

Проницаемость термопластичных полиуретанов для резервуаров хранения авиационного керосина

Permeability of thermoplastic polyurethanes for aviation kerosene storage tanks

А.В. ДЕДОВ, Д. В. КОЛОТИЛИН, Ю.Н. РЫБАКОВ

A.V. DEDOV, D. V. KOLOTILIN, YU. N. RYBAKOV

ФАУ «25 ГосНИИ химмотологии Минобороны России»

FAA "25 State Research Institute of Chemmotology of the Ministry of Defense of Russia"

dedovs55@rambler.ru

Исследована проницаемость термопластичных полиуретанов различных марок по авиационному керосину. Предложена модель для прогнозирования уменьшения массы топлива при различной температуре и продолжительности хранения в резервуарах. Состав использованных термопластичных полиуретанов в незначительной степени влияет на продолжительность сохранения герметичности, но определяет скорость уменьшения массы топлива в диффузионной ячейке.

Ключевые слова: резервуар, термопластичный полиуретан, авиационный керосин, хранение, герметичность

The permeability of thermoplastic polyurethanes of various grades for aviation kerosene is investigated. A model is proposed for predicting the decrease in fuel mass at different temperatures and the duration of storage in tanks. The composition of the used thermoplastic polyurethanes has a minor effect on the duration of tightness preservation, but it determines the rate of reduction of the fuel mass in the diffusion cell.

Keywords: tank, thermoplastic polyurethane, aviation kerosene, storage, tightness

DOI: 10.35164/0554-2901-2021-9-10-45-47

Развертывание полевых аэродромов требует хранения и транспортирования относительно небольших количеств авиационного керосина, что решается применением эластичных резервуаров на основе термопластичных полиуретанов (ТПУ) [1–4], которые имеют преимущества по сравнению с резервуарами на основе резиновых материалов [5–9].

По сравнению с металлическими баками в полимерных резервуарах наблюдаются значимые потери топлив [10–14], которые зависят от проницаемости полимера. Кроме того, при развертывании аэродрома в труднодоступной местности керосин доставляется воздушным транспортом [4, 14, 15], что требует высокой точности оценки выделения керосина из резервуара для расчета взрывоопасной концентрации топлива в изолированном грузовом отсеке самолета [15, 16].

Целью работы является оценка проницаемости ТПУ различных марок по авиационному керосину при различной температуре хранения и транспортирования эластичных резервуаров.

Объекты и методы исследования

В качестве объекта исследования использовали образцы образцов промышленных эластичных резервуаров, изготовленных из ТПУ 2105, ТПУ 3290 и ТПУ EREZ (Израиль) толщиной 1 мм. Проницаемость ТПУ по авиационному керосину ТС-1 с массовой долей ароматических углеводородов 20% (ГОСТ 10227-86) определяли по ГОСТ 27896. Методика эксперимента предусматривала использование диффузионной ячейки, в которой образцы с одной стороны контактировали с керосином [14].

Испытания проводили при обдуве внешней поверхности образцов воздухом со скоростью 0,5 м/мин, что обеспечило непрерывное удаление выделившегося керосина. В таких условиях эксперимента потери керосина, которые оценивали уменьшением массы керосина в ячейке на единицу площади образца (Q , кг/м²) при температуре 20, 30, 40 и 50 °С, зависят от диффузионной проницаемости ТПУ.

Экспериментальные результаты и их обсуждение

Кинетические зависимости (Q от τ , где τ – время, сут.) уменьшения массы керосина ТС-1 в диффузионной ячейке для ТПУ различных марок имеют общий вид. Поэтому на рис. 1 представлены зависимости Q от τ , полученные при испытании ТПУ EREZ.

