

Б. О. Корчак, В. В. Кочубей, Т. І. Червінський, О. Б. Гринишин
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра хімічної технології переробки нафти і газу

ВИВЧЕННЯ ТЕРМІЧНОЇ СТІЙКОСТІ МОТОРНИХ ОЛИВ ДЛЯ БЕНЗИНОВИХ ТА ДИЗЕЛЬНИХ ДВИГУНІВ

© Корчак Б. О., Кочубей В. В., Червінський Т. І., Гринишин О. Б., 2017

Вивчено зміну експлуатаційних властивостей, груповий вуглеводневий склад та термічну стабільність вихідних і відпрацьованих мінеральних моторних олиव для бензинових та дизельних двигунів. На основі отриманих результатів проведених досліджень встановлено, що зміна хімічного складу мінеральних моторних олив після їх експлуатації залежить передусім від типу двигуна та умов його експлуатації. Показано, що термічний розклад досліджуваних нафтових моторних олив за однакових умов відбувається неоднаково, що зумовлено як зміною хімічного складу, так і неоднаковим зношенням пакета присадок. Встановлено, що найбільша втрата маси оливи відбувається під час її експлуатації у бензинових двигунах внутрішнього згорання.

Ключові слова: моторна олива, термічний розклад, втрата маси, дериватограма, вуглеводневий склад.

B. O. Korchak, V. V. Kochubei, T. I. Chervinskiy, O. B. Grynyshyn

STUDYING THE MOTOR OILS THERMAL RESISTANCE FOR THE GASOLINE AND DIESEL ENGINES

© Korchak B. O., Kochubei V. V., Chervinskiy T. I., Grynyshyn O. B., 2017

Process of thermal decomposition of the fresh and waste mineral motor oils for the gasoline and diesel engines was studied. Based on the results of the research it's established that the chemical composition of mineral motor oil after their exploitation depends primarily on the type of engine and it's service conditions. It is shown that thermal decomposition of the studied petroleum motor oils under the same conditions is not the same, due to a change in the chemical composition and the uneven wear and tear additive package. It was established that the greatest mass loss of oil occurs at its operation in the gasoline internal combustion engine.

Key words: motor oil, thermal decomposition, mass loss, thermogram, hydrocarbon composition.

Постановка проблеми. Сьогодні, коли вітчизняний автомобільний ринок наповнюється автомобілями закордонних виробників, окреме місце посідають автомобілі вітчизняного виробництва та країн ближнього зарубіжжя. Якщо усі сучасні автомобілі вимагають використання виключно синтетичних змащувальних олив, то старші за віком виробництва автомобілів та сільгосптехніки змушені працювати на мінеральних (інколи напівсинтетичних) нафтових моторних оливах. Використання синтетичних олив у двигунах таких автомобілів може призвести до руйнування прокладок, сальників та до ремонту двигуна [1].

Під час експлуатації мінеральної моторної оливи у двигуні внутрішнього згорання (ДВЗ) вона зазнає певних перетворень у хімічному складі та змін експлуатаційних властивостей: дії високих

температур, каталітичної дії металів, обводнюється, розбавляється залишками незгорілого палива, накопичує у товщі пил, продукти зношення деталей та розкладу присадок – олива “старіє”. Як наслідок, для продовження безремонтної експлуатації ДВЗ відпрацьовану оливу потрібно замінити на нову [2, 3].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. Як відомо, для забезпечення надійної роботи ДВЗ моторні оливи повинні виконувати три важливі вимоги: змащувати, охолоджувати та вимивати вузли тертя від залишків зношення деталей [4]. Численними дослідженнями встановлено, що найпагубніший вплив на зміну експлуатаційних властивостей оливи має дія високих температур у ДВЗ [2, 5]. Отож, моторна олива за допомогою оливної помпи потрапляє в усі важливі вузли тертя у ДВЗ, зокрема, для змащування поршня і стінки циліндра камери згоряння, де зазнає шкідливої дії високих температур, піддається термічному розкладу та частково згоряє. Втрати оливи від згоряння є найбільшими, однак вони є неминучими. Їх можна зменшити до мінімуму, додаючи до неї певні присадки, проте усунути повністю це неможливо [5, 6].

