie oddziałują korozyjnie na miedź i jej stopy oraz srebro. Aktywność korozyjna merkaptanów zależy od budowy rodnika węglowodorowego.

Siarczki organiczne są to związki siarki, w których do atomu siarki są przyłączone dwa podstawniki węglowodorowe. Budowa ich jest analogiczna do budowy eterów, z tego względu nazywane są również tioeterami.

W podwyższonych temperaturach siarczki rozpadają się, tworząc złożoną mieszaninę węglowodorów, merkaptanów i siarkowodoru. Rafinacja siarczków wodorem, podobnie jak w przypadku merkaptanów, prowadzi do ich usunięcia w postaci siarkowodoru.

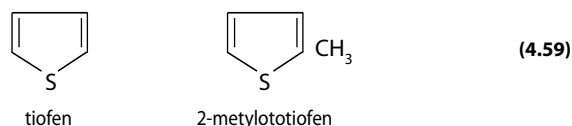
Aktywność korozyjna siarczków jest mniejsza niż siarkowodoru oraz merkaptanów i również zależy od budowy podstawników węglowodorowych.

Disiarczki i polisulfury są to organiczne związki siarki, zawierające dwa lub więcej związane ze sobą atomy siarki:



Podobnie jak w przypadku siarczków można wyróżnić di- i polisulfury alifatyczne, aromatyczne, alifatyczno-aromatyczne itp. W podwyższonej temperaturze przechodzą one w merkaptany, siarkowodór i węglowodory. Aktywność korozyjna di- i polisulfidów jest zbliżona do aktywności korozyjnej siarczków. Niektóre polisulfury łatwo odłączają siarkę pierwiastkową, odznaczają się silnym działaniem korozyjnym.

Tiofeny są to związki, zawierające w cząsteczce pięciocłonowy pierścień z heteroatomem siarki. Do pierścienia tiofenu może być przyłączony rodnik alkilowy, pierścień aromatyczny lub naftenowy, np.:



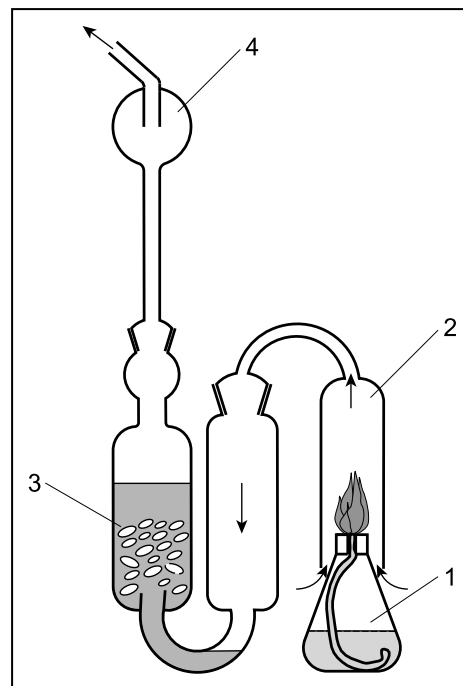
Tiofeny, podobnie jak związki aromatyczne, są mało reaktywne i słabo oddziałują na metale.

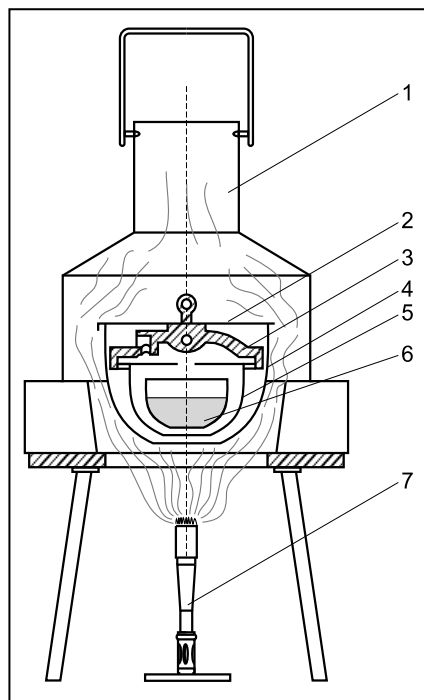
Siarka w postaci związków chemicznych i siarka elementarna, zawarta w ropie naftowej lub produktach naftowych, jest nazywana siarką ogólną.

Ze względu na szkodliwe oddziaływanie siarki i jej związków, zawartych w produktach naftowych, opracowano wiele metod pozwalających na oznaczenie zarówno siarki ogólnej, jak i jej aktywnych połączeń.

Zawartość siarki ogólnej w paliwach i rozpuszczalnikach, najczęściej jest oznaczana tzw. metodą lampkową. Aparatura do tej metody (rys. 4.71) składa się z lampki i pochłaniacza z kominkiem oraz łapacza kropeł.

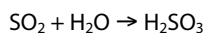
Rys. 4.71 Aparat do oznaczania siarki metodą lampkową
1 – lampka z próbką produktu, 2 – kominek, 3 – pochłaniacz z reagentem pochłaniającym ditlenek siarki, 4 – łapacz kropeł



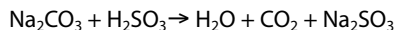


Rys. 4.72 Aparat Conradsona do oznaczania pozostałości po koksowaniu
1 – osłona z kominkiem, 2 – pokrywa, 3 – pokrywka wewnętrzna, 4 – tygiel zewnętrzny z blachy stalowej, 5 – tygiel wewnętrzny z blachy stalowej, 6 – tygiel porcelanowy z próbką badanego oleju, 7 – palnik

w zbiorniku lampki, której płomień pali się w kominku. Przepływ powietrza jest zapewniony przez odsysanie niezabsorbowanych produktów spalania przez łapacz kropel. W pochłaniaczu jest umieszczony roztwór wiążący, powstały podczas spalania dwutlenku siarki. Jako substancje absorbujące są stosowane wodne roztwory: węglan sodu (Na_2CO_3), nadtlenku wodoru (H_2O_2) lub chlorku baru (BaCl_2). W metodach tych powstający dwutlenek siarki tworzy z wodą kwas siarkawy, który w przypadku stosowania roztworu węglanu sodu, uwalnia ditlenek węgla, tworząc siarczyn sodu, wg reakcji 4.60:



(4.60)



Nieprzereagowany węglan sodu jest miareczkowany mianowanym roztworem HCl. W przypadku stosowania roztworu nadtlenku wodoru, kwas siarkawy utlenia się do kwasu siarkowego, który jest miareczkowany mianowanym roztworem wodorotlenku sodowego. Stosowanie roztworu chlorku baru pozwala na wagowe lub miareczkowe oznaczenie zawartości siarki.

Siarka ogólna w lekkich i ciężkich produktach naftowych i innych cieczach technicznych, może być oznaczona metodą katalitycznego spalania w specjalnym piecu rurowym, tzw. metodami analizy elementarnej.

Do oznaczania siarki ogólnej w olejach smarowych i innych ciężkich produktach naftowych jest stosowana metoda, polegająca na spalaniu badanego produktu w bombie kalorymetrycznej. Do bomby jest wkładany tygiel z próbką badanego produktu, na dno jest wlewany wodny roztwór NaOH. Bomba kalorymetryczna jest napełniana tlenem pod ciśnieniem 3...4 MPa. Spalanie próbki jest przeprowadzane analogicznie, jak przy oznaczaniu wartości opałowej. Powstały podczas spalania trójtlenek siarki jest absorbowany w roztworze NaOH, a następnie przeprowadzany w nierozpuszczalny siarczan baru (BaSO_4). Zawartość siarki ogólnej jest obliczana ze znajomości masy otrzymanego siarczanu baru.

Oznaczenia zawartości siarkowodoru jest wykonywane metodą potencjometryczną. Łączna zawartość siarkowodoru i siarki merkaptanowej jest oznaczana przez miareczkowanie próbki produktu amoniakalnym roztworem azotanu srebra.

Bardzo ważnym wskaźnikiem jakościowym produktów naftowych, zwłaszcza rozpuszczalników i paliw jest zawartość siarki merkaptanowej. W celu wykrycia obecności merkaptanów i innych

aktywnych związków siarki jest stosowana tzw. próba Doctora. Badany produkt jest wytrząsany z roztworem ołowinu sodowego⁵ z dodatkiem siarki elementarnej (kwiat siarczany). W obecności merkaptanów barwa siarki ulega szybko zmianie na czerwoną. Jeżeli produkt zawiera siarkę elementarną lub siarkowódor, wcześniej powinny one być usunięte przez wytrząsanie z roztworem soli kadmu. Oznaczanie ilościowe zawartości merkaptanów, na ogół jest wykonywane po uzyskaniu pozytywnego rezultatu w próbie Doctora.

Obok tych metod są stosowane liczne metody instrumentalne, np. spektrometrii w podczerwieni lub spektrometrii masowej i inne. Wybór metody oznaczania jest uzależniony od poziomu wymagań normy przedmiotowej na badany produkt oraz wymaganej dokładności pomiarów.

4.19 Skłonność do koksowania

Oleje mineralne i niektóre oleje syntetyczne, nagrzewane do wysokiej temperatury bez dostępu tlenu i w długim czasie, przechodzą przemiany chemiczne, których ostatecznym efektem jest koks. Mechanizm koksowania oleju jest następujący: pod wpływem wysokiej temperatury lotne składniki oleju odparowują, natomiast ciężkie ulegają termicznemu rozkładowi. W pierwszym etapie następuje odwodornienie i powstają wielkocząsteczkowe związki nienasycone. Związki te polimeryzują, tworząc częściowo związki cykliczne.

Część parafin cyklizuje, tworząc nafteny. W wysokiej temperaturze następuje dalsze odwodornienie powstałych związków cyklicznych, aż do utworzenia skondensowanych związków pierścieniowych, które ogrzewane przechodzą w substancje asfaltowo-żywiczne, a następnie w koks.

Poszczególne gatunki olejów mineralnych wykazują różną skłonność do tworzenia koksu. Zależy ona od składu chemicznego oleju oraz sposobu i głębokości rafinacji. Ze zwiększeniem lepkości oleju (przy zbliżonym składzie chemicznym i stopniu rafinacji) skłonność do koksowania zwiększa się.

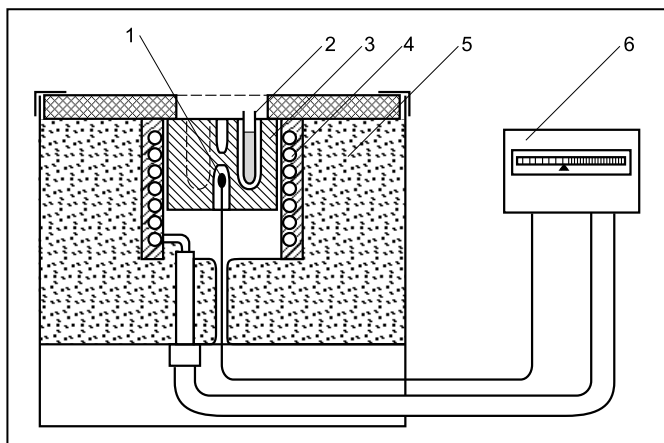
W warunkach laboratoryjnych skłonność olejów smarnych do koksowania jest oceniana dwoma metodami: Conradsona i Ramsbottoma. Zasada obu metod jest zbliżona: olej jest poddawany działaniu wysokiej temperatury bez dostępu powietrza, a pozostałość po skoksowaniu jest ważona i wyrażona najczęściej w % w stosunku do masy oleju, użytego do badania. W Europie powszechnie jest stosowana metoda Conradsona; jest ona szybsza, ale mniej dokładna, natomiast metoda Ramsbottoma znalazła zastosowanie w USA i niektórych innych krajach.

Oznaczanie jest wykonywane przy użyciu aparatu, którego przekrój pokazano na rys. 4.72. Składa się on ze statywu z osłoną i kominkiem 1, do którego jest przymocowany pręt, służący jako wskaźnik wysokości płomienia spalającego się par produktu. Wewnątrz znajdują się dwa tygły stalowe 4 i 5, nakryte nieszczelnymi pokrywkami 2 i 3 oraz tygiel porcelanowy 6, do którego jest nalewany badany olej. Tygły są ogrzewane palnikiem. Pary podgrzewanego oleju wypychają z tygla powietrze tak, że jego rozkład odbywa się bez dostępu tlenu. Pary oleju i produkty jego rozkładu, wydostające się z tygla ulegają spalaniu w strumieniu powietrza i produktów spalania z palnika. Rozkładający się olej wydzielą koks, który osadza się na ściankach tygla porcelanowego.

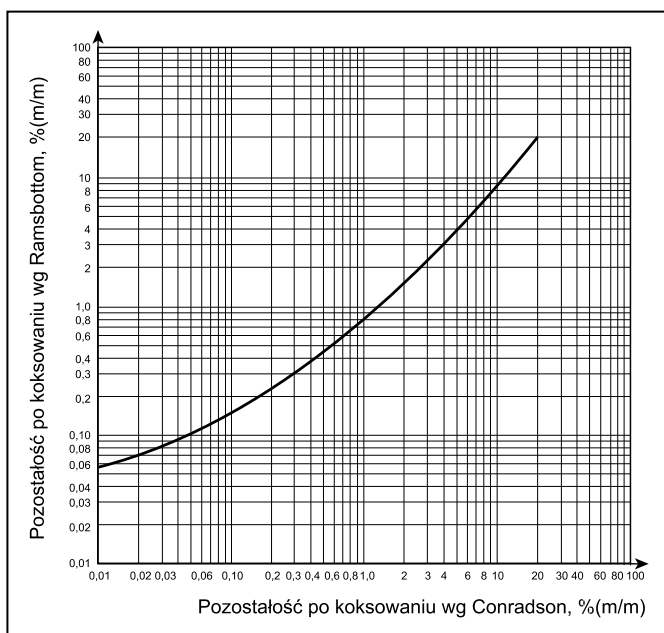
Metoda Ramsbottoma jest oparta na tej samej zasadzie, co metoda Conradsona. Schemat aparatu do tej metody przedstawia rys. 4.73. Próbkę oleju w szklanej ampulce jest umieszczana w bloku aluminiowym i ogrzewana elektrycznie w stałej temperaturze 550°C, aż do całkowitego skoksowania.

Wyniki oznaczeń uzyskane tymi metodami są wzajemnie przeliczalne, na podstawie wykresu przedstawionego na rys. 4.74

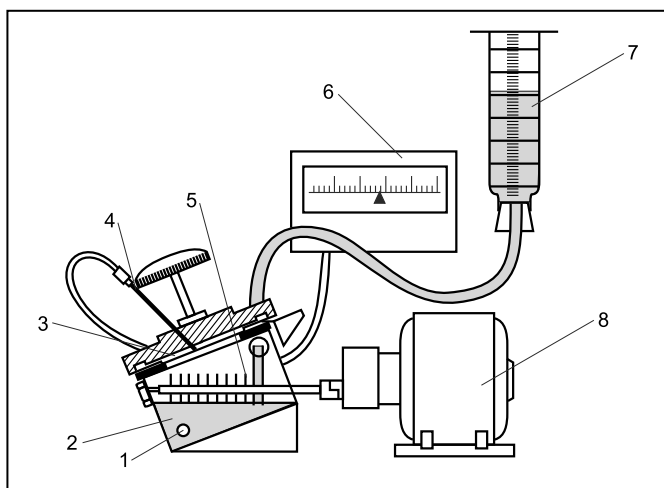
⁵ Ołowin sodowy, ze względu na słodki smak jest nazywany „cukrem ołowinowym” stąd proces nosi potoczną nazwę „słodzenie”.



Rys. 4.73 Aparat Ramsbottoma do oznaczania pozostałości po koksowaniu
1 – termopara, 2 – probówka z badanym olejem, 3 – blok aluminiowy, 4 – spirala grzejna, 5 – izolacja cieplna, 6 – regulator temperatury bloku aluminiowego



Rys. 4.74 Zależność wyników badań pozostałości po koksowaniu wg Conradsona i Ramsbottoma



Rys. 4.75 Schemat aparatu Panel Coker do badania skłonności olejów smarnych do lakowania i koksowania w warunkach dynamicznych
1 – termometr do pomiaru temperatury oleju w misce olejowej, 2 – zbiornik (miska olejowa) z badanym olejem, 3 – testowa płytka aluminiowa (denko tłoka), 4 – termopara do pomiaru temperatury płytki testowej, 5 – szczotka rozbryzgująca olej, 6 – regulator temperatury, 7 – zbiorniczek do uzupełniania oleju i pomiaru jego zużycia, 8 – silnik napędzający szczotkę 5

Początkowo na podstawie właściwości koksu rozróżniano oleje parafinowe, które dawały koksy twarde i naftenowe, z których koksy były miękkie. Aktualnie rozróżnianie takie nie ma miejsca

ze względu na stosowane dodatki, zapobiegające powstawaniu twardego koksu.

Dla olejów mineralnych i syntetycznych o małej lepkości, skłonność do koksowania nie jest stosowana jako parametr oceny ich jakości. Natomiast dla olejów mineralnych i syntetycznych o większych lepkościach oraz zawierających wiskozatory, skłonność do koksowania jest uważana za ważny parametr jakościowy.

Oleje z dodatkami popiołowymi wykazują pozorną większą skłonność do koksowania, z tego względu niektóre normy przewidują oznaczanie skłonności do koksowania dla olejów bazowych, przed wprowadzeniem do nich dodatków.

Obie omówione metody oznaczania pozostałości po koksowaniu są wykonywane w warunkach statycznych, nie zawsze dobrze modelujących warunki pracy oleju. Skłonność olejów silnikowych, sprężarkowych i niektórych innych do koksowania i tworzenia laków jest oceniana w badaniach prowadzonych w warunkach dynamicznych. Opracowano wiele takich metod badań. Przykładem może być często stosowana metoda Panel Coker Test, modelująca warunki pracy olejów silnikowych. Schemat aparatu stosowanego w tej metodzie, przedstawia rys. 4.75. Badany olej ogrzany do określonej temperatury w zbiorniku 2, modelującym miskę olejową, jest rozbryzgiwany szczotką 5, na płytkę aluminiową 3, modelującą denko tłoka. Poziom oleju jest uzupełniany z cylindra pomiarowego 7, stanowiącego zbiorniczek do uzupełniania oleju. Płytkę jest ogrzewana do określonej, dokładnie ustalonej temperatury. Ocena skłonności oleju do koksowania i lakowania jest dokonywana wzrokowo i wagowo na podstawie ilości odłożonych koksu na płytce testowej oraz ilości oleju zużytego w trakcie badania.

