
**СИСТЕМНЫЙ АНАЛИЗ ПРИБОРОВ
И ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ МЕТОДИК**

УДК 681.784.23

© Ю. Ю. Михальчевский, Г. А. Костин, Е. Е. Майоров,
А. В. Арефьев, М. В. Хохлова, С. В. Удахина, 2021

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОТИВООБЛЕДЕНИТЕЛЬНОЙ
ЖИДКОСТИ ОПТОЭЛЕКТРОННЫМ РЕФРАКТОМЕТРОМ**

Настоящая работа посвящена исследованию противобледенительных жидкостей разработанным оптоэлектронным рефрактометром. Определение подлинности состава и расхода этих жидкостей для технической службы аэропорта, занимающейся обработкой корпуса воздушного судна, всегда было актуальным. В работе представлены объекты исследования: водные растворы этиленгликоля и пропиленгликоля, которые составляют 95% состава жидкостей типов ТИП I, ТИП II, ТИП IV. Приведена структурная схема и внешний вид оптоэлектронного рефрактометра. Получены результаты измерений температурных зависимостей показателя преломления $n(t)$ для растворов этиленгликоля и пропиленгликоля в диапазоне температур от 12 до 100 °C и для концентраций от 0 до 100 %. Исследованы спектры ультрафиолетового оптического пропускания в этиленгликоле и пропиленгликоле классов ОСЧ в диапазоне длин волн λ 210–320 нм с погрешностью не хуже $\Delta T = 0.5\%$. Даны технические характеристики оптоэлектронного рефрактометра.

Кл. сл.: противобледенительная жидкость, спектр, оптическое пропускание, этиленгликоль, пропиленгликоль, предполетная подготовка

ВВЕДЕНИЕ

На протяжении нескольких десятилетий вопросы безопасности полетов в авиации занимали первостепенное место [1, 2]. В современной авиации безопасность полетов определяется различными направлениями подготовки к полетам [3, 4]. Одно из таких направлений — это предполетная противобледенительная защита корпуса воздушного судна (ВС). Исследуя данное направление, выявлена основная проблема защиты корпуса, которая заключается в следующем: во-первых, необходимо правильно обосновать выбор состава противобледенительной жидкости (ПОЖ), во-вторых, определить режим защиты корпуса ВС в соответствии с техническими возможностями аэропорта для конкретных метеорологических условий (температура, влажность воздуха, осадки и т.д.). После мониторинга ПОЖ у разных компаний-производителей выявлено, что данные жидкофазные среды имеют высокую стоимость (особенно импортные) [5, 6]. Поэтому важным вопросом при обработке корпусов ВС является оптимизация процесса защиты и экономия использования этих жидкостей.

В современных аэропортах применяются ПОЖ на основе этиленгликоля, пропиленгликоля и диэтиленгликоля [7, 8]. Существуют три вида ПОЖ — это ТИП I, ТИП II, ТИП IV. Регламентируемые концентрации жидкостей ТИП I на основе

этиленгликоля составляют (этиленгликоль : вода) от (10 : 90) до (90 : 10), а ПОЖ ТИП II и ТИП IV на основе пропиленгликоля (пропиленгликоль : вода) — (25 : 75), (50 : 50), (75 : 25), 100%. Необходимо добавить, что в состав ПОЖ ТИП II и ТИП IV входят поверхностно-активные вещества, антикоррозийные присадки и разного рода загустители (1%) [9, 10].

Получение достоверной информации о составе, расходе, утилизации и регенерации ПОЖ является важной задачей для технического персонала, который непосредственно ведет предполетную подготовку корпусов ВС [11, 12]. Интерес представляет использование оптических технологий, основанных на методе полного внутреннего отражения для процесса контроля за параметрами ПОЖ. Применение рефрактометрических приборов и систем в данной области возможно, если иметь всю необходимую информацию по оптическим свойствам этих жидкостей.

Анализ литературных данных показал, что есть работы, в которых уже имеется информация по показателю преломления этиленгликоля, пропиленгликоля и их водных растворов [10–15]. Также приведен температурный коэффициент показателя преломления (dn/dt), его значения имели большой разброс в пределах от $5 \cdot 10^{-5}$ до $10 \cdot 10^{-5}$ 1/°C. Коэффициент пропускания (T) ПОЖ также определялся, но в лучшем случае носил оценочный характер.

Рефрактометрические приборы и системы общего назначения для применения на постах в аэропортах непригодны, т.к. требуют специализированной настройки для контроля ПОЖ.

Поэтому исследования метрологических возможностей разработанного рефрактометра, адаптированного к контролю ПОЖ в современных аэропортах, являются перспективным и актуальным направлением для безопасности полетов.

Целью работы было исследование противообледенительных жидкостей разработанным оптоэлектронным рефрактометром.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Применение в технологическом цикле обработки корпуса ВС разработанного оптоэлектронного рефрактометра очевидно важно, но требует точных количественных данных по оптическим свойствам ПОЖ. Поэтому необходимо получить информацию о зависимости dn/dt от концентрации (k) этиленгликоля, пропиленгликоля и их водных растворов во всем диапазоне k 0–100% при температурах (t) от 0 до 100 °С. Значимым является вопрос получения оптического пропускания (T , %) в растворах этиленгликоля и пропиленгликоля в ультрафиолетовой области спектра λ 210–320 нм.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования явились образцы водных растворов этиленгликоля и пропиленгликоля, предоставленные технической службой с постов предполетной подготовки корпусов ВС аэропорта "Пулково". Состав образцов: этиленгликоль, пропиленгликоль марок ОСЧ (особо чистый) и дистиллированная вода. В соответствии с требованиями предполетной подготовки корпусов ВС концентрация образцов была в диапазоне k 0–100%. В качестве образцов для измерения пропускания T в ультрафиолетовой области спектра были взяты этиленгликоль и пропиленгликоль марок ОСЧ. При подготовке образцов применялись сертифицированные электронные весы с погрешностью измерений ± 100 мг для рабочей шкалы 500 г.

Для получения данных о зависимости dn/dt от концентрации k этиленгликоля, пропиленгликоля в их водных растворах во всем диапазоне k 0–100% при температурах t от 0 до 100 °С использовался разработанный оптоэлектронный рефрактометр, внешний вид и структурная схема которого приведены на рис. 1 и 2. Данный прибор был доукомплектован спектральным блоком, который при необходимости выводил на экран информацию о T анализируемого образца.

