

I-10. ЗМІНА СКЛАДУ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ МІНЕРАЛЬНИХ МОТОРНИХ ОЛИВ ПІСЛЯ ЇХ ВИКОРИСТАННЯ

Богдан Корчак, Олег Гринишин, Тарас Червінський

У процесі експлуатації автотранспортних засобів моторні оливи поступово втрачають свої первинні експлуатаційні властивості та змінюють хімічний та груповий вуглеводневий склад – «старіють». Зміна показників якості оливи обумовлена фізичними та хімічними процесами, що відбуваються у двигуні. Кількісні зміни призводять до зменшення вмісту оливи в картері двигуна та накопичення у ній продуктів «старіння».

«Старіння» оливи відбувається внаслідок дії двох основних чинників: внутрішніх – зумовлених порушенням стабільності оливи (випаровування, розклад, окиснення тощо) та зовнішніх – зумовлених забрудненням оливи паливом, водою та механічними домішками.

Оскільки запобігти утворенню відпрацьованих оливи неможливо, а споживання оливи з кожним роком зростає, дуже важливим і актуальним є глибоке вивчення зміни фізико-хімічних властивостей і складу мінеральних моторних оливи, щоб в перспективі підібрати максимально ефективний, екологічно безпечний і економічний метод регенерації або утилізації.

Виконаний аналіз показав, що системні результати досліджень зміни усіх властивостей й складу моторних оливи станом на сьогодні не опубліковані.

Мета роботи – вивчити зміну експлуатаційних властивостей та групового вуглеводневого складу мінеральних моторних оливи внаслідок їх експлуатації. Визначити склад неорганічної частини цих оливи. Ідентифікувати продукти «старіння». Для досягнення мети необхідно було порівняти склад і властивості вихідних моторних оливи з складом і властивостями відпрацьованих оливи, що пройшли робочий цикл у ДВЗ.

Як вихідні мінеральні моторні оливи для досліджень були використані оливи марок NORMAL 15W40 та M-10ДМ. Вихідна олива марки NORMAL 15W40 призначена для використання у бензинових ДВЗ. Вона характеризувалась наступними показниками якості: кінематична в'язкість за 50° та 100° С – відповідно 68,44 та 14,38 мм²/с; індекс в'язкості – 130; кислотне число – 1,9 мг КОН/г; вміст води – 0,06 %; коксівність – 1,06 %; зольність – 0,39 %. Відпрацьована олива марки NORMAL 15W40 була вилучена з картера бензинового двигуна легкового автомобіля марки ВАЗ 21099. Вона характеризувалась наступними показниками: кінематична в'язкість за 50° та 100° С – відповідно 69,81 та 13,96 мм²/с; індекс в'язкості – 105; кислотне число – 2,5 мг КОН/г; вміст води – 0,15 %; коксівність – 1,71 %; зольність – 0,53 %.

Вихідна олива марки M-10ДМ призначена для використання у дизельних двигунах. Вона характеризувалась наступними показниками якості: кінематична в'язкість за 50° та 100° С – відповідно 60,13 та 11,40 мм²/с; індекс в'язкості – 95; кислотне число – 1,6 мг КОН/г; вміст води – 0,06 %; коксівність – 1,44 %; зольність – 0,71 %. Відпрацьована олива марки M-10ДМ була вилучена з картера дизельного двигуна з турбонаддувом сільськогосподарського трактора марки Т-150 після закінчення весняно-осінніх польових робіт у західному регіоні Львівської обл. Вилучена олива характеризувалась кінематичною в'язкістю за 50° та 100° С відповідно 51,65 та 10,22 мм²/с; індексом в'язкості 88; кислотним числом 2,7 мг КОН/г; вмістом води 0,14 %; коксівністю 2,30 %; зольністю 0,94 %.

Для встановлення імовірного механізму перетворень груп вуглеводнів, що входять до складу моторних оливи, внаслідок їх експлуатації в ДВЗ визначали груповий вуглеводневий склад вихідних (свіжих) та відпрацьованих оливи (рис.1).

Встановлено, що досліджувані оливи складаються в основному з парафіно-нафтоєвих та моноциклічних ароматичних вуглеводнів. Під час експлуатації оливи

відбувається зміна групового складу олив. Зокрема зменшується вміст парафіно-нафтових вуглеводнів і збільшується вміст ароматичних вуглеводнів і асфальто-смолистих речовин.

