

**А. В. ИВАНОВ**, канд. техн. наук, доцент кафедры пожарной безопасности технологических процессов и производств, Санкт-Петербургский университет Государственной противопожарной службы МЧС России (Россия, г. Санкт-Петербург, Московский просп., 149; e-mail: spark002@mail.ru)

**В. И. МИХАЙЛОВА**, аспирант кафедры пожарной безопасности технологических процессов и производств, Санкт-Петербургский университет Государственной противопожарной службы МЧС России (Россия, г. Санкт-Петербург, Московский просп., 149; e-mail: gidralera@rambler.ru)

**Г. К. ИВАХНЮК**, д-р хим. наук, профессор, профессор кафедры инженерной защиты окружающей среды, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет) (Россия, г. Санкт-Петербург, Московский просп., 26; e-mail: fireside@inbox.ru)

**Ф. В. ДЕМЕХИН**, д-р техн. наук, профессор кафедры пожарной безопасности технологических процессов и производств, Санкт-Петербургский университет Государственной противопожарной службы МЧС России (Россия, г. Санкт-Петербург, Московский просп., 149; e-mail: demehin@yandex.ru)

УДК 614.841.343:539.097

## ИССЛЕДОВАНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК МОДИФИЦИРОВАННЫХ ГИДРОГЕЛЕЙ ДЛЯ ТЕПЛОВОЙ ЗАЩИТЫ РЕЗЕРВУАРОВ НЕФТЕПРОДУКТОВ

Представлены результаты исследований физических свойств водногелевых составов (ВГС) на основе редкосшитого полимера акриловой кислоты марки "Carbopol ETD 2020" в условиях электрофизической и температурной модификации и воздействия переменного частотно-модулированного потенциала (ПЧМП). Методами рамановской спектроскопии и атомно-силовой микроскопии установлен факт изменения структуры модифицированных воды и гидрогелей. Получены данные об изменении плотности гидрогелей в зависимости от концентрации гелеобразующего компонента, воздействия ПЧМП и температуры. Установлено, что сравнительное время нагрева модифицированных гидрогелей возрастает с увеличением концентрации гелеобразующего компонента в условиях воздействия ПЧМП, а также при температурном воздействии для термически модифицированных гидрогелей вблизи критической точки воды 4 °С. Сделан вывод о возможности использования модифицированных ВГС для повышения эффективности установок тепловой защиты резервуаров для хранения нефтепродуктов.

**Ключевые слова:** гидрогели; электрофизическая модификация; температурная модификация; тепловая защита; переменный частотно-модулированный потенциал; пожары нефтепродуктов.

**DOI:** 10.18322/PVB.2017.26.04.58-67

### Введение

Пожары нефтепродуктов в резервуарных парках, как правило, начинаются со взрыва паровоздушной смеси, приводящего к частичному или полному разрушению крыши резервуара, и сопровождаются значительным тепловыделением. При таких пожарах возможно факельное горение паровоздушной смеси на дыхательной арматуре, в местах расположения технологических отверстий и трещин в конструктивных элементах резервуара. При ликвидации факельного горения необходимо обеспечить охлаждение и тепловую защиту технологической арматуры резервуаров [1].

Тушение пожаров в резервуарных парках осложняется также выделением большого количества теплоты от горящего резервуара, которое посредством

лучистого и конвективного теплообмена распространяется на соседние резервуары. В результате происходит разогрев стенок близлежащих резервуаров, что может привести к воспламенению или взрыву внутри емкости либо к воспламенению выходящей через дыхательные клапаны смеси паров нефтепродуктов с воздухом. Длительный разогрев стенок также может вызвать вскипание и выброс нефтепродукта [2].

Основным технологическим решением для обеспечения тепловой защиты резервуаров является применение стационарных установок охлаждения, которые состоят из горизонтальных секционных колец орошения, размещаемых в верхнем поясе стенок резервуара, сухих стояков и горизонтальных трубопроводов, соединяющих секционное кольцо ороше-

ния с сетью противопожарного водопровода, задвижек с ручным приводом для обеспечения подачи воды при пожаре на охлаждение поверхности. При тушении пожаров в резервуарных парках для тепловой защиты горящего и соседних с ним резервуаров используется пожарно-техническое оборудование (в основном лафетные и ручные стволы) [3].

В качестве охлаждающего вещества при пожарах на складах нефтепродуктов чаще всего применяют воду как наиболее доступное огнетушащее и охлаждающее вещество, с хорошими теплофизическими характеристиками. Вместе с тем низкая вязкость и невысокие адгезионные свойства воды не позволяют эффективно использовать ее для тепловой защиты металлических конструкций резервуаров.

Водогелевые составы (ВГС) имеют лучшую по сравнению с водой адгезию к древесине, металлам, полимерам и другим материалам, низкую коррозионную активность и хорошие эксплуатационные характеристики [2]. Однако их использование ведет к увеличению стоимости теплозащитных веществ в сравнении с водой. Для повышения эффективности применения ВГС на пожаре необходимо обоснование минимальных эффективных концентраций гелеобразующих компонентов для обеспечения тепловой защиты. В связи с этим представляется актуальной разработка технологий получения эффективных ВГС с улучшенными техническими и экономическими показателями.

### Постановка задачи исследования

В условиях факельного горения максимальную среднеповерхностную плотность излучения факела пламени горящего резервуара  $Q_\phi$  можно определить по формуле [4]:

$$Q_\phi = \left( 335 + \frac{7112}{d_p} \right) m_{\text{выг}} \cdot 10^3, \quad (1)$$

где  $d_p$  — диаметр горящего резервуара;

$m_{\text{выг}}$  — массовая скорость выгорания жидкости.

