

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)

С. А. НЕФЕДЬЕВ, д-р воен. наук, профессор, профессор кафедры пожарной безопасности технологических процессов и производств, Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России (Россия, 196105, г. Санкт-Петербург, Московский просп., 149; e-mail: doktorsan@mail.ru)

М. А. СИМОНОВА, канд. техн. наук, доцент, доцент кафедры пожарной безопасности технологических процессов и производств, Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России (Россия, 196105, г. Санкт-Петербург, Московский просп., 149; e-mail: masima82@inbox.ru)

М. Д. МАСЛАКОВ, д-р техн. наук, профессор, профессор кафедры пожарной безопасности технологических процессов и производств, Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России (Россия, 196105, г. Санкт-Петербург, Московский просп., 149; e-mail: maslakovpm@rambler.ru)

УДК 614.841.4:62

УСЛОВИЯ СТАБИЛИЗАЦИИ НАНОСТРУКТУР ДЛЯ БЕЗОПАСНОЙ ТРАНСПОРТИРОВКИ ЛЕГКОВОСПЛАМЕНЯЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ

Представлены результаты исследований способов стабилизации наножидкостей на основе этанола; определены граничные условия для обеспечения пожарной безопасности процессов транспортировки модифицированных легковоспламеняющихся жидкостей (ЛВЖ). Методами рамановской спектроскопии установлено изменение надмолекулярной структуры этанола при электрофизическом воздействии на $10\ldots 20\text{ см}^{-1}$. По полученным данным об изменении интенсивности испарения этанола с открытой поверхности установлено, что интенсивность испарения зависит от концентрации MWCNT и снижается в течение первых 4 ч в среднем на 24 % после получения стабильной наножидкости. Показано, что при электрофизическом воздействии существенное снижение интенсивности испарения сохраняется в течение 5–6 ч, что объясняется большей стабильностью наночастиц в жидкости и снижением скорости образования горючей среды. Установлено, что при возрастании концентрации MWCNT в жидкости наблюдается снижение ее удельного сопротивления на 48 %, а при воздействии ПЧМП рост удельного электросопротивления жидкости замедляется, что связано с более медленным процессом агломераций наночастиц при электрофизическом воздействии. Сделан вывод о возможности применения углеродных наночастиц в качестве присадок.

Ключевые слова: легковоспламеняющиеся жидкости; этанол; многослойные углеродные нанотрубки; стабилизация; переменный частотно-модулированный потенциал; интенсивность испарения; статическое электричество.

DOI: 10.18322/PVB.2017.26.09.35-43

Введение

Хранение, перекачка и перевозка являются основными технологическими операциями при транспорте легковоспламеняющихся жидкостей (ЛВЖ). К наиболее вероятным последствиям возникновения аварийных ситуаций при транспорте ЛВЖ относится образование горючей среды в результате испарения жидкости при разгерметизации аппаратов и трубопроводов, воспламенение парогазовой смеси

от различных источников зажигания, в том числе от разрядов статического электричества.

Одним из способов снижения пожарной опасности процессов транспорта ЛВЖ является разработка технических и технологических решений по изменению тепло- и электрофизических свойств жидкостей путем безреагентной модификации [1] либо депонированием в базовую жидкость углеродных наноструктур [2, 3]. Полученные наножидкости

Таблица 1. Сведения о способах стабилизации наножидкостей**Table 1.** Information on the methods of stabilization of nanofluids

№ п/п No.	Источник Source	Характеристика наноматериала Characteristics of nanomaterials	Концентрация наночастиц, способ подготовки Concentration of nanoparticles, preparation method	Базовая жидкость Base fluid	Седиментационная стабильность наножидкости, ч Sedimentation stability of a nanofluid, hours
1	[6]	MWCNT ($d = 10...30$ нм, $l = 10...50$ мкм) MWCNT ($d = 10...30$ nm, $l = 10...50$ μ m)	1,6 % масс., ультразвуковое диспергирование 1.6 % by mass, ultrasonic dispersing	Толуол Toluene	0,3
				Ацетон Acetone	0,3
2	[7]	MWCNT ($d = 10...30$ нм, $l = 10...50$ мкм) MWCNT ($d = 10...30$ nm, $l = 10...50$ μ m)	0...1 % об., ультразвуковое диспергирование 0...1 % by vol., ultrasonic dispersing	Дистиллированная вода с додецилсульфатом натрия Distilled water with sodium dodecyl sulfate	2,0
3	[8]	MWCNT ($d = 20...30$ нм, $l = 5...10$ мкм) MWCNT ($d = 20...30$ nm, $l = 5...10$ μ m)	0,0036 % масс., ультразвуковое диспергирование с добавлением ПАВ 0.0036 % by mass, ultrasonic dispersion with the addition of surfactants	Изопропиловый спирт Isopropyl alcohol	2,5
				Толуол Toluene	0,2
				<i>n</i> -Ксилол <i>n</i> -Xylene	0,1
4	[9]	MWCNT ($d = 10$ нм, $l = 5...10$ мкм) MWCNT ($d = 10$ nm, $l = 5...10$ μ m)	0,25 % масс., ультразвуковое диспергирование с добавлением ПАВ 0.25 % by mass, ultrasonic dispersion with the addition of surfactants	Дистиллированная вода Distilled water	30

представляют собой коллоидные двухфазные системы с измененными физическими свойствами (теплопроводностью, вязкостью, электропроводностью и др.).