Вказані закономірності є результатом таких перетворень :

- вміст асфальто-смолистих речовин підвищується внаслідок процесів ущільнення та окиснення ароматичних вуглеводнів;
- вміст ароматичних вуглеводнів підвищується внаслідок процесів деструкції та циклізації аліфатичних вуглеводнів;
- частина парафіно-нафтових вуглеводнів окиснюється з утворенням кисневмісних продуктів.

Раніше встановлено, що під час використання оливи, мають місце процеси термодеструкції та ущільнення молекул вуглеводнів оливи. Встановлено, що поліциклічних нафтових вуглеводнях розрив кільця відбувається з утворенням моно- та біциклічних нафтових вуглеводнів.

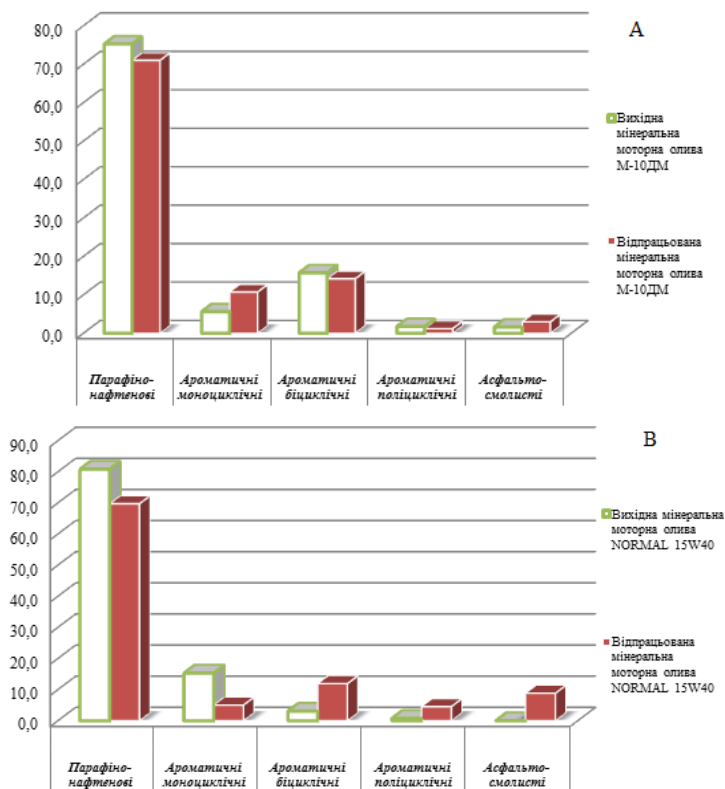


Рис. 1. Зміна групового вуглеводневого складу олив M-10DM (a) і NORMAL 15W40 (b)

Моно- та біциклічні нафтени внаслідок реакцій дегідрування утворюють моно- і біциклодіолефінові та ароматичні вуглеводні:

Утворені ненасичені моно-, бі- та поліциклічні нафтові структури мають низьку стабільність і здатні до реакцій ущільнення, що призводить до зменшення вмісту усіх нафтових сполук у відпрацьованій оливі та зростання вмісту асфальто-смолистих речовин.

Відомо, що крім вуглеводнів і асфальто-смолистих речовин до складу товарних моторних олив входить незначна кількість неорганічного походження. Вони вносяться в оливу з присадками, що використовуються для покращення окремих показників якості олив,

а також можуть потрапляти в оливу під час експлуатації ДВЗ. Результати рентгенофлуоресцентного дослідження вихідних та відпрацьованих олив наведені в табл. 1 і 2.

Таблиця 1

Елементний склад неорганічної частини вихідної та відпрацьованої оливи М-10ДМ			
Елемент	М-10ДМ		Походження в оливі/двигуні
	Вміст в оливі, ppm		
	Вихідна олива	Відпрац. олива	
P	1024,34	2950,99	Антизношувальні, антиокиснювальні присадки. Входить до складу металевих деталей двигуна в незначній кількості; робить поверхні хімічно інертними.
S	2383,09	6166,21	Антиокиснювальні присадки. Входить до складу металевих деталей двигуна в незначній кількості; робить поверхні хімічно інертними.
Ca	7561,90	16006,38	Мийно-диспергуючі присадки.
Ti	13,82	53,79	Модифікатори тертя. Входить до складу деталей турбін, пружин і клапанів.
Mn	1,92	7,09	Мийно-диспергуючі присадки. Легуюча добавка в деяких сталях. Може входити в склад матеріалу валів, клапанів, зубчастих коліс і підшипників кочення.
Fe	10,34	307,10	Мийно-диспергуючі присадки. Є основним конструкційним матеріалом і входить до складу найважливіших деталей: блока циліндрів, головки блоку циліндрів, клапанів, колінчастого і розподільного валів. Підвищений вміст заліза в відпрацьованій оливі зазвичай свідчить про зношування деталей двигуна.
Zn	1021,58	4033,07	Антизношувальні присадки. Входить до складу поршневих кілець та клапанів.
Sr	1,32	4,14	Мийно-диспергуючі присадки. Легуюча добавка в деяких сталях. Може входити в склад матеріалу валів, клапанів, зубчастих коліс і підшипників кочення.
Zr	0,12	-	Мийно-диспергуючі присадки.
Mo	0,36	1,48	Модифікатори тертя, інгібітори корозії, антифрикційні добавки. Зносостійкий метал, найчастіше зустрічається в поршневих кільцях та підшипниках.
Pb	1,20	26,90	Модифікатори тертя, інгібітори корозії, антифрикційні добавки, реметалізатори. Застосовується в покриттях на основі бабіту і для легування сплавів, що використовуються в шатунах і втулках корінних підшипників колінчастого вала.