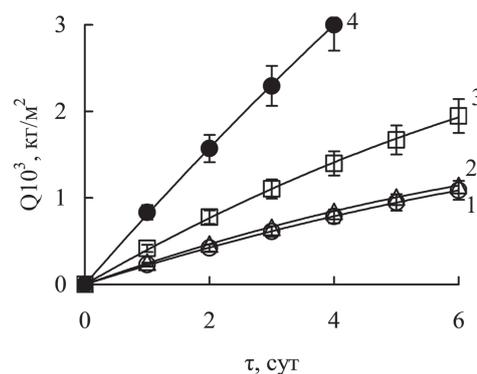


Рис. 1. Кинетические зависимости уменьшения массы авиационного керосина ТС-1 в ячейке при температуре 20 (1), 30 (2), 40 (3) и 50 (4) °С для EREZ.

Вид зависимостей Q от τ , полученных при различной температуре и непосредственном контакте топлива с образцами, отличается от соответствующих зависимостей, установленных в условиях стандартной методики определения диффузионной проницаемости полимерных материалов [17].

Зависимости Q от τ , полученные при использовании стандартной методики, отражают двухстадийный перенос веществ через полимерный материал, на начальной стадии скорость процесса непрерывно возрастает (нестационарная стадия), на второй стадии – скорость процесса становится постоянной (стационарная стадия). Из линейного участка зависимости, отражающего уменьшение массы веществ в ячейке на стационарной стадии процесса, вычисляют коэффициент проницаемости и коэффициент диффузии веществ в полимере. Предложена модель оценки потерь веществ на стационарной стадии, которая не учитывает потери на нестационарной стадии [17].

Из полученных зависимостей Q от τ следует, что в течение шести суток эксперимента скорость уменьшения массы керосина в ячейке постоянно уменьшается (рис. 1), что ограничивает применение стандартной методики и разработанной модели [17] для расчета характеристик диффузионной проницаемости ТПУ по керосину и прогнозирования потерь керосина при хранении и транспортировании в эластичных резервуарах. Нестандартный вид зависи-

мостей Q от τ является следствием влияния состава керосина на скорость диффузии отдельных фракций углеводородов в ТПУ [17].

Полученные зависимости Q от τ (рис. 1) описываются степенными уравнениями с несколькими переменными, что ограничивает критериальное значение такой модели. Для оценки проницаемости полимерных материалов на нестационарной стадии переноса моторных топлив [10, 13], а также в случае, когда зависимости Q от τ отличаются от стандартных зависимостей [14], предложен подход, связанный с установлением кинетических зависимостей потерь топлив в шкале условного времени, выраженного как корень квадратный из времени ($\tau^{0,5}$, сут 0,5), которые для ТПУ EREZ представлены на рис. 2.

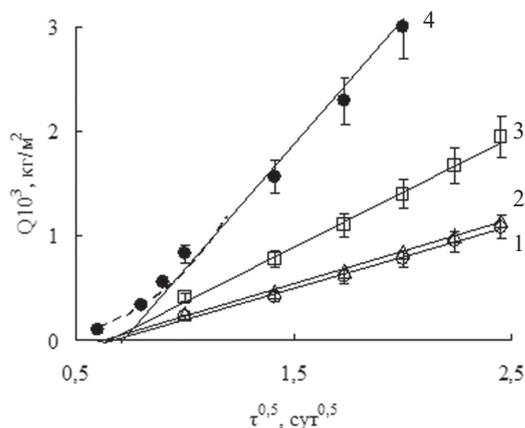


Рис. 2. Кинетические зависимости уменьшения массы авиационного керосина ТС-1 в ячейке при температуре 20 (1), 30 (2), 40 (3) и 50 (4) °С для EREZ TPU в шкале условного времени

В системе координат условного времени зависимости Q от τ трансформируются в линейные. При продолжительности эксперимента меньше определенного условного времени ($\tau_0^{0,5}$, сут 0,5), которое определяется пересечением линейных зависимостей Q от $\tau^{0,5}$ с осью абсцисс, $Q < 0$ (рис. 2), что не имеет смысла. Уравнения, которые описывают зависимости Q от $\tau^{0,5}$ при условии $Q > 0$, являются моделью оценки потерь керосина при хранении и транспортировании в эластичных резервуарах:

$$Q \times 10^3 = k(\tau^{0,5} - \tau_0^{0,5}) \times S \text{ при } \tau^{0,5} > \tau_0^{0,5} \quad (1)$$

где k – коэффициент приведения, кг/(м $^2 \times$ сут 0,5), который соответствует условной скорости потерь керосина с 1 м 2 поверхности резервуара; S – площадь поверхности резервуара, с которой происходит испарение керосина в окружающую среду, м 2 .

