

УДК 621.45.04:629.7

А.В. Асавалюк, В.В. Бездельний, М.Р. Глухий, Т.П. Мухіна

Харківський університет Повітряних Сил ім. І. Кожедуба, Харків

ОГЛЯДОВИЙ АНАЛІЗ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ТА ЕКСПЛУАТАЦІЙНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ АЛЬТЕРНАТИВНИХ ПАЛИВ ДЛЯ АВІАЦІЙНИХ ДВИГУНІВ

Проведений оглядовий аналіз традиційних палив для авіаційних газотурбінних двигунів з досліджуваними наразі у різних країнах альтернативними паливами: рідким воднем, скрапленним природним газом, зрідженим вуглеводневим газом, синтетичним рідким вуглеводневим паливом та біопаливами (спиртами й паливами на основі рослинних олій) за показниками їх цінових, фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей.

Ключові слова: хімотологія, альтернативні палива для авіаційних двигунів.

Вступ

Постановка проблеми. Авіація від самого початку і до теперішнього часу як джерело енергії використовує нафтові пальні. Поршневі двигуни перших літаків і вертольотів працювали на бензині. Прагнення суттєво збільшити швидкість та висоту польотів літальних апаратів (ЛА) примусило перейти до газотурбінних двигунів (ГТД). Спочатку авіаційні ГТД використовували звичайний освітлювальний та автотракторний гаси, але швидко з'ясувалося, що подальше удосконалення цих двигунів потребувало принципово нових палив – реактивних, тобто авіаційних гасів. Перехід до тривалих надзвукових польотів примусив хімотологів розробити спеціальні термостабільні палива [1, 2].

Стійка тенденція зростання споживання нафтових палив призвела до значного збільшення темпів витрачання непоновлюваних запасів нафти, які за прогнозами дослідників у багатьох країнах можуть бути повністю вичерпані уже в нинішньому столітті [3], тому перед людством постала проблема пошуку і досліджень альтернативних палив.

Аналіз досліджень і публікацій. Як замітники традиційних авіаційних палив пропонуються і випробуються:

а) **Кріогенні палива** – рідкий водень і скраплений природний газ (СПГ), що містить не менше 85 % метану [4].

б) **Зріджений вуглеводневий газ (ЗВГ)** – суміш пропану, бутану і можливо пентану [5]. Це паливо називають також авіагазом або авіаційним сконденсованим паливом (АСКП). ЗВГ можна одержувати з широкої фракції легких вуглеводнів (ШФЛВ) на газо- та нафтопереробних заводах.

в) **Синтетичне рідке вуглеводневе паливо**, яке отримують за методом Фішера – Тропша з синтез-газу [6, с. 63]: $n\text{CO} + (2n + 1)\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_n\text{H}_{2n+2} + n\text{H}_2\text{O}$.

Синтез-газ (суміш CO і H₂) одержують газифікацією твердих палив (вугілля, сланців) або конверсією метану [7, с. 603].

г) **Рідке біопаливо (БП)** [8 – 10]:

– спирти (метанол з відходів деревообробної промисловості та етанол з цукрового очерету, цукрового буряку, деревини або трави);

– сирі й перероблені рослинні олії та тваринні жири. Першими були застосовані олії рапсу, пальм, зернових, кокосу. Щоб отримати палива з кращими експлуатаційними властивостями, олії та тваринні жири переетерифікують з метанолом, етанолом або пропанолом, перетворюючи складні ефіри гліцерину на відповідні естери нижчих спиртів і високомолекулярних кислот. Олії містять значну кількість схильних до окиснення залишків ненасичених кислот. Для підвищення хімічної стабільності продукти переетерифікації піддають каталітичному гідруванню (приєднанню водню).

Одержані таким чином палива утворюють при згорянні менше шкідливого вуглекислого газу (CO₂), ніж традиційні гаси, проте рапс, зернові, соя, і пальмові рослини потребують дуже великих площ родючих земель під посіви. Збільшення об'ємів їх вирощування може викликати зростання цін на продовольство. Якщо ж порівняти кількість CO₂, поглиненого лісом на цих же землях, то вона значно перевищує її зниження від спалювання біопалива. Тому сьогодні як сировину для БП у багатьох країнах частіше використовують рослини камеліну та ятрофу, а також водорості.