Моделирование процесса нагрева резервуара с нефтепродуктом при пожаре в соседнем резервуаре описано в работе [5]. При допущении, что крыша и стенки резервуара прогреваются равномерно, основная часть тепла передается от горящего резервуара соседнему посредством излучения. Количество тепловой энергии  $Q_1$ , затрачиваемое на прогрев металлической стенки и крыши резервуара на температуру  $T_k$ , описывается соотношением

$$dQ_1 = S_k \delta_c \rho_c c_c dT_k, \quad (2)$$

где  $S_k$ ,  $\delta_c$ ,  $\rho_c$ ,  $c_c$  — площадь, толщина, плотность и теплоемкость стального материала резервуара соответственно.

В условиях применения теплоизолирующих веществ на внешней поверхности резервуара количество тепла  $Q_2$ , расходуемое на прогрев слоя защитного вещества на температуру  $T_{\text{ВГС}}$ , может быть определено соотношением

$$dQ_2 = S_{\text{ВГС}} \delta_{\text{ВГС}} \rho_{\text{ВГС}} c_{\text{ВГС}} dT_{\text{ВГС}}, \quad (3)$$

где  $S_{\text{ВГС}}$ ,  $\delta_{\text{ВГС}}$ ,  $\rho_{\text{ВГС}}$ ,  $c_{\text{ВГС}}$  — площадь, толщина, плотность и теплоемкость теплоизолирующего вещества соответственно.

Таким образом, способом повышения эффективности защиты от нагрева парогазовой смеси и жидкости внутри резервуара в условиях внешнего теплового воздействия может стать изменение теплоемкости ВГС. Решение данной задачи возможно при модификации ВГС путем температурного и электрофизического воздействия на входящие в них воду и гелеобразующий компонент.

Известно, что для воды характерны некоторые аномалии, в частности снижение теплоемкости при повышении температуры вплоть до 40 °С и вязкости — при температуре от 0 до 25 °С.

При электрофизическом воздействии на водные системы изменение их свойств соответствует гетерогенным системам и фазовым переходам, за счет чего незначительное по своим энергетическим параметрам воздействие может привести к существенным изменениям характеристик этих систем [6].

Электрофизическое воздействие приводит к изменению кластерной структуры воды, что фиксируется различными методами исследования. В работе [7] показано, что воздействие на дистиллированную воду электромагнитного поля уменьшает ее удельное электрическое сопротивление, увеличивает рН и изменяет ИК-спектры поглощения. В работе [8] отмечается значительный рост интенсивности и сдвиг некоторых пиков рамановских спектров при воздействии магнитного поля на дистиллированную воду в диапазоне 20–1900 и 3000–3800 см<sup>-1</sup>. Показано также, что при внесении или удалении источника магнитного поля наблюдается соответственно увеличение или снижение поглощения ИК-излучения в течение 40–120 мин в зависимости от мощности источника.

Одним из способов электрофизического воздействия на водные системы является применение частотно-модулированного потенциала [9]. В работе [10] отмечается увеличение окислительно-восстановительного потенциала образцов дистиллированной воды, а также рН водно-солевых растворов в условиях электрофизического воздействия. На незначительное снижение плотности и повышение поверхностного натяжения воды при воздействии переменного частотно-модулированного потенциала (ПЧМП) указано в работе [11]. Этот эффект был использован

авторами для модификации воздушно-механических пен (ВМП) на основе стандартных поверхностно-активных веществ, используемых при тушении пожаров нефтепродуктов, что позволило увеличить объем ВМП на 10–12 %, а их устойчивость — практически вдвое.

Применение огнетушащих веществ (ОТВ), модифицированных путем воздействия ПЧМП, в условиях уже разработанных схем тушения пожаров рассмотрено в работе [12]. Установлено, что модифицированные ОТВ могут применяться в стандартных схемах пожаротушения, что не требует изменения конструкции стандартного оборудования. При малых концентрациях реагентов (до 0,25 % гелеобразующего компонента) в огнетушащих составах дальность подачи ОТВ существенно не уменьшается, а время тушения пожара сокращается в 3 раза по сравнению с водой. Тепловые характеристики ВГС и модифицированных наножидкостей в сопоставлении с традиционно используемыми огнетушащими веществами были исследованы авторами работы [13]. Ими отмечено сокращение интенсивности подачи ОТВ в 2,5 раза и времени тушения на 30–40 % при использовании модифицированных ВГС по сравнению с водой. Наилучший результат был достигнут при использовании модифицированных ВГС с концентрацией гелеобразующего компонента 0,15 %.

Для оценки возможности использования модифицированных ВГС в установках тепловой защиты приведены результаты исследований молекулярной структуры, динамики нагрева в условиях конвекции для ВГС, модифицированных в условиях электрофизического и температурного воздействия.

### Материалы для исследований

В качестве материалов для исследования использовались дистиллированная вода и ВГС на ее основе, а в качестве гелеобразующего компонента — редкосшитый акриловый полимер (РАП) марки “Carbopol ETD-2020”.

Карбополи представляют собой полимеры полиакриловой кислоты с поперечной связанной аллиловой сахарозой и выполняют роль гелеобразователей. Гели на основе карбополов характеризуются прозрачностью и высокой вязкостью при небольшой концентрации гелеобразующего компонента. ВГС на основе карбополов легко смешиваются с другими веществами, не расслаиваются, не высыхают, практически не изменяют своих физико-химических свойств (адгезия, pH, консистенция и др.) при изменении температуры. Модификация ВГС на основе карбополов проводится путем депонирования в суспензии различных веществ (глицерина,

этанола и др.), а также различными методами изменения свойств воды. При этом изменяются pH, реологические, теплофизические и другие характеристики ВГС [14–16].

