

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ ПОТЕНЦИАЛЬНЫХ ВОЗМОЖНОСТЕЙ ПРЯМОГО ЭЛЕКТРОМЕТРИЧЕСКОГО МЕТОДА ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОДЕРЖАНИЯ СВОБОДНОЙ ВОДЫ В ТОПЛИВАХ ДЛЯ РЕАКТИВНЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

М. А. Суслин¹, В. В. Волков², И. И. Пасечников¹, Д. С. Попова¹

Кафедра теоретической и экспериментальной физики (1), suslinmikh@yandex.ru, ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный университет имени Г. Р. Державина», Тамбов, Россия; кафедра строительной механики (2), ФГБОУ ВО Воронежский государственный технический университет, Воронеж, Россия

Ключевые слова: добротность; прямой электрометрический метод; свободная вода; цилиндрический объемный резонатор.

Аннотация: Рассмотрены лабораторный метод Карла Фишера и прямой электрометрический микроволновый резонаторный метод, позволяющий отдельно определять микролитровые объемы свободной влаги. Представлен анализ потенциальных возможностей прямого электрометрического метода определения содержания свободной воды в топливах для реактивных двигателей. Проведены экспериментальные исследования порога чувствительности с использованием двух демонстраторов на частотах порядка $f = 5,5$ ГГц и $8,1$ ГГц при двух температурах исследуемой среды. Показаны преимущества данного метода – высокая чувствительность, простота и высокая скорость выполнения.

Введение

Как показала практика, надежная работа двигателей летательных аппаратов в значительной степени определяется чистотой используемого топлива. Одним из показателей, определяющих чистоту топлива, является содержание в нем *свободной воды*. Допустимая концентрация для отечественных реактивных топлив должна быть не более 0,0015 масс. % или 0,0012 об. % [1 – 3]. Попадая на металлическую поверхность топливных фильтров, свободная вода замерзает. Это может привести к остановке подачи топлива; снижению смазывающей способности топлива, вызывая сухое трение и приводящее к задирам и преждевременному износу силовой установки; повышению коррозионной активности органических кислот; усилению химической и электрохимической коррозии. В некоторых практических задачах наличие свободной воды в других углеводородах также недопустимо. Так наличие эмульсионной воды в трансформаторном масле может привести к электрическому пробую.

Существующий субъективный визуальный контроль в виде осмотра проб топлива в проходящем свете из баков воздушного судна перед вылетом нельзя признать достаточно надежным. Опытный оператор может определить в топливе свободную воду только приблизительно до концентрации 40 мкл/л [3].

В индикаторном элементе прибора определения загрязненности Титова (ПОЗ-Т) использована лента, один слой которой пропитан серноокислой солью

трехвалентного железа, другой – желтой и красной кровяными солями. Измерение содержания в топливе свободной воды и механических примесей с помощью ПОЗ-Т основано на визуальной оценке состояния индикаторного элемента после пропускания через него топлива в течение 7...10 с. Один голубой отпечаток свидетельствует о содержании свободной воды не более 0,0015 масс. %, два – не более 0,0025 масс. %, три – более 0,003 масс. %. Такой метод измерения относится к качественным методам и позволяет найти только указанные границы (в массовых или объемных процентах), но не количество влаги.

В настоящее время для определения свободной воды в жидких углеводородах, в частности авиационных топливах, широко распространен лабораторный метод Карла Фишера [4], сущность которого заключается во взаимодействии йода с сернистым ангидридом в присутствии воды с образованием йодистоводородной кислоты и серного ангидрида в среде метанола и пиридина. Данный метод позволяет определять в совокупности растворенную (гигроскопическую), кристаллизационную и свободную воду. Объем исследуемого керосина составляет менее 100 мл. Необходимость взвешивания образца (в граммах) до или после титрования с точностью до четвертого знака ограничивает метод лабораторными рамками. В зависимости от измеряемой концентрации время измерения может быть продолжительным, около 60 мин. Титр (водный эквивалент) реактива Фишера необходимо проверять через каждые 2–3 суток, а для особо точных анализов и при значительном колебании температуры воздуха и влажности ежедневно. Титр является токсичным, поэтому условия эксперимента требуют организации вентилирования помещения. Метод не позволяет отдельно измерять свободную воду (совокупность эмульсионной и осажденной).

