

**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. А. МИФТАХУТДИНОВА**, адъюнкт кафедры пожарной безопасности технологических процессов и производств, Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России (Россия, 196105, г. Санкт-Петербург, Московский просп., 149; e-mail: mif-afto@mail.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)

**А. В. БАШАРИЧЕВ**, 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: kafedra\_pbt@mail.ru)

УДК 614.841.4:62

## ФИЗИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРИНЦИПЫ И МЕТОДИКА УПРАВЛЕНИЯ ПОЖАРООПАСНЫМИ ПРОЦЕССАМИ ПРИ ОБРАЩЕНИИ С ЖИДКИМИ УГЛЕВОДОРОДАМИ В УСЛОВИЯХ СТАБИЛИЗАЦИИ НАНОСТРУКТУР

Установлено увеличение значений коэффициента поверхностного натяжения модифицированных жидких углеводородов (ЖУВ) в условиях воздействия переменного электрического поля в среднем на 10–30 % в сравнении с контрольными образцами. Показано, что при воздействии переменного электрического поля происходит снижение интенсивности испарения с открытой поверхности наножидкостей на 20–40 % в сравнении с контрольными образцами. Установлено снижение диэлектрической проницаемости наножидкостей в условиях стабилизации углеродных наноструктур (УНС) в среднем на 20–30 % в сравнении с контрольными образцами. Наблюдалось уменьшение напряженности электрического поля (на 20 %), генерируемого при гомогенизации в среде ЖУВ. Показано, что при электрофизическом воздействии рост удельного объемного электрического сопротивления снижается на 10–20 % в сравнении с контрольными образцами. Методом атомно-силовой микроскопии выявлено, что размеры агломератов УНС уменьшаются на 40 % в сравнении с наножидкостями без применения дополнительных методов стабилизации УНС. Представлены физико-технологические принципы управления наноструктурами, основанные на процессах стабилизации параметров УНС в жидких углеводородах. Предложена методика управления пожароопасными процессами при обращении с ЖУВ.

**Ключевые слова:** легковоспламеняющиеся жидкости; горючие жидкости; переменный частотно-модулированный потенциал; парообразование; электризация; технологическая реализация.

**DOI:** 10.18322/PVB.2018.27.12.7-18

### Введение

**Жидкие углеводороды (ЖУВ)**, обращающиеся в технологических процессах, являются важным фактором возникновения взрывопожароопасных ситуаций на предприятии. Согласно ГОСТ Р 12.3.047–2012 физико-химические свойства пожароопасных жидкостей определяют пожаровзрывоопасные свойства технологического процесса, поскольку характеризуют их способность к возникновению и распространению горения [1].

Проведен ряд исследований, отражающих возможность применения углеродных наноструктур

(УНС) в качестве присадок в целях снижения пожарной опасности процессов хранения, транспортировки и перекачки легковоспламеняющихся (ЛВЖ) и горючих (ГЖ) жидкостей [2, 3]. Преимущество технологии применения УНС — это возможность реверсивного изменения свойств модифицированных жидкостей для их использования.

К недостаткам данного метода относится изменение свойств наножидкостей на незначительное время, что обусловлено агломерацией наночастиц в объеме жидкости и их дальнейшей седиментацией. Возникает необходимость в использовании

дополнительных методов стабилизации наножидкостей. В [4] определены условия стабилизации наноструктур путем электрофизического воздействия переменного частотно-модулированного потенциала (ПЧМП) на границе раздела фаз *жидкость – пар* применительно к этанолу. Показано, что скорость образования пожароопасных концентраций снижается при повышении стабильности наножидкостей с многослойными углеродными нанотрубками (MWCNT), что достигается путем воздействия переменного электрического поля, создаваемого ПЧМП [5]. При возрастании концентраций наноструктур снижение удельного объемного электрического сопротивления (УОЭС) достигает порядка 50 %. Время стабилизации значений УОЭС составляет в среднем 2 ч, а при электрофизическом воздействии — 3–3,5 ч, что связано с более медленным процессом образования агломераций наноструктур.

Характер транспортных характеристик УНС, входящих в состав наножидкостей, определяется броуновским (тепловым) движением, фонновым и баллистическим механизмами [6]. Процессы парообразования в наножидкостях моделируются с использованием пи-теоремы с введением поправочного коэффициента  $A$  [7]:

$$A = f(r, \sigma, \mu, k, \varphi, \rho, C, \chi), \quad (1)$$

где  $r$  — средний размер наночастиц, нм;  
 $\sigma$  — поверхностное натяжение, Н/м;  
 $\mu$  — динамическая вязкость, Па·с;  
 $k$  — коэффициент диффузии;  
 $\varphi$  — концентрация паров жидкости, %;  
 $\rho$  — плотность паров жидкости, кг/м<sup>3</sup>;  
 $C$  — коэффициент, характеризующий процесс испарения;  
 $\chi$  — соотношение размеров наночастиц.

Процессы электризации при обращении с ЖУВ, являющимися диэлектриками, определяются электрофизическими свойствами, такими как диэлектрическая проницаемость и удельное объемное электрическое сопротивление [8], а также параметрами наночастиц.

В [2] определены факторы, влияющие на процессы парообразования в легковоспламеняющихся жидкостях, модифицированных нанокomпонентами. К ним относятся размеры УНС, расстояние между наночастицами, удельная площадь поверхности и др.

В [3] приведены факторы, способствующие снижению электризации наножидкостей на основе ЖУВ. К ним относятся: плотность базовой жидкости, поверхностное натяжение наножидкости, добротность наноструктур, электропроводность наножидкости, напряженность внешнего электрического поля, генерируемого ПЧМП.

Целью настоящей работы являлось обоснование физико-технологических принципов процесса стабилизации наноструктур. В ходе исследования рассматривались закономерности процессов парообразования и электризации пожароопасных жидкостей с УНС при воздействии переменного электрического поля. На основании полученных результатов дано описание процесса стабилизации УНС в ЖУВ и предложена методика управления пожароопасными технологическими процессами, в которых обращаются ЛВЖ и ГЖ, в условиях возможных аварийных ситуаций.

### Материалы и методы исследований

В качестве объектов исследования были выбраны наножидкости, в состав которых входили MWCNT, полученные методом каталитического пиролиза на установке “CVDomna” [9]. В качестве базовых жидкостей использовались: ацетон (ГОСТ 2768–84), этанол (ГОСТ 18300–87) и о-ксилол (ГОСТ 9410–78). Сводные данные по свойствам углеродных наноструктур, содержащих MWCNT, приведены в табл. 1.

Наножидкости подготовлены путем реагентной модификации углеродных наноструктур, содержащих MWCNT, в базовых жидкостях (с концентрацией 0,5 и 1,0 % масс.) при воздействии источника ультразвука с частотой 100 кГц в течение 1 ч при температуре 40 °С. Ряд образцов подвергался электрофизическому воздействию — переменному электрическому полю, создаваемому генератором ПЧМП с параметрами  $U = 50 \div 120$  В,  $f = 50$  Гц [6].

