

新型环境友好燃油系统防冰剂的研究

陈凯¹, 向海¹, 孙婷², 赁敦敏²

(1. 中国民用航空总局第二研究所, 四川 成都 610200;
2. 四川师范大学化学与材料学院, 四川 成都 610068)

摘要:新型环境友好燃油系统防冰剂是解决民用客机因燃油中的微量水凝结成冰导致供油管路堵塞的有效手段。对潜在的数种醇醚类燃油系统防冰剂进行了研究, 研究表明, 三乙二醇甲醚与现行燃油系统防冰剂二乙二醇甲醚具有类似的防冰性能, 能与水形成氢键, 有效降低水在喷气燃料中的结冰温度。通过对三乙二醇甲醚在不同条件下在油相及水相中溶解度及结冰温度的测试, 考察了其在水在喷气燃料中结冰行为的影响。结果表明, 只有当三乙二醇甲醚在水溶液中的体积分数高于60%时, 其与水溶液形成的混合物的结冰温度才有可能低于标准对喷气燃料规定的最高结冰温度。

关键词:防冰剂; 三乙二醇甲醚; 分配系数; 喷气燃料

中图分类号: TE626.22

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)11-0099-04

DOI: 10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2015.11.023

New environmental deicing agent for fuel system

CHEN Kai, XIANG Hai, SUN Ting, LIN Dun-min

(1. The Second Research Institute of CAAC, Chengdu 610200, China;

2. College of Chemistry and Material Science, Sichuan Normal University, Chengdu 610068, China)

Abstract: The trace water in the fuel system of civil aircraft is prone to be condensed into ice, which results in pipe blockage of the fuel system. A new environmental deicing agent for fuel system is an effective mean to solve the existing pipe blockage problem in fuel system. In this study, several potential deicing agents for alcohol ether fuel systems are investigated. The results show that triethylene glycol monomethyl ether has similar deicing ability to that of diethylene glycol monomethyl ether, which can form hydrogen bonding with water and reduce the freezing temperature of water in the jet fuel. The icing behavior of water in fuel system is studied by testing the solubility in aqueous and oil phase and the freezing temperature of triethylene glycol monomethyl ether. The results show that only when the content of triethylene glycol monomethyl ether in water is above 60%, the freezing temperature of the mixed solution can be lower than the highest one that the standard required for jet fuel.

Key words: deicing; triethylene glycol monomethyl ether; partition coefficient; jet fuel

喷气燃料在炼制、储存、运输、加注及使用过程中受各种内部及外部因素的影响, 燃料中将不可避免地混入少量水分。当飞机在高空飞行时, 周围的低温将会使燃油中含有的微量水凝结成冰, 如果不及有效将其移除, 这些冰将堆积成块造成燃油系统管路堵塞, 最终引发飞行事故^[1-2]。二乙二醇单甲醚是目前唯一被世界各国批准使用的飞机燃油系统防冰剂, 具有亲水及亲油双重性质, 因氢键的缘故而能够同水生成缔合物, 降低燃料中水的冰点, 同时增大燃料对水的溶解度^[3-4]。但因飞机设计上的差异, 目前二乙二醇单甲醚仅在军用飞机上使用, 很少在民用客机中应用。

尽管二乙二醇单甲醚作为燃油系统防冰剂在军用喷气燃料中应用了20多年, 然而, 近年来军用飞机维护过程中发现的油箱内部涂层脱落、油箱金属材料腐蚀等现象都逐步证实与燃料中加入的二乙二

醇单甲醚有关^[5-6]。美国环保署近期研究指出, 虽然喷气燃料中二乙二醇单甲醚的允许加入体积分数仅为0.07%~0.15%, 但当其随喷气燃料排入水体后不仅会对人类健康造成危害, 同时还会消耗水体中的氧气, 引发水体中有机物的死亡。针对上述情况, 笔者对潜在的数种燃油系统防冰剂进行了研究, 通过对其在不同条件下在油相及水相中溶解度及冰点的测试, 考察了其在水在喷气燃料中结冰行为的影响, 提出了达到最优防冰效果需要加入的添加剂浓度, 为新型燃油系统防冰剂的优化设计提供了基础性数据。