У [7] описано результати вивчення термічної стійкості окремих нафтових олив і груп вуглеводнів, виділених з них хроматографічним методом. Однак відсутні дані про термічну стійкість моторних мінеральних олив для бензинових і дизельних ДВЗ.

Мета роботи – вивчити термічну стабільність мінеральних вихідних та відпрацьованих олив для бензинових і дизельних ДВЗ. Встановити, за яких умов, наближених до умов у ДВЗ, матиме мінімальна та максимальна втрати маси оливи.

Експериментальна частина. У роботі вихідними свіжими й відпрацьованими мінеральними оливами для бензинових і дизельних ДВЗ є оливи марок NORMAL 15W40 та М-10ДМ, відповідно. Для усіх зразків визначали густину пікнометричним методом, показник заломлення за допомогою рефрактометра, молекулярну масу криоскопічним методом, в'язкість за температур 50 і 100 °С віскозиметричним методом, температуру спалаху у приладі відкритого типу [8, 9]. Їхні фізико-хімічні характеристики наведені у табл. 1.

Таблиця 1

**Фізико-хімічні характеристики свіжої та відпрацьованої оливи
М-10ДМ й NORMAL 15W40**

Показники	Свіжа олива М-10ДМ	Відпрацьована олива М-10ДМ	Свіжа олива NORMAL 15W40	Відпрацьована олива NORMAL 15W40
В'язкість, мм ² /с:				
– при 50°C, ν_{50}	60,13	51,65	68,44	69,81
– при 100°C, ν_{100}	11,40	10,22	14,38	13,96
– ν_{50}/ν_{100}	5,27	5,05	4,8	5,00
Індекс в'язкості	95	88	130	110
Густина, кг/м ³	889	884	882	896
Вміст води, %	0,06	0,14	0,06	0,15
Коксивність, %	1,44	2,30	1,06	1,71
Зольність, %	0,71	0,94	0,395	0,534
Показник заломлення, n_D^{20}	1,4900	1,4940	1,4892	1,4896
Температура застигання, °C	-20	-19	-21	-18
Температура спалаху, °C	230	215	255	238
Кислотне число, мг КОН/г	1,6	2,7	1,9	2,5

Дослідження термічної стійкості зразків оливи і груп вуглеводнів, які входять до їхнього складу, проводили на дериватографі Q-1500D системи “Паулік-Паулік-Ердей” з реєстрацією аналітичного сигналу втрати маси та теплових ефектів за допомогою комп’ютерної програми. Зразки аналізували у динамічному режимі зі швидкістю нагрівання 10 °C/хв в атмосфері повітря. Маса зразків становила 200 мг. Еталонною речовиною був алюмінію оксид.

Груповий вуглеводневий склад оливи вивчали рідино-адсорбційною хроматографією. Як адсорбент використовували силікагель марки АСК. Розділення оливи здійснювали у хроматографічній колонці завдовжки 1,6 м, діаметром 0,15 м. У колонці зважували 200 г силікагелю, попередньо висушеного за температури 300 °C у муфельній печі. Наважку оливи розчиняли петролейним ефіром у співвідношенні 1:3. Фракції вуглеводнів вимивали петролейним ефіром та бензолом, а смолисті речовини десорбували спирто-бензольною сумішшю [8]. Результати досліджень подані у табл. 2.