В исследовании использовались следующие методы: изучение процесса истечения наножидкостей из малых отверстий [10]; измерения интенсивности испарения наножидкостей с открытой поверхности [4]; измерения диэлектрической проницаемости резонансным методом [11]; измерения напряженности электрического поля при гомогенизации наножидкости [3]; измерения удельной объемной электрической проводимости наножидкостей по ГОСТ ISO 6297–2015; исследование топологии твердого остатка УНС в наножидкости методом атомно-силовой микроскопии [12].

**Таблица 1.** Свойства MWCNT  
**Table 1.** Properties of the MWCNT

№ п/п No.	Свойство MWCNT MWCNT property	Значение Value
1	Диаметр, нм / Diameter, nm	30–50
2	Длина, нм / Length, nm	80–150
3	Добротность наночастиц / Merit nanoparticles	0,86–0,92
4	Удельная площадь поверхности наночастиц, м <sup>2</sup> /г / Specific surface area nanoparticles, m <sup>2</sup> /g	800–1200

## Экспериментальная часть

### Исследование процесса истечения наножидкостей из малых отверстий

Наблюдалось увеличение коэффициента поверхностного натяжения наножидкостей с ростом концентрации MWCNT по сравнению с базовыми жидкостями, которое для наножидкостей на основе ацетона составляет 15–20 %, этанола — 10–20 %, о-ксилола — 10–20 %. В условиях электрофизического воздействия коэффициент поверхностного натяжения для наножидкостей по сравнению с наножидкостями, подготовленными без дополнительных способов стабилизации, увеличивается: на основе ацетона — на 20–30 %, этанола — на 10–20 %, о-ксилола — на 10–20 % (рис. 1).

### Исследование интенсивности испарения наножидкостей с открытой поверхности

Результаты исследования отражают снижение интенсивности испарения наножидкостей в течение 2–3 ч с ростом концентрации MWCNT по сравнению с базовыми жидкостями: на основе ацетона — на 20–30 %, этанола — на 10–20 %, о-ксилола — на 20–40 %. В условиях стабилизации УНС снижение интенсивности испарения сохраняется в течение 5–6 ч по сравнению с нестабилизированными наножидкостями и составляет: для наножидкостей на основе ацетона 20–30 %, этанола — 20–30 %, о-ксилола — 30–40 %.

На рис. 2 представлены данные по относительному изменению значений интенсивности испарения  $K_{W_{\text{исп}}}$  (кг/(с·м<sup>2</sup>)) при реагентной и безреагентной стабилизации наноструктур:

$$K_{W_{\text{исп}}} = W_{\text{исп.н}} / W_{\text{исп}}, \quad (2)$$

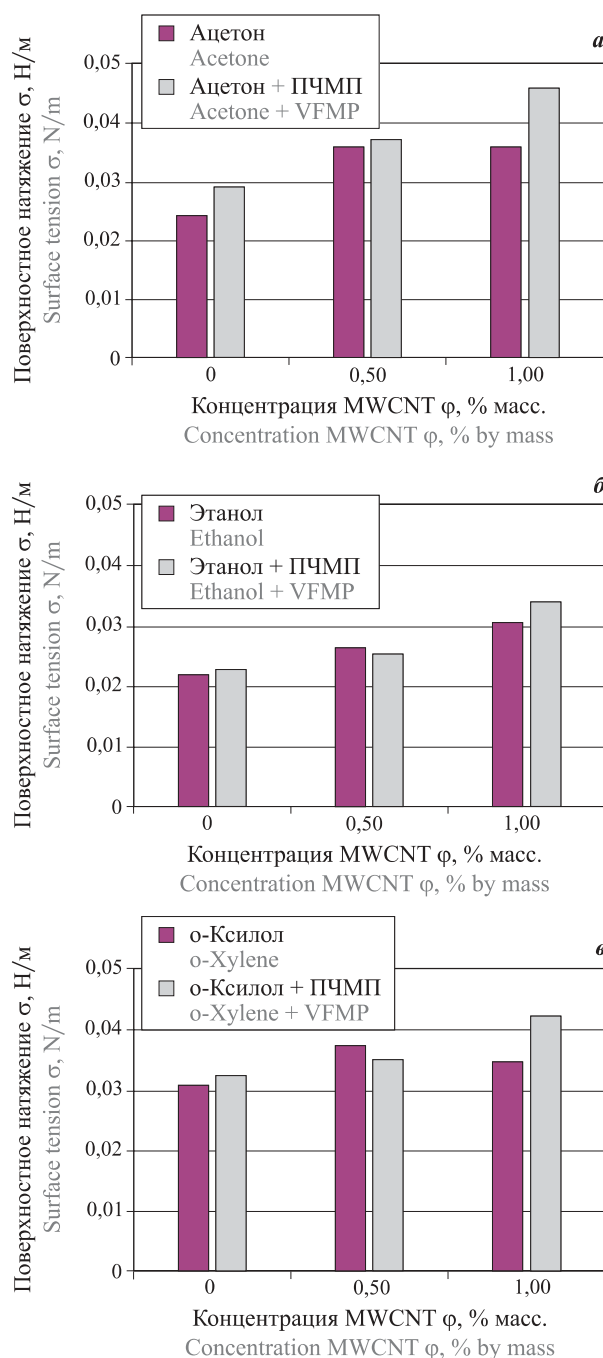
где  $W_{\text{исп.н}}$ ,  $W_{\text{исп}}$  — интенсивность испарения соответственно наножидкости и контрольного образца, кг/(с·м<sup>2</sup>).

### Исследование диэлектрической проницаемости наножидкостей

Для наножидкостей без применения дополнительных способов стабилизации наблюдается снижение диэлектрической проницаемости по сравнению с базовыми жидкостями на основе ацетона на 10–20 %, этанола — на 20–30 %, о-ксилола — на 5–20 %. При электрофизической стабилизации снижение диэлектрической проницаемости составляет: на основе ацетона — 20–30 %, этанола — 20–30 %, о-ксилола — 10–20 % (рис. 3, а–3, в).

### Исследование удельной объемной электрической проводимости наножидкостей

В табл. 2 представлены данные по относительному изменению значений УОЭС  $K_{\rho_v}$  ( $K_{\rho_v}$  — коэф-