Из зависимостей Q от $\tau^{0,5}$ установлено, что $\tau_0^{0,5}$ незначительно зависит от температуры и марки ТПУ и изменяется в диапазоне значений от 0,7 до 0,9 сут 0,5 (0,5–0,8 суток). Для упрощения модели и повышения надежности прогнозирования потерь керосина при относительно высокой температуре хранения и транспортирования приняли, что $\tau_0^{0,5}$ является величиной постоянной, равной 0,7 сут 0,5 (0,5 суток). В этом случае модель (1) принимает вид:

$$Q \times 10^3 = k(\tau^{0,5} - 0,7) \text{ при } \tau^{0,5} > 0,7 \text{ суток} \quad (2)$$

Формально $\tau_0^{0,5}$ определяет время уменьшения массы керосина в ячейке при проведении испытаний или при эксплуатации – время герметичности резервуара, связанное с появлением керосина на внешней поверхности резервуара и началом его испарения в окружающую среду. Однако зависимости Q от $\tau^{0,5}$ получены при использовании экспериментальных результатов уменьшения массы керосина в ячейке после суток выдержки (рис. 2). Установили, что при $\tau^{0,5} < 1$ суток экспериментальные результаты уменьшения массы керосина в ячейке отклоняются от линейной зависимости, что наиболее заметно при высокой температуре (рис. 2 зависимость 4). При уменьшении температуры линейные зависимости Q от $\tau^{0,5}$ отражают потери керосина в течение всего времени эксперимента (рис. 2 зависимости 1–3).

Для оценки применения модели 2 при времени транспортирования меньше 1 суток выполнен расчет времени безопасного транспортирования керосина при температуре 50°С, которая является предельно допустимой для транспортирования топлив авиационным транспортом. При объеме грузовой кабины ИЛ-76, равной 180 м 3 , и использовании резервуара объемом 2 м 3 (1600 кг

керосина) и площадью поверхности 6,47 м 2 в количестве 18 штук (общая загрузка керосина 28,8 т) груз занимает объем, равный 36 м 3 , или свободный объем грузовой отсека самолета составляет 144 м 3 .

При допустимом нижнем концентрационном пределе содержания керосина в воздухе 1,2% об. и плотности его паров при 50°С равной 3 кг/м 3 , взрывоопасная концентрация в грузовой салоне создается при выделении из резервуаров 5,2 кг керосина. Согласно модели 2, при общей площади резервуаров 116,5 м 2 время поступления в грузовую кабину 5,2 кг керосина или создание взрывоопасной концентрации паров значительно превышает возможное время загрузки и транспортирования. Расчет показал, что за сутки при температуре 50°С из 18 резервуаров в грузовую кабину самолета выделяется 50 г керосина.

Расширение возможностей модели 2 связано с определением зависимости коэффициента k от температуры (T , К) (рис. 3).

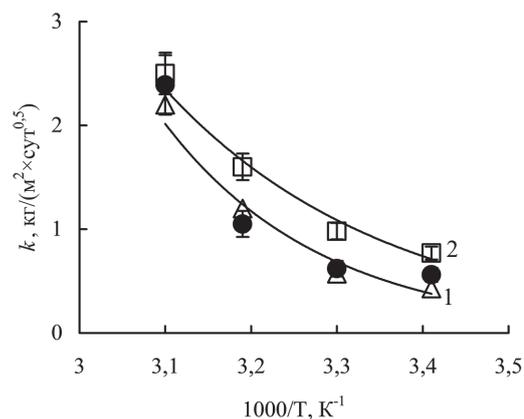


Рис. 3. Температурные зависимости условной скорости уменьшения массы керосина ТС-1 в диффузионной ячейке для ТПУ 2105 (●) и ТПУ 3290 (Δ) (общая зависимость 1) и ТПУ EREZ (2).

