

Кузнецова О. Я.

## ДОСЛІДЖЕННЯ СТАРІННЯ МІНЕРАЛЬНИХ ГІДРАВЛІЧНИХ ОЛИВ. II. ГОМОЛОГІЧНО-ГРУПОВИЙ СКЛАД ФРАКЦІЙ

З метою встановлення механізму старіння оливи, досліджено особливості перебігу реакцій деструкції з розкриттям нафтових циклів в молекулах поліциклічних нафтових вуглеводнів, що спричинили утворення вторинних нафтенів у других фракціях модельних зразків гідравлічної оливи «Гідронікойл FH-51». Знайдено, що молекули присадки феніл- $\alpha$ -нафтіламіну в процесі експлуатації оливи утворюють асоціати з молекулами ароматичних, ненасичених і кисневмісних, ароматичних і нафтенно-ароматичних сполук.

**Ключові слова:** старіння оливи, рідинна хроматографія, мас-спектральний аналіз, надійність гідравлічної системи.

### 1. Вступ

Одним із показників, які характеризують стан безпеки польотів, є надійність систем повітряного судна (ПС), в тому числі, гідравлічної системи та її агрегатів. Необхідно достатній рівень надійності гідравлічної системи ПС та її агрегатів, зокрема, забезпечує якість гідравлічної оливи на момент заправлення в гідросистему, а з часом тривалої експлуатації — ступінь збереження гарантованого ресурсу придатності оливи. Останній визначається напрямом та глибиною хімічних перетворень вуглеводнів з часом експлуатації оливи в гідравлічній системі ПС. Бо саме вуглеводневий склад оливи задає визначені стандартами значення показників якості оливи і зміна значень цих показників знижує ступінь надійності гідравлічної системи ПС.

У зв'язку з цим актуальною є задача дослідження хімічних процесів, які перебігають у вуглеводневому складі оливи при тривалому її використанні, та їх впливу на збереження гарантованого ресурсу придатності оливи.

### 2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Надійність — це властивість системи (або елемента) зберігати свої параметри в заданих межах за заданих умов експлуатації впродовж заданого часу (тобто терміну служби).

Системи і обладнання ПС працюють в дуже специфічних умовах. Зокрема, на гідравлічну оливу в умовах заправлення в гідравлічну систему ПС та безпосередньо польоту діє низка зовнішніх факторів таких, як різка зміна температури навколишнього середовища від значень на поверхні землі до значно низьких на висотах польоту, підвищений тиск в гідравлічній системі ПС, зміна атмосферного тиску з висотою польоту, тривалий контакт з металом агрегатів гідравлічної системи та ушільноючими матеріалами [1, 2]. Ці чинники виступають каталізаторами окиснювальних процесів вуглеводнів гідравлічної оливи [3, 4], провокують та прискорюють її старіння, що знижує надійність гідрав-

лічної системи та, у свою чергу, ефективність використання ПС, тобто можливе збільшення нальоту годин за рік, відповідне скорочення простоїв і підвищення регулярності польотів.

Як було показано в роботі [5], дослідження науковців присвячені розробці методів підвищення протизносних властивостей гідравлічних оливи, ступеня очистки від емульсійної води та механічних домішок оливи «Гідронікойл FH-51», старінню гідравлічних оливи типу РМ для автономних гідроприводів систем управління ракетно-космічною технікою. Проте не приділено уваги дослідженням щодо вивчення процесів старіння при тривалому використанні оливи «Гідронікойл FH-51» в гідравлічній системі ПС, які безпосередньо впливають на надійність ПС, що доводять статистичні дані та дослідження в ділянці теорії надійності [6–8].

Таким чином, проблема дослідження процесів старіння гідравлічної оливи під час експлуатації ПС залишається актуальною.

### 3. Об'єкт, ціль та задачі дослідження

Об'єктом даного дослідження є процес хімічних перетворень вуглеводнів оливи «Гідронікойл FH-51» при тривалому використанні.

