

АНАЛИЗ МЕТОДОВ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ВОДЫ В АВИАЦИОННЫХ ГОРЮЧЕ-СМАЗОЧНЫХ МАТЕРИАЛАХ

Тарасенко О.Е.

Научный руководитель канд. техн. наук Кайзер Ю.Ф.

Сибирский федеральный университет

В процессе получения и применения нефтепродуктов постоянно возникает проблема их очистки от воды и механических примесей. Так как влияние воды и механических примесей на авиационные горюче-смазочные материалы (авиаГСМ) является одной из основных причин ухудшения эксплуатационных свойств. Загрязнение нефтепродуктов начинается на НПЗ и продолжается по всей цепочке их дальнейшего применения. Попадание воды в авиаГСМ неизбежно.

Эта проблема является весьма существенной для авиации, где требования к качеству горюче-смазочных материалов особенно высоки. Вода попадает в топливо и масла при проникновении продуктов сгорания в систему смазки, при реакции окисления масел и при их непосредственном контакте с воздухом. Это происходит при больших и малых дыханиях резервуаров, в результате попадания воды из воздуха, в виде инея со стенок баков и другим образом. Вода в нефтепродуктах может находиться как в растворенном, так и в свободном (эмульсионном или в виде отстоя) состоянии.

Вода в эмульсионном состоянии главным образом оказывает самое пагубное влияние на эксплуатационные свойства авиационных горюче-смазочных материалов. Образование и использование водно-масляных и водно-топливных эмульсий приводит к значительному экономическому ущербу.

Обводненные авиаГСМ вызывают:

- коррозионный износ оборудования;
- длительную продолжительность при подготовке авиаГСМ к эксплуатации;
- перемораживание оборудования в зимнее время;
- потери нефтепродуктов при сливе отстоев из цистерн топливозаправщиков и резервуаров;
- понижение смазывающих свойств авиаГСМ;
- снижение эффективности каталитических процессов;
- нарушения процессов сгорания топлива в двигателе.

В 2007 году был проведен анализ статистических данных обводнения нефтяных масел при эксплуатации авиационной техники. Было отобрано 248 проб масел из масляных и гидравлических систем техники, с разным ресурсом наработки систем и масел. В 92 случаях выявлено наличие воды, концентрация которой превышает требования нормативной документации. При том, что в РФ допустимое количество содержания воды в авиамаслах 0,03 % (по массе).

В настоящее время для определения содержания воды в авиаГСМ известны следующие методы: химические, электрохимические, физико-химические, физические, оптические, ядерно-физические. Далее рассмотрим подробнее выше перечисленные методы определения содержания воды.

Химические методы делятся на качественные и количественные. Качественные методы основаны на добавлении в нефтепродукт индикаторов (чаще всего соли). Например, в индикаторном элементе прибора определения загрязненности Титова (ПОЗ-Т) использована аналогичная лента, один слой которой пропитан серноокислой солью трехвалентного железа, а другой – желтой и красной кровяными солями.

Измерение содержания в топливе свободной воды и механических примесей с помощью прибора ПОЗ-Т основано на визуальной оценке состояния индикаторного элемента сразу после пропускания через него топлива в течение 7-10 с. Наличие одного голубого отпечатка свидетельствует о содержании свободной воды не более 0,0015 %, при наличии двух – не более 0,0025 %, при наличии трех – более 0,003 %. При пропускании топлива механические примеси оседают на фильтре, вызывая его потемнение. Количество механических примесей определяют сравнением отпечатка с контрольным отпечатком, соответствующим содержанию в топливе механических примесей 0,0002 %.

Для повышения эффективности визуального контроля наличия свободной воды к пробе топлива добавляют, например, марганцовокислый калий, который, растворяясь в воде, окрашивает её в характерный цвет, хорошо видимый на глаз. Количественные методы могут быть основаны на изменении объема газа, выделяемого при взаимодействии воды с некоторыми химическими веществами (гидрат кальция, нитрид магния, карбид кальция), либо на процессах титрования в жидкой среде, либо на измерении количества тепла, выделяемого в ходе взаимодействия воды с некоторыми веществами в условиях, исключающих теплообмен с окружающей средой (количество выделяемого тепла равно количеству содержания воды).

Электрохимические методы заключаются в измерении количества электричества, которое будет израсходовано на электрохимические процессы. Оно будет равным содержанию воды в том случае, если чувствительный в воде реагент способен образоваться на электроде электрохимической ячейки или продукты реакции могут быть количественно изменены при электролизе (по закону Фарадея). Данные методы пригодны для непрерывного определения воды в потоке нефтепродуктов. Преимущество их – высокая чувствительность и отсутствие необходимости в эталонных образцах, а основной недостаток – применение для извлечения воды из нефтепродукта инертного газа, требующего предварительной осушки.

Физико-химические методы определения содержания воды в нефтепродуктах основаны на индивидуальных свойствах воды. Отделение воды может быть достигнуто применением газовой хроматографии. Газовая хроматография основана на том, что между концентрациями вещества, находящегося в газовой фазе и в объеме жидкости, существует равновесие, количественно выражаемое коэффициентами адсорбции. Далее эти соединения разделяют потоком газа на две зоны. И путем лабораторной установки измеряют количество содержания воды. На эффективность разделения большое влияние оказывают температура и скорость газа-носителя, а также параметры колонки.