4.20 Pozostałość po spoieleniu

Produkty naftowe i inne cieczce eksploatacyjne zawierają pewne ilości organicznych związków metali i zanieczyszczeń mineralnych, w postaci:

- mydeł kwasów naftenowych i metali, pochodzących z ropy naftowej
 - pyłów atmosferycznych,
 - zanieczyszczeń pochodzących z procesów rafinacji,
 - produktów korozji armatury i zbiorników,
 - katalizatorów, z procesów technologicznych,
- a w przypadku cieczy pracujących, ściery pochodzącego z procesów zużywania współpracujących powierzchni skojarzeń trących.

Substancje te są uznawane za zanieczyszczenia, szkodliwe z punktu widzenia eksploatacji. Ich zawartość jest kontrolowana poprzez oznaczenie:

- pozostałości po spoieleniu,
- popiołu tlenkowego,
- popiołu siarczanowego.

Pozostałość po spoieleniu – jest to pozostałość nie zawierająca węgla, wyrażona w ułamku masowym, uzyskana w wyniku spalania i pirolizy produktu.

Pozostałość po spoieleniu jest oznaczana poprzez spalanie odważonej ilości badanego produktu, w tyglu o dokładnie znanej masie w taki sposób, aby produkty spalania i wyprażania były wolne od części zwęglonych. Produkty wyprażania przemywa się gorącą wodą, aby usunąć z nich lotne alkaliczne tlenki sodu i potasu. Pozostałość po przemywaniu jest sączona ilościowo, suszona, a następnie spalana wraz z sączkiem, z dodatkiem silnych bezpopiołowych utleniaczy: kwasu azotowego lub azotanu amonu. Tak otrzymany popiół jest ważony. Pozostałość po spoieleniu jest wyrażana w %(m/m), w stosunku do masy produktu wziętego do spalania.

Popiół tlenkowy – jest to pozostałość po spaleniu produktu w powietrzu i następnie wygrzewaniu w piecu, w określonej temperaturze, wyrażona w ułamku masowym.

Popiół tlenkowy jest oznaczany analogicznie jak pozostałość po spopieleniu bez przemywania wodą produktów wyżarzania. Pojęcie popiołu tlenkowego ma zastosowanie do produktów bez dodatków zawierających metale.

Niektóre oleje smarne i inne cieczki eksploatacyjne zawierają dodatki uszlachetniające będące rozpuszczalnymi w produkcie związkami metali, np. wapnia i magnezu. W takim przypadku, zawartość dodatku jest oznaczana jako popiół siarczanowy.

Popiół siarczanowy – jest to pozostałość po spaleniu produktu w powietrzu, potraktowaniu zwęglonej pozostałości kwasem siarkowym i wyprażeniu w piecu, w określonej temperaturze, wyrażona w ułamku masowym.

Popiół siarczanowy jest oznaczany analogicznie jak pozostałość po spopieleniu, przy czym do produktów wyprażania jest dodawane kilka kropel wody i kwasu siarkowego, co powoduje przejście lotnych tlenków metali w nielotne siarczany. Wyprażanie jest wykonywane w ściśle określonej temperaturze, 775°C. Przekroczenie tej temperatury może spowodować ulotnienie się lub rozkład niektórych składników popiołu. Oznaczanie popiołu siarczanowego ma zastosowanie do świeżych olejów smarnych z dodatkami, które podczas spalania i spopielenia mogą tworzyć lotne tlenki metali.

Szczegółowe badania składu popiołu wykazały, że zawiera on związki takich metali jak: Ni, V, Fe, Na, Al, Zn oraz Mg i Ca oraz krzemionkę (SiO₂).

W przypadku ciężkich paliw (olejów opałowych i olejów napędowych) za bardzo szkodliwe uznaje się związki niklu i wanadu. Powodują one tzw. korozję wysokotemperaturową komór spalania i układów wylotowych silników i pieców. Związki niklu i wanadu i żelaza pochodzą z ropy naftowej, gdzie występują w postaci związków kompleksowych tzw. porfiryn.

Związki żelaza i cynku mogą również pochodzić z wewnętrznych, skorodowanych powierzchni armatury i zbiorników. Niektóre rurociągi mają wewnętrzne pokrycia cynkowe.

Sód przedostaje się do produktów naftowych wraz z solanką towarzyszącą ropie naftowej lub stosowanej jako płuczka podczas wiercen poszukiwawczych.

Glin i krzemionka stanowią zanieczyszczenia pochodzące z zanieczyszczeń stałych towarzyszących ropie naftowej (glinokrzemiany i piasek), a także z zanieczyszczeń wtórnych przedostających się do produktów w procesach magazynowania i dystrybucji.

Związki magnezu i wapnia, poza przypadkami gdy są wprowadzane w składzie dodatków, mogą stanowić zanieczyszczenie produktu olejami zawierającymi dodatki w postaci związków tych metali.

4.21 Zawartość pierwiastków w stężeniach śladowych

W przypadkach cieczy eksploatacyjnych, przeznaczonych do smarowania precyzyjnych mechanizmów oraz zawierających dodatki uszlachetniające zawierające związki wymienionych dalej pierwiastków, zachodzi potrzeba oznaczania ich zawartości w stężeniach śladowych. Badania zawartości pierwiastków są także prowadzone podczas prowadzenia nadzoru nad stanem maszyny, poprzez badania oleju (patrz p. 23).

W typowych przypadkach jest oznaczana zawartość wybranych pierwiastków, spośród następujących:

- miedź (Cu),
- wapń (Ca),
- chrom (Cr),
- kadm (Cd),
- cyna (Sn),
- lit (Li),
- żelazo (Fe),
- glin (Al),
- wanad (V),
- molibden (Mo),
- tytan (Ti),
- sód (Na),
- magnez (Mg),
- nikiel (Ni),
- ołów (Pb),
- kobalt (Co),
- srebro (Ag),
- potas (K)

a także fosfor (P), krzem (Si) lub krzemionka (SiO₂).

Wybór pierwiastków, które powinny być oznaczane w konkretnym środku smarnym, jest ustalany odpowiednią normą produktową lub specyfikacją. W przypadku prowadzenia nadzoru nad stanem maszyny, wykaz pierwiastków, które powinny być oznaczane, najczęściej podaje producent maszyny. W przypadkach niektórych olejów zawartość pierwiastków jest oznaczana z pozostałości po spopieleniu.

Według wymagań norm produktowych, zawartość pierwiastków w stężeniach śladowych jest oznaczana przede wszystkim w następujących rodzajach olejów:

- do turbinowych silników lotniczych,
- do tłokowych silników lotniczych,
- hydraulicznych,
- elektroizolacyjnych (transformatorowych).

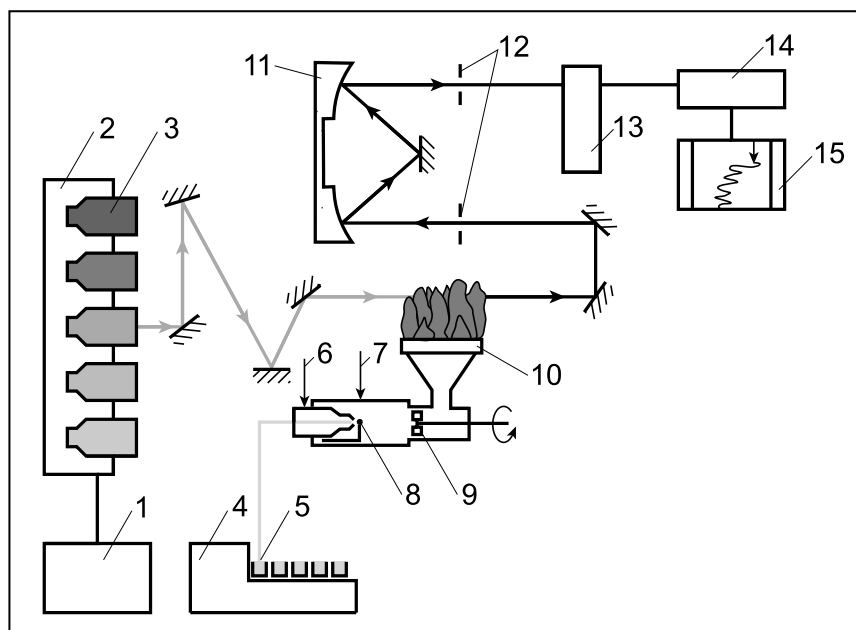
Jeżeli olej lub smar plastyczny zawiera składniki lub dodatki zawierające metale, niektóre normy produktowe nakazują oznaczanie tych metali. Przykładowo, w przypadku olejów silnikowych i niektórych innych cieczy eksploatacyjnych są oznaczane Ca oraz Mg, będące składnikami dodatków do tego typu olejów. W olejach tych jest również oznaczany fosfor, jako składnik niektórych dodatków. W smarach plastycznych są oznaczane pierwiastki wchodzące w skład zagęszczaczy mydlanych: Na, Ca, Li, Al i czasami inne w zależności od rodzaju zagęszczacza.

Spektroskopia w świetle widzialnym i nadfiolecie jest to grupa metod analizy instrumentalnej oparta na badaniach widm elektronowych związków chemicznych, zawierających w cząsteczce chromofory⁶ lub barwne jony. Spektroskopia w świetle widzialnym i nadfiolecie jest również stosowana do ustalania stężenia roztworów (np. związków metali i fosforu). W takim przypadku pomiar jest dokonywany dla ustalonej długości fali. Na podstawie uzyskanych widm i widm wzorców wnioskuje się o zawartości pierwiastka lub związku w badanej substancji. Przyrządy umożliwiające taki pomiar są nazywane spektrofotometrami. Metody te są stosowane do oznaczania zawartości niektórych dodatków i zanieczyszczeń. Analogiczne metody w obszarze podczerwieni są stosowane do badania składu chemicznego związków organicznych (patrz p. 4.15).

Spektroskopia emisyjna jest to grupa metod analizy instrumentalnej, oparta na identyfikacji i badaniu widm uzyskanych przez rozszczepienie światła widzialnego (lub innego promieniowania), wysyłanego lub pochłanianego przez pary atomów lub jony, otrzymywane przez odparowanie badanej substancji w łuku elektrycznym. Spektrogramy w tych metodach są otrzymywane metodami fotograficznymi w postaci prążków, charakterystycznych dla atomów lub jonów. Prążki te są porównywane z prążkami wzorców, zawierających określone metale lub identyfikowane na podstawie danych zawartych w katalogach widm. Metody te odznaczają się dużą czułością (do 10⁻⁵ %). Metodami spektroskopii emisyjnej są oznaczane niektóre metale i niektóre pierwiastki niemetaliczne. W analizie produktów naftowych metoda spektrometrii emisyjnej jest stosowana do badania produktów korozji i zużycia oraz różnego rodzaju osadów zawierających metale, np. nagarów, pozostałości po spopieleniu, a także do identyfikacji i oznaczania dodatków i składników zawierających metale.

Spektroskopia absorpcyjna atomowa jest to grupa metod analizy instrumentalnej oparta na badaniach absorpcji promieniowania o określonej długości fali, emitowanego przez specjalne lampy z katodą węgłową wykonaną z oznaczanego pierwiastka (metal). Lampy emitują promieniowanie o takiej długości fali, jakie absorbuje oznaczany pierwiastek. Promieniowanie przechodzi

⁶ Chromofory są to ugrupowania atomów w związkach organicznych o charakterze nienasyconym, których obecność w cząsteczce powoduje pochłanianie fal elektromagnetycznych odpowiedniej długości, w przypadku światła widzialnego barwę związku.



Rys. 4.76 Schemat części pomiarowej spektrometru absorpcji atomowej

1 – źródło pulsującego napięcia, 2 – zasobnik lamp, których katody są wykonane z oznaczanych metali, 3 – lampa, 4 – automatyczny dozownik próbek, 5 – kuwety z próbkami, 6 – utleniacz, 7 – badany produkt, 8 – rozpylacz, 9 – pompa gazowa, 10 – palnik, 11 – zwierciadło, 12 – przesłona, 13 – fotopowielacz, 14 – komputer, 15 – urządzenia rejestrujące

przez płomień palnika, do którego jest doprowadzana substancja zawierająca oznaczany pierwiastek. Schemat części optycznej spektrofotometru absorpcji atomowej, przedstawiono na rys. 4.76. Światło z wybranej lampy 3 przechodzi przez płomień palnika 10, do którego są dostarczane w sposób ciągły badane próbki 5, pobierane z magazynu próbek 4 i dyspergowane w iniektorze. Po przejściu przez palnik promień światła jest kierowany poprzez monochromator 12, do detektora 13. Impulsy z detektora są wzmacniane i po obróbce elektronicznej przesyłane do urządzeń rejestrujących: monitora drukarki, pamięci komputera itp.

W analizie cieczy eksploatacyjnych spektroskopia absorpcyjna atomowa jest stosowana do oznaczania pierwiastków w stężeniach śladowych, zarówno w produktach świeżych jak i pochodzących z układów smarowania. Metoda odznacza się dużą selektywnością i rozdzielczością. Szczególnie przydatna do analiz dużej liczby próbek.

Spektroskopia elektronowa rezonansu paramagnetycznego jest to grupa metod analizy instrumentalnej oparta na badaniach przejść niesparowanych elektronów między poziomami spinu. Poszczególne przejściom odpowiada absorpcja rezonansowa zmiennego pola magnetycznego, o częstotliwościach mikrofalowych. W analizie śladowych stężeń pierwiastków metoda znalazła zastosowanie do oznaczania jonów metali ziem rzadkich, a także wanadu. Ponadto, w analizie produktów naftowych metoda znalazła zastosowanie do badań żywic, asfaltenów i produktów starzenia.

Spektroskopia masowa jest to grupa metod analizy instrumentalnej oparta na badaniach widm mas atomów, jonów, rodników i cząsteczek. W metodzie tej zjonizowane atomy i cząsteczki są rozdzielane w polu elektrycznym i magnetycznym, ze względu na masę cząsteczki lub atomu lub wg stosunku masy cząsteczki do wielkości jej ładunku elektrycznego (m/e) i rejestrowane jako widmo mas. Z przebiegu widma wyznaczane są wartości mas oraz zawartość poszczególnych składników badanej substancji. Są one porównywane z katalogiem widm w pamięci komputera.

Spektroskopia masowa znalazła szerokie zastosowanie w analizie izotopów, rodników organicznych oraz w tzw. analizie śladowej (wykrywanie bardzo małych domieszek substancji) W analizie produktów naftowych jest stosowana m.in. do badań: procesu spalania, składu gazów spalinowych, składu osadów, nagarów, produktów korozji itp.

Analiza aktywacyjna jest to grupa metod analizy instrumentalnej, polegających na wytworzeniu w próbce izotopów promieniotwórczych i pomiarze natężenia promieniowania jądrowego utworzonych izotopów. Do napromieniowania próbki najczęściej jest stosowane promieniowanie γ pochodzące z izotopów promie-

niotwórczych, neutrony lub inne promieniowanie korpuskularne. Wzbudzone atomy emitują charakterystyczne dla nich promieniowanie, którego natężenie jest rejestrowane przez detektor. Na tej zasadzie jest oparte wiele metod analitycznych.

Analiza aktywacyjna pozwala na oznaczenie śladowych ilości pierwiastków metalicznych na powierzchni lub w cienkowarstwowych próbkach. Metoda jest stosowana np. do oznaczania pierwiastków metalicznych w olejach podczas detekcji stanów przedawaryjnych (patrz p. 23).

Kolorymetria jest to grupa metod ilościowej analizy instrumentalnej, w której stężenie substancji określa się na podstawie natężenia barwy związków chemicznych, niekiedy uzyskanych z oznaczanej substancji na drodze przemian chemicznych. Zasada pomiaru polega na ogół na ustaleniu takiej grubości warstwy roztworu wzorcowego, dla której natężenie barwy jest identyczne jak natężenie barwy roztworu badanego. Pomiar natężenia barwy jest dokonywany wzrokowo lub przy użyciu fotokolorimetry. Kolorymetry, w których długość fali światła może być dowolnie zmieniana (najczęściej od bliskiego ultrafioletu do bliskiej podczerwieni), są nazywane spektrofotokolorymetrami.

Metody kolorymetryczne są stosowane do oznaczania zawartości pierwiastków i substancji organicznych. Znalazły one szerokie zastosowanie w badaniach produktów naftowych i innych cieczy eksploatacyjnych (dodatki, zanieczyszczenia, indywidualne składniki).

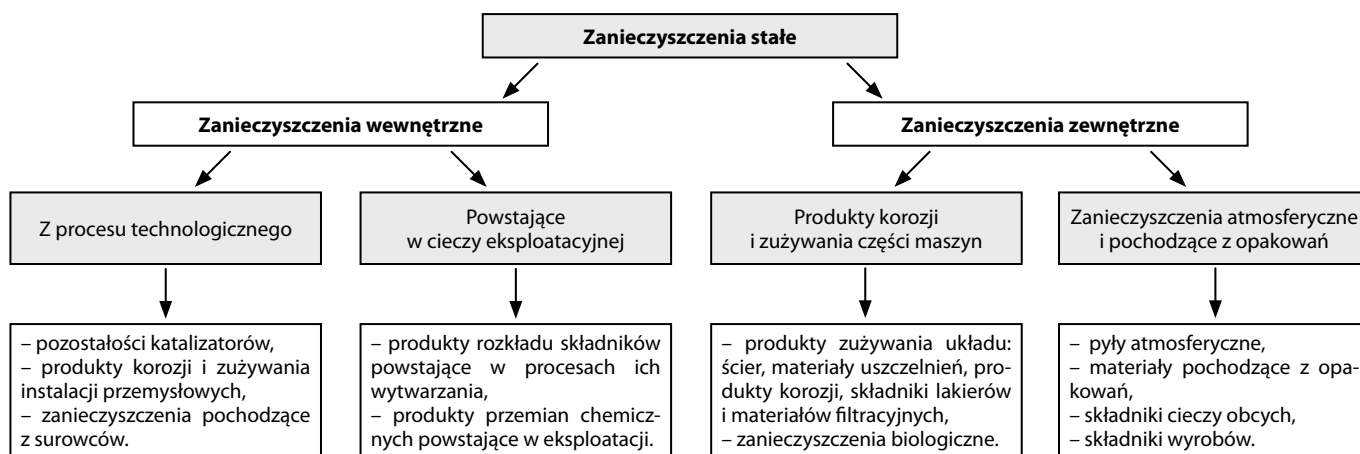
Polarografia jest to grupa metod analizy instrumentalnej oparta na rejestracji zmian natężenia prądu płynącego przez naczynie elektrolityczne, w zależności od napięcia przyłożonego do układu elektrod, podczas redukcji lub utleniania składników substancji na kroplowej elektrodzie rtęciowej lub elektrodach stałych. Przyrządy stosowane w analizie polarograficznej są nazywane polarografami.