Як було сказано в [5], олива «Гідронікойл FH-51» являє собою суміш вуглеводнів та присадок, які википають у досить широкому діапазоні температур. Тому для визначення хімічного складу оливи, який змінюється з часом її експлуатації, та гарантованого ресурсу придатності оливи необхідно дослідити перетворення вуглеводнів, розділяючи зразки оливи на окремі фракції. В роботі [5] подано результати досліджень фракційного та структурно-групового складу перших фракцій оливи, що містять низькокиплячі структури.

Метою роботи є дослідження вуглеводневого, структурно-групового та гомологічного складу фракцій, що складаються з висококиплячих продуктів. Відповідно до поставленої цілі дослідження визначено такі задачі: — дослідження структурно-групового і гомологічного складу других фракцій зразків оливи;

— дослідження структурно-групового та гомологічного складу залишків після дистиляції зразків оливи.

#### 4. Матеріали, методи та методологія дослідження

Досліджувалися модельні зразки гідравлічної оливи «Гідронікойл FH-51» на етапі поставки М1 (товарна), та відібрані з реальних гідравлічних систем повітряних суден через напрацювання відповідно 300 та 380 годин зразки М2 і М3, та зразок М4 відпрацьованої оливи зливої із гідросистеми ПС після 3600 годин напрацювання. На рис. 1 подано методологічну схему досліджень.

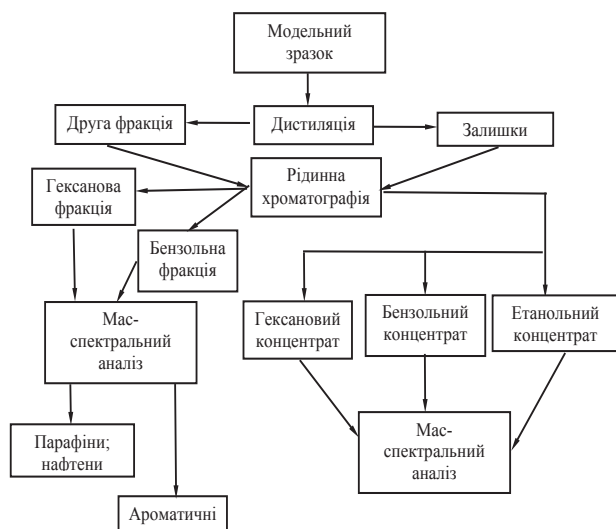


Рис. 1. Методологічна схема досліджень других фракцій та залишки після дистиляції модельних зразків

Досліджувалися другі фракції модельних зразків та залишки після дистиляції зразків. Для розділення залишків модельних зразків на окремі концентрати використано рідинно-хроматографічний метод та методику, яка подана в роботі [9]. Фізико-хімічні характеристики структурно-групового складу концентратів модельних зразків досліджено методом мас-спектрометрії із застосуванням системи прямого введення зразків в іонне джерело мас-спектрометра LKB-2091 [10].

Дослідження проведені на експериментальній базі Українського науково-дослідного інституту нафтопереробної промисловості «НАСМА».

#### 5. Результати досліджень структурно-групового складу зразків оливи «Гідронікойл FH-51»

**5.1. Результати дослідження структурно-групового і гомологічного складу других фракцій зразків оливи.** Результати мас-спектрального аналізу структурно-групового складу других фракцій зразків оливи подано в табл. 1. Як бачимо, до складу других фракцій у найбільшій кількості входять парафіно-нафтеніві вуглеводні. При цьому в зразку оливи М2 вміст парафінів збільшився на 1,0 %, у зразку М3 — на 3,3 % порівняно з зразком М1. Також значно збільшився загальний вміст нафтенів, а саме, в зразку оливи М1 у 1,5 рази, у зразку М2

в 2,5 рази відносно зразка М1. Практично у стільки ж разів збільшився вміст окремо моно-, бі- і трициклічних нафтенів у зразках оливи М1 та М2 порівняно з зразком М1.