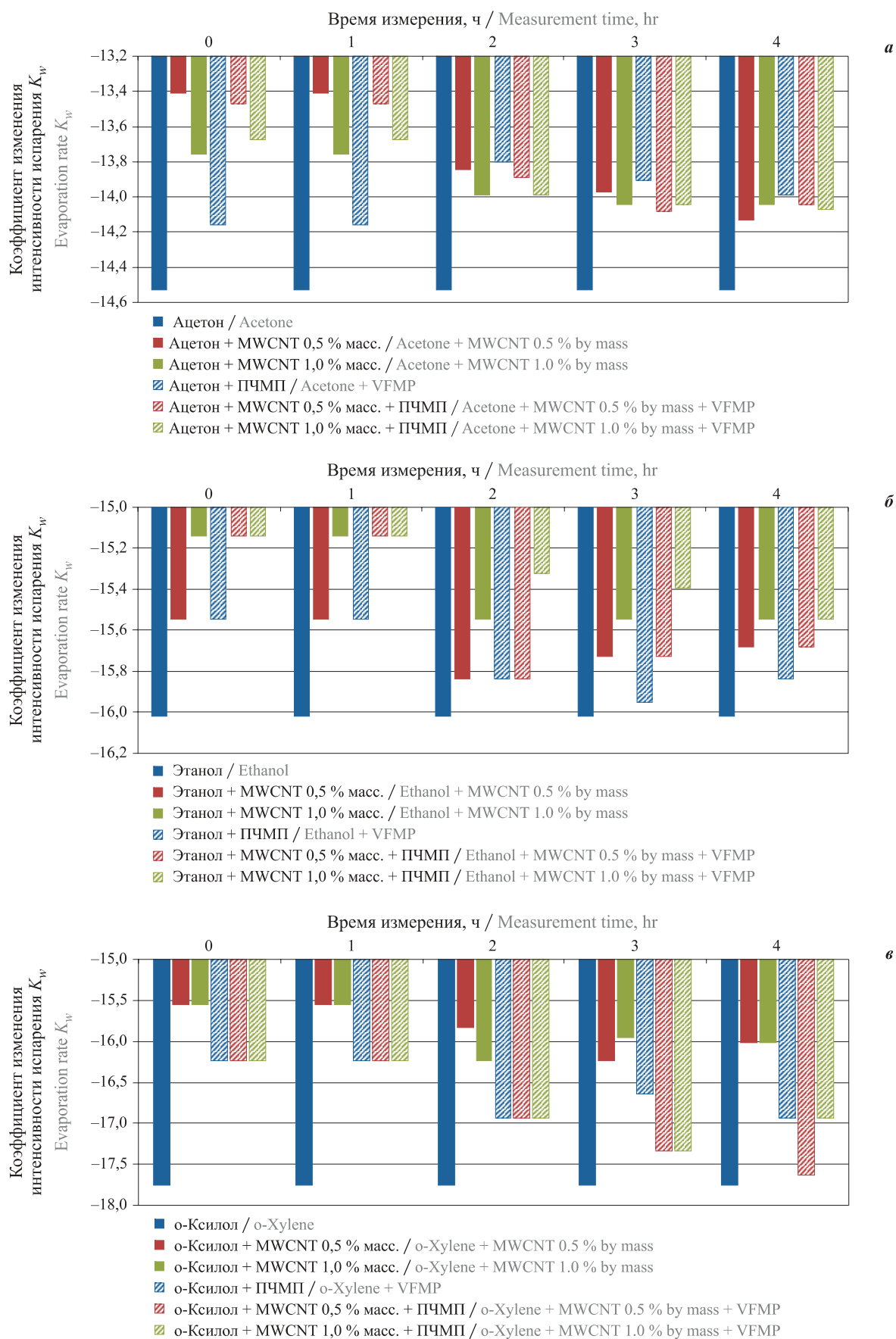
**Рис. 1.** Зависимость коэффициента поверхностного натяжения наножидкостей на основе ацетона (а), этанола (б) и о-ксилола (в) от концентрации MWCNT без дополнительных способов стабилизации и в условиях электрофизического воздействия

**Fig. 1.** The dependence of the surface tension coefficient of nano-fluids based on acetone (a), ethanol (b) and o-xylene (c) on the concentration of MWCNT without additional methods of stabilization and under electrophysical conditions

фициент модификации ЖУВ УНС) при реагентной и безреагентной стабилизации наноструктур:

$$K_{\rho_v} = \rho_k / \rho_n, \quad (3)$$

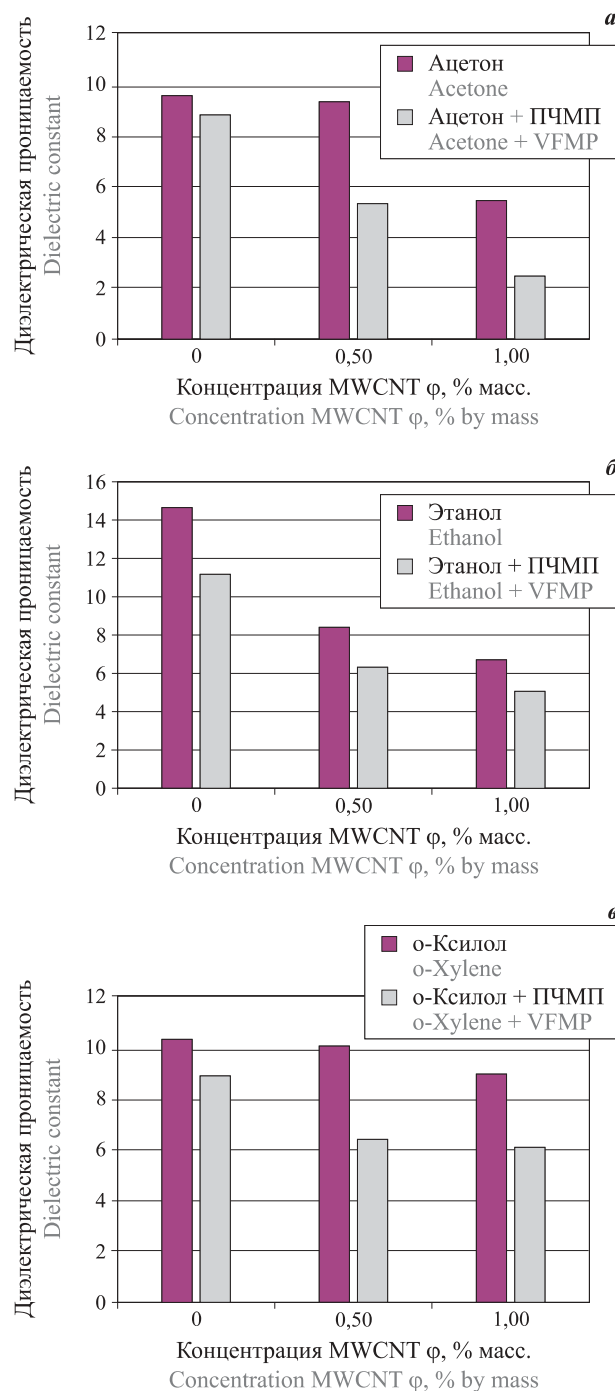
где  $\rho_n$ ,  $\rho_k$  — измеренное значение УОЭС соответственно наножидкости и контрольного образца, Ом.



**Рис. 2.** Зависимость интенсивности испарения наножидкостей на основе ацетона (а), этанола (б) и о-ксилола (в) от стабильности наноструктур MWCNT

**Fig. 2.** Dependence of the evaporation rate on the stability of MWCNT nanostructure acetone (a), ethanol (b) and o-xylene (v)

Без воздействия ПЧМП снижение УОЭС до значений базовой жидкости наблюдается в течение 1,5–2 ч и составляет для наножидкостей на основе ацетона 50–60 %, этанола — 30–40 %, о-ксилола — 15–20 %. Результаты измерения УОЭС стабилизированных наножидкостей отражают увеличение времени роста значений на 10–15 %.