Перспективным представляется использование высокочувствительного *прямого электрометрического метода* [5], в котором в качестве измеряемого параметра выступает величина диэлектрических потерь, зависящая от количества воды в системе. Суть метода заключается в помещении исследуемого объема влаги в пучность (максимум) электрического поля колебания H_{011} *цилиндрического объемного резонатора (ЦОР)*. Для данного колебания H_{011} пучность находится на середине радиуса и половине высоты резонатора. Далее капли прижимаются тонкой диэлектрической пластиной (трансформация в тонкий плоский слой) и измеряется изменение добротности, вызванное наличием объема влаги. Физической основой увеличения чувствительности является следующее. Силовые линии электрического поля пространственного колебания H_{011} представляют собой параллельные пластине-основанию концентрические окружности. Когда межфазные границы трансформируются и тонкий слой влаги становится частью поверхности пластины-основания, электрическое поле вне и внутри указанного объема прижатой капли согласно граничным условиям выравнивается (силовая линия электрического поля становится касательной поверхностям прижатой капли и пластины-основания). Поэтому в объеме прижатой капли возникает рост напряженности электрического поля, и, как следствие, растет чувствительность к диэлектрическим потерям.

Проведено экспериментальное подтверждение выдвинутой гипотезы на спроектированной лабораторной установке с использованием скалярного измерителя цепей Р2М-18 [5]. В предложенной конструкции ЦОР приняты меры по надежной фильтрации основного колебания H_{011} с сохранением его высокой *добротности* порядка 28 000 и частоты 2750 МГц. Внутренний объем первичного измерительного преобразователя на такой резонансной частоте составляет примерно 2 л, что для реализации компактного измерителя является существенным недостатком [5].

Постановка задачи

Уменьшение объема резонатора (увеличение резонансной частоты) с сохранением его добротности пропорционально смещает диапазон измерения объема влаги в область меньших значений, так как этому способствует увеличение относительного возмущающего объема. Дополнительным фактором увеличения чувствительности при переходе на более высокие частоты является изменение мнимой диэлектрической проницаемости воды $\dot{\epsilon}$ (наблюдается рост диэлектрических потерь): для воды при температуре 25 °С на частоте $f=5,56$ ГГц составляет $\dot{\epsilon} = 72 + j22$, а на частоте $f=2,750$ ГГц – $\dot{\epsilon} = 77 + j12$ (j – мнимая единица) [6]. В таблице 1 по материалам источника [6] показаны значения комплексных диэлектрических проницаемостей воды для трех частот и температур. Другим фактором, увеличивающим чувствительность, является измерение при более низких температурах за счет увеличения диэлектрических потерь в объеме свободной воды (см. табл. 1). Использование гидрофильного (хорошо смачиваемого водой) диэлектрического фильтра, служащего для отделения свободной воды из пробы углеводорода, равносильно прижатию капель.

Таким образом, исследование вопроса потенциальных возможностей прямого электрометрического метода определения содержания свободной воды является актуальным.

Результаты экспериментальных исследований

В статье представлены экспериментальные исследования порога чувствительности с использованием двух демонстраторов на частотах порядка $f=5,5$ ГГц и 8,1 ГГц при двух температурах исследуемой среды (рис. 1).

Фильтроматериал во внутренней полости ЦОР располагался в пучности поля по длине L и радиусу R резонатора (рис. 2). В качестве гидрофильного диэлектрического фильтроматериала использовался фильтр марки РММ 3509 (полипропилен/моно- и мультифиламент термоусаживаемый, каладрированный, степень пористости 5 мкм). При этом фильтр должен иметь заданную степень пористости с целью сбора капель воды из исследуемого объема углеводорода и малые СВЧ-потери. Гидрофильное свойство фильтра способствует хорошей его смачиваемости водой и, как следствие, равносильно прижатию капель.

В эксперименте капли воды непосредственно помещались на поверхность фильтра, смачивая его, и далее такой возмущенный объем помещался в полость ЦОР.

