

**Ключевые слова:** дизельное топливо, экологическая опасность, сернистые соединения, вредные выбросы, присадки.

*Семитківська Таїса Олексіївна, кандидат технічних наук, доцент, кафедра екології та охорони навколишнього середовища, Кіровоградський національний технічний університет, Україна, e-mail: semitkovskaya@mail.ru.*

*Семитковская Таисия Алексеевна, кандидат технических наук, доцент, кафедра экологии и охраны окружающей среды, Кировоградский национальный технический университет, Украина.*

*Semytkinska Tayisiya, Kirovohrad National Technical University, Ukraine, e-mail: semitkovskaya@mail.ru*

УДК 629.735.03:662.75:621

DOI: 10.15587/2312-8372.2015.51422

Кузнєцова О. Я.

## ДОСЛІДЖЕННЯ ДЕСТРУКЦІЇ АНТИПІННОЇ ПРИСАДКИ

Досліджено структурні перетворення в молекулах антипінної присадки, які відбуваються при тривалому використанні гідравлічної оливи «Гідронікойл FH-51». Знайдено, що молекули присадки зазнають деструкції з розривом зв'язків Si–O, в наслідок чого утворюються низькомолекулярні структури, здатні до ущільнення та термодеструктивних перетворень. Встановлено, що утворюються кисневмісні сполуки в результаті окиснення вуглеводнів всіх типів та деструкції антипінної присадки.

**Ключові слова:** антипінна присадка, старіння оливи, деструкції молекул, кисневмісні сполуки, окиснення вуглеводнів.

### 1. Вступ

При переробці нафти з застосуванням певних технологічних процесів створюється визначений вуглеводневий склад гідравлічних оливи, що забезпечує необхідні експлуатаційні властивості оливи. З метою покращення окремих експлуатаційних властивостей до складу оливи додаються присадки. Під дією зовнішніх факторів з часом експлуатації в гідросистемі повітряного судна як молекули вуглеводнів, так і присадок здатні до хімічних перетворень, що у свою чергу, знижує гарантований ресурс придатності оливи та рівень безпеки польотів, і надійність роботи агрегатів гідравлічної системи.

У зв'язку з цим актуальною є задача дослідження перетворень, які перебігають в молекулах присадок при тривалому використанні та взаємодія останніх з вуглеводнями оливи.

### 2. Аналіз літературних даних та постановка проблеми

Зокрема, однією з таких присадок є антипінна присадка. Для запобігання піноутворення до гідравлічних оливи типу «Гідронікойл FH-51» вводиться органосилоксановий полімер [1]. На рис. 1 подано її загальну структурну формулу.

На місці радикалів  $R$  можуть бути  $\text{CH}_3$ -,  $\text{C}_2\text{H}_5$ - та  $\text{C}_3\text{H}_7$ -групи або їх суміш в залежності від технології виробництва та складу вихідних компонентів.

Утворення піни виникає в процесі експлуатації оливи внаслідок їх перемішування з повітрям при перекачуванні, під час наливу. Піноутворення погіршує змащування поверхонь тертя, погіршує роботу гідравлічної системи, прискорює окиснення оливи в присутності кисню повітря, в тому числі, утворення піни відбувається під час

добутку нафти. Автори роботи [2] дослідили ефективність руйнування піни в нафті за допомогою різних присадок, зокрема, з'ясували, найбільшу ефективність поліестерових сполук.

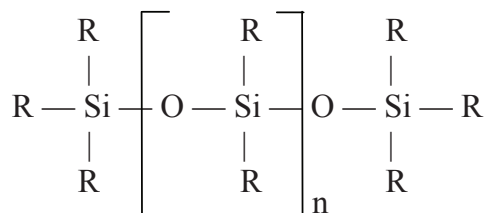


Рис. 1. Загальна структурна формула поліорганосилоксанової рідини

Присутність в гідравлічній оливі води та продуктів окиснення вуглеводнів посилює піноутворення [1], що погіршує експлуатаційні властивості оливи. В роботах [3, 4] досліджено нові методи очистки гідравлічних оливи від емульсійної води та механічних домішок, що опосередковано має запобігати піноутворенню. Автори робіт [5–7] дослідили старіння гідравлічної оливи автономних гідроприводів систем управління ракетно-космічною технікою та встановили її оптимальний вуглеводневий склад, в тому числі необхідну кількість присадок. В роботах [8, 9] досліджено особливості перебігу реакцій окиснення молекул вуглеводнів гідравлічної оливи «Гідронікойл FH-51». У свою чергу, руйнування молекул антипінної присадки при тривалому використанні оливи спричиняє порушення механізму піногасіння та прискорює старіння оливи. У зв'язку з цим, дослідження механізму руйнування молекул антипінної присадки при тривалому використанні оливи «Гідронікойл FH-51» залишається актуальною проблемою.