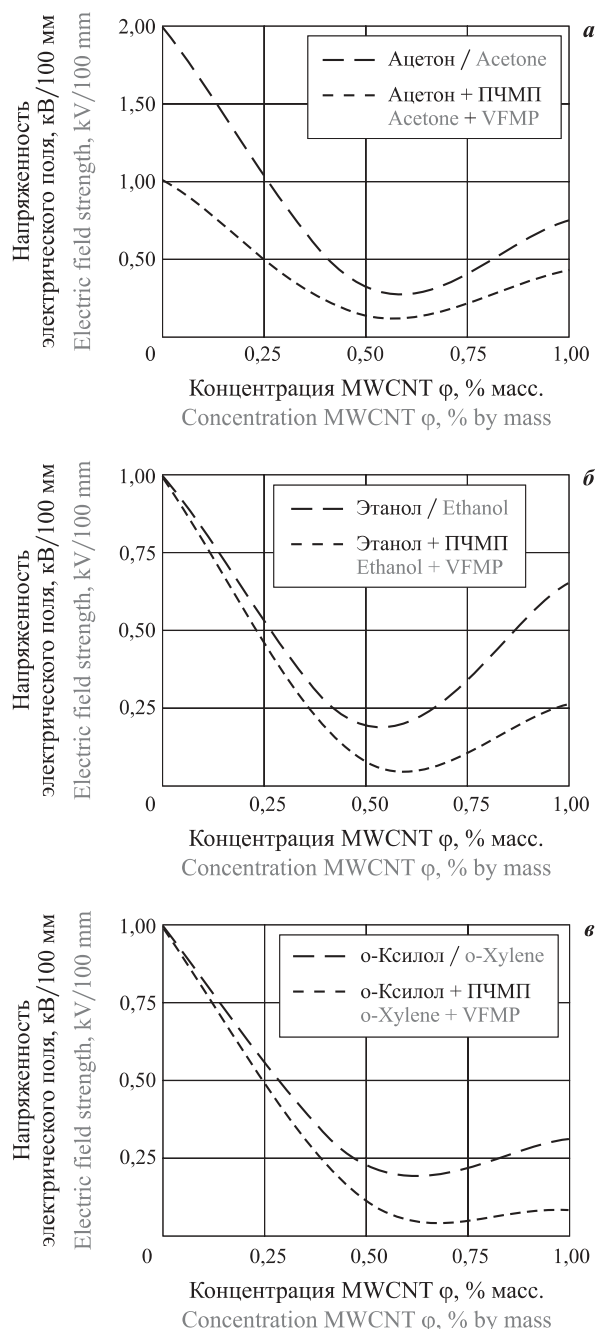


**Рис. 3.** Зависимость диэлектрической проницаемости наножидкостей на основе ацетона (а), этанола (б) и о-ксилола (в) от концентрации MWCNT в условиях стабилизации УНС

**Fig. 3.** Dependence of the dielectric constant of nanofluids based on acetone (a), ethanol (b) and o-xylene (v) on the concentration of MWCNT under conditions of stabilization of the CNS

#### Исследование процесса электризации наножидкостей при гомогенизации

Снижение напряженности электрического поля наножидкостей, подготовленных путем реагентной модификации, на основе ацетона, этанола и о-ксилола составляет соответственно 70, 60 и 80 % (рис. 4). Снижение напряженности электрического поля для



**Рис. 4.** Зависимость напряженности электрического поля при гомогенизации наножидкостей на основе ацетона (а), этанола (б) и о-ксилола (в) от концентрации наночастиц и способа модификации

**Fig. 4.** Dependence of the electric field strength during the homogenization of nanofluids based on acetone (a), ethanol (b) and o-xylene (v) on the concentration of nanoparticles and method of modification



**Таблица 2.** Относительное изменение УОЭС при реагентной и безреагентной стабилизации наноструктур  
**Table 2.** Relative change in specific volume electrical resistance during reagent and non-reagent stabilization of nanostructures

Вещество Substance	Время измерения, ч Measurement time, hr	Безреагентная модификация + ПЧМП ( $U = 56 \text{ В}$ , $f = 50 \text{ Гц}$ )	Реагентная модификация MWCNT Reagent modification MWCNT		Реагентная модификация + ПЧМП ( $U = 56 \text{ В}$ , $f = 50 \text{ Гц}$ ) MWCNT Reagent modification + VFMP ( $U = 56 \text{ В}$ , $f = 50 \text{ Гц}$ ) MWCNT	
		Non-reagent modification + VFMP ( $U = 56 \text{ В}$ , $f = 50 \text{ Гц}$ )	0,5 % масс. 0.5 % by mass	1,0 % масс. 1.0 % by mass	0,5 % масс. 0.5 % by mass	1,0 % масс. 1.0 % by mass
Ацетон Acetone	0	0,58	0,33	0,33	0,33	0,33
	1	0,76	0,58	0,73	0,52	0,70
	2	1,00	1,00	0,88	0,85	0,85
	3	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	4	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Этанол Ethanol	0	0,69	0,53	0,53	0,53	0,53
	1	0,78	0,75	0,86	0,68	0,71
	2	0,98	0,98	0,98	0,85	0,80
	3	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	4	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
о-Ксилол o-Xylene	0	0,83	0,81	0,81	0,79	0,81
	1	0,96	0,83	0,83	0,83	0,88
	2	1,00	0,96	0,92	0,90	0,94
	3	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
	4	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00

наножидкостей, подготовленных в условиях реагентной модификации и при воздействии ПЧМП, составляет для наножидкостей на основе ацетона 80 %, этанола — 80 %, о-ксилола — 90 %.

#### Исследование топологии твердого остатка углеродных наноструктур в наножидкостях

Результаты исследования топологии агломераций УНС в наножидкостях, которые подвергались электрофизическому воздействию, отражают замедление процесса роста размеров агломераций наноструктур в наножидкостях на основе: ацетона — на 20–30 %, этанола — на 40–60 %, о-ксилола — на 60–70 %. Это, очевидно, отражает процесс стабилизации расстояний между наночастицами в течение 4 ч (рис. 5), тогда как при реагентной модификации без воздействия ПЧМП увеличение роста агломератов наступает через 1,5–2,0 ч после приготовления наножидкости.

#### Обсуждение результатов исследований

##### Физико-технологические принципы управления пожароопасными процессами при обращении с жидкими углеводородами в условиях стабилизации наноструктур

Увеличение поверхностного натяжения наножидкостей в сравнении с базовыми жидкостями обусловлено действием сил ван-дер-ваальсового взаимодействия между наноструктурами MWCNT [13].

