

УДК 662.754

## ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕЙСТВИЯ ПРОТИВОВОДОКРИСТАЛЛИЗАЦИОННЫХ ЖИДКОСТЕЙ ДЛЯ РЕАКТИВНЫХ ТОПЛИВ

А.В. ОРЕШЕНКОВ, Н.Н. ГРИШИН

Рассмотрены вопросы оценки эффективности действия противоводокристаллизационных жидкостей. Приводятся описание методов квалификационной оценки и нормы на определяемые показатели эффективности.

**Ключевые слова:** противоводокристаллизационная жидкость, эксплуатационное свойство, квалификационные методы.

Развитие авиационной техники в направлении повышения надежности и увеличения ресурса авиационных двигателей и систем, обеспечивающих их работу (топливопитания и автоматического регулирования), выдвигает высокие требования к качеству реактивных топлив с противоводокристаллизационными жидкостями (ПВКЖ), применяемыми для предотвращения образования кристаллов льда и кристаллизации эмульсионной воды в топливе. При увеличении содержания эмульсионной воды в топливе концентрация ПВКЖ может оказаться недостаточной для ее удержания в топливе. Опыт эксплуатации авиационной техники свидетельствует о том, что при попадании в топливную систему летательных аппаратов (ЛА) воды и образовавшихся водных отстоев ПВКЖ, содержащих экстрагированные из топлива поверхностно-активные вещества, происходит нарушение работы топливной автоматики, ускорение коррозионных процессов на границе с конструкционными металлами и разрушение герметизирующих покрытий топливных баков. При этом топлива с ПВКЖ должны обеспечивать не только надежную эксплуатацию летательных аппаратов, но и гарантировать безотказную работу аэродромного наземного заправочного комплекса, сохранять свое качество в пределах установленных норм при длительном хранении в баках авиатехники.

В целом эффективность ПВКЖ представляет собой эксплуатационное свойство, определяемое физико-химическими свойствами – растворимостью в топливе при отрицательной температуре, поверхностной активностью, способностью растворять кристаллы льда в топливе, коррозионными свойствами и воздействием на герметик, которое в основном зависит от состава и строения молекул ПВКЖ, а также наличия в них технологических примесей. Для допуска к применению ПВКЖ, полученных с незначительным изменением сырья, технологии, компонентного состава и отдельных показателей качества, оценка эффективности ПВКЖ ограничивается только этапом квалификационных испытаний всех опытных образцов ПВКЖ. Определение показателей физико-химических свойств ПВКЖ производят методами, позволяющими при малых затратах времени, сил и средств оценить уровень этого эксплуатационного свойства.

Сущность метода оценки способности ПВКЖ растворяться в топливе при отрицательных температурах заключается в определении оптической плотности топлива с ПВКЖ при положительной и отрицательной температурах с последующим расчетом величины растворимости жидкости в топливе.

Оптическую плотность топлива с ПВКЖ определяют фотоколориметром ФЭК-56М (КФК-2МП, ФЭК-М и др.). В кварцевую кювету фотоколориметра наливают (до метки 8 см<sup>3</sup>) раствор испытуемого образца ПВКЖ в топливе в концентрации: тетрагидрофуруриловый спирт (ТГФ) - 0,5% масс.; этилцеллозольв (жидкость «И») с метанолом в соотношении 1:1 (жидкость И-М) - 0,4% масс.; ТГФ с метанолом в соотношении 1:1 (жидкость ТГФ-М) и жидкость ПВКЖ-М [1] -

0,3% масс.; измеряют его оптическую плотность в кювете при температуре 20° С и после охлаждения со скоростью 8° С/ч до температуры минус 20° С.

Показатель растворимости ПВКЖ в топливе в процентах вычисляют как отношение оптических плотностей раствора при температурах 20° С и минус 20° С с точностью до 1%. За результат оценки растворимости ПВКЖ в топливе принимают среднее арифметическое значение результатов двух параллельных испытаний. Два результата оценки принимаются достоверными, если расхождение между ними не превышает 0,1% среднего арифметического значения измеряемых величин при доверительной вероятности 0,95.

Метод оценки поверхностно-активных свойств ПВКЖ в топливе заключается в определении величины межфазного натяжения на границе топливо – 5% масс. раствор ПВКЖ в воде и последующем расчете значения поверхностной активности ПВКЖ в топливе.