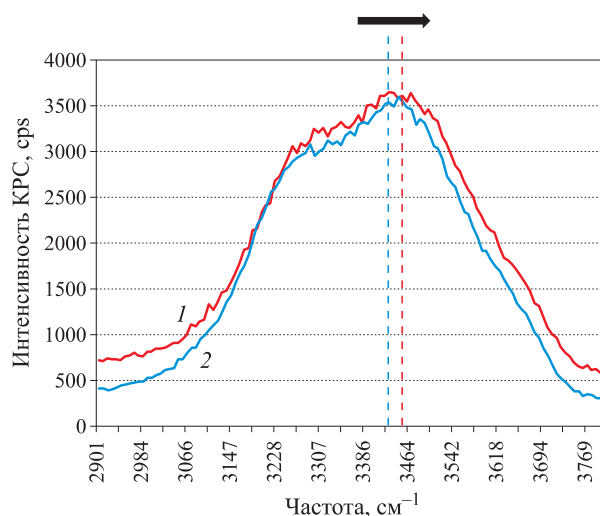
В данном исследовании технология подготовки воды включала в себя воздействие ПЧМП с параметрами 220 В, 50 Гц в течение 30 мин при температуре 4 и 20 °С. Далее в емкость с водой добавлялись навески РАП в концентрации от 0,1 до 1,0 % масс. В течение времени гелеобразования (до 12 ч) продолжалось воздействие ПЧМП. Стабилизация ВГС проводилась путем введения в дисперсию 20 %-ного водного раствора аммиака в концентрации 0,1–1,0 % масс.

### Исследование структуры модифицированных ВГС

Оценка изменения характеристических пиков для воды и ВГС в условиях электрофизического воздействия осуществлялась методом рамановской спектроскопии на установке “Ntegra Spectra” с длиной волны лазера 532 нм. Установлено, что воздействие ПЧМП приводит к сдвигу характеристических частот рамановского спектра в области валентных колебаний связей О–Н воды в интервале частот порядка 3200–3400 см<sup>-1</sup> (рис. 1).

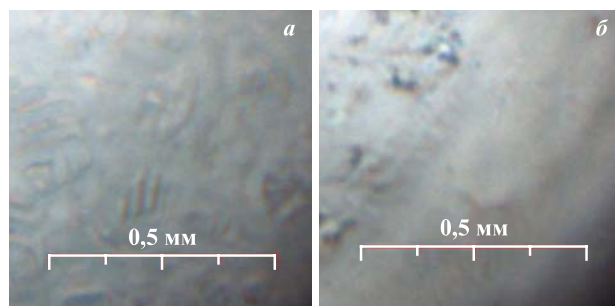
Для исследования ВГС методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) предварительно подготовленную суспензию вместе со слюдяной подложкой помещали на нагретую до 80 °С металлическую поверхность на 10 мин, в результате чего происходило высвобождение воды с сохранением объемной структуры РАП (рис. 2).

Полученные с помощью АСМ результаты показывают изменение объемной структуры РАП в ВГС, модифицированных ПЧМП, в сравнении с конт-



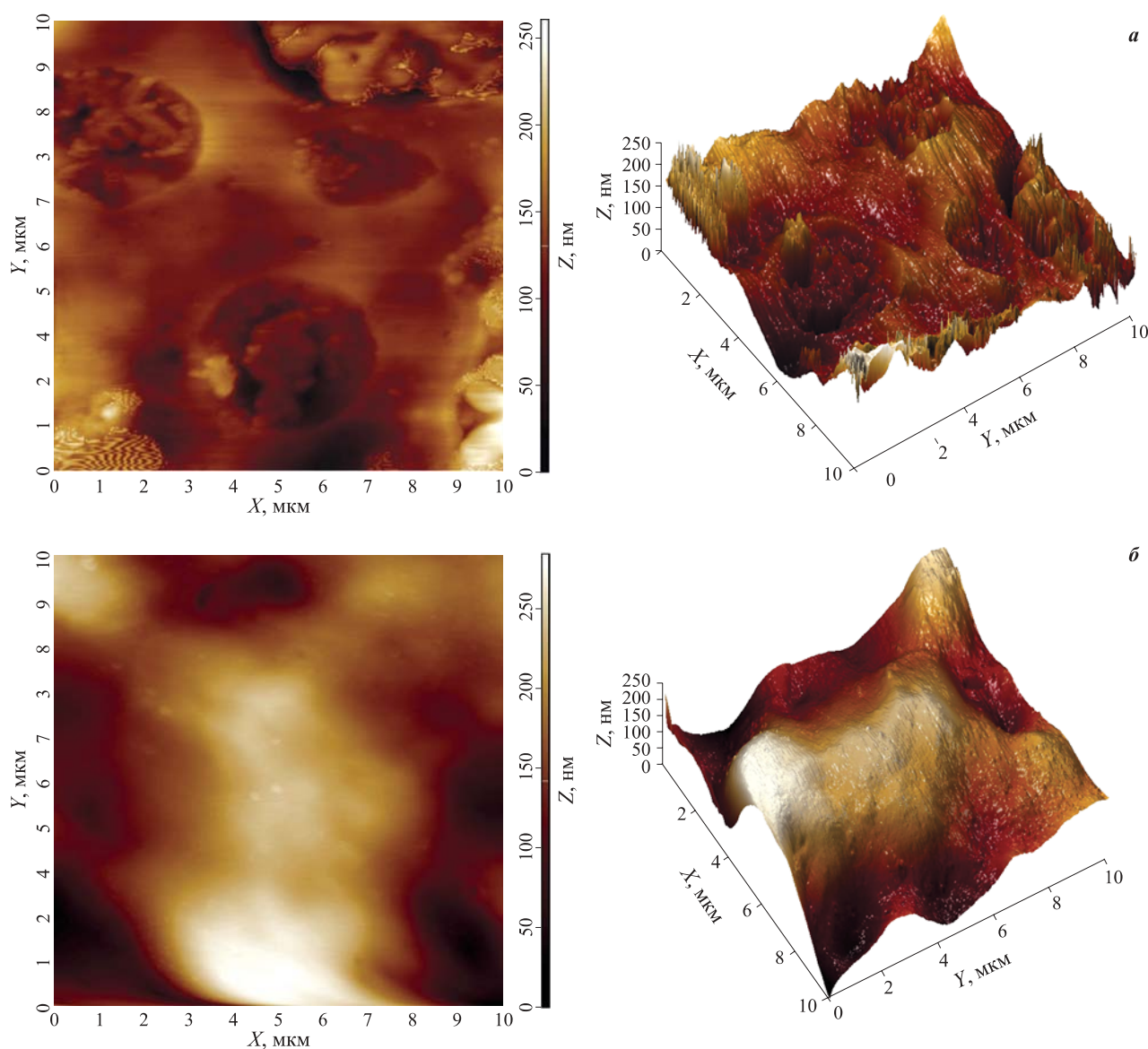
**Рис. 1.** Рамановский спектр воды в условиях электрофизического воздействия (1) и контрольного (немодифицированного) образца (2)





**Рис. 2.** Структура РАП в модифицированных ПЧМП (а) и немодифицированных (б) ВГС на слюдяной подложке

рольными образцами, что свидетельствует об изменении механизма структурообразования в условиях электрофизического воздействия (рис. 3). Данный эффект может быть объяснен дополнительной поляризацией цепочек молекул РАП, входящих в состав ВГС, при воздействии ПЧМП.

