

DOI: 10.15593/2224-9400/2020.1.06

УДК 543.42; 544.45;665.61

Р.Ш. Маммадли

Национальное аэрокосмическое агентство,
г. Баку, Азербайджанская Республика

**МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТЕПЕНИ ДЕГРАДАЦИИ
ОТРАБОТАННОГО МОТОРНОГО МАСЛА**

Известно, что химический состав моторных масел имеет свойство изменяться со временем при использовании двигателя под воздействием температуры и механического износа. В период использования масла в его составе происходят такие процессы, как нитрование, крекинг полимера, окисление, декомпозиция органических металлических соединений, что приводит к аккумулированию этих соединений в отработанных моторных маслах. Минеральные масла и отработанные моторные масла являются канцерогенными и/или мутагенными. Отработанные моторные масла также вредны для живой морской среды, легко воспламеняются и взрывоопасны. Вышеуказанное диктует необходимость защиты окружающей среды от воздействия отработанного моторного масла. В связи с этим следует принимать оперативные меры по определению степени изношенности масла. Одной из таких мер является проведение инфракрасного спектрального анализа образца отработанного минерального масла и оценка его степени токсичности. В настоящей статье предлагается метод для определения степени деградации отработанного моторного масла. Основу предлагаемого метода составляет специфика парафазного изменения пиков окисления и нитрования. Показано, что, используя свойство линейной скалярной взвешенной свертки частных критериев в виде частично совпадающих по оси длины волны функций Гаусса с парафазно изменяющимися амплитудами, можно определить степень деградации моторного масла. При этом степень изменения указанных амплитуд пропорциональна степени изношенности масла. Разработана математическая модель предложенного метода. Показана возможность автоматического определения степени деградации моторного масла на основе предложенного метода. Составлен операционный алгоритм предложенного метода.

Ключевые слова: измерения, инфракрасный спектральный анализ, моторное масло, деградация, окисление.

R.Sh. Mammadli

National Aerospace Agency, Baku, Azerbaijan Republic

METHOD FOR DETERMINATION OF DEGRADATION LEVEL OF POURED OUT USED ENGINE OIL

It is known that the chemical composition of engine oil has a property to change during the time period of engine exploitation under effect of temperature and mechanical degradation. During the time period of utilization of oil its composition is suffered by such processes as nitratation, polymer cracking, oxidation, decomposition of organic metallic compounds, which leads to accumulation of these compound within used engine oil. The mineral oils and used engine oils are carcinogenic and/or mutagenic. Used engine oils are also harmful for marine fauna, easily flammable and explosive materials. Above said dictate necessity to defend the environment from effect of used engine oil. In link with aforesaid it is important to take the operative measures on determination the level of degradation of used oil. One of such measures is carrying out an infrared spectral analysis of samples of found minerals oils and evaluation of its toxicity. In this paper the new method for determination of level of degradation of engine oil is suggested. The basics of suggested method is specifics of paraphrase changes of peaks of oxidations and nitratation. It is shown that using the property of linear scalar weighted convolution of partial criterions formed as partially overlapped along the axe of wavelength Gaussian functions with paraphrase changing amplitudes it is possible to determine the level of degradation of engine oil. In this case the level of change of such amplitudes are proportional with level of degradation of used oil. The mathematical model of suggested method is developed. The possibility for automatic determination of degradation level of engine oil using double parametric method is shown. The operational algorithm of suggested method is composed.

Keywords: measurements, infrared system, engine oil, degradation, oxidation.

Введение. Как отмечается в работах [1–3], отработанные моторные масла состоят из смеси углеводородов, включая парафины, а также комплексные алкилированные полиароматики и смазочные добавки. Эти масла используются в двигателях внутреннего сгорания в целях смазки и охлаждения движущихся частей внутри двигателя внутреннего сгорания.

Химический состав моторных масел изменяется во времени при использовании двигателя под воздействием температуры и механического износа. Во время использования в составе масла происходят такие процессы, как нитратация, крекинг полимера, окисление (оксидирование), декомпозиция органометаллических соединений, что приводит к аккумулированию этих соединений в отработанных моторных маслах.