1 实验部分

1.1 实验用油

实验测试用油为国产3号喷气燃料, 由广西茂名石化生产。为考察新型燃油系统防冰剂在具有不

同含水量喷气燃料中的防冰效果,了解在极端状态下燃油系统防冰剂的防冰性能,根据美国机动车协会推荐规范 ARP 1401A 飞机燃油系统及部件防冰测试要求,分别制备了在标准大气压下,27℃环境中的含饱和水喷气燃料及总含水质量分数分别为 288 μg/g 及 618 μg/g 的含水喷气燃料。含饱和水喷气燃料被认为是满足飞机正常飞行操作的典型航空喷气燃料,总含水质量分数为 288 μg/g 的喷气燃料则被认为是可能在飞机燃油系统中出现水量的上限值,而总含水质量分数为 618 μg/g 的喷气燃料则主要被用于飞机部件实验,测试在大量结冰状态下飞机燃油系统零部件出现失灵的可能性。

1.2 结冰温度测试

含水喷气燃料结冰温度测试严格遵循美国材料测试协会标准 ASTM D5972 喷气燃料冰点标准测试方法(自动相转换法)进行。测试油样在光照条件下以(15±5)℃/min 的速度冷凝,设备中安装 1 组光学探头,用以实时监控油相中固体晶体的形成。一旦发现样品中有固态晶体形成,样品则以(10±0.5)℃/min 的加热速率升温直到最后 1 颗固体晶粒转变成液相。最后 1 颗固体晶粒转变为液相的温度即为测试燃料的冰点温度。

1.3 防冰剂在水相及油相中体积分数的测定

利用 Reichert AR200 数字折射仪测定燃油系统

防冰剂在水相中的体积分数,气相色谱-质谱联用仪测定其在油相中的体积分数。

2 结果与讨论

2.1 防冰剂初选

乙二醇单甲醚在喷气燃料中具有较好防冰性能的主要原因在于其具有油水互溶的性质,化合物本身所具有的羟基能够与燃料中溶解的水形成氢键,增加燃料对水的溶解度,使燃料对水的溶解由可逆过程转变为不可逆过程。当环境温度降低至 0℃时,水不会单独以晶体的形式结晶析出。因此,考察的新型燃油系统防冰剂也应油水互溶,且拥有能与水形成氢键的化学基团,降低水在喷气燃料中的冰点。同时,美国空军实验室的研究表明,造成飞机油箱内部涂层脱落的主要原因是因为乙二醇单甲醚的挥发性略高于喷气燃料的挥发性,这就导致在温度出现较大变化时,在低温条件下,在飞机油箱上方表面壁上会冷凝析出含高浓度的乙二醇单甲醚液珠,腐蚀飞机油箱内部的表面涂层^[6]。醇醚类有机化合物因其油水互溶性及本身所带有的羟基,使其成为理想的燃料系统防冰剂。然而,醇醚类有机化合物自身对非金属材料的腐蚀性又是制约其应用的关键。为降低醇醚类有机化合物对飞机内部油箱涂层材料的腐蚀,新型燃油系统防冰剂的挥发度应远

(上接第 98 页)

[2] 吴迪. 化学驱采出液破乳剂的研究和应用进展[J]. 精细化工, 2009, 26(1): 82-90.

[3] 樊三林. 超稠油破乳剂的研究[D]. 大庆: 大庆石油学院, 2005.

[4] 徐洪君. 水包油型聚合物驱采出液破乳剂的研究及其应用[J]. 工业用水与废水, 2013, 44(2): 45-48.

[5] 曲红杰, 孙新民, 毕红梅. 原油破乳剂的研究应用及发展方向[J]. 内蒙古科技与经济, 2007, 6: 97-98.

[6] 刘顺平. 稠油低温破乳的研究[D]. 黑龙江: 东北石油大学, 2013.

[7] George J Hirasaki, Clarence A Miller, Olina G Raney, et al. Separation of produced emulsions from surfactant enhanced oil recovery processes[J]. Energy Fuels, 2011, 25: 555-561.

[8] 李美蓉, 赵娜娜, 方洪波, 等. 破乳剂结构与其破乳效果及界面行为的关系[J]. 精细石油化工, 2012, 5(29): 62-66.