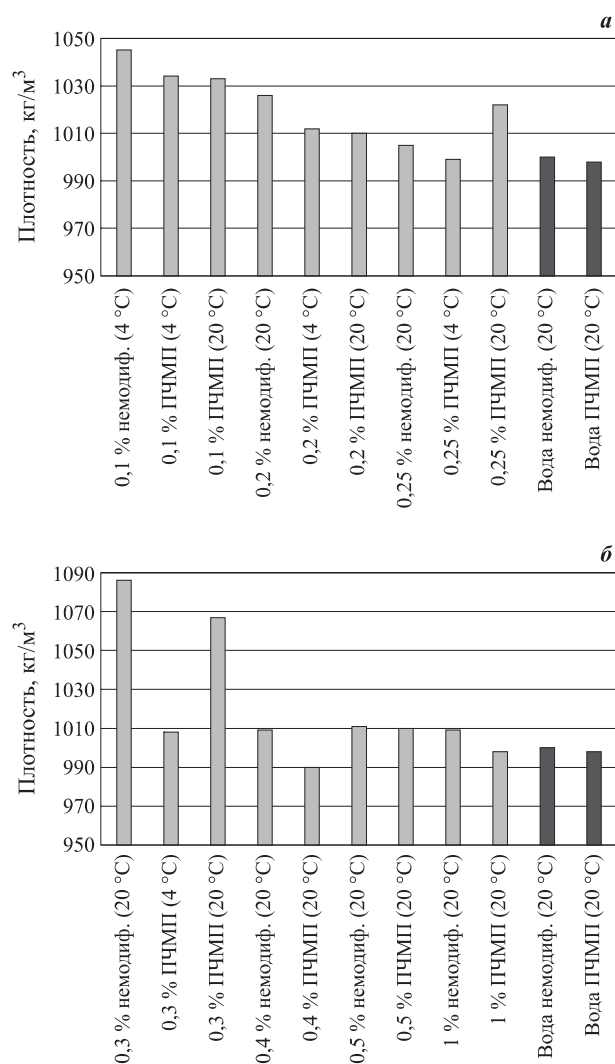


**Рис. 3.** Результаты АСМ модифицированных ПЧМП (а) и немодифицированных (б) ВГС на слюдяной подложке (10×10 мкм)

### Плотность модифицированных ВГС

Определение плотности ВГС проводилось путем измерения массы вещества с помощью лабораторных весов марки “VIBRA LN3202CE” в фиксированном объеме жидкости. Данные о плотности ВГС в зависимости от концентрации РАП приведены на рис. 4. На графике наблюдается снижение плотности ВГС с ростом концентрации гелеобразующего компонента, а также при воздействии ПЧМП.

Гидрогели, полученные на основе воды при 4 °С, как правило, обладают более высокой плотностью по сравнению с образцами, полученными при 20 °С. Данный эффект может быть объяснен уменьшением плотности воды при увеличении температуры [17] и фиксацией структуры воды с помощью РАП. Воздействие ПЧМП также способствует незначительному (на 0,2–0,3 %) снижению плотности ВГС за

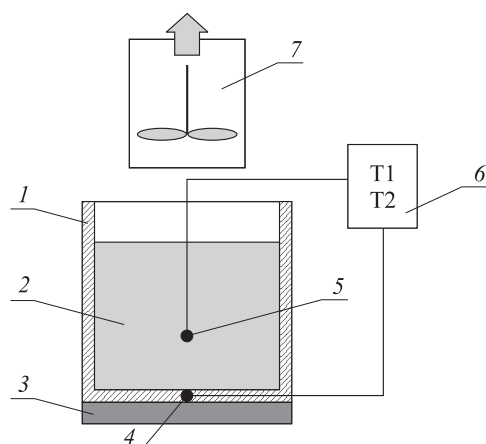


**Рис. 4.** Плотность воды и модифицированных ВГС при концентрации РАП от 0,10 до 0,25 % масс. (а) и от 0,3 до 1,0 % масс. (б)

счет дополнительных электростатических сил в перекрестных связанных полимерных цепях РАП [18].

### Исследование механизма прогрева и кипения модифицированных ВГС в условиях теплового воздействия

Для исследования механизма прогрева и кипения ВГС и определения зависимости теплопроводности от способа модификации ВГС и концентрации РАП использовалась лабораторная установка для изучения процессов поверхностного и объемного кипения жидкостей (рис. 5). В состав установки входит емкость 1, в которую наливается жидкость 2, электрический нагреватель 3 фиксированной мощности 100 Вт, термопары 4 и 5, двухканальный регистратор температуры 6, вытяжной вентилятор для удаления пара над жидкостью 7. Объем геля в емкости составлял 100 мл. В ходе исследования фиксировались данные об изменении температуры жидко-