Перед испытанием все необходимое оборудование (стаканы, шприц и капилляр) промывают хромовой смесью, дистиллированной водой, спиртом этиловым и высушивают. В шприц вертикально (поршень сверху), укрепленный в штативе, с J-образным капилляром набирают топливо, поршень шприца жестко соединяют с подвижной штангой микрометра гладкого (МК-25 и др.) с ценой деления 0,01. Капилляр погружают в стеклянный стакан диаметром 50 мм и высотой 100 мм, содержащий 100 см<sup>3</sup> испытуемого раствора ПВКЖ в воде так, чтобы его срез находился по горизонтали и вертикали в середине раствора. Медленным вращением головки микрометра в раствор выдавливают каплю правильной формы так, чтобы ее отрыв происходил не ранее чем через 120 с. Определение повторяют 5 раз, фиксируя количество делений микрометра, соответствующие выдавливанию одной капли, затем меняют раствор ПВКЖ и повторяют испытание. Аналогично измеряют межфазное натяжение на границе топливо-вода.

Межфазное натяжение ( $\sigma$ ) в мкН/м на границе топливо-водный раствор ПВКЖ и топливо-вода рассчитывают по формуле

$$\sigma = \sigma_T \cdot \frac{n}{n_T},$$

где  $\sigma_T$  – межфазное натяжение на границе толуол-вода, равное  $35 \cdot 10^3$  мкН/м;  $n$  и  $n_T$  – среднее значение количества делений микрометра, полученное соответственно при испытании опытного образца и толуола.

Поверхностную активность ПВКЖ ( $G$ ) в мкН·м<sup>2</sup>/моль вычисляют по формуле

$$G = \frac{\sigma_1 - \sigma_2}{C},$$

где  $\sigma_1$  и  $\sigma_2$  – межфазное натяжение на границе соответственно топливо-вода и топливо-водный раствор ПВКЖ, мкН/м;  $C$  – концентрация ПВКЖ в воде, моль/м<sup>3</sup>. Сходимость результатов измерений  $G$  с доверительной вероятностью 0,95 не превышает 4 мкН·м<sup>2</sup>/моль.

Оценка способности ПВКЖ растворять кристаллы льда в топливе заключается в оценке изменения массы кристалла льда до и после контакта с топливом, содержащим ПВКЖ в течение установленного времени при заданной температуре.

Испытания проводят с использованием трех сухих фторопластовых ячеек, представляющих собой открытые цилиндрические сосуды внутренним диаметром 20 мм с высотой бортика 5 мм, толщиной днища и стенок 1-2 мм, которые перед использованием тщательно промывают хромовой смесью и спиртом.

В каждую ячейку пипеткой вводят 1 см<sup>3</sup> дистиллированной воды и охлаждают в термостате до температуры минус 10° С. Одновременно в термостат помещают три стеклянных бюкса с 40 см<sup>3</sup> 0,6% масс. раствора ПВКЖ в топливе. По истечении времени замораживания воды за 1 ч до испытания фторопластовые ячейки с водой поочередно извлекают из термостата, взвешивают на аналитических весах с погрешностью 1 мг и помещают обратно в термостат. Далее, не извлекая из термостата бюксов с топливом, на дно каждого из них с помощью пинцета помещают ячейку со льдом, закрывают бюксы и термостат, включив секундомер. По истечении 3 ч откры-

вают термостат и поочередно извлекают ячейки из бьюксов, протирают их фильтровальной бумагой и сразу взвешивают с погрешностью 1 мг.

Удельное уменьшение массы кристалла льда ( $\Delta m$ ) в мг/см<sup>2</sup> вычисляют по формуле

$$\Delta m = \frac{m' - m}{S},$$

где  $m'$  и  $m$  – масса ячейки с кристаллом льда соответственно до и после испытания, мг;  $S$  – площадь ячейки, см<sup>2</sup>.

Показатель  $\Delta m$  вычисляют с погрешностью 1 мг/см<sup>2</sup>. За результат испытания принимают среднее арифметическое трех параллельных определений. Сходимость результатов оценки  $\Delta m$  с доверительной вероятностью 0,95 не превышает 14 мг/см<sup>2</sup> реальных значений измеряемой величины.