Согласно [4–6], минеральные масла и отработанные моторные масла являются канцерогенными и/или мутагенными. Кроме того, такие моторные масла вредны для живой морской среды, легко воспламеняются, а также взрывоопасны. В случае разлива отработанных моторных масел следует предотвратить дренаж, использовать песок или другой подходящий инертный материал для удержания масла. Контейнеры с отработанными моторными маслами должны быть плотно закрыты, не подвержены внешнему воздействию [4]. Вышеуказанное диктует необходимость защиты окружающей среды от воздействия отработанного моторного масла. Одной из таких мер является инфракрасный спектральный анализ образца отработанного минерального масла и оценка его степени токсичности. В настоящей статье предложен двухпараметрический метод определения степени токсичности отработанного моторного масла.

Существующие методы. В работах [7–10] рассмотрены вопросы использования методов инфракрасной спектроскопии для определения степени деградации моторного масла. Согласно [7], для этой цели может быть использован метод FTIR спектроскопии для определения таких признаков деградации, как окисление и увеличение содержания воды в масле.

При этом следует также использовать опорный измерительный канал для нейтрализации влияния образовавшейся сажи, приводящей к увеличению оптической толщины при проведении спектральных измерений.

Система онлайн-мониторинга должна содержать сенсоры, способные анализировать степень деградации и установить оставшийся ресурс времени жизни. Наиболее перспективными для онлайн-мониторинга являются использование методов инфракрасной спектроскопии. Проведение широкополосных ИК-спектральных измерений позволяет обнаружить такие эффекты, свойственные использованному моторному маслу, как окисление, нитрование, сульфирование, увеличение концентрации воды, состояние антиоксидантов, содержание сажи. В работе [7] сообщается о построении фильтровой инфракрасной системы анализа степени деградации углеводородных масел, где для оценки степени окисления используется фильтр с центральной длиной волны 1722 cm^{-1} ; для концентрации воды 3333 и 3532 cm^{-1} , для опорного канала 2513 cm^{-1} . Здесь также изложены результаты применения FTIR спектрометров (Vertex 80 V, Bruker Corporation, USA) для указанной цели.

Предлагаемый метод. Согласно [7], неиспользованное моторное масло характеризуется ИК-спектром, где на длине волны 1700 см^{-1} имеется пик, который растет по мере использования масла. Это объясняется увеличением количества окисленных молекул с двойными связями $C = O$, т.е. альдегидов, кетонов и карбоксильных кислот. На длине волны 1630 см^{-1} наблюдается сильное увеличение абсорбционных свойств из-за нитрования с течением времени использования масла. Однако скорости роста указанных пиков различны (рис. 1) [11].

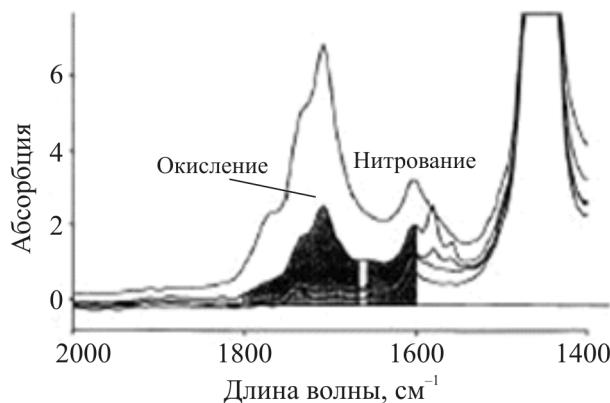


Рис. 1. Абсорбционные спектры моторного масла, полученные с помощью FTIR спектрометра [11]

Пики на длинах волн 1700 и 1630 см^{-1} соответствуют процессам окисления и нитрования. Если на начальном этапе использования пик на длине волны 1630 см^{-1} выше, чем на 1700 см^{-1} , то с увеличением времени использования последний обгоняет по величине пик из-за нитрования по росту. Указанное явление также подтверждается в работах [12–15]. Как видно из абсорбционного спектра моторного масла, показанного на рис. 2, пик, появляющийся из-за окисления, в течение времени использования моторного масла растет и превышает также растущий пик из-за нитрования.