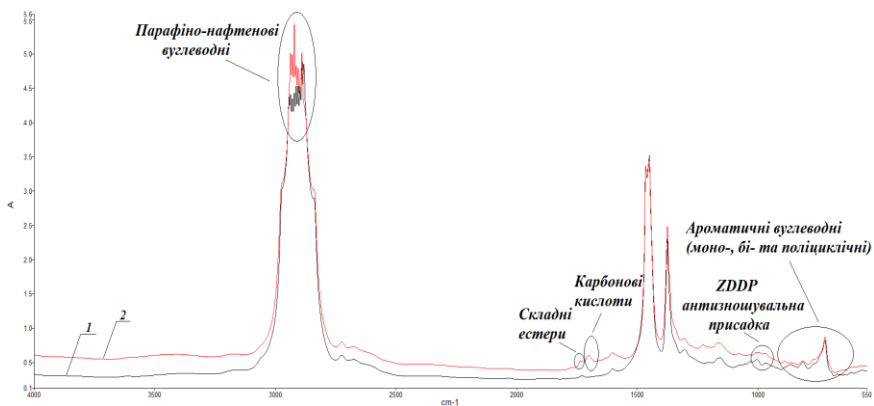
Аналізуючи зміну кількості неорганічних компонентів встановлено, що в результаті експлуатації ДВЗ в моторних оливах відбуваються такі зміни:

- спрацьовування присадок, що входять до складу вихідної (свіжої) оливи;
- накопичення окремих неорганічних компонентів внаслідок вигорання частини оливи та доливання певної кількості свіжої оливи в картер двигуна;
- потрапляння в моторну оливу продуктів зношування деталей двигуна.

Аналіз ІЧ-спектрів вихідних і відпрацьованих моторних олив підтвердив результати раніше визначеного групового вуглеводневого складу, а також дав змогу ідентифікувати продукти «старіння» оливи (рис. 2).

Елементний склад неорганічної частини вихідної
та відпрацьованої оливи NORMAL 15W40

Елемент	Вміст в оливі, ppm		Походження в оливі/двигуні
	Вихідна олива	Відпрац. олива	
Mg	256,90	549,75	Антикорозійні, мийно-диспергуючі та присадки, що підвищують термічну стабільність. Входить до сплаву корпусу блоків двигуна, використовується в покриттях.
Si	19,44	139,97	Антипінні присадки. Міститься в хімічних речовинах, які входять до складу кондиціонерів охолоджуючої рідини. Карбід кремнію використовується в конструкції поршнів, щоб зменшити їх коефіцієнт розширення.
P	2053,85	2797,05	див.табл.1
S	2823,43	6401,21	див.табл.1
Ca	1959,79	1445,68	див.табл.1
Cr	-	52,63	Входить до складу конструкційних матеріалів, з яких виготовляють поршневі кільця, втулки, вали, шестерні та підшипники кочення.
Mn	-	8,80	див.табл.1
Fe	49,11	696,36	див.табл.1
Ni	0,90	5,81	Антиокиснювальні, протизношувальні присадки. Міститься в підшипниках кочення, шестернях, напрямних втулках клапанів.
Cu	-	74,05	Міститься в підшипниках ковзання, втулках. Входить до складу радіаторів.
Zn	4062,64	4360,95	див.табл.1
As	4,27	2,99	Зменшення вмісту вказує на спрацьованість присадок
Rb	1,46	1,99	Зменшення вмісту вказує на спрацьованість присадок
Sr	-	2,16	див.табл.1
Mo	-	48,15	див.табл.1
Pb	6,18	16,11	див.табл.1



а)