Polarografia jest stosowana do oznaczania śladowych ilości pierwiastków i związków chemicznych oraz badania kinetyki reakcji chemicznych. W badaniach produktów naftowych techniki polarograficzne są stosowane do oznaczania różnych rodzajów związków siarki, azotu, tlenu itp., oznaczania pierwiastków wchodzących w skład dodatków, pierwiastków w stężeniach śladowych.

4.22 Zanieczyszczenia stałe

Ciecze eksploatacyjne mogą zawierać zanieczyszczenia stałe stanowiące odrębną fazę, zwaną również ciałami stałymi obcymi, a potocznie zanieczyszczeniami mechanicznymi. Przyjmuje się, że cząsteczki zanieczyszczeń stałych mają średnice większe od

TABELA 4.9 Źródła zanieczyszczeń stałych



0,1 mikrometra. Są one zawieszone w całej objętości produktu lub osadzone na dnie zbiornika lub armatury. Pod wpływem mieszania produktu lub ruchów konwekcyjnych, osadzone zanieczyszczenia stałe mogą zostać ponownie zdyspergowane i zawieszony w produkcie. Zanieczyszczeniom stałym często towarzyszy wolna lub zdyspergowana woda, która jednak jest traktowana jako odrębne zanieczyszczenie.

Zanieczyszczenia stałe (ciała stałe obce, zanieczyszczenia mechaniczne) – jest to odrębna faza stała zdyspergowana w produkcie lub łatwo przechodząca w taki stan, pod wpływem czynników zewnętrznych.

W niniejszym opracowaniu jest stosowane pojęcie zanieczyszczenia stałe.

4.22.1 Źródła zanieczyszczeń stałych

Źródła zanieczyszczeń stałych są wielorakie. Syntetycznie sklasyfikowano je w tabeli 4.9.

Zanieczyszczenia wewnętrzne są to produkty pochodzące z surowców stosowanych w procesach produkcji, np. z ropy naftowej oraz jako produkty stosowanych procesów technologicznych, np. nie oddzielone cząstki katalizatorów, produkty korozji armatury itp. Do zanieczyszczeń wewnętrznych są zaliczane także cząstki powstające z niestabilnych składników surowców i gotowego produktu w procesie produkcyjnym, podczas transportu i użytkowania.

Zanieczyszczenia zewnętrzne są to najczęściej produkty korozji zbiorników i armatury, stosowanych podczas dystrybucji oraz powstające w procesie użytkowania produkty korozji i zużycia powierzchni skojarzeń trących.

Zanieczyszczenia stałe mogą różnić się znacznie między sobą. Ich podziału można dokonać według różnych kryteriów:

- wielkości (średnic) cząstek,
- natury chemicznej: nieorganiczne, organiczne,
- twardości,
- reaktywności chemicznej,
- kształtu,
- rozpuszczalności w cieczy eksploatacyjnej,
- charakteru elektrycznego.

Przy opisie zjawiska zanieczyszczania cieczy eksploatacyjnych są stosowane następujące pojęcia:

- średnica zastępcza cząstki zanieczyszczenia,
- zawartość zanieczyszczeń,
- skład granulometryczny zanieczyszczeń,
- klasa (poziom) czystości cieczy.

4.22.2 Pojęcie średnicy cząstki

Cząstki zanieczyszczeń stałych mają bardzo zróżnicowane kształty. W wielu przypadkach zachodzi potrzeba zdefiniowania średnicy cząstki zanieczyszczenia, np. w procesach: oczyszczania, odstawiania, filtracji, wirowania, oceny stanu czystości i precyzowania wymagań w zakresie czystości oraz podczas doboru filtrów.

Opracowano wiele definicji średnic cząstek zanieczyszczeń, dostosowując je do możliwości technicznych aparatury pomiarowej oraz potrzeb wynikających z mechanizmów stosowanych w procesach oczyszczania. Podane dalej przykłady definicji średnic cząstek są najczęściej stosowane podczas kontroli czystości cieczy eksploatacyjnych i w procesach oczyszczania. Ponieważ jednoznaczne określenie średnicy cząstki nie jest możliwe, średnica cząstki definiowana jednym z dalej podanych sposobów jest nazywana średnicą zastępczą.

Definicja 1

Średnica zastępcza cząstki, **D1**, jest to średnica kuli o objętości równej objętości cząstki.

Definicja 2

Średnica zastępcza cząstki, **D2**, jest to średnica koła o powierzchni równej powierzchni projekcyjnej cząstki, z uwzględnieniem powierzchni porów wewnętrznych.

Definicja 3

Średnica zastępcza cząstki, **D3**, jest to średnica koła o powierzchni równej powierzchni projekcyjnej cząstki, bez uwzględnienia powierzchni porów wewnętrznych.

Definicja 4

Średnica zastępcza cząstki, **D4**, jest to średnica koła równa długości rzutu cząstki na oś pionową lub na oś poziomą (średnica Feretsa).

Definicja 5

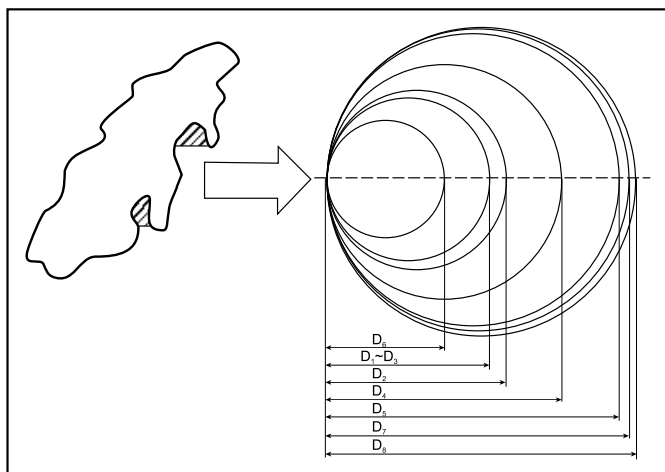
Średnica zastępcza cząstki, **D5**, jest to średnica koła stanowiąca sumę długości rzutu cząstki i jej wewnętrznych porów na oś pionową.

Definicja 6

Średnica zastępcza cząstki, **D6**, jest to średnica koła równa największemu wymiarowi poziomemu cząstki.

Definicja 7

Średnica zastępcza cząstki, **D7**, jest to średnica koła równa największemu z czterech wymiarów projekcyjnych cząstki na cztery osie, ustawione względem siebie pod kątem 45°.



Rys. 4.77 Porównanie średnic zastępczych przykładowej cząstki zanieczyszczenia, wg różnych definicji zastępczej średnicy cząstki

Definicja 8

Średnica zastępcza cząstki, **DB**, jest to średnica koła równa największemu wymiarowi projekcyjnemu cząstki.

W celu zilustrowania zależności między zastępczymi średnicami tej samej cząstki, na rys. 4.77 przedstawiono graficzne porównanie tych średnic przykładowo wybranej cząstki. Tylko w przypadku cząstki o kształcie kuli, wartość średnicy zastępczej będzie taka sama niezależnie od przyjętej definicji.

Średnica zastępcza cząstki zanieczyszczenia najczęściej jest podawana w mikrometrach [μm], zawartość cząstek w sztukach w 100 cm^3 [szt/ 100 cm^3] lub w sztukach w 1 cm^3 [szt/ cm^3].

Biorąc pod uwagę przedstawiony przykład, w rozważaniach dotyczących zanieczyszczeń stałych, w przypadkach gdy średnice cząstek odgrywają istotną rolę, należy jednoznacznie definiować zastępczą średnicę cząstki. Ma to w szczególności znaczenie np. przy zastosowaniu różnych metod pomiaru średnic cząstek, w celu ustalenia tzw. składu granulometrycznego zanieczyszczeń oraz dla oceny jakości filtrów.

Pomimo stosowania różnych środków ostrożności, mających na celu zachowanie dużej czystości cieczy eksploatacyjnej, może ona ulec zanieczyszczeniu cząstkami stałymi różnego pochodzenia. W niektórych typach układów (np. hydraulicznych) może być konieczne kontrolowanie cieczy pod względem zawartości zanieczyszczeń stałych. Przy tego typu kontroli procedura pobierania próbek nabiera większego znaczenia niż w przypadku innych badań kontrolnych. Konieczne jest przestrzeganie znormalizowanego sposobu pobierania próbek czystości pojemników na próbki oraz sposobu postępowania z próbką.

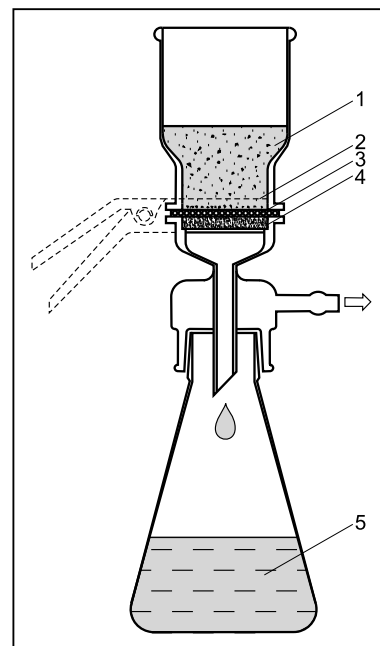
4.22.3 Zawartość zanieczyszczeń

Podstawową wielkością charakteryzującą stan czystości cieczy jest zawartość zanieczyszczeń stałych.

Zawartość zanieczyszczeń – jest to masowy lub objętościowy udział zanieczyszczeń, o średnicach zastępczych wynikających z zastosowanej metody pomiaru, zawartych w jednostce masy lub objętości cieczy.

Istnieje wiele metod oznaczania zawartości zanieczyszczeń stałych w cieczach eksploatacyjnych. Laboratoryjne metody o dużej dokładności, najczęściej polegają na odfiltrowaniu zanieczyszczeń z określonej objętości cieczy na uprzednio zważonym sączku o określonej nominalnej średnicy porów. Odfiltrowane zanieczyszczenia są przemywane rozpuszczalnikiem, suszone i ważone. Typowe urządzenie filtracyjne, do wydzielania zanieczyszczeń stałych, przedstawia rys. 4.78.

Rys. 4.78 Aparat filtracyjny do pobierania próbek zanieczyszczeń w warunkach laboratoryjnych
1 – badana ciecz, 2 – odfiltrowane zanieczyszczenia, 3 – filtr membranowy, 4 – podkładka filtra, 5 – przefiltrowana ciecz

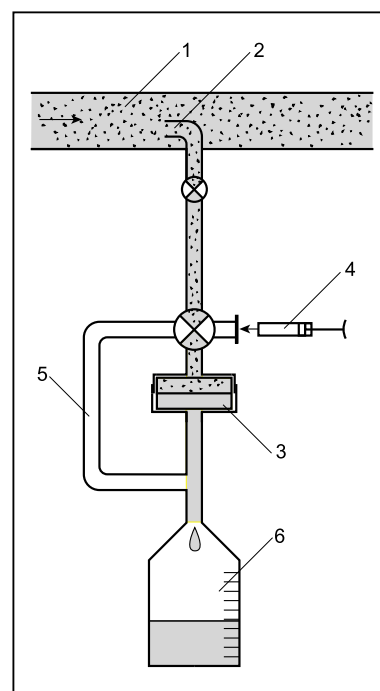


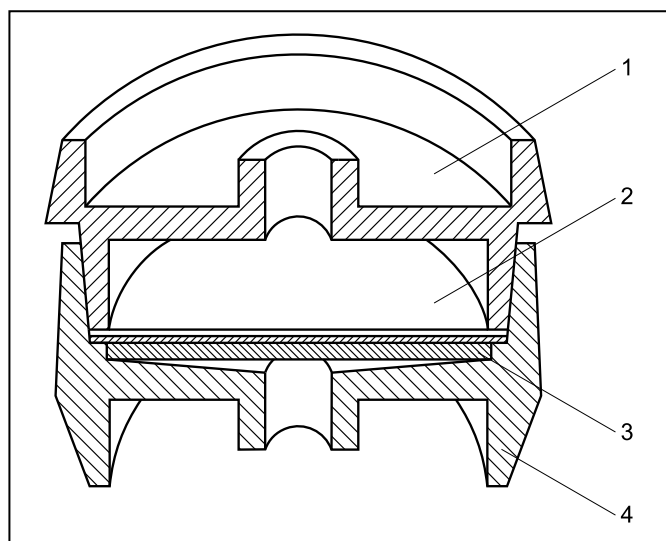
W zależności od zastosowanej metody pomiaru, jako zanieczyszczenia stałe mogą być uznane cząstki o średnicach zastępczych większych od określonej. Średnica cząstki do tego typu badań, najczęściej jest definiowana nominalną średnicą porów sączka, na którym są wydzielane zanieczyszczenia. W systemach oceny jakości, w zależności od wymagań urządzenia, do którego ciecz jest przewidziana, jako graniczne stosuje się średnice nominalne porów sączków: 0,2; 0,45; 0,8; 1,2; 5; 10 μm . Stosowane są również sączki o innych średnicach nominalnych. Sączki membranowe są produkowane z różnych materiałów odpornych na działanie cieczy eksploatacyjnych, o różnym składzie chemicznym. Do badań czystości produktów naftowych są stosowane sączki wykonane z nitrocelulozy.

W przypadku wykonywania badań czystości cieczy w rurociągach przesyłowych lub w układach hydraulicznych, badana ciecz jest pobierana bezpośrednio przez bocznik, przy użyciu specjalnego urządzenia do pobierania próbek zanieczyszczeń (rys. 4.79).

Ciecz przepływająca w rurociągu (najczęściej paliwo) jest pobierana poprzez specjalny bocznik 2, do którego szybkozłączem jest przyłączone urządzenie umożliwiające pobranie próbki. Zasadni-

Rys. 4.79 Zasada pobierania próbek zanieczyszczeń z rurociągu
1 – ciecz przepływająca przez rurociąg, 2 – bocznik do pobierania próbek cieczy do badań, 3 – moniterek (rys. 4.80), 4 – pompa powietrzna do usuwania cieczy z monitora, 5 – bocznik do przepłukiwania układu, 6 – zbiornik pomiarowy na przefiltrowaną ciecz





Rys. 4.80 Monitor do pobierania próbek zanieczyszczeń
1 – pokrywka, 2 – jeden lub dwa filtry membranowe, 3 – podkładka filtra, 4 – podstawka

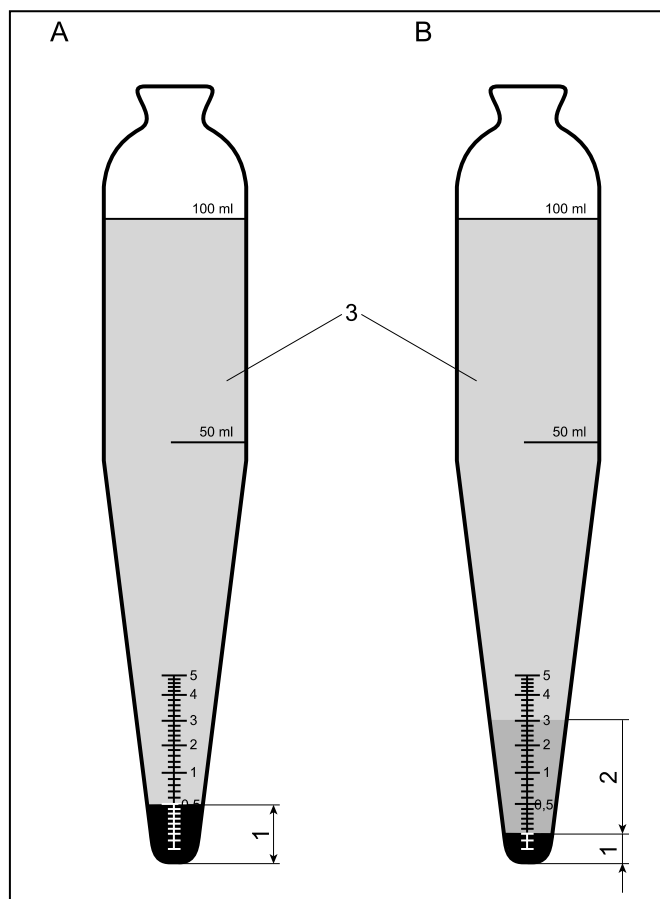
czą częścią urządzenia jest tzw. monitor 3, zawierający sącze membranowy. Budowę monitora przedstawia rys. 4.80.

Paliwo lotnicze jest filtrowane przez dwa sącze membranowe 2, położone bezpośrednio jeden na drugim. Sącze górny jest sączkiem pomiarowym, a dolny kontrolnym. Sącze kontrolny jest przeznaczony do skorygowania wyniku oznaczania, gdy na sączku wierzchnim zostaną zaadsorbowane żywice zawarte w paliwie. Po przefiltrowaniu określonej objętości cieczy (najczęściej 1 litr), ciecz z aparatu jest usuwana ręczną pompką 4, monitor wyjmowany i przesyłany do laboratorium, w celu wykonania dalszych badań tak jak w metodzie laboratoryjnej. W przypadku olejów hydraulicznych i niektórych innych cieczy eksploatacyjnych zawartość zanieczyszczeń stałych jest badana na jednym sączku membranowym.

Zawartość zanieczyszczeń stałych w paliwach lotniczych, cieczach hydraulicznych i innych cieczach eksploatacyjnych, w stosunku do których jest wymagana kontrola czystości w warunkach eksploatacyjnych (polowych), jest oznaczana metodą kolorymetryczną. Zasada metody polega na odfiltrowaniu na sączku membranowym o określonej nominalnej średnicy porów, określonej objętości badanej cieczy (np.: paliwa lotnicze – 5 litrów, ciecie hydrauliczne – 1 litr) w urządzeniu do połowego pobierania próbek zanieczyszczeń (rys. 4.81). Wygląd sączka z odfiltrowanymi zanieczyszczeniami jest porównywalny ze skalą wzorców barwnych. Metoda ta również jest stosowana do przybliżonej oceny składu granulometrycznego zanieczyszczeń. W tym przypadku skala wzorców ma naniesione cząstki zanieczyszczeń.