С учетом вышеизложенного нами предлагается двухпараметрический метод определения степени деградации моторного масла на основе анализа формы, высоты и взаиморасположения пиков окисления и нитрования. Основные положения предлагаемого метода заключаются в следующем:

1. Пиковые импульсы аппроксимируются гауссовыми кривыми.
2. Осуществляется взвешенное суммирование соответствующих гауссовых кривых, т.е. формируется скалярная свертка двух гауссовых функций.

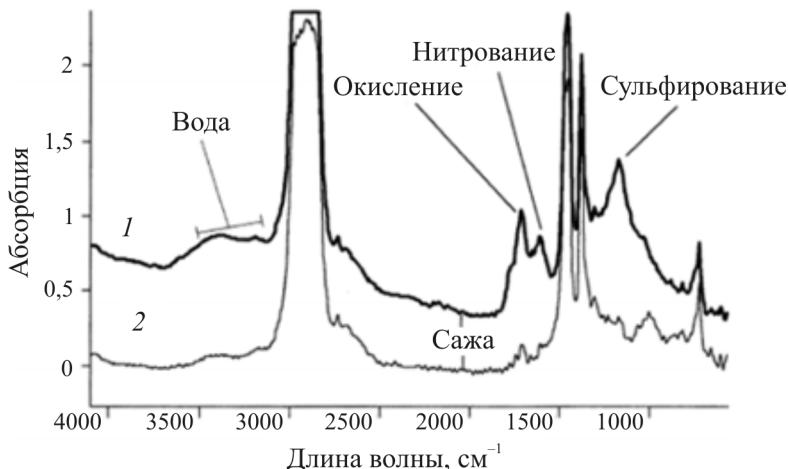


Рис. 2. Абсорбционный спектр моторного масла [12]
после использования (1) и до использования (2)

3. Сформированная скалярная свертка исследуется на экстремум по выбранному первому параметру, при неизменной величине второго параметра.

4. В качестве двух параметров выбираются: точка на оси абсцисс, в которой скалярная свертка достигает экстремальной величины; значение заданного нормированного весового коэффициента.

5. Последовательно изменяя величину второго параметра, степень деградации моторного масла можно определить по величине первого параметра, выдаваемого автоматическим измерительно-вычислительным устройством.

Модельные исследования. Построим математическую модель предлагаемого метода определения степени деградации моторного масла. На рис. 3 показаны две кривые Гаусса, которыми моделируется процесс изменения абсорбционного спектра при деградации моторного масла.

Имеем

$$Y_0 = Y_0(D) e^{-(x-x_1)^2}; \quad (1)$$

$$Y_h = Y_h(D) e^{-(x-x_2)^2}. \quad (2)$$

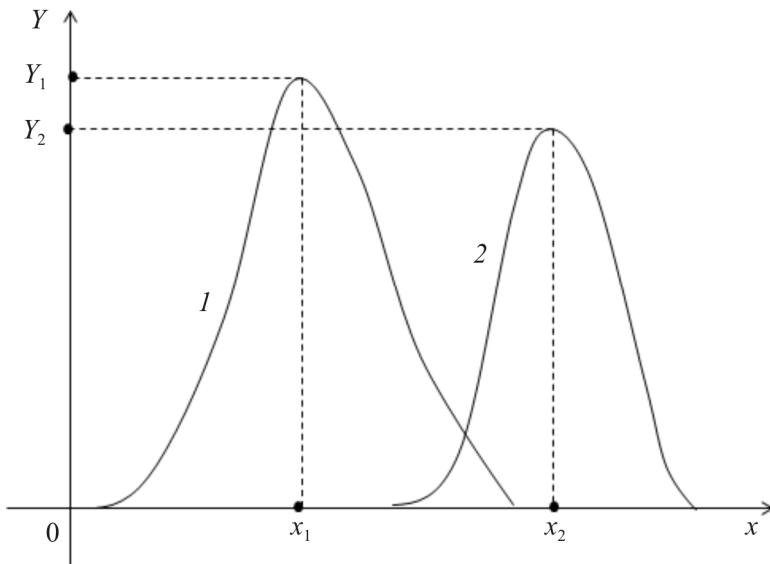


Рис. 3. Пики окисления (1) и нитрования (2) с изменяющимися амплитудами $Y_0 = \varphi_1(D)$; $Y_h = \varphi_2(D)$, где D – степень деградации моторного масла