Вместе с тем применение электрофизического метода управления [4] свойствами наножидкостей может быть ограничено условиями и длительностью ее транспортировки. Способ депонирования наноструктур также сталкивается с проблемой агломерации наночастиц в жидкости [5].

Существуют различные способы подготовки наножидкостей, определяющие в дальнейшем их стабильность и сохранение физических свойств. К основным можно отнести одноступенчатый и двухступенчатый способы (табл. 1).

Одноступенчатый способ заключается в синтезе наночастиц в объеме базовой жидкости и позволяет существенно увеличить “время жизни” наножидкостей, однако малоприменим в промышленных масштабах и требует значительного усложнения технологии. Кроме того, в наножидкости могут присутствовать примеси реагентов, не участвующих в синтезе.

Двухступенчатый способ включает в себя последовательную подготовку наночастиц с последующим депонированием в базовую жидкость. Данный

способ является наиболее практичным при получении наножидкостей в промышленных масштабах, однако характеризуется интенсивной агломерацией наночастиц с высокой удельной площадью поверхности.

К способам стабилизации наножидкостей можно отнести применение поверхностно-активных веществ (ПАВ), химическую функционализацию наноматериалов (обработка наноматериалов химическими реагентами), в том числе содержащих многослойные углеродные нанотрубки (MWCNT), а также электростатическую стабилизацию [5].

Обобщенные сведения о некоторых способах стабилизации наноструктур и “времени жизни” наножидкостей с MWCNT приведены в табл. 1.

В работе [6] приведены сведения, что MWCNT, помещенные в углеводородные жидкости в концентрации 1,6 % масс., без применения дополнительных методов стабилизации в течение 24 ч в большей части (до 95...99 %) осаждаются на дне емкости. Небольшая часть УНТ (1...3 %) находится на поверхности жидкости в виде фрактальных агрегаций размером 5...10 мкм. Агрегации УНТ с фрактальными размерами 8...15 мкм находятся в объеме жидкости вблизи ее поверхности.

Используя допущение, что форма агрегаций наночастиц близка к сферической, скорость осаждения наноматериалов V можно описать с помощью закона Стокса:

$$V = \frac{2R^2}{9\mu} (\rho_p - \rho_L) g, \quad (1)$$

где R — радиус наночастиц;

μ — вязкость жидкости;

ρ_L, ρ_p — средняя плотность жидкости и наночастиц соответственно;

g — ускорение свободного падения [10].

Немаловажными факторами стабилизации наножидкостей является их температура [7].

В работе представлены результаты исследования способов стабилизации наножидкостей на основе этанола, а также определены граничные условия для обеспечения пожарной безопасности процессов транспортировки модифицированных ЛВЖ.

Целью настоящего исследования было установление условий стабилизации углеродных наночастиц в жидкостях для обеспечения условий безопасной транспортировки ЛВЖ на примере этанола. В ходе исследования рассматривались способы подготовки наножидкостей и методы стабилизации углеродных наночастиц в ЛВЖ, а также изучались некоторые свойства модифицированных наножидкостей с целью обоснования применения технологических решений для обеспечения пожарной безопасности при обращении с ЛВЖ.

Материалы и методы исследований

В качестве объектов исследования были выбраны углеродные наноматериалы, содержащие MWCNT ($l = 10 \dots 20$ мкм, $d = 10 \dots 30$ нм), которые были получены методом каталитического пиролиза на установке “CVDomna” [8]. В качестве базовой жидкости использовался этанол (ГОСТ 18300–87). Сводные

Таблица 2. Свойства базовой жидкости (этанола)

Table 2. Properties of the base liquid (ethanol)

№ п/п	Свойство Property	Значение Value
1	Молярная масса, кг/кмоль Molar mass, kg/mol	46,069
2	Температура вспышки, °С Flash point, °C	13
3	Плотность, кг/м ³ Density, kg/m ³	789
4	Поверхностное натяжение, Н/м Surface tension, N/m	$22,391 \cdot 10^3$
5	Удельная электропроводность, См/м Specific electrical conductivity, S/m	$0,769 \cdot 10^{-4}$

данные по свойствам базовой жидкости приведены в табл. 2.

Наножидкости получены путем диспергирования наноматериалов с MWCNT в базовой жидкости (с концентрацией 0,5 и 1,0 % масс.) при воздействии источника ультразвука с частотой 100 кГц в течение 1 ч при температуре 40 °С. В ходе экспериментов отдельные образцы наноматериалов подвергались электрофизическому воздействию [4] с параметрами переменного частотно-модулированного потенциала (ПЧМП) 56 В, 50 Гц. Осаждение MWCNT в наножидкостях наблюдалось в течение 240 мин. Можно отметить, что в наножидкостях при воздействии ПЧМП наблюдается меньшее количество крупных агломераций наноматериала, что характеризует данные жидкости как более стабильные (рис. 1).