[9] 杜玉海, 康仕芳. 优秀原油破乳剂所具备的性能初探[J]. 高分子通报, 2006, 11: 92-95.

[10] 马艳. 一种新型丙烯酸类四元共聚破乳剂的合成[J]. 化工时刊, 2013, 27(7): 7-9.

[11] LiMing-yuan. PhD. Thesis[D]. Bergen: University of Bergen, 1993.

[12] Aurelia Perino, Christine Noik, Christine Dalmazzone. Effect of fumed silica particles on water-in-crude oil emulsion; Emulsion sta-

bility, interfacial properties, and contribution of crude oil fractions [J]. Energy & Fuels, 2013, 27: 2399-2412.

[13] Sun Guangyu, Zhang Jinjun, Li Hongying. Structural behaviors of waxy crude oil emulsion gels [J]. Energy & Fuels, 2014, 28: 3718-3729.

[14] 刘龙伟, 郭睿, 解传梅, 等. 水包油型原油乳液破乳剂的合成与性能研究[J]. 石油化工, 2014, 43(9): 1053-1057.

[15] 中国石油化工股份有限公司. GB 8929—2006 原油水含量的测定(蒸馏法)[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.

[16] 中国石油天然气集团公司规划设计总院. SY/T 5281—2000 原油破乳剂使用性能检测方法(瓶试法)[S]. 北京: 石油工业出版社, 2000.

[17] 国家能源局. SY/T 5329—2012 碎屑岩油藏注水水质推荐指标及分析方法[S]. 北京: 石油工业出版社, 2012.

[18] 厉正赏. 无皂 RAFT 乳液聚合制备聚苯乙烯及其嵌段共聚物的阳离子型胶乳[D]. 杭州: 浙江大学, 2012.

[19] 陶怀志. 抗高温抗盐钙水基钻井液降滤失剂合成、表征与作用机理研究[D]. 成都: 西南石油大学, 2012.

[20] 连媛, 邢宏龙. 四元共聚反应性微凝胶乳液聚合反应动力学研究[J]. 阜阳师范学院学报: 自然科学版, 2007, 24(1): 31-33. ■

低于二乙二醇单甲醚的挥发度。因此,具有高分子量的醇醚类化合物将是理想的燃油系统防冰剂。二乙二醇单甲醚及具有上述特征的醇醚类化合物的物理化学性质如表1所示。

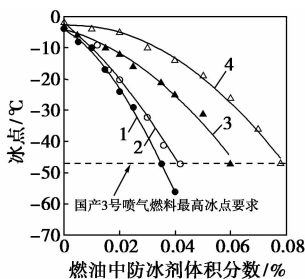
表1 燃油系统防冰剂物理化学性质

燃油系统 防冰剂	蒸汽压(20℃)/ mmHg	密度(20℃)/ (g·mL ⁻¹)	分子质量/ (g·mol ⁻¹)	冰点/ ℃
二乙二醇甲醚	0.19	1.023	120	-85
二乙二醇乙醚	0.09	0.9063	134	-78
三乙二醇甲醚	0.008	1.026	160	-47
三乙二醇乙醚	0.009	1.020	178	-19

注:1 mmHg=0.133 kPa。

由表1可知,二乙二醇乙醚、三乙二醇甲醚及三乙二醇乙醚均油水互溶,且自身都具有较低的冰点及蒸气压。

二乙二醇单甲醚及3种醇醚类化合物的体积分数对总含水量为288 μg/g的喷气燃料冰点的影响如图1所示。图中虚线代表我国国标 GB/T 6537 和美国材料测试协会标准 ASTM D1655 规定的喷气燃料的允许最高冰点温度。若燃料的结冰温度高于-47℃,飞机则可能会在飞行途中出现因燃油结冰而导致系统管路堵塞的现象。由图1可知,对上述4种防冰剂,随燃料中防冰剂体积分数的增加,喷气燃料结冰温度迅速下降。这是因为随燃料中防冰剂体积分数的增加,增加了燃料中水分子与其形成氢键的可能性,从而降低了燃料的结冰温度。对比具有相同防冰剂体积分数的喷气燃料结冰温度可知,含二乙二醇乙醚的喷气燃料结冰温度最高,含三乙二醇乙醚的喷气燃料次之,而含三乙二醇甲醚和含二乙二醇甲醚的喷气燃料具有相近的结冰温度。因此,在具有相同含水量质量分数的喷气燃料中



