

А. В. ИВАНОВ, канд. техн. наук, доцент кафедры пожарной безопасности технологических процессов и производств, Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России (Россия, 196105, г. Санкт-Петербург, Московский просп., 149; e-mail: spark002@mail.ru)

А. Ю. СОРОКИН, адъюнкт кафедры пожарной безопасности технологических процессов и производств, Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России (Россия, 196105, г. Санкт-Петербург, Московский просп., 149; e-mail: aleksey.sorokin.1987@list.ru)

Г. К. ИВАХНЮК, д-р хим. наук, профессор, профессор кафедры инженерной защиты окружающей среды, Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет) (Россия, 190013, 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 ГПС МЧС России (Россия, 196105, г. Санкт-Петербург, Московский просп., 149; e-mail: demehin@yandex.ru)

УДК 614.841.4:62

УПРАВЛЕНИЕ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКИМИ СВОЙСТВАМИ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ, МОДИФИЦИРОВАННЫХ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ

Представлены результаты исследований электрофизических свойств жидких углеводородов в условиях модификации углеродными наноструктурами, а также воздействия переменного частотно-модулированного потенциала (ПЧМП). Функционализация углеродных наноструктур с многослойными углеродными нанотрубками (MWCNT) проводилась с помощью реагентной модификации. Методом рамановской спектроскопии установлено изменение структуры углеродных наноматериалов после их функционализации. Получены данные об изменении коэффициента поверхностного натяжения, скорости истечения, времени испарения углеводородных жидкостей в условиях депонирования функционализированных MWCNT и воздействия ПЧМП. Установлено, что наножидкости с MWCNT имеют более высокие значения коэффициента поверхностного натяжения и времени каплепадения, а интенсивность испарения снижается. Показано, что в условиях электрофизического воздействия наблюдается дополнительное уменьшение коэффициента поверхностного натяжения, а также незначительное увеличение скорости истечения и уменьшение интенсивности испарения наножидкостей, что позволяет снизить вероятность возникновения взрывоопасных концентраций при аварийных ситуациях в технологических аппаратах с ЛВЖ и ГЖ. Проведены исследования процессов электризации жидкостей в условиях ультразвуковой гомогенизации. Сделан вывод о том, что процесс гомогенизации наножидкостей на основе жидких углеводородов характеризуется более низкой скоростью роста напряженности электрического поля, что способствует снижению вероятности образования искровых разрядов статического электричества.

Ключевые слова: наножидкость; статическое электричество; электростатическая искробезопасность; углеводородные жидкости; многослойные углеродные нанотрубки; переменный частотно-модулированный потенциал.

DOI: 10.18322/PVB.2017.26.07.16-27

Введение

Одним из основных направлений обеспечения пожарной безопасности технологических процессов, связанных с обращением углеводородных жидкостей, является соблюдение условий взрывозащиты в условиях опасных проявлений статического электричества (СЭ), связанных с электризацией жидкостей.

Электризация жидкостей происходит при различных процессах и операциях (распыление, перемешивание, гомогенизация, барботирование, транс-

портировка и др.). Значительная пожарная опасность может возникать при обращении с непроводящими углеводородными жидкостями. При этом необходимо соблюдать требования электростатической искробезопасности (ЭСИБ) и учитывать возможные проявления СЭ в условиях нормальной аварийной работы технологического оборудования [1].

Существующие методы обеспечения взрывопожарной и пожарной безопасности в условиях возможной электризации направлены на предупреждение образования смесей паров жидкости и окислителя

в пределах воспламенения, а также нейтрализацию зарядов СЭ. Нейтрализация СЭ проводится с помощью заземлителей и нейтрализаторов, конструктивных методов, технических и технологических решений, препятствующих образованию зарядов [2].

Одним из способов предотвращения накопления зарядов СЭ является применение антистатических присадок (соединений хрома, меди, кобальта и др.), обеспечивающих утечку заряда на заземленные части оборудования за счет увеличения объемной проводимости среды. Рабочие концентрации данных присадок составляют тысячные доли процента, тем не менее даже такое их количество позволяет изменять электропроводность жидкостей на порядки. Вместе с тем существующие антистатические присадки не лишены существенных недостатков, накладывающих ограничения на область их применения. В частности, при хранении и транспортировке углеводородных жидкостей присадки сорбируются металлическими поверхностями емкостей и трубопроводов и теряют свою эффективность [2, 3]. Таким образом, задача разработки антистатических присадок для управления процессами испарения и электризации углеводородных жидкостей при их транспортировке является весьма актуальной.

Взрывы паровоздушных смесей жидких углеводородов при разрядах СЭ возможны при наличии над зеркалом жидкости паров взрывоопасной концентрации и достаточной энергии электрического разряда.

Количество испарившейся жидкости $m_{\text{исп}}$ определяется по формуле

$$m_{\text{исп}} = W \tau_{\text{исп}} S_{\text{исп}}, \quad (1)$$

где W — интенсивность испарения нефтепродукта, кг/(м²·с);

$\tau_{\text{исп}}$ — время испарения, с;

$S_{\text{исп}}$ — площадь испарения, м².

Согласно ГОСТ 31613–2012 для обеспечения ЭСИБ необходимо соблюдение условий, при которых энергия разряда или заряда СЭ с изделия или материала не превышает критических значений для соответствующих паровых смесей. Критериями ЭСИБ безыскровой электризации с высокой надежностью отвечают жидкости в заземленном металлическом оборудовании с удельным объемным электрическим сопротивлением ρ_V (Ом·м) [4, 5] не более значений, определяемых соотношением [1]:

$$\rho_V = 2\phi/(jL), \quad (2)$$

где ϕ — потенциал в центре наэлектризованной жидкости, В;

j — предельно возможная плотность тока электризации в воздухе, 10^{–4} А/м²;

L — радиус зеркала жидкости, м.

Время релаксации заряда СЭ в нефтепродукте τ (с) может быть определено по формуле

$$\tau = \varepsilon \varepsilon_0 \rho_V, \quad (3)$$

где ε — относительная диэлектрическая проницаемость нефтепродукта;

ε_0 — электрическая постоянная, Ф/м;

$\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

При использовании антистатических присадок при определенной концентрации примесей в нефтепродукте возможна его наибольшая электризация. Так, экспериментально установлено, что наибольшая электризация нефтепродуктов наблюдается при удельном электрическом сопротивлении порядка 10¹¹ Ом·м [4] (рис. 1).

Таким образом, использование антистатических присадок для повышения поверхностного натяжения и электропроводности легковоспламеняющихся (ЛВЖ) и горючих (ГЖ) жидкостей может обеспечить требуемое время релаксации заряда из объема углеводородных жидкостей, что в сочетании с минимизацией интенсивности испарения даст возможность снизить вероятность взрывов паровоздушных смесей от разрядов СЭ.

Применение углеродных наноструктур, в том числе графена и многослойных углеродных нанотрубок (MWCNT), позволяет изменять свойства различных жидкостей. Экспериментально установлено, что свойства модифицированных наноматериалов во многом зависят от концентрации наноструктур, а также от соотношения длин и диаметров нановолокон [6]. Сводные данные, полученные при исследованиях некоторых органических жидкостей, модифицированных углеродными наночастицами, приведены в табл. 1.