Оценка коррозионной активности водных растворов ПВКЖ заключается в определении с использованием рентгенофлуоресцентного анализа содержания железа и меди в продуктах коррозии металлов после их периодического контакта с водным раствором ПВКЖ, топливом и воздухом в приборе Пинкевича при температуре 80° С. Для испытаний в четыре стеклянные пробирки наливают испытуемый водный раствор ПВКЖ и 35 см<sup>3</sup> топлива ТС-1 (нефильтрованного), после чего пробирки опускают в предварительно нагретую масляную баню прибора Пинкевича. Четыре маркированных пластины из стали марки Ст. 3 и бронзы ВБ-23НЦ размерами (40×10×2,5) мм с отверстиями диаметром 2 мм, расположенные посередине на расстоянии 4 мм от одной из граней длиной 10 мм, отполированные пастой ERE (паста ГОИ), промытые водой и спирто-толуольной смесью (1:4) и высушенные фильтровальной бумагой, укрепляют на подвесках прибора, обеспечивающего их попеременное погружение в топливо или водный раствор ПВКЖ и нахождение на воздухе с частотой 16 раз в мин в течение 30 мин.

После проведенных испытаний каждую металлическую пластинку помещают на дно стакана с 50 см<sup>3</sup> фильтрованного через мембранный фильтр «Владипор» (тип МФАС-А2 по ТУ 6-05-221-620) топлива ТС-1 и обрабатывают в течение 60 с каждую из сторон ультразвуком с частотой 22 кГц, используя звуковой диспергатор типа УЗДН-2Т, опустив в топливо излучатель так, чтобы между поверхностью излучателя и обрабатываемой поверхностью пластинки расстояние было не более 2 мм.

Топливо с продуктами коррозии отфильтровывают через мембранный фильтр под вакуумом (разряжение от 70 до 100 мм рт. ст.), извлекают фильтр и определяют содержание металлов на поверхности фильтра с помощью рентгеновского бездифракционного анализатора БАРС-3.

За результат испытаний принимают среднее арифметическое значение концентрации металла четырех параллельных определений. Сходимость результатов оценки содержания железа или меди в продуктах коррозии пластинок после контакта с водным раствором ПВКЖ с доверительной вероятностью 0,95 не превышает 50% измеряемой величины.

Суть метода оценки агрессивного воздействия ПВКЖ на тиоколовый герметик заключается в оценке изменения его массы после контакта с водным раствором испытуемого образца ПВКЖ в герметичном контейнере без допуска кислорода при температуре 90° С в течение установленного времени.

Пластины герметика прямоугольной формы с размерами, обеспечивающими отношение их площади к объему водного раствора ПВКЖ, равное 0,05 см<sup>-1</sup>, вымачивают в топливе РТ в течение 24 ч, промывают в петролейном эфире, сушат при температуре 70° С не менее 6 ч, охлаждают в эксикаторе в течение 30 мин и взвешивают с погрешностью 0,001 г. Высушивание и взвешивание повторяют до получения расхождения между двумя последовательными взвешиваниями не более 0,001 г.

Подготовленные пластины (не менее трех) помещают в стеклянный стакан, закрепив их с помощью деревянных зажимов так, чтобы расстояние между пластинами и поверхностью стакана было не менее 5 мм. Стакан заполняют испытуемым раствором ПВКЖ в воде в соотноше-

нии, указанном в методе оценки коррозионной агрессивности ПВКЖ не более, чем на 75% объема, при этом уровень раствора над образцами герметика должен быть не менее 10 мм. Стакан с испытуемым образцом ПВКЖ помещают в герметичный контейнер, предварительно нагретый до температуры испытания, равной 90° С, и выдерживают при этой температуре 25 ч. По истечении времени испытаний образцы герметика извлекают из испытуемого образца жидкости, сушат фильтровальной бумагой и взвешивают с погрешностью 0,001 г. Высушивание и взвешивание повторяют до получения расхождения между двумя последовательными взвешиваниями не более 0,001 г.

Набухание герметика в испытуемой жидкости ( $H_M$ ) в процентах вычисляют по формуле

$$H_M = \frac{m_n - m_0}{m_0} \cdot 100, \%,$$

где  $m_n$  – масса образца после воздействия раствора ПВКЖ, г;  $m_0$  – масса образца после воздействия раствора ПВКЖ и доведения до постоянного веса, г.

Вымывание образца испытуемой жидкостью ( $B_M$ ) в процентах вычисляют по формуле

$$B_M = \frac{m_o - m_0}{m_o} \cdot 100, \%,$$

где  $m_o$  – масса образца после воздействия раствора, г;  $m_0$  – масса образца после воздействия раствора и доведения до постоянного веса, г.

За результат оценки изменения массы тиоколового герметика принимают среднее арифметическое значение трех параллельных определений этой величины. Сходимость результатов оценки с доверительной вероятностью 0,95 не превышает 11% по показателю  $H_M$  и 2,5% по показателю  $B_M$ .