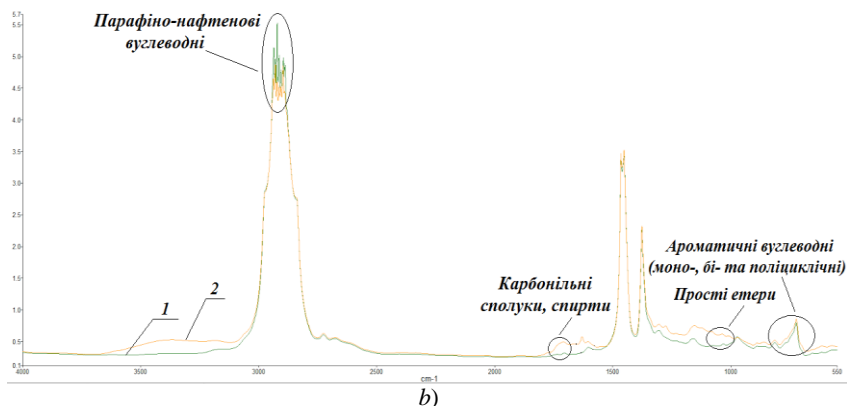


Рис. 2. ІЧ-спектри вихідної (1) та відпрацьованої (2) мінеральних моторних олив М-10ДМ (а) та NORMAL 15W40 (б)

У процесі використання оливи відбувається утворення і накопичення продуктів старіння, до яких належать: спирти, альдегіди, кетони, органічні кислоти тощо. Присутність таких продуктів в ІЧ-спектрі відпрацьованої оливи, що містять С=О групу підтверджені смугами поглинання за $1740\text{--}1690\text{ см}^{-1}$. Водночас у спектрі вихідної оливи відсутні смуги поглинання характерні для альдегідів, кетонів тощо. Карбонові кислоти у відпрацьованій оливі були ідентифіковані смугами поглинання карбоксильної групи в області $1720\text{--}1680\text{ см}^{-1}$, чого не спостерігається в ІЧ-спектрі вихідної оливи. Це підтверджує також високе значення кислотного числа відпрацьованої оливи.

Присутність естерів, як продуктів старіння оливи, підтверджується у відпрацьованій оливі М-10ДМ в області $1740\text{--}1730\text{ см}^{-1}$, що відповідає смузі поглинання С=О групи аліфатичних естерів, а також смугою поглинання в області за $1235\text{--}1225\text{ см}^{-1}$, що характерно для валентних коливань С-О зв'язку. Аналізуючи ІЧ-спектри олив можемо констатувати відсутність естерів у вихідній оливі М-10ДМ.

Наявність карбонільної групи С=О, що міститься в альдегідах, кислотах та спиртах виявлена в ІЧ-спектрі відпрацьованої оливи NORMAL 15W40, та підтверджена смугами поглинання при $1725\text{--}1620\text{ см}^{-1}$, чого не спостерігається в ІЧ-спектрі вихідної оливи (рис.2).

Присутність спиртів, як продуктів старіння оливи, була виявлена у відпрацьованій оливі в області $1725\text{--}1695\text{ см}^{-1}$, що підтверджується смугою поглинання С=О групи, а також смугою поглинання в області $1165\text{--}1125\text{ см}^{-1}$, що характерно для деформаційних коливань С-О групи. Порівнюючи ІЧ-спектр відпрацьованої оливи можемо констатувати відсутність спиртів у вихідній оливі NORMAL 15W40.

Прості етери були ідентифіковані у відпрацьованій оливі в області $1125\text{--}1025\text{ см}^{-1}$ асиметричними валентними коливаннями С-О-С зв'язку, однак у вихідній оливі ці коливання відсутні.

В ІЧ-спектрі вихідної оливи в області $1020\text{--}960\text{ см}^{-1}$ виявлено смугу поглинання, характерну для протизношувальних присадок ZDDP. Інтенсивність смуги поглинання для цієї присадки в ІЧ-спектрі відпрацьованої оливи є дещо меншою, що вказує на спрацювання присадки.

Таким чином, результатами даних досліджень вважаємо:

1. Вивчено зміну експлуатаційних властивостей та групового вуглевод-невого складу вихідних і відпрацьованих моторних олив. Встановлено, що у відпрацьованій оливі відбувається зниження вмісту парафіно-нафтенових вуглеводнів і підвищення вмісту ароматичних вуглеводнів та асфальто-смолистих речовин.

2. Встановлено, що внаслідок експлуатації ДВЗ змінюється склад неорганічної частини моторних олив. Це пояснюється спрацюванням присадок, потраплянням в оливу

продуктів зношування деталей двигуна, а також доливанням оливи в картер двигуна для підтримання необхідного робочого рівня.