В качестве примера физико-химических методов можно привести метод Дина-Старка (ГОСТ 2477-65). Сущность метода состоит в нагревании пробы нефтепродукта с нерастворимым в воде растворителем и измерении объема сконденсированной воды. Однако минимальное содержание свободной воды, которое можно определить по данному методу составляет 0,03 %, что является пределом чувствительности метода. Таким образом, недостатки физико-химических методов ограничивают их применение, поэтому предпринимаются попытки усовершенствования.

Физические методы подразделяются на количественные и качественные методы определения воды в авиаГСМ. Качественное определение производится в лабораторных условиях по ГОСТ 1547-74 с помощью прибора, состоящего из масляной бани, в которую помещена пробирка с испытуемым авиамаслом. Если при нагревании масла до 130-150 °С наблюдается вспенивание масла или слышится потрескивание, следовательно, в пробе имеется вода. Также за рубежом применяются материалы, которые имеют свойство набухать при контакте с содержащейся в нефтепродукте

водой, либо светиться в присутствии воды при ультрафиолетовом облучении и т. п. А количественные физические методы являются неразрушаемыми методами определения содержания воды в нефтепродуктах. Наиболее распространены гравиметрия, измерение плотности и диэлькометрия. Эти методы как правило не требуют сложного оборудования. Далее рассмотрим один из вышеперечисленных методов.

Диэлькометрический метод (ГОСТ 14203-69) осуществляется с применением влагомеров. Влажность лабораторными влагомерами определяют путем заполнения емкостного датчика пробой нефти, отобранной заранее (по объему). В результате определения находят влажность в % по объему ($W_{об}$) и затем при необходимости вычисляют массовую концентрацию в %.

Массовую концентрацию воды ($W_{мас}$) в % вычисляют по формуле:

$$W_{мас} = \frac{W_{об}}{d} \quad (1)$$

где d – относительная плотность нефти (нефтепродукта) при 20 °С.

Определение содержание воды путем измерения диэлектрической проницаемости основано на том, что у нефтепродуктов этот показатель колеблется от 1,75 до 2,5, а у воды с учетом ее дипольного момента 81. Именно эта величина применяется при выводе теоретических формул смещения, выражающих связь диэлектрической проницаемости смеси с концентрацией воды.

К недостаткам физических методов можно отнести то, что определение влажности производится на лабораторных установках, т. е. стационарно. Созданные на основе ГОСТ 14203-69 приборы (Анализатор СИМ-4, Анализатор ВАД-40М) могут использоваться мобильно, но диапазон измерения содержания воды не подходит для использования их в авиации.

В основе *оптических методов* определения воды в авиаГСМ лежит измерение интенсивности поглощения света в любом диапазоне длин волн в соответствии с законом поглощения Бугера-Ламберта-Бера:

$$D = \frac{J_0}{J} = \ln \frac{1}{T} = K_v l c, \quad (2)$$

где D – оптическая плотность;

J_0 и J – сила соответственно падающего и проходящего света, св;

T – коэффициент пропускания;

K_v – коэффициент поглощения, m^{-1} ;

l – толщина поглощающего слоя, м;

c – концентрация воды по массе, %.

Для измерения влажности могут быть использованы: инфракрасная спектроскопия, нефелометрия, спектрофотометрия, фотоколориметрия, рефрактометрия. При применении прямого метода инфракрасной спектрометрии, поглощение излучения определяется молекулами воды, а при косвенном, концентрацию воды рассчитывают по интенсивности поглощения излучения другими соединениями, образующимися после количественной конверсии воды с соответствующим реактивом. Недостатком этих методов является взаимодействие воды с другими веществами, содержащимися в нефтепродуктах, это приводит к смещению указанных или появлению новых полос поглощения. Кроме того, молекулы некоторых веществ образуют ассоциаты за счет

водородных связей, инфракрасный спектр которых частично перекрывает полосы поглощения воды.

Из *ядерно-физических методов* могут применяться радиометрия и ядерно-магнитный резонанс. Однако данные методы требуют весьма сложной аппаратуры и являются довольно дорогостоящими. Радиометрия основана на реакциях радиационной химии, в которых водочувствительный реактив содержит радиоактивный элемент, переходящий после взаимодействия с водой в продукт реакции и служит для определения содержания воды в авиаГСМ. Выделяющийся в результате реакции с водой водород с примесью трития или ацетилен с радиоактивным углеводородом поступает в счетчик β -излучения. Зная активность исходного препарата, можно определить, какое его количество вступило в реакцию с водой и рассчитать содержание воды в пробе. А применение ядерно-магнитного резонанса, основанного на регистрации резонансного поглощения магнитной энергии ядрами водорода, находящимися в постоянном магнитном поле, позволяет произвести надежную идентификацию водорода, входящего в состав воды, и тем самым определить влажность нефтепродукта. Данные методы не получили большого распространения из-за применения радиоактивных элементов и дороговизны.

Таким образом, из всех выше перечисленных методов определения содержания воды в авиаГСМ большое распространение получил химический метод. На основе данного метода был разработан прибор ПОЗ-Т (ГОСТ 19820-74), который в настоящее время широко применяется в авиации.