Таблиця 2

Груповий склад свіжої та відпрацьованої оливи М-10ДМ й NORMAL 15W40

Група	Свіжа олива М-10ДМ	Відпрацьована олива М-10ДМ	Свіжа олива NORMAL 15W40	Відпрацьована олива NORMAL 15W40
Парафіно-нафтеніві, n_{D}^{20} до 1,490	75,2	71,0	80,87	69,73
Ароматичні моноциклічні, $n_{\text{D}}^{20} = 1,490-1,510$	5,6	10,70	15,30	12,02
Ароматичні біциклічні, $n_{\text{D}}^{20} = 1,511-1,530$	15,7	14,20	3,07	11,90
Ароматичні поліциклічні, $n_{\text{D}}^{20} = 1,531-1,560$	1,90	1,20	0,76	4,53
Асфальто-смолисті $n_{\text{D}}^{20} > 1,560$	1,60	2,90	0,00	1,82

Результати досліджень та їх обговорення. За результатами термогравіметричних (TG), диференційних, термогравіметричних (DTG) досліджень та за даними диференційного термічного аналізу (DTA) термоліз зразків вихідної та відпрацьованої мінеральної моторної оливи М-10ДМ відбувається впродовж трьох і двох стадій, відповідно (рис. 1, 2).

Таблиця 3

Результати термічних досліджень зразків вихідної та відпрацьованої моторної оливи М-10ДМ

Зразок	Стадія	Температурний інтервал, °C	Втрати маси, %	Максимум екзотермічного ефекту, °C
Вихідна М-10ДМ (1)	I	20-390	87,20	347
	II	390-577	11,45	494
	III	577-725	1,35	640
Відпрацьована М-10ДМ (2)	I	20-387	89,47	331
	II	387-650	10,53	479

Термоліз зразка вихідної моторної оливи М-10ДМ (рис. 1) відбувається впродовж трьох стадій (табл. 3). Перша стадія, на якій зразок втрачає основну ($\Delta m = 87,20\%$), перебуває у температурному інтервалі 20–390 °C. Вона супроводжується появою яскравого екзотермічного

ефекту на кривій DTA, з максимумом за температури 347 °С, і відповідає термоокисній деструкції вуглеводнів, що входять до складу зразка, та частковому їх згорянню.

Друга стадія перебігає в області температур 390–577 °С. Вона супроводжується появою подальшого екзоефекту на кривій DTA, з максимумом за температури 494 °С та відповідає згорянню піролітичних залишків зразка ($\Delta m = 11,45\%$).

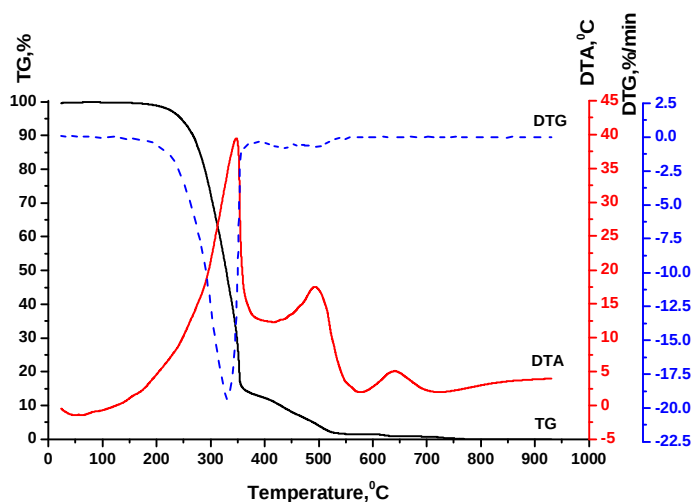


Рис. 1. Термограма зразка вихідної моторної оливи М-10ДМ

На третій стадії термолізу, у температурному інтервалі 577–725 °С відбувається згоряння карбонізованого залишку зразка. Цей процес супроводжується незначною втратою маси зразка ($\Delta m = 1,35\%$) та появою третього екзотермічного ефекту на кривій DTA, з максимумом за температури 6400 °С.