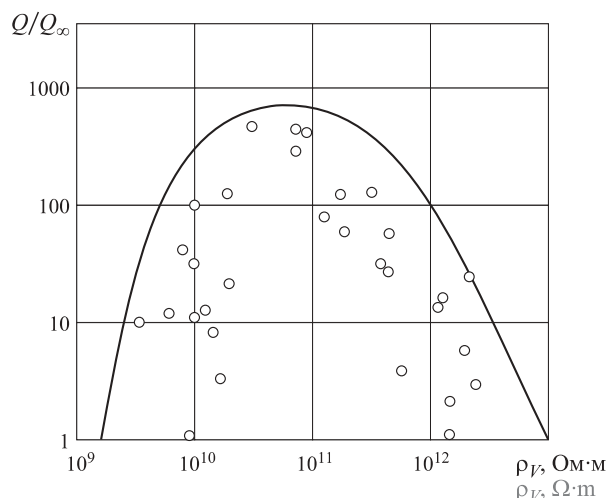


Рис. 1. Зависимость электризации нефтепродуктов Q/Q_∞ от удельного сопротивления жидкости ρ_V [4]

Fig. 1. Dependence of the electrization of petroleum products Q/Q_∞ on the specific resistance of the liquid ρ_V [4]

Таблица 1. Свойства органических жидкостей и твердых полимеров, модифицированных углеродными наночастицами
Table 1. Properties of organic liquids and solid polymers modified with carbon nanoparticles

Базовая жидкость Base fluid	Характеристика наночастиц Characterization of nanoparticles	Свойства наножидкости в сравнении с базовой The properties of the nanofluid in comparison with the base	Источник References
Этиленгликоль Ethylene glycol	Графен (0,056 % об.) ($r = 0,7...3,0$ мкм), диспергирование ультразвуком при $T = 25...50$ °C Graphene (0.056 % vol.) ($r = 0.7...3.0$ μm), ultrasonic dispersion at $T = 25...50$ °C	Повышение электропроводности в 3...6 раз Increase in electrical conductivity in 3...6 times	[7]
Этиленгликоль 70 % об. + дистиллированная вода 30 % об. Ethylene glycol 70 % by vol. + Distilled water 30 % vol.	Графен (0,041...0,395 % об.), диспергирование ультразвуком при $T = 30$ °C Graphene (0.041...0.395 % vol.), ultrasonic dispersion at $T = 30$ °C	Уменьшение вязкости на 100 %, повышение электропроводности на 8620 % The decrease in viscosity by 100 %, the increase in electrical conductivity by 8620 %	[8]
Этанол Ethanol	MWCNT (0,5...3,0 % об.) ($d = 10...30$ нм), диспергирование ультразвуком MWCNT (0.5...3.0 % vol.) ($d = 10...30$ nm), ultrasonic dispersion	Повышение электропроводности в 2...15 раз Increase of electrical conductivity in 2...15 times	[9]
Этанол Ethanol	MWCNT (0,5...3,0 % об.) ($d = 30$ нм, $l = 2...5$ мкм), диспергирование ультразвуком при $T = 20$ °C MWCNT (0.5...3.0 % vol.) ($d = 30$ nm, $l = 2...5$ μm), ultrasonic dispersion at $T = 20$ °C	Повышение электропроводности в 2...3 раза, снижение давления насыщенного пара на 20...50 % The increase in electrical conductivity is 2...3 times, the pressure of saturated steam is reduced by 20...50 %	[10]

Целью настоящего исследования было обоснование применения углеродных наноструктур для обеспечения ЭСИБ при обращении с жидкими углеводородами. В работе приведены результаты исследования структуры наноматериалов, коэффициента поверхностного натяжения, кинетики испарения углеводородных жидкостей, модифицированных углеродными наноконпонентами, а также процессов их электризации в условиях ультразвуковой гомогенизации.

Материалы и методы исследований

В качестве объектов исследования были выбраны углеродные наноматериалы, содержащие

MWCNT, которые были получены методом каталитического пиролиза на установке “CVDomna” [11]. Наноматериалы подвергались реагентной модификации для улучшения их эксплуатационных характеристик [12].

Имеющиеся MWCNT функционализировались в смеси 25 %-ной азотной кислоты (HNO_3) и 75 %-ной серной кислоты (H_2SO_4). Для этого в 1 л смеси с температурой 100 °C добавлялась по 0,25 г MWCNT на 1 ч. Часть MWCNT выпадала в осадок, другая отделялась от взвеси с помощью центрифугирования и высушивалась при температуре 85...90 °C. Осадок и взвесь MWCNT промывались дистиллированной водой до достижения pH = 6,5. Далее проводилась сушка остатка при температуре 60 °C. Сводные дан-

Таблица 2. Порядок подготовки исследуемых наноматериалов
Table 2. The order of preparation of the investigated nanomaterials

Образец Material	Технологическая операция / Technological operation			
	Обработка смесью кислот Treatment by mixture of acids	Сбор выпавшего осадка Collection of the precipitate	Центрифугирование взвеси Centrifuging the slurry	Промывка дистиллированной водой Rinsing by distilled water
MWCNT (H)np / MWCNT (N)nr	+	+	–	+
MWCNT (H)np / MWCNT (N)pr	+	–	+	+
MWCNT (O)np / MWCNT (O)nr	+	+	–	+
MWCNT (O)np / MWCNT (O)pr	+	–	+	+

Таблица 3. Свойства исследуемых жидкостей**Table 3.** Properties of the tested liquids

Свойство Property	Бензин НЕФРАС C2-80/120 Petrol NEFRAS C2-80/120	Керосин ТС-1 Kerosene TS-1
Молярная масса, кг/кмоль Molar mass, kg/kmol	~114	~156
Температура вспышки, °C Flash temperature, °C	-17	≥28
Плотность при 20 °C, кг/м ³ Density at 20 °C, kg/m ³	720	≥781
Поверхностное натяжение при 25 °C, Н/м Surface tension at 25 °C, N/m	~0,021	~0,024

ные о характере подготовки наноматериалов представлены в табл. 2.

В качестве базовых жидкостей использовались бензин НЕФРАС C2-80/120 [13, 14], керосин ТС-1 (ГОСТ 10227–86, [15]). Сводные данные о свойствах жидкостей приведены в табл. 3.

Наножидкости получены путем диспергирования наноматериалов с MWCNT в базовой жидкости (с концентрацией 0,2 % масс.) при воздействии источника ультразвука с частотой 100 кГц в течение 1 ч при температуре 40 °C. Для образцов MWCNT, полученных при центрифугировании исходного на-

номатериала, наблюдался более однородный состав наножидкостей в сравнении с образцами, полученными из нерастворенного осадка (рис. 2 и 3).

В ходе экспериментов отдельные образцы наноматериалов подвергались электрофизическому воздействию [16] с параметрами переменного частотно-модулированного потенциала (ПЧМП) 112 В, 50 Гц.

Оценка изменения характеристических пиков углеродного наноматериала с MWCNT при их функционализации выполнялась методом рамановской спектроскопии на установке “Ntegra Spectra” с длиной волны лазера 532 нм.

Измерение коэффициента поверхностного натяжения модифицированных углеводородных жидкостей (бензин НЕФРАС C2-80/120, керосин ТС-1) проводилось методом отрыва капель. Время каплепадения фиксировалось секундомером [17].

Коэффициент поверхностного натяжения σ определялся по формуле

$$\sigma = \rho g V / (n \pi d), \quad (5)$$

где ρ — плотность жидкости, кг/м³;

g — ускорение свободного падения, м/с²;

$g = 9,81$ м/с²;

V — объем жидкости, мл; $V = 1$ мл;

n — количество капель;

d — диаметр шейки, мм; $d = 0,6$ мм.