Таблиця 1

Фізико-хімічні характеристики структурно-групового складу других фракцій

| Найменування типів вуглеводнів і їх гомологів | Вміст у дистилятних фракціях |         |         |         |
|---|------------------------------|---------|---------|---------|
|   | М1                           | М2      | М3      | М4      |
| Парафіни, % мас.                              | 2,2                          | 3,2     | 5,5     | 4,8     |
| Нафтени, % мас., в тому числі:                |                              |         |         |         |
| моно-   | 3,9                          | 5,5     | 9,6     | 3,2     |
| бі-   | 5,4                          | 7,5     | 14,3    | 4,0     |
| три-  | 2,9                          | 5,4     | 7,7     | 2,2     |
| тетрациклічні                                 | 0,6                          | 0,9     | 1,2     | 0,8     |
| Ароматичні вуглеводні, % мас., а саме:        |                              |         |         |         |
| алкілбензоли                                  | 0,5                          | 0,6     | 1,1     | 0,08    |
| мононафтенбензоли                             | 0,2                          | 0,2     | 0,5     | 0,02    |
| дінафтенбензоли                               | 0,2                          | 0,1     | 0,2     | 0,01    |
| Межі википання других фракцій, °С             | 285–354                      | 236–344 | 242–340 | 285–354 |
| Вихід других фракцій, % мас.                  | 16,9                         | 23,1    | 39,8    | 16,4    |

Натомість, у зразку оливи М4 як загальний вміст, так і вміст кожного типу нафтеніві вуглеводнів і ароматичних сполук суттєво зменшується порівняно з зразком М3 (табл. 1).

**5.2. Результати дослідження структурно-групового і гомологічного складу залишків після дистиляції зразків оливи.** У табл. 2 наведено фізико-хімічні характеристики концентратів рідинно-хроматографічного розділення залишків після дистиляції зразків оливи. Як бачимо, в зразках М2 та М3 загальний вихід залишку практично не змінився порівняно із зразком М1. Залишок у зразку оливи М4 зменшився на 2 % та в залишку зразка М4 значно зросли втрати при його розділенні на окремі концентрати.

Таблиця 2

Фізико-хімічні характеристики концентратів

| Найменування хроматографічних концентратів     | Вміст, % відн.       |                      |                      |                      |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
|  | М1                   | М2                   | М3                   | М4                   |
| Гексанова (парафіно-нафтеніві вуглеводні)      | 56,4                 | 70,2                 | 62,3                 | 54,1                 |
| Бензоліна (ароматичні і ненасичені вуглеводні) | 6,9                  | 2,9                  | 6,3                  | 9,3                  |
| Етанольна (кисневісні сполуки)                 | 35,2<br>(3,9 % мас.) | 26,7<br>(2,7 % мас.) | 29,4<br>(3,2 % мас.) | 2,5<br>(0,23 % мас.) |
| Втрати (карбоніди окиснені сполуки)            | 1,5                  | 0,2                  | 2,0                  | 34,1                 |
| Загальний вміст залишку в рідині, % мас.       | 11,0                 | 10,0                 | 10,8                 | 9,0                  |

У табл. 3 подано результати дослідження гомологічно-групового складу гексанових концентратів досліджуваних зразків.

Таблиця 3

Фізико-хімічні характеристики гексанових концентратів

| Найменування типів вуглеводнів    | Вміст, % відн. |      |      |      |
|-----------------------------------|----------------|------|------|------|
|                                   | M1             | M2   | M3   | M4   |
| Парафіни                          | 35,9           | 35,5 | 28,0 | 29,4 |
| Нафтени, в тому числі:            | 60,2           | 64,5 | 72,0 | 66,5 |
| моно-                             | 24,7           | 16,9 | 20,5 | 18,6 |
| бі-                               | 18,8           | 16,8 | 21,5 | 23,9 |
| три-                              | 10,5           | 14,3 | 13,6 | 13,2 |
| тетра-                            | 6,2            | 12,9 | 13,0 | 9,9  |
| пента-                            | —              | 3,6  | 3,4  | 0,9  |
| гексациклічні                     | —              | —    | —    | —    |
| Ароматичні вуглеводні             | 3,9            | —    | —    | 4,1  |
| Загальний вміст в залишку, % мас. | 6,2            | 7,0  | 6,7  | 4,9  |

Як бачимо, в залишках зразків M2 і M3 зменшився вміст парафінових вуглеводнів внаслідок їх деструкції і переходу в дистилати. Натомість, у зразках оливи M2 та M3 збільшився загальний вміст нафтових вуглеводнів, в тому числі, тільки бі-, три- та тетрациклічних структур. Внаслідок ущільнення ненасичених нафтових структур першої і другої фракції, які утворилися при дегідруванні нафтових циклів.