3. Методом ІЧ-спектроскопії підтверджено механізм утворення кисневмісних продуктів «старіння» олів: кислот, етерів тощо.

4. Отримані результати можуть бути використані для розроблення оптимального методу регенерації відпрацьованих моторних олів.

РЕФЕРАТ

Богдан Корчак, Олег Гринишин, Тарас Червінський,

Національний університет «Львівська політехніка», kor4ak93@gmail.com

ЗМІНА СКЛАДУ ТА ВЛАСТИВОСТЕЙ МІНЕРАЛЬНИХ МОТОРНИХ ОЛІВ ПІСЛЯ ЇХ ВИКОРИСТАННЯ

У роботі подано й описано отримані результати проведених досліджень з вивчення зміни експлуатаційних властивостей олів в процесі їх використання у бензиновому й дизельному ДВЗ. Як вихідні свіжі та відпрацьовані нафтові оливи були використані оливи марок NORMAL 15W40 (вилучена з картера бензинового двигуна легкового автомобіля) та М-10ДМ (вилучена з картера дизельного двигуна з турбонаддувом сільськогосподарського трактора марки Т-150 після закінчення весняно-осінніх польових робіт у західному регіоні Львівської обл.). За результатами рентгено-флуоресцентного аналізу встановлено, що у вихідних та відпрацьованих оливах присутні метали, що входять до складу як присадок, так і структури деталей ДВЗ. ІЧ-спектральним методом аналізу встановлено, що у складі відпрацьованих мінеральних моторних олів, порівняно з вихідними, присутні продукти «старіння» олів: спирти, кетони, альдегіди, етери, естери, карбонові кислоти тощо, які загалом підвищують кислотне число олів й призводять до утворення шламів, нагарів й лаків, що є однією з причин перегріву й руйнування деталей ДВЗ.

Ключові слова: іч-спектроскопія, рентгено-флуоресцентний, експлуатаційні властивості, продукти старіння.

РЕФЕРАТ

Богдан Корчак, Олег Гринишин, Тарас Червинский,

Национальный университет «Львовская политехника», kor4ak93@gmail.com

ИЗМЕНЕНИЕ СОСТАВА И СВОЙСТВ МИНЕРАЛЬНЫХ МОТОРНЫХ МАСЕЛ ПОСЛЕ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

Особое место среди загрязняющих отходов человеческой деятельности занимают отработанные нефтяные масла различных областей использования. В процессе их использования в их составе образуются и накапливаются токсичные, канцерогенные соединения, попадание которых в окружающую среду недопустимо. По результатам рентгено-флуоресцентного анализа установлено, что в исходных и отработанных маслах присутствуют металлы, которые входят в состав как присадок, так и структуры деталей ДВС.

ИК-спектральным методом анализа установлено, что в составе отработанных минеральных моторных масел по сравнению с исходными, присутствуют продукты «старения» масел: спирты, кетоны, альдегиды, простые и сложные эфиры, карбоновые кислоты и т.п., которые, в общем, повышают кислотное число масел и приводят к образованию нагаров и лаков, что является одной из причин перегрева и разрушения деталей ДВС.

Ключевые слова: ик-спектроскопия, рентгено-флуоресцентный, эксплуатационные свойства, продукты старения.

ABSTRACT

Bohdan Korchak, Oleg Grynyshyn, Taras Chervinskiy,

Lviv Polytechnic National University, kor4ak93@gmail.com

THE CHANGE OF MINERAL ENGINE OILS COMPOSITION AND PROPERTIES AFTER OPERATION

Obtained results of research of the oils performance attributes change during operation in diesel and gasoline internal combustion engine, are discussed. Initially, fresh and waste oils of such brands as NORMAL 15W40 (taken from the crankcase of gasoline engine) and M-10DM (taken from the crankcase of diesel engine with turbocharging farm tractor T-150 after spring and autumn field works on the western area of Lviv

region), were used. According to the results of X-ray fluorescence analysis, the fresh and waste oils contain metals, which are included into composition of additives and ICE pieces structure as well.

Applying IR-spectral methods of analysis has been established that the composition of waste mineral oils, in comparison to the fresh oils, contain the products, which cause the oils' "aging": ketones, aldehydes, ethers, esters, carboxylic acids etc., which boost the acid number of oils and induce the development of sludge, soot and varnishes, which is one of the reasons overheating and ICE pieces destruction.

Key words: IR-spectroscopy, X-ray fluorescence, operational properties, aging products.