**Рис. 5.** Схема лабораторной установки для исследования поверхностного и объемного кипения жидкостей

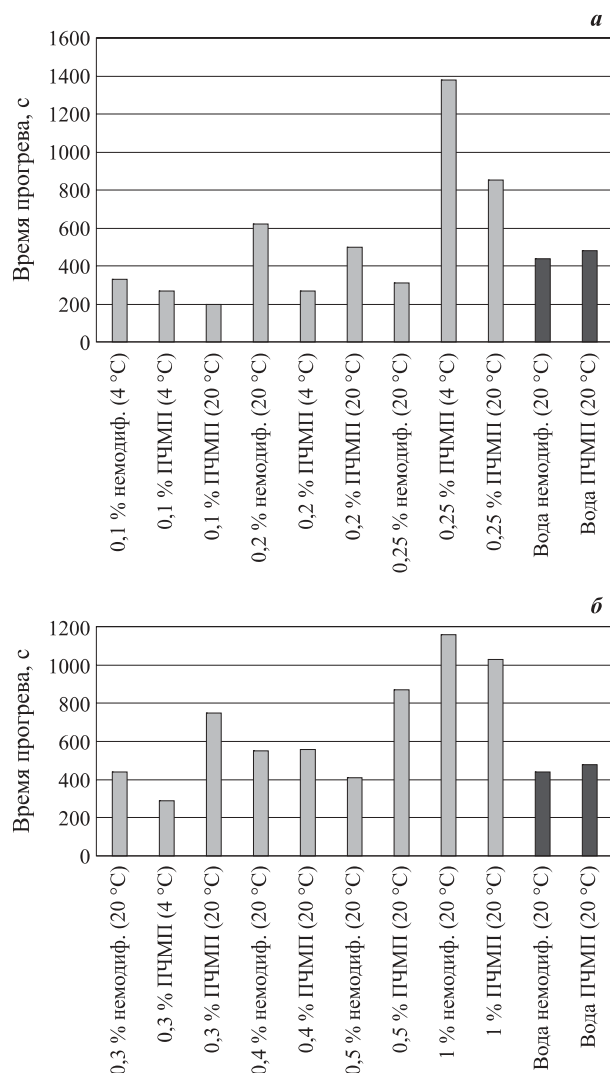
сти внутри емкости на термопаре 5, расположенной на расстоянии 50 мм от дна емкости с жидкостью [19].

В таблице приведены данные по максимальной температуре модифицированных ВГС и дистиллированной воды. Из этих данных можно сделать вывод о снижении максимальной температуры нагрева ВГС для гелей в условиях электрофизической и температурной модификации.

Данные по времени нагрева модифицированных ВГС и дистиллированной воды до максимальной температуры представлены на рис. 6.

Максимальная температура при нагреве жидкостей

Состав	Концентрация РАП, %	Наличие модификации	Температура структуризации, °C	Температура нагрева, °C
ВГС	0,10	Немодиф.	4	98
		ПЧМП	4	99
		ПЧМП	20	97
	0,20	Немодиф.	20	92
		ПЧМП	4	98
		ПЧМП	20	98
	0,25	Немодиф.	20	96
		ПЧМП	4	85
		ПЧМП	20	95
	0,3	Немодиф.	20	94
		ПЧМП	4	94
		ПЧМП	20	98
Вода	0,4	Немодиф.	20	99
		ПЧМП	20	91
	0,5	Немодиф.	20	96
		ПЧМП	20	85
	1,0	Немодиф.	20	82
		ПЧМП	20	67
	—	Немодиф.	20	98
		ПЧМП	20	98



**Рис. 6.** Время достижения максимальной температуры ВГС при концентрации РАП от 0,10 до 0,25 % масс. (а) и от 0,3 до 1,0 % масс. (б) по сравнению с водой

Как видно из рис. 6, время нагрева модифицированных ВГС до максимальной температуры возрастает с увеличением концентрации гелеобразующего

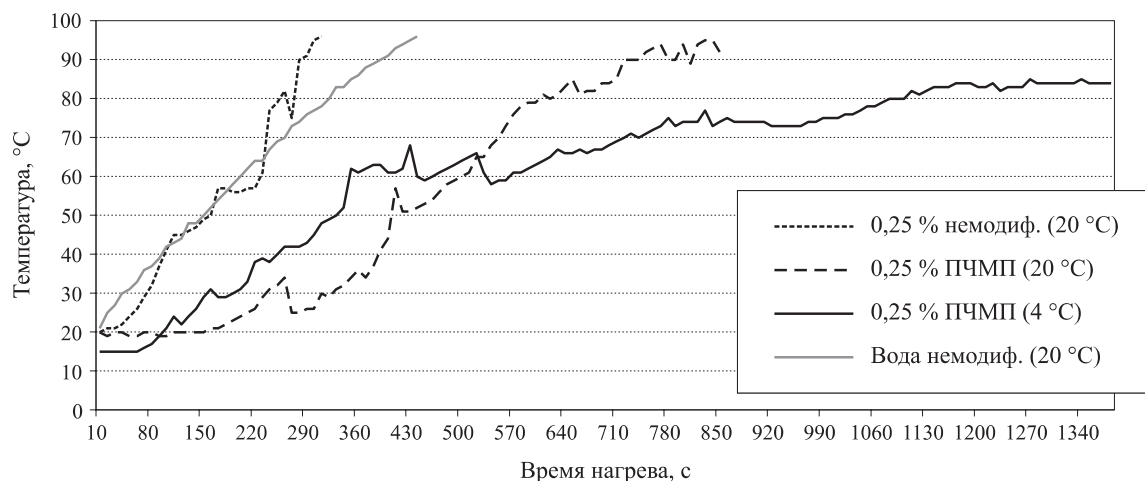
компонента. Время нагрева ВГС при концентрации РАП от 0,1 до 0,2 % масс. меньше времени нагрева дистиллированной воды на 30–50 %. В то же время при более высоких концентрациях модифицированные ВГС нагреваются значительно медленнее, причем наилучший результат показывают гели с концентрацией РАП от 0,25 до 1,0 % масс. Для всех образцов ВГС, структурированных на основе воды при температуре 4 °C, наблюдается значительное (до 60 %) увеличение времени нагрева жидкости.