Таблица 1

Комплексная диэлектрическая проницаемость воды на СВЧ

Температура, °С	Частота f , ГГц		
	2,75	5,56	8,10
	$\dot{\epsilon} = \epsilon' + j\epsilon''$		
1	$\dot{\epsilon} = 80 + j23$	$\dot{\epsilon} = 64 + j37$	$\dot{\epsilon} = 50 + j41$
10	$\dot{\epsilon} = 78 + j13$	$\dot{\epsilon} = 69 + j31$	$\dot{\epsilon} = 58 + j37$
25	$\dot{\epsilon} = 77 + j12$	$\dot{\epsilon} = 72 + j22$	$\dot{\epsilon} = 65 + j29$

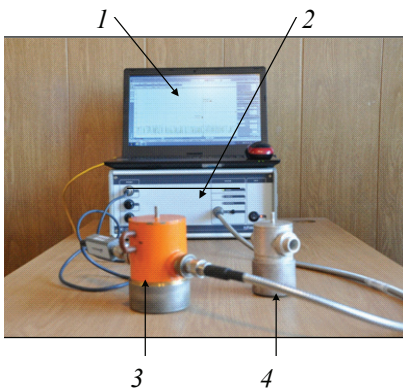


Рис. 1. Внешний вид демонстраторов
 1 – скалярный измеритель цепей P2M-18;
 2 – интерфейс управления P2M-18;
 3, 4 – демонстраторы в виде ЦОР

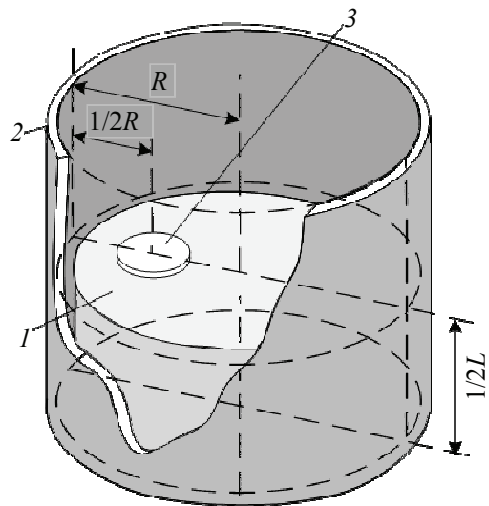


Рис. 2. Схема расположения фильтроматериала во внутренней полости ЦОР:
 1 – пластина-основание; 2 – корпус ЦОР;
 3 – положение фильтроматериала на середине радиуса ЦОР

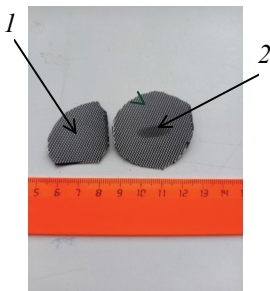


Рис. 3. Внешний вид фильтроматериала марки PMM 3509:
 1, 2 – сухой и смоченный водой фильтры соответственно

Дозирование влаги осуществлялось с помощью одноканального автоматического пипет-дозатора Hamilton Soft Touch, объем которого варьируется в диапазоне 50...1000 мкл, дискретность 0,1...2,0 мкл с погрешностью не более 1,5 %. На рисунке 3 показан внешний вид гидрофильного фильтра марки PMM 3509. Измерения температуры фильтра осуществлялись пирометром фирмы LINI-TUT303В.

В таблице 2 сведены экспериментальные значения нагруженных добротностей ЦОР с колебанием H_{011} и возмущением в виде сухого и смоченного водой фильтроматериала, где Q_0 – нагруженная добротность резонатора с сухим фильтром при различных температурах и частотах $f = 5,56$ ГГц, $f = 8,10$ ГГц; $Q_{1н}$ и $Q_{2н}$ – нагруженные добротности резонатора с фильтром, смоченным водой объемом 1 и 0,5 мкл соответственно.

Таблица 2

Экспериментальные значения добротности ЦОР с колебанием H_{011}

Добротность ЦОР	Частота f , ГГц					
	5,56			8,10		
	Температура, °С					
	2,5	13	20	0,5	15	25
Q_0	14010	13920	13900	3160	3130	3130
$Q_{1н}$	4150	5630	7310	610	1140	1450
$Q_{2н}$	7780	11600	12630	1320	2340	2710

Анализ экспериментальных результатов подтверждает представленное ранее предположение:

- уменьшение объема резонатора увеличивает относительный возмущающий объем;
- увеличение резонансной частоты и уменьшение температуры исследуемой среды вызывает рост мнимой диэлектрической проницаемости воды, что в совокупности приводит к росту чувствительности.