Для обоснования норм на определяемые показатели проведена статистическая обработка результатов исследования качества товарных и опытных образцов ПВКЖ. Представительность результатов обеспечивалась охватом всей совокупности заводов-изготовителей ПВКЖ и отбором образцов с учетом их принадлежности к разным партиям.

Нормы на показатели эффективности действия ПВКЖ определяли с учетом границ доверительного интервала для заданной доверительной вероятности

$$P\{\bar{x} - \gamma_1 \leq x_0 < \bar{x} + \gamma_2\} = \alpha,$$

где  $P$  – вероятность;  $\alpha$  – доверительная вероятность;  $\bar{x}$  – точечная оценка показателя;  $x_0$  – истинное значение показателя;  $\gamma_1, \gamma_2$  – отклонения показателя при  $\alpha=0,95$ .

Доверительный интервал для стандартных отклонений значений показателей ( $\sigma_o^2$ ) построен с учетом того, что величина  $(n-1)S^2/\sigma_o^2$  распределена по закону  $\chi^2$  – распределение Пирсона с  $\nu=n-1$  степенями свободы

$$P\left[\frac{(n-1)S^2}{\sigma_o^2} < \chi_1^2\right] = \frac{0,5q}{100},$$

где  $n$  – объем выборки;  $q$  – уровень значимости.

На основании полученных интервальных оценок определены нормы на показатели эффективности ПВКЖ по минимальным или максимальным значениям диапазонов в зависимости от направления ухудшения физико-химических свойств ПВКЖ. Установленные нормы соответствуют фактическому уровню показателей качества товарных ПВКЖ и позволяют допускать к применению опытные образцы ПВКЖ с некоторым запасом качества, обеспечивающим нормальную эксплуатацию топливных систем ЛА.

Значения показателей качества, характеризующие эффективность ПВКЖ, приведены в табл. 1.

Таблица 1

## Нормы на показатели эффективности ПВКЖ

Показатели	ПВКЖ				
	«И»	И-М	ТГФ	ТГФ-М	ПВКЖ-М
Растворимость ПВКЖ в топливе, % отн., не менее	95	84	88	84	84
Поверхностная активность ПВКЖ в топливе, мкН·м <sup>2</sup> /моль, не менее	27	12	24	3	14
Изменение массы кристалла льда после контакта с топливом, содержащим ПВКЖ, мг/см <sup>2</sup> , не менее	37	40	42	66	50
Коррозионная активность водных растворов ПВКЖ по отношению к конструкционным материалам: содержание железа, г/т, не более содержание меди, г/т, не более	13 7	13 7	13 7	13 7	13 7
Воздействие водных растворов ПВКЖ на тиоколовые герметики: набухание, % отн., не более вымывание, % отн., не более	85 14	85 14	85 14	85 14	85 14

Представленные методы включены в типовые программы квалификационной оценки топлив для авиационных газотурбинных двигателей и используются при испытании новых образцов ПВКЖ и опытных, изготовленных с вовлечением нового сырья и изменением компонентного состава.

## ЛИТЕРАТУРА

1. ТУ 2432-127-05757587-98. Жидкость противоводокристаллизационная (ПВКЖ-М) к топливам для реактивных двигателей. Технические условия.

## ACTION EFFICIENCY ESTIMATION OF ANTI-ICING ADDITIVES FOR AVIATION FUELS

Oreshenkov A.V., Grishin N.N.

The questions of action efficiency estimation of anti-icing additives are considered. The description of qualifying estimation methods and norm of defined parameters efficiency is resulted.

**Keywords:** anti-icing additives, operational property, qualifying methods.

## REFERENCES

1. ТУ 2432-127-05757587-98. Жидкость противоводокристаллизационная (ПВКЖ-М) к топливам для реактивных двигателей. Технические условия. (In Russian).

**Сведения об авторах**

**Орешенков Александр Владимирович**, 1958 г.р., окончил Военную академию тыла и транспорта (1985), доктор технических наук, ведущий научный сотрудник ФАУ «25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России», автор 77 научных работ, область научных интересов – химмотология моторных топлив и оценка их качества.

**Гришин Николай Николаевич**, 1947 г.р., окончил МИНХ и ГП им. И.М. Губкина (1969), профессор, доктор технических наук, главный научный сотрудник ФАУ «25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России», автор 250 научных работ, область научных интересов – химмотология пластичных смазок.