Inną, powszechnie stosowaną metodą oznaczania zawartości zanieczyszczeń stałych w cieczach eksploatacyjnych, jest tzw. metoda wirówkowa. Zasada metody polega na odwirowaniu w wirówce zanieczyszczeń z określonej objętości cieczy (100 ml lub 50 ml). Ciecz jest umieszczana w wyskalowanej probówce o stożkowym dnie (rys. 4.81), a następnie wirowana przez 10 minut z prędkością 1500 obr/min. Zawartość zanieczyszczeń w $\%(V/V)$ jest odczytywana na podziałce skali umieszczonej na probówce. W tej metodzie równocześnie jest oznaczana zawartość wody, wyrażona w $\%(V/V)$. Metoda wirówkowa jest przeznaczona do cieczy, w których zawartość zanieczyszczeń stałych lub wody jest większa od 0,1 $\%(V/V)$.

W przypadku olejów smarnych o dużej lepkości jest stosowana metoda analogiczna, polegająca na odwirowaniu zanieczyszczeń stałych zawartych w 10 ml oleju, który jest rozpuszczony w 90 ml nafty lub 90 ml toluenu. Wynik podaje się z uzupełniającym określeniem: zawartość zanieczyszczeń stałych, odpowiednio nie rozpuszczalnych w nafcie lub toluenie. W dokumentacji technicznej w języku angielskim, oznaczona w ten sposób zawartość zanieczyszczeń jest określana jako: *precipitation number*.



Rys. 4.81 Probówka do oznaczania zawartości zanieczyszczeń mechanicznych i wolnej wody metodą wirówkową
A – probówka z wydzielonymi zanieczyszczeniami, B – Probówka z zanieczyszczeniami i wodą, 1 – odwirowane zanieczyszczenia mechaniczne, 2 – odwirowana woda, 3 – badany olej

Zawartość zanieczyszczeń stałych jest podawana w $\%(m/m)$ lub w $\%(V/V)$ lub w $[mg/dm^3]$.

4.22.4 Skład granulometryczny

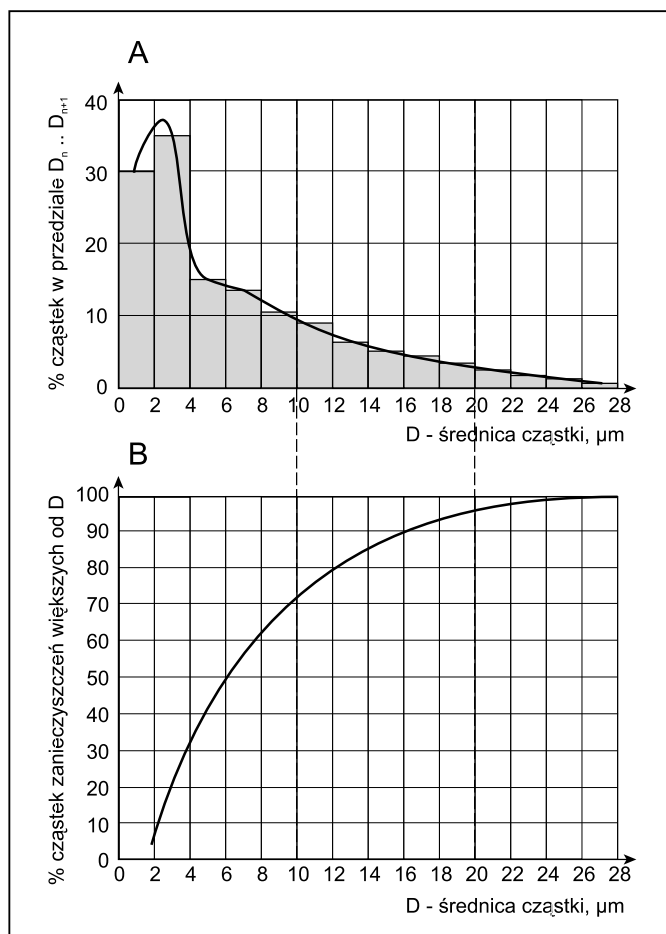
Zanieczyszczenia stałe podlegają prawom wielkich liczb. Z tego względu, do ich opisu mogą być do zastosowane pewne modele matematyczne oparte na prawach statystyki. Na tych zasadach jest określone pojęcie zwane składem granulometrycznym.

Skład granulometryczny – jest to zależność między średnicą cząstek, a liczbą lub udziałem cząstek przypadających na określony przedział średnic.

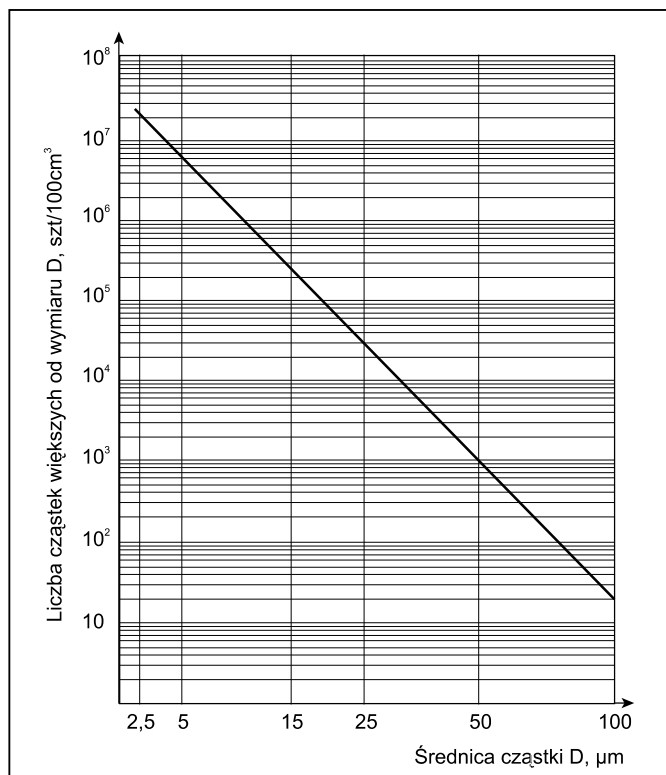
Przykład składu granulometrycznego zanieczyszczeń stałych przedstawiono na rys. 4.82A. Rys. przedstawia procentowy udział cząstek dla przedziałów średnic cząstek $D_n \dots D_{n+1}$. Przykładowo z tego rys. można odczytać, że udział liczby cząstek w przedziale średnic 6...8 mikrometrów, w stosunku do ogólnej liczby cząstek wynosi 15%. W rozważaniach statystycznych zależność przedstawiona na rys. 4.82A, jest nazywana gęstością rozkładu statystycznego.

Sumując udziały cząstek tak, aby powstała zależność między średnicą cząstki **D** a udziałem cząstek o średnicach większych od **D**, otrzymuje się zależność w statystyce zwaną dystrybucją rozkładu statystycznego, przedstawioną na rys. 4.82B. Z zależności tej można odczytać jaki jest udział cząstek o średnicach mniejszych od **D**, a znając ogólną liczbę cząstek również liczbę cząstek o średnicach większych od **D**.

Do opisu zależności statystycznych między średnicą cząstki a liczbą cząstek, zawartych w jednostce objętości cieczy, opracowano kilka modeli statystycznych, z których najczęściej jest sto-



Rys. 4.82 Skład granulometryczny zanieczyszczeń mechanicznych
A – gęstość rozkładu statystycznego, B – dystrybuanta rozkładu statystycznego.



Rys. 4.83 Zależność między liczbą cząstek N większych od średnicy D i średnicą cząstki D , w układzie współrzędnych $\lg^2 D - \lg N$

sowany tzw. rozkład logarytmiczno-normalny. W tym rozkładzie, wykres zależności liczby cząstek N o średnicach większych od średnicy cząstki D , przypadających na jednostkę objętości cieczy, w układzie współrzędnych $\lg^2 D - \lg N$ jest linią prostą, co ilustruje rys. 4.83. Posługując się tego typu wykresem, na podstawie zli-

TABELA 4.10 Klasy czystości według NAS 1638 – liczba cząstek w 100 cm³ cieczy

Klasa czystości	Liczba cząstek o średnicach z przedziału wymiarowego, mikrometry				
	5 ... 15	15 ... 25	25 ... 50	50 ... 100	>100
00	125	22	4	1	0
0	250	44	8	2	0
1	500	89	16	3	1
2	1 000	178	32	6	1
3	2 000	356	63	11	2
4	4 000	712	126	22	4
5	8 000	1 425	253	45	8
6	16 000	2 850	506	90	16
7	32 000	5 700	1 012	180	32
8	64 000	11 400	2 025	360	64
9	128 000	22 800	4 050	720	128
10	256 000	45 600	8 100	1 440	256
11	512 000	91 200	16 200	2 880	512
12	1 024 000	182 400	32 400	5 760	1 024

czeń cząstek zanieczyszczeń o średnicach większych od dowolnych dwóch wymiarów (np. 5 i 15 μm), można wyznaczyć liczbę cząstek o średnicach większych od dowolnego wymiaru.

Praktyczne zastosowanie tej zależności pozwoliło na opracowanie kryteriów czystości uwzględniających liczbę cząstek o określonych średnicach.

4.22.5 Klasy czystości cieczy eksploatacyjnych

Na podstawie przedstawionych zależności, dla składu granulometrycznego zostały opracowane kryteria czystości cieczy eksploatacyjnych. Stosowane są dwa podstawowe systemy, wg norm:

- NAS 1638,
- ISO 4406.

Specyfikacja wg NAS 1638 określa 14 klas czystości, w zależności od liczby cząstek o średnicach zastępczych z określonych przedziałów wymiarowych. Klasyfikację tę przedstawiono w tabeli 4.10.

Poziomy czystości cieczy wg ISO 4406 są określane przez dwie lub trzy liczby (w zależności od definicji średnicy zastępczej cząstki związanej z metodą oznaczania: mikroskopową lub automatyczną) odpowiadające:

- liczbie cząsteczek o średnicach powyżej 5 μm w 1 ml cieczy,
- liczbie cząsteczek o średnicach powyżej 15 μm w 1 ml cieczy, lub
- liczbie cząsteczek o średnicach powyżej 4 μm(c) w 1 ml cieczy,
- liczbie cząsteczek o średnicach powyżej 6 μm(c) w 1 ml cieczy,
- liczbie cząsteczek o średnicach powyżej 14 μm(c) w 1 ml cieczy.

Przy czym skala poziomów czystości 5 i 15 μm odnosi się do metody mikroskopowej, a skala: 4, 6, 14 μm (c) do metody automatycznej.

Przykładowo, poziom czystości 18/13 oznacza, że w 1 ml cieczy znajduje się 13 000...25 000 ($13 \cdot 10^3 \dots 25 \cdot 10^3$) cząstek zanieczyszczeń o średnicach większych od 5 μm oraz 40...80 cząstek zanieczyszczeń o średnicach większych od 15 μm, oznaczanych metodą mikroskopową wg ISO 4407.

Poziom czystości 12/8/3 oznacza, że w 1 ml cieczy znajduje się 2 000... 4 000 cząstek zanieczyszczeń o średnicach większych od 4 μm, 13...25 cząstek zanieczyszczeń o średnicach większych od 6 μm oraz 0,04...0,08 cząstek zanieczyszczeń o średnicach większych od 14 μm, oznaczanych metodą opartą opartych na pomiarze kontrastu optycznego wg ISO 11500.

Przyjmuje się, że wyniki zliczeń metodą mikroskopową (m) odpowiadają wynikom zliczeń metodą automatyczną, w następujący sposób:

TABELA 4.11 Przypisanie liczby cząstek zanieczyszczeń stałych do numeru skali wg ISO 4406

Liczba cząstek zanieczyszczeń stałych w 1 mililitrze cieczy, więcej od	Numer skali
2 500 000	> 28
1 300 000	28
640 000	27
320 000	26
160 000	25
80 000	24
40 000	23
20 000	22
10 000	21
5 000	20
2 500	19
1 300	18
640	17
320	16
160	15
80	14
40	13
20	12
10	11
5	10
2,5	9
1,3	8
0,64	7
0,32	6
0,16	5
0,08	4
0,04	3
0,02	2
0,01	1
0,00	0

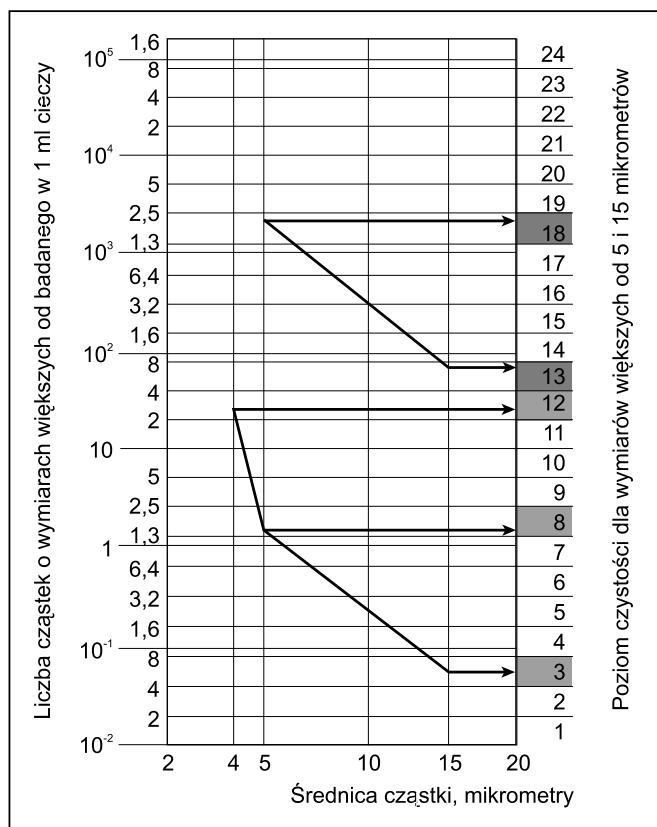
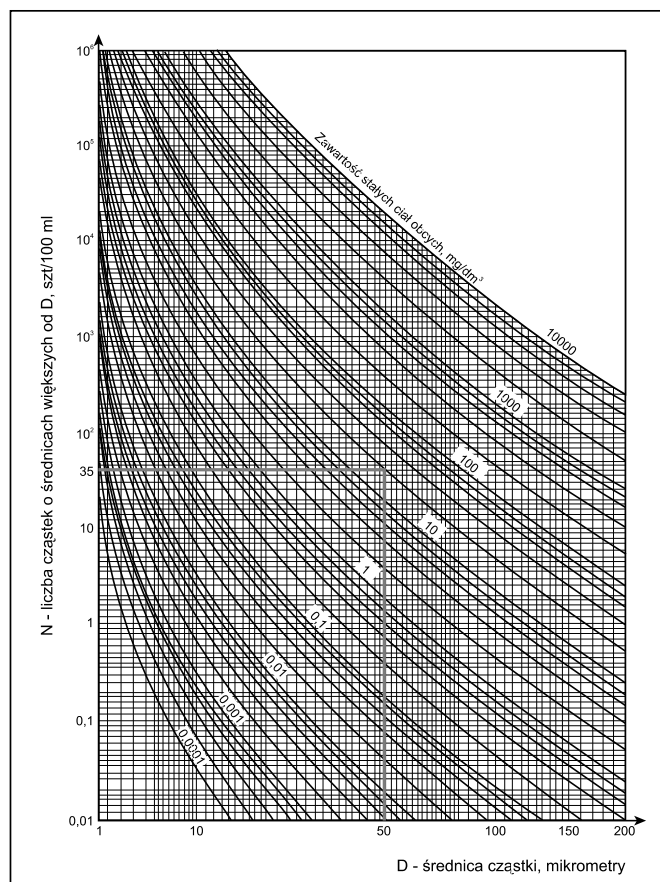
$$5 \mu\text{m(m)} \approx 6 \mu\text{m(c)}$$

$$15 \mu\text{m(m)} \approx 14 \mu\text{m(c)}$$

W tabeli 4.11 przedstawiono zasady przypisywania poziomu czystości wg ISO 4406, na podstawie obu omówionych metod zliczania cząstek. Do tego celu można również posługiwać się siatką wg ISO 4406 (rys. 4.84). Na wykresie tym naniesiono dane z podanego przykładu, dotyczącego wyników zliczeń metoda mikroskopową. Przykładowo, łącząc linią prostą punkty odpowiadające liczbie cząstek o średnicach większych od 5 i 15 μm ; na podstawie tej siatki, można z dobrym przybliżeniem odczytać liczbę cząstek o średnicach większych od dowolnie wybranej z przedziału wymiarowego 5...15 μm . Analogicznie postępuje się w przypadku poziomów czystości oznaczanych metodą automatyczną. Zasady opracowania wyników pomiarów składu granulometrycznego wg ISO 4406, znormalizowano w normie ISO 3938.

Stosowane są również inne systemy oceny stanu czystości cieczy według norm: MIL STD 1246 A, SAE-791, GOST 17216-71. Istnieją zależności pozwalające na przeliczanie z jednego systemu na inne.

Opierając się na założeniach przyjętych w normach ISO, przy znanej zawartości zanieczyszczeń można wyznaczyć przybliżoną liczbę cząstek zanieczyszczeń o dowolnych średnicach, większych od określonej średnicy D. Metodę ilustruje diagram przedstawiony na rys. 4.85.


Rys. 4.84 Sposób wyznaczania poziomu czystości wg ISO 4406, na podstawie pomiaru składu granulometrycznego

Rys. 4.85 Nomogram umożliwiający wzajemne przeliczanie zawartości zanieczyszczeń mechanicznych na skład granulometryczny

Na rysunku tym przykładowo wyznaczono liczbę cząstek o średnicach większych od 50 μm , dla przypadku cieczy zawierającej 20 mg zanieczyszczeń w 100 ml. Wynosi ona 35 szt./100 ml.