У табл. 4 подано результати дослідження вуглеводневого складу бензольних концентратів, виділених із залишків досліджуваних зразків. Як бачимо, в залишках зразків M2 і M3 в наслідок описаних вище хімічних перетворень парафінів та нафтенів, значно збільшився вміст ароматичних вуглеводнів.

Таблиця 4

Фізико-хімічні характеристики складу бензольних концентратів

| Найменування типів сполук                              | Вміст, % відн.       |                |                |                      |
|--|----------------------|----------------|----------------|----------------------|
|  | M1                   | M2             | M3             | M4                   |
| Ароматичні вуглеводні                                  | 7,2                  | 13,6           | 26,3           | 3,1                  |
| Іонол  | Не визначалося       | 1,3            | 3,8            | Не визначалося       |
| Феніл- $\alpha$ -нафтіламін                            | 2,9                  | 37,4           | 18,0           | 9,2                  |
| Поліорганосилоксанова рідина та продукти її деструкції | 39,1                 | 47,7           | 51,9           | 28,6                 |
| Моноолефіни  | 47,8<br>(5,3 % мас.) | Не визначалося | Не визначалося | 57,1<br>(5,3 % мас.) |
| Діолефіни  | 2,9                  | Не визначалося | Не визначалося | 2,0                  |
| Загальний вміст в залишку бензольних фракцій, % мас.   | 6,9                  | 2,9            | 6,3            | 9,8                  |
| Вміст залишку в рідині, % мас.                         | 11,0                 | 10,0           | 10,8           | 9,0                  |

Як бачимо, вміст антиокиснювальних присадок іонолу і феніл- $\alpha$ -нафтіламіну та поліорганосилоксанової рідини у залишках зразків M2 і M3 значно більший, чим у залишку зразку M1.

## 6. Обговорення результатів дослідження вуглеводнево-групового складу оливи «Гідронікоил FH-51»

**6.1. Обговорення результатів дослідження структурно-групового складу других фракцій.** Загальний вміст парафіно-

вих вуглеводнів збільшився в зразках M2 і M3 (табл. 1) в результаті перебігу процесів деструкції алкільних радикалів циклічних сполук. Значні деструктивні процеси з розкриттям нафтових циклів, що відбулися з поліциклічними нафтовими вуглеводнями спричинили значне зростання вмісту моно-, бі- і трициклічних нафтенів у зразках оливи M2 і M3 порівняно зі зразком M1. Внаслідок деструкції алкільних радикалів алкілбензолів вміст ароматичних вуглеводнів у зразку M2 збільшився лише на 0,1 %, у зразку M3 — на 1,0 % порівняно зі зразком M1.

Отже, внаслідок перебігу процесів ущільнення ненасичених вуглеводнів, які утворилися при деструкції нафтенів перших фракцій [5], спочатку зростає з часом напрацювання вміст вторинних нафтенів у зразках других фракцій оливи. Вміст вторинних нафтенів особливо значно збільшується в інтервалі часу 300–380 годин. Проте впродовж практично граничного часу експлуатації оливи (зразок M4) спостерігається зменшення вмісту вторинних нафтенів. Це свідчить про те, що з часом роботи оливи відбуваються процеси деструкції всіх типів вуглеводнів, в тому числі, вторинних нафтенів. Збільшення меж википання зразку оливи M4, у порівнянні із зразками M2 і M3, підтверджує перебіг процесів деструкції, дегідрування і ущільнення в молекулах вуглеводнів.

Отримані результати показали, що хімічні перетворення вуглеводнів відбуваються в напрямі утворення вторинних нафтових сполук, в результаті чого знижуються межі википання других фракцій зразків M2 і M3. Однак не отримано пояснення практично незмінного вмісту ароматичних вуглеводнів у зразках M1, M2, M3 і різкого їх зменшення, особливо гомологів бензолу, у зразку M4.