Зависимости k от $1000/T$ (рис. 3) имеют экспоненциальный вид и при подстановке уравнений, которые описывают эти зависимости, в модель 2 получили модель для прогнозирования потерь керосина от температуры и продолжительность хранения или транспортирования в резервуарах на основе различных марок ТПУ. Модель имеет вид:

$$Q \times 10^3 = A \times e^{-B/T} \times (\tau^{0,5} - 0,7) \text{ при } \tau^{0,5} > 0,7 \text{ суток} \quad (3)$$

где A , кг/м 2 , и B , К – коэффициенты приведения.

Для ТПУ 2105 и ТПУ 3290 соотношение между k и $1000/T$ описывается общей зависимостью (рис. 3), поэтому для этих полимеров $A = 4,7 \times 10^8$ кг/м 2 , $B = 6200$ К, для ТПУ EREZ отдельной зависимостью и $A = 3,5 \times 10^5$ кг/м 2 , $B = 3900$ К. Численное решение модели (3) при изменении температуры от 280 до 340 К (от 7 до 67°С) и условного времени 0,75 до 8 сут 0,5 (от 0,56 до 64 суток возможное время нахождения заполненного резервуара при транспортировании воздушным транспортом и время длительного хранения на складе) представлено на рис. 4.

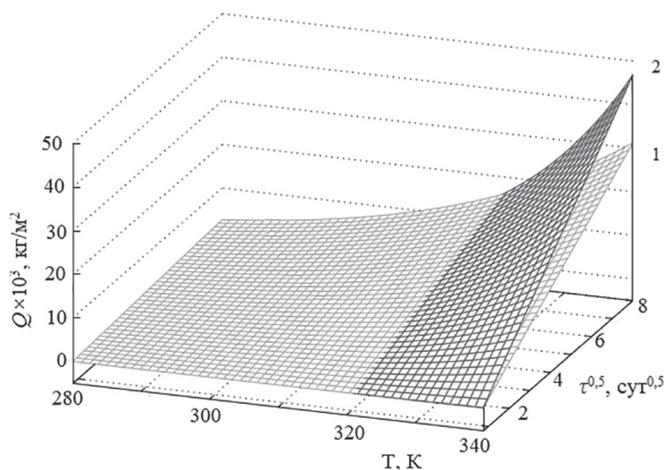


Рис. 4. Зависимости уменьшения массы авиационного керосина ТС-1 в диффузионной ячейке при температуре от 7 до 67°С в течение условного времени хранения от 0,75 до 8,00 сут 0,5 (от 0,56 до 64 суток) для EREZ (1), а также ТПУ 2105 и ТПУ 3290 (общая зависимость 2).

Из зависимостей на рис. 4 установили, что для ТПУ EREZ при $T < 320$ К (47°C) в резервуаре потери керосина на 20% превышают потери при использовании ТПУ 2105 и ТПУ 3290. При $T > 320$ К (47°C) керосин предпочтительно хранить в резервуарах на основе ТПУ EREZ.

Модель 2 не учитывает потери, которые связаны с сорбцией керосина оболочкой резервуара, которые не влияют на скорость выделения паров в грузовой кабине самолета, а время растворения керосина в оболочке резервуаров учитывается при установлении величины параметра $\tau_0^{0,5}$.

Выводы:

- предложенный способ обработки экспериментальных результатов определения диффузионной проницаемости полимерных материалов, связанный с установлением зависимости уменьшения массы керосина в ячейке в системе координат условного времени, является приемлемым для прогнозирования потерь из резервуаров на основе термопластичных полиуретанов не только дизельного топлива, но и авиационного керосина;

- потери керосина ТС-1 зависят от марки ТПУ и температуры хранения и транспортирования, при температуре меньше 320 К проницаемость ТПУ 2105 и ТПУ 3290 ниже проницаемости ТПУ EREZ, при температуре больше 320 К (47°C) проницаемость ТПУ 2105 и ТПУ 3290 выше проницаемости ТПУ EREZ.