Световой поток от источника излучения 1 с рабочей длиной волны $\lambda = 589$ через оптическое волокно 2 и двухлинзовый конденсор 3 передавался на поверхность призмы полного внутреннего отражения (трапецеидальная призма) 4, которая изготовлена из иттрий-алюминиевого граната (YAG). Отражение света на границе между рабочей гранью призмы полного отражения и исследуемым раствором формировало изображение границы "свет – тень", которое линзовым объективом 5 доводилось на входную грань оптоволокну 6. Входная грань оптоволокну 6 совмещается с фокальной плоскостью линзового объектива 5. При полном внутреннем отражении света на рабочей грани призмы полного отражения в этой плоскости формировалось четкое изображение границы "свет – тень". Полученное изображение посредством оптоволокну 6 передавалось на фотоприемник 7. Выходной сигнал обрабатывался и представлялся на дисплее в виде числовых величин показателя преломления или концентрации, а также температуры. Результаты измерений выводились на два токовых вывода 4–20 мА. Для температурной компенсации результатов измерения показателя преломления и концентрации использовались данные, полученные с температурного датчика.



Рис. 1. Внешний вид оптоэлектронного рефрактометра

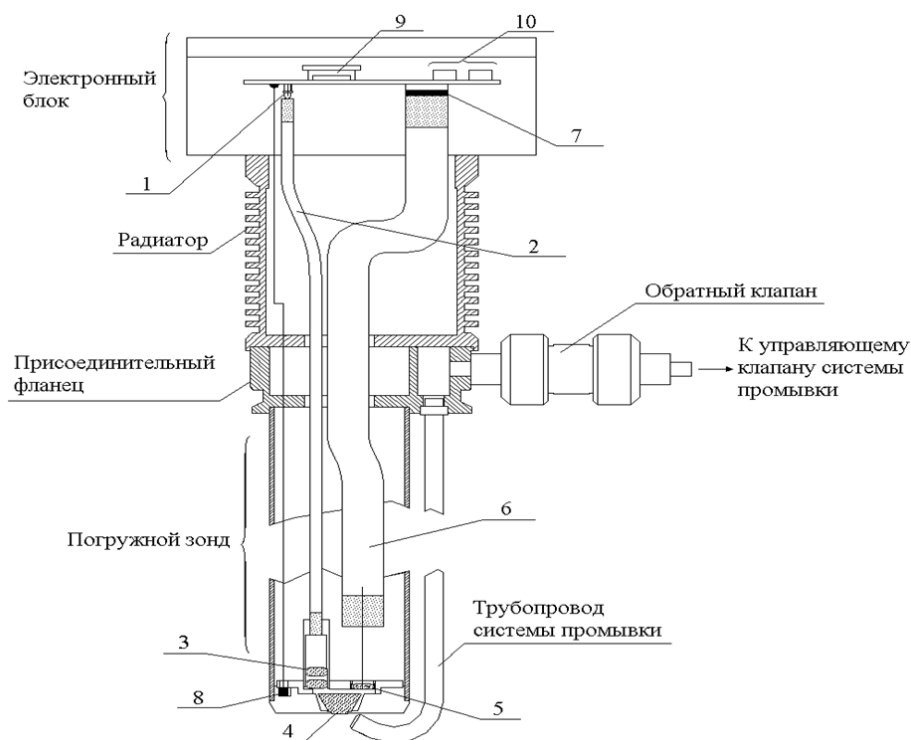


Рис. 2. Структурная схема оптоэлектронного рефрактометра.

1 — источник излучения, 2 — принимающее оптическое волокно, 3 — двухлинзовый конденсор, 4 — трапецеидальная призма, 5 — объектив, 6 — передающее оптическое волокно, 7 — фотоприемник, 8 — измеритель температуры, 9 — колодка сетевого питания, 10 — разъемы токовых выходов

Табл. 1. Технические характеристики оптоэлектронного рефрактометра

Рабочий диапазон концентраций в показателях преломления n	1.320–1.435 или 1.400–1.540
Рабочий диапазон концентраций по шкале Brix	0–50% или 40–100%
Рабочие пределы концентраций Δ (Brix)	40%
Погрешность измерений Δn	± 0.0005
Погрешность измерений $\Delta(\text{Brix})$	$\pm 0.2\%$
Тип температурной компенсации измерений	автоматическая
Диапазон изменения температуры контролируемой среды	0–140 °C или 0–250 °C
Погрешность определения t , °C	± 0.5 °C
Время ожидания после включения (для выхода на рабочий режим)	10 мин

Зондирующая часть прибора изготовлена из нержавеющей стали 12х18Н10Т, которая имеет повышенную стойкость к коррозии в растворах этиленгликоля и пропиленгликоля. Оптическая система состояла из трапецеидальной призмы полного внутреннего отражения, оптических многомодовых волокон, которые находились в погружной части прибора, имеющей диаметр 75 мм и высоту 70 мм. Применение такого конструктива давало достаточную термомеханическую устойчивость прибору.

В данной разработке была предусмотрена система очистки водой высокого давления или паром. При контроле состава и расхода ПОЖ на точность измерений влияет осадок от загустителя, который формируется на поверхности рабочей грани оптической призмы. Это приводит к замутнению призмы и выходу ее из строя, поэтому была предусмотрена система промывки рабочей грани призмы полного внутреннего отражения. В состав системы входили: трубопровод с форсункой диаметром 2.5 мм, обратный клапан, управляющий клапан и внешняя трубоарматура для подключения к цеховым магистралям (к внешним источникам воды, пригодным по температуре и давлению для использования в данной системе).

В табл. 1 приведены технические характеристики оптоэлектронного рефрактометра.

Спектрофотометрический блок обеспечивал измерение коэффициента пропускания водных растворов этиленгликоля и пропиленгликоля

в диапазоне длин волн 210–320 нм с погрешностью не хуже $\Delta T = 0.5\%$.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты измерений температурных зависимостей показателя преломления $n(t)$ представлены в Приложении в табл. П1 и П2 соответственно для растворов этиленгликоля и пропиленгликоля в диапазоне температур от 12 до 100 °С и для концентраций от 0 до 100%.

При $t > 85$ °С зависимости $n(t)$ были существенно нелинейными, а это приводило к неоправданной сложности алгоритмов температурной коррекции рефрактометрических данных. Поэтому необходимо было уменьшить температурный диапазон t до 12–85 °С. Именно этот диапазон значим для предполетной противообледенительной подготовки корпусов ВС. В этом диапазоне температурные зависимости $n(t)$ были близки к линейным.

На рис. 3 и 4 приведены результаты построения зависимостей $n(t)$ по экспериментальным данным. С экспериментальными данными сопоставлены результаты линейной интерполяции $n(t)$: на рис. 3, 4 точки представляют экспериментальные данные, штриховые линии — результаты расчетов. Ниже приведены использованные интерполяционные соотношения результатов экспериментов и погрешности интерполяции Δn .