Исследование времени испарения жидкостей происходило в вытяжном шкафу размером 1,5×1,2×2,5 м при температуре воздуха 25 °C и кратности воз-

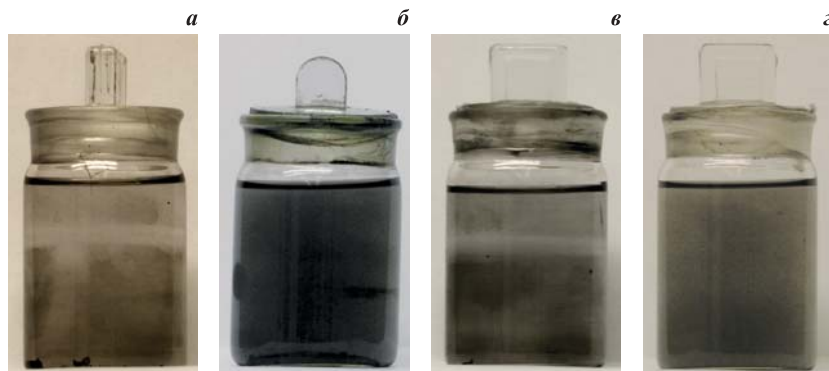


Рис. 2. Наножидкости на основе бензина НЕФРАС C2-80/120 с концентрацией наноматериала 0,2 % масс.: а — MWCNT (Н)нр; б — MWCNT (Н)пр; в — MWCNT (О)нр; з — MWCNT (О)пр

Fig. 2. Nanofluids based on petrol NEFRAS C2-80/120 with nanomaterial concentration of 0.2 wt. %: а — MWCNT (N)nr; б — MWCNT (N)pr; в — MWCNT (O)nr; з — MWCNT (O)pr

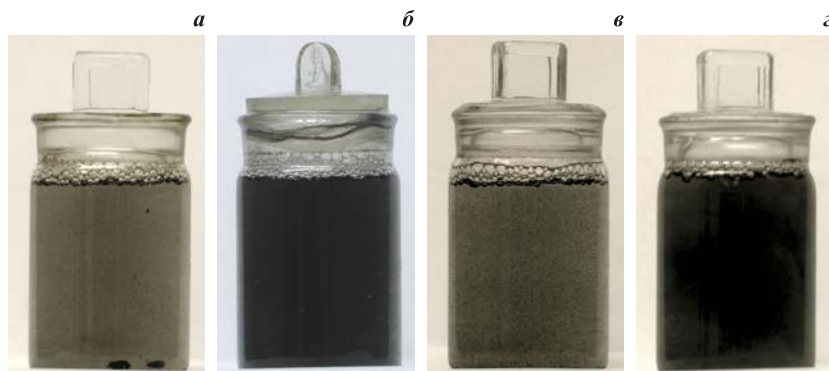


Рис. 3. Наножидкости на основе керосина ТС-1 с концентрацией наноматериала 0,2 % масс.: а — MWCNT (Н)нр; б — MWCNT (Н)пр; в — MWCNT (О)нр; з — MWCNT (О)пр

Fig. 3. Nanofluids based on kerosene TS-1 with nanomaterial concentration of 0.2 wt. %: а — MWCNT (N)nr; б — MWCNT (N)pr; в — MWCNT (O)nr; з — MWCNT (O)pr

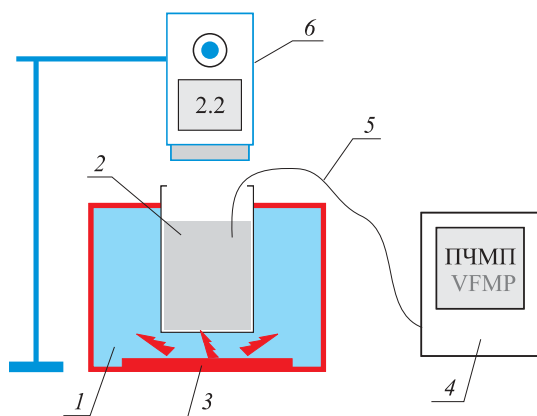


Рис. 4. Схема лабораторной установки для исследования процессов электризации при гомогенизации наножидкостей: 1 — емкость с водой; 2 — емкость с наножидкостью; 3 — источник ультразвука; 4 — генератор ПЧМП; 5 — волновод; 6 — электростатический вольтметр SF 156

Fig. 4. Scheme of a laboratory installation for studying the electrization processes during the homogenization of nanofluids: 1 — capacity with water; 2 — capacity with nanofluid; 3 — the source of ultrasound; 4 — VFMP generator; 5 — waveguide; 6 — electrostatic voltmeter SF 156

духообмена 6 ч^{-1} . Предварительно подготовленные наножидкости помещали в емкости с открытой поверхностью диаметром 60 мм и высотой 72 мм. Потери массы фиксировали на лабораторных

весах марки ВЛТЭ-5000 в течение 3 ч для бензина НЕФРАС С2-80/120 и 7 сут — для керосина ТС-1.

Исследование процессов электризации наножидкостей проводили в установке ультразвуковой гомогенизации (рис. 4). Наножидкости помещали в стеклянные емкости вместимостью 50 мл, после чего их перемешивали при воздействии ультразвука (частота 100 кГц, мощность 1 кВт) в течение 5 мин при температуре $25 \dots 40^\circ \text{C}$. Напряженность электрического поля измеряли электростатическим вольтметром SF 156 на расстоянии 50 мм от поверхности жидкости.

Результаты и их обсуждение

Исследование структуры наноматериалов методом рамановской спектроскопии

Углеродный наноматериал MWCNT (O) изначально содержал достаточно большое количество структурированного углеродного материала и имел хорошо выраженную G-полосу в области 1600 см^{-1} . D-полоса в области 1400 см^{-1} также была значительно выражена, что может свидетельствовать о наличии в образце аморфного углерода (рис. 5, а). Наноматериал MWCNT (H) не имел хорошо выраженной G-полосы, в то время как D-полоса, характеризующая наличие аморфного углерода, была вы-

