Zabrodskaya Alla – Researcher of Federal State Budgetary Scientific Institution "All-Russian Research Institute for the Use of Technics and Petroleum Products in Agriculture", Russia, Tambov, e-mail: viitinlab8@bk.ru.

Koshelev Alexander – Research Engineer of Federal State Budgetary Scientific Institution "All-Russian Research Institute for the Use of Technics and Petroleum Products in Agriculture", Russia, Tambov, e-mail: viitinlab8@bk.ru.

Поступила в редакцию (Received): 06.03.2020 Принята к публикации (Accepted): 10.04.2020

УДК 621.899:539.2

DOI: 10.35887/2305-2538-2020-2-104-111

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ СВОЙСТВ И ХАРАКТЕРИСТИК МАСЕЛ МЕТОДОМ СИНХРОННОГО ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

¹Нагдаев Владимир Константинович ¹Жерновников Дмитрий Николаевич ¹Остриков Валерий Васильевич

¹ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве»

Реферат. Методом синхронного термического анализа определялся угар товарного и отработанного моторного масла $M ext{-}10$ $\Gamma ext{2}$ при нагреве до $300^{0} ext{C}$. Измерения проводились на термографе модели NETZCH – 449F1 Jupiter. Термическое разложение товарного и отработанного масел начинается выше $220^{\circ}C$. Очищенное отработанное масло имеет достаточно высокую устойчивость к термическому разложению в интервале температур от 40до 140 0 С. После 140 0 С начинается термическое разложение масла, вызванное остаточным содержанием изопропилового спирта после очистки. При температуре $300^{0}C$ наиболее термически устойчивы к угару товарное и отработанное масла (потеря массы около 10%). Очищенное отработанное масло при нагреве теряет около 20%, Изменения теплового потока у образцов товарного и отработанного масла идентичны — от 30 до $90^{0}\mathrm{C}$ происходит поглощение тепла около 0,1 мкBт/мг, а c 90 до 150^{0} С незначительное выделение тепла. У очищенного отработанного масла эффект поглощения тепла меньше, чем у товарного и отработанного масел на 0,2 мкВт/мг.Содержание воды и углеродной составляющей (сажи) определялось при нагреве образца масла до 800^{0} C на воздухе со скоростью нагрева 10^{0} С/мин. При нагреве товарного масла установлено, что в интервале температур $40 - 160^{0}$ C происходит удаление воды (эндотермическая реакция). От 160 до 450^{0} С протекает пять экзотермических реакций разложения масла и происходит значительная потеря массы образца — 92%. В интервале от 450 до 600^{0} С протекает реакция окисление углеродной составляющей моторного масла. Результаты исследований показали, что очишенное отработанное масло можно использовать как базовый компонент при разработке состава обкаточного и промывочного масел для тракторных

Ключевые слова: масла моторные товарные, отработанные, очищенные отработанные, обкаточные, промывочные, синхронный термический анализ, угар масла, содержание воды и сажи.

RESULTS OF RESEARCHES OF PROPERTIES AND CHARACTERISTICS OF OILS BY THE METHOD OF SYNCHRONOUS THERMAL ANALYSIS

¹Nagdaev Vladimir ¹Zhernovnikov Dmitry ¹Ostrikov Valery

¹FSBSI "All-Russian Research Institute for Use of Machinery and Petroleum Products in Agriculture"