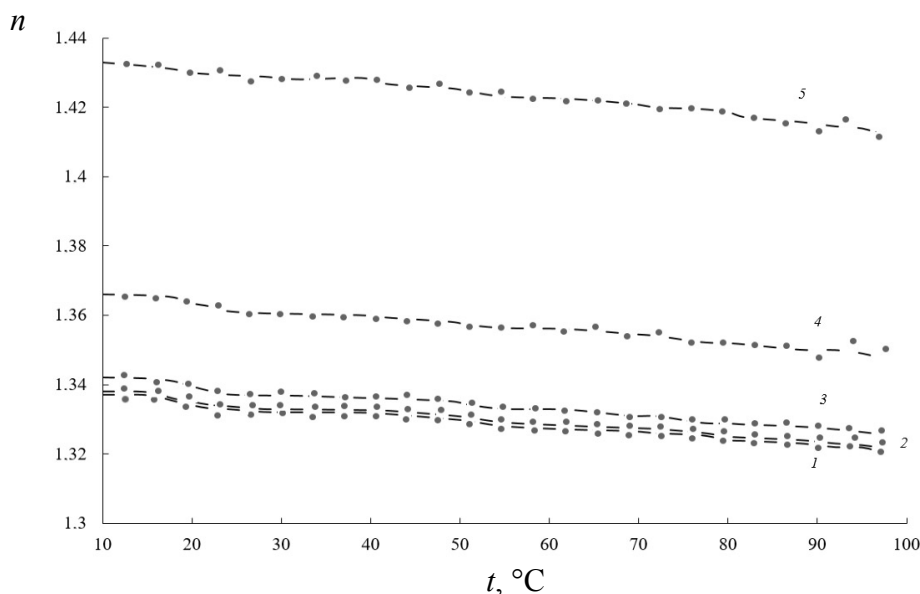


Рис. 3. Температурная зависимость показателя преломления n водных растворов этиленгликоля.

Концентрация растворов k : 1 — 0, 2 — 6, 3 — 15, 4 — 32, 5 — 100%

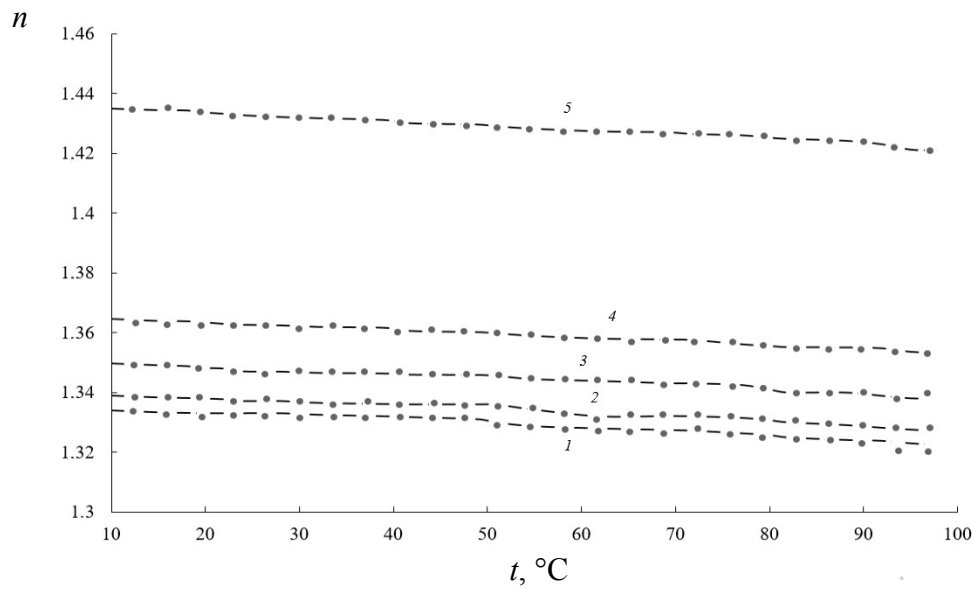


Рис. 4. Температурная зависимость показателя преломления n водных растворов пропиленгликоля.
Концентрация растворов k : 1 — 0, 2 — 5, 3 — 14, 4 — 30, 5 — 100%

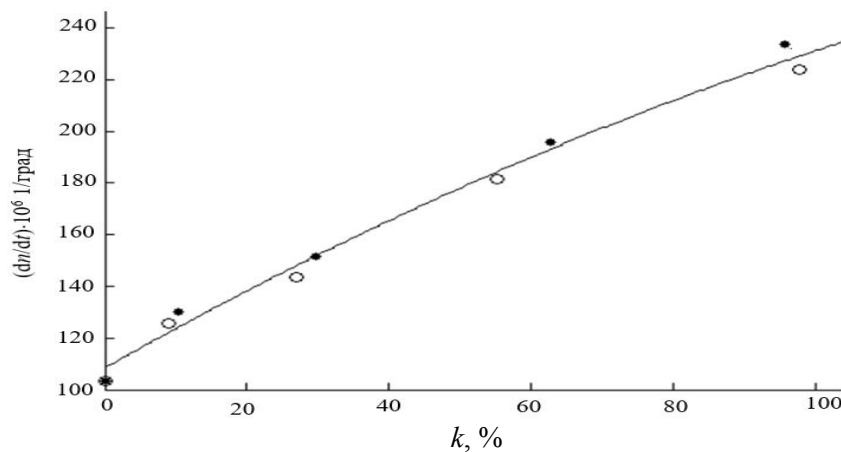


Рис. 5. Концентрационная зависимость показателя преломления водных растворов этиленгликоля (●) и пропиленгликоля (○)

Для этиленгликоля зависимость 1:

$$n = -0.0001033 \cdot t + 1.3380, \Delta n = 0.001;$$

зависимость 2:

$$n = -0.00013001 \cdot t + 1.3371, \Delta n = 0.0006;$$

зависимость 3:

$$n = -0.00016001 \cdot t + 1.3486, \Delta n = 0.0008;$$

зависимость 4:

$$n = -0.00018681 \cdot t + 1.3681, \Delta n = 0.0008;$$

зависимость 5:

$$n = -0.00018681 \cdot t + 1.3681, \Delta n = 0.0004.$$

Для пропиленгликоля зависимость 1:

$$n = -0.0001034 \cdot t + 1.3357, \Delta n = 0.001;$$

зависимость 2:

$$n = -0.00012567 \cdot t + 1.3413, \Delta n = 0.001;$$

зависимость 3:

$$n = -0.00014338 \cdot t + 1.3507, \Delta n = 0.001;$$

зависимость 4:

$$n = -0.00018153 \cdot t + 1.3679, \Delta n = 0.001;$$

зависимость 5:

$$n = -0.00030046 \cdot t + 1.4385, \Delta n = 0.001.$$

Видно, что $\Delta n \leq 0.001$ в этиленгликоле и пропиленгликоле. Исключение составляют растворы с низкими концентрациями $k \approx 0\%$. Наибольшая погрешность линейной интерполяции имела место в дистиллированной воде и составляла до $\Delta n = 0.00154$.