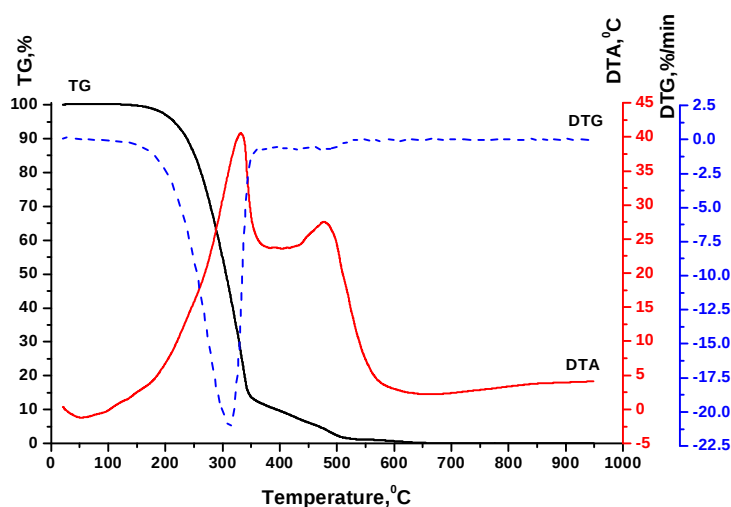


Рис. 2. Термограма зразка відпрацьованої мінеральної моторної оливи М-10ДМ

На відміну від зразка вихідної мінеральної моторної оливи М-10ДМ термоліз зразка відпрацьованої оливи (рис. 2) відбувається впродовж 2-х стадій.

Перша стадія, яка відповідає термоокисній деструкції зразка та частковому згорянню продуктів деструкції ($\Delta m = 89,47\%$), перебігає у температурному інтервалі 20–387 °С. На кривій DTA у цьому температурному інтервалі з'являється перший екзотермічний ефект з максимумом за температури 331 °С.

На другій стадії у температурному інтервалі 387–650 °С відбувається повне згоряння піролітичних залишків зразка ($\Delta m = 10,53\%$) і на кривій DTA з'являється другий екзоефект з максимумом за температури 479 °С.

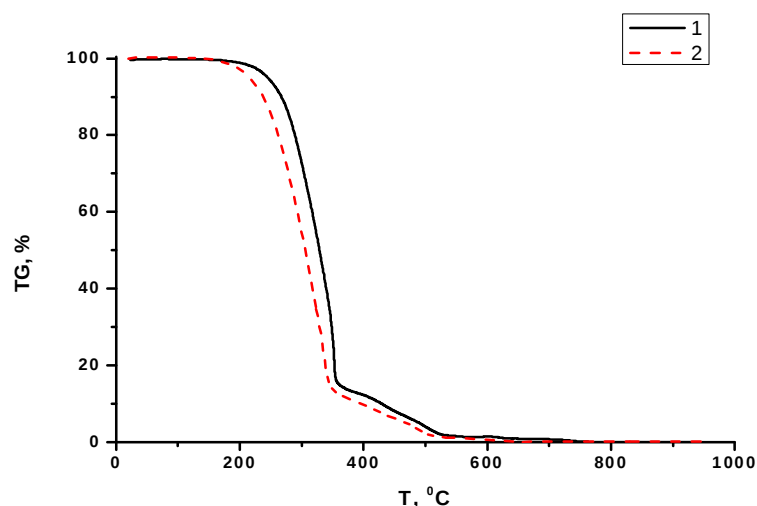


Рис. 3. Порівняння кривих TG зразків олив:
1 – вихідна олива М-10ДМ; 2 – відпрацьована олива М-10ДМ

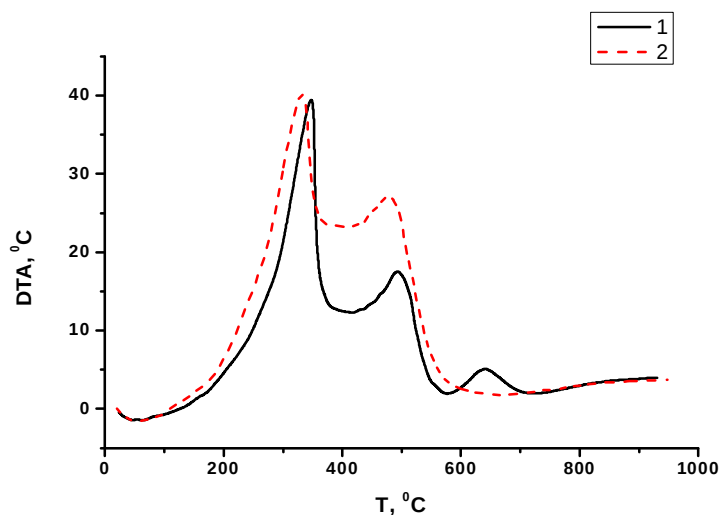


Рис. 4. Порівняння кривих DTA зразків олив:
1 – вихідна олива М-10ДМ; 2 – відпрацьована олива М-10ДМ