Деякі напрацювання у галузі застосування альтернативних палив в Україні має ВАТ «Мотор Січ».

Лідером у дослідженні та випробуванні кріогенних палив і ЗВГ є Росія [4, 5]. Ще з 60-х років минулого сторіччя у ДКБ А. М. Туполева розглядалася можливість переведення силових пристроїв літаків на рідкий водень. 15.04.1988 літак Ту-155 з двигуном НК-88 здійснив перший політ на рідкому водні.

Усього на Ту-155 відбулося приблизно 100 польотів з використанням СПГ і рідкого водню, які переконливо довели реальність створення кріогенної авіації.

ЗВГ у 1987 р. був вперше використаний на вертольоті Ми-8ТГ з двигуном ТВ2-117ТГ.

У Франції дослідження авіаційного БП почалося

у 90-х роках ХХ століття. На заводі Snecma більш, ніж 500 двигунів CFMS6-7B, що використовуються на літаках Boeing 737, без конструкційних змін напрацювали більше 50 млн. операційних годин на суміші 30 % біопалива і 70 % авіаційного гасу JetA1 з метою оцінки впливу палива на об'єм викидів CO₂ і потужність.

Перший пробний переліт Лондон – Амстердам з використанням біопалива (суміші 20 % палива на основі олії кокосу й бразильських горіхів бабасу та 80 % традиційного авіаційного гасу) на одному з чотирьох двигунів літака Боїнг 747 без пасажирів на борту здійснила Британська авіакомпанія Virgin Atlantic у лютому 2008 р. Після цього відбулися випробувальні польоти на різних типах ЛА і двигунів авіакомпаній Нової Зеландії, Японії, Франції, Румунії, Фінляндії, Бразилії, Мексики, Іспанії, США [10], Китаю [11] із застосуванням сумішей 50 % БП і звичайного авіаційного гасу без конструкційних змін двигунів. Наразі авіаперевізники переходять від експериментальних польотів до комерційного використання біопалива. Виробляють БП США, Франція, Фінляндія й Китай.

Літаки авіакомпанії Qatar Airways (Катар) вже декілька років застосовують суміші 1:1 традиційного і синтетичного гасу. У 2010 р. політ з Йоганнесбурга відбувся на 100 % синтетичному гасі.

У США ведуться інтенсивні роботи стосовно створення, тестування й сертифікації альтернативних палив для Повітряних Сил. Найбільш перспективними щодо викиду парникових газів й мінімізації фінансових витрат вважаються синтетичні вуглеводневі палива, а також гідрогенізовані продукти переробки рослинних олій і тваринних жирів [8].

Мета статті. Сьогодні з урахуванням великої практики використання через офіційно регламентовані показники фізико-хімічних та експлуатаційних властивостей чітко сформульовані вимоги до палив для ГТД [12, 13]. У даній статті ми порівняємо значення цих показників для різних традиційних та альтернативних палив, щоб виявити переваги та недоліки останніх.

Викладення основного матеріалу

Тривалий досвід застосування реактивних палив показує, що вони мають задовольняти вимогам [1, 2]:

1) забезпеченість сировинними ресурсами, невисока ціна;

2) високі енергетичні характеристики (густина, теплота згоряння);

3) надійна прокачуваність, що забезпечується фізичною однорідністю (відсутністю твердих домішок, вільної води, кристалів льоду), а також низькою температурою початку кристалізації та не дуже високою в'язкістю при низькій температурі;

4) оптимальна здатність випаровуватися, потрібна для повнішого випаровування і згоряння рідкого палива;

5) низька корозивність рідкого палива та продуктів згоряння; сумісність з неметалевими матеріалами (гумою, пластмасами, герметиками);

6) достатні протизношувальні та охолоджувальні властивості;

7) висока стабільність при транспортуванні, тривалому зберіганні та використанні. Палива для тривалих надзвукових польотів повинні бути термостабільними, тобто несхильними до утворення твердих осадів при температурі 150°C і вище;

8) низька схильність до утворення нагару і золи при згорянні;

9) низька токсичність, якомога менша шкідлива дія на довкілля.