Abstract. The fumes of marketable and used engine oil M-10 G_2 when heated to 300 ${}^{0}C$ were determined by synchronous thermal analysis. Measurements were carried out on a thermograph model NETZCH - 449F1 Jupiter. The thermal decomposition of commercial and waste oils begins above 220° C.Refined waste oil has a fairly high resistance to thermal decomposition in the temperature range from 40 to 140 ^{0}C .Thermal decomposition of oil caused by the residual content of isopropyl alcohol after cleaning begins after 140 0 C. Commodity and waste oil (weight loss of about 10%) are most thermally resistant to fumes at a temperature of 300°C. Refined waste oil loses about 20% when heated. The changes in the heat flux in the samples of commercial and waste oil are identical - from 30 to 90^{0} C, heat is absorbed at about 0.1 $\mu W/mg$, and from 90 to 150°C there is a slight heat release. The heat absorption effect of the refined waste oil is less than 0.2 μW / mg for commercial and waste oils. The water content and the carbon component (soot) were determined by heating the oil sample to 800^{0} C in air with a heating rate of 10^{0} C / min. It was established that water removal occurs (endothermic reaction) in the temperature range of 40 - $160^{\circ}C$ when heating commercial oil. Five exothermic reactions of oil decomposition proceeds from 160 to 450°C and there is a significant loss in sample weight - 92%. The oxidation reaction of the carbon component of engine oil proceeds in the range from 450 to 600° C. The research results showed that refined used oil can be used as a basic component in the development of the composition of break-in and flushing oils for tractor engines.

Keywords: commercial motor oils, used, refined used, break-in, flushing, synchronous thermal analysis, oil burn, water and soot content.

Введение. В процессе работы двигателя внутреннего сгорания под действием высоких температур происходит, так называемое, «угорание» моторного масла. На этот естественный процесс влияет техническое состояние ДВС и свойства исходного моторного масла.

Свойства основы моторного масла и состав присадок преимущественно определяют его стойкость к угару [1]. Более интенсивно угорает масляная основа с более высокой вязкостью из-за формирования на нагретых поверхностях более «толстых» пленок.

Срабатывание присадок в моторных маслах ухудшает отвод тепла от нагретых поверхностей двигателя. Механохимические процессы, происходящие в масле, ухудшают его трибологические свойства [2]. Поэтому актуальным является изучение изменение веса масла (угар) и тепла по мере повышении температуры моторного масла.

С развитием технологий при производстве смазочных материалов, а также конструкции двигателей увеличился срок службы моторных масел. Увеличение интервала замены масла приводит к увеличению содержания загрязнений в масле. Для дизельных двигателей на первый план выходит содержание продуктов неполного сгорания топлива, в частности сажи и воды. Своевременный мониторинг содержания сажи и воды в моторном масле является необходимым условием для бесперебойной работы дизельного двигателя.

Существующие технологии производства моторных масел сегодня, основанные на дорогостоящих и ограниченных ресурсах, таких как нефтяные базовые масла и присадки, энергоемки и высоко затратны [3].

Отработанные моторные масла, представляющие собой продукты, требующие утилизацию, тем не менее содержат остаточный запас присадок и загрязненную масляную основу, которые при определенных условиях могут быть вторично использованы, например, при производстве промывочных и обкаточных масел [4].

Материалы и методы. Метод синхронного термического анализа (СТА) изучает физикохимические и структурные превращения, происходящие в веществе при изменении его температуры [5,6]. При выполнении СТА образцов масла получают кривые термо-гравиметрии (ТГ – изменение веса образца)и кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК – изменение теплового потока) [7, 8].

Измерения проводились на термографе модели NETZCH - 449F1 Jupiter при температуре 40 -800 $^{\circ}$ C, скорости нагрева - 10 $^{\circ}$ C/мин, навеске масла 25-30 мг. В качестве рабочей среды использовали поток воздуха 30 мл/мин, аргона - 20 мл/мин, тигли из оксида алюминия (при нагреве образца до 800 $^{\circ}$ C) и платины (при нагреве до 300 $^{\circ}$ C).

Для очистки отработанных моторных масел использовали методику, описанную в работе [9].

Результаты и их обсуждение. Анализ полученных зависимостей позволяет говорить о термической устойчивости к угару образцов товарного и отработанного минерального масла $M-10\Gamma_{2\kappa}$ (рисунок 1, кривые 1 и 2), так как они меньше всего теряют массу (потеря составляет около 20%). Эти масла меньше всего подвержены угару в процессе обкатки двигателя трактора.