Температурный коэффициент dn/dt при температурах в диапазоне t 12–85 °С в зависимости от концентрации растворов при $k \leq 95\%$ представлен на рис. 5.

Итак, зависимости $dn(k)/dt$ как для растворов этиленгликоля, так и пропиленгликоля были близки к линейным. Этот результат значим при определении алгоритма температурной коррекции рефрактометрических данных.

Современные рефрактометры имеют шкалу BRIX (исключая небольшое число специальных применений), где температурная поправка к показаниям рефрактометра определена действующими нормативными документами (в пределах РФ это ГОСТ28562-90 с соответствующими приложениями, включая ссылочные нормативно-технические документы). В применении к температурным зависимостям $n(t)$ в растворах гликолей с различной концентрацией k температурная компенсация по BRIX могла бы быть учтена.

Спектры ультрафиолетового оптического пропускания в этиленгликоле и пропиленгликоле марок ОСЧ, полученные в диапазоне длин волн λ

210–320 нм, приведены на рис. 6. Характерные особенности в ультрафиолетовых спектрах обоих исследованных гликолей состояли в том, что они совпадали. Как в этиленгликоле, так и в пропиленгликоле положение характерного максимума поглощения приходится на длину волны $\lambda = 247$ нм (минимум пропускания $T(\lambda)$ для этиленгликоля и "плечо" для пропиленгликоля). Спектральный максимум прозрачности в коротковолновой области ультрафиолетового диапазона приходится на $\lambda = 272$ нм ("плечо" в спектре $T(\lambda)$ для этиленгликоля и максимум пропускания соответственно для этиленгликоля и пропиленгликоля). На длинноволновой границе рабочего спектрального диапазона ($\lambda \geq 350$ нм) оба спектра монотонно сходились.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представленная работа подчеркивает значимость рефрактометрии как высокоточного инструмента для измерения состава и расхода ПОЖ на основе гликолей в предполетной подготовке корпусов ВС. По данным измерений температурной зависимости показателя преломления $n(t)$ в гликолях различной концентрации впервые определен температурный коэффициент показателя преломления $dn(k)/dt$. Установлено, что во всем диапазоне концентраций k 0–100% при температурах t 12–85 °С параметр dn/dt остается практически постоянным как в водных растворах этиленгликоля, так и в таких же растворах на основе пропиленгликоля. Установлены характерные особенности в ультрафиолетовых спектрах обоих исследованных гликолей.

Данная работа представляет интерес для оптического приборостроения, гражданской авиации, экологии, биологии и промышленности.

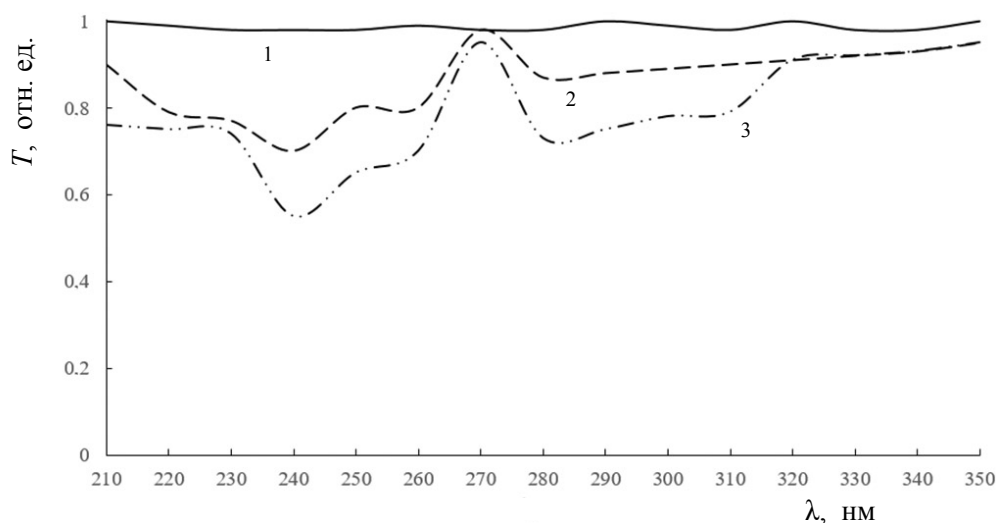


Рис. 6. Спектры ультрафиолетового пропускания $T(\lambda)$ растворов.
1 — дистиллированная вода, 2 — (особо чистый) этиленгликоль, 3 — (особо чистый) пропиленгликоль

ПРИЛОЖЕНИЕ

Табл. П1. Температурная зависимость показателя преломления n в водном растворе этиленгликоля при разных концентрациях k раствора

$k = 0\%$		$k = 6\%$		$k = 15\%$		$k = 32\%$		$k = 100\%$	
$t, ^\circ\text{C}$	n	$t, ^\circ\text{C}$	n	$t, ^\circ\text{C}$	n	$t, ^\circ\text{C}$	n	$t, ^\circ\text{C}$	n
10	1.3370	10	1.3381	10	1.3421	10	1.3661	10	1.4330
15	1.3369	15	1.3379	15	1.3418	15	1.3658	15	1.4319
18	1.3352	18	1.3360	18	1.3410	18	1.3652	18	1.431
20	1.3340	20	1.3351	20	1.3395	20	1.3635	20	1.430
22	1.3331	22	1.3342	22	1.3382	22	1.3626	22	1.4296
24	1.3329	24	1.3338	24	1.3372	24	1.3612	24	1.4293
28	1.3321	28	1.3330	28	1.3369	28	1.3606	28	1.4289
32	1.3320	32	1.3329	32	1.3368	32	1.3604	32	1.4281
39	1.3319	39	1.3327	39	1.3362	39	1.36	39	1.4285
42	1.3315	42	1.3325	42	1.3360	42	1.3593	42	1.4267
49	1.33	49	1.3311	49	1.3352	49	1.3581	49	1.4255
51	1.3295	51	1.3305	51	1.3342	51	1.3572	51	1.4246
55	1.3280	55	1.3291	55	1.3330	55	1.3563	55	1.4231
62	1.3271	62	1.3282	62	1.3328	62	1.356	62	1.4225
69	1.3266	69	1.3275	69	1.3310	69	1.3546	69	1.4211
72	1.3260	72	1.3272	72	1.3309	72	1.3540	72	1.420
77	1.3254	77	1.3261	77	1.329	77	1.3522	77	1.4195
80	1.3240	80	1.3250	80	1.3288	80	1.3519	80	1.4186
82	1.3238	82	1.3247	82	1.3285	82	1.3515	82	1.4171
88	1.3231	88	1.3240	88	1.3279	88	1.350	88	1.4158
92	1.3220	92	1.3230	92	1.3271	92	1.3499	92	1.4145
95	1.3219	95	1.3225	95	1.3263	95	1.3589	95	1.4139
98	1.320	98	1.3215	98	1.3254	98	1.3570	98	1.4115

