

变压器油氧化安定性测定法

代替 ZB E38 003—88

本标准参照采用国际电工委员会标准 IEC 74—1963(1974)《评定绝缘油氧化稳定性的方法》。

1 主题内容与适用范围

本标准规定了测定变压器油氧化安定性的方法。

本标准适用于变压器油。

2 引用标准

GB 466 铜分类

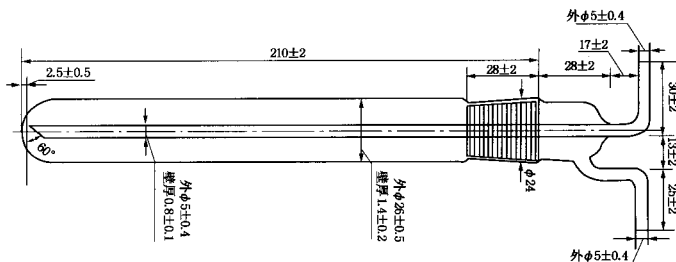
3 方法概要

在有铜催化剂存在的条件下，将 25g 试样置于一定温度的油浴中，通入氧气，连续氧化 164h 后，测定其生成的沉淀物质量和酸值，并以沉淀物含量和酸值来表示油品的氧化安定性。

4 仪器与材料

4.1 仪器

4.1.1 氧化管：其尺寸及形状见下图。



氧化管图

4.1.2 催化剂：铜丝，符合 GB 466 中 Cu1 规格，直径 1.00 ~ 1.02mm，长 30.5cm ± 0.1cm。

4.1.3 油浴：带有电热设备和搅拌装置，能在 100℃ ± 0.5℃ 和 110℃ ± 0.5℃ 保持恒温，并自动控制，氧化管应有三分之二浸入油浴中。

4.1.4 温度计：0 ~ 150℃，分度值为 0.5℃。

4.1.5 氧气流速计：1.0L/h ± 0.1L/h。

4.1.6 氧气流量控制装置。

4.1.7 微量滴定管：2mL，分度为 0.02mL。

- 4.1.8 量筒：50mL。
- 4.1.9 具塞锥形烧瓶：300mL。
- 4.1.10 锥形烧瓶：100，250mL。
- 4.1.11 水浴。
- 4.1.12 洗瓶：250 或 500mL。
- 4.1.13 容量瓶或具塞量筒：500mL。
- 4.1.14 漏斗：直径 60mm。
- 4.1.15 干燥塔：采用容量 250mL 的气体干燥塔，塔内填充 20~25cm 高度的高吸湿能力的固体干燥剂。
- 4.1.16 氧气钢瓶：附氧气减压装置。
- 4.2 材料
 - 4.2.1 矿物油：闪点(开口)不低于 200℃，供油浴用。
 - 4.2.2 砂纸：粒度为 240 号。
 - 4.2.3 定量滤纸：中速。
 - 4.2.4 氧气：工业用，纯度不小于 99.2%。
 - 4.2.5 NaX 型(13X)分子筛或 30~60 目硅胶，用于石油醚脱芳烃。

5 试剂

- 5.1 石油醚：60~90℃，不含芳烃，分析纯。
- 5.2 苯：分析纯。
- 5.3 95%乙醇：分析纯。
- 5.4 乙醇-苯混合液：用 95%乙醇和苯按体积 1:4 配制。
- 5.5 氢氧化钾：分析纯，配成 $c(\text{KOH}) = 0.05\text{mol/L}$ 的氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液。
- 5.6 甲醛溶液：化学纯。
- 5.7 硫酸：分析纯。
- 5.8 碱性蓝 6B：配成约 20g/L 的乙醇指示液。
- 5.9 铬酸洗液。

6 准备工作

6.1 氧化管的准备

先用乙醇-苯混合液、95%乙醇、水及热的铬酸洗液依次洗涤后，再用水洗数次，最后用蒸馏水洗，在烘箱内烘干备用。

6.2 铜催化剂的准备

将 $30.5\text{cm} \pm 0.1\text{cm}$ 长的铜丝，用 240 号砂纸磨光，再用布或滤纸擦净，卷成螺旋线(外径 $19\text{mm} \pm 1\text{mm}$ ，长 50mm)，并立即放入干燥器中备用。使用前，将铜螺旋线用苯洗两次，再用电吹风吹干，立即放入干燥器里冷却。使用时，用夹子夹持，立即放入已称好试样的氧化管中。

6.3 氧气的准备

氧气经干燥塔净化后，再经过氧气流量控制系统，以保证氧气流量平稳。

7 试验步骤

7.1 试样的氧化

在清洁、干燥的氧化管内称取已滤好的试样 $25\text{g} \pm 0.1\text{g}$ ，放入铜螺旋线后，立即插入氧气导管。若试样中不含抗氧添加剂，则将氧化管加入已加热至 $100^\circ\text{C} \pm 0.5^\circ\text{C}$ 的油浴中。若试样中含有抗氧添