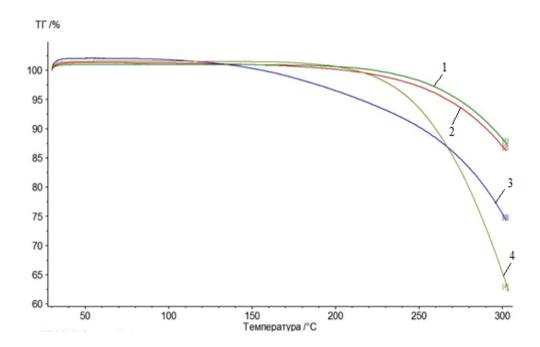


Рисунок 1 — Кривые ТГ исследуемых моторных масел. Изменение веса (%) проб масла M- $10\Gamma_{2K}$: 1 — товарного; 2 — отработанного; 3 — очищенного отработанного и товарного обкаточного масла John Deere (4).

При температуре выше 220^{0} С можно говорить о термическом разложении образцов. Лучший результат показало товарное моторное масло $M-10\Gamma_{2K}$, потеря веса у образца которого составила 12%. Анализ кривых $T\Gamma$, свидетельствует об их схожести для очищенного отработанного $M-10\Gamma_{2K}$; (образец № 3) и для других исследованных образцов масел (образцы №1, №2, №4) при нагреве до 140^{0} С. При дальнейшем увеличении температуры начинается термическое разложение масла №3, вероятнее всего спровоцированное остаточным содержанием изопропилового спирта, используемого для очистки масла.

Анализ термо-гравиметрии образца товарного обкаточного масла фирмы John Deereне (образец № 4), показал, что при нагреве до 220°C, образец товарного обкаточного масла фирмы John Deerene не уступает товарному и отработанному маслу М-10Г_{2К}, но дальнейшее повышение температуры вызывает интенсивную потерю веса образца. Определенная после окончания эксперимента величина угара масла (> 35% массы) соответствовала худшему результату. Полученные результаты представляют большой интерес, так как обработка поверхностей трения в условиях ремонтных мастерских АПК, как правило, не отличается высоким качеством, поэтому после ремонта при приработке температура масляной пленки на поверхностях трения с повышенной шероховатостью может кратковременно повышаться до температуры 230 - 300°C.

Высокая устойчивость очищенного отработанного моторного масла $M-10\Gamma_{2K}$ (образец №3) к термическому разложению при температурах $20-140^{0}$ С, позволяет говорить о его пригодности в качестве базовой основы обкаточного масла, потому что для температуры в картере двигателя во время обкатки характерны значения $70-80^{0}$ С, а наибольшую температуру масляной пленки (140- 150^{0} С) вблизи камеры сгорания наблюдают на стенках гильзы цилиндров.

Для начального периода обкатки характерны повышенные температуры в зонах трения, поэтому для обкаточного масла важна способность к охлаждению трущихся деталей. Влияние температуры нагрева на тепловой поток проб масел отображено на рисунке 2.

Анализ полученных зависимостей показал, что наибольший эффект поглощения тепла показывает товарное обкаточное масло John Deere (рисунок 2, кривая 4), нагревание пробы этого масла приводит к поглощению тепла (0 до 0,9 мкВт/мг). Идентична картина изменения теплового потока у образцов товарного (кривая №1) и отработанного моторного масел М-10Г_{2К} (кривая № 2).

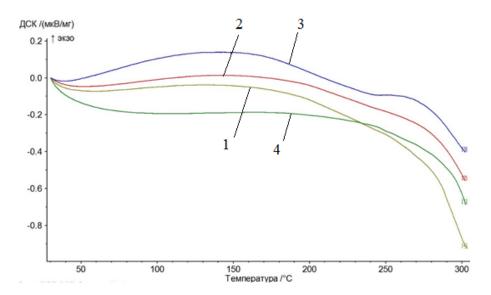


Рисунок 2 — Зависимость от температуры нагрева теплового потока образцов масла $M-10\Gamma_{2K}$ (мкВт/мг): 1 — товарного; 2 - отработанного; 3 — очищенного моноэтанолом с изопропанолом; и образцов товарного обкаточного масла JohnDeere (4).