Измерение изменения добротности, вызванное наличием свободной влаги, является информативным параметром прямого электрометрического метода

$$\Delta Q = Q_0 - Q_H . \quad (1)$$

Поэтому, чем больше данный параметр, тем лучше метрологические свойства (в случае фиксированной абсолютной погрешности δQ измерения разности ΔQ). Погрешность измерения δQ разности ΔQ определяется абсолютными погрешностями измерения Q_0 и $Q_H - \delta Q_0$ и δQ_H соответственно. Для случая независимых случайных величин

$$\delta Q = \sqrt{\delta Q_0^2 - \delta Q_H^2} . \quad (2)$$

Отношения $(\Delta Q/Q_{1H}) \cdot 100\%$ и $(\Delta Q/Q_{2H}) \cdot 100\%$ для фильтров, смоченных водой объемом 1 и 0,5 мкл соответственно, показаны в табл. 3.

Таблица 3

Относительное изменение добротности ЦОР с колебанием H_{011}

Относительное изменение добротности, %	Частота колебания f , ГГц					
	5,56			8,10		
	Температура, °С					
	2,5	13	20	0,5	15	25
$(\Delta Q/Q_{1H}) \cdot 100\%$	235	145	90	420	170	115
$(\Delta Q/Q_{2H}) \cdot 100\%$	45	15	10	140	35	15

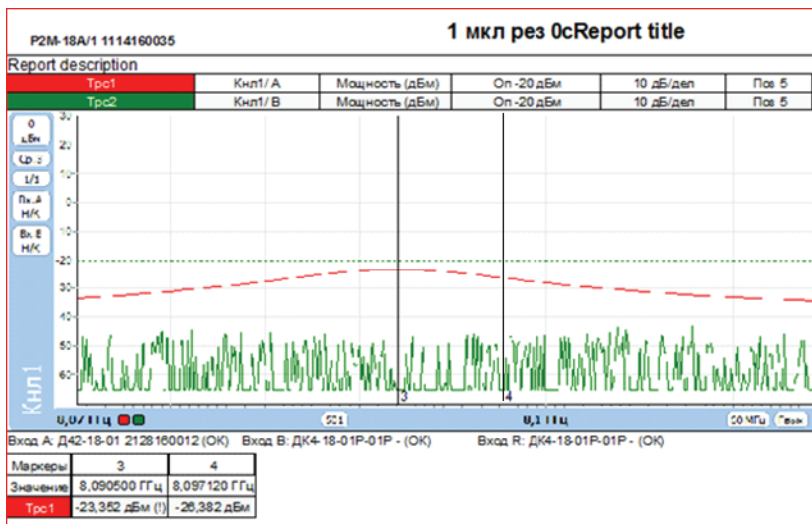


Рис. 4. Отчет измерений P2M-18 для случая фильтра, смоченного 1 мкл воды, температуры $t = 0,5$ °С и частоты $f = 8,10$ ГГц

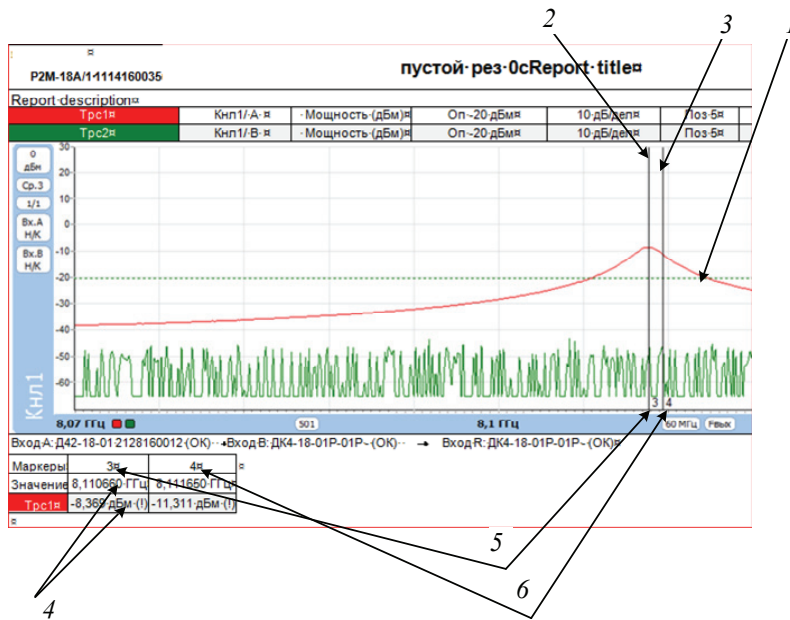


Рис. 5. Отчет измерений P2M-18

для случая сухого фильтра, температуры $t = 0,5$ °C и частоты $f = 8,10$ ГГц:

1 – резонансная кривая; 2 – трасса измерителя при резонансе; 3 – трасса измерителя, соответствующая уровню -3 дБ от затухания при резонансе; 4 – частота и затухание трассы; 5 – номер трассы при резонансе; 6 – номер трассы на уровне -3 дБ от затухания при резонансе

Наглядно потенциальные возможности прямого электрометрического метода определения содержания свободной воды иллюстрируют отчеты скалярного измерителя цепей P2M-18 для температуры $t = 0,5$ °C и частоты $f = 8,10$ ГГц (рис. 4, 5).

Наличие 1 мкл воды, смачивающей фильтроматериал марки РММ 3509, вызывает изменение исходной $Q_0 = 3160$ нагруженной добротности резонатора (возмущение в виде сухого фильтра) до значения $Q_{1н} = 610$. Перевод в объемную долю свободной воды выглядит следующим образом. Отделение 1 мкл воды с 1 литра топлива соответствует 0,0001 об. %, со 100 мл топлива – 0,001 об. %. Увеличение исходной нагруженной добротности резонатора Q_0 пропорционально позволяет улучшить метрологические свойства.

Заключение

Предлагаемый способ определения микролитровых объемов свободной влаги является прямым электрометрическим методом диапазона ниже 0,01 об. %. В мировой практике такие электрометрические методы отсутствуют. Потенциальные возможности разрабатываемого метода позволяют конкурировать с широко распространенным лабораторным методом Карла Фишера. В отличие от чувствительного к совокупной влаге (растворенной и свободной) метода Карла Фишера прямой электрометрический микроволновый резонаторный метод позволяет отдельно определять микролитровые объемы свободной влаги. К преимуществам можно отнести конкурентную цену и реализацию других перспективных возможностей, в частности, измерение влагосодержания твердых образцов, электрофизических характеристик материалов, металлических примесей в смазочных материалах.

Список литературы

1. ГОСТ 10227–2013. Топлива для реактивных двигателей. Технические условия. – М. : Стандартинформ, 2014. – 21 с.
2. ГОСТ 32595–2013. Топливо авиационное для газотурбинных двигателей ДЖЕТ А-1 (JET A-1). Технические условия. – М. : Стандартинформ, 2014. – 19 с.
3. СТБ 1634–2006. Топлива дистиллятные. Определение свободной воды и механических примесей визуальным методом. – Минск : Госстандарт, 2006. – 10 с.
4. ГОСТ Р 54281–2010. Нефтепродукты, смазочные масла и присадки. Метод определения воды кулонометрическим титрованием по Карлу Фишеру. – М. : Стандартинформ, 2014. – 16 с.
5. Суслин, М. А. Микроволновый резонаторный метод для исследования СВЧ потерь в каплях воды на твердой поверхности / М. А. Суслин, В. Ю. Прищепенко, В. В. Волков [и др.] // Конденсированные среды и межфазные границы. – 2015. – Т. 17, № 3. – С. 296 – 305.
6. Ахадов, Я. Ю. Диэлектрические свойства бинарных растворов / Я. Ю. Ахадов. – М. : Наука, 1977. – 399 с.

The Experimental Analysis of the Potential of the Direct Electrometric Method for Measuring the Free Water Content in Jet Engine Fuels

M. A. Suslin¹, V. V. Volkov², I. I. Pasechnikov¹, D. S. Popova¹

Department of Theoretical and Experimental Physics (1), suslinmikh@yandex.ru, Derzhavin Tambov State University, Tambov, Russia; Department of Structural Mechanics (2), Voronezh State Technical University, Voronezh, Russia

Keywords: quality factor; direct electrometric method; free water; cylindrical volumetric resonator.

Abstract: The laboratory method of Karl Fischer and the direct electrometric microwave resonator method, which makes it possible to separately determine microliter volumes of free moisture, are considered. An analysis of the potential capabilities of the direct electrometric method for determining the free water content in jet fuels is presented. Experimental studies of the sensitivity threshold were carried out using two demonstrators at frequencies of the order of $f = 5.5$ GHz and 8.1 GHz at two temperatures of the medium under study. The advantages of this method – high sensitivity, simplicity and high speed of execution – have been demonstrated.