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

Об'єктом даного дослідження є процес структурних перетворень у молекулах антипінної присадки — поліоргансилоксанової рідини — при тривалому використанні оливи «Гідронікойл FH-51».

Метою роботи є дослідження механізму структурно-групового перетворення молекул поліоргансилоксанової рідини при тривалому використанні оливи «Гідронікойл FH-51» та їхньої взаємодії з вуглеводнями оливи.

Відповідно до поставленої мети визначено такі задачі:

- дослідити структурно-груповий склад молекул поліоргансилоксанової рідини, яка міститься у зразках оливи;
- дослідити структурно-груповий та гомологічний склад продуктів взаємодії поліоргансилоксанової рідини з молекулами вуглеводнів зразків оливи.

### 4. Результати досліджень структурних перетворень в молекулах поліоргансилоксанової рідини при тривалому використанні оливи «Гідронікойл FH-51»

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 зли-тої із гідросистеми повітряного судна після 3600 годин напрацювання. У табл. 1 подано результати рідинно-хроматографічного розділення за методикою [10] залишків зразків оливи на окремі фракції та вміст поліоргансилоксанової рідини в бензольних фракціях зразків. Знайдено, що антипінна присадка та продукти її деструкції потрапили частково в бензольну, частково в етанольну фракції зразків залишків.

Таблиця 1

Фізико-хімічні характеристики хроматографічних фракцій зразків залишків оливи

Фізико-хімічні характеристики та структурно-груповий склад	Вміст, % відн.			
	М1	М2	М3	М4
Загальний вміст бензольних (ароматичні і ненасичені вуглеводні) фракцій, % мас.	6,9	2,9	6,3	9,8
Загальний вміст етанольних (кисневмісні сполуки) фракцій, % мас.	3,9	2,7	3,2	0,23
Вміст поліоргансилоксанової рідини та продуктів її деструкції в бензольних фракціях	39,1	47,7	51,9	28,6

За даними мас-спектрального аналізу [11] бензольних фракцій зразків залишків оливи, встановлено 4 типи структурних молекул, що входять до складу поліоргансилоксанової присадки. До першого (I) типу належать молекули масами 73 та 74 а. о. м., у складі яких замість радикалів R (рис. 1) містяться CH<sub>3</sub>-групи. До другого (II) типу належать молекули масами 87 та 88 а. о. м., які містять замість R радикалів CH<sub>3</sub>- та C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-групи. До третього (III) типу належать молекули масами 101 та 102 а. о. м., які містять замість R радикалів C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>- та CH<sub>3</sub>-групи. До четвертого (IV) типу належать моле-

кули масами 115 та 116 а. о. м., які містять замість R радикалів C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>- та C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-групи.

Результати мас-спектрального аналізу доводять, що молекулярні іони поліоргансилоксану зазнають дисоціативного розпаду з утворенням найбільш характерних сполук. На рис. 2, а та рис. 2, б подано фрагменти, які утворилися при розпаді уламків I-ої структури. На рис. 2, в та рис. 2, г подано фрагменти, які утворилися при розпаді уламків II-ої структури.

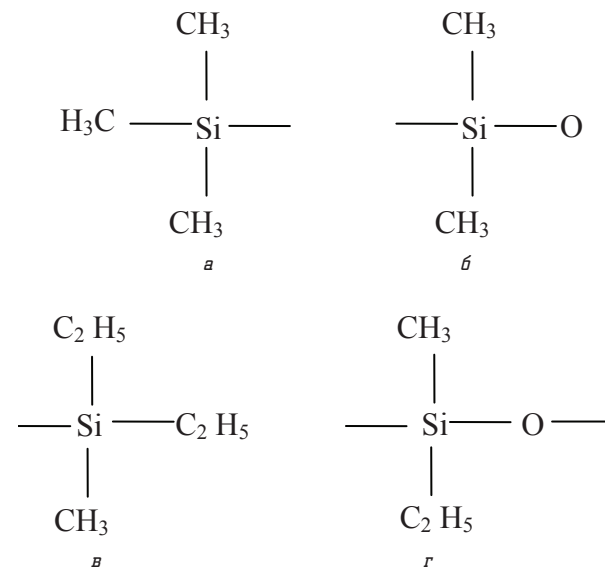


Рис. 2. Структурні фрагменти, утворені при розпаді уламків: а, б — I-ої структури; в, г — II-ої структури

На рис. 3, а та рис. 3, б подано фрагменти, які утворилися при розпаді уламків III-ї структури. На рис. 3, в та рис. 3, г подано фрагменти, які утворилися при розпаді уламків IV-ої структури.