Тепло (около 0,1 мкВт/мг) поглощается при температуре в интервале $30 - 90^{0}$ С, в интервале температур $90 - 150^{0}$ С тепло незначительно выделяется, при дальнейшем повышении температуры вновь происходит поглощение тепла, только более интенсивное.

Анализ изменения теплового потока у очищенного отработанного моторного масла $M-10\Gamma_{2K}$ (кривая 3), показывает несколько меньший эффект поглощения тепла, чем у отработанного (кривая 2) и товарного (кривая 1) масла $M-10\Gamma_{2K}$. При температурах в диапазоне 30 - 150^{0} C тепло выделяется (около 0,1 мкВт/мг), а при дальнейшем с росте температуры происходит поглощение тепла (0,4 мкВт/мг).

В целом проведенные исследования свидетельствуют о пригодности очищенного отработанного масла (образец № 3) к использованию базовым компонентом в составе обкаточного масла для дизельных двигателей.

Важным элементом процесса очистки ДВС, являющийся бесспорным, является удаление из системы смазки сажи и воды. Для снижения влияния загрязнений системы смазки на эксплуатационные характеристики двигателя предусмотрена его промывка при проведении операции технического обслуживания специальными промывочными маслами. СТА анализ, при программированном нагреве образца, позволяет определить содержание воды и углеродистых структур, а также температуры их окисления в сложной системе масло-сажа. Содержание воды определяется по потере веса образца масла в диапазоне температур от 50 до 180°C. Расчет содержания сажи проводится по потере веса образца в интервале температур 450 – 700°C.

Изменение веса и теплового потока товарного моторного масла указывает на сложный состав масла: при 98° С протекает эндотермическая реакция (с поглощением тепла) удаления воды из масла (рисунок 3). При температурах 200° С - 450° С протекает пять экзотермических реакций, при этом происходит значительная потеря массы образца — 92%. От 450 до 600° С наблюдается два экзотермических пика которые соответствуют реакциям окисления углеродных составляющих моторного масла. Следует отметить, что окисление углерода происходит в две стадии — при 480 и 537° С. Другими словами в моторном масле две модификации углеродной составляющей. Приблизительное содержание углеродной составляющей моторного масла — 4,94%.

Очищенное отработанное моторное масло $M-10\Gamma_{2K}$ имеет упрощенный состав с учетом ДСК кривой: эндотермический пик удаления воды (98 0 C, содержание воды около 3,5%), экзотермический пик (334 0 C) и экзотермический окисления углеродной составляющей (497 0 C) Содержание сажи составляет около 8%. Наибольшее уменьшение веса пробы масла происходит в интервале температур от 200 до 400^{0} C – 88% (рисунок 4).

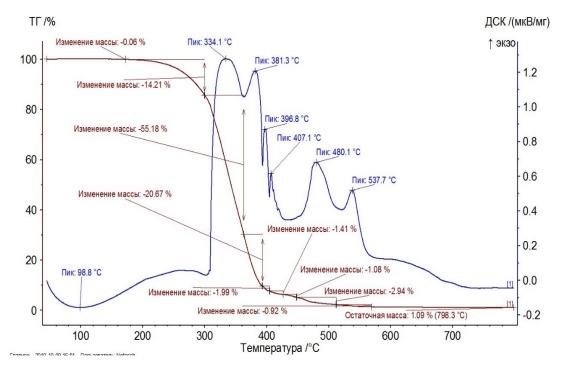


Рисунок 3 — Изменение веса и теплового потока товарного моторного масла M- $10\Gamma_{2K}$ при нагревании образца до 800^{0} C на воздухе.