Подивимося, якою мірою відповідають цим вимогам різні палива. Табл. 1 містить інформацію про їх вартість, з котрої бачимо, що рідкий водень і гідровані біопалива, особливо одержані з водоростей, поки що не можна розглядати як фінансово привабливі. У табл. 2 наведені значення густини (ρ) та нижчої масової теплоти згоряння (H_m).

Таблиця 1

Цінові характеристики палив

Паливо	Ціна (2013 рік)
РТ (Україна)[14]	11,17 грн./кг
Рідкий водень(США) [15]	≈5 дол./галон ≈ 144 грн./кг
СПГ [15]	8,5 тыс.руб./т ≈ 2,1 грн./кг
ЗВГ [16]	5,75 грн./л ≈ 11,48 грн./кг
Синтетичний гас з вугілля (США) [17]	20 дол./барель ≈ 1,34 грн./кг (ціна вугілля 15,22 дол./т)
Гідроване біопаливо з морських водоростей (США) [8]	424 дол./галон ≈ 1048 грн./кг
Гідроване біопаливо з камеліни (США) [8]	67,5 дол./галон ≈ 167,2 грн./кг
Метанол технічний (Україна) [18]	10,24 грн./кг
Етанол технічний (світовий ринок)[19]	2,249 дол./галон ≈ 6,0 грн./кг

Оскільки контроль заправлення баків ЛА найчастіше здійснюють за об'ємом палива, корисно також оцінити нижчу об'ємну теплоту згоряння палив $H_v = \rho H_m$. Третій стовпчик табл. 3 містить значення змін об'ємної теплоти згоряння палив ΔH_v відносно цієї ж характеристики гасу ТС-1 при 293 К. Зниження об'ємної теплоти згоряння потребує збільшення об'єму паливних баків, при переході від традиційних гасів до рідкого водню об'єм баків зростає більш, ніж у 4 рази.

Згідно із стандартами [12, 13] температура початку кристалізації авіаційних палив не має перевищувати $-50...-60$ °С. Цим вимогам відповідають криогенні палива, ЗВГ і при відсутності в них води спирти, а от застосування біопалива на основі переетерифікованих та гідрованих рослинних олій, навіть після змішування їх з традиційними гасами, при низькій температурі може бути проблемним (табл. 4).

Таблиця 2

Енергетичні характеристики палив

Паливо	ρ , кг/м ³	H_m , МДж/кг
РТ	≥ 775 (293 К)	$\geq 43,12$
ТС-1	≥ 775 (293 К)	$\geq 42,9$
Т-6	≥ 840 (293 К)	$\geq 42,9$
Т-8В	≥ 800 (293 К)	$\geq 42,9$
Рідкий водень	73 (20,4 К, 30 МПа)	116,3
Рідкий метан (СПГ)	415	49,6
Пропан-бутан(ЗВГ)	501,0 (293 К)	≈ 48
Біопаливо (етилпальмитат)	857,7 (298 К)	\approx на 10 % нижча, ніж для авіаційних гасів (≈ 39)
Метанол	791,7(293 К)	19,9
Етанол	789 (293 К)	26,7

Таблиця 3

Абсолютна та відносна об'ємна теплота згоряння палив

Паливо	H_v , МДж/м ³	ΔH_v , %
РТ	≥ 33418	+ 0,5
ТС-1	≥ 33248	0
Т-6	≥ 36036	+ 8,4
Т-8В	≥ 34320	+ 3,2
Рідкий водень	8490	- 74,5
Рідкий метан (СПГ)	20584	- 38,1
Пропан-бутан (ЗВГ)	24053	- 27,7
Біопаливо (метилпальмитат)	≈ 33450	+ 0,6
Метанол	15755	- 52,6
Етанол	21066	- 36,6