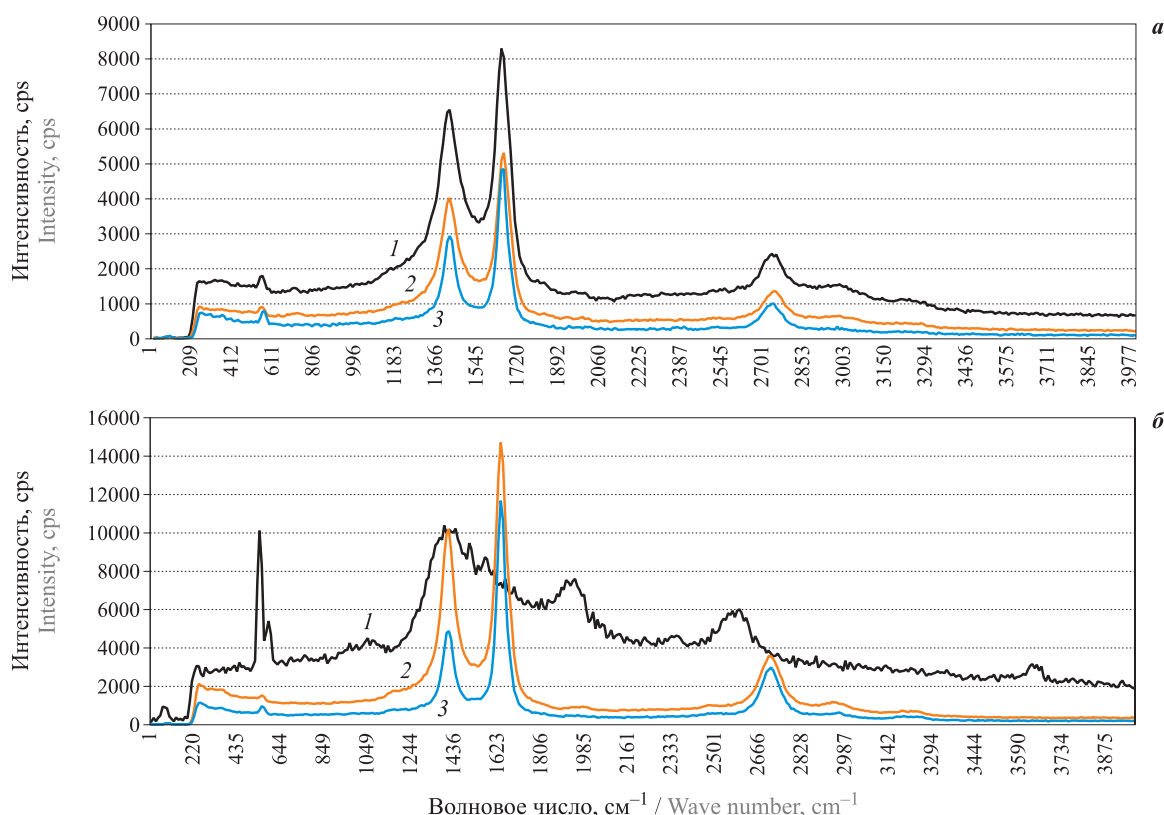


Рис. 5. Рамановский спектр наноматериалов MWCNT (O) (а) и MWCNT (H) (б) при их функционализации: 1 — исходный материал; 2 — MWCNT в нерастворимом осадке; 3 — MWCNT во взвеси

Fig. 5. Raman spectrum of nanomaterials MWCNT (O) (a) and MWCNT (N) (b) at its functionalization: 1 — initial material; 2 — MWCNT in an insoluble precipitate; 3 — MWCNT in suspension

ражена отчетливо (рис. 5,б), что может говорить о низком качестве исходного наноматериала.

После функционализации рамановские спектры наноматериалов MWCNT (O) и MWCNT (H) характеризовались интенсивной G-полосой. Интенсивность D-полосы, характеризующая дефектность MWCNT в наноматериале, оказалась выше для образцов, полученных при центрифугировании взвеси функционализированных нанотрубок MWCNT (O) в сравнении с образцами MWCNT (H).

Измерение поверхностного натяжения и времени истечения наножидкостей

Измерения показали, что наножидкости на основе бензина НЕФРАС С2-80/120 имеют более высокие по сравнению с исходными образцами значения коэффициента поверхностного натяжения (на 6...25 %) и времени каплепадения (на 10...18 %). В условиях электрофизического воздействия наблюдается преимущественное снижение коэффициента поверхностного натяжения наножидкостей на 3...5 %, а также увеличение времени истечения на 12...15 % (рис. 6).

Для наножидкостей на основе керосина ТС-1 коэффициент поверхностного натяжения изменился незначительно (до 6 %). Для времени истечения наблюдалось увеличение значений на 10...24 %.

В условиях электрофизического воздействия наблюдается незначительное уменьшение коэффициента поверхностного натяжения на 4...6 %, а также повышение скорости истечения на 3...5 % (рис. 7), что связано с воздействием ПЧМП на реологические параметры базовой жидкости [18].

Исследование времени испарения модифицированных наножидкостей с открытой поверхности

По результатам измерений можно сделать вывод, что внедрение MWCNT в базовую жидкость позволяет снизить интенсивность испарения в среднем на 30 % для бензина НЕФРАС С2-80/120 (рис. 8,а). Для керосина ТС-1 с наноматериалом MWCNT (O) наблюдалось снижение интенсивности испарения на 38 %, а для MWCNT (H) интенсивность испарения наножидкости осталась практически на прежнем уровне, что может быть объяснено сорбционными свойствами веществ и требует дополнительных исследований (рис. 9,а).

При электрофизическом воздействии интенсивность испарения наножидкостей на основе бензина НЕФРАС С2-80/120 приближается к значениям, соответствующим базовой жидкости (рис. 8,б). Для керосина ТС-1 при электрофизическом воздействии происходит значительное снижение (в 3,1 раза) интенсивности испарения (рис. 9,б).

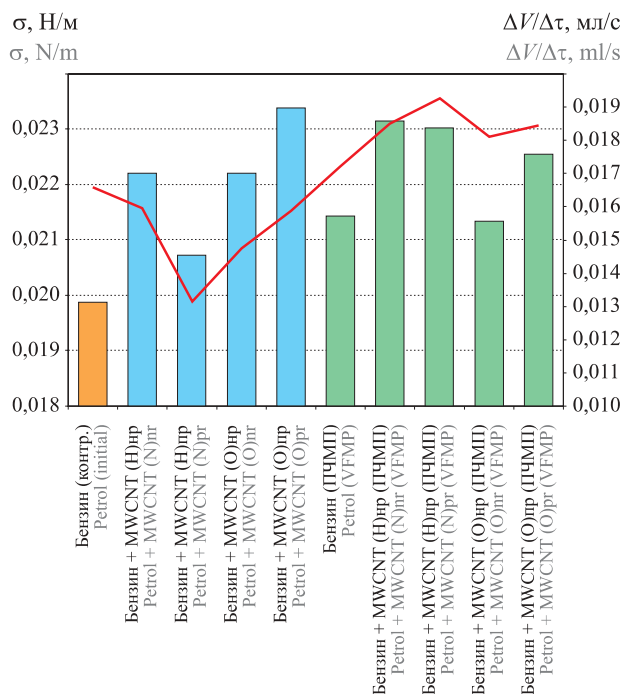


Рис. 6. Коэффициент поверхностного натяжения σ (□) и время истечения наножидкостей $\Delta V/\Delta t$ (—) на основе бензина НЕФРАС С2-80/120 без воздействия ПЧМП (■) и при его воздействии (■)

Fig. 6. Coefficient of surface tension σ (□) and expiration time of nanofluids $\Delta V/\Delta t$ (—) based on petrol NEFRAS C2-80/120 without affecting VFMP (■) and with affecting VFMP (■)

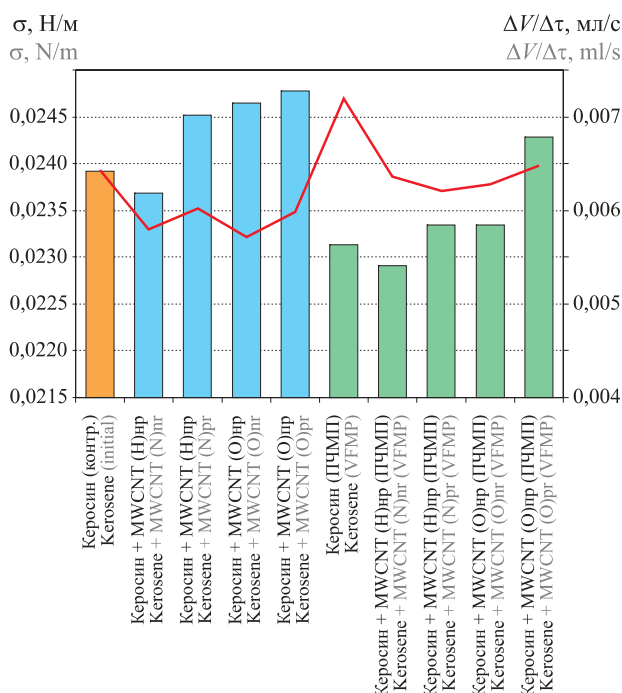


Рис. 7. Коэффициент поверхностного натяжения σ (□) и время истечения наножидкостей $\Delta V/\Delta t$ (—) на основе керосина ТС-1 без воздействия ПЧМП (■) и при его воздействии (■)