References

1. GOST 10227-2013. *Topliva dlya reaktivnykh dvigateley. Tekhnicheskiye usloviya* [Fuel for jet engines. Specifications], Moscow: Standartinform, 2014, 21 p. (In Russ.).
2. GOST 32595-2013. *Toplivo aviatsionnoye dlya gazoturbinnnykh dvigateley DZHET A-1 (JET A-1). Tekhnicheskiye usloviya* [Aviation fuel for JET A-1 gas turbine engines (JET A-1). Specifications], Moscow: Standartinform, 2014, 19 p. (In Russ.).
3. STB 1634-2006. *Topliva distillyatnyye. Opredeleniye svobodnoy vody i mekhanicheskikh primesey vizual'nym metodom* [Distillate fuels. Determination of free water and mechanical impurities by visual method], Minsk: Gosstandart, 2006, 10 p. (In Russ.).
4. GOST R 54281-2010. *Nefteprodukty, smazochnyye masla i prisadki. Metod opredeleniya vody kulonometricheskim titrovaniyem po Karlu Fisheru* [Petroleum products, lubricating oils and additives. Method for determining water by coulometric titration according to Karl Fischer], Moscow: Standartinform, 2014, 16 p. (In Russ.).

5. Suslin M.A., Prishchepenko V.Yu., Volkov V.V. [et al.]. [Microwave resonator method for the study of microwave losses in water droplets on a solid surface], *Kondensirovannyye sredy i mezhfaznyye granitsy* [Condensed media and interphase boundaries], 2015, vol. 17, no. 3, pp. 296-305. (In Russ., abstract in Eng.).

6. Akhadov Ya.Yu. *Dielektricheskiye svoystva binarnykh rastvorov* [Dielectric properties of binary solutions], Moscow: Nauka, 1977, 391 p. (In Russ.).

Experimentelle Analyse der potenziellen Möglichkeiten der direkten elektrometrischen Methode zur Bestimmung des Freiwassergehalts in Düsentriebwerken

Zusammenfassung: Die Karl-Fischer-Labormethode und die direkte elektromagnetische Mikrowellenresonator-Methode, die es ermöglicht, die Mikrolitermengen freier Feuchtigkeit getrennt zu bestimmen, sind untersucht. Es ist die Analyse der potenziellen Möglichkeiten der direkten elektrometrischen Methode zur Bestimmung des freien Wassergehalts in Düsentriebwerken vorgestellt. Experimentelle Untersuchungen der Empfindlichkeitsschwelle sind mit zwei Demonstratoren bei Frequenzen in der Größenordnung von $f = 5,5$ GHz und 8,1 GHz bei zwei Temperaturen des untersuchten Mediums durchgeführt. Die Vorteile dieser Methode sind aufgezeigt – hohe Empfindlichkeit, Einfachheit und hohe Ausführungsgeschwindigkeit.

Analyse expérimentale du potentiel de la méthode électrométrique directe pour la détermination de la teneur en eau libre dans les carburants pour moteurs à réaction

Résumé: Sont examinées la méthode de laboratoire de Karl Fischer et la méthode de résonance micro-ondes électrométrique directe permettant de déterminer séparément les volumes de microlitres d'humidité libre. Est présentée une analyse du potentiel de la méthode électrométrique directe pour la détermination de la teneur en eau libre dans les carburants pour les moteurs à réaction. Sont réalisées des études expérimentales du seuil de sensibilité à l'aide de deux démonstrateurs à des fréquences de l'ordre de $f = 5,5$ GHz et 8,1 GHz à deux températures du milieu étudié. Sont présentés les avantages de cette méthode: haute sensibilité, simplicité et vitesse d'exécution élevée.

Авторы: *Суслин Михаил Алексеевич* – кандидат технических наук, доцент кафедры теоретической и экспериментальной физики, ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный университет имени Г. Р. Державина», Тамбов, Россия; *Волков Виталий Витальевич* – кандидат физико-математических наук, доцент кафедры строительной механики, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный технический университет», Воронеж, Россия; *Пасечников Иван Иванович* – доктор технических наук, профессор кафедры теоретической и экспериментальной физики; *Попова Дарья Сергеевна* – студент, ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный университет имени Г. Р. Державина», Тамбов, Россия.