Данный эффект объясняется тем, что сила взаимодействия между наночастицами на границе раздела фаз *жидкость – твердое вещество* увеличивает поверхностную свободную энергию, что приводит к повышению поверхностного натяжения. Энергию ван-дер-ваальсового взаимодействия  $U$  (кДж/моль) можно выразить в общем виде как [14]:

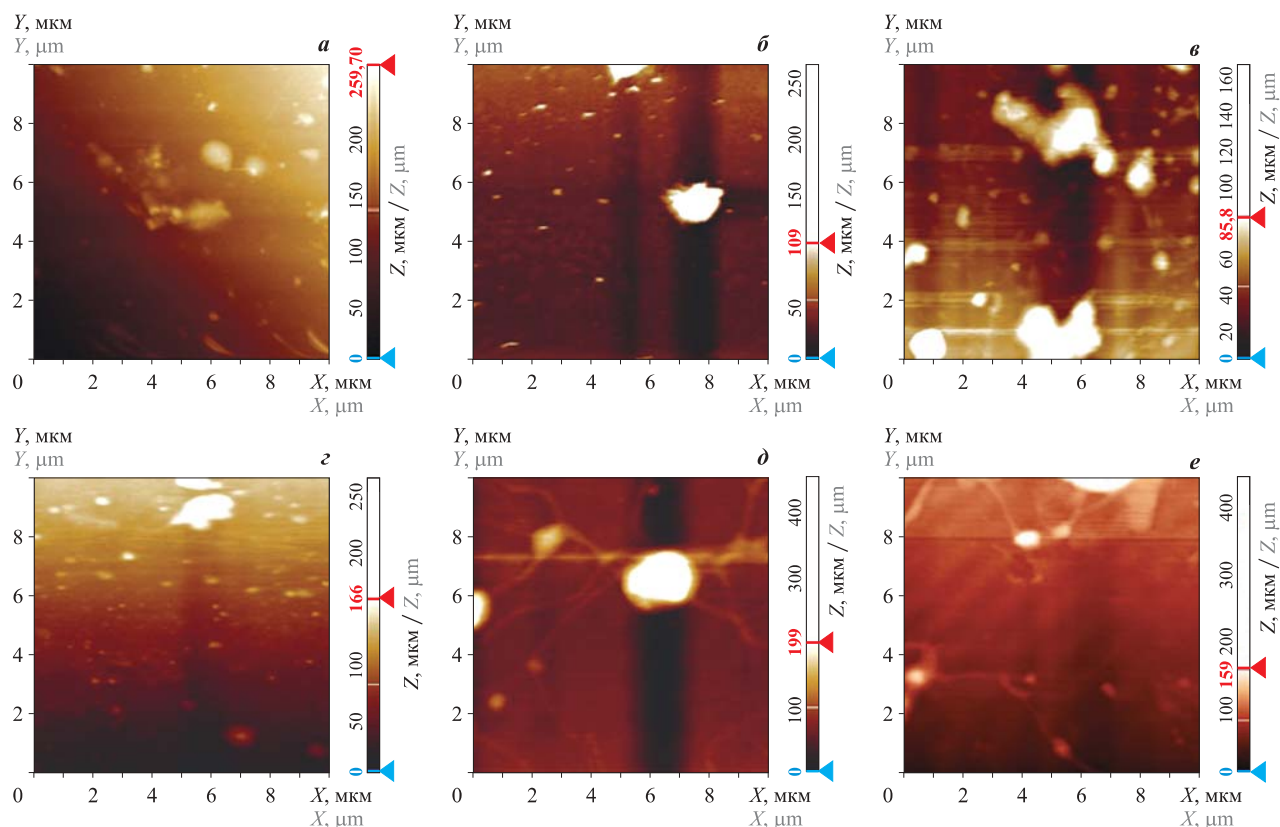
$$U = -A/l^6, \quad (4)$$

где  $l$  — расстояние между взаимодействующими молекулами, нм.

Иными словами, увеличение расстояний между наночастицами, неизбежное при их агломерации, приводит к значительному ослаблению взаимодействия между ними и, как следствие, к нестабильности наножидкостей [13, 15].

При определенной топологии наночастиц резко увеличивается электрический резонанс электромагнитного поля на поверхности наночастиц, что влечет за собой возникновение новых надмолекулярных структур, которые являются механизмом наномодификации жидкостей [16].

Снижение интенсивности испарения наножидкостей в условиях воздействия ПЧМП объясняется сравнительно более медленным процессом образования агломераций наночастиц и увеличением расстояний между наноструктурами. При воздействии переменных электрических полей возможно управление параметрами наножидкостей в целях стабили-



**Рис. 5.** Топология твердого остатка УНС в наножидкостях спустя 4 ч после подготовки наножидкости на основе: *a* — ацетона; *б* — ацетона + ПЧМП; *в* — этанола; *г* — этанола + ПЧМП; *д* — о-ксилола; *е* — о-ксилола + ПЧМП

**Fig. 5.** The topology of agglomerations of nanostructures in nanofluids 4 hours after the preparation of nanofluids on the basis of: *a* — acetone; *b* — acetone + VFMP; *v* — ethanol; *g* — ethanol + VFMP; *d* — o-xylene; *e* — o-xylene + VFMP

зации размера агломераций наночастиц и расстояний между ними, изменения электрокинетического потенциала (дзета-потенциала) на границе раздела фаз *жидкость — твердое вещество* [17].

Кинетика накопления электростатических зарядов при обращении ЖУВ характеризуется примесной и катафоретической проводимостью жидкостей [18]. Изменение электрофизических свойств наножидкостей (диэлектрическая проницаемость, напряженность электрического поля, электрическая проводимость) зависит от времени релаксации заряда жидкости, так как локализованные в базовых жидкостях наноструктуры проявляют индуцированную поляризацию. Время релаксации MWCNT в жидких углеводородах  $\tau_r$  (с) определяется соотношением [19]:

$$\tau_r = \frac{2\varepsilon_1 + \varepsilon_2}{2\sigma_1 + \sigma_2}, \quad (5)$$

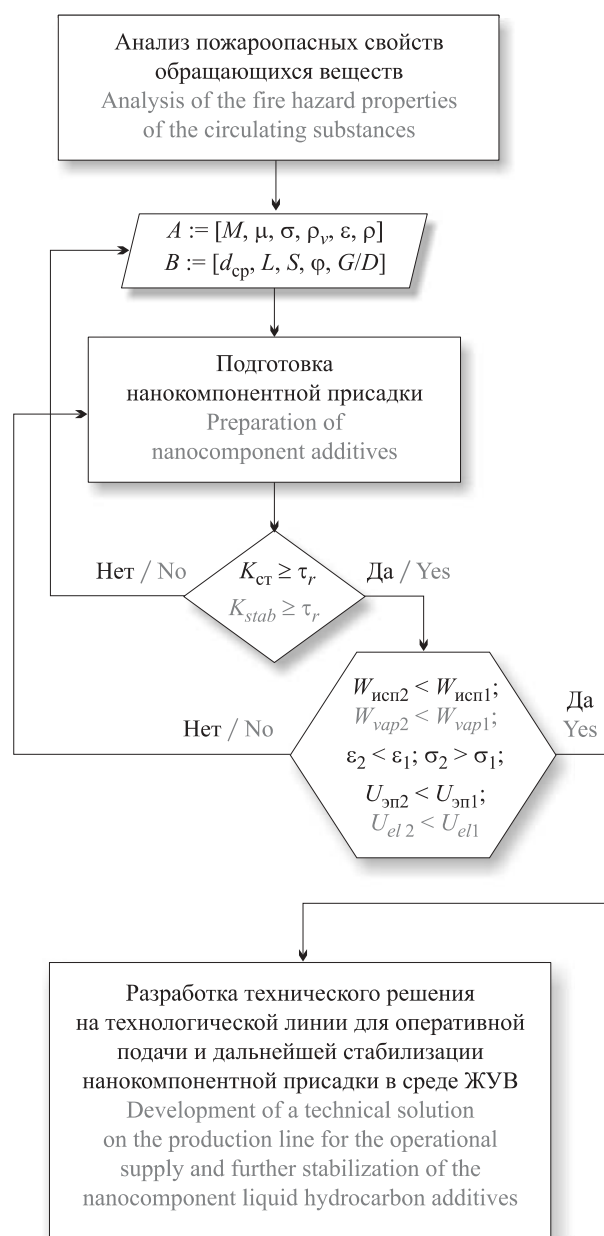
где  $\varepsilon_1$ ,  $\varepsilon_2$  — диэлектрическая проницаемость соответственно базовой жидкости и наноструктур;  
 $\sigma_1$ ,  $\sigma_2$  — электропроводность соответственно базовой жидкости и наноструктур, См/м.

