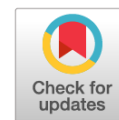


УДК 629.1:62-403

DOI: <https://doi.org/10.17816/0321-4443-101115>

Оригинальное исследование



Физико-химический анализ обводненного моторного масла

А.В. Колунин

Филиал Военной академии материально-технического обеспечения им. генерала армии А.В. Хрулева (ОАБИИ), Омск, Россия

АННОТАЦИЯ

Обоснование. Состояние моторных масел в значительной степени определяет надежность работы поршневых двигателей. Однако при хранении и применении в маслах происходят коллоидно-химические превращения под воздействием различных факторов. Одним из таких факторов может быть обводнение. Существует целый ряд путей поступления воды в моторные масла. В работе описан эксперимент, раскрывающий последствия такого обводнения, негативное влияние воды на эксплуатационные свойства моторных масел.

Цель. В работе описан эксперимент, раскрывающий последствия такого обводнения, и негативное влияние воды на эксплуатационные свойства моторных масел.

Методика эксперимента. В лабораторных условиях осуществлялось искусственное обводнение товарных масел. Составлялись смеси моторных масел с водой в разных пропорциях. Влияние воды на состояние моторных масел оценивалось визуальным наблюдением, а также с применением метода российского ГОСТа и стандарта американского общества специалистов по испытаниям и материалам ASTM. Лабораторное оборудование российского и американского производства обеспечивало приемлемую глубину научного познания физико-химических процессов. Оценка влияния воды на состояние моторного масла осуществлялась на основе наблюдений и анализа графических зависимостей. По изменению щелочного числа и элементов-индикаторов оценивалось изменение содержания растворенных в основе масла присадок.

Результаты. Анализ проб показал снижение щелочного числа, а также снижение содержания химических элементов-индикаторов присадок (кальций, магний, цинк, фосфор) под воздействием воды. Снижение щелочного числа и химических элементов-индикаторов присадок свидетельствует о снижении содержания присадок в объеме масла. Вода инициирует физико-химические процессы, обеспечивающие усиление межмолекулярных взаимодействий продуктов низкой агрегатной устойчивости, что приводит к нарушению коллоидной стабильности масляной композиции, смене агрегатного состояния присадок и их седиментации.

Заключение. Практическая значимость работы заключается в целостности подхода к вопросу изменения состояний моторных масел под влиянием воды, в части содержания растворенных присадок. Последствиями обводнения могут быть неоправданно активные процессы коррозии и изнашивания поверхностей деталей. Наибольшая чувствительность к воздействию кислот приходится на покрытия вкладышей коленчатого вала. Перечисленные последствия оказывают негативное влияние на ресурс и надежность работы поршневых двигателей.

Ключевые слова: коллоидно-химические превращения; элементы-индикаторы присадок; щелочное число; атомная эмиссионная спектроскопия; детергентно-диспергирующие свойства.

Для цитирования:

Колунин А.В. Физико-химический анализ обводненного моторного масла // Тракторы и сельхозмашины. 2022. Т. 89, № 2. С. 141–148.

DOI: <https://doi.org/10.17816/0321-4443-101115>

DOI: <https://doi.org/10.17816/0321-4443-101115>

Original study article

Physical and chemical analysis of watered engine oil

Alexander V. Kolunin

Branch of Military Academy of Logistics (OABII), Omsk, Russia

ABSTRACT

BACKGROUND: The condition of engine chemistrols defines reliability of piston engines operation additivessubstantially. However, colloid-chemical transformation, influenced by various factors, including oil watering, takes place in oils during storage and application. There is variety of ways how water may inflow in engine oils.

AIMS: The aim of the study is to reveal consequences of oil watering and negative influence of water on operational properties of engine oils.

METHODS: Watering of production engine oils was carried out in laboratory conditions. Mixes hazievof engine oils with water were prepared in various proportions. Influence of water on the condition of engine oils was estimated by visual observation, as well as with application of the methods according to GOSTя and ASTM standards. The laboratory equipment, produced in Russia and the USA, provides comprehensible depth of scientific knowledge of physical and chemical processes.

RESULTS: The assessment of water influence on the engine oil condition was carried out on the basis of observation and the analysis of characteristic curves. Change of concentration of additives, dissolved at the oil base, was estimated with change of base number and indicator elements.