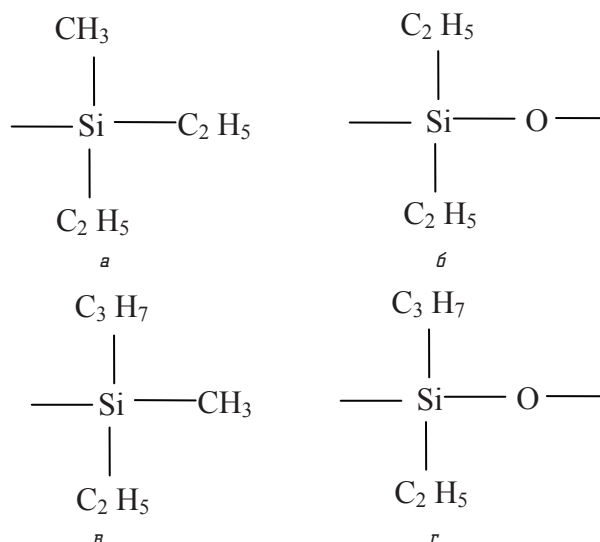


Рис. 3. Структурні фрагменти, утворені при розпаді уламків: а, б — III-ї структури; в, г — IV-ої структури

Процеси деструкції кремнійорганічної рідини відбуваються впродовж всього часу роботи оливи в гідросистемі повітряного судна. Встановлено, що у зразку М2 оливи вміст продуктів деструкції цієї присадки збіль-

шився на 8,6 % (табл. 1), а у зразку М3 – на 12,8 % порівняно зі зразком М1. Натомість, у зразку залишку М4 оливи вміст антипіної присадки зменшився на 10,5 % порівняно зі зразком залишку М1 оливи, що свідчить про вищеописані процеси деструкції молекул присадки і утворення її низькомолекулярних гомологів, які википають в межах температур кипіння другої фракції [9].

У табл. 2 наведено результати визначення інтенсивностей піків в мас-спектрах іонів уламків, які утворилися при деструкції молекул поліорганосилоксанової рідини.

Таблиця 2

Фізико-хімічні характеристики етанольних фракцій зразків залишків оливи

Масові числа характеристичних піків молекулярних і іонів уламків, а. о. м.	Інтенсивність піків, мм		Масові числа характеристичних піків молекулярних і іонів уламків, а. о. м.	Інтенсивність піків, мм	
	М2	М3		М2	М3
31	13	24	86	48	73
43	800	990	87	355	330
44	160	260	88	420	335
45	53	280	99	125	110
57	910	900	100	17	32
58	85	80	101	37	210
59	50	60	102	32	90
60	6	47	115	110	175
71	540	470	116	60	110
72	36	66	129	55	80
73	45	130	130	22	25
74	100	100	143	28	65
85	370	340	144	14	12

Як бачимо з табл. 2, до складу кисневмісних сполук етанольних фракцій зразків залишків гідравлічної оливи «Гідронікойл FH-51» входять вторинні спирти – маси піків характеристичних іонів-уламків 45, 59, 73, 87, 101 і т. д., альдегіди і кетони – піки перегрупованих іонів з масами 44, 58, 72, 86 і молекулярних іонів з масами в гомологічному ряду 100, 115, 129 і т. д. [12]. Інтенсивні піки в мас-спектрах етанольних фракцій з масами 73 і 74, 87 і 88, 101 і 102, 115 і 116 обумовлені кремнійорганічними сполуками. Результати дослідження інфрачервоних спектрів етанольних фракцій зразків залишків оливи підтверджують вищеописану структуру і відносний вміст кисневмісних сполук. Встановлено, що інтенсивні смуги поглинання в етанольних фракціях зразків залишків М2 та М3 оливи «Гідронікойл FH-51» при  $1735\text{ см}^{-1}$  обумовлені наявністю в оливі альдегідів і кетонів (поглинання груп  $\text{C}=\text{O}$ ), а поглинання в області  $2800\text{--}3600\text{ см}^{-1}$  обумовлено валентними коливаннями  $\text{OH}$ -груп в спиртах та кислотах. Інтенсивні смуги поглинання при  $1480\text{ см}^{-1}$  обумовлені деформаційними коливаннями  $\text{C-H}$ -зв'язків в  $\text{-CH}_2$ -групах, а смуги при  $1370\text{ см}^{-1}$  в групах  $\text{-CH}_3$  поліорганосилоксанової рідини та аліфатичних спиртів, альдегідів і кетонів.