Варто зазначити, що зразок відпрацьованої оливи відзначається нижчою термостійкістю порівняно із зразком вихідної оливи. Такий факт можна пояснити спрацьованістю присадок, які містяться у зразку. У процесі нагрівання зразок 2 інтенсивніше втрачає масу (рис. 3), максимуми екзотермічних ефектів цього зразка порівняно із зразком вихідної оливи зміщені в область нижчих температур (рис. 4).

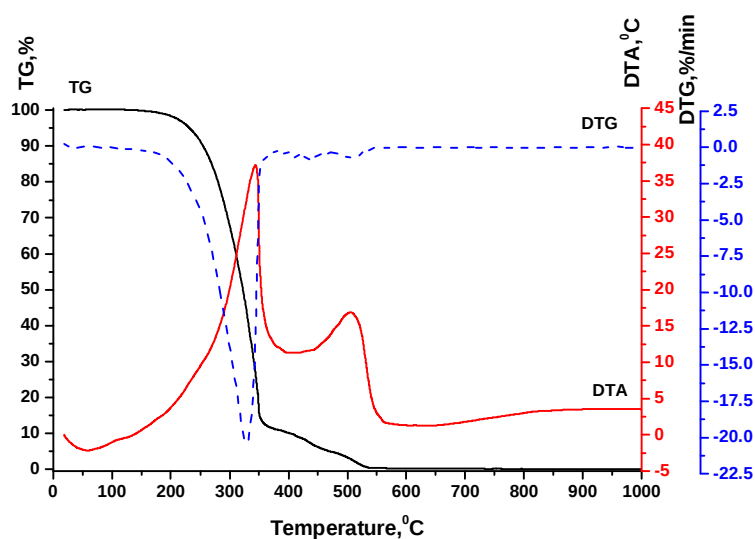
Згоряння піролітичних залишків зразка відпрацьованої оливи порівняно із зразком вихідної оливи перебігає в одну стадію і супроводжується появою лише одного, яскравішого порівняно із зразком 1 екзотермічного ефекту на кривій ДТА.

Згоряння залишків зразка 1 відбувається у ширшому інтервалі температур у дві стадії. Цьому процесу відповідає поява двох екзотермічних ефектів, які з'являються на кривій ДТА у температурному інтервалі 390 – 725 °C.

Термоліз зразка вихідної мінеральної моторної оливи NORMAL 15W40 відбувається упродовж 2-х стадій. На першій стадії у температурному інтервалі 20–380 °C він втрачає основну масу ($\Delta m = 89,90\%$) за рахунок термоокисної деструкції компонентів оливи та часткового згоряння цих продуктів. На кривій DTA (рис. 5) зразка вихідної мінеральної моторної оливи NORMAL 15W40 у цьому температурному інтервалі з'являється яскравий екзотермічний ефект (табл. 4).

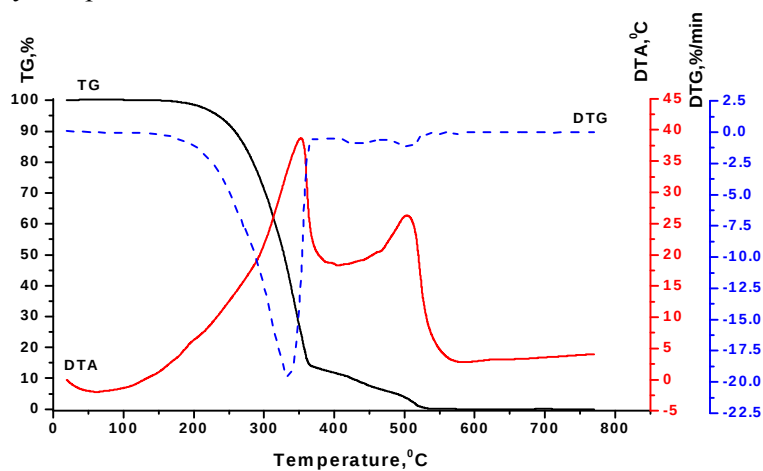
**Результати термічних досліджень зразків вихідної
та відпрацьованої моторної оливи NORMAL 15W-40**