CONCLUSIONS: The practical significance of this study involves integrity of the approach to the issue of the engine oil condition change, influenced by water, regarding the concentration of the dissolved additives. Unjustifiably active processes of corrosion and wear of details surfaces are possible consequences of oil watering. Crankshaft bearings coating has the highest vulnerability to the influence of acids. The mentioned consequences have a negative impact on service life and reliability of piston engines operation.

Keywords: *colloid-chemical transformations; additive-indicatinf elements; alkaline number; nuclear emission spectroscopy; detergent-dispergating properties.*

Cite as:

Kolunin AV. Physical and chemical analysis of watered engine oil. *Tractors and Agricultural Machinery*. 2022;89(2):141–148.

DOI: <https://doi.org/10.17816/0321-4443-101115>

Received: 19.02.2022

Accepted: 15.04.2022

Published: 15.05.2022

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, технология производства моторных масел представляет собой сложную цепочку технологических операций и значительный набор технологических условий. Один из этапов технологии производства моторного масла заключается во введении частями при разных температурах пакета присадок в базовое масло и блендинг-растворение. При хранении, транспортировании, применении моторных масел имеют место коллоиднохимические превращения. Такие превращения происходят под воздействием различных факторов, одним из которых является обводнение [1]. Целый ряд путей обеспечивает поступление воды в моторные масла. Операции по производству, хранению, транспортированию, перекачке, фасовке могут сопровождаться процессами обводнения. Применение масел при эксплуатации техники не является исключением. Сопутствующими условиями могут быть влажный и холодный климат, значительные перепады температур. Не следует игнорировать человеческий фактор. Несоблюдение технологии обслуживания (мойка) или ремонта, а также работа двигателя неисправного состояния [2, 3]. Вода может инициировать усиление межмолекулярных взаимодействий продуктов с низкой агрегатной устойчивостью с образованием твердо взвешенных частиц. Растворенные в основе присадки имеют низкую агрегатную устойчивость и могут возвращаться в нерастворенное состояние [4]. В результате физико-химических процессов концентрация присадок растворенного состояния снижается, а образовавшиеся при этом конгломераты осаждаются на деталях двигателя и элементах масляных фильтров. Существуют различные методы определения концентрации растворенного пакета присадок. Распространенными методами являются щелочное число и метод атомной эмиссионной спектроскопии.

ПОДГОТОВКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для оценки влияния воды на содержание растворенных присадок провели эксперимент по специально разработанной методике с применением физико-химических анализов. Планом эксперимента предусмотрено введение воды в разных пропорциях в одинаковые навески моторных масел, выдержка в состоянии покоя в течение 72 часов и визуальное наблюдение за ними. Отбор проб верхних слоев смесей для определения щелочного числа методом потенциометрического титрования и содержания химических элементов-индикаторов присадок методом атомной эмиссионной спектроскопии с использованием анализатора SA. На рис. 1 представлен анализатор атомной эмиссионной спектроскопии OSA.

Работа анализатора основана на методе ASTM-D7417, в основу которого положен принцип сжигания пробы



Рис. 1. Анализатор атомной эмиссионной спектроскопии OSA.
Fig. 1. The OSA atomic emission spectroscopy analyzer.

в избытке кислорода с последующим микрокулометрическим титрованием, ультрафиолетовым или хемилюминесцентным детектированием продуктов сгорания [3].

С помощью анализатора OSA проводятся анализы моторных масел, работавших ранее как в двигателях внутреннего сгорания, так и товарных. Параллельно со спектральным анализом применялся анализ на определение щелочного числа методом потенциометрического титрования по ГОСТ 11362-96.

Ключевыми критериями в выборе моторного масла для проведения эксперимента являлись доступность, распространенность, универсальность, приемственность по отношению к дизельным двигателям Российского производства, возможность применения в холодных природно-климатических условиях.

В результате анализа характеристик моторных масел для проведения эксперимента выбрано моторное масло М8Г2к с высоким уровнем эксплуатационных свойств.

Масло моторное М-8Г2к (ГОСТ8581-78) получают смешением дистиллятного и остаточного компонентов с композицией присадок. Масла группы Г2 вырабатывают из сернистых и малосернистых нефтей.