С учетом (1) и (2) составим скалярную свертку

$$S(Y_0, Y_h) = \alpha_1 \cdot Y_0(D) e^{-(x-x_1)^2} + (1-\alpha_1) Y_h(D) e^{-(x-x_2)^2}. \quad (3)$$

Исследуем выражение (3) на экстремум по методу анализа производных. Имеем

$$\begin{aligned} \frac{dS(Y_0, Y_h)}{dx} &= \alpha_1 \cdot Y_0(D) e^{-(x-x_1)^2} \cdot 2(x-x_1) - \\ &- (1-\alpha_1) Y_h(D) e^{-(x-x_2)^2} \cdot 2(x-x_2). \end{aligned} \quad (4)$$

Из условия

$$\frac{dS(Y_0, Y_h)}{dx} = 0. \quad (5)$$

Из выражения (4) получим

$$\begin{aligned} \alpha_1 \left[Y_h(D) e^{-(x-x_2)^2} \cdot 2(x-x_2) - Y_0(D) e^{-(x-x_1)^2} \cdot 2(x-x_1) \right] &= \\ &= Y_h(D) e^{-(x-x_2)^2} \cdot 2(x-x_2). \end{aligned} \quad (6)$$

Экстремум будет искать на интервале

$$x_1 < x < x_2. \quad (7)$$

В этом случае (6) перепишем как

$$\alpha_1 \left[Y_h(D) e^{-(x-x_2)^2} \cdot (x_2 - x) + Y_0(D) e^{-(x-x_1)^2} \cdot (x - x_1) \right] = Y_h(D) e^{-(x-x_2)^2} \cdot (x_2 - x). \quad (8)$$

В выражении (8) при заданной величине α_1 можно вычислить x_{opt} , при котором (3) достигает экстремума.

Следовательно, имеем

$$x_{\text{opt}} = f(\alpha_1, D). \quad (9)$$

Таким образом, аппаратурным образом фиксируя минимум $S(Y_0, Y_h)$, и соответственно тому x_{opt} , при заданной величине α_1 можно определить степень деградации моторного масла D . Очевидно, что при этом функции $Y_h = Y_h(D)$ и $Y_0 = Y_0(D)$ должны быть известными.

Для автоматизации измерений выражение (8) перепишем в следующем виде:

$$\alpha_1 \left[1 + \chi(D) e^{-2xx_1 - x_1^2 - 2xx_2 + x_2^2} \cdot \frac{(x - x_1)}{(x_2 - x)} \right] = 1, \quad (10)$$

где

$$\chi(D) = Y_0(D)/Y_h(D). \quad (11)$$

Таким образом, для выбранного типа моторного масла заранее определяется калибровочная функция $\chi(D)$. Далее, задаваясь величиной α_1 , где $0 < \alpha_1 < 1$, автоматически определяется величина x , при котором $S(Y_0, Y_h)$ достигает экстремума. Определив x_{opt} , нетрудно будет из (11) вычислить $\chi(D)$, при котором равенство (10) выполняется.

Блок-схема реализации предложенного метода показана на рис. 4.

Таким образом, при использовании экстремального свойства линейной скалярной свертки с парафазно изменяющимися частными критериями появляется возможность определить значение степени деградации моторного масла.

В результате проведенного исследования предложен двухпараметрический метод автоматического определения степени деградации моторного масла, а также составлен операционный алгоритм предложенного метода.