4.22.6 Metody oznaczania składu granulometrycznego

W metodach oznaczania składu granulometrycznego można wydzielić trzy zasadnicze grupy, oparte na odrębnych zasadach:

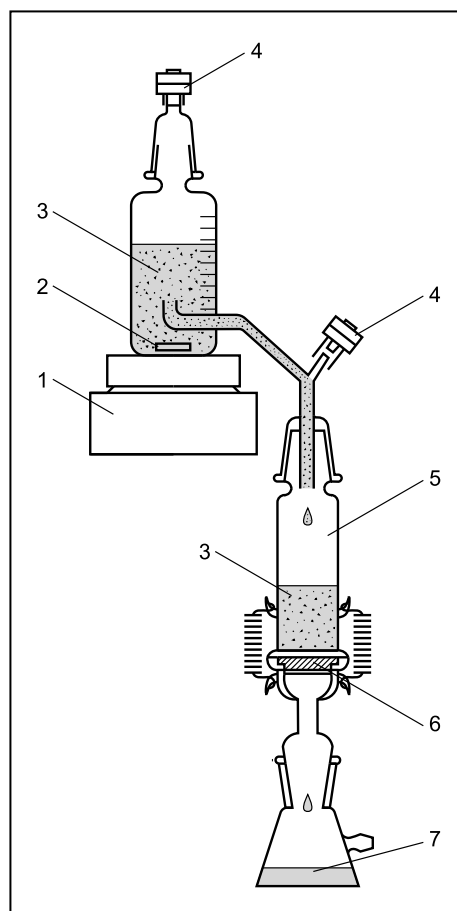
- metody mikroskopowe, ręczne i automatyczne,
- metody automatyczne przy użyciu specjalnych liczników cząstek,
- metody oparte na zjawisku kolmatacji.

W każdej z tych grup istnieje wiele odmian różniących się rozwiązaniami konstrukcyjnymi aparatury i przyjętymi definicjami zastępczej średnicy cząstki zanieczyszczenia.

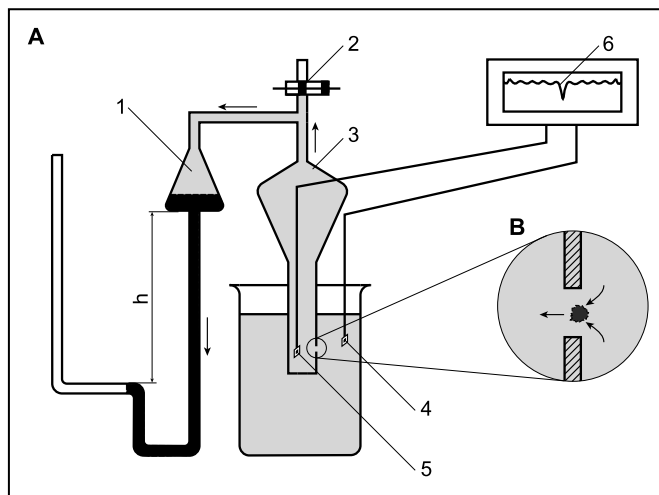
Metody mikroskopowe polegają na przefiltrowaniu określonej objętości badanej cieczy przez filtr membranowy, o określonej nominalnej średnicy porów. Do tego celu najczęściej jest stosowany filtr membranowy z naniesioną kratką, ułatwiającą wybór pól do zliczania. Filtracja cieczy może być wykonana z zastosowaniem aparatu przedstawionego na rys. 4.79, lub przy użyciu monitora wg rys. 4.81 aparatem przedstawionym na rys. 4.80.

W przypadku cieczy, od których jest wymagana bardzo duża czystość, są stosowane aparaty zabezpieczające przed zanieczyszczeniami pochodzącymi z otoczenia. Przykład takiego aparatu przedstawia rys. 4.86.

W aparacie tym zabezpieczenie przed zanieczyszczeniami z otoczenia stanowią monitorki 4, zawierające filtry membranowe o średnicy porów mniejszej od najmniejszej średnicy, dla której są zliczane cząstki. Po przefiltrowaniu określonej objętości cieczy, filtr z zanieczyszczeniami 6 jest przemywany i suszony. Cząstki są zliczane pod mikroskopem, którego okular jest wyposażony w specjalną podziałkę. W większości przypadków, w metodzie mikroskopowej podczas zliczeń są stosowane definicje średnicy cząstki: D_6 i D_8 .



Rys. 4.86 Aparat do pobierania próbek zanieczyszczeń do mikroskopowej metody oznaczania składu granulometrycznego
1 – silnik mieszadła magnetycznego, 2 – magnes stanowiący mieszadło, 3 – badana ciecz z zanieczyszczeniami, 4 – monitor z filtrem zabezpieczającym przed zanieczyszczeniami atmosferycznymi, 5 – lejek z odmierzoną ilością badanej cieczy, 6 – filtr membranowy, 7 – kolba ssawkowa



Rys. 4.87 Zasada pomiaru składu granulometrycznego licznikiem cząstek, opartym na kontraście elektrycznym
A – budowa celki pomiarowej; B – szczelina z przepływającą cząstką
1 – zbiornik kompensacyjny, 2 – zaworek odpowietrzający, 3 – obudowa elektrody, 4, 5 – elektrody, 6 – rejestrator

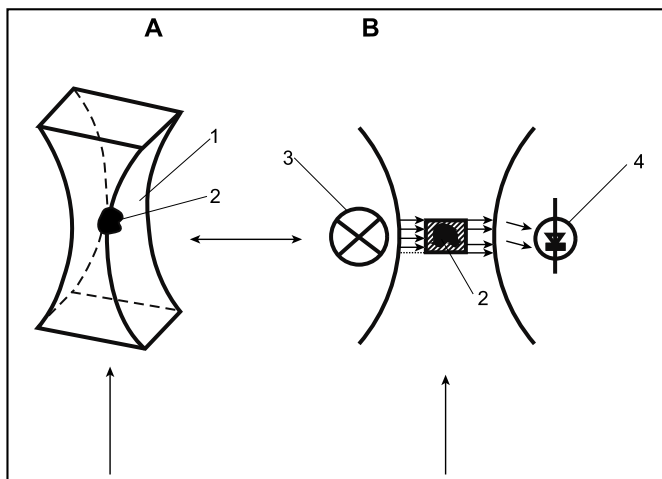
Do oznaczania składu granulometrycznego są stosowane również mikroskopowe metody automatyczne (skaningowe). W metodach tych, sączek z pobraną próbką zanieczyszczeń jest nawilżany cieczą, powodującą że stanie się on przezroczysty. Tak spreparowany sączek jest umieszczany pod obiektywem mikroskopu wyposażonego w kamerę telewizyjną, połączoną z analizatorem komputerowym. Obraz z zanieczyszczeniami jest analizowany, a wynik pomiaru podawany jako liczba cząstek definiowanych średnicami zastępczymi: $D_1, D_3, D_4, D_5, D_6, D_7, D_8$. Pomiaru z użyciem mikroskopu mogą być przetwarzane na wiele sposobów. Metodą tą można odrębnie zliczać cząstki o określonych kształtach, np. włókienka, lub cząstki o określonej barwie np. metaliczne itp.

Inna grupa metod oznaczania składu granulometrycznego posługuje się tzw. licznikami cząstek. Istnieją trzy rodzaje tego typu aparatów, o odmiennej zasadzie działania:

- oparta na pomiarze kontrastu elektrycznego, przeznaczona do cieczy będących elektrolitami.
- oparta na pomiarze kontrastu optycznego, przeznaczona do dowolnych cieczy o małej lepkości, w tym do produktów naftowych,
- metody oparte o zjawisko kolmatacji.

Schemat pomiarowej części automatycznych liczników cząstek opartych na pomiarze kontrastu elektrycznego, przedstawiono na rys. 4.87. Ciecz, której skład granulometryczny zanieczyszczeń stałych jest badany musi przewodzić prąd elektryczny. Aparat ma dwie elektrody 4 i 5, z których jedna jest umieszczana w badanej próbce a druga w specjalnym zbiorniku 3. Do elektrod jest przyłożone stałe napięcie. Próbkę i ciecz w zbiorniku 3 są oddzielone przegrodą z okienkiem (rys. 4.87B). Gdy okienko jest odsłonięte natężenie przepływającego prądu elektrycznego jest stałe. W momencie przepływu przez okienko cząstki zanieczyszczenia napięcie spada, co jest rejestrowane jako impuls elektryczny. Wielkość tego impulsu jest proporcjonalna do średnicy cząstki, wg definicji D_1 . Impulsy są podawane na bramkę elektryczną, połączoną z komputerem 6, która je segreguje i zlicza wg wielkości proporcjonalnych do średnic cząstek. Istnieje możliwość kalibrowania tego typu liczników pyłami wzorcowymi, dla których definicje średnic są inne niż D_1 .

Zasadniczym elementem automatycznych liczników cząstek opartych na pomiarze kontrastu optycznego (fotoelektrycznych) jest czujnik pomiarowy, którego zasadę działania przedstawia rys. 4.88. Działa on na zasadzie kontrastu optycznego (przesłanianie źródła światła). Badana ciecz przepływa przez szczelinę pomiarową (rys. 4.88A). Po jednej stronie szczeliny jest zamontowana lampa a po drugiej fotodiody (rys. 4.88B). Strumień światła przechodzi przez strefę pomiaru, prostopadle do kierunku przepływu badanej cieczy i pada na okno fotodiody. Sygnał z fotodiody jest

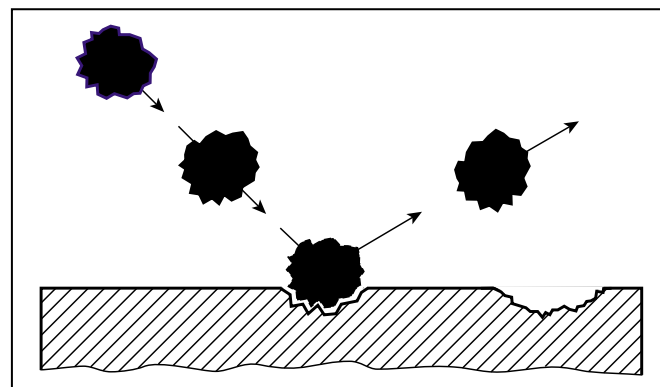
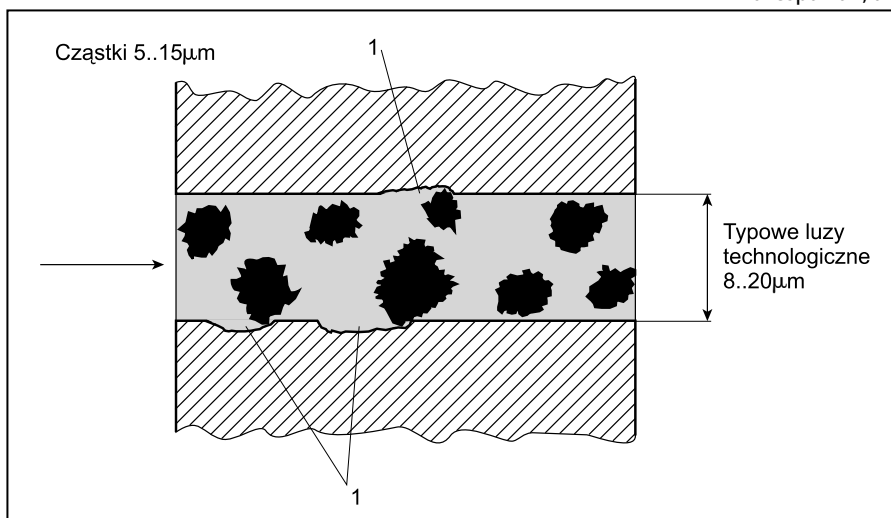


Rys. 4.88 Zasada pomiaru składu granulometrycznego licznikiem cząstek, opartym na kontraście optycznym
A – szczelina pomiarowa, B – zasada pomiaru, 1 – kanał szczeliny pomiarowej, 2 – cząstka zanieczyszczenia, 3 – lampa, 4 – fotodioda

podawany do wzmacniacza. Gdy w świetle okna brak jest cząstek, na fotodiodzie wytwarzany jest sygnał o stałym napięciu. Cząstka zanieczyszczenia przechodząc przez strefę pomiarową, częściowo przesłania wiązkę światła. W tym momencie sygnał z fotodiody jest mniejszy od szczytowego, proporcjonalnie do powierzchni przesłoniętego strumienia światła. Impulsy napięcia, podawanego na wzmacniacz, odpowiadają zastępczym średnicom cząstek wg definicji D_3 . Są one szeregowane w układzie wielobramkowym lub progowym. W ten sposób uzyskuje się skład granulometryczny, czyli liczbę cząstek o średnicach projekcyjnych, przypadających na określone przedziały wymiarowe (jak na rys. 4.82A) lub większych od określonych wymiarów (jak na rys. 4.88B).

Metody kolmatacyjne są oparte na zjawisku zatrzymywania w ośrodku porowatym (filtrze) lub na szczelinie zawiesiny cząstek, znajdujących się w cieczy przepływającej przez ten ośrodek lub szczelinę. Zasada działania kolmatomierza jest oparta na zależnościach między różnicą ciśnienia cieczy na szczelinie, natężeniem przepływu i zawartością cząstek o wymiarach większych od wymiaru szczeliny. Wymiary szczeliny są regulowane tak, aby ocenić liczbę cząstek o średnicach większych od uznanego za szkodliwe dla urządzenia. Kolmatomierze są szczególnie przydatne do montowania w przewodach. Najczęściej są stosowane w precyzyjnych układach hydraulicznych, gdzie jest wymagana ciągła kontrola stanu czystości cieczy hydraulicznej.

Rys. 4.89 Mechanizm szlifowania powierzchni przez przepływające cząstki zanieczyszczeń, o wymiarach zbliżonych do luzów technologicznych



Rys. 4.90 Mechanizm erozji wywoływanej cząstkami twardymi zanieczyszczeń

4.22.7 Mechanizmy oddziaływania zanieczyszczeń stałych

Zużycie materiałów konstrukcyjnych skojarzeń trących wywołwane obecnością zanieczyszczeń stałych w cieczach eksploatacyjnych, wynika z następujących mechanizmów:

- zużycie ścierne,
- erozja,
- zużycie na skutek kontaktów powierzchniowych,
- zużycie zmęczeniowe materiału,
- zużycie kawitacyjne,
- zużycie korozyjne.

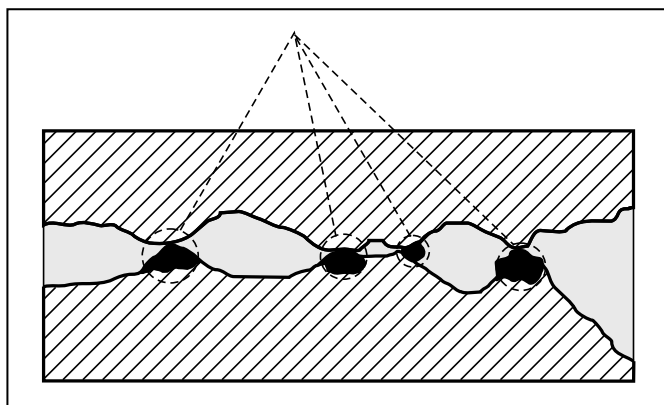
Zużycie ścierne jest powodowane przez cząstki o wymiarach zbliżonych do wielkości luzów technologicznych pomiędzy współpracującymi powierzchniami. Powstają bruzdy i wyżłobienia na powierzchniach, wzrastają luzy i naprężenia zmęczeniowe w obciążonych częściach. Zużycie ścierne jest również wywołwane cząstkami mniejszymi od wielkości luzów technologicznych (rys. 4.89).

Erozja materiału występuje w przypadku dużej prędkości strumienia cieczy. W takich układach cząstki zanieczyszczeń zawieszony w cieczy podlegają znaczącym przyspieszeniom. Energia kinetyczna tych cząstek (pomimo ich małej masy) może być znaczna, osiągają one bowiem prędkości do 120 m/s. Uderzenia cząstek w powierzchnie materiału powoduje wyrwanie jego fragmentów. Mechanizm erozji ilustruje rys. 4.90.

Zużycie na skutek kontaktów powierzchniowych występuje podczas długotrwałej współpracy powierzchni skojarzeń trących, rozdzielonych zanieczyszczonym środkiem smarnym (rys. 4.90). Podczas prawidłowej eksploatacji współpracujące powierzchnie są oddzielone filmem olejowym. W przypadku przerwania filmu smarującego, występuje zjawisko tarcia granicznego lub suchego. Dochodzi wówczas do bezpośredniego kontaktu powierzchni skojarzeń trących z cząstkami zanieczyszczeń stałych. Cząstki zanieczyszczeń zawarte w cieczy eksploatacyjnej intensyfikują ten proces. W takiej sytuacji może dochodzić do przyspieszonego zużycia, mikrozespawań, a w skrajnym przypadku do zatarcia.

Zużycie zmęczeniowe materiału występuje głównie w łożyskach ślizgowych wówczas, gdy twarde cząstki przedostają się między współpracujące powierzchnie. Wywierane naciski powodują naruszenie struktury materiału, a następnie wypadanie jego fragmentów. Mechanizm zużycia zmęczeniowego przedstawiono na rys. 4.91.

Zużycie kawitacyjne ma miejsce w przypadku, gdy w układzie występuje zjawisko kawitacji. Obecność cząstek zanieczyszczeń stałych przyspiesza procesy zużycia. Kawitacja (korozja kawitacyjna) jest to skomplikowane zjawisko, polegające na implozji pęcherzyków gazu w cieczy. Pęcherzyki powstają w układzie w miejscach, gdzie następuje gwałtowne obniżenie ciśnienia. Przemieszczają się one wraz ze



Rys. 4.91 Mechanizm zużycia wywołany zanieczyszczeniami w wyniku bezpośrednich kontaktów powierzchni

strugą cieczy i gwałtownie zanikają w momencie, gdy ciśnienie wzrasta. Powodem ich pojawiania się mogą być również drgania stałe w układzie. Gwałtowność implozji pęcherzyków powoduje powstawanie fal uderzeniowych, o długości 0,1...0,2 μm , które atakują powierzchnię z ogromnymi prędkościami, dochodzącymi do 1 km/s (lokalne wzrosty ciśnienia do dziesiątek tysięcy barów) i wyrzucają fragmenty metalu tworząc głębokie wżery kawitacyjne. Oderwane cząstki metalu zanieczyszczają układ. Elementami układów hydraulicznych, najbardziej narażonymi na kawitację są: pompy, dławiki i rozdzielacze. Jednym z najprostszych sposobów zapobiegania kawitacji jest stosowanie specjalnych dodatków uszlachetniających w cieczy, które poprzez modyfikację warstwy przyściennej zapobiegają skutkom implozji.

Kawitacja jest powodowana zazwyczaj problemami po stronie ssącej pompy (niskie ciśnienie) i daje o sobie znać głośną pracą układu hydraulicznego. Czasem może być konieczne zmodyfikowanie układu ssania.