На рис. 7 представлены данные по сравнительной динамике прогрева ВГС (с концентрацией РАП 0,25 % масс.) и воды. Из полученных данных можно сделать вывод, что рост температуры ВГС, модифицированных в условиях воздействия ПЧМП, происходит медленнее, что позволяет использовать их в качестве теплоизоляционного материала для блокирования передачи энергии от источника тепла к защищаемому материалу.

### Выводы

1. Температурная модификация, заключающаяся в фиксировании с помощью РАП теплофизических свойств воды при ее аномальных параметрах плотности и теплоемкости, позволяет существенно изменить процессы тепломассопереноса в условиях нагрева жидкостей. Электрофизическая модификация обеспечивает улучшение теплозащитных свойств ВГС за счет изменения свойств воды и параметров структурообразования ВГС.

2. Сочетание указанных параметров позволяет выделить некоторые из полученных ВГС в качестве перспективных для улучшения теплозащитных характеристик жидкостей, применяемых при тушении пожаров нефтепродуктов. В частности, значительно более быстрый, чем у воды, нагрев ВГС (0,1 % масс.) позволяет использовать его для увеличения скорости теплоотвода при орошении нагревающегося при пожаре резервуара с горящим нефтепродуктом. ВГС



**Рис. 7.** Кинетика нагрева ВГС при концентрации РАП 0,25 % масс. по сравнению с водой

с более высокой концентрацией РАП (0,25 % масс.) повышает эффективность установок тепловой защиты соседних с горящим резервуаров.

3. Низкая вязкость гидрогелей с малой концентрацией РАП [13] позволяет доставлять ВГС к месту

пожара с помощью стандартного пожарно-технического оборудования пожарно-спасательных подразделений. Данное решение позволит повысить эффективность установок тепловой защиты в резервуарных парках нефтепродуктов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Руководство по тушению пожаров нефти и нефтепродуктов в резервуарах и резервуарных парках. — М. : ГУГПС, ВНИИПО МВД России, 1999. — 86 с.
2. Савченко А. В., Островерх О. А., Холодный А. С. Теоретическое обоснование использования гелеобразующих систем для охлаждения стенок резервуаров и цистерн с углеводородами от теплового воздействия пожара // Проблемы пожарной безопасности : сб. науч. тр. — 2015. — № 37. — С. 191–195.
3. Шароварников А. Ф., Молчанов В. П., Воевода С. С., Шароварников С. А. Тушение пожаров нефти и нефтепродуктов. — М. : Калан, 2002. — 448 с.
4. Сучков В. П. Методы оценки пожарной опасности технологических процессов. — М. : Академия ГПС МЧС России, 2010. — 155 с.
5. Абрамов Ю. А., Басманов А. Е. Оценка пожарной опасности резервуара с нефтепродуктом при его нагреве от пламени соседнего горящего резервуара // Радиоэлектроника и информатика. — 2005. — № 2. — С. 110–112.
6. Классен В. И. Омагничивание водных систем. — 2-е изд., перераб. и доп. — М. : Химия, 1982. — 296 с.
7. Бессонова А. П., Стась И. Е. Влияние высокочастотного электромагнитного поля на физико-химические свойства воды и ее спектральные характеристики // Ползуновский вестник. — 2008. — № 3. — С. 305–309.
8. Pang X. F., Deng B. Investigation of changes in properties of water under the action of a magnetic field // Science China Physics, Mechanics & Astronomy. — 2008. — Vol. 51, No. 11. — P. 1621–1632. DOI: 10.1007/s11433-008-0182-7.
9. Пат. 2479005 Российская Федерация. МПК G05B 24/02 (2006.01), H03B 28/00 (2006.01). Способ и устройство управления физико-химическими процессами в веществе и на границе раздела фаз / Ивахнюк Г. К., Матюхин В. Н., Клачков В. А., Шевченко А. О., Князев А. С., Ивахнюк К. Г., Иванов А. В., Родионов В. А. — № 2011118347/08; заявл. 21.01.2010; опубл. 10.04.2013, Бюл. № 10. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2479005> (дата обращения: 10.06.2016).
10. Иванов А. В., Ивахнюк Г. К., Пятин Д. В. Определение физико-химических свойств модифицированных водных растворов для управления процессом детоксикации почв в условиях чрезвычайных ситуаций на объектах нефтегазового комплекса // Проблемы управления рисками в технике. — 2015. — № 1(33). — С. 29–36.
11. Алексеик Е. Б., Савенкова А. Е., Гемши З. Влияние переменных электрических полей на процессы создания и стабилизации воздушно-механических пен // Вестник Санкт-Петербургского университета Государственной противопожарной службы МЧС России : научно-аналитический журнал. — 2013. — № 4. — С. 44–48. URL: <http://vestnik.igps.ru/wp-content/uploads/V54/8.pdf> (дата обращения: 28.12.2016).
12. Гаджиев Ш. Г., Иванов А. В., Ивахнюк Г. К., Кадочникова Е. Н. Исследование огнетушащих и теплозащитных свойств водногелевых составов на основе модифицированных жидкостей // Вестник Санкт-Петербургского университета Государственной противопожарной службы МЧС России : научно-аналитический журнал. — 2014. — № 2. — С. 31–37. URL: <http://vestnik.igps.ru/wp-content/uploads/V62/4.pdf> (дата обращения: 28.12.2016).
13. Гаджиев Ш. Г., Иванов А. В., Кондрашин А. В. Моделирование величины дальности струи модифицированных водногелевых огнетушащих веществ // Проблемы управления рисками в технике. — 2015. — № 1(33). — С. 60–67.
14. Contreras M. D., Sánchez R. Application of a factorial design to the study of specific parameters of a Carbopol ETD 2020 gel. Part I. Viscoelastic parameters // International Journal of Pharmaceutics. — 2002. — Vol. 234, No. 1-2. — P. 139–147. DOI: 10.1016/S0378-5173(01)00953-X.
15. Hernández M. J., Pellicer J., Delegido J., Dolz M. Rheological characterization of easy-to-disperse (ETD) Carbopol hydrogels // Journal of Dispersion Science and Technology. — 1998. — Vol. 19, No. 1. — P. 31–42. DOI: 10.1080/01932699808913159.