## 5. Висновки

У результаті проведених досліджень:

1. Встановлено, що в процесі експлуатації гідравлічної оливи «Гідронікойл FH-51» молекули антипіної присадки зазнають деструкції з розривом зв'язків Si–O при внутрішньо молекулярних перегрупованнях, в результаті чого утворюються низькомолекулярні структури, здатні до ущільнення та термодеструктивних перетворень.
2. Знайдено, що з часом нальоту в оливі «Гідронікойл FH-51» утворюються кисневмісні сполуки в результаті окиснення вуглеводнів всіх типів та деструкції антипіної кремнійорганічної присадки.

## Література

1. Коняев, Е. А. Химмотология авиационных масел и гидравлических жидкостей [Текст] / Е. А. Коняев, М. Л. Немчиков. – М.: МГТУГА, 2008. – 81 с.
2. Rezende, D. A. Evaluation of the efficiency of polyether-based antifoams for crude oil [Text] / D. A. Rezende, R. R. Bitencourt, C. R. E. Mansur // Journal of Petroleum Science and Engineering. – 2011. – Vol. 76, № 3–4. – P. 172–177. doi:10.1016/j.petrol.2011.01.009
3. Гаража, В. В. Аналитическая оценка эффективности работы электроочистителя с волокнистым диэлектрическим наполнителем [Текст] / В. В. Гаража, Динь Тан Хынг // Вісник НАУ. – 2007. – № 1. – С. 153–158.
4. Гаража, В. В. Очистка авиационных гидравлических и моторных масел от эмульсионной воды и механических примесей в квазипостоянном электрическом поле [Текст] / В. В. Гаража, С. А. Халиль // Вестник КМУГА. – 1998. – № 1. – С. 82–87.
5. Тыщенко, В. А. Оценка старения гидравлических масел [Текст] / В. А. Тыщенко, Т. Н. Шабалина, Е. В. Лобзин, Л. А. Полякова, Л. Д. Калинина // Химия и технология топлив и масел. – 1993. – № 7. – С. 35–36.
6. Шейкина, Н. А. Механизм ингибирующего действия дифениламина в процессе окисления гидравлических масел [Текст] / Н. А. Шейкина, Л. В. Петров, Б. Л. Психа, В. В. Харитонов, В. А. Тыщенко, Т. Н. Шабалина // Нефтехимия. – 2006. – Т. 46, № 1. – С. 37–43.
7. Шейкина, Н. А. Влияние углеводородного и структурно-группового состава основ гидравлических масел РМ и МГ-7-Б на их эксплуатационные свойства [Текст] / Н. А. Шейкина, В. А. Тыщенко, Т. Н. Шабалина, О. Е. Шабалина // Известия ВУЗов. Серия «Химия и химическая технология». – 2005. – Т. 48, № 10. – С. 43–47.
8. Кузнецова, О. Я. Дослідження старіння мінеральних гідравлічних олив. I. 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
9. Кузнецова, О. Я. Дослідження старіння мінеральних гідравлічних олив. II. Гомологічно-груповий склад фракцій [Текст] / О. Я. Кузнецова // Технологічний аудит та резерви виробництва. – 2015. – № 4/4(24). – С. 12–15. doi:10.15587/2312-8372.2015.47596
10. Закупра, В. А. Ускоренная жидкостная хроматография масел в производстве сульфонатных 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.
11. Полякова, А. А. Молекулярный масс-спектральный анализ нефти [Текст] / А. А. Полякова. – М.: Недра, 1973. – 184 с.
12. Будзикович, Г. Интерпретация масс-спектров органических соединений [Текст] / Г. Будзикович, К. Джерасси, Д. Уильямс. – М.: Мир, 1966. – 324 с.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ДЕСТРУКЦИИ АНТИПЕНОЙ ПРИСАДКИ

Исследованы структурные превращения в молекулах антипеной присадки, происходящие при длительном применении гидравлического масла «Гидронікойл FH-51». Обнаружено,

что молекулы присадки подвергаются деструкции с разрывом связей Si–O, в результате чего образуются низкомолекулярные структуры, способные к уплотнению и термодеструкции. Установлено, что образуются кислородсодержащие соединения в результате окисления всех типов углеводородов и деструкции молекул антипенной присадки.