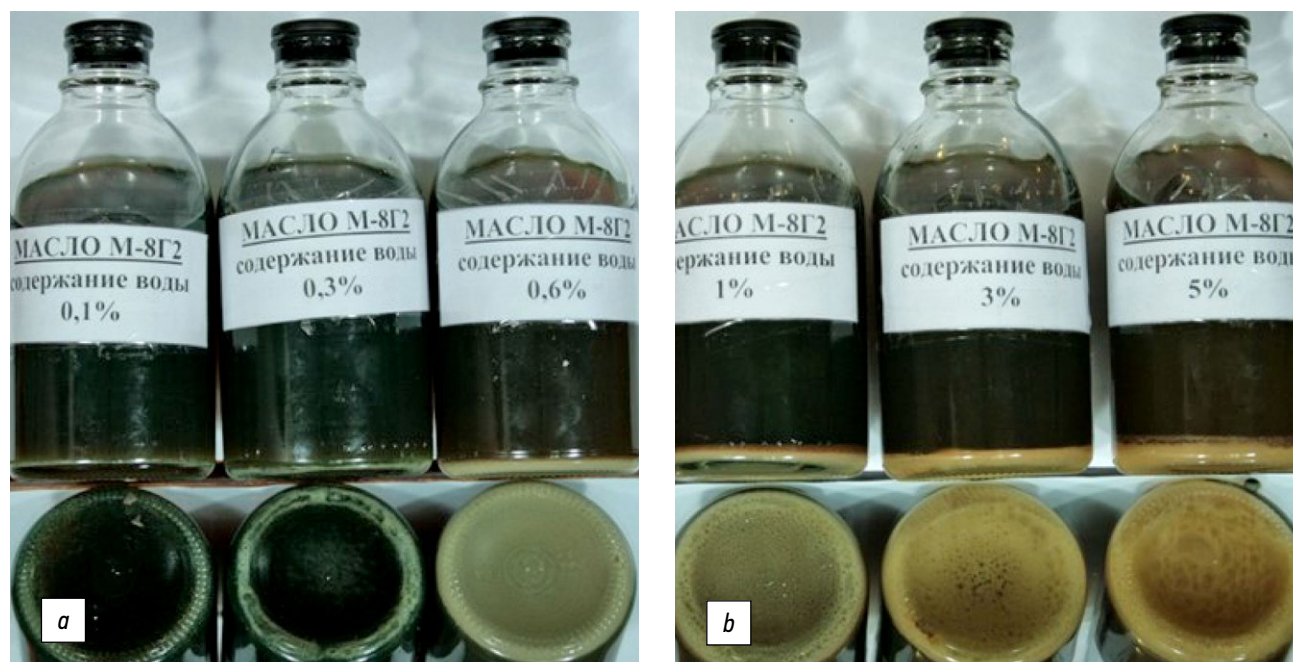
Масло М-8Г2к используется для летней и зимней эксплуатации автотракторных дизелей без наддува или с невысоким наддувом. Оно отличается эффективными композициями присадок, чем и обеспечивается его относительно высокий ресурс, а также возможность применения в современных автомобилях КамАЗ. Показатели качества моторного масла М-8Г2к сведены в таблицу (см. табл. 1).

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для проведения испытаний подготовлены шесть смесей моторного масла с степени водой. Масло гарантированного качества для составления смесей отбиралось из одной емкости.

Таблица 1. Некоторые показатели качества моторного масла М-8Г2к**Table 1.** Some quality indicators of the M-8G2k engine oil

Наименование показателя	Значение
Вязкость кинематическая мм ² /с: при 100 °С при 0 °С, емкостей не более	7, 50–8,50 1200
Индекс вязкости, не менее	95
Массовая доля механических примесей, %, не более	0.015
Массовая доля воды, %, не более	Следы
Температура вспышки, определенная в открытом тигле, °С, не ниже	210
Температура застывания, °С, не выше	–30
Коррозионность на пластинках из свинца, г/м ² , не более	Отсутствие
Моющие мг/кг свойства отношению по ПЗВ. Баллы, не более	0,5
Щелочное число, мг КОН на 1 г масла, не менее	6,0
Зольность сульфатная, %, не более	1.15
Стабильность по индукционному периоду осадкообразования (ИПО) в течение 35 ч	Выдерживает
Цвет на колориметре ЦНТ с разбавлением в соотношении 15:85, единиц ЦНТ, не более	3,0
Плотность при 20 °С, г/см ³ , не более	0,9050
Плотность при 15 °С, г/см ³	
Массовая доля активных элементов, %, не менее:	
кальция	0,19
цинка	0.05
Фосфора	0,05
Степень частоты, мг на 100 г масла, не более	450

**Рис. 2.** Фотографии смесей водомасляных изменение смесей с зеркальным отражением свойства донной части емкостей: а) содержание воды 0,1%, 0,3% ,0,6%; б) содержание воды 1%, 3%, 5%.**Fig. 2.** Photographs of water-oil mixes with mirror reflection of a bottom part of the bottles: а) the water ratios are 0,1%, 0,3%, 0,6%; б) the water ratios are 1%, 3%, 5%.