Fig. 7. Coefficient of surface tension σ (□) and the expiration time of nanofluids $\Delta V/\Delta t$ (—) based on kerosene TS-1 without affecting VFMP (■) and with affecting VFMP (■)

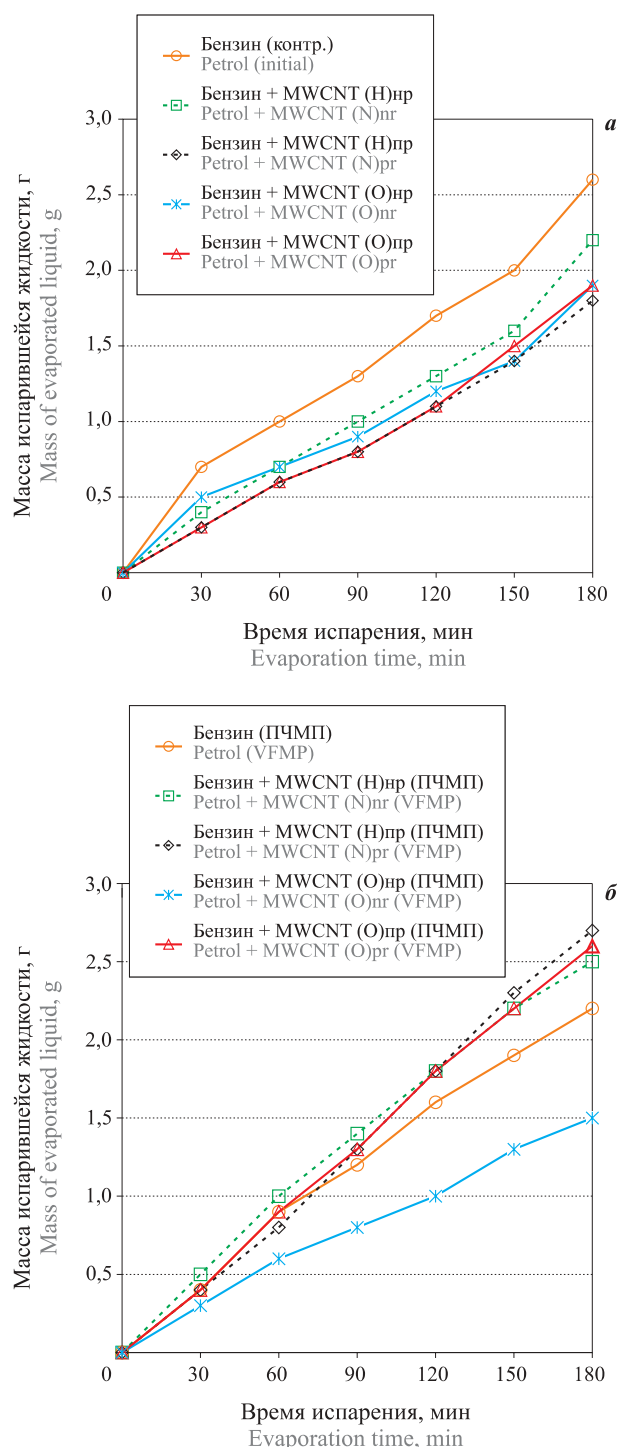


Рис. 8. Масса испарившейся с открытой поверхности наножидкости на основе бензина НЕФРАС C2-80/120: *а* — без электрофизического воздействия; *б* — при воздействии ПЧМП
Fig. 8. The amount of evaporated nanofluid based on petrol NEFRAS C2-80/120 on evaporation from an exposed surface: *a* — without electrophysical influence; *b* — under the influence of VFMP

Исследование процессов электризации жидкостей в условиях ультразвуковой гомогенизации

Результаты измерений напряженности электрического поля при гомогенизации наножидкостей на

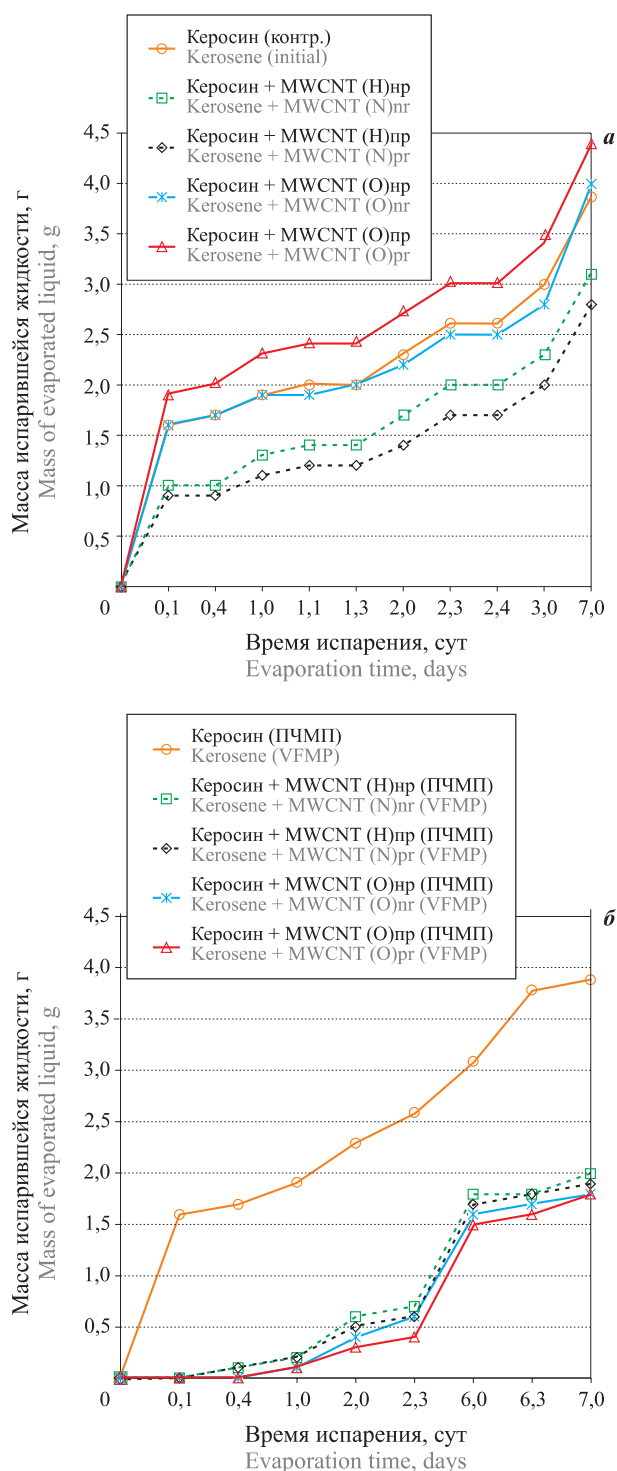


Рис. 9. Масса испарившейся с открытой поверхности наножидкости на основе керосина ТС-1: *а* — без электрофизического воздействия; *б* — при воздействии ПЧМП
Fig. 9. Amount of evaporated nanofluid based on kerosene TS-1 upon evaporation from an open surface: *a* — without electrophysical influence; *b* — under the influence of VFMP