Существенное снижение диэлектрической проницаемости наножидкостей в сравнении с базовыми жидкостями обусловлено тем, что углеродные

наночастицы локализуют значительное количество свободных зарядов в базовых жидкостях [20]. При воздействии переменного электрического поля происходит поляризация и выстраивание молекул и наночастиц вдоль силовых линий и изменение дзета-потенциала [17]. Тем самым стабилизируются значения УОЭС, образование агломератов замедляется и стабилизируется расстояние между наночастицами, что обуславливает снижение напряженности электрического поля при гомогенизации, перекачке и пневматическом распылении наножидкостей.

Полученные результаты позволяют разработать *методику управления пожароопасными процессами при обращении с жидкими углеводородами в условиях стабилизации углеродных наноструктур.*

Разработка технических решений для обеспечения пожарной безопасности процессов, связанных с обращением жидких углеводородов, путем стабилизации наноструктур основывается на управлении пожароопасными свойствами обращающихся ЖУВ для оперативного предотвращения проявлений возможных пожаровзрывоопасных ситуаций в технологическом процессе. Функциональная блок-схема [20] предложенной методики управления пожароопасными процессами при обращении с жидкими



**Рис. 6.** Функциональная блок-схема управления пожароопасными процессами при обращении с жидкими углеводородами в условиях стабилизации углеродных наноструктур  
**Fig. 6.** Functional diagram for controlling fire-hazardous processes when handling liquid hydrocarbons under conditions of stabilization of carbon nanostructures

углеводородами в условиях стабилизации углеродных наноструктур представлена на рис. 6.

Подготовка нанокомпонентной присадки на основе обращающихся в технологическом процессе ЖУВ осуществляется на основании анализа номенклатурных данных и особенностей пожарной опасности технологического участка с обращением ЖУВ и пожароопасных свойств обращающихся веществ. Свойства ЖУВ, такие как молярная масса  $M$ , динамическая вязкость  $\mu$ , поверхностное натяжение  $\sigma$ , удельное объемное электрическое сопротивление  $\rho_v$ ,

диэлектрическая проницаемость  $\varepsilon$  и плотность  $\rho$ , являются решающими факторами, влияющими на снижение пожароопасности процессов, связанных с обращением легковоспламеняющихся и горючих жидкостей [3].

При подготовке наножидкости производится выбор УНС с определенными параметрами: средним размером  $d_{ср}$ , номинальным расстоянием между наноструктурами в среде рассматриваемых ЖУВ  $L$ , удельной площадью поверхности  $S$ , концентрацией  $\phi$  и добротностью  $G/D$ .

Метод и способ подготовки (приготовления) наножидкостей во многом определяют их стабильность в среде ЖУВ и сохранение улучшенных физико-химических свойств модифицированных жидкостей. Следовательно, необходимо определить метод и способ подготовки составов наножидкостей на основе ЖУВ. Для увеличения времени стабильности наноструктур, входящих в состав нанокомпонентной присадки, в среде ЖУВ следует определить метод и способ стабилизации УНС, при котором должно выполняться условие

$$K_{ст} \geq \tau_r, \quad (6)$$

где  $K_{ст}$  — стабильность УНС, с;  
 $\tau_r$  — время релаксации УНС в ЖУВ, с.

В случае невыполнения данного условия следует пересмотреть применяемые УНС исходя из их параметров, поскольку применение некоторых вспомогательных веществ и материалов для улучшения данных параметров УНС может привести к ухудшению свойств базовых жидкостей.

Для определения оптимальных параметров при выборе метода и способа подготовки нанокомпонентной присадки необходимо проанализировать их влияние на изменение пожароопасных свойств в среде ЖУВ. При определении влияния вклада нанокомпонентной присадки должны выполняться условия, при выполнении которых может быть обеспечена пожарная безопасность процессов с обращением ЖУВ:

$$W_{исп2} < W_{исп1}; \quad (7)$$

$$\varepsilon_2 < \varepsilon_1; \quad (8)$$

$$U_{эп2} < U_{эп1}; \quad (9)$$

$$\sigma_2 > \sigma_1, \quad (10)$$

где  $W_{исп2}$ ,  $W_{исп1}$  — интенсивность испарения соответственно нанокомпонентной присадки и ЖУВ, кг/(м<sup>2</sup>·с);

$\varepsilon_2$ ,  $\varepsilon_1$  — диэлектрическая проницаемость соответственно нанокомпонентной присадки и ЖУВ;  
 $U_{эп2}$ ,  $U_{эп1}$  — напряженность электрического поля соответственно нанокомпонентной присадки и ЖУВ при гомогенизации, кВ/100 мм;



$\sigma_2$ ,  $\sigma_1$  — коэффициент поверхностного натяжения соответственно нанокomпонентной присадки и ЖУВ, Н/м.

В случае невыполнения данных условий следует пересмотреть метод и способ подготовки наножидкостей.

При выполнении условий по выбору применяемых УНС, подготовке нанокomпонентных составов на основе обращающихся ЖУВ и выборе параметров метода (способа) стабилизации УНС в среде ЖУВ определяется техническое решение на технологической линии в целях оперативной подачи и дальнейшей стабилизации полученной нанокomпонентной присадки при возникновении пожароопасной ситуации.

### Выводы

Управление пожароопасными процессами в условиях аварийных ситуаций, связанных с разлитием и образованием взрывопожароопасных концентраций легковоспламеняющихся и горючих жидкостей, а также с опасным проявлением статического электричества, возникающим при обращении с нефтепродуктами, возможно путем оперативного вве-

дения нанокomпонентных присадок (УНС), стабилизированных в условиях электрофизического воздействия.

Механизм управления процессами парообразования и электризации ЖУВ основан на локализации свободных зарядов в жидкости, выстраивании УНС вдоль силовых линий внешнего электрического поля, а также на изменении электрокинетического потенциала на границе раздела фаз *жидкость – твердое вещество*.