Для марки исследуемого моторного масла марки М-8Г2к подготавливалось 6 образцов проб с концентрациями воды 0,1; 0,3; 0,6; 1; 3 и 5% помасе.

Масло разливалось в стеклянные емкости объемом 0,5 л и методом контрольного взвешивания при помощи пипетки добавлялось количество воды, необходимое для получения смеси с заданной концентрацией.

Смеси тщательно перемешивались пневматической мешалкой и выдерживались при температуре 27 °С в состоянии покоя в течение 72 часов. В ходе визуального наблюдения отмечалось изменение однородности эмульсии.

На рис. 2 представлены фотографии смесей с зеркальным отражением донной части емкостей.

Физико-химические процессы образовали на дне емкостей рыхлый хлопьевидный осадок желто-коричневого цвета, высота которого зависит от содержания воды. В свою очередь, в смесях с содержанием воды 4% и 5% осадок разделился на две части. Верхняя – это рыхлый слой мутного желто-коричневого цвета, а нижняя – вода. Последнее свидетельствует о том, что не вся вода растворилась в масле. Непосредственно после перемешивания смесь представляла собой однородную жидкость. Однако в дальнейшем физико-химические процессы обеспечили переход отдельных соединений масла из растворенного состояния в нерастворенное. Подобным переходам подвержены вещества, имеющие низкую коллоидную стабильность. Такими веществами являются в том числе присадки, вводимые в базовые масла при производстве. Присадки могут составлять до 25% от общего объема моторного масла. После 72 часов покоя, из верхней, однородной части смесей отобраны пробы для определения щелочного числа и проведения спектрального анализа по химическим элементам-индикаторам присадок. Спектральный анализ проводился с применением атомно-эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой OSA.

Обычно заключение о содержании присадок и продуктов износа в работавшем моторном масле формируется на основе результатов по элементам-индикаторам: железо, хром, медь, свинец, алюминий, олово, кремний, калий, натрий, молибден, титан, магний, марганец, ванадий, бор, барий, фосфор, цинк, кальций, никель в мг/кг. Но в настоящем эксперименте, в товарном масле отсутствуют продукты износа. Интерес представляют лишь элементы-индикаторы присадок: кальций, магний, цинк, фосфор.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Так как присадки представляют собой соли органических кислот различных металлов, то изменение концентрации металлов в верхней части объема смеси, определенной атомной эмиссионной спектроскопией, позволяет судить об изменении их содержания в пробах моторного масла с различной степенью обводненности. Результаты анализов сведены в табл. 2.

Моюще-диспергирующие присадки. Присадки этого класса представляют собой поверхностно активные вещества, которые предотвращают агломерацию (соединение) нерастворимых продуктов окисления масла и последующее их осаждение на поверхностях деталей.

Основные свойства, которыми обладают моюще-диспергирующие присадки:

- нейтрализующие – обуславливают способность к нейтрализации кислых продуктов, образующихся при работе масел в условиях высокотемпературного окисления;
- диспергирующие – обуславливают способность к самопроизвольному расщеплению (пептизация) или с затратой внешней работы диспергированию (отделению) отложений, образующихся в масле при работе двигателя;
- стабилизирующие – связаны с сорбцией поверхностно активных веществ и их мицелл на частицах,

Таблица 2. Результаты анализа атомной эмиссионной спектроскопии обводненного масла

Table 2. Results of the analysis of atomic emission spectroscopy of watered engine oil

Показатели состояния обводненного масла М-8Г2к							
Проба	1	2	3	4	5	6	7
Содержание воды, % масс	0	0,1	0,3	0,6	1	3	5
Щелочное число, мг КОН/г	7,90	7,90	7,75	5,77	5,05	4,15	3,45
Кальций, мг/кг	1245	1235	1194	1028	950	490	467
Магний, мг/кг	19	19	14	12	10	7	7
Фосфор, мг/кг	184	184	138	98	78	63	59
Цинк, мг/кг	1012	1000	989	799	622	465	433

а также способностью удерживать дисперсные частицы в масле во взвешенном состоянии и предотвращать их коагуляцию;

- моющие – обуславливают способность молекул к адсорбции на поверхности металлов с образованием двойного электрического слоя, обладающего экранирующим действием и препятствующим образованию отложений.