Зразок	Стадія	Температурний інтервал, °C	Втрати маси, %	Максимум екзотермічного ефекту, °C
Вихідна NORMAL 15W-40 (1)	I	20-380	88,90	344
	II	380-565	11,10	505
Відпрацьована NORMAL 15W-40 (2)	I	20-380	87,71	342
	II	380-565	12,29	495



*Рис. 5. Термограма зразка вихідної
мінеральної моторної оливи NORMAL 15W40*

На другій стадії термолізу зразка оливи у температурному інтервалі 380–365 °C ($\Delta m = 11,10\%$) відбувається згоряння піролітичних залишків зразка, яке супроводжується появою чіткого екзотермічного ефекту на кривій DTA.



*Рис. 6. Термограма зразка відпрацьованої
мінеральної моторної оливи NORMAL 15W40*

Термоліз зразка відпрацьованої моторної оливи NORMAL 15W40 (рис. 6) перебігає за подібним механізмом, що підтверджує подібний вигляд кривих TG і DTA цього зразка порівняно із зразком вихідної оливи. Однак на відміну від зразка вихідної оливи зразок відпрацьованої оливи відзначається нижчою термостійкістю.

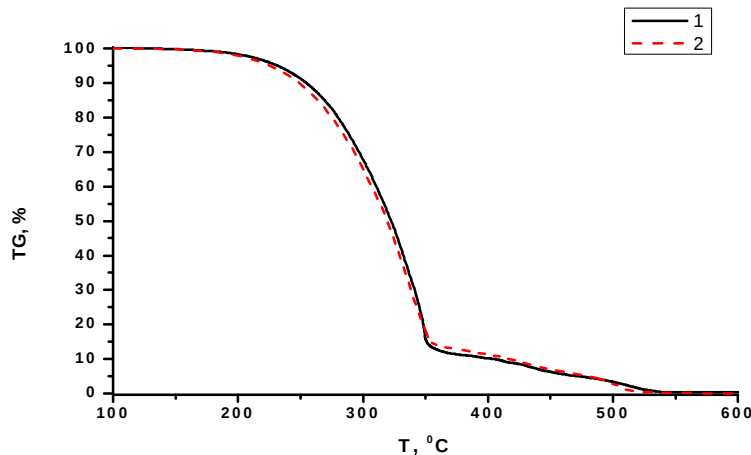


Рис. 7. Порівняння кривих TG зразків оливи:
1 – вихідна олива NORMAL 15W40; 2 – відпрацьована олива NORMAL 15W40

У процесі термоокисної деструкції компонентів він інтенсивніше втрачає масу порівняно із зразком вихідної оливи (рис. 7). Екзотермічний ефект першої стадії цього зразка зміщений в область нижчих температур.

Під час термоокисної деструкції на першій стадії термолізу зразка відпрацьованої оливи порівняно із зразком вихідної утворюється більша кількість піролітичного залишку, згоряння якого відбувається на другій стадії термолізу. Цей факт можна пояснити присутністю у зразку відпрацьованої оливи більшої кількості ароматичних вуглеводнів, наявність яких підтверджена зміною групового вуглеводневого складу цієї оливи.