Таблиця 4

Температура плавлення компонентів палив

Речовина	$T_{\text{плавль}}$, °С (К)
Водень	- 258,9 (14,1)
Метан (СПГ)	- 182,5 (90,5)
Пропан (ЗВГ)	- 187,7 (85,3)
Бутан (ЗВГ)	- 138,5 (134,5)
Метилпальмитат (біопаливо)	+ 29,5 (302,5)
Метанол	- 98 (175)
Етанол	- 114,5 (158,5)

Здатність авіаційних палив випаровуватися оцінюють за межами википання (фракційним складом) [12, 13] (табл. 5).

Для індивідуальних речовин мірою здатності випаровуватися є температура кипіння (табл. 6).

Таблиця 5

Температурні межі википання авіаційних гасів

Марка палива	Температура, °С	
	початку кипіння	кінця кипіння
РТ	не нижче 135	не вище 280
ТС-1	не вище 150	не вище 250
Т-6	не нижче 195	не вище 315
Т-8В	не нижче 165	не вище 280

Таблиця 6

Температура кипіння компонентів палив

Речовина	$T_{\text{кипіння}}$, °С (К)
Водень	- 254,4 (20,6)
Метан (СПГ)	- 161,6 (11,4)
Пропан (ЗВГ)	- 42,1 (230,9)
Бутан (ЗВГ)	- 0,5 (272,5)
Метилпальмитат (біопаливо)	211,5 (484,5) при 30 мм рт.ст.
Метанол	+ 64,5 (337,5)
Пропанол	+ 78,4 (351,4)

Порівняно з традиційними гасами криогенні палива, ЗВГ та спирти забезпечують надійніше займання й повніше згоряння, вони менш схильні до саже- та нагароутворення. Водню притаманні також надзвичайно широкі концентраційні межі займання, що обумовлює дуже високу стабільність його горіння. На прикладі метилпальмитату видно, що біопалива з рослинних олій тут поступаються решті палив, але, як очікують, тверді продукти після їх спалювання, на відміну від твердих продуктів неповного згоряння нафтопродуктів, не є канцерогенними.

Корозію металів у складі рідких авіаційних гасів викликають органічні кислоти (їх вміст не має перевищувати 0,9 % за масою) та деякі сполуки Сульфуру (S, загальний вміст Сульфуру в паливах має бути не більше, ніж 0,25 % за масою). У складі продуктів згоряння небезпечним є оксид Сульфуру (IV) (SO₂), а також домішки ванадію і молібдену. Останні – це каталізатори окиснення заліза, тому небезпечні при вмісті навіть 0,00001 % [2]. СПГ і ЗВГ містять невелику частку Сульфуру, тому їх руйнівна дія на метали не перевищує відповідну дію традиційних палив.

Небезпечна дія рідкого водню пов'язана з тим, що невеликі за розмірами молекули H₂ дифундують через порожнини у кристалічних ґратках металів (1 об'єм паладію поглинає 850 об'ємів водню; 1 об'єм сталі при 500 °С поглинає $\approx 0,05$ об'ємів водню, а при 1450 °С – до 2 об'ємів). Дифузія водню у метали призводить до підвищення їх крихкості. Це створює великі технічні труднощі в роботі з воднем при високих температурах і тиску [1, 2].

Біопаливо, одержане з рослинних олій переетерифікацією та наступним гідруванням, складається переважно з естерів. Під дією води ці речовини розкладаються на корозивно небезпечні вищі органічні кислоти й нижчі спирти. Використання палив цього типу потребуватиме додавання до них протикорозивних присадок. Спирти (метанол та етанол) за хімічною природою є слабкими кислотами, працювати у їх середовищі можуть тільки спеціальні нержавіючі сталі.

Протизношувальна дія рідких нафтових палив забезпечується головним чином наявністю поверхнево-активних речовин (ПАР) і меншою мірою в'язкістю самого палива. Авіаційний гас ТС-1 містить достатньо природних ПАР, до палив РТ і Т-8В додають протизношувальну присадку «К» (суміш органічних кислот).