16. Tichý E., Murányi A., Pšenková J. The effects of moist heat sterilization process and the presence of electrolytes on rheological and textural properties of hydrophilic dispersions of polymers-hydrogels // *Advances in Polymer Technology*. — 2015. — Vol. 35, No. 2. — P. 198–207. DOI: 10.1002/adv.21543.
17. Горленко Н. П., Сапкисов Ю. С. Низкоэнергетическая активация дисперсных систем : монография. — Томск : Изд-во Том. гос. архит.-строит. ун-та, 2011. — 264 с.
18. Oppong F. K., Rubatat L., Frisken B. J., Bailey A. E., de Bruyn J. R. Microrheology and structure of a yield-stress polymer gel // *Physical Review E*. — 2006. — Vol. 73, No. 4. — P. 041405. DOI: 10.1103/PhysRevE.73.041405.
19. Теплообмен : метод. указания по лаб. работам / Финников К. А., Лобасова М. С. — Красноярск : ИПК СФУ, 2009. — 65 с. URL: [http://files.lib.sfu-kras.ru/ebibl/umkd/1536/u\\_lab.pdf](http://files.lib.sfu-kras.ru/ebibl/umkd/1536/u_lab.pdf) (дата обращения: 28.12.2016).

*Материал поступил в редакцию 13 февраля 2017 г.*

**Для цитирования:** Иванов А. В., Михайлова В. И., Ивахнюк Г. К., Демехин Ф. В. Исследование характеристик модифицированных гидрогелей для тепловой защиты резервуаров нефтепродуктов // *Пожаровзрывобезопасность*. — 2017. — Т. 26, № 4. — С. 58–67. DOI: 10.18322/PVB.2017.26.04.58-67.

English

## INVESTIGATION OF THE CHARACTERISTICS OF MODIFIED HYDROGELS FOR THERMAL PROTECTION OF PETROLEUM PRODUCTS TANKS

**IVANOV A. V.**, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of Department of Fire Safety of Technological Processes and Production, Saint Petersburg University of State Fire Service of Emercom of Russia (Moskovskiy Avenue, 149, Saint Petersburg, 196105, Russian Federation; e-mail: spark002@mail.ru)

**MIKHAYLOVA V. I.**, Postgraduate Student of Department of Fire Safety of Technological Processes and Production, Saint Petersburg University of State Fire Service of Emercom of Russia (Moskovskiy Avenue, 149, Saint Petersburg, 196105, Russian Federation; e-mail: gidralera@rambler.ru)

**IVAKHNYUK G. K.**, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Professor of Department of Engineering Protection of Environment, Saint Petersburg State Technology Institute (Moskovskiy Avenue, 149, Saint Petersburg, 190013, Russian Federation; e-mail: fireside@inbox.ru)

**DEMEKHIN F. V.**, Doctor of Technical Sciences, Professor of Department of Fire Safety of Technological Processes and Production, Saint Petersburg University of State Fire Service of Emercom of Russia (Moskovskiy Avenue, 149, Saint Petersburg, 196105, Russian Federation; e-mail: demehin@yandex.ru)

### ABSTRACT

The fires in the park of petroleum products tanks are inextricably linked with intense heating from burning tank and creation conditions for dissemination of the fire on the nearest tanks by the radiative and convection heat transfer.

The water is the main cooling agent, using in standard equipment today, because of its accessibility and good thermal characteristics. At the same time, the waters efficiency for the thermal protection purpose of petroleum products tanks is greatly reduced, because of low adhesion and low viscosity.

This work studies the physical properties of modified hydrogel suspensions (HGS), prepared by distilled water and polymers of acrylic acid marked “Carbopol ETD 2020”. Thermal modification was to clamping the abnormal water properties, such as heat capacity and thermal conductivity, in con-



ditions of 4 °C. Electrophysical modification was the impact on researching compositions by the variable frequency modulated potential (VFMP).

Present VFMP-impact results in a characteristic Raman frequency shear into the valence vibration area of O–H bond in the frequency rang  $\sim 3200...3400\text{ cm}^{-1}$ , indicating that the structure was modified. The modification HGS and water structures by VFMP was confirmed by Raman spectra and atomic force microscopy.

We got a density value for HGS depending on concentration of Carbopol, while HGS density was decreased in conditions of VFMP. Also noticed, that HGS, which was prepared in conditions of 4 °C, have more value of density, than HGS which was prepared in conditions of 20 °C. This fact can be explained by the density of water decreasing with temperature increasing.

During the heating and boiling processes studying, we have found, that heating time for modified HGS, which have concentration 0.1–0.2 % mas., to a maximum temperature was lower than distill water by 30–50 %, while a higher concentration HGS was heated slowly, with the best result for 0.25–1 % concentrated HGS. A significant increase of heating time (to 60 %) was noted for all HGS, which was prepared in conditions of 4 °C.

These results suggest the possibility of significant influence on the processes of heat and mass transfer in HGS heating conditions due to changes in water properties and structure parameters, which in turn, provides improved thermal insulation properties HGS compared with the standard cooling agents that will efficiently use them in standard cooling equipment of petroleum products tanks.

**Keywords:** hydrogel; electrophysical modification; thermal modification; thermal protection; variable frequency modulated potential; petroleum products fires.