Табл. П2. Температурная зависимость показателя преломления n в водном растворе пропиленгликоля при разных концентрациях k раствора

$k = 0\%$		$k = 5\%$		$k = 14\%$		$k = 30\%$		$k = 100\%$	
$t, ^\circ\text{C}$	n	$t, ^\circ\text{C}$	n	$t, ^\circ\text{C}$	n	$t, ^\circ\text{C}$	n	$t, ^\circ\text{C}$	n
10	1.3339	10	1.3389	10	1.3496	10	1.3647	10	1.4348
15	1.3333	15	1.3383	15	1.349	15	1.3640	15	1.4343
18	1.3331	18	1.3381	18	1.3487	18	1.3639	18	1.4342
20	1.3330	20	1.3379	20	1.3481	20	1.3635	20	1.4335
22	1.333	22	1.3377	22	1.3479	22	1.3630	22	1.4331
24	1.333	24	1.3371	24	1.347	24	1.3627	24	1.4326
28	1.333	28	1.3371	28	1.3469	28	1.3625	28	1.432
32	1.3325	32	1.3365	32	1.3465	32	1.362	32	1.4316
39	1.332	39	1.3361	39	1.3463	39	1.3617	39	1.431
42	1.3317	42	1.336	42	1.3459	42	1.3606	42	1.4299
49	1.3310	49	1.336	49	1.3458	49	1.3602	49	1.4295
51	1.3299	51	1.3359	51	1.3455	51	1.3598	51	1.4289
55	1.3287	55	1.3342	55	1.3444	55	1.3589	55	1.4281
62	1.328	62	1.332	62	1.3438	62	1.358	62	1.4272
69	1.3275	69	1.3321	69	1.3431	69	1.3577	69	1.4269
72	1.3272	72	1.332	72	1.343	72	1.3575	72	1.4263
77	1.3264	77	1.3315	77	1.3425	77	1.3561	77	1.4259
80	1.3258	80	1.3307	80	1.341	80	1.3555	80	1.4251
82	1.325	82	1.33	82	1.340	82	1.3551	82	1.4247
88	1.3242	88	1.3291	88	1.340	88	1.355	88	1.4241
92	1.3239	92	1.3282	92	1.3389	92	1.3547	92	1.4229
95	1.3231	95	1.3276	95	1.3381	95	1.3535	95	1.4211
98	1.3225	98	1.3271	98	1.3379	98	1.3532	98	1.4209

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- ГОСТ 23907-79 Жидкости противообледенительные для летательных аппаратов. Общие технические требования.
- Жидкости для антиобледенительной обработки самолетов [Электронный ресурс] // Новые химические технологии. Аналитический портал химической промышленности. URL: http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=7509
- Tsierkezos N.G., Molinou I.E. Thermodynamic Properties of Water+ Ethylene Glycol at 283.15, 293.15, 303.15, and 313.15 K // J. Chem. Eng. Data. 1998. Vol. 43. P. 989–993.
- Майоров Е.Е. Исследование оптических свойств жидкофазных сред на основе гликолей // Научное обозрение. 2013. № 4. С. 166–176.

5. Zhou Y., Li S., Zhai Q., Jiang Y., Hu M. Compositions, Densities, and Refractive Indices for the Ternary Systems Ethylene Glycol + NaCl + H₂O, Ethylene Glycol + KCl + H₂O, Ethylene Glycol + RbCl + H₂O, and Ethylene Glycol + CsCl + H₂O at 298.15 K // J. Chem. Eng. Data. 2010. Vol. 55. P. 1289–1294.
6. Белов Н.П., Лапишов С.Н., Майоров Е.Е., Шерстобитова А.С., Яськов А.Д., и др. Промышленные рефрактометры и их применение для контроля химических производств // Приборы. 2012. № 4 (142). С. 1–8.
7. Белов Н.П., Лапишов С.Н., Майоров Е.Е., Шерстобитова А.С., Яськов А.Д. Оптические свойства растворов черных щелоков и рефрактометрические средства контроля концентрации сухого остатка в сульфатном производстве целлюлозы // Прикладная Спектроскопия. 2012. Т. 79, № 3. С. 514–516.
8. Белов Н.П., Лапишов С.Н., Майоров Е.Е., Шерстобитова А.С., Яськов А.Д. Оптические свойства зеленых щелоков и применение промышленной рефрактометрии для контроля их состава при производстве сульфатной целлюлозы // Оптический журнал. 2014. Т. 81, № 1. С. 60–65.
9. Майоров Е.Е., Машек А.Ч., Цыганкова Г.А., Хайдаров А.Г., Абрамян В.К., Зайцев Ю.Е. Разработка оптико-электронного рефрактометрического прибора для контроля состава водных растворов гликолей // Приборы и системы. Управление, контроль, диагностика. 2016. № 3. С. 33–41.
10. Майоров Е.Е., Машек А.Ч., Цыганкова Г.А., Хохлова М.В., Курлов А.В., Черняк Т.А., Кирик Д.И., Капранов Д.Д., Жаркова Т.В. Возможность использования автоматизированных рефрактометрических методов и средств для измерения состава зеленого щелока при производстве сульфатной целлюлозы // Приборы и системы. Управление, контроль, диагностика. 2017. № 1. С. 42–49.
11. Прокопенко В.Т., Майоров Е.Е., Федоров А.Л., Цыганкова Г.А., Жаркова Т.В., Дагаев А.В. Производственные испытания рефрактометрического прибора для контроля жидкофазных сред // Известия высших учебных заведений. Приборостроение. 2017. Т. 60, № 7. С. 672–678.
12. Майоров Е.Е., Туровская М.С., Хохлова М.В., Шаламай Л.И., Константинова А.А., Дагаев А.В., Гулиев Р.Б., Таюрская И.С. Применение гониометрической рефракции для измерения состава щелоков в производстве сульфатной целлюлозы // Известия тульского государственного университета. Технические науки. 2020. № 2. С. 129–137.
13. Майоров Е.Е., Курлов В.В., Громов О.В., Таюрская И.С., Арефьев А.В., Гулиев Р.Б. Применение разработанного рефрактометрического датчика в пищевом производстве // Приборы и системы. Управление, контроль, диагностика. 2021. № 2. С. 1–12. DOI: 10.25791/prigor.2.2021.1237.
14. Майоров Е.Е., Громов О.В., Таюрская И.С., Машек А.Ч., Цыганкова Г.А., Удахина С.В. Экспериментальное исследование разработанного автоматизированного рефрактометра для контроля химически агрессивных сред // Научное обозрение. Технические науки. 2021. № 3. С. 21–26.
15. Майоров Е.Е., Черняк Т.А., Цыганкова Г.А., Машек А.Ч., Константинова А.А., Писарева Е.А. Спектральное исследование текстильного оптического отбеливателя и органического красителя // Научное приборостроение. 2021. Т. 31, № 1. С. 73–83. DOI: 10.18358/nr-31-1-i7383

Санкт-Петербургский государственный университет гражданской авиации (Михальчевский Ю.Ю., Костин Г.А., Майоров Е.Е.)