основе бензина НЕФРАС C2-80/120 и керосина ТС-1 представлены на рис. 10 и 11. Практически для всех образцов наножидкостей наблюдалась более низкая скорость электризации по сравнению с базовыми жидкостями, что свидетельствует об их более высокой

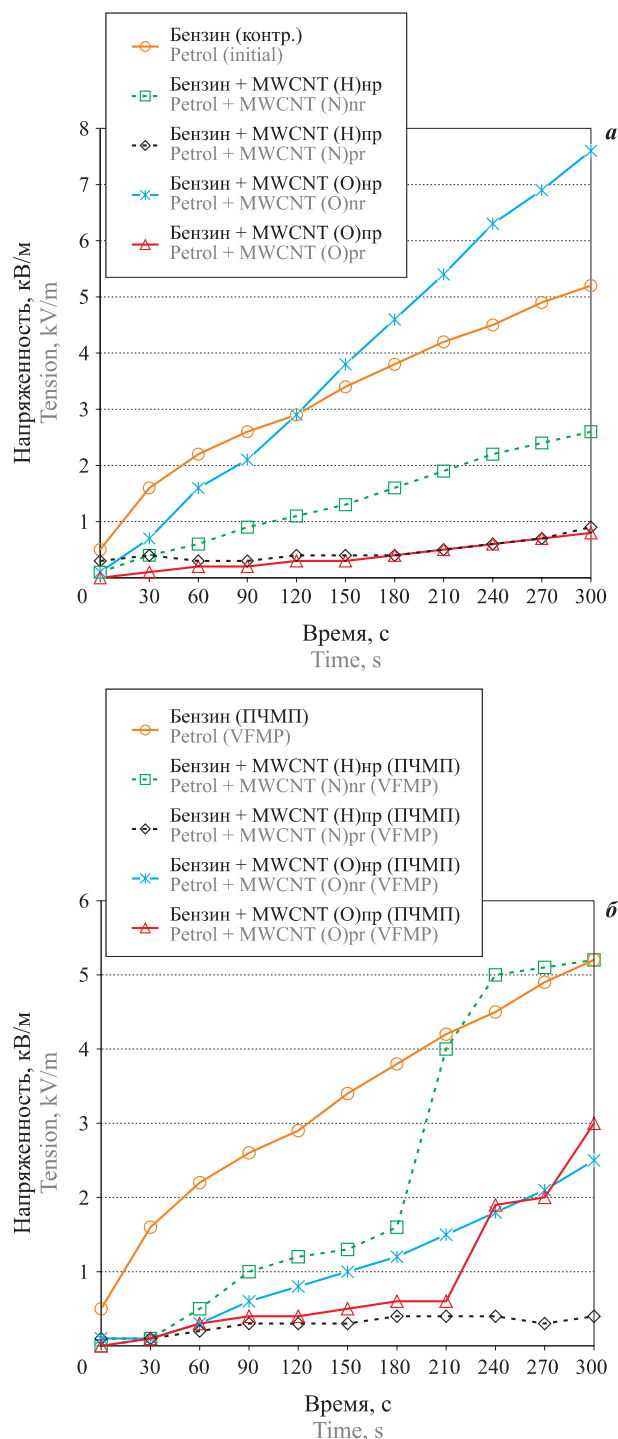


Рис. 10. Напряженность электрического поля при гомогенизации наножидкостей на основе бензина НЕФРАС С2-80/120: *a* — без электрофизического воздействия; *б* — при воздействии ПЧМП

Fig. 10. Electric field strength during homogenization of nanofluids based on petrol NEFRAS C2-80/120: *a* — without electrophysical influence; *b* — under the influence of VFMP

удельной электропроводности (менее 10^{10} Ом·м). Вместе с тем для отдельных наножидкостей, содержащих наноматериал, полученный из нерастворенного осадка (MWCNT (H)np и MWCNT (O)np), наблюдалась более высокая скорость электризации,

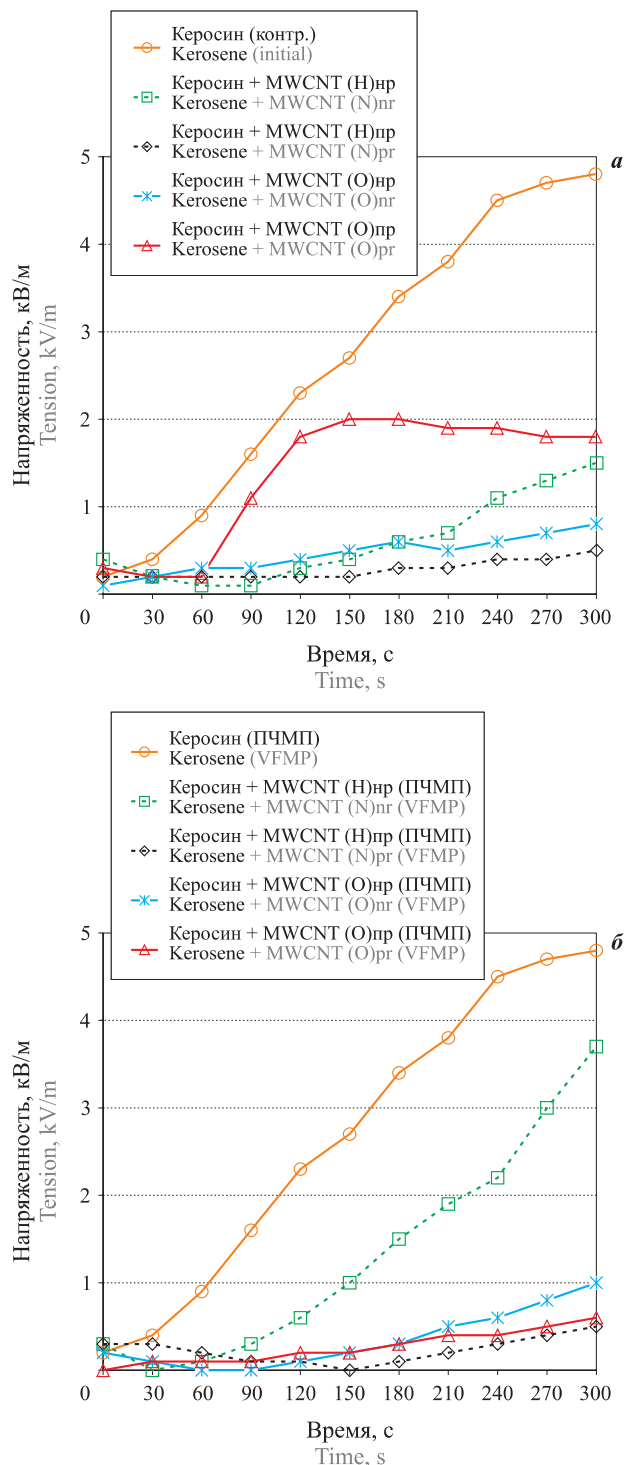


Рис. 11. Напряженность электрического поля при гомогенизации наножидкостей на основе керосина ТС-1: *a* — без электрофизического воздействия; *б* — при воздействии ПЧМП

Fig. 11. Electric field strength during homogenization of nanofluidic liquids based on kerosene TS-1: *a* — without electrophysical influence; *b* — under the influence of VFMP

что, предположительно, связано со снижением электропроводности наножидкостей до величины порядка 10^{11} Ом·м.