На долю моющих-диспергирующих присадок приходится около 50% общего объема мирового производства, что является лучшим доказательством их значимости в композициях смазочных масел [6].

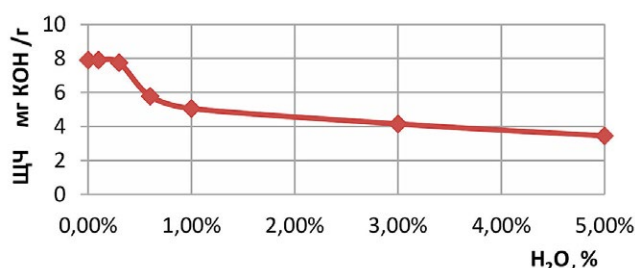


Рис. 3. Изменение путем щелочного числа.

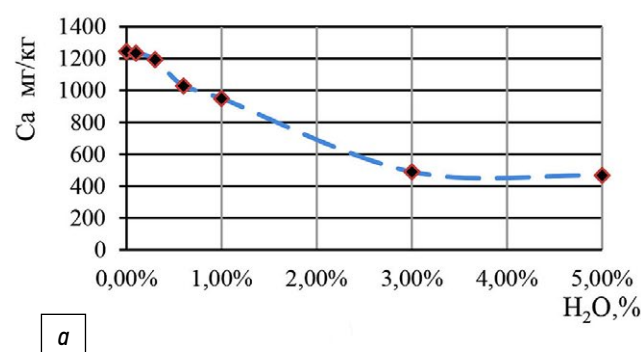
Fig. 3. Base number changing.

Щелочное число, по которому определяется степень срабатывания присадок работавших масел, косвенно показывает, насколько выработан запас пакета присадок.

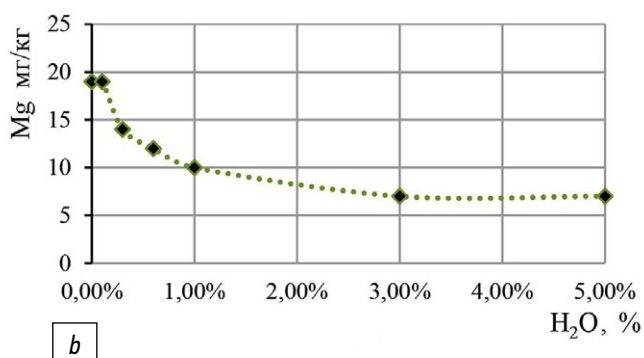
Основу моющей присадки составляют сульфонаты, алкилфеноляты, алкилсалицилаты и фосфонаты кальция, магния, реже (по экологическим соображениям) бария, а также рациональное сочетание этих компонентов, получаемых путем обработки жирных кислот.

На рис. 3 показано изменение щелочного числа в зависимости от степени обводненности. Щелочное число косвенно отражает динамику изменения концентрации пакета присадок, отвечающих за детергентно-диспергирующие свойства.

Изменение содержания моющей присадки в условиях обводнения показана графическими зависимостями на рис. 4. Современные детергентно-диспергирующие присадки представляют собой высоко щелочные сульфонаты кальция и магния. Уменьшение щелочного числа происходит параллельно со снижением таких элементов-индикаторов как кальций (рис. 4, а) и магний (рис. 4, б). Поскольку такие элементы содержатся процессы в моющей присадке, то по ним можно судить об изменении концентрации этой присадки в моторном масле под воздействием воды.