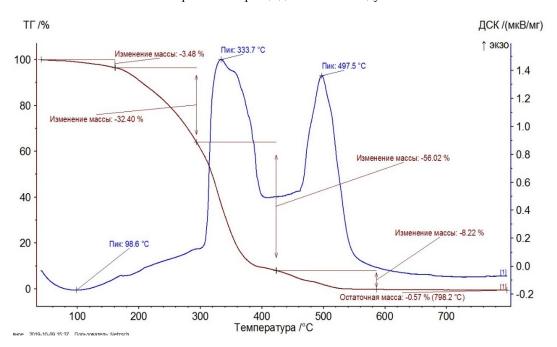


Рисунок 4 — Изменение веса и теплового потока очищенного отработанного моторного масла М- $10\Gamma_{2K}$ (нагревание образца до 800^{0} С на воздухе).

Очищенное отработанное моторное масло $M-10\Gamma_{2K}$ после промывки двигателя имеет усложненный состав. Эндотермический пик испарения воды (96 $^{\circ}$ C, потеря массы 2%), экзотермические пики 335, 410, 419 $^{\circ}$ C (общая потеря массы 87 %) и экзотермические пики

окисления углеродной составляющей моторного масла 452 и 492^{0} С (рисунок 5). Содержание сажи составляет около 10%. Усложнение состава очищенного отработанного моторного масла $M-10\Gamma_{2K}$ после промывки двигателя, вероятнее всего, связано с влиянием остатков масла в картере двигателя. Этот остаток масла разбавил очищенное отработанное моторное масло.

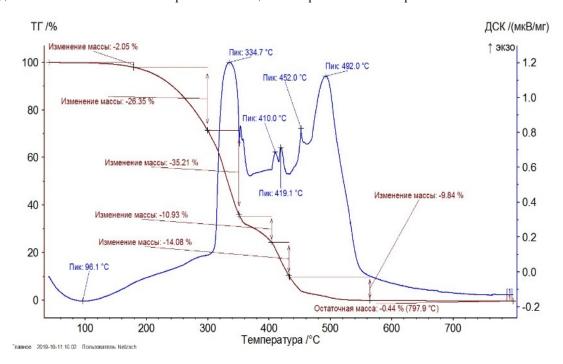


Рисунок 5 — Изменение веса и теплового потока очищенного отработанного моторного масла $M-10\Gamma_{2K}$ после промывки двигателя (нагревание образца до 800^{9} C на воздухе).

В таблице 1 приведены результаты определения воды и углеродной составляющей в товарном, очищенном отработанном и масле после промывки двигателей тракторов МТЗ 82.1 в ПЗ «Пригородный» и ПЗ им. Ленина Тамбовского района Тамбовской области.

Таблица 1 – Содержание воды и углеродной составляющей (сажи) в товарном, отработанном очищенном и масле после промывки двигателя.

очищенном и масле после промывки двигателя.				
Товарное М- $10\Gamma_2$ к	Вода (40-180 ⁰ C)		Углеродная составляющая (450-700°C)	
	0,06		4,94	
ФГУП ПЗ «Пригородный» Тамбовского р-на, Тамбовской обл.			Колхоз ПЗ им.Ленина Тамбовского р- на, Тамбовской обл.	
Масло отработанное очищенное	Вода	Углеродная составляющая	Вода	Углеродная составляющая
	4,23	8,78 (3,84)	3,48	8,22 (3,28)
Масло отработанное очищенное, после промывки двигателя	1,15	7,93 (2,99)	2,05	9,84 (4,90)

Примечание: цифры в круглых скобках получены вычитанием из содержания сажи пробы содержания сажи в товарном масле — 4,94%.

Заключение. Представлены результаты применения синхронного термического анализа для изучения свойств и характеристик моторных масел. Метод позволяет одновременно оценить «угар» моторного масла и определить количественное содержание воды и сажи. Кроме этого подтверждено, что очищенное отработанное моторное масло пригодно для использования в качестве базового компонента при разработке состава обкаточного масла для тракторных двигателей.