При электрофизическом воздействии происходит дополнительное снижение электризации нано-

жидкостей, что может быть объяснено воздействием ПЧМП на процессы электризации [19], а также стабилизацией наночастиц в базовых углеводородных жидкостях.

Выводы

1. Реагентная модификация наноструктур позволяет повысить качество углеродного наноматериала для его использования в качестве элемента антистатической присадки для углеводородных жидкостей.

2. Изменение поверхностного натяжения, скорости истечения и интенсивности испарения углеводородных жидкостей посредством введения в них наноматериалов с MWCNT позволяет снизить ве-

роятность возникновения взрывоопасных концентраций в технологических аппаратах с ЛВЖ и ГЖ.

3. Наножидкости с MWCNT, полученными с использованием центрифугирования, характеризуются более высокой стабильностью. Процесс гомогенизации наножидкостей на основе MWCNT (Н)пр и MWCNT (О)пр характеризуется более низкой скоростью роста напряженности электрического поля, что способствует снижению вероятности искровых разрядов СЭ.

4. Электрофизическое воздействие посредством ПЧМП позволяет оперативно управлять взрывопожароопасными свойствами углеводородных жидкостей при обращении с ними в условиях действующих технологических процессов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Верёвкин В. Н. Стандарты и нормы электростатической искробезопасности (ЭСИБ) // Энергобезопасность и энергосбережение. — 2008. — № 4. — С. 41–48.
2. Попов Б. Г., Веревкин В. Н., Бондарь В. А., Горшков В. И. Статическое электричество в химической промышленности / Под ред. Б. И. Сажина. — Изд. 2-е, перераб. и доп. — Л.: Химия, 1977. — 240 с.
3. Хайдаров А. Ф., Климентова Г. Ю. Компоненты антистатических присадок к дизельному топливу // Вестник Казанского технологического университета. — 2014. — Т. 17, № 1. — С. 266–267.
4. Бобровский С. А., Яковлев Е. И. Защита от статического электричества в нефтяной промышленности. — М.: Недра, 1983. — 160 с.
5. Горových О. Г., Оразбаев А. Р. Определение времени релаксации объемного электростатического заряда, вносимого в резервуары с поступающей диэлектрической углеводородной жидкостью // Вестник Полоцкого государственного университета. Серия С. Фундаментальные науки. — 2015. — № 4. — С. 66–70.
6. Foygel M., Morris R. D., Anez D., French S., Sobolev V. L. Theoretical and computational studies of carbon nanotube composites and suspensions: Electrical and thermal conductivity // Physical Review B. — 2005. — Vol. 71, No. 10. — P. 104201. DOI: 10.1103/PhysRevB.71.104201.
7. Baby T. T., Ramaprabhu S. Investigation of thermal and electrical conductivity of graphene based nanofluids // Journal of Applied Physics. — 2010. — Vol. 108, No. 12. — P. 124308. DOI: 10.1063/1.3516289.
8. Kole M., Dey T. K. Investigation of thermal conductivity, viscosity, and electrical conductivity of graphene based nanofluids // Journal of Applied Physics. — 2013. — Vol. 113, No. 8. — P. 084307. DOI: 10.1063/1.4793581.
9. Панин Ю. В., Прилепо Ю. П., Торба Ж. Н., Чуйко А. Г. Исследование электрической проводимости в спиртовых суспензиях многослойных углеродных нанотрубок // Вестник Воронежского государственного технического университета. — 2012. — Т. 8, № 2. — С. 70–72.
10. Иванов А. В., Ивахнюк Г. К., Медведева Л. В. Методы управления свойствами углеводородных жидкостей в задачах обеспечения пожарной безопасности // Пожаровзрывобезопасность / Fire and Explosion Safety. — 2016. — Т. 25, № 9. — С. 30–37. DOI: 10.18322/PVB.2016.25.09.30-37.
11. Бобринецкий И. И., Неволин В. К., Симунин М. М. Технология производства углеродных нанотрубок методом каталитического пиролиза этанола из газовой фазы // Химическая технология. — 2007. — Т. 8, № 2. — С. 58–62.
12. Удовицкий В. Г. Методы оценки чистоты и характеризации свойств углеродных нанотрубок // Физическая инженерия поверхности. — Т. 7, № 4. — С. 351–373.
13. ТУ 2319-006-71371272-2006. Растворители нефтяные. Фасовка. Упаковка. Маркировка. Транспортирование и хранение. — СПб.: Нефтехим, 2006 — 1 с.
14. ТУ 38.401-67-108-92. Бензин-растворитель для резиновой промышленности. Технические условия. — Уфа: Нефтехим, 1992. — 31 с.
15. ТУ 2319-004-71371272-2006. Керосин. Фасовка. Упаковка. Маркировка. Транспортирование и хранение. — СПб.: Нефтехим, 2006 — 1 с.

16. 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: 10.04.2017).
17. Сизов Е. Г., Беховых Ю. В. Механика и молекулярная физика: лабораторный практикум : учебное пособие. — Барнаул : Изд-во АГАУ, 2011. — 108 с.
18. Гарифуллин Р. Р., Симонова М. А., Зыков А. В., Иванов А. В. Оценка воздействия электрофизической обработки на физико-химические свойства нефтепродуктов // Экология и развитие общества. — 2013. — № 1(7). — С. 29–31.
19. Симонова М. А. Электрофизический способ снижения пожарной опасности хранения и транспортировки углеводородных топлив : дис. ... канд. техн. наук. — СПб., 2011. — 123 с.

Материал поступил в редакцию 24 апреля 2017 г.

Для цитирования: Иванов А. В., Сорокин А. Ю., Ивахнюк Г. К., Демехин Ф. В. Управление электростатическими свойствами жидких углеводородов, модифицированных углеродными наноструктурами // Пожаровзрывобезопасность / Fire and Explosion Safety. — 2017. — Т. 26, № 7. — С. 16–27. DOI: 10.18322/PVB.2017.26.07.16-27.

English

MANAGEMENT OF ELECTROSTATIC PROPERTIES HYDROCARBON LIQUIDS BY MODIFICATION WITH CARBON NANOSTRUCTURES

IVANOV A. V., Candidate of Technical Sciences, Docent 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)

SOROKIN A. Yu., Adjunct 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: aleksey.sorokin.1987@list.ru)

IVAKHNYUK G. K., Doctor of Chemical Sciences, Professor, Professor of Department of Engineering Protection of Environment, Saint Petersburg State Technology Institute (Moskovskiy Avenue, 26, 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

In processes of filling, draining and transportation of hydrocarbon liquids in tanks and tanks, spraying is resulted by their electrization that promotes emergence of static electricity. Electrostatic discharges are capable to ignite mixes of combustible steams with air or other oxidizers that is one of origins of the fires and explosions in technological devices.

One of the modern directions of development of technologies is creation of nanofluids on the basis of carbon nanoparticles, including MWCNT with adjustable parameters warm and the mass transfer. Nanofluids represent suspensions with small concentration of particles of the firm phase.

In work electrophysical properties of the modified hydrocarbon liquids were investigated: NEFRAS C2-80/120 gasoline and kerosene of TS-1. Modification consisted in dispersion in liquids

of the carbon nanomaterials supporting MWCNT which were received by method of catalytic pyrolysis on the “CVDomna”. MWCNT are the functionalization by the reagent method, and their structures are investigated by method of the Raman spectroscopy. Electrophysical modification was carried out by impact on the studied structures of VFMP.