Полученные зависимости коэффициента поверхностного натяжения от концентрации УНС в условиях электрофизического воздействия, интенсивности испарения от стабильности наноструктур, напряженности электрического поля при гомогенизации наножидкостей от концентрации УНС и способа модификации, а также разработанные условия стабилизации позволяют разработать методику управления пожароопасными процессами при обращении с ЖУВ для предотвращения последствий аварийных разливов ЖУВ и снижения электризации при хранении, гомогенизации, перекачке и транспортировке нефтепродуктов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Nolan D. P. Handbook of fire and explosion protection engineering principles for oil, gas, chemical and related facilities. — 2<sup>nd</sup> ed. — Elsevier Inc., 2011. — 340 p. DOI: 10.1016/B978-1-4377-7857-1.00039-2.
2. 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.
3. 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.
4. Иванов А. В., Мифтахутдинова А. А., Нефедьев С. А., Симонова М. А., Маслаков М. Д. Условия стабилизации наноструктур для безопасной транспортировки легковоспламеняющихся жидкостей // Пожаровзрывобезопасность / Fire and Explosion Safety. — 2017. — Т. 26, № 9. — С. 35–43. DOI: 10.18322/PVB.2017.26.09.35-43.
5. 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., Ключков 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.
6. Wang J.-S., Wang J., Lü J. T. Quantum thermal transport in nanostructures // The European Physical Journal B. — 2008. -Vol. 62, Issue 4. — P. 381–404. DOI: 10.1140/epjb/e2008-00195-8.
7. Wen D., Ding Y. Formulation of nanofluids for natural convective heat transfer applications // International Journal of Heat and Fluid Flow. — 2005. — Vol. 26, No. 6. — P. 855–864. DOI: 10.1016/j.ijheat-fluidflow.2005.10.005.
8. Верёвкин В. Н. Стандарты и нормы электростатической искробезопасности (ЭСИБ) // Энергобезопасность и энергосбережение. — 2008. — № 4. — С. 41–48.
9. Shah N., Panjala D., Huffman G. P. Hydrogen production by catalytic decomposition of methane // Energy & Fuels. — 2001. — Vol. 15, No. 6. — P. 1528–1534. DOI: 10.1021/ef0101964.
10. Modak M., Sharma A. K., Sahu S. K. An experimental investigation on heat transfer enhancement in circular jet impingement on hot surfaces by using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/water nano-fluids and aqueous high-alcohol surfactant solution // Experimental Heat Transfer. — 2018. — Vol. 31, No. 4. — P. 275–296. DOI: 10.1080/08916152.2017.1381655.

11. *Hippel von A. R.* Dielectrics and waves. — NY : John Wiley and Sons, 1954. — 439 p.
12. *Deng H., Ma M., Song Y., He Q., Zheng Q.* Structural superlubricity in graphite flakes assembled under ambient conditions // *Nanoscale*. — 2018. — Vol. 10, No. 29. — P. 14314–14320. DOI: 10.1039/c7nr09628c.
13. *Tanvir S., Qiao L.* Surface tension of nanofluid-type fuels containing suspended nanomaterials // *Nanoscale Research Letters*. — 2012. — Vol. 7, Issue 1. — P. 226. DOI: 10.1186/1556-276X-7-226.
14. *Дзялошинский И. Е., Лифшиц Е. М., Питаевский Л. П.* Общая теория Ван-дер-Ваальсовых сил // *Успехи физических наук*. — 1961. — Т. 73, № 3. — С. 381–422. DOI: 10.3367/ufnr.0073.196103b.0381.
15. *Yu W., Xie H.* A review on nanofluids: preparation, stability mechanisms, and applications // *Journal of Nanomaterials*. — 2012. — 17 p. DOI: 10.1155/2012/435873.
16. *Пономарев А. Н., Юдович М. Е., Груздев М. В., Юдович В. М.* Неметаллическая наночастица во внешнем электромагнитном поле. Топологические факторы взаимодействия мезоструктур // *Вопросы материаловедения*. — 2009. — № 4(60). — С. 59–64.
17. *Mukherjee S., Paria S.* Preparation and stability of nanofluids — A review // *IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering*. — 2013. — Vol. 9, No. 2. — P. 63–69. DOI: 10.9790/1684-0926369.
18. *Ghadimi A., Saidur R., Metselaar H. S. C.* A review of nanofluid stability properties and characterization in stationary conditions // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. — 2011. — Vol. 54, No. 17-18. — P. 4051–4068. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2011.04.014.
19. *Bhunia M. M., Panigrahi K., Das S., Chattopadhyay K. K., Chattopadhyay P.* Amorphous graphene — Transformer oil nanofluids with superior thermal and insulating properties // *Carbon*. — 2018. — Vol. 139. — P. 1010–1019. DOI: 10.1016/j.carbon.2018.08.012.
20. *Nor Azwadi Che Sidik, Muhammad Mahmud Jamil, Wan Mohd Arif Aziz Japar, Isa Muhammad Adamu.* A review on preparation methods, stability and applications of hybrid nanofluids // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. — 2017. — Vol. 80. — P. 1112–1122. DOI: 10.1016/j.rser.2017.05.221.

*Материал поступил в редакцию 13 октября 2018 г.*

**Для цитирования:** *Иванов А. В., Мифтахутдинова А. А., Ивахнюк Г. К., Башаричев А. В.* Физико-технологические принципы и методика управления пожароопасными процессами при обращении с жидкими углеводородами в условиях стабилизации наноструктур // *Пожаровзрывобезопасность / Fire and Explosion Safety*. — 2018. — Т. 27, № 12. — С. 7–18. DOI: 10.18322/PVB.2018.27.12.7-18.

English

## PHYSICAL AND TECHNOLOGICAL PRINCIPLES AND METHODOLOGY FOR THE MANAGEMENT OF FIRE PROTECTION PROCESSES WHEN TREATING LIQUID HYDROCARBON IN THE CONDITIONS OF STABILIZATION OF NANOSTRUCTURES

**A. V. IVANOV**, 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)

**A. A. MIFTAKHUTDINOVA**, 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: mif-afto@mail.ru)

**G. K. IVAKHNYUK**, Doctor of Chemical Sciences, Professor, Professor of Department of Engineering Protection of Environment, Saint Petersburg State Technology Institute (Technical University) (Moskovskiy Avenue, 26, Saint Petersburg, 190013, Russian Federation; e-mail: fireside@inbox.ru)

**A. V. BASHARICHEV**, 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: kafedra\_pbtp@mail.ru)

## ABSTRACT

**Introduction.** The emergence of a fire and explosion situation at the enterprise is due to the peculiarities of the physicochemical properties of the circulating substances, materials and products. To reduce the fire hazard of processes associated with the circulation of liquid hydrocarbons, a technique has been developed to control fire-hazardous processes under conditions of stabilization of carbon nanostructures.

**Results and discussion.** It has been established that with the introduction of carbon nanostructures (CNS) under the conditions of electrophysical influence, the surface tension coefficient increases by 10–30 %. This effect is associated with an increase in the strength of the van der Waals interaction between agglomerates of nanostructures.

A decrease in the intensity of evaporation of modified liquid hydrocarbons from the open surface by 20–40 % under the influence of an alternating electric field was observed, which is caused by the preservation of the parameters of the CNS in the medium of liquid hydrocarbons.

According to the results of the study of the electrophysical properties of nanofluids obtained under conditions of stabilization of CNS, it was found that the dielectric constant decreases by 20–30 %, which is caused by a decrease in the number of free charges in liquid hydrocarbons during polarization of CNS. The values of the growth time of the values of specific volume electrical resistance increase by 10–20 %, and the values of the electric field strength during homogenization decrease on average by 20 % in comparison with nanofluids that are not subjected to electrophysical effects.

The results of the study of the topology of agglomerations of the CNS in nanofluids under stabilization conditions reflect a decrease in the growth of agglomerations of nanostructures by an average of 40 %, which indicates that the distances between nanoparticles remain unchanged compared to nanofluids prepared without additional methods for stabilizing the CNS.