Głównymi czynnikami sprzyjającymi powstawaniu zjawiska kawitacji, są:

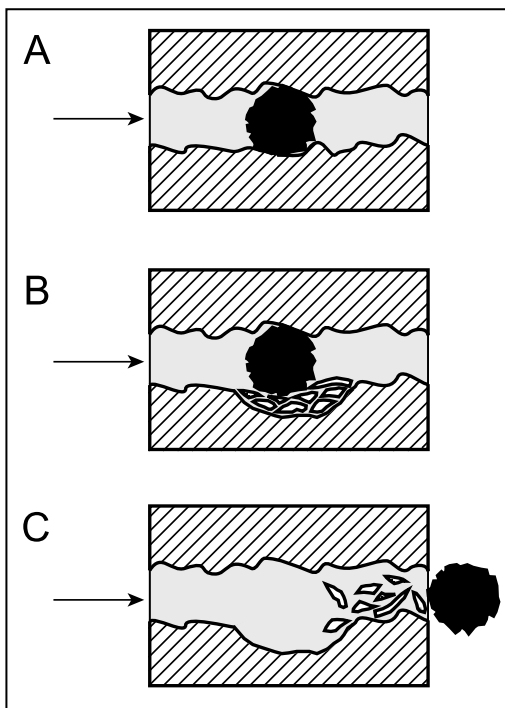
- zbyt lepki olej (szczególnie przy rozruchu instalacji pracującej na powietrzu, w niskiej temperaturze),
- zanieczyszczenie kosza ssącego,
- zaciśnięcie przewodu ssącego,
- niewłaściwa zamiana oleju mineralnego na ciecz hydrauliczną trudnopalną.

Należy pamiętać, że niektóre ciecz trudnopalne mają gęstość większą niż 1 kg/dm³, znacznie większą od gęstości olejów mineralnych. Podczas przechodzenia z oleju mineralnego na ciecz trudnopalną, celem uniknięcia kawitacji w instalacji, w konstrukcji której tego nie przewidziano od początku, może być konieczna modyfikacja układu ssania (zmiana wysokości ssania, powiększenie średnicy przewodu ssącego, zmniejszenie dławienia na zaworze ssącym).

Zużycie korozyjne może być przyśpieszane obecnością zanieczyszczeń stałych, wskutek stałego odsłaniania pasywowanej powierzchni materiału. Korozja jest zjawiskiem elektrochemicznym i zależy od wielu różnych czynników. Pewne związki chemiczne, zawarte w cieczach hydraulicznych mogą być agresywne wobec niektórych metali. W celu przeciwdziałania temu zjawisku, metale konstrukcyjne są dobierane w taki sposób aby w środowisku cieczy eksploatacyjnej ulegały one pasywacji. Zdzieranie przez zanieczyszczenia stałe warstewki pasywacyjnej powoduje korozję kolejnych warstw materiału.

Zamulanie jest to proces osadzania się cząstek zanieczyszczeń stałych, o wymiarach 2...5 μm , na ogół mniejszych od wielkości luzów technologicznych i porów filtra, w takich miejscach układu, gdzie strumień przepływającej cieczy nie może ich przemieścić. Zamulanie prowadzi do zwiększenia czasu odpowiedzi na sygnał, zmienia charakterystykę dynamiczną układu, częstotliwość (szczególnie w przekładnikach proporcjo-

Rys. 4.92 Mechanizm zużycia zmęczeniowego
A – nacisk na powierzchnię przez cząstkę zanieczyszczenia, B – naruszenie struktury materiału, C – wypadanie fragmentów materiału



nalnych) oraz zostaje ograniczony zakres regulacji. Zamulanie może doprowadzić do całkowitego zatkania i unieruchomienia układu. Przeważnie jest to powodowane przez cząstki zanieczyszczeń, o wymiarach zbliżonych do wielkości luzów technologicznych.

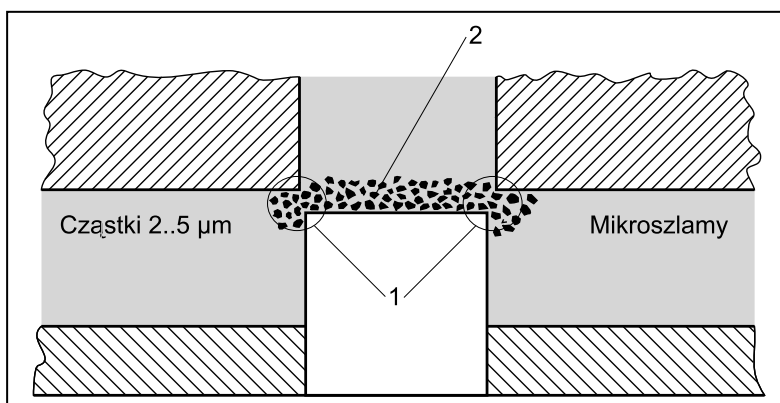
Proces zamulania postępuje w czasie. Gdy ilość osadu jest duża, może on powodować zużycie krawędzi współpracujących elementów działając na zasadzie materiału szlifierskiego. Mechanizm tego zjawiska przedstawia rys. 4.93.

4.22.8 Skutki obecności zanieczyszczeń

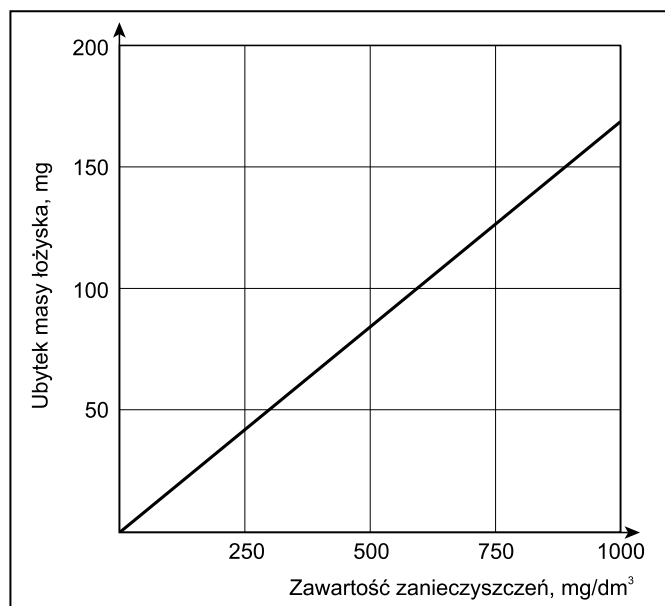
W wyniku obecności zanieczyszczeń następuje niszczenie elementów układu: zaworów, pomp, regulatorów i innych precyzyjnych mechanizmów, a także łożysk, przekładni itp. Szczególnie znaczące są uszkodzenia pomp hydraulicznych, regulatorów, wtryskiwaczy, mających bezpośredni kontakt z zanieczyszczoną cieczą eksploatacyjną.

Niszczące działanie zanieczyszczeń na części współpracujące z cieczą eksploatacyjną, zależy zarówno od zawartości zanieczyszczeń, ich składu granulometrycznego, jak i twardości.

Wpływ zawartości zanieczyszczeń w oleju smarującym łożysko ilustruje przykładowo rys. 4.94, na którym przedstawiono zależność ubytku masy łożyska od zawartości zanieczyszczeń w oleju (wg Timken). Cząstki zanieczyszczeń szlifują bieżnię łożyska, kulki i pierścienie uszczelniający. W rezultacie w łożysku powstają luzy, co w efekcie prowadzi do jego uszkodzenia.



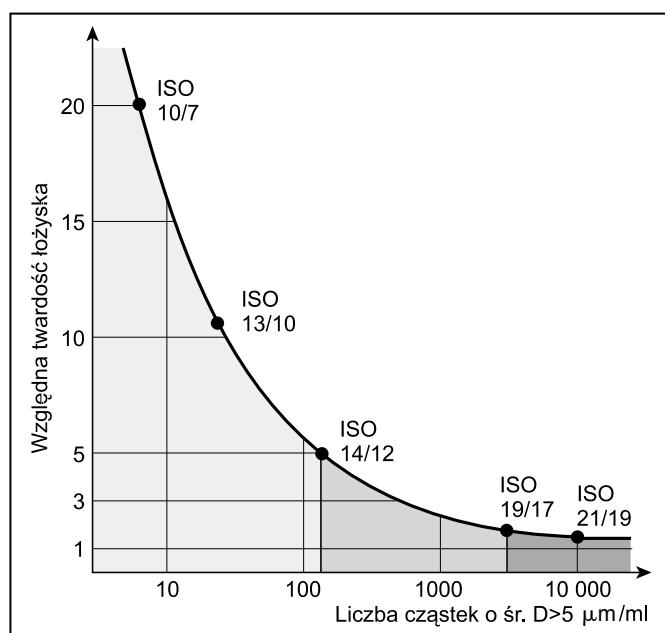
Rys. 4.93 Mechanizm działania mikroszlamów na blokowanie i zużycie
1 – miejsca przyspieszonego zużycia krawędzi, 2 – blokowanie ruchu



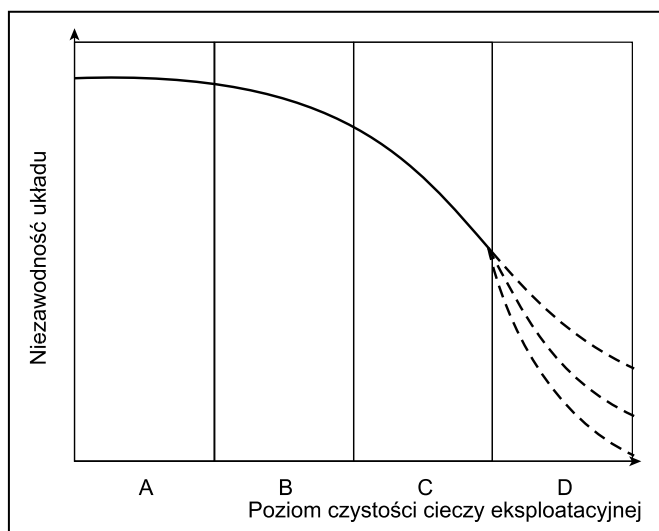
Rys. 4.94 Wpływ zawartości zanieczyszczeń w oleju smarowym na zużycie łożyska, mierzone ubytkiem jego masy, przy jednakowym czasie pracy łożyska
1 – przyspieszone zużywanie krawędzi, 2 – blokowanie ruchu

Wpływ składu granulometrycznego zanieczyszczeń na trwałość łożyska, na podstawie rezultatów badań Timken, przedstawia rys. 4.95. Wykres na rys. ilustruje wpływ poziomu czystości, wg ISO 4406 na względną trwałość typowego łożyska. Wynika z niego, że aby zapewnić długotrwałą pracę łożyska, powinno ono być smarowane olejem o poziomie czystości do 14/12, a liczba cząstek o średnicach większych niż 5 mikrometrów w mililitrze, nie powinna przekraczać 100 szt. Poziom czystości powyżej tej wartości jest szkodliwy, przyspiesza proces zużywania łożyska.

Stan czystości cieczy eksploatacyjnej ma istotne znaczenie dla niezawodności precyzyjnych układów. W sposób uogólniony ilustruje to wykres przedstawiony na rys. 4.96. Przedstawia on zależność niezawodności od umownego poziomu czystości cieczy. Przyjmując że obszar A prezentuje poziom czystości nominalny, tj. w sposób optymalny dobrany przez producenta, niewielkie odchylenie od poziomu nominalnego (obszar B) już powoduje zmniejszenie niezawodności. Duże odchylenie od poziomu nominalnego (obszar C) powoduje istotne zmniejszenie niezawodności,



Rys. 4.95 Zależność względnej trwałości łożyska od poziomu czystości oleju smarowego (wg Timken)
A – obszar właściwego poziomu czystości, B – obszar poziomu czystości powodującego istotne pogorszenie trwałości łożyska, C – obszar poziomu czystości powodujący bardzo duże pogorszenie trwałości łożyska (nie dopuszczalny)



Rys. 4.96 Wpływ poziomu zanieczyszczeń w cieczy hydraulicznej na niezawodność układów hydraulicznych

A – zakres czystości nominalnej, B – niewielkie odchylenia od czystości nominalnej, nie powodujące istotnych zmian niezawodności układu, C – duże odchylenia od czystości nominalnej, powodujące istotne zmniejszenie niezawodności układu, D – bardzo duże odchylenia od czystości nominalnej, powodujące zróżnicowane zmniejszenie niezawodności układu

TABELA 4.12 Wymagania w zakresie czystości przykładowo wybranych mechanizmów, wg danych różnych producentów

Mechanizm	Poziom czystości wg ISO 4406	Klasa czystości wg NAS 1638
Serwomechanizmy	< 11/8	< 2
Układy hydrauliki siłowej	< 15/12	< 6
Duże łożyska toczne	< 17/14	< 8
Małe łożyska toczne	< 15/12	< 6
Osiowe pompy tłoczkowe	< 13/11	< 4
Ciecz hydrauliczna w układach hydraulicznych statków powietrznych	11/8 ... 13/11	2 ... 4
Ciecz robocza w układach olejowych silników statków powietrznych	15/12 ... 18/13	6 ... 9

a znaczne przekroczenie (obszar D) powoduje, że zmiany niezawodności są bardzo zróżnicowane i praktycznie niemożliwe do przewidzenia.

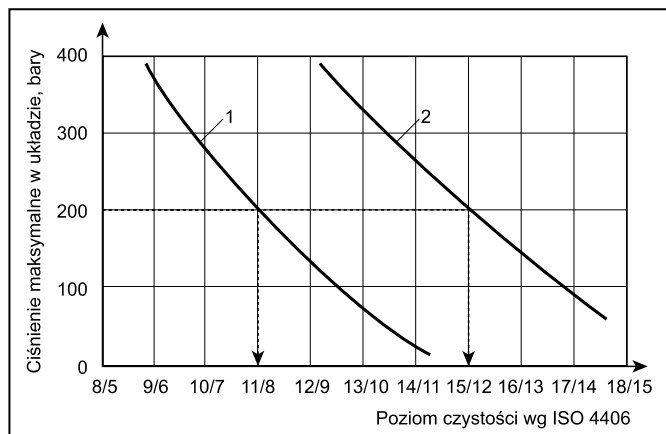
4.22.9 Wymagania w zakresie czystości cieczy eksploatacyjnych

Zawartość zanieczyszczeń stałych oraz liczba i twardość cząstek o określonych wymiarach mają istotny wpływ na zużycie elementów precyzyjnych układów.

Zazwyczaj producent precyzyjnego układu podaje, jaką czystość powinna mieć ciecz eksploatacyjna w układzie, podając klasę czystości wg NAS 1638 albo jako poziom czystości wg ISO 4406. Wymagana czystość cieczy eksploatacyjnej zależy od konstrukcji układu oraz maksymalnego ciśnienia w układzie. Dla typowych urządzeń wymagane poziomy czystości przytoczono w tabeli 4.12. W przypadku braku takich danych, do oceny czy ciecz eksploatacyjna ma czystość wymaganą dla danego układu, można posłużyć się danymi możliwymi do odczytania z wykresu, przedstawionego na rys. 4.97.

4.23 Zawartość wody

Zanieczyszczeniem, które często towarzyszy produktom naftowym, jest woda. Wodę zawartą w produktach naftowych, uznaje się za zanieczyszczenie o dużej szkodliwości dla eksploatacji. Stopień



Rys. 4.97 Wymagania dotyczące czystości cieczy w układach hydraulicznych (wg Timken)

1 – serwohydraulika, 2 – hydraulika siłowa

szkodliwości wody jest zależny od: rodzaju produktu i warunków jego stosowania, wrażliwości smarowanego układu oraz postaci wody zawartej w produkcie. Najważniejsze znaczenie dla eksploatacji i dystrybucji ma woda w postaci:

- woda rozpuszczona w produkcie,
- woda zemulgowana w produkcie w postaci kropelek tworzących zawiesinę,
- woda wolna w postaci odrębnej fazy na dnie lub ściankach zbiorników i przewodów,
- lód zdyspergowany w produkcie w postaci drobnych kryształków,
- lód w postaci odrębnej fazy na dnie zbiornika lub na ściankach przewodów.

W zależności od warunków: temperatury, ciśnienia fazy ciekłej i wilgotności fazy gazowej nad produktem, jedna postać wody w produkcie może przekształcać się w inną.

Woda rozpuszczona w produkcie naftowym tworzy roztwory molekularne, nie dysocjuje na jony. Rozpuszczalność wody w czystych węglowodorach i produktach naftowych jest ograniczona i zależy od ich budowy chemicznej, temperatury oraz ciśnienia i wilgotności powietrza nad produktem. Dla każdego stanu równowagi, którego efektem jest określona rozpuszczalność wody w węglowodorach lub mieszaninach węglowodorów.

Rozpuszczalność wody w węglowodorach zwiększa się wraz z temperaturą. Do ilościowego opisu tej zależności najczęściej jest stosowany wzór empiryczny, o postaci (4.61):

$$\log C = a - \frac{b}{T} \quad (4.61)$$

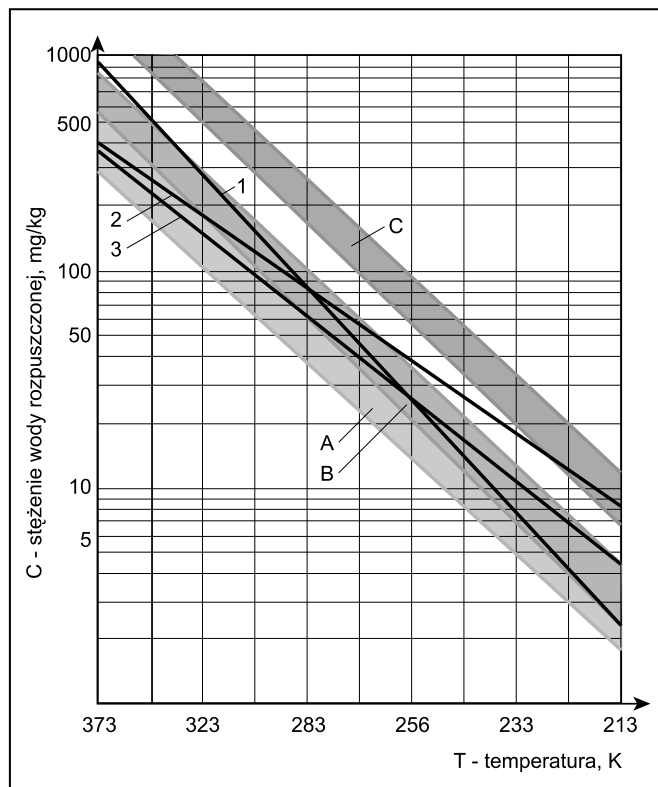
gdzie:

C – maksymalne stężenie wody rozpuszczonej w produkcie w temperaturze **T**,

a, b – stałe doświadczalne, zależne od budowy węglowodoru lub składu chemicznego produktu naftowego.