It is established that the coefficient of surface tension of the modified hydrocarbon liquids on the basis of NEFRAS C2-80/120 gasoline increased for 6...25 %, and time of drop falling increased by 10–18 %. In the conditions of influence of VFMP of value of coefficient of surface tension of nanofluids preferential decreases by 3...5 %, but expiration time at the same time also increases by 12...15 %. Values of coefficient of surface tension for nanofluids on the basis of kerosene of TS-1 increased up to 6 %. For values of time of the expiration increase in values by 10...24 % was observed. In the conditions of electrophysical impact additional reduction of value of coefficient of surface tension by 4...6 %, and also insignificant increase in exhaust speed by 3...5 % is observed.

Values of time of evaporation of the modified nanofluids from the open surface are received, at the same time decrease in intensity of evaporation on average by 30 % for NEFRAS C2-80/120 gasoline was observed. For kerosene of TS-1 decrease in intensity of evaporation to 38 % depending on the used MWCNT was observed that can be explained with sorption properties of substances. At electrophysical influence intensity of evaporation of nanofluids on the basis of NEFRAS C2-80/120 gasoline approaches the values corresponding to basic liquid, and on the basis of kerosene of TS-1 there is the considerable decrease — by 3.1 times.

At the research of processes of electrization of hydrocarbon liquids in the conditions of ultrasonic homogenization practically for all samples of nanofluids lower speed of electrization in comparison with basic liquids was observed that testifies to their higher direct-current conductivity. At electrophysical impact there is the additional decrease in electrization of nanofluids that can be connected with impact of VFMP on electrization processes, and also stabilization of nanoparticles in basic hydrocarbon liquids.

The received results speak about the possibility of decrease in probability of emergence of explosive concentration in technological devices with hydrocarbon liquids at introduction of nanomaterials to them with MWCNT. Process of homogenization of nanofluids with MWCNT is characterized by lower growth rate of electric field intensity that in turn promotes decrease in probability of spark discharges of static electricity. Electrophysical impact by means of VFMP allows to manage quickly fire and explosion hazardous properties of hydrocarbon liquids in the conditions of the operating technological processes.

Keywords: nanofluids; static electricity; electrostatic intrinsic safety; hydrocarbon fluids; multilayered carbon nanotubes; variable frequency-modulated potential.

REFERENCES

1. Veryovkin V. N. Standards and norms electrostatic spark protection. *Energobezopasnost i energosberezheniye / Energy Safety and Energy Economy*, 2008, no. 4, pp. 41–48 (in Russian).
2. Popov B. G., Veryovkin V. N., Bondar V. A., Gorshkov V. I. *Sticheskoye elektrichestvo v khimicheskoy promyshlennosti. Izd. 2-e* [Static electricity in the chemical industry. 2nd ed.] Leningrad, Khimiya Publ., 1977. 240 p. (in Russian).
3. Khaidarov A. F., Klimentova G. Yu. Components of antistatic additives to diesel fuel. *Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta / Herald of Kazan Technological University*, 2014, vol. 17, no. 1, pp. 266–267 (in Russian).
4. Bobrovskiy S. A., Yakovlev E. I. *Zashchita ot staticheskogo elektrichestva v neftyanoy promyshlennosti* [Protection from static electricity in the oil industry]. Moscow, Nedra Publ., 1983. 160 p. (in Russian).
5. Gorovykh O. G., Orazbaev A. R. Time specification of volume electrostatic charge relaxation brought in tanks with dielectric hydrocarbonic liquid. *Vestnik Polotskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya C. Fundamentalnyye nauki / Herald of Polotsk State University. Series C. Fundamental Sciences*, 2015, no. 4, pp. 66–70 (in Russian).
6. Foygel M., Morris R. D., Anez D., French S., Sobolev V. L. Theoretical and computational studies of carbon nanotube composites and suspensions: Electrical and thermal conductivity. *Physical Review B*, 2005, vol. 71, no. 10, p. 104201. DOI: 10.1103/PhysRevB.71.104201.

7. Baby T. T., Ramaprabhu S. Investigation of thermal and electrical conductivity of graphene based nano-fluids. *Journal of Applied Physics*, 2010, vol. 108, no. 12, p. 124308. DOI: 10.1063/1.3516289.
8. Kole M., Dey T. K. Investigation of thermal conductivity, viscosity, and electrical conductivity of graphene based nanofluids. *Journal of Applied Physics*, 2013, vol. 113, no. 8, p. 084307. DOI: 10.1063/1.4793581.
9. Panin Yu. V., Prilepo Yu. P., Torba J. N., Chuiko A. G. Study of electrical conductivity in alcohol suspensions of multilayer carbon nanotubes. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta / The Bulletin of Voronezh State Technical University*, 2012, vol. 8, no. 2, pp. 70–72 (in Russian).
10. Ivanov A. V., Ivakhnyuk G. K., Medvedeva L. V. Methods of control properties of hydrocarbon liquids in the problems of fire safety. *Pozharovzryvobezopasnost / Fire and Explosion Safety*, 2016, vol. 25, no. 9, pp. 30–37 (in Russian). DOI: 10.18322/PVB.2016.25.09.30-37.
11. Bobrinetskiy I. I., Nevolin V. K., Simunin M. M. Technology of production of carbon nanotubes by the method of catalytic pyrolysis of ethanol from the gas phase. *Khimicheskaya tekhnologiya / Chemical Technology*, 2007, vol. 8, no. 2, pp. 58–62 (in Russian).
12. Udovitskiy V. G. Methods for estimating the purity and characterization of the properties of carbon nanotubes. *Fizicheskaya inzheneriya poverkhnosti / Physical Surface Engineering*, 2009, vol. 7, no. 4, pp. 351–373 (in Russian).
13. Specifications 2319-006-71371272–2006. *Solvents petroleum. Packing. Packaging. Marking. Transportation and storage*. Saint Petersburg, Neftekhim Publ., 2006. 1 p. (in Russian).
14. Specifications 38.401-67-108–92. *Benzene-solvent for rubber industry. Specifications*. Ufa, Neftekhim Publ., 1992. 31 p. (in Russian).
15. Specifications 2319-004-71371272–2006. *Kerosene. Packing. Packaging. Marking. Transportation and storage*. Saint Petersburg, Neftekhim Publ., 2006. 1 p. (in Russian).
16. 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).
17. Sizov E. G., Bekhovyykh Yu. V. *Mekhanika i molekulyarnaya fizika: laboratornyy praktikum* [Mechanics and molecular physics: laboratory workshop]. Barnaul, Altai State Agricultural University Publ., 2011. 108 p. (in Russian).
18. Garifulin R. R., Simonova M. A., Zykov A. V., Ivanov A. V. An assessment of impact of electrophysical processing on physical and chemical qualities of mineral oils. *Ekologiya i razvitiye obshchestva / Ecology and Development of Society*, 2013, no. 1(7), pp. 29–31 (in Russian).
19. Simonova M. A. *Electrophysical method of reducing the fire hazard of storage and transportation of hydrocarbon fuels*. Cand. tech. sci. diss. St. Petersburg, 2011. 123 p. (in Russian).

For citation: Ivanov A. V., Sorokin A. Yu., Ivakhnyuk G. K., Demekhin F. V. Management of electrostatic properties hydrocarbon liquids by modification with carbon nanostructures. *Pozharovzryvobezopasnost / Fire and Explosion Safety*, 2017, vol. 26, no. 7, pp. 16–27 (in Russian). DOI: 10.18322/PVB.2017.26.07.16-27.