Список литературы

- 1. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. Л.: Химия, 1985. 312 с.
- 2. Гаркунов Д.Н. Триботехника. М.: Машиностроение, 1989.- 328 с.
- 3. Динуес А.Н., Потоловский Л.А. Основы технологии нефтехимического синтеза. М.: Гостоптехиздат. 1960. 846 с.
- 4. Остриков В.В., Тупотилов Н.Н., Попов С.Ю. Исследование очистки отработанных синтетических моторных масел специфическими растворителями // Наука в центральной России. -2013. -№5. -С. 27-30.
- 5. Хабибулина Н.А., Ситников Н.Н., Казаков В.А., Сигалаев С.К. Синхронный термический анализ и спектроскопия комбинационного рассеяния как взаимодополняющие методы диагностики аллотропных форм углерода // Изв.вузов. Химия и хим.технология. 2016, Т.59. Вып.8, С.34-39.
- 6. Ефанова О.Ю., Ростовцев В.О., Карпов А.Б. Определение сажи в моторных маслах с применением СТА-анализа. // XXII Всероссийская конференция молодых ученых химиков. Тезисыдокладов. Нижний Новгород: НИНГУ, 2019. С.468.
- 7. Wu H., Al-Rashed A.A.A.A., Barzinjy A.A., Shahsavar A., Karimi A., Talebizadehsardari P. Curve-fitting on experimental thermal conductivity of motor oil under influence of hybrid nano additives containing multi-walled carbon nanotubes and zinc oxide. − 2019. − Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. − № 122128. 535 P.
- 8. Post E. STA 449 F5 Jupiter®-Simultaneous Thermal Analysis (STA) considerably simplified (2015) CFI Ceramic Forum International. 92 (5-6). pp. E33-E36
- 9. Пат. № 2554357 РФ МПК С10М 175/02(2006.01) Способ очистки отработанного масла / Остриков В.В, Корнев А.Ю., Попов С.Ю., Шихалев И.Н.; заявитель и патентообладатель ФГБНУ ВНИИТиН. 2014131692/04. заявл. 30.07.2014; опубл. 27.06.2015. Бюл. № 18.

References

- 1. Kuliev A.M. Himiya i tekhnologiya prisadok k maslam i toplivam. L.: Himiya, 1985. 312 s.
- 2. Garkunov D.N. Tribotekhnika. M.: Mashinostroenie, 1989.- 328 s.
- 3. Dinues A.N., Potolovskij L.A. Osnovy tekhnologii neftekhimicheskogo sinteza. M.: Gostoptekhizdat. 1960. 846 s.
- 4. Ostrikov V.V., Tupotilov N.N., Popov S.YU. Issledovanie ochistki otrabotannyh sinteticheskih motornyh masel specificheskimi rastvoritelyami // Nauka v central'noj Rossii. 2013. №5. S. 27 30.
- 5. Habibulina N.A., Sitnikov N.N., Kazakov V.A., Sigalaev S.K. Sinhronnyj termicheskij analiz i spektroskopiya kombinacionnogo rasseyaniya kak vzaimodopolnyayushchie metody diagnostiki allotropnyh form ugleroda // Izv.vuzov. Himiya i him.tekhnologiya. 2016, T.59. Vyp.8, S.34-39.
- 6. Efanova O.YU., Rostovcev V.O., Karpov A.B. Opredelenie sazhi v motornyh maslah s primeneniem STA-analiza. // HKHII Vserossijskaya konferenciya molodyh uchenyh himikov. Tezisydokladov. Nizhnij Novgorod: NINGU, 2019. S.468.
- 7. Wu H., Al-Rashed A.A.A.A., Barzinjy A.A., Shahsavar A., Karimi A., Talebizadehsardari P. Curve-fitting on experimental thermal conductivity of motor oil under influence of hybrid nano additives containing multi-walled carbon nanotubes and zinc oxide. − 2019. − Physica A: Statistical Mechanics and its Applications. − № 122128. 535 R.
- 8. Post E. STA 449 F5 Jupiter®-Simultaneous Thermal Analysis (STA) considerably simplified (2015) CFI Ceramic Forum International. 92 (5-6). pp. E33-E36
- 9. Pat. № 2554357 RF MPK S10M 175/02(2006.01) Sposob ochistki otrabotannogo masla / Ostrikov V.V, Kornev A.YU., Popov S.YU., SHihalev I.N.; zayavitel' i patentoobladatel' FGBNU VNIITiN. 2014131692/04. zayavl. 30.07.2014; opubl. 27.06.2015. Byul. № 18.