## REFERENCES

1. *Manual extinguishing oil and petroleum products in tank farms*. Moscow, Main Directorate of State Fire Service, All-Russian Research Institute for Fire Protection of Emercom of Russia Publ., 1999. 86 p. (in Russian).
2. Savchenko A. V., Ostroverkh O. A., Kholodniy A. S. Theoretical basis gelling cooling systems tank walls and tanks hydrocarbons against heat fire. *Problemy pozharnoy bezopasnosti: sb. nauch. tr. / Problems of Fire Safety. Collected papers*, 2015, no. 37, pp. 191–195 (in Russian).
3. Sharovarnikov A. F., Molchanov V. P., Voevoda S. S., Sharovarnikov S. A. *Tusheniye pozharov nefi i nefteproduktov* [Fire extinguishing of oil and petroleum products]. Moscow, Kalan Publ., 2002. 448 p. (in Russian).
4. Suchkov V. P. *Metody otsenki pozharnoy opasnosti tekhnologicheskikh protsessov* [Fire risk assessment methods for technological processes]. Moscow, State Fire Academy of Emercom of Russian Publ., 2010. 155 p. (in Russian).
5. Abramov Yu. A., Basmanov A. E. Rating of a fire hazard of the tank with petroleum under a flame of the shining tank. *Radioelektronika i informatika / Radioelectronics & Informatics*, 2005, no. 2, pp. 110–112 (in Russian).
6. Klassen V. I. *Omagnichivaniye vodnykh system. 2-e izd.* [The impact of magnetic field on water systems. 2<sup>nd</sup> ed.]. Moscow, Khimiya Publ., 1982. 296 p. (in Russian).
7. Bessonova A. P., Stas I. E. Effect of high-frequency electromagnetic field on the physical and chemical properties of water and its spectral characteristics. *Polzunovsky Vestnik*, 2008, no. 3, pp. 305–309 (in Russian).
8. Pang X. F., Deng B. Investigation of changes in properties of water under the action of a magnetic field. *Science China Physics, Mechanics & Astronomy*, 2008, vol. 51, no. 11, pp. 1621–1632. DOI: 10.1007/s11433-008-0182-7.
9. Ivakhnjuk G. K., Matjukhin V. N., Klachkov V. A., Shevchenko A. O., Knjazev A. S., Ivakhnjuk K. G., Ivanov A. V., Rodionov V. A. *Method and apparatus for controlling physical-chemical processes in substance and on a phase boundary*. Patent RU, no. 2479005, publ. date 10.04.2013 (in Russian).
10. Ivanov A. V., Ivakhnyuk G. K., Pyatin D. V. Investigation of physical and chemical properties of modified water solutions to control the process of detoxification of soils in emergency situations on the oil and gas facilities. *Problemy upravleniya riskami v tekhnosfere / Problems of Technosphere Risk Management*, 2015, no. 1(33), pp. 29–36 (in Russian).

11. Aleksei E. B., Savenkova A. E., Gemish Z. The alternating electric fields on processes and stabilization of air and mechanical foam. *Vestnik Sankt-Petersburgskogo universiteta Gosudarstvennoy protivopozharnoy sluzhby MChS Rossii. Nauchno-analiticheskiy zhurnal / Herald of St. Petersburg University of State Fire Service of Emercom of Russia. Scientific and Analytical Magazine*, 2013, no. 4, pp. 44–48 (in Russian). Available at: <http://vestnik.igps.ru/wp-content/uploads/V54/8.pdf> (Accessed 28 December 2016).
12. Hajiyeve Sh. G., Ivanov A. V., Ivakhnyuk G. K., Kadochnikova E. N. Research extinguishing and thermal insulation properties of hydrogels prepared from modified nanofluids. *Vestnik Sankt-Petersburgskogo universiteta Gosudarstvennoy protivopozharnoy sluzhby MChS Rossii. Nauchno-analiticheskiy zhurnal / Herald of St. Petersburg University of State Fire Service of Emercom of Russia. Scientific and Analytical Magazine*, 2014, no. 2, pp. 31–37 (in Russian). Available at: <http://vestnik.igps.ru/wp-content/uploads/V62/4.pdf> (Accessed 28 December 2016).
13. Gadzhiev Sh. G., Ivanov A. V., Kondrashin A. V. Simulation of distance jet modified water-gel extinguishing agents. *Problemy upravleniya riskami v tekhnosfere / Problems of Technosphere Risk Management*, 2015, no. 1(33), pp. 60–67 (in Russian).
14. Contreras M. D., Sánchez R. Application of a factorial design to the study of specific parameters of a Carbopol ETD 2020 gel. Part I. Viscoelastic parameters. *International Journal of Pharmaceutics*, 2002, vol. 234, no. 1–2, pp. 139–147. DOI: 10.1016/S0378-5173(01)00953-X.
15. Hernandez M. J., Pellicer J., Delegido J., Dolz M. Rheological characterization of easy-to-disperse (ETD) Carbopol hydrogels. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 1998, vol. 19, no. 1, pp. 31–42. DOI: 10.1080/01932699808913159.
16. Tichý E., Murányi A., Pšenková J. The effects of moist heat sterilization process and the presence of electrolytes on rheological and textural properties of hydrophilic dispersions of polymers-hydrogels. *Advances in Polymer Technology*, 2015, vol. 35, no. 2. DOI: 10.1002/adv.21543.
17. Gorlenko N. P., Sarkisov Yu. S. *Nizkoenergeticheskaya aktivatsiya dispersnykh sistem* [Low-energy activation of dispersed systems]. Tomsk, TGSU Publ., 2011. 264 p. (in Russian).
18. Oppong F. K., Rubatat L., Frisken B. J., Bailey A. E., de Bruyn J. R. Microrheology and structure of a yield-stress polymer gel. *Physical Review E*, 2006, vol. 73, no. 4, p. 041405. DOI: 10.1103/PhysRevE.73.041405.
19. Fennikov K. A., Lobasova M. S. *Teplomassoobmen* [Heatmasstransfer]. Krasnoyarsk, IPK SFU Publ., 2009. 65 p. (in Russian). Available at: [http://files.lib.sfu-kras.ru/ebibl/umkd/1536/u\\_lab.pdf](http://files.lib.sfu-kras.ru/ebibl/umkd/1536/u_lab.pdf) (Accessed 28 December 2016).

**For citation:** Ivanov A. V., Mikhaylova V. I., Ivakhnyuk G. K., Demekhin F. V. Investigation of the characteristics of modified hydrogels for thermal protection of petroleum products tanks. *Pozharovzryvbezopasnost / Fire and Explosion Safety*, 2017, vol. 26, no. 4, pp. 58–67 (in Russian). DOI: 10.18322/PVB.2017.26.04.58-67.