Университет при межпарламентской ассамблее ЕвразЭС, Санкт-Петербург (Арефьев А.В.)

Военно-космическая академия им. А.Ф. Можайского, Санкт-Петербург (Хохлова М. В.)

Санкт-Петербургский государственный университет аэрокосмического приборостроения (ГУАП) (Удахина С. В.)

Контакты: Майоров Евгений Евгеньевич,
majorov_ee@mail.ru

Материал поступил в редакцию 22.09.2021

STUDY OF DE-ICING LIQUID USING AN OPTOELECTRONIC REFRACTOMETER

Y. Y. Mikhalevsky¹, G. A. Kostin¹, E. E. Maierov¹,
A. V. Arefiev², M. V. Khokhlova³, S. V. Udachina⁴

¹*Saint Petersburg State University for Civil Aviation, Russia*

²*University at the EurAsEC inter-parliamentary Assembly, Saint Petersburg, Russia*

³*Military space Academy named after A.F. Mozhaisky, Saint Petersburg, Russia*

⁴*Saint Petersburg state university of aerospace instrumentation (GUAP), Russia*

This work highlights the development of optoelectronic refractometer to study anti-icing liquids. Determining the composition authenticity and the flow rate of these liquids has always been a relevant task for the airport maintenance units, engaged in the processing of the aircraft body. The paper presents the objects of research: aqueous solutions of ethylene glycol and propylene glycol, which make up 95% of the composition of liquids of TYPE I, TYPE II, TYPE IV. The structural diagram and appearance of an optoelectronic refractometer are given. The results of measurements of the temperature dependences of the refractive index $n(t)$ for solutions of ethylene glycol and propylene glycol in the temperature range from 12 °C to 100 °C and for concentrations from 0% to 100% are obtained. The spectra of ultraviolet optical transmission in ethylene glycol and propylene glycol of high purity in the wavelength range λ 210–320 nm with an error not worse than $T = 0.5\%$ are studied. The technical characteristics of an optoelectronic refractometer are given.

Keywords: anti-icing liquid, spectrum, optical transmission, ethylene glycol, propylene glycol, preflight preparation

INTRODUCTION

For several decades, aviation safety has been a priority [1, 2]. In modern aviation, flight safety is determined by different directions of preparations for flights [3, 4]. One of these directions is pre-flight anti-icing protection of the aircraft (AC) body. Examining this direction, the main problems were identified as following: firstly, it is necessary to correctly justify the choice of the composition of anti-icing liquid (AIL), and secondly, to determine the protection mode of the body in accordance with the technical capabilities of the airport in terms of specific meteorological conditions (temperature, humidity, precipitation, etc.). Monitoring of AILs, produced by a number of manufacturers, has revealed that these liquid-phase media have a high cost (especially imported ones) [5, 6]. Therefore, an important issue in the processing of AC bodies is to optimize the protection process and to ensure the minimal use of these liquids.

Modern airports use AILs based on ethylene glycol, propylene glycol and diethylene glycol [7, 8]. There are three types of AILs: TYPE I, TYPE II, TYPE IV. Regulated concentrations of ethylene glycol-based TYPE I liquids are in the range (ethylene glycol : water) from (10 : 90) to (90 : 10), and AIL concentrations of TYPE II and TYPE IV on the basis of propylene glycol (propylene glycol : water) are (25 : 75), (50 : 50), (75 : 25), 100%. It should be added

that AILs of TYPE II and TYPE IV include surfactants, anticorrosive additives and various thickeners (1%) [9, 10].

Obtaining reliable information on the composition, consumption, utilization and regeneration of AILs is an important task for the technical personnel conducting pre-flight preparation of AC bodies [11, 12]. Of interest is the use of optical technologies based on the method of total internal reflection for monitoring the AIL parameters. The use of refractometric devices and systems in this area is possible if all the necessary information on the optical properties of these liquids is available.

Analysis of the literature data showed that there are works that already contain information on the refractive index of ethylene glycol, propylene glycol and their aqueous solutions [10–15]. The temperature refractive index (dn/dt) is also given, its values had a large scatter in the range from $5 \cdot 10^{-5}$ to $10 \cdot 10^{-5}$ 1/°C. The transmission factor (T) of AILs was also determined, but at best it was of an estimate nature.

Refractometric instruments and general-purpose systems are unsuitable for use at airport posts, since they require specialized settings to control the AIL.

Therefore, studies of the metrological capabilities of the developed refractometer, adapted to monitoring the AIL in modern airports, are a promising and relevant area for flight safety.

The purpose of the work was to study anti-icing liquids with a developed optoelectronic refractometer.

PROBLEM STATEMENT

The application of the developed optoelectronic refractometer during the AC body processing is obviously important, but requires accurate quantitative data on the optical properties of the AIL. Therefore, it is necessary to obtain information on the dependence of dn/dt on the concentration (k) of ethylene glycol, propylene glycol and their aqueous solutions in the entire range of k 0–100% at temperatures (t) from 0 to 100 °C. Significant is the issue of obtaining optical transmission (T , %) in solutions of ethylene glycol and propylene glycol in the ultraviolet region of the spectrum λ 210–320 nm.

OBJECTS AND METHOD OF INVESTIGATION

The objects of the study were samples of aqueous solutions of ethylene glycol and propylene glycol provided by the AC pre-flight preparation units of the Pulkovo Airport maintenance service. Composition of samples: ethylene glycol, propylene glycol of high purity (extra pure) and distilled water. In accordance with requirements of pre-flight preparation of aircraft bodies, concentration of samples was in the range of k 0–100%. Ethylene glycol and propylene glycol of high purity were used as samples for measuring the transmission of T in the ultraviolet region. When preparing samples, certified electronic weighter with a measurement error of ± 100 mg for a working scale of 500 g were used.

To obtain data on dn/dt dependence on the concentration of k ethylene glycol and propylene glycol in their aqueous solutions in the entire range of k 0–100% at temperatures t from 0 to 100 °C, the developed optoelectronic refractometer was used, the appearance and structural diagram of which are given in Fig. 1 and 2. This device was equipped with a spectral unit, which, if necessary, displayed information on the T of the sample under analysis.