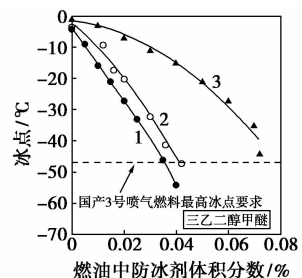
1—二乙二醇甲醚;2—三乙二醇甲醚;
3—三乙二醇乙醚;4—二乙二醇乙醚

图1 防冰剂体积分数对总含水量质量分数为288 μg/g的喷气燃料冰点的影响

分别加入具有相同量的上述4种防冰剂,三乙二醇甲醚和二乙二醇甲醚具有相同防冰效果,均优于三乙二醇乙醚及二乙二醇乙醚,而三乙二醇乙醚的防冰性能又略胜于二乙二醇乙醚。

2.2 三乙二醇甲醚防冰性能

相同温度下,三乙二醇甲醚的挥发性明显低于二乙二醇甲醚,且其对喷气燃料的防冰性能优于其他同类化合物,进一步考察了三乙二醇甲醚对不同含水量的喷气燃料的防冰效果,尤其是对具有高含水量的喷气燃料的防冰效果。总含水质量分数分别为90、288 μg/g及618 μg/g的喷气燃料结冰温度随燃油中三乙二醇甲醚体积分数的变化情况如图2所示。由图2可知,随喷气燃料中三乙二醇甲醚质量分数的增加,喷气燃料的结冰温度迅速降低。当喷气燃料中的总含水质量分数为90 μg/g时,这也是飞机日常加注喷气燃料中的正常含水量,燃油中三乙二醇甲醚体积分数高于0.036%时,燃油的结冰温度即可降低到标准规定的最高冰点温度以下。当油料中总含水质量分数为288 μg/g时,燃油中加入体积分数为0.042%的三乙二醇甲醚即可使燃油的结冰温度降至-47℃以下。即使燃油中总含水质量分数为618 μg/g,该含水量的喷气燃料在日常使用中也很难遇见,具有如此高含水量的喷气燃料通常仅用作飞机部件试验之用,考察飞机零部件在大量结冰状态的操控性能,燃油中加入体积分数为0.078%的三乙二醇甲醚也可使燃油的冰点满足标准要求。目前,喷气燃料防冰剂的允许加入体积分数为0.07%~0.15%,根据上述试验结果,在喷气燃料中加入体积分数为0.07%~0.15%的三乙二醇甲醚完全能够达到防冰的效果。

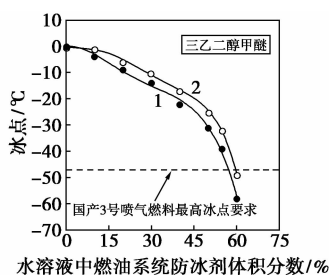


1— $C_{H_2O} = 90 \mu\text{g/g}$; 2— $C_{H_2O} = 288 \mu\text{g/g}$; 3— $C_{H_2O} = 618 \mu\text{g/g}$

图2 三乙二醇甲醚对不同含水量的喷气燃料的防冰效果

2.3 三乙二醇甲醚在油相及水相中的溶解性能

在过饱和喷气燃料中,三乙二醇甲醚的防冰效果与其与水形成的液珠的冰点有关,如图3所示。



1—二乙二醇甲醚;2—三乙二醇甲醚

图3 防冰剂在水溶液中的体积分数对水溶液冰点的影响

由图3可知,水溶液随溶液中三乙二醇甲醚体积分数的增加,结冰温度迅速下降,这是因为溶解在水溶液中的三乙二醇甲醚与水分子形成氢键的缘故。当水溶液中三乙二醇甲醚的体积分数高于60%时,水溶液的结冰温度才会低于喷气燃油标准所规定的最高结冰温度,这也就是说,在过饱和和喷气燃料中,三乙二醇甲醚在水相中的溶解体积分数只有在高于60%的情况下,加入的防冰剂才能起到有效的防冰效果。通常用分配系数来表征燃油系统防冰剂在油料及水相中的迁移程度,其定义如下:

$$\text{分配系数} = \frac{\text{防冰剂在水溶液中的体积分数}}{\text{防冰剂在喷气燃料中的体积分数}}$$

在不同温度下,三乙二醇甲醚的分配系数与其在油相中体积分数的关系如图4所示。显而易见,分配系数随温度的降低迅速增加,随油相中防冰剂体积分数的增加而快速下降。当油相中三乙二醇甲醚体积分数为0.03%时,对比-10℃及室温条件下测试的分配系数可知,-10℃条件下测试的分配系数为室温条件下测试的分配系数的2倍。此外,在不受其他外部因素影响的条件下,降低喷气燃料中防冰剂在油相中的体积分数能够有效提高分配系数,增加防冰剂在水相中的溶解度,降低防冰剂与水形成的混合物的冰点,这对解决因含水液珠中含高浓度醇醚类化合物造成对飞机油箱内部涂层腐蚀的问题具有重要意义。减少燃料中三乙二醇甲醚添加量能有效降低油箱内部表面黏附液珠中防冰剂的浓度,从而降低对油箱内部涂层的腐蚀程度。然而,只有当水相中三乙二醇甲醚的体积分数高于60%,其与水溶液形成的混合物的结冰温度才可能低于-47℃,过分降低燃料中防冰剂的加入量又会导致水相中三乙二醇甲醚浓度过低,造成防冰剂与水形成的混合物冰点的升高,使其难以满足标准要求。因此,确定合理的三乙二醇甲醚添加体积分数可预防因燃油系统结冰而导致的飞行事故的发生,解决

燃料添加剂与飞机油箱材料相容性问题。

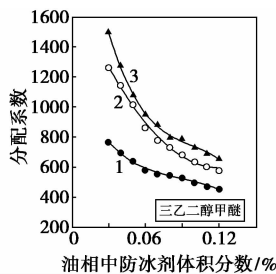
1—室温;2— $T=0^{\circ}\text{C}$;3— $T=-10^{\circ}\text{C}$

图4 分配系数与三乙二醇甲醚在油相中体积分数的关系

3 结论

在民用客机上使用燃油系统防冰剂是解决因燃油中微量水凝结成冰导致燃油系统供油管路堵塞的有效途径。对潜在的多种具有羟基功能基团的醇醚类化合物进行了比较研究发现,三乙二醇甲醚不仅具有与现行燃油系统防冰剂二乙二醇甲醚相似的防冰性能,同时其挥发性也远小于二乙二醇甲醚,这将有助于解决因温度出现较大变化而导致燃油系统防冰剂挥发,致使飞机油箱内部表面涂层受到腐蚀的问题。同时,在含水喷气燃料中,因三乙二醇甲醚的油水互溶性及其与水分子形成的氢键,随燃料中三乙二醇甲醚体积分数的增加,燃料的冰点迅速下降。在过饱和和喷气燃料中,燃油系统防冰剂在油料及水相中的迁移程度将极大影响燃料的结冰温度,当且仅当三乙二醇甲醚在水相中的体积分数高于60%时,其与水形成的混合物的冰点才可能低于标准对喷气燃油要求的最高冰点。

参考文献

- [1] Lam J, Hetherington J I, Carpenter M D. Ice growth in aviation jet fuel[J]. Fuel, 2013, 113: 402-406.
- [2] Lam J, Carpenter M D, Williams C A Hetherington. Water solubility characteristics of current aviation jet fuels[J]. Fuel, 2013, 133: 26-33.
- [3] 唐国金,叶伟峰. 防冰添加剂在喷气燃料中的应用[J]. 飞机导弹, 2008, (2): 49-51.
- [4] 刘多强,关绍春,孙建章,等. 防冰剂在喷气燃料中的应用[J]. 石油化工应用, 2009, (5): 1-3.
- [5] Taylor S E. Component Interactions in jet fuels: fuel system icing inhibitor additive[J]. Energy & Fuels, 2008, 22(4): 2396-2404.
- [6] West Z J, Shafer L M, Striebich R C, et al. Equilibrium partitioning of di-ethylene glycol monomethyl ether (DiEGME) between fuel and aqueous phases at sub-ambient temperatures[J]. Energy & Fuels, 2014, 28(7): 4501-4510. ■