Литература

- Pilate F, Toncheva A, Dubois P, Raquez J-M. Shape-memory polymers for multiple applications in the materials world//Eur. Polym. J. 2016. V.80. №2. P. 268–294.
- Li N., Zeng F.L., Wang Y., Qu D.Z., Zhang C., Li J., Huo J.Z., Bai Y. P. Synthesis and characterization of fluorinated polyurethane containing carborane in the main chain: Thermal, mechanical and chemical resistance properties//Chin. J. Polym. Sci. 2018. V. 36. №3. P. 85–97.
- Molly S. K., Liu L, Liu Y., Leng L. Active composites based on shape memory polymers: overview, fabrication methods, applications, and future prospects//J. Materials Sci. 2020. V.55. №9. P. 10975–11051
- Rybakov Yu. N., Volgin S. N. Methods and Technologies for Creating a New Generation of Fuel Storage and Transportation Facilities // Chem. Technol. Fuels and Oils. 2021. V.56. №2. P. 898–908.
- Centeno F., Rodrigues E.E.C. Reduced-scale study of liquid fuel storage tank fire using fire dynamics simulator//Therm. Eng. 2015. V. 14. №1. P. 40–46.
- Zhao H., Liu J.S. The feasibility study of extinguishing oil tank fire by using compressed air foam system//Procedia Eng. 2016. V. 135. №1. P. 61–66.
- Moshashaei P, Alizadeh S.S., Khazini L., Jafarabadi M. Investigate the Causes of Fires and Explosions at External Floating Roof Tanks: A Comprehensive Literature Review // J. Failure Analysis and Prevention. 2017. V. 7. №8. P. 1044–1052.
- Wang Y, Liu M., Liu F., Zhao C., Zhao D., Han F., Liu C. Research on the effect of wall corrosion and rim seal on the withdrawal loss for a floating roof tank//Environmental Sci. and Pollution Research. 2018. V. 25. №4. P. 18434–18442.
- Moshashaei P, Alizadeh S.S., Jafarabadi M.A., Khazini L. Prioritizing the Causes of Fire and Explosion in the External Floating Roof Tanks//J. Failure Analysis and Prevention. 2018. V. 18. №11. P. 1587–1600.
- Рыбаков Ю.Н., Дедов А.В., Рушкин Н.С., Плохой Д.С. Снижение проницаемости эластичных резервуаров для хранения нефти и нефтепродуктов // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2018. №5. С. 13–16.
- Grigoratos T., Martini G., Carriero M. An experimental study to investigate typical temperature conditions in fuel tanks of European vehicles//Environmental Sci. and Pollution Research. 2019. V. 26. №4. P. 17608–17622.
- Chinnasamy C., Tamilselvam P., Ranjith R. Influence of aluminum oxide nanoparticle with different particle sizes on the working attributes of diesel engine fueled with blends of diesel and waste plastic oil//Environmental Sci. and Pollution Research. 2019. V. 26. №8. P. 29962–29977.
- Колотилин Д.В., Дедов А.В., Рыбаков Ю.Н. Герметичность полимерных резервуаров для перевозки топлива воздушным транспортом//Все материалы. Энциклопедический справочник. 2019. №12. С. 34–37.
- Колотилин Д.В., Дедов А.В., Кюннап Р.И. Методики оценки герметичности полимерных резервуаров для перевозки топлива воздушным транспортом // Пласт. массы. 2021. №1–2. С. 46–48.
- Kim C. K., Chung K., Kim Y., Lee K. The effects of transportation energy policy on fuel consumption and transportation safety//Multimedia Tools and Applications. 2015. V. 74. №4. P. 2535–2557
- Delchev N., Trendafilov K., Tihanov, G., Stoyanov Y. Grain combines productivity according to various unloading methods – In the field and at the edge of the field//Agricultural Sci. Technol. 2016. V. 8. №3. P. 221–226.
- Чалых А.Е. Диффузия в полимерных системах М.: Химия, 1987. 312 с.