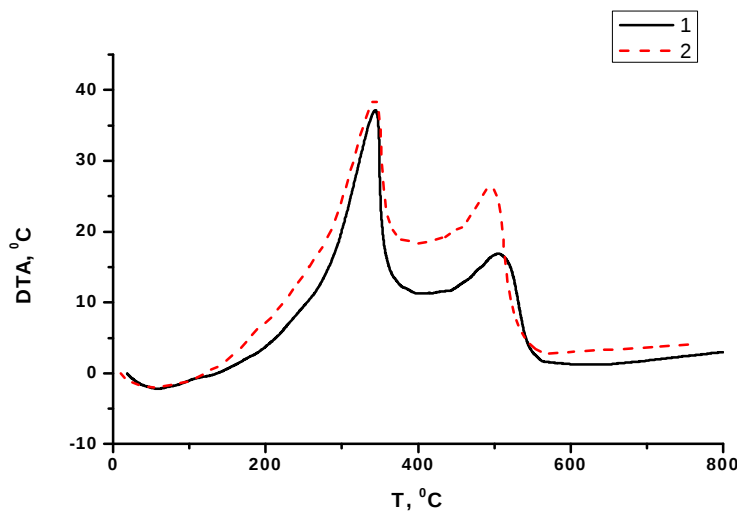


Рис. 8. Порівняння кривих DTA зразків оливи:
1 – вихідна олива NORMAL 15W40; 2 – відпрацьована олива NORMAL 15W40

Згоряння піролітичних залишків зразка відпрацьованої оливи на другій стадії термолізу супроводжується появою яскравішого екзоефекту на кривій DTA (рис. 8).

Висновки. Вивчено термічну стабільність вихідних та відпрацьованих мінеральних олив для бензинових і дизельних ДВЗ. Встановлено, що найбільша втрата маси оливи за умов роботи у ДВЗ

буде для оливи бензинового ДВЗ. Показано, що відпрацьовані мінеральні оливи характеризуються нижчою термічною стійкістю на відміну від вихідних, що зумовлено зміною хімічного складу та зношенням пакета присадок під час використання у ДВЗ.

1. Полянський С. К. *Експлуатаційні матеріали для автомобілів і будівельно-дорожніх машин: підруч.* / Полянський С. К., Коваленко В. М. – К.: Либідь, 2005. – 504 с. 2. Черножуков Н. И. *Окисляемость минеральных масел* / Н. И. Черножуков, С. Э. Крейн. – Гостоптехиздат, 1955. – 385 с. 3. Бойченко С. В. *Хімотологія та інженерне забезпечення використання газу і паливно-мастильних матеріалів: навч. посіб.* / С. В. Бойченко, Л. М. Черняк, Й. А. Любінін [та ін.]. – К.: НАУ, 2014. – 276 с. 4. *Топільницький П. І. Фізико-хімічні та експлуатаційні властивості товарних нафтопродуктів: навч. посіб.* / П. І. Топільницький, О. Б. Гринишин, О. І. Лазорко, В. В. Романчук. – Львів: Видавництво Львівської політехніки, 2015. – 248 с. 5. Шрам В. Г. *Влияние продуктов температурной деструкции и нагрузки на противоизносные свойства товарного и отработанного моторного масла М-8Г2К* / Шрам В. Г., Ковальский Б. И., Безбородов Ю. Н., Сокольников А. Н., Надейкин И. В. // *Вестник КузГТУ*. – 2013. – № 2. – С. 53–58. 6. Петров О. Н. *Влияние продуктов температурной деструкции и электрического потенциала на противоизносные свойства минерального моторного масла U – TECHNAVIGATOR 15W-40 SG/CD* / Петров О. Н., Шрам В. Г., Ковалева М. А., Метелица А. А. // *Вестник ИрГТУ*. – 2015. – № 9 (104). – С. 121–127. 7. Saban I. *Physico-chemical characteristics and thermal stability of oil based lubricating fluids for glassware production* / Ivanna Saban, Oleg Grynysyn, Victoria Kochubei // *Chemistry & Chemical Technology*. – 2014. – Vol 8, No. 2. – P. 205–209. 8. Рыбак Б. М. *Анализ нефти и нефтепродуктов* / Рыбак Б. М. – М.: Государственное научно-техническое издательство нефтяной и горно-топливной литературы, 1962. – 347 с. 9. Исагулянц В. И. *Химия нефти* / Исагулянц В. И., Егорова Г. М. – М.: Химия, 1965. – 517 с.