Рис. 4. Блок-схема алгоритма реализации предложенного метода

Список литературы

1. SCOEL/OPIN/2016-405 mineral oils as used engine oils opinion from the scientific committee on occupational exposure limits// Directorate-General for Employment, Social Affairs and Inclusion Scientific Committee On Occupational Exposure Limits. – URL: <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/7a7ae0c9-c03d-11e6-a6db-01aa75ed71a1>
2. Recycling of used engine oil by different solvent / D.I. Osman [et al.] // Egypt. J. Petrol. – 2017. – <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2017.05.010>
3. Salah Eldeen F. Hegazi, Yasir A. Mohamad, Mohammed Ibrahim Hassan. Recycling of Waste Engine Oils Using Different Acids as Washing Agents // International Journal of Oil, Gas and Coal Engineering. – 2017. – Vol. 5, no. 5. – P. 69–74. DOI: 10.11648/j.ogce.20170505.11
4. Council Directive 98/24/EC of 7 april 1998 on the protection of the health and safety of workers from the risks related to chemical agents at work

(fourteenth individual Directive within the meaning of Article 16(1) of Directive 89/391/EC)// Official Journal L. 1998. – № 131. – P. 0011–0023. – URL: <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/1998/24/oj>.

5. Directive 2004/37/EC – carcinogens or mutagens at work. – URL: <https://osha.europa.eu/en/legislation/directive-200437ec-carcinogens-or-mutagens-work>.

6. Material safety data sheet (MSDS) used lubricating oil. – URL: https://usa.arcelormittal.com/~/media/Files/A/Arcelormittal-USA-V2/what-we-do/product-compliance/safety-data-sheets/sludges-liquids/201812_Used-Waste-Oil.pdf

7. Bley T., Pignanelli E., Schutze A. Multi-Channel IR sensor system for determination of oil degradation// J. Sens. Sens. Syst. – 2014. – Vol. 3. – P. 121–132. – URL: www.j-sens-sens-syst.net/3/121/2014/doi:10.5194/jsss-3-121-2014.

8. An IRAbsorption Sensor System for the Determination of Engine Oil Deterioration / A. Agoston, C. Ötsch, J. Zhuravleva, B. Jakoby // Proceedings of IEEE Sensors Conference. – 2004. – P. 463–466. DOI: 10.1109/ICSENS.2004.1426200

9. A concept of an infrared sensor system for oil condition monitoring / A. Agoston, C. Schneidhofer, N. Dörr, B. Jakoby // e & i Elektrotechnik und Informationstechnik. – 2008. – № 125/3. – P. 71–75. DOI:10.1007/s00502-008-0506-3

10. ASTM International: Standard Practice for Condition Monitoring of Used Lubricants by Trend Analysis Using Fourier Transform Infrared (FT-IR) spectrometry // ASTM International. – 2007. – E2412-04. – URL: <https://eralytics.com/standards/astm-e2412/>

11. Standart practice for condition monitoring of in-service lubricants by trend analysis using fourier transform infrared (FT-IR) spectrometry. – URL: https://global.ihs.com/doc_detail.cfm?document_name=&item_s_key=00458264&item_key_date=811231.

12. Mike Johnson, Matt Spurlock. Strategic oil analysis:estomating remaining lubricant life// Tribology and Lubrication Technology. – 22 January 2014. – URL: https://www.researchgate.net/publication/290186290_Strategic_oil_analysis_Estimatin_g_remaining_lubricant_life.

13. Duchowsky J.K., Mannebach H. A Novel Approach to Predictive Maintenance: A Portable, Multi-Component MEMS Sensor for On-Line Monitoring of Fluid Condition in Hydraulic and Lubricating Systems // Tribol. – 2006. – № 49. –P. 545–553. DOI:10.1080/10402000600885183

14. Endisch P., Koch A. In-situ-Infrarotsensor zur Ölzustandsanalyse (In-situ infrared sensor for oil condition monitoring) // XXI Messtechnisches Symposium des AHMT. – Paderborn, 2007. – P. 190–204.

15. Bley T., Pignanell E., Schütze A. Multichannel IR Sensor System for Determination of Oil Degradation // Proc. IMCS 2012: The 14th International Meeting on Chemical Sensors. – Nuremberg, Germany, 2012.