В'язкість цих палив приблизно однакова ($1,5 \text{ мм}^2/\text{с}$ при 20°C). Важкий гас Т-6 із значно вищою в'язкістю ($\approx 4 \text{ мм}^2/\text{с}$ при 20°C) не потребує протизношувальних присадок. Серед альтернативних палив найкращі протизношувальні властивості мають біопалива на основі рослинних олій. Контакт з воднем зменшує міцність металів і сприяє «водневою изношуванню» пар тертя.

Стабільність реактивних палив при транспортуванні та зберіганні в найпершу чергу залежить від наявності ненасичених вуглеводнів (олефінів), здатних швидко окиснюватися з утворенням шкідливих продуктів. Вміст олефінів оцінюють йодним числом. Для палив різних марок йодне число не має перевищувати $0,5 \dots 3,5 \text{ г I}_2/100 \text{ г}$, це відповідає найбільшому припустимому вмісту олефінів $0,3 \dots 1,9\%$ за масою. Рідкий водень і метан (основа СПГ) хімічно стабільні, їх тривале зберігання ускладнюється надзвичайно високою леткістю цих палив, що потребує підтримання дуже низької температури й надійної ізоляції. ЗВГ більш схильний до окиснення, оскільки може містити $4 \dots 6\%$ ненасичених вуглеводнів. Найменш стабільними є біопалива на основі рослинних олій.

Шкідливу дію на довкілля оцінюють за кількістю вуглекислого газу (CO_2), який утворюється при згорянні палив. Порівняно з традиційними авіаційними гасами об'єми викидів CO_2 , обчислені за рівняннями реакцій повного згорання, становлять для водню – 0% ; для СПГ – 88% ; для ЗПГ – 96% ; Для переетерифікованого та гідрованого біопалива на основі рослинних олій – 88% ; для метанолу – 44% ; для етанолу – 61% .

Висновки

Як показує досвід використання [8], найреальнішим замінником авіаційних гасів є близький до них за хімічним складом і властивостями синтетичний гас, який одержують за методом Фішера-Тропша з вугілля, сланців, метану та інших видів природної сировини й відходів деяких виробництв.

Для використання криогенних палив (в першу чергу СПГ) і ЗВГ необхідно модифікувати ГТД, літаки й вертольоти, а також розробити нові методи аеродромного обслуговування ЛА. Виробництво достатніх об'ємів СПГ і ЗВГ доцільно налагодити у багатих на потрібну сировину північних регіонах Російської Федерації. Застосування біопалив на основі переетерифікованих та гідрованих рослинних олій у чистому вигляді є неефективним через невідповідність більшості їх властивостей вимогам до реактивних палив і високу ціну.

Метанол та етанол суттєво поступаються традиційним авіаційним гасам за енергетичними характеристиками і мають дуже високу корозивну активність.