加剂,则将氧化管放入已加热至 $110^{\circ}\text{C} \pm 0.5^{\circ}\text{C}$ 的油浴中。然后,用橡胶管将流量计与氧气导管连接,并迅速调节流量至 $17\text{mL}/\text{min} \pm 0.1\text{mL}/\text{min}$,并记下开始时间。试样在严格控制条件下连续氧化 164h。

7.2 氧化结束后,切断氧气,从油浴中取出氧化管,在清洁、干燥的暗处冷却 1h。然后,将氧化油全部倒入具塞锥形烧瓶中,尽量倒净。将氧化管、氧气导管及铜螺旋线用石油醚洗涤至无油迹后,保留备做沉淀物测定之用。石油醚洗涤液合并到同一个具塞锥形烧瓶中,洗涤用的石油醚,大约为 200mL 左右,在室温暗处静置 24h。

7.3 测定沉淀物含量

7.3.1 管壁沉淀物:将洗至无油迹的氧化管、氧气导管及铜螺旋线用温热的乙醇-苯混合液溶解沉淀物,将沉淀物溶液放入已恒重好的 100mL 锥形烧瓶中。

在水浴中将锥形烧瓶中的乙醇-苯混合液蒸出来,然后放入 $105^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥至恒重,即连续两次称量间的差数不超过 0.0004g。

7.3.2 油溶沉淀物:静置 24h 后的氧化油和石油醚的混合液,经有滤纸的玻璃漏斗滤入 500mL 具塞量筒中,并用石油醚洗涤沉降混合物的具塞锥形烧瓶及滤纸上沉淀物,直至滤纸无油迹为止。滤液并入 500mL 具塞量筒中,并稀释至刻度线待测定酸值用。用温热的乙醇-苯混合液溶解沉降混合物的具塞锥形烧瓶及滤纸上的沉淀物,将沉淀物溶解在已恒重好的 100mL 锥形烧瓶中。在水浴中将锥形烧瓶中的乙醇-苯混合液蒸出来,然后放入 $105^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ 烘箱中干燥至恒重,即连续两次称量间的差数不超过 0.0004g。

7.4 测定酸值

将装在 500mL 具塞量筒中的氧化油与石油醚的混合液均匀摇荡后,量取 50mL 倒入 250mL 锥形烧瓶中,再加入乙醇-苯混合液 50mL 及碱性蓝 6B 指示液 0.5mL,用氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液(5.5)滴定至混合液颜色突变为止。

取石油醚 50mL 和乙醇-苯混合液 50mL,按上述同样步骤进行空白测定。

7.5 测定每个试样的氧化后沉淀物含量和酸值时,要用两个氧化管中的氧化产物进行平行测定。

8 计算

8.1 氧化后沉淀物含量 $X[\%(m/m)]$ 按式(1)和式(2)计算:

$$X = \frac{m_3}{m} \times 100 \quad \dots\dots\dots (1)$$

$$m_3 = m_1 + m_2 \quad \dots\dots\dots (2)$$

式中: m_3 ——氧化后的沉淀物质量, g;

m ——试样的质量, g;

m_1 ——管壁沉淀物的质量, g;

m_2 ——油溶沉淀物的质量, g。

8.2 氧化后酸值 $A(\text{mgKOH}/\text{g})$ 按式(3)计算:

$$A = \frac{c(V - V_1) \times 0.0561 \times n}{m} \times 10^3 \quad \dots\dots\dots (3)$$

式中: c ——氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液的实际浓度, mol/L;

V ——滴定时所消耗的氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液的体积, mL;

V_1 ——滴定空白溶液时所消耗的氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液的体积, mL;

0.0561——与 1.00mL 氢氧化钾-乙醇标准滴定溶液 [$c(\text{KOH}) = 1.000\text{mol}/\text{L}$] 相当的以克表示的酸(以氢氧化钾表示)的质量;

n ——全部氧化油和石油醚混合液与滴定用溶液的体积比;

m ——试样的质量, g。

9 精密度

9.1 重复性

9.1.1 氧化后的沉淀物质量

同一操作者重复测定的两个结果与其算术平均值之差，不应大于下列数值：

沉淀物质量, mg	重复性, mg
≤ 10	2
> 10 ~ 20	4
> 20 ~ 40	6
> 40 ~ 50	8
> 50 ~ 100	10
> 100	20

9.1.2 氧化后的酸值

同一操作者重复测定的两个结果之差不应大于其算术平均值的 40%。

10 报告

氧化后的沉淀物含量、酸值各取重复测定两个结果的算术平均值作为测定结果。

附加说明：

本标准由石油化工科学研究院技术归口。

本标准由上海高桥石油化工公司炼油厂负责起草。

本标准首次发布于 1966 年。

编者注：本标准中引用标准的标准号和标准名称变动如下：

原标准号	现标准号	现标准名称
GB 466	GB/T 466—82	铜 分 类