References

1. SCOEL/OPIN/2016-405 mineral oils as used engine oils opinion from the scientific committee on occupational exposure limits// Directorate-General for Employment, Social Affairs and Inclusion Scientific Committee On Occupational Exposure Limits. <https://op.europa.eu/en/publication-detail/-/publication/7a7ae0c9-c03d-11e6-a6db-01aa75ed71a1>
2. D.I. Osman et al., Recycling of used engine oil by different solvent, Egypt. J. Petrol. (2017) <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2017.05.010>
3. Salah Eldeen F. Hegazi, Yasir A. Mohamad, Mohammed Ibrahim Hassan. Recycling of Waste Engine Oils Using Different Acids as Washing Agents. International Journal of Oil, Gas and Coal Engineering. Vol. 5, No. 5, 2017, pp. 69-74. doi: 10.11648/j.ogce.20170505.11
4. Council Directive 98/24/EC of 7 april 1998 on the protection of the health and safety of workers from the risks related to chemical agents at work (fourteenth individual Directive within the meaning of Article 16(1) of Directive 89/391/EC)// Official Journal L 131. 05/05/1998. Pp. 0011-0023. <https://eur-lex.europa.eu/eli/dir/1998/24/oj>.
5. Directive 2004/37/EC – carcinogens or mutagens at work. <https://osha.europa.eu/en/legislation/directive-200437ec-carcinogens-or-mutagens-work>.
6. Material safety data sheet (MSDS) used lubricating oil. https://usa.arcelormittal.com/~/media/Files/A/Arcelormittal-USA-V2/what-we-do/product-compliance/safety-data-sheets/sludges-liquids/201812_Used-Waste-Oil.pdf
7. Bley T., Pignanelli E., Schutze A. Multi-Channel IR sensor system for determination of oil degradation// J. Sens. Sens. Syst. 2014. Vol. 3. Pp. 121-132. www.j-sens-sens-syst.net/3/121/2014/doi:10.5194/jsss-3-121-2014.
8. Agoston, A., Ötsch, C., Zhuravleva, J., and Jakoby, B.: An IRAbsorption Sensor System for the Determination of Engine Oil Deterioration, Proceedings of IEEE Sensors Conference, 463– 466, doi:10.1109/ICSENS.2004.1426200, 2004.
9. Agoston A., Schneidhofer C., Dörr N., Jakoby B. A concept of an infrared sensor system for oil condition monitoring, e & i Elektrotechnik und Informationstechnik, 125/3, 71–75, doi:10.1007/s00502-008-0506-3, 2008.
10. ASTM International: Standard Practice for Condition Monitoring of Used Lubricants by Trend Analysis Using Fourier Transform Infrared (FT-IR) Spectrometry, ASTM International, E2412-04, 2007. <https://eralytics.com/standards/astm-e2412/>
11. Standart practice for condition monitoring of in-service lubricants by trend analysis using fourier transform infrared (FT-IR) spectrometry. https://global.ihs.com/doc_detail.cfm?document_name=&item_s_key=00458264&item_key_date=811231

12. Mike Johnson, Matt Spurlock. Strategic oil analysis:estimating remaining lubricant life// Tribology and Lubrication Technology. 22 January 2014. https://www.researchgate.net/publication/290186290_Strategic_oil_analysis_Estimating_remaining_lubricant_life
13. Duchowsky J.K., Mannebach H. A Novel Approach to Predictive Maintenance: A Portable, Multi-Component MEMS Sensor for On-Line Monitoring of Fluid Condition in Hydraulic and Lubricating Systems, Tribol. T., 49, 545–553, doi:10.1080/10402000600885183, 2006.
14. Endisch, P. and Koch, A.: In-situ-Infrarotsensor zur Ölzustandsanalyse (In-situ infrared sensor for oil condition monitoring), XXI, Messtechnisches Symposium des AHMT, Paderborn, 20– 22 September 2007, Shaker Verlag, ISBN 978-3-8322-6539-7, 190–204, 2007.
15. Bley T., Pignanelli E., Schütze A. Multichannel IR Sensor System for Determination of Oil Degradation, Proc. IMCS 2012: The 14th International Meeting on Chemical Sensors, Nuremberg, Germany, 20–23 May, 2012a.

Об авторе

Мамадли Рашад Шохрат оглы (Баку, Азербайджанская Республика) – докторант Национального аэрокосмического агентства.

About author

Mammadli Rashad Shohrat oglu (Baku, Azerbaijan Republic) – Doctorant of National Aerospace Agency.