W układzie współrzędnych $\log C$ i $-\frac{1}{T}$ zależność ta jest linią prostą. Znając rozpuszczalność wody w dwóch temperaturach T_1 i T_2 , można obliczyć wartości **a, c**, a zatem obliczyć rozpuszczalność wody w dowolnej temperaturze z przedziału $T_1 < T < T_2$. Zależność rozpuszczalności wody od temperatury, dla wybranych produktów naftowych i indywidualnych węglowodorów, przedstawiono na rys. 4.98.

Jeżeli produkt naftowy jest w ciągłym kontakcie z wodą (np. znajdującą się na dnie zbiornika) lub z wilgotnym powietrzem, to podwyższenie temperatury powoduje wzrost stężenia wody rozpuszczonej. Szybkość osiągnięcia stanu nasycenia jest tym większa, im mniejszy jest stosunek objętości produktu do powierzchni mię-



Rys. 4.98 Zależność rozpuszczalności wody od temperatury, dla wybranych grup węglowodorów i produktów naftowych, w układzie współrzędnych: $1/T - \lg C$
1 – benzyna, 2 – nafta, 3 – olej napędowy, A – parafiny, B – nafteny, C – węglowodory aromatyczne

dzyfazowej oraz im intensywniejsze są ruchy produktu. Obniżanie temperatury produktu naftowego, nasyconego wodą powoduje wydzielanie nadmiaru wody w postaci drobnych kropelek tworzących emulsję.

W określonej temperaturze, rozpuszczalność wody jest wprost proporcjonalna do względnej wilgotności powietrza, z jakim się produkt kontaktuje.

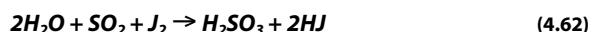
Wpływ ciśnienia atmosferycznego na rozpuszczalność wody ma charakter liniowy i zależy od składu chemicznego produktu naftowego. Obniżanie ciśnienia powoduje zmniejszanie rozpuszczalności wody.

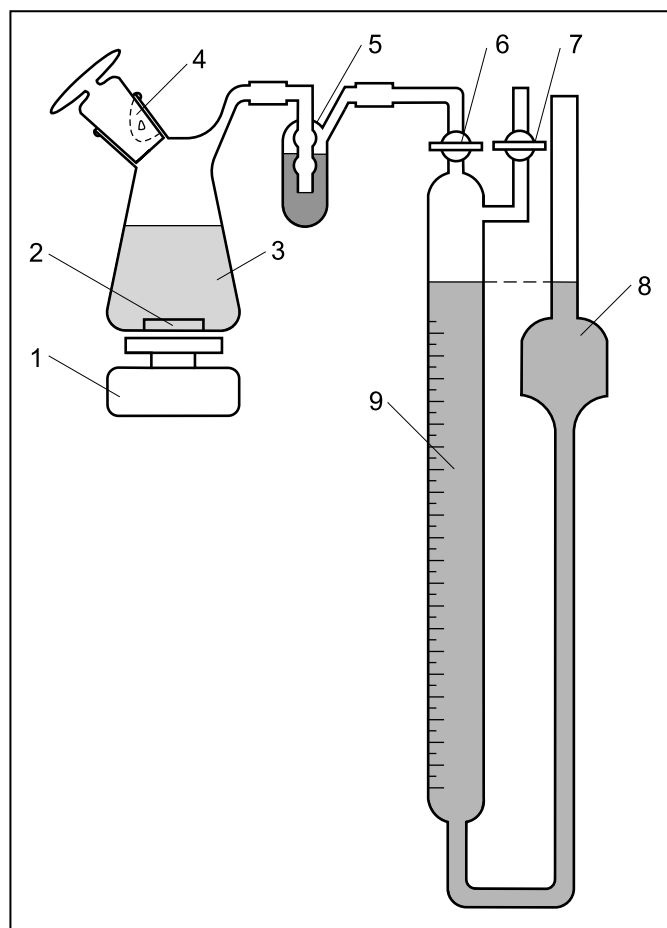
Węglowodory wchodzące w skład paliw, pod względem rozpuszczalności w nich wody (od największej do najmniejszej), można uszeregować w następujący sposób: węglowodory aromatyczne, nafteny, parafiny.

Zmiana warunków: temperatury, ciśnienia, wilgotności powietrza może spowodować wydzielenie się pewnej ilości wody w postaci odrębnej fazy. Woda w postaci odrębnej fazy może już stanowić zagrożenie dla eksploatacji oraz niekorzystnie wpływać na jakość magazynowanych produktów naftowych.

W wielu przypadkach zachodzi konieczność oznaczania zawartości wody w produkcie. Metodami najczęściej stosowanymi do oznaczania zawartości wody rozpuszczonej są: metoda Karola Fischera, oraz tzw. metoda wodorkowa.

Metoda K. Fischera w licznych odmianach jest znormalizowana w większości krajów. Zasada tej metody polega na bezpośrednim miareczkowaniu produktu (jeżeli stężenie wody zawiera się w granicach 0,005... 0,5%) lub miareczkowaniu ekstraktu glikolowego wody z produktu (dla zawartości wody 0,0005... 0,005%) odczynnikiem Fischera, którego zasadniczymi składnikami są ditlenek siarki (SO_2) i jod pierwiastkowy (J_2). Substancje te są rozpuszczone w bezwodnym rozpuszczalniku. Jeżeli w produkcie nie ma wody, reakcja pomiędzy ditlenkiem siarki i jodem nie zachodzi. Jeżeli w produkcie znajduje się pewna ilość wody, zachodzi reakcja (4.62):





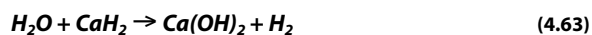
Rys. 4.99 Aparat do oznaczania zawartości wody w produktach naftowych metodą wodorkową

1 – napęd mieszadła magnetycznego, 2 – mieszadło magnetyczne, 3 – badany produkt, 4 – korek z wyżłobieniem na wodorek wapnia, 5 – płuczka ze stężonym kwasem siarkowym, 6 – zawór biurety gazowej, 7 – kran do usuwania gazu z biurety, 8 – zbiornik wyrównawczy, 9 – biureta gazowa wypełniona wodą

Koniec miareczkowania jest określony potencjometrycznie (patrz p. 4.11) lub na podstawie zmiany zabarwienia mieszaniny reakcyjnej na kolor żółto-brązowy, wskutek dodania nadmiaru jodu.

Metoda miareczkowania odczynnikami K. Fischera nadaje się również do oznaczania łącznej zawartości wody rozpuszczonej i zemułgowanej w produkcie. Wadą tej metody jest konieczność stosowania hermetycznego układu do miareczkowania tak, aby odczynnik nie uległ zawodnieniu oraz wysoki koszt odczynników. Zaletą jest duża dokładność.

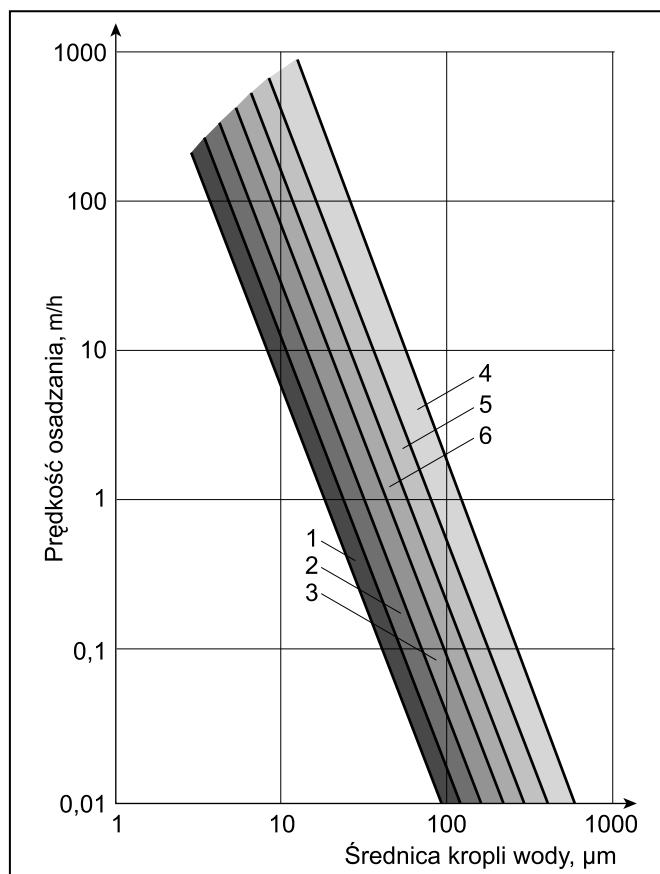
Do oznaczania zawartości wody rozpuszczonej jest stosowana również tzw. metoda wodorkowa. Oznaczanie według tej metody polega na pomiarze objętości wodoru, wydzielonego podczas reakcji pomiędzy wodą a wodorkiem wapnia (CaH_2) lub niektórymi innymi wodorkami metali, np.:



Objętość wydzielonego w reakcji wodoru jest proporcjonalna do zawartości wody w produkcie. Aparaturę stosowaną do oznaczania zawartości wody metodą wodorkową, przedstawia rys. 4.99. Metoda pozwala na oznaczanie zawartości wody z przedziału 0,005...5%, z dokładnością ok. 20% wartości wyniku.

Woda zemułgowana w produkcie w postaci kropelek, tworzących zawiesinę, jest obserwowana najczęściej jako zmętnienie lub opalescencja. Tworzą je kropelki wody o średnicach ocenianych na 0,05...1,0 μm . Gęstość optyczna produktu zależy od ilości i wielkości kropelek wody. Zmienia się też wygląd zewnętrzny produktu.

Trwałość wytworzonej emulsji zależy od lepkości produktu, zawartość w nim substancji powierzchniowoczących oraz warunków przechowywania. Im wyższa lepkość produktu naftowego, tym wolniej zachodzą procesy łączenia się kropelek wody.



Rys. 4.100 Zależność prędkości opadania kropelek wody w produktach naftowych od średnicy kropli

1 – lekkie benzyny, 2 – benzyny, 3 – lekkie nafty, 4 – nafty, 5 – oleje napędowe, 6 – lekkie oleje turbinowe

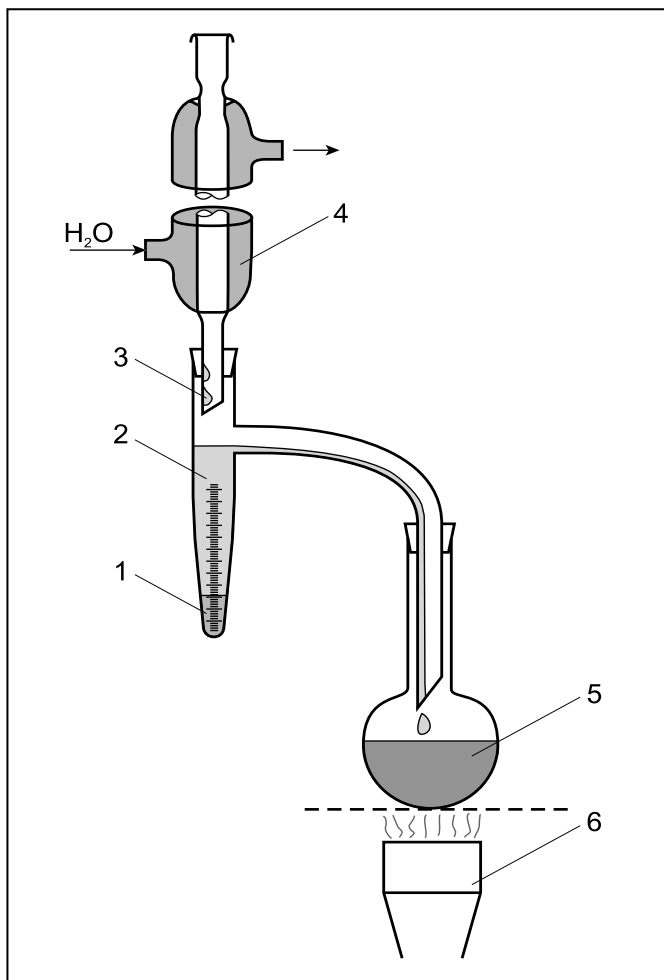
W praktyce jest obserwowane utrzymywanie się emulsji w czasie od kilku godzin do kilku dni. W niektórych przypadkach, jedynym praktycznym sposobem oddzielenia zemułgowanej wody z produktu jest zastosowanie do jego odwadniania filtrów separatorów lub wirówek.

Tworzenie emulsji jest najczęściej wynikiem obniżania się temperatury produktu nasyconego wodą. Ilość wydzielonej wody jest zależna od stanu nasycenia produktu wodą, wynika to ze zmian rozpuszczalności w różnych warunkach. Emulsja może również wytworzyć się w wyniku rozdrabniania wolnej wody w produkcie, np. podczas przepływu przez pompy.

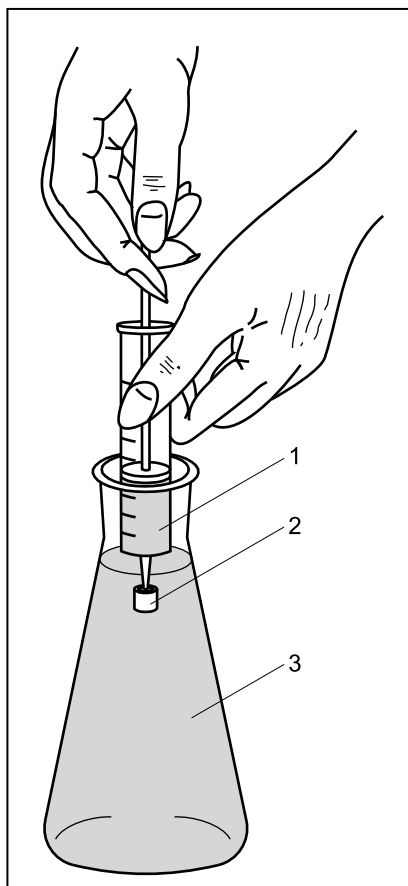
Wydzielone kropelki wody powoli opadają na dno zbiornika. Proces ten nazywany jest odstawaniami. Szybkość osadzania kropli jest zależna od gęstości i lepkości produktu oraz średnicy kropli.

Odstawanie najszybciej przebiega w benzynach, wolniej w naftach, jeszcze wolniej w paliwach ciężkich, a najwolniej w olejach. Prędkość opadania kropelek wody, w zależności od ich średnicy i rodzaju produktu przedstawiono na rys. 4.100. Odstawanie jest jednym z technicznych sposobów usuwania zemułgowanej wody z produktów naftowych. Wydzielone kropelki mogą powiększać się wskutek wzajemnego łączenia, a także w czasie ochładzania produktu wskutek wydzielania się dalszych ilości wody.

W warunkach laboratoryjnych zawartość wody zemułgowanej jest oznaczana metodami K. Fischera lub wodorkową, przez pomiar łącznej zawartości wody zemułgowanej oraz rozpuszczonej i odjęcie od tej wartości zawartości wody rozpuszczonej. Stosowane są również metody turbidymetryczne i nefelometryczne. W paliwach ciężkich, olejach i smarach plastycznych zawartość wody zemułgowanej jest oznaczana również metodą destylacyjną (Deana-Starka). Aparat do oznaczania zawartości wody metodą destylacyjną przedstawiono, na rys. 4.101. Zasada metody polega na oddestylowaniu zawartej w produkcie wody z dodaną cieczą azeotropującą i zmierzeniu ilości oddestylowanej wody w odbieralniku z naniesioną skalą pomiarową. Jako



Rys. 4.101 Aparat do oznaczania zawartości wody metodą destylacyjną (Deana – Starka)
1 – warstwa wody, 2 – warstwa cieczy azeotropującej, 3 – odbieralnik, 4 – chłodnica wodna, 5 – kolba z badanym produktem i cieczą azeotropującą, 6 – palnik



Rys. 4.102 Sposób pobierania próbki do kontroli zawartości wody zdyspergowanej, w lekkich produktach naftowych, z zastosowaniem wskaźnika wodoczułego
1 – strzykawka lekarska, 2 – monitor ze wskaźnikiem wodoczułym, 3 – próbka badanego produktu

ciecz azeotropująca są stosowane: benzyny do ekstrakcji, toluen lub ksylen.

Dla eksploatacji duże znaczenie mają polowe metody oznaczania wody zemulgowanej. Przykładowo, badania takie są prowadzone w ramach tzw. lotniskowej kontroli jakości paliw. Najszersze zastosowanie do oznaczania zawartości wody zdyspergowanej w warunkach polowych znalazła metoda, polegająca na przefiltrowaniu próbki badanego paliwa przez filtr nasycony substancjami zmieniającymi kolor pod wpływem wolnej lub zdyspergowanej wody. Filtr z naniesioną substancją czułą na wodę jest umieszczany na strzykawce lekarskiej. Oznaczanie polega na zaciągnięciu do strzykawki, w sposób pokazany na rys. 4.102, określonej objętości produktu i porównaniu zabarwienia filtra ze skalą wzorców. Odmianą tej metody jest filtrowanie zawodnionego produktu przez filtr z naniesioną substancją reagującą z wodą tworząc związek świecące w ultrafiolecie. Intensywność światła w zakresie UV jest miarą zawartości zdyspergowanej wody. Metody te stosuje się do badania paliw lotniczych, rozpuszczalników i innych lekkich produktów naftowych.