**6.2. Обговорення результатів дослідження структурно-групового складу залишків після дистиляції зразків.** Зменшення на 2 % залишку в зразку M4 (табл. 2) та значне збільшення втрат при розділенні цього зразку оливи на концентрати обумовлено значним накопиченням в ньому карбоїдних структур і продуктів їх окиснення, що утворилися в результаті дегідрування нафтових вуглеводнів і їх ущільнення, як сказано в п. 6.1. У зразках оливи M2 і M3, у складі перших і других фракцій яких відбулися значні деструктивні процеси, карбоїдні сполуки ще не утворилися.

Збільшення на 2,4 % в залишку зразка M4 вмісту ароматичних вуглеводнів (табл. 2) обумовлено частковим дегідруванням моноциклічних нафтових вуглеводнів другої фракції цієї рідини в процесі її експлуатації.

Високий вміст кисневмісних сполук як у залишку зразка M1, так і в залишках зразків оливи M2 і M3 обумовлений як початковим вмістом кисневмісних сполук в цих рідинах (відповідно 3,9; 2,7 і 3,2 % мас.), так і вмістом моноолефінів і поліорганосилоксанової рідини (табл. 4). Але у залишку зразка M4 (табл. 2) вміст кисневмісних сполук, що вимились із хроматографічної колонки етанолом, і які відповідають структурам зразка M1, M2 і M3, зменшився до 2,5 % (0,23 % мас.). Такий результат обумовлений подальшим процесом термоокиснювального ущільнення олефінів, а також ущільненням нафтенно-ароматичних вуглеводнів других фракцій. Ці процеси спричинили утворення осаду, що доводять великі втрати (34,1 %), отримані при хроматографічному розділенні залишку зразка M4 (табл. 2).

Значно менший вміст антиокиснювальної присадки феніл- $\alpha$ -нафтіламіну в залишку зразка М1 (табл. 4) порівняно з її вмістом в залишку зразків оливи М2, М3 і М4 зумовлений складом залишків. Так, продукти, що обумовлені процесами асоціації молекул присадки з ароматичними, ненасиченими і кисневмісними, ароматичними і нафтенно-ароматичними сполуками, що утворюються при експлуатації оливи, не повністю випаровуються при прямому введенні проб на аналіз. При подальшому мас-спектральному аналізі залишків асоціати в умовах вакууму ( $10^{-6}$  мм рт. ст.) дисоціюють тільки частково на молекули феніл- $\alpha$ -нафтіламіну та інші низькомолекулярні сполуки. Неповне випаровування поліасоціатів і обумовило високий відносний вміст феніл- $\alpha$ -нафтіламіну в залишках зразків рідини після напруцювання.

Зменшення відносного вмісту феніл- $\alpha$ -нафтіламіну, який випаровується з поліасоціатів, в залишках разку оливи М2 (37,4 %), М3 (18,0 %) і 9,2 % в зразку М4, перш за все обумовлено здатністю рідини до термодеструктивних процесів, та, як наслідок, ускладнення структури поліасоціатів, які за показниками меж википання попадають у залишки. При менших деструктивних процесах вуглеводнів у зразку М4 показник відносного вмісту феніл- $\alpha$ -нафтіламіну в поліасоціатах значно кращий, ніж у зразках М2 і М3.

Результати досліджень пояснюють механізм хімічних перетворень у структурно-груповому і гомологічному складі оливи, однак, не встановлено механізм деструкції поліорганосилоксанової рідини та взаємодії продуктів деструкції з молекулами вуглеводнів.

## 7. Висновки

В результаті проведених досліджень:

— встановлено, що в других фракціях зразків утворюються вторинні нафтенові сполуки внаслідок перебігу процесів ущільнення ненасичених вуглеводнів, які утворилися при деструкції нафтенів перших фракцій, а також із зростанням часу експлуатації оливи інтенсифікуються процеси термоокиснювального ущільнення олефінів та ущільнення нафтенно-ароматичних вуглеводнів;

— знайдено, що в залишках після дистиляції зразків оливи перебігає термоокиснювальне ущільнення олефінів та нафтенно-ароматичних вуглеводнів других фракцій, внаслідок чого утворюється осад. В залишках зразків оливи знайдено асоціати, які утворюють молекули присадки феніл- $\alpha$ -нафтіламіну з молекулами ароматичних, ненасичених і кисневмісних, ароматичних і нафтенно-ароматичних сполук в процесі експлуатації оливи.