**Ключевые слова:** антипенная присадка, старение масла, деструкция молекул, кислородсодержащие соединения, окисление углеводородов.

*Кузнєцова Олена Яківна, доктор педагогічних наук, доцент, завідувач кафедри теоретичної та прикладної фізики, Національний авіаційний університет, Київ, Україна, e-mail: elena2055@ukr.net.*

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

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

УДК 622.785:629.5

DOI: 10.15587/2312-8372.2015.51426

Казимиренко Ю. О.,  
Лебедева Н. Ю.

## ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ ПОКРИТТЯ З ПОРОШКІВ БРОНЗИ ТА БАБІТУ МЕТОДОМ ГАРЯЧОГО ПРЕСУВАННЯ

*Досліджено можливість формування покриття з порошків бронзи та бабіту на поверхні сталевого виробу методом гарячого пресування. Розроблено експериментальну установку, досліджено структуру та властивості покриття. Розроблений спосіб на відміну від інших дозволяє використовувати в якості сировини здрібнену стружку та може бути застосований для виготовлення та ремонту одиничних виробів суднової запірної арматури.*

**Ключові слова:** гаряче пресування, порошки бронзи, стружка бабіту, покриття.

### 1. Вступ

Застосування порошкових покриттів є одним з перспективних напрямів відновлення зношених виробів. Протягом експлуатації запірні арматури вантажних систем суден-хімовозів, плавучих споруд, які призначені для збирання та зберігання небезпечних речовин, піддається інтенсивному зношуванню, що може призвести до аварійних ситуацій [1, 2]. Из-за зростання цін на енергоносії та металопродукцію стає необхідним впровадження нових ремонтних технологій, які зможуть забезпечувати економію матеріально-технічних витрат.

### 2. Аналіз досліджень та публікацій

Традиційно для виготовлення запірних клапанів, фланців, кранів, вентилів застосовують литі деталі з міді (марки М1, М2, М3), мідно-нікелевих сплавів типу МНЖ, бронзи (марки Бр.АМц9-2, Бр.О10, Бр.О19) [3]. Серед перспективних методів виготовлення арматурних виробів у суднобудуванні основна перевага надається технологіям з'єднання різномірних матеріалів та сплавів: гарячій прокатці, зварюванню вибухом, методам порошкової металургії, які дозволяють отримувати принципово нові композиційні матеріали з новими властивостями [4, 5]. Застосування методів газотермічного напилення [6] для формування нових та відновлення зношених виробів не є рентабельним. Енергоєфективним та продуктивним є спосіб електроконтактного припікання [7], оснований на процесі нагрівання відновлюваної деталі та металевого порошку за допомогою пропускання електричного струму. Обмеження цього способу поля-

гає у вимогах до дисперсності порошкових матеріалів. В роботі [8] показано можливість відновлення зношених валів електроконтактним приварюванням сталевих дрозів з порошковим шаром. Не звертаючи уваги на явні переваги, даний спосіб не є рентабельним для відновлення одиничних деталей (фланців, кранів, вентилів тощо). В роботі [9] показано, що перспективними є методи припікання металевих порошків до поверхні деталей, але формування надійного з'єднання потребує використання спеціальних способів активації, зокрема хімічної, температурної та силової. Застосування тиску пресування дозволяє суттєво скоротити час, обмежити додавання хімічних активаторів, але вимагає застосування складного устаткування. Нові тенденції розвитку технологій спрямовані на зменшення матеріальних витрат за рахунок більш раціонального використання сировини. Альтернативним напрямком є застосування в технологіях порошкової металургії відходів виробництва [10]. При обробці заготовок з кольорових сплавів основну масу відходів складає стружка, подальша переробка якої за допомогою металургійних методів не є рентабельною через значний відсоток вигару металів та високу енергоємність. Але в науковій літературі відсутні публікації, які присвячені формуванню покриттів на поверхні виробів методами порошкової металургії з використанням відходів виробництва.

### 3. Об'єкт, мета та завдання досліджень

*Об'єкт досліджень* — фізико-хімічні процеси, які супроводжують формування покриття методом гарячого пресування.