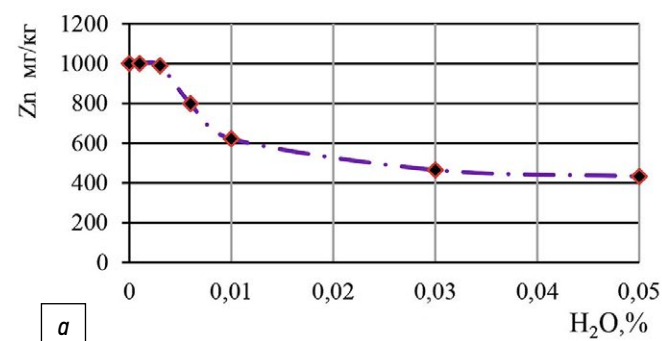
а



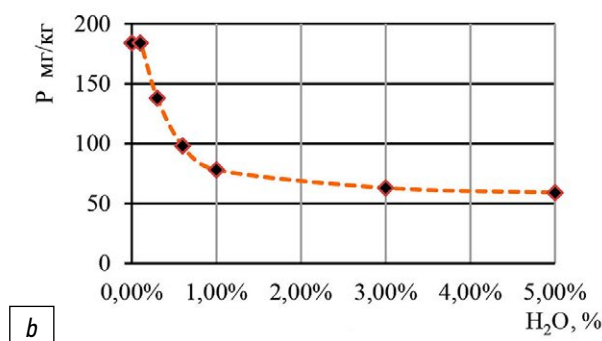
б

Рис. 4. Элементы-индикаторы присадок: а) массовая доля кальция (Ca); б) массовая доля магния (Mg).

Fig. 4. Indicator elements of additives: а) mass fraction of calcium (Ca); б) mass fraction of magnesium (Mg).



а



б

Рис. 5. Элементы-индикаторы присадок: а) массовая доля цинка (Zn); б) массовая доля фосфора (P).

Fig. 5. Indicator elements of additives: а) mass fraction of zinc (Zn); б) mass fraction of phosphorus (P).

Таблица 3. Снижения щелочного числа и элементов-индикаторов присадок, выраженные в процентах от исходных значений**Table 3.** Decrease of base number and indicator elements of additives, shown as percentage to their initial values

Содержание воды, % масс	0	0,1	0,3	0,6	1	3	5
Щелочное число, %	100	100	98	72	64	52	43
Элементы-индикаторы присадок							
Кальций, %	100	100	96	82	77	39	37
Магний, %	100	100	73	63	53	37	37
Фосфор, %	100	100	75	53	42	34	32
Цинк, %	100	99	99	80	62	46	43

Внешне схожее изображение двух графиков объясняется их принадлежностью к одной присадке. При введении воды 0,1% происходит значительный спад массовой доли кальция и магния.

Антиокислительные присадки предотвращают окисление базовых масел.

Окисление – основная причина потери качества моторными маслами и образования продуктов, вызывающих коррозию подшипников химически активными соединениями. Условия работы моторных масел в двигателе такие, что предотвратить их окисление полностью не представляется возможным.

Чтобы увеличить ресурс масла и двигателя в целом, необходимо, прежде всего, замедлить процесс окисления основы масла.

Одним из эффективных средств борьбы с окислением является применение антиокислительных присадок.

Для улучшения противоизносных и антиокислительных свойств моторных масел применяют присадки отечественного производства ДФ-11, НП-354, ЭФО [6]. Цинк и фосфор являются элементами-индикаторами этих присадок и отражают изменение их концентрации в присутствии воды.

Об изменении содержания антиокислительной присадки в зависимости от степени обводненности масел можно судить по зависимостям, приведенным на рис. 5.

Снижения щелочного числа и элементов-индикаторов присадок выраженные в процентах от исходных значений представлены в табл. 3.

ВЫВОДЫ

На основе данных, полученных в результате эксперимента установлено следующее.

1. Введение воды и перемешивание привело к образованию однородной водомасляной эмульсии, которая через 72 часа покоя расслоилась с образованием мутного, хлопьеобразного осадка желто-коричневого

цвета, количество осадка пропорционально соответствует количеству воды в смеси.

2. Анализ проб, взятых с верхних уровней смесей, показал снижение щелочного числа под воздействием воды.
3. Спектральный анализ проб, взятых с верхних уровней смесей, показал снижение содержания химических элементов-индикаторов присадок (кальций, магний, цинк, фосфор) под воздействием воды.
4. Концентрация воды 0,1% является отправной точкой активного спада содержания элементов-индикаторов присадок.
5. Снижение щелочного числа и химических элементов-индикаторов присадок свидетельствует о снижении содержания присадок в объеме масла. Вода инициирует физико-химические процессы, обеспечивающие усиление межмолекулярных взаимодействий продуктов низкой агрегатной устойчивости, что приводит к нарушению коллоидной стабильности масляной композиции, смене агрегатного состояния присадок и их седиментации.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Конфликт интересов. Автор декларирует отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией настоящей статьи.