Сведения об авторах

Принадлежность к организации

Нагдаев Владимир Константинович – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Всероссийский научноисследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве», Россия, г. Тамбов, e-mail: viitinlab8@bk.ru.

Жерновников Дмитрий Николаевич – инженер Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве», Россия, г. Тамбов, e-mail: viitinlab8@bk.ru.

Остриков Валерий Васильевич – доктор технических наук, профессор, главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве», Россия, г. Тамбов, e-mail: viitinlab8@bk.ru.

Author credentials Affiliations

Nagdaev Vladimir – Candidate of Chemical Sciences, Leading Researcher of Federal State Budgetary Scientific Institution "All-Russian Research Institute for the Use of Technics and Petroleum Products in Agriculture", Russia, Tambov, e-mail: viitinlab8@bk.ru.

Zhernovnikov Dmitry – Engineer of Federal State Budgetary Scientific Institution "All-Russian Research Institute for the Use of Technics and Petroleum Products in Agriculture", Russia, Tambov, e-mail: viitinlab8@bk.ru.

Ostrikov Valery – Full Doctor of Technical Sciences, Chief Researcher of Federal State Budgetary Scientific Institution "All-Russian Research Institute for the Use of Technics and Petroleum Products in Agriculture", Russia, Tambov, e-mail: viitinlab8@bk.ru.

Поступила в редакцию (Received): 18.03.2020 Принята к публикации (Accepted): 20.04.2020

УДК 636.087.7:637.5.05'64

DOI: 10.35887/2305-2538-2020-2-111-117

СОВЕРШЕНСТВОВАНИЕ ТЕХНОЛОГИИ ОТКОРМА СВИНЕЙ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ КАЧЕСТВА ПРОДУКЦИИ

¹Шулаев Генаадий Михайлович ¹Милушев Ринат Келимулович ¹Энговатов Вячеслав Фёдорович

¹ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве»

Реферат. Разрабатывали состав и технологию приготовления функциональной кормовой добавки с комплексом биологически активных веществ и природным адсорбентом. В качестве природного адсорбента использовали природный бентонит. Производственными испытаниями установлено, что использование разработанной добавки в составе комбикормов за 10 дней до убоя свиней интенсифицирует обмен веществ, повышает содержание в крови общего белка, гемоглобина, гамма глобулина, свидетельствующего о высоком иммунном статусе животных. Среднесуточные приросты живой массы у свиней выросли на 2,8 %, улучшились потребительские качества продукции. В мясе опытной группы повысилась биологическая полноценность белка за счёт большего содержания в нём незаменимых аминокислот на 0,44 % (триптофан, лейцин, изолейцин). В результате белково-качественный показатель мяса этих животных превосходил контрольные образцы на 3,35 единицы. Влагосвязывающая способность мяса в опытной группе была выше на 6.0% (p < 0.05), а интенсивность окраски на 3.0 ед. экстинкции (p < 0.05), что согласуется с большим на 1,5 г/л содержанием в крови гемоглобина. Эти показатели характеризуют высокие технологические и потребительские качества свиноводческой продукции. Мясо этих животных отличалось по количеству витаминов (рибофлавин, биотин и фолиевая кислота), при этом в нём свинца было меньше на 2,4 мкг. Дегустационная оценка дала положительные результаты.

Ключевые слова: функциональная кормовая добавка, природный адсорбент, качественные показатели свиноводческой продукции.