Таким чином, отримані результати показали, що виявляється необхідним з'ясування механізму взаємодії присадки феніл- $\alpha$ -нафтіламіну та поліорганосилоксанової рідини з продуктами деструкції та ущільнення молекул

вуглеводнів, які входять до складу других фракцій та залишків після дистиляції оливи.

## Література

1. Руководство по летной эксплуатации АН-148 [Электронный ресурс]. — Режим доступа: \www/URL: <http://book.megasfera.biz/all-books/non-fiction/tehnika/55343-rukovodstva-po-letnoy-ekspluatatsii-an-148-100.html>
2. 737 Flight Manual [Электронный ресурс]. — Режим доступа: \www/URL: [www.airwar.ru](http://www.airwar.ru)
3. Аксенов, А. Ф. Химмотология авиационных специальных жидкостей [Текст]: учеб. / А. Ф. Аксенов, А. А. Литвинов. — Киев, 1972. — 136 с.
4. Аксенов, А. Ф. Применение авиационных технических жидкостей [Текст]: учеб. / А. Ф. Аксенов, А. А. Литвинов. — М.: Транспорт, 1974. — 156 с.
5. Кузнецова, О. Я. Дослідження старіння мінеральних гідравлічних олив. І. Фракційний склад [Текст] / О. Я. Кузнецова, Ж. М. Нетреба // Технологічний аудит та резерви виробництва. — 2015. — № 3/4(23). — С. 64–68. doi:10.15587/2312-8372.2015.43878
6. Комаров, А. А. Надежность гидравлических устройств самолетов [Текст] / А. А. Комаров. — М.: Машиностроение, 1976. — 224 с.
7. Комаров, А. А. Надежность воздушных судов [Текст] / А. А. Комаров. — К.: КМУГА, 1997. — 414 с.
8. Кучер, О. Г. Контроль та аналіз стану надійності систем і агрегатів повітряних суден в експлуатації [Текст] / О. Г. Кучер, П. О. Власенко // Наукоємні технології. — 2010. — № 1(5). — С. 15–26.
9. Закупра, В. А. Ускоренная жидкостная хроматография масел в производстве сульфатных присадок [Текст] / В. А. Закупра, П. М. Крыгина, В. Н. Рыбалкин, И. И. Танасов // Химия и технология топлив и масел. — 1988. — № 9. — С. 35–38.
10. Полякова, А. А. Молекулярный масс-спектральный анализ нефтей [Текст] / А. А. Полякова. — М.: Недра, 1973. — 184 с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ СТАРЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ГИДРАВЛИЧЕСКИХ МАСЕЛ. II. ГОМОЛОГО-ГРУППОВОЙ СОСТАВ ФРАКЦИЙ

С целью выяснения механизма старения масла, исследовано особенности протекания реакций деструкции с раскрытием нафтенных циклов в молекулах полициклических углеводородов, в результате которых образовались вторичные нафтенные структуры во вторых фракциях модельных образцов гидравлического масла «Гидроникойл ГН-51». Установлено, что молекулы присадки фенил- $\alpha$ -нафтиламина при эксплуатации масла образуют ассоциаты с молекулами ароматических, ненасыщенных и кислородосодержащих, ароматических и нафтенно-ароматических соединений.

**Ключевые слова:** старение масла, жидкостная хроматография, масс-спектральный анализ, надежность гидравлической системы.

*Кузнецова Елена Яковна, доктор педагогических наук, доцент, заведующая кафедрой теоретической та прикладной физики, Национальный авиационный университет, Київ, Україна, e-mail: elena2055@ukr.net.*

*Кузнецова Елена Яковлевна, доктор педагогических наук, доцент, заведующий кафедрой теоретической та прикладной физики, Национальный авиационный университет, Киев, Украина.*

*Kuznetsova Helena, National Aviation University, Kyiv, Ukraine, e-mail: elena2055@ukr.net*