Источник финансирования. Автор заявляет об отсутствии внешнего финансирования при проведении исследования.

ADDITIONAL INFORMATION

Competing interests. The author declares no any transparent and potential conflict of interests in relation to this article publication.

Funding source. This study was not supported by any external sources of funding.

ЛИТЕРАТУРА

1. Болтанина М.А. Коллоидно-химические превращения в маслах при обводнении: дис.... канд. техн.наук. Москва. 2001. Режим доступа: <https://tekhnosfera.com/kolloidno-himicheskie-prevrascheniya-v-motornyh-maslah-pri-obvodnenii> Дата обращения 15.08.2022.
2. Kolunin A.V., Bur'yan I.A., Gel'ver S.A. Influence of the Arctic climate on watering of engine oils in operating conditions of road transport // *Journal of Physics: Conference Series*. 2019. Vol. 1260, N 6. doi: 10.1088/1742-6596/1260/6/062012
3. Хазиев А.А., Лаушкин А.В. Причины обводнения моторного масла в эксплуатации // *Вестник МАДИ*. 2012. № 1. С. 63–67.
4. Korneev S.V., Dudkin V.M., Kolunin A.V. Water contamination and colloidal stability of motor oils // *Chemistry and*

- Technology of Fuels and Oils*. 2006. Vol. 42, N 4. P. 273–275. doi: 10.1007/s10553-006-0071-6
5. astm.org [Internet]. ASTM D7417-17 Standard Test Method for Analysis of In-Service Lubricants Using Particular Four-Part Integrated Tester (Atomic Emission Spectroscopy, Infrared Spectroscopy, Viscosity, and Laser Particle Counter). Доступ по ссылке: <https://www.astm.org/d7417-17.html> Дата обращения: 15.08.2022.
6. Трембач Е.В. Моторные масла, добавки, присадки. Москва: Феникс, 2000.
7. Непогодьеv А.В. Механизм окисления масла в поршневых двигателях // *Химия и технология топлив и масел*. 1977. № 4. С. 34–37.

REFERENCES

1. Boltanina MA. *Kolloidno-khimicheskie prevrashcheniya v maslakh pri obvodnenii* [dissertation]. Moscow; 2001. Available from: <https://tekhnosfera.com/kolloidno-himicheskie-prevrascheniya-v-motornyh-maslah-pri-obvodnenii> (In Russ).
2. Kolunin AV, Bur'yan IA, Gel'ver SA. Influence of the Arctic climate on watering of engine oils in operating conditions of road transport. *Journal of Physics: Conference Series*. 2019;1260(6). doi: 10.1088/1742-6596/1260/6/062012
3. Khaziev AA., Laushkin AV. Prichiny obvodneniya motornogo masla v ekspluatatsii. *Vestnik MADI*. 2012;(1):63–67. (In Russ).
4. Korneev SV, Dudkin VM, Kolunin AV. Water contamination and colloidal stability of motor oils. *Chemistry*

- and Technology of Fuels and Oils*. 2006;42(4):273–275. doi: 10.1007/s10553-006-0071-6
5. astm.org [Internet]. ASTM D7417-17 Standard Test Method for Analysis of In-Service Lubricants Using Particular Four-Part Integrated Tester (Atomic Emission Spectroscopy, Infrared Spectroscopy, Viscosity, and Laser Particle Counter) Available from: <https://www.astm.org/d7417-17.html>
6. Trembach EV. *Motornye masla, dobavki, prisadki*. Moscow: Feniks; 2000. (In Russ).
7. Nepogod'ev A.V. Mekhanizm okisleniya masla v porshnevnykh dvigatelyakh. *Khimiya i tekhnologiya topliv i masel*. 1977;(4):34–37. (In Russ).

ОБ АВТОРЕ

Колунин Александр Витальевич,

доцент, к.т.н.,

доцент кафедры ремонта бронетанковой и автомобильной техники;

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7151-8489>;

eLibrary SPIN: 7483-9619;

e-mail: kolunin2003@mail.ru

AUTHOR'S INFO

Alexander V. Kolunin,

Associate Professor, Cand. Sci. (Engin.),

Associate Professor of the "Maintenance of Armoured and Automotive Vehicles" Department;

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7151-8489>;

eLibrary SPIN: 7483-9619;

e-mail: kolunin2003@mail.ru