Список літератури

1. Химмотология ракетных и реактивных топлив / [А.А. Братков, Е.П. Серегин, А.Ф. Горенков и др.]; под ред. А.А. Браткова. – М.: Химия, 1987. – 304 с.
2. Химия и авиационные горючие и смазочные материалы: учебник для слушателей и курсантов инженерных ВВУЗов ВВС / Ю.М. Майзель, В.Н. Петров, М.Е. Резников, Г.К. Старостенко; под ред. Ю.М. Майзеля. – М.: Изд. ВВИА им. проф. Н.Е. Жуковского, 1988. – 353 с.
3. Цыркин Е.Б. О нефти и газе без формул / Е.Б. Цыркин, С.Н. Олегов. – Л.: Химия, 1989. – 160 с.
4. Самолеты на криогенном топливе [Электрон. ресурс] // Информационный бюллетень НГА. – 2006. – № 1 (22. –) Режим доступа: http://www.ngvrus.ru/st22_1.shtml.
5. Применение газа в авиации [Электрон. ресурс]. – Режим доступа: www.ngvrus.ru/story_03.shtml.
6. Несмеянов А.Н. Начала органической химии / А.Н. Несмеянов, Н.А. Несмеянов. Кн. 1. – М.: Химия, 1979. – 624 с.
7. Химический энциклопедический словарь. – М.: Сов. энциклопедия, 1983. – 782 с.
8. Развитие рынка биотоплива в мире и в Российской Федерации. – Российское энергетическое агентство, 2012. [Электрон. ресурс]. – Режим доступа: www.biogas-rcb.ru/files/helpful.
9. Cleandex. Авиационное биотопливо – Реальное Будущее или Фантастика. [Электрон. ресурс]. – Режим доступа: http://www.cleandex.ru/articles/2011-01/28/aviation_biofuels_real_or_green_fantasy.
10. Сорокова Е. Полеты на биотопливе [Электрон. ресурс]. // Авиатранспортное обозрение. – 2011. – № 125. Режим доступа: <http://www.ato.ru/content/policy-na-biotoplive>.
11. Китай разработал авиационное биотопливо [Электрон. ресурс]. – Режим доступа: <http://capital.kz/world/14781/kitaj-razrabotal-aviacionnoe-biotopливо.html/>.
12. ГОСТ 10227–86 Топлива для реактивных двигателей. Технические условия.
13. ГОСТ 12308–89. Топлива термостабильные Т-6 и Т-8В для реактивных двигателей.
14. Цены >> ПАО УКРТАНАФТА [Электрон. ресурс]. – Режим доступа: www.ukrtatnafta.com/price.php.
15. Водород как перспективное моторное топливо >> ЭНЕРГЕТИКА УА. [Электрон. ресурс]. – Режим доступа: energy.ua.com/2007/06/30/841.html.
16. Сжиженный газ вырос в цене на 3 копейки //Т ерминал. [Электрон. ресурс]. – Режим доступа: <http://oilreview.kiev.ua/terminal>.
17. Синтетический авиакеросин из опилок, угля, метана. [Электрон. ресурс]. – Режим доступа: dr-dudin.livejournal.com/269431.html.
18. Метанол в Украине. [Электрон. ресурс]. – Режим доступа: prom.ua/Methanol.html.
19. Цены на этанол на мировых биржах [Электрон. ресурс]. – Режим доступа: www.ukragroconsult.com/news-main.

Надійшла до редколегії 3.08.2013

Рецензент: д-р техн. наук, проф. О.Б. Аніпко, Харківський університет Повітряних Сил ім. І. Кожедуба, Харків.

ОБЗОРНЫЙ АНАЛИЗ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ И ЭКСПЛУАТАЦИОННЫХ СВОЙСТВ АЛЬТЕРНАТИВНЫХ ТОПЛИВ ДЛЯ АВИАЦИОННЫХ ДВИГАТЕЛЕЙ

А.В. Асавалюк, В.В. Бездельный, М.Р. Глухой, Т.П. Мухина

Проведен обзорный анализ традиционных топлив для авиационных газотурбинных двигателей с исследуемыми теперь в разных странах альтернативными топливами: жидким водородом, сжиженным природным газом, сжиженным

углеводородным газом, синтетическим жидким углеводородным топливом и биотопливами (спиртами и топливами на основе растительных масел) по показателям их ценовых, физико-химических и эксплуатационных свойств.

Ключевые слова: химмотология, альтернативные топлива для авиационных двигателей.

SURVEY ANALYSIS OF PHYSICAL AND CHEMICAL AND OPERATING PROPERTIES OF ALTERNATIVE FUELS FOR AVIATION ENGINES

A.V. Asavalyuk, V.V. Bezdelynyy, M.R. Gluhoy, T.P. Mukhina

The survey analysis of traditional fuels is conducted for aviation gas-turbine engines with probed now in different countries by alternative fuels: by liquid hydrogen, spotting by natural gas, liquefied hydrocarbon gas, synthetic hydrocarbon oil-fuel and biofuels (by alcohols and fuels on the basis of vegetable butters) on the indexes of their price, physical and chemical and operating properties.

Keywords: chemistry, alternative fuels for aviation engines.