Fig. 1. Appearance of optoelectronic refractometer

Fig. 2. Structural diagram of optoelectronic refractometer. 1 — emission source, 2 — receiving optical fiber, 3 — two-lens condenser, 4 — trapezoidal prism, 5 — lens, 6 — transmitting optical fiber, 7 — photodetector, 8 — temperature meter, 9 — mains power block, 10 — connectors of current outputs

The light flux from the radiation source 1 with the operating wavelength $\lambda = 589$ was transmitted to the surface of the total internal reflection prism (trapezoidal prism) 4 through the optical fiber 2 and the two-lens condenser 3. Trapezoidal prism was made of yttrium-aluminum garnet (YAG). Reflection of light at the boundary between a working face of the total reflection prism and the studied solution formed an image of the "light — shadow" boundary, which was brought to the input face of the optical fiber 6 by the lens objective 5. The input face of the optical fiber 6 is aligned with the focal plane of the lens objective 5. When the total internal reflection of light occurs on the working face of the total reflection prism, a clear image of the "light — shadow" boundary is formed in this plane. The obtained image was transmitted to photodetector 7 by means of optical fiber 6. The output signal was processed and displayed as numerical value of refractive index or concentration as well as temperature. The measurement results were sent to two current outputs of 4–20 mA. For temperature compensation of refractive index and concentration measurements, data obtained from the temperature sensor were used.

The probe part of the instrument is made of stainless steel 12x18H10T, which has increased corrosion resistance in solutions of ethylene glycol and propylene glycol. The optical system consisted of a trapezoidal prism of total internal reflection, optical multi-mode fibers that were in the submerged part of the device, having a diameter of 75 mm and a height of 70 mm. The use of such a structure gave sufficient thermomechanical stability to the instrument.

In this development, a high-pressure water or steam purification system was provided. When monitoring the AIL composition and consumption, the accuracy of measurements is affected by the sediment of the thickener, forming on the surface of the working face of the optical prism. This causes the prism to become clouded and get out of order, so a system for flushing the working face of the total internal reflection prism was provided. The system included: a pipeline with a nozzle with a diameter of 2.5 mm, a check valve, a control valve and an external pipe fittings for connecting to the shop mains (to external water sources suitable in temperature and pressure for use in this system).

Tab. 1 shows the technical characteristics of the optoelectronic refractometer.

The spectrophotometric unit provided a measurement of aqueous solutions of ethylene glycol and propylene glycol transmission in the wavelength range 210–320 nm with an error not worse than $\Delta T = 0.5\%$.

Tab. 1. Technical specifications of optoelectronic refractometer

EXPERIMENTAL RESULTS

The results of measurements of temperature dependencies of refractive index $n(t)$ are presented in Appendix in Tab. II1 and II2 respectively for ethylene glycol and propylene glycol solutions in the temperature range from 12 to 100 °C and for concentrations from 0 to 100%.

At $t > 85$ °C, the $n(t)$ dependencies were significantly nonlinear, which led to the unjustified complexity of temperature correction algorithms for refractometric data. Therefore, it was necessary to reduce the temperature range t to 12–85 °C. This range is significant for pre-flight anti-icing preparation of aircraft bodies. In this range, the temperature relationships $n(t)$ were close to linear.

Fig. 3 and 4 show the results of plotting the dependences $n(t)$ according to experimental data. The results of linear interpolation $n(t)$ are compared with experimental data: in Fig. 3, 4 points represent experimental data, dashed lines represent the results of calculations. Below are the used interpolation ratios of the experimental results and Δn interpolation errors.

For ethylene glycol, dependence 1:

$$n = -0.0001033 \cdot t + 1.3380, \Delta n = 0.001;$$

dependence 2:

$$n = -0.00013001 \cdot t + 1.3371, \Delta n = 0.0006;$$

dependence 3:

$$n = -0.00016001 \cdot t + 1.3486, \Delta n = 0.0008;$$

dependence 4:

$$n = -0.00018681 \cdot t + 1.3681, \Delta n = 0.0008;$$

dependence 5:

$$n = -0.00018681 \cdot t + 1.3681, \Delta n = 0.0004.$$

For propylene glycol, dependence 1:

$$n = -0.0001034 \cdot t + 1.3357, \Delta n = 0.001;$$

dependence 2:

$$n = -0.00012567 \cdot t + 1.3413, \Delta n = 0.001;$$

dependence 3:

$$n = -0.00014338 \cdot t + 1.3507, \Delta n = 0.001;$$

dependence 4:

$$n = -0.00018153 \cdot t + 1.3679, \Delta n = 0.001;$$

dependence 5:

$$n = -0.00030046 \cdot t + 1.4385, \Delta n = 0.001.$$

It is seen that $\Delta n \leq 0.001$ in ethylene glycol and propylene glycol. An exception is solutions with low concentrations $k \approx 0\%$. The largest error of linear interpolation occurred in distilled water and amounted to $\Delta n = 0.00154$.

Fig. 3. Dependence of refractive index n of aqueous solutions of ethylene glycol on temperature. Concentration of solutions k : 1 — 0, 2 — 6, 3 — 15, 4 — 32, 5 — 100%

Fig. 4. Dependence of refractive index n of aqueous solutions of propylene glycol on temperature. Concentration of solutions k : 1 — 0, 2 — 5, 3 — 14, 4 — 30, 5 — 100%

Temperature coefficient dn/dt at temperatures in the range t 12–85 °C depending on the concentration of solutions at $k \leq 95\%$ is shown in Fig. 5.

Fig. 5. Dependence of refractive index of aqueous solutions of ethylene glycol (•) and propylene glycol (○) on concentration

Thus, the $dn(k)/dt$ dependences for both ethylene glycol and propylene glycol solutions were close to linear. This result is significant in determining the temperature correction algorithm of refractometric data.

Modern refractometers have the BRIX scale (excluding a small number of special applications), where the temperature correction to the readings is determined by the actual regulatory documents (in the Russian Federation this is GOST28562-90 with related annexes, including reference normative and technical documents). In regard to temperature dependences $n(t)$ in solutions of glycols with various k concentration, BRIX-scaled temperature compensation could be taken into account.

Spectra of ultraviolet optical transmission in ethylene glycol and propylene glycol of high purity, obtained in the wavelength range λ 210–320 nm, are given in Fig. 6.

Fig. 6. Spectra of ultraviolet transmission of $T(\lambda)$ solutions. 1 — distilled water, 2 — (high pure) ethylene glycol, 3 — (high pure) propylene glycol

Characteristic features in the ultraviolet spectra of both glycols examined were that they coincided. In both ethylene glycol and propylene glycol, the position of the characteristic absorption maximum falls on the wavelength $\lambda = 247$ nm (transmission minimum $T(\lambda)$ for ethylene glycol and "shoulder" for propylene glycol). The spectral maximum of transparency in the short wave region of the ultraviolet range is at $\lambda = 272$ nm ("shoulder" in the T spectrum (λ) for ethylene glycol and transmission maximum for propylene glycol). Both spectra converged monotonically at the long wave boundary of the operating spectral range ($\lambda \geq 350$ nm).