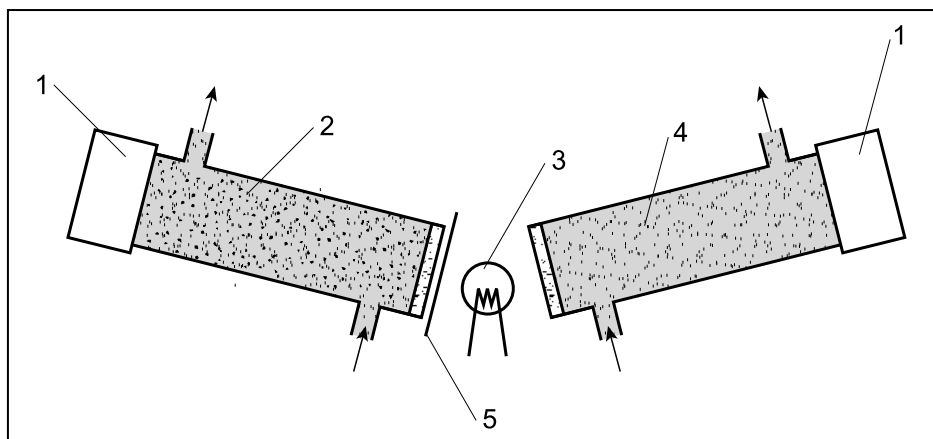
W przypadkach konieczności ciągłej kontroli zawartości wody zdyspergowanej, jest ona oznaczana metodami nefelometrycznymi, polegającymi na porównaniu zmętnienia produktu zawierającego wodę zdyspergowaną z tym samym produktem wolnym od wody. Zasadę metody nefelometrycznej przedstawiono na rys. 4.103.

Pomiarowa część aparatu składa się z dwóch celek. Na końcu każdej z celek jest umieszczona fotodioda 1. Przez celkę 2 przepływa ciecz zawierająca wodę zdyspergowaną, przez celkę 4 ta sama ciecz nie zawierająca zdyspergowanej wody. Światło emitowane przez lampę 3 przechodzi przez układ optyczny aparatu i pada na fotodiody. Porównanie napięcia na fotodiodach pozwala na ilościową ocenę zawartości wody zdyspergowanej.

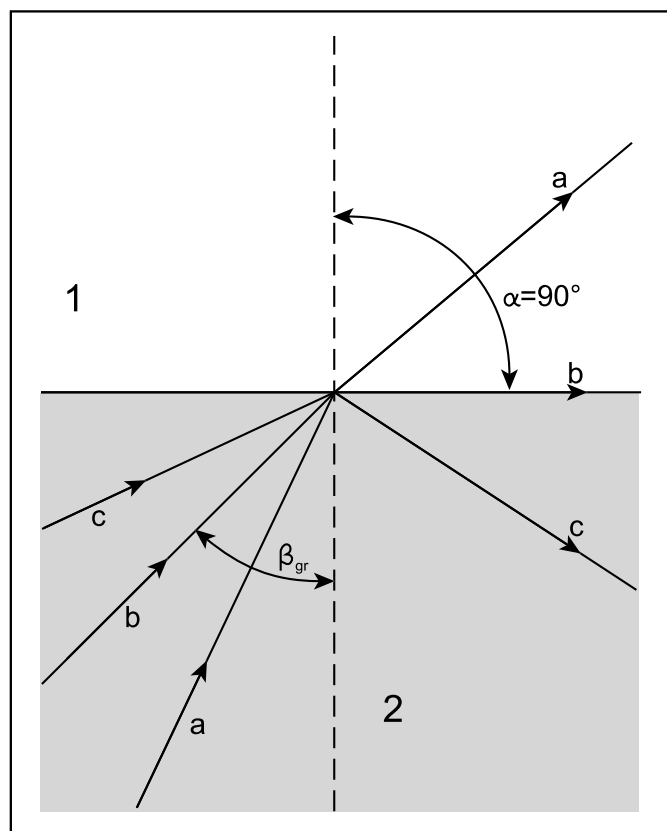
Istnieje wiele innych metod oznaczania zawartości wody rozpuszczonej jak i zdyspergowanej, a także metod, które sygnalizują obecność wody wolnej na dnie zbiornika.

4.24 Współczynnik załamania światła

Ważną właściwością produktów naftowych i innych cieczy eksploatacyjnych, z punktu widzenia metod kontroli jakości, jest współczynnik załamania światła. Znaczenie tego parametru wynika z prostoty i dużej dokładności metod oznaczania, istnienia licznych zależności wiążących ten parametr z innymi ważnymi parametrami, określającymi jakość produktów jak: masa molowa, gęstość, napięcie powierzchniowe, lepkość, skład chemiczny itp.; oraz addytywność refrakcji właściwej. Addytywność refrakcji właściwej jest specjalną funkcją, zbudowaną na podstawie współczynnika



Rys. 4.103 Zasada działania części pomiarowej aparatu do ciągłej kontroli zawartości wody zdyspergowanej w produktach naftowych
1 – fotodiody, 2 – celka robocza z zawodnionym produktem
3 – źródło światła, 4 – celka odniesienia z produktem nie zawierającym wody zdyspergowanej, 5 – filtr optyczny



Rys. 4.104 Zjawisko załamania światła
1 – środowisko o większej gęstości optycznej, 2 – środowisko o mniejszej gęstości optycznej, a – droga promienia załamane, b – droga promienia padającego na granicę faz, pod kątem granicznym, c – droga promienia, który ulega całkowitemu wewnętrznemu odbiciu

załamania światła. Wiele metod analizy zwanych refraktometrycznymi, polega na pomiarze współczynnika załamania światła.

Promień świetlny ulega załamaniu przy przejściu z jednego ośrodka do drugiego. Przyczyną załamania promienia świetlnego jest różna prędkość światła w ośrodkach o różnej gęstości. Oparty na tym zjawisku współczynnik załamania światła jest definiowany jako stosunek prędkości światła w obu ośrodkach lub jako stosunek sinusów kąta padania i załamania światła, co opisuje wzór (4.64) i ilustruje rys. 4.104.

$$n = \frac{\sin \alpha}{\sin \beta} = \frac{V_1}{V_2} \quad (4.64)$$

Współczynnik załamania światła ośrodka względem próżni, odpowiadający przejściu światła z próżni do danego ośrodka, nazywa się bezwzględny współczynnik załamania światła. Różni się on nieznacznie od współczynnika załamania światła względem powietrza.

Współczynnik załamania światła jest zależny od częstości drgań fali świetlnej, tj. od barwy światła oraz temperatury. Współczynnik załamania światła, wyznaczony dla żółtego dubletu sodowego D o długości fali $\lambda = 589...589,6$ i dla określonej temperatury

t oznaczony jest symbolem n_D^t . Najczęściej współczynnik załamania światła jest oznaczany w temperaturze 20°C – n_D^{20} lub n^{20} .

Pomiar współczynnika załamania światła opiera się najczęściej na wykorzystaniu zjawiska całkowitego wewnętrznego odbicia światła. Ma ono miejsce wówczas, gdy promień świetlny biegnie ze środowiska o mniejszej gęstości optycznej (rys. 4.104), np. z wody do powietrza. Jeżeli promień pada na powierzchnię graniczną, pod kątem większym od tzw. kąta granicznego, czyli takiego kąta, że kąt załamania w środowisku rzadszym wynosi 90°, to współczynnik załamania światła n może być wyrażony wzorem (4.65):

$$n = \frac{\sin 90}{\sin \beta_{gr}} = \frac{1}{\sin \beta_{gr}} \quad (4.65)$$

Przyrządem, najczęściej stosowanym do wyznaczania współczynnika załamania światła jest refraktometr Abbego. Pomiar jest oparty na wyznaczeniu granicznego kąta załamania przy przejściu promienia światła z powietrza do badanej substancji. Zasadę działania refraktometru Abbego przedstawia rys. 4.105. Promienie światła przechodzą przez dwa prostokątne pryzmaty ze szkła flintowego. Między te pryzmaty jest wprowadzona badana substancja. Tworzy ona cienką płaską warstwę, na którą pod różnymi kątami padają promienie wychodzące z pryzmatu 1. Część tych promieni ulega całkowitemu odbiciu na powierzchni cieczy, część przechodzi dalej przez pryzmat 2 i opuszcza go nie zmieniając kierunku. Promienie padające pod kątem większym od granicznego, ulegają całkowitemu odbiciu. Pole widzenia lunetki 3 jest podzielone na dwie części: jasną i ciemną, oddzielone ostrą linią graniczną. Przez wstawienie lunetki tak, aby krzyż umieszczony w płaszczyźnie ogniskowej znalazł się w linii granicznej, można odczytać β_{gr} , a stąd współczynnik załamania światła.

Pojęciami ściśle związanymi ze współczynnikiem załamania światła, są refrakcja molowa R i refrakcja właściwa r , wyrażone wzorami (4.66):

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} ; r = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{1}{\rho} \quad (4.66)$$

gdzie:

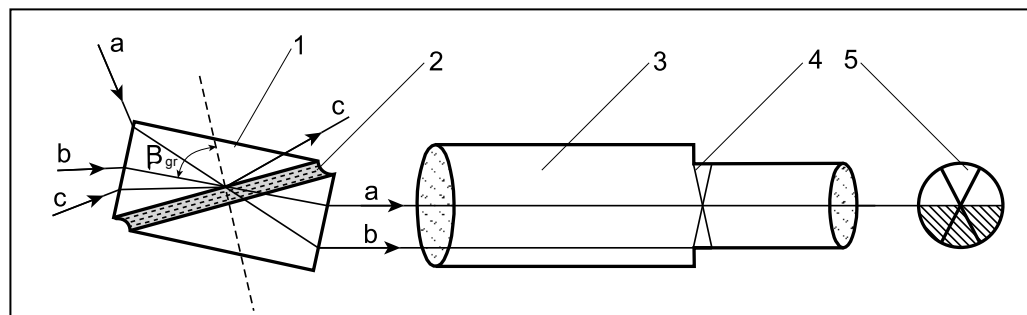
n – współczynnik załamania światła,

M – masa molowa,

ρ – gęstość.

Refrakcja molowa jest wielkością charakterystyczną dla danego związku chemicznego i może być obliczona przez zsumowanie refrakcji atomów wchodzących w skład związku chemicznego. Refrakcja mieszanin węglowodorów jest średnią arytmetyczną refrakcji składników.

W oparciu o pomiar współczynnika załamania światła można wnioskować o jakości i składzie chemicznym produktów naftowych i innych cieczy eksploatacyjnych. Poszczególne grupy węglowodorów mają różne współczynniki załamania światła: największe węglowodory aromatyczne, pośrednie nafteny, a najmniejsze parafiny.



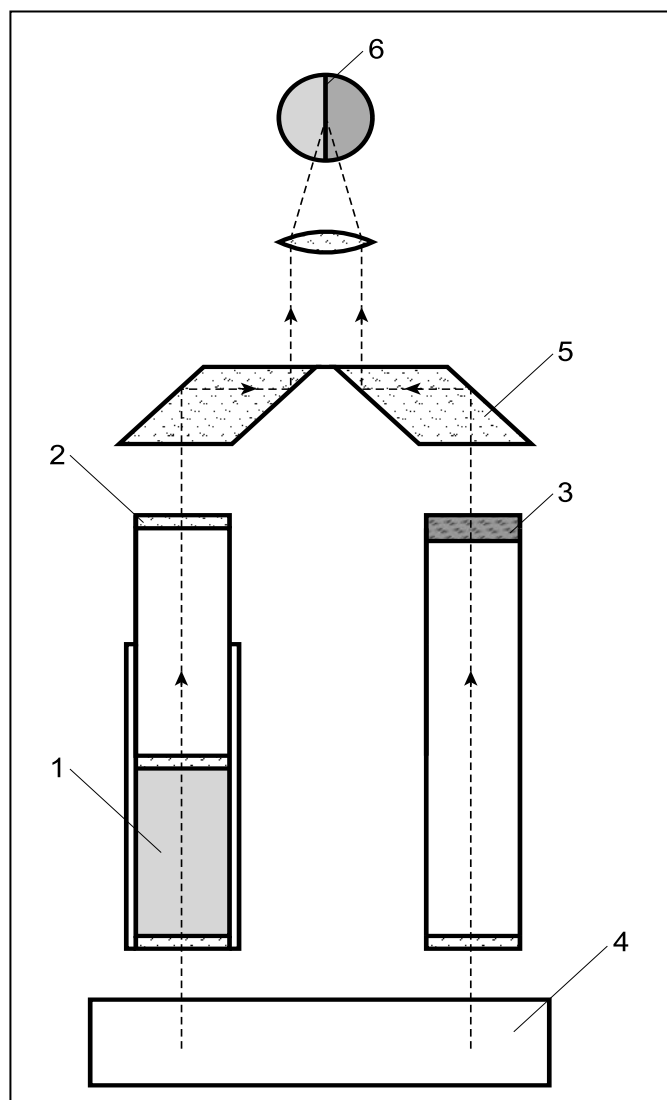
Rys. 4.105 Zasada działania refraktometru Abbego
1 – zespół pryzmatów prostokątnych, 2 – badana ciecz, 3 – lunetka, 4 – skrzyżowane włosy, 5 – obraz

4.25 Barwa i przezroczystość

Barwa produktów naftowych i innych cieczy eksploatacyjnych jest ważną właściwością, służącą do ich identyfikacji i oceny jakości. Niektóre produkty, jak: benzyna etylizowana, ciecze do amortyzatorów, ciecze do układów hydraulicznych itp., są specjalnie barwione. Pozwala to na uniknięcie pomyłek podczas ich stosowania. Naturalna barwa produktów naftowych świadczy o stopniu ich oczyszczania z żywic, asfaltenów i innych związków żywicznych.

Barwa niebarwionych produktów naftowych jest oceniana na podstawie arbitralnych skal umożliwiających liczbowe wyrażenie barwy. Najczęściej stosowanymi są skale w kolejności wg czułości:

- platynowo-kobaltowa (Hazena): skala od 0 (najjaśniejsza) do 500 (najciemniejsza), stosowana do oceny barwy rozpuszczalników, plastifikatorów, niektórych syntetycznych baz olejowych i lekkich frakcji naftowych,
- Saybolta: skala od + 30 (najjaśniejsza) do -16 (najciemniejsza), stosowana do oceny barwy ropy naftowej, niektórych rozpuszczalników, paliw do lotniczych silników turbinowych i innych lekkich produktów naftowych,
- ASTM: skala od 0,5 (najjaśniejsza) do 8 (najciemniejsza), stosowana do oceny barwy średnich destylatów naftowych, ropy naftowej, olejów opałowych i paliw żeglugowych. Analogiczna skala, o nieco przesuniętym zakresie pomiarowym, jest ujęta w metodzie Lovibond.
- Stammera: skala wyrażana w milimetrach, których liczba odpowiada wysokości słupa badanego produktu o intensywności



Rys. 4.106 Schemat i zasada działania kolorymetru Stammera
1 – cylinder z badanym produktem, 2 – ruchoma tuleja, 3 – filtr, 4 – ekran, 5 – przyrząd, 6 – obraz pola widzenia

zabarwienia analogicznej do zabarwienia filtru wzorcowego, stosowana do oceny barwy: rozpuszczalników, benzyn, ropy naftowej, olejów napędowych, oleju wazelinowego oraz parafin.

W przypadku produktów barwionych, do oceny ich zabarwienia najczęściej jest stosowana metoda wg Lovibonda. W metodzie tej są określone trzy skale wzorcowe względem wzorców: czerwonego, żółtego i niebieskiego. Wzorce te mogą być nakładane, dając pełną paletę barw. Liczbowa ocena barwy jest wyrażana w jednostkach Lovibonda, względem wzorców. W metodzie tej ten sam produkt może być opisany więcej niż jedną wartością barwy. Jakościowa ocena jest wykonywana na podstawie kryterium: spełnianie, względem wzorców barwnych o intensywności maksymalnej i minimalnej.

Produkty barwione są często opisywane przez podanie określonych barwników i ich stężeń w skali wzorcowej.

Metody oceny barwy, niebarwionych produktów naftowych, najczęściej są oparte na metodach kolorymetrycznych. Zasada pomiaru intensywności barwy polega na określeniu wysokości słupa produktu, który ma taką samą intensywność barwy, jak filtr wzorcowy. Konstrukcje przyrządów, stosowanych do oceny barwy w różnych krajach są różnicowane.

Bardzo często jest stosowany kolorymetr typu Stammera, schemat którego przedstawiono na rys. 4.106. Jest on zaopatrzony w dwa identyczne filtry, oznaczone symbolem „n”. W zależności od intensywności barwy produktu, jeden lub dwa filtry są wstawiane do tubusu przyrządu, a do drugiego jest wlewany badany produkt. W ten sposób jedna strona okularu jest oświetlona światłem przechodzącym przez filtr, a druga przechodzącym przez badaną ciecz. Wysokość słupa cieczy reguluje się, aż do uzyskania identycznej intensywności zabarwienia na obu częściach okularu. Wynik jest podawany w milimetrach słupa cieczy, z zaznaczeniem liczby filtrów umieszczonych w tubusie kolorymetru. W niektórych krajach, zamiast filtrów wzorcowych są stosowane ciecze wzorcowe. W takim przypadku, intensywność barwy produktu jest określana przez ustalenie wysokości, odpowiadającego jej słupa cieczy wzorcowej. Barwa w wymaganiach technicznych na produkty naftowe i niektóre inne ciecze eksploatacyjne, najczęściej jest podawana w sposób opisowy.

Zmiana zabarwienia produktów w okresie magazynowania lub eksploatacji, na ogół jest sygnałem zachodzących procesów starzenia lub oddziaływania materiału konstrukcyjnego na produkt.

Przezroczystość, podobnie jak barwa jest właściwością identyfikującą produkt, a także świadcząca o jego jakości. Zmętnienie produktu przezroczystego świadczy o zmieszaniu z innym produktem lub wytrąceniu obcej fazy. Zmętnienie produktów naftowych najczęściej jest spowodowane obecnością w nich zemulgowanej wody lub zanieczyszczeń stałych.

Przezroczystość produktów naftowych i innych cieczy eksploatacyjnych jest oceniana metodami jakościowymi, najczęściej na podstawie oceny wzrokowej, rzadziej przez porównywanie ze wzorcami zmętnienia, przy użyciu tzw. nefelometrów (patrz p. 4.23). Prosta i dość dokładną metodą oceny przezroczystości jest badanie polegające na ocenie wielkości druku wzorcowego, który może być czytany przez warstwę badanej cieczy o określonej grubości. W tym przypadku, ocena przezroczystości jest podawana w stopniach skali umownej, odpowiadającej poszczególnym wzorcom druku.

W przypadkach określonych normami produktowymi, barwa i klarowność (wygląd) produktu są podawane opisowo. Pod pojęciem wygląd należy rozumieć wzrokową ocenę produktu, bezpośrednio albo z zastosowaniem określonego przyrządu z okularem (np. lupy). W ocenie wyglądu określa się obecność lub brak nierozpuszczonej wody lub innej fazy (np. nierozpuszczonych parafin), które powodują zmętnienie produktu oraz obecność lub brak przypadkowych zanieczyszczeń stałych.