**Conclusion.** Physical and technological principles of control of fire-hazardous processes based on the mechanism of stabilizing the parameters of the CNS under the influence of an alternating electric field are formulated. Based on the physico-technological principles, a method for controlling fire-hazardous processes when handling liquid hydrocarbons using nanocomponent additives and further stabilizing CNS containing multi-layered carbon nanotubes (MWCNT) has been developed, which allows reducing the intensity of vaporization and electrification processes when handling liquid hydrocarbons to quickly prevent manifestations possible fire and explosion situations in the process.

**Keywords:** flammable liquids; combustible liquids; variable frequency-modulated potential; vaporization; electrification; technological implementation.

## REFERENCES

1. D. P. Nolan. *Handbook of fire and explosion protection engineering principles for oil, gas, chemical and related facilities*. 2<sup>nd</sup> ed. Elsevier Inc., 2011. 340 p. DOI: 10.1016/B978-1-4377-7857-1.00039-2.
2. A. V. Ivanov, G. K. Ivakhnyuk, L. V. Medvedeva. Methods of control properties of hydrocarbon liquids in the problems of fire safety. *Pozharovzryvbezopasnost / Fire and Explosion Safety*, 2016, vol. 25, no. 9, pp. 30–37 (in Russian). DOI: 10.18322/PVB.2016.25.09.30-37.
3. A. V. Ivanov, A. Yu. Sorokin, G. K. Ivakhnyuk, F. V. Demekhin. Management of electrostatic properties hydrocarbon liquids by modification with carbon nanostructures. *Pozharovzryvbezopasnost / Fire and Explosion Safety*, 2017, vol. 26, no. 7, pp. 16–27 (in Russian). DOI: 10.18322/PVB.2017.26.07.16-27.
4. A. V. Ivanov, A. A. Miftakhutdinova, S. A. Nefedev, M. A. Simonova, M. D. Maslakov. Conditions for the stabilization nanostructures for the fireproof transport flammable liquids. *Pozharovzryvbezopasnost / Fire and Explosion Safety*, 2017, vol. 26, no. 9, pp. 35–43 (in Russian). DOI: 10.18322/PVB.2017.26.09.35-43.
5. G. K. Ivakhnjuk, V. N. Matjukhin, V. A. Klachkov, A. O. Shevchenko, A. S. Knjazev, K. G. Ivakhnjuk, A. V. Ivanov, V. A. Rodionov. *Method and apparatus for controlling physical-chemical processes in substance and on a phase boundary*. Patent RU, no. 2479005, publ. date 10.04.2013, bull. no. 10 (in Russian).
6. J.-S. Wang, J. Wang, J. T. Lü. Quantum thermal transport in nanostructures. *The European Physical Journal B*, 2008, vol. 62, issue 4, pp. 381–404. DOI: 10.1140/epjb/e2008-00195-8.

7. D. Wen, Y. Ding. Formulation of nanofluids for natural convective heat transfer applications. *International Journal of Heat and Fluid Flow*, 2005, vol. 26, no. 6, pp. 855–864. DOI: 10.1016/j.ijheatfluidflow.2005.10.005.
8. V. N. Veryovkin. Standards and norms electrostatic spark protection. *Energobezopasnost' i energosberezhenie / Energy Safety and Energy Economy*, 2008, no. 4, pp. 41–48 (in Russian).
9. N. Shah, D. Panjala, G. P. Huffman. Hydrogen production by catalytic decomposition of methane. *Energy & Fuels*, 2001, vol. 15, no. 6, pp. 1528–1534. DOI: 10.1021/ef0101964.
10. M. Modak, A. K. Sharma, S. K. Sahu. An experimental investigation on heat transfer enhancement in circular jet impingement on hot surfaces by using  $\text{Al}_2\text{O}_3$ /water nano-fluids and aqueous high-alcohol surfactant solution. *Experimental Heat Transfer*, 2018, vol. 31, no. 4, pp. 275–296. DOI: 10.1080/08916152.2017.1381655.
11. A. R. von Hippel. *Dielectrics and wave*. NY, John Wiley and Sons, 1954. 439 p.
12. H. Deng, M. Ma, Y. Song, Q. He, Q. Zheng. Structural superlubricity in graphite flakes assembled under ambient conditions. *Nanoscale*, 2018, vol. 10, no. 29, pp. 14314–14320. DOI: 10.1039/c7nr09628c.
13. S. Tanvir, L. Qiao. Surface tension of nanofluid-type fuels containing suspended nanomaterials. *Nano-scale Research Letters*, 2012, vol. 7, issue 1, p. 226. DOI: 10.1186/1556-276X-7-226.
14. I. E. Dzyaloshinskii, E. M. Lifshitz, L. P. Pitaevskii. General theory of van der Waals' forces. *Uspekhi fizicheskikh nauk / Physics-Uspekhi (Advances in Physical Sciences)*, 1961, vol. 73, issue 3, pp. 381–422 (in Russian). DOI: 10.3367/ufnr.0073.196103b.0381.
15. W. Yu, H. Xie. A review on nanofluids: preparation, stability mechanisms, and applications. *Journal of Nanomaterials*, 2012. 17 p. DOI: 10.1155/2012/435873.
16. A. N. Ponomarev, M. E. Yudovitch, M. V. Gruzdev, V. M. Yudovitch. A nonmetallic nanoparticles in a superficial electromagnetic field. Topological factor of mesostructures interference. *Voprosy materialovedeniya / Problems of Materials Science*, 2009, no. 4(60), pp. 59–64 (in Russian).
17. S. Mukherjee, S. Paria. Preparation and stability of nanofluids — A review. *IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering*, 2013, vol. 9, no. 2, pp. 63–69. DOI: 10.9790/1684-0926369.
18. A. Ghadimi, R. Saidur, H. S. C. Metselaar. A review of nanofluid stability properties and characterization in stationary conditions. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2011, vol. 54, no. 17-18, pp. 4051–4068. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2011.04.014.
19. M. M. Bhunia, K. Panigrahi, S. Das, K. K. Chattopadhyay, P. Chattopadhyay. Amorphous graphene — Transformer oil nanofluids with superior thermal and insulating properties. *Carbon*, 2018, vol. 139, pp. 1010–1019. DOI: 10.1016/j.carbon.2018.08.012.
20. Nor Azwadi Che Sidik, Muhammad Mahmud Jamil, Wan Mohd Arif Aziz Japar, Isa Muhammad Adamu. A review on preparation methods, stability and applications of hybrid nanofluids. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2017, vol. 80, pp. 1112–1122. DOI: 10.1016/j.rser.2017.05.221.

**For citation:** A. V. Ivanov, A. A. Miftakhutdinova, G. K. Ivakhnyuk, A. V. Basharichev. Physical and technological principles and methodology for the management of fire protection processes when treating liquid hydrocarbon in the conditions of stabilization of nanostructures. *Pozharovzryvo-bezopasnost' / Fire and Explosion Safety*, 2018, vol. 27, no. 12, pp. 7–18 (in Russian). DOI: 10.18322/PVB.2018.27.12.7-18.