CONCLUSION

The presented work emphasizes the importance of refractometry as a high-precision tool for measuring the AIL composition and consumption based on glycols in pre-flight preparation of aircraft bodies. Based on measurements of the temperature dependence of the refractive index $n(t)$ in glycols of various concentration, the temperature coefficient of the refractive index $dn(k)/dt$ was determined for the first time. It has been found that in the entire concentration range k 0–100% at temperatures t 12–85 °C, the parameter dn/dt remains practically constant both in aqueous solutions of ethylene glycol and in solutions based on propylene glycol. Characteristic features in the ultraviolet spectra of both studied glycols were established.

This work is of interest for optical instrument making, civil aviation, ecology, biology and industry.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Tab. III. Dependence of refractive index n in ethylene glycol aqueous solution at different concentrations k of solution on temperature

Tab. II2. Dependence of refractive index n in propylene glycol aqueous solution at different concentrations k of solution on temperature

REFERENCES

1. GOST 23907-79 *Zhidkosti protivooledenitel'nye dlya letatel'nykh apparatov. Obshchie tekhnicheskie trebovaniya* [GOST 23907-79 Anti-icing liquids for aircraft. General technical requirements]. (In Russ.).
2. NC NEWCHEMESTRY. RU. *Zhidkosti dlya antiobledenitel'noi obrabotki samoletov* [Liquids for aircraft anti-icing treatment]. (In Russ.). URL: http://www.newchemistry.ru/letter.php?n_id=7509
3. Tsierkezos N.G., Molinou I.E. Thermodynamic Properties of Water+ Ethylene Glycol at 283.15, 293.15, 303.15, and 313.15 K. *J. Chem. Eng. Data*, 1998, vol. 43, pp. 989–993. DOI: 10.1021/je9800914
4. Maiorov E.E. [Study of the optical properties of glycol-based liquid-phase environments]. *Nauchnoe obozrenie* [Scientific Review], 2013, no. 4, pp. 166–176. (In Russ.).
5. Zhou Y., Li S., Zhai Q., Jiang Y., Hu M. Compositions, Densities, and Refractive Indices for the Ternary Systems Ethylene Glycol + NaCl + H₂O, Ethylene Glycol + KCl + H₂O, Ethylene Glycol + RbCl + H₂O, and Ethylene Glycol + CsCl + H₂O at 298.15 K. *J Chem Eng Data*, 2010, vol. 55, pp. 1289–1294. DOI: 10.1021/je900630n
6. Belov N.P., Lapshov S.N., Maiorov E.E., Sherstobitova A.S., Yaskov A.D., et al. [Industrial refractometers and their application for the control of chemical production]. *Pribory* [Devices], 2012, no. 4 (142), pp. 1–8. (In Russ.).
7. Belov N.P., Lapshov S.N., Maiorov E.E., Sherstobitova A.S., Yaskov A.D. [Optical properties of black liquor and refractometric methods for monitoring the solid residue concentration in sulfate cellulose production]. *Zurnal prikladnoy spektroskopii* [Journal of Applied Spectroscopy], 2012, vol. 79, no. 3, pp. 514–516. DOI: 10.1007/s10812-012-9630-2 (In Russ.).
8. Belov N.P., Lapshov S.N., Sherstobitova A.S., Yaskov A.D., Maiorov E.E. [Optical properties of green liquors and the use of commercial refractometry to monitor their composition in the production of sulfate cellulose]. *Opticheskiy zhurnal* [Journal of Optical Technology], 2014, vol. 81, no. 1, pp. 53–58. DOI: 10.1364/JOT.81.000039 (In Russ.).
9. Maiorov E.E., Mashek A.Ch., Tsygankova G.A., Khaidarov A.G., Abrahamyan V.K., Zaitsev Y.E. [Development of optoelectronic refractometric device for monitoring the composition of aqueous solutions of glycols]. *Pribory i sistemy. Upravlenie, kontrol', diagnostika* [Instruments and Systems: Monitoring, Control, and Diagnostics], 2016, no. 3, pp. 33–41. (In Russ.).
10. Maiorov E.E., Chernyak T.A., Mashek A.Ch., Tsygankova G.A., Khokhlova M.V., Kurlov A.V., Kirik D.I., Kapralov D.D., Zharkova T.V. [The possibility of using the automated refractometry methods and means for measuring the composition of the green liquor in the production of sulphate pulp]. *Pribory i sistemy. Upravlenie, kontrol', diagnostika* [Instruments and Systems: Monitoring, Control, and Diagnostics], 2017, no. 1, pp. 42–49. (In Russ.).
11. Prokopenko V.T., Maiorov E.E., Fedorov A.L., Tsygankova G.A., Zharkova T.V., Dagaev A.V. [Production testing of refractometric device for control over liquid-phase media]. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedenii. Priborostroenie* [Journal of instrument engineering], 2017, vol. 60, no. 7, pp. 672–678. DOI: 10.17586/0021-3454-2017-60-7-672-678 (In Russ.).
12. Maiorov E.E., Turovskaya M.S., Khokhlova M.V., Shalamay L.I., Konstantinova A.A., Dagaev A.V., Guliyev R.B., Tayurskaya I.S. [The application of refractometry using

- a goniometer to measure the composition of the liquor in the production of kraft pulp]. *Izvestiya tul'skogo gosudarstvennogo universiteta. Tekhnicheskie nauki* [Proceedings of the TSU], 2020, no. 2, pp. 129–139. (In Russ.).
13. Kurlov V.V., Gromov O.V., Tayurskaya I.S., Maiorov E.E., Arefiev A.V., Guliyev R.B. [Application of the developed refractometric sensor in food production]. *Pribory i sistemy. Upravlenie, kontrol', diagnostika* [Instruments and Systems: Monitoring, Control, and Diagnostics], 2021, no. 2, pp. 1–12. DOI: 10.25791/pribor.2.2021.1237 (In Russ.).
14. Gromov V.O., Maiorov E.E., Tayurskaya I.S., Mashuk A.Ch., Tsygankova G.A., Udakhina S.V. [Experimental study of the developed automated refractometer for the control of chemically aggressive media]. *Nauchnoe obozrenie. Tekhnicheskie nauki* [Scientific review. Technical sciences], 2021, no. 3, pp. 21–26. DOI: 10.17513/srts.1352 (In Russ.).
15. Maiorov E.E., Chernyak T.A., Tsygankova G.A., Mashuk A.C., Konstantinova A.A., Pisareva E.A. [Spectral studies of textile optical bleach and organic dye]. *Nauchnoe Priborostroenie* [Scientific Instrumentation], 2021, vol. 31, no. 1, pp. 73–83. DOI: 10.18358/np-31-1-i7383 (In Russ.).

Contacts: *Maiorov Evgeniy Evgen'evich*,
majorov_ee@mail.ru

Article received by the editorial office on 22.09.2021