Оценка структуры наножидкостей с MWCNT при их модификации проводилась методом рамановской спектроскопии на установке Ntegra Spectra с длиной волны лазера 532 нм. Объем исследуемой жидкости составлял 10 мл, температура 20 °С.

Для исследования влияния стабильности наночастиц в жидкостях на интенсивность их испарения

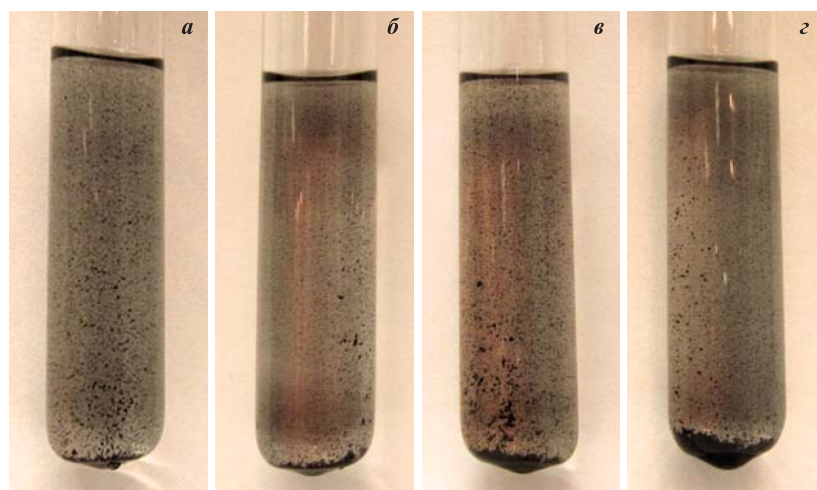


Рис. 1. Наножидкости с MWCNT в наножидкости через 240 мин после диспергирования: а — 0,5 % масс., немодифицированные; б — 0,5 % масс., при воздействии ПЧМП; в — 1,0 % масс., немодифицированные; г — 1,0 % масс. при воздействии ПЧМП

Fig. 1. Nano-fluids with MWCNT in the nano-fluid after 240 minutes after dispersion: а — 0.5 % by mass, unmodified; б — 0.5 % by mass, when exposed to a VFMP; в — 1.0 % by mass, unmodified; г — 1.0 % by mass, when exposed to VFMP

Таблица 3. Значения основных характеристических пиков исследуемых веществ**Table 3.** Characteristic peaks of test substances

№ п/п	Вещество Substance	Колебательная полоса Vibrational band	Частота полосы спектра, см ⁻¹ Frequency of the spectrum band, cm ⁻¹	Источник Source
1	MWCNT	D-полоса углеродных материалов / D-band of carbon materials	1250–1450	[12]
		G-полоса (тангенциальные колебания в плоскости графенового слоя) / The G-band (tangential oscillations in the plane of the graphene layer)	1500–1600	
		G'-полоса (первый обертона D-полосы) / The G'-band (the first overtone of the D-band)	2450–2650	
2	Этанол Ethanol	Полоса колебаний CO-группы / The band of oscillations of the CO group	950–1250	[13]
		Полоса колебаний CH ₂ -группы / The vibration band of the CH ₂ group	2800–3000	
		Полоса колебаний CH ₃ -группы / The vibration band of the CH ₃ group	3000–3100	
		Полоса колебаний OH-группы / The OH band oscillation band	3250–3550	

с открытой поверхности наножидкости помещались в емкости с открытой поверхностью диаметром 46 мм и высотой 72 мм. Испарение жидкостей происходило в вытяжном шкафу размером 1,5×1,2×2,5 м при температуре воздуха 25 °С и кратности воздухообмена 2 ч⁻¹. Потеря массы фиксировалась на лабораторных весах марки “МАССА ВК-150.1” в течение 24 ч.

Исследование зависимости электропроводности наножидкостей от условий стабилизации в ней наночастиц MWCNT проводилось в измерительной ячейке тераомметра Е6-13А [11]. Предварительно подготовленную наножидкость помещали в измерительную ячейку, где осуществляли изменение ее удельного электросопротивления каждые 30 мин в течение 4 ч.

Результаты и их обсуждение

Исследование надмолекулярной структуры наноматериалов методом рамановской спектроскопии

В табл. 3 приведены значения основных характеристических пиков исследуемых веществ.

В рамановском спектре наножидкости на основе этанола и углеродных нанотрубок характеристические пики MWCNT не наблюдаются, что свидетельствует об отсутствии наночастиц в приповерхностном слое жидкости в концентрации, достаточной для их идентификации (рис. 2).

Для образцов этанола, находящегося в условиях электрофизического воздействия, происходит смещение характеристических пиков на 10...20 см⁻¹ при одновременном относительном увеличении их интенсивности в сравнении с немодифицированной жидкостью (рис. 3).

Можно предположить, что данный эффект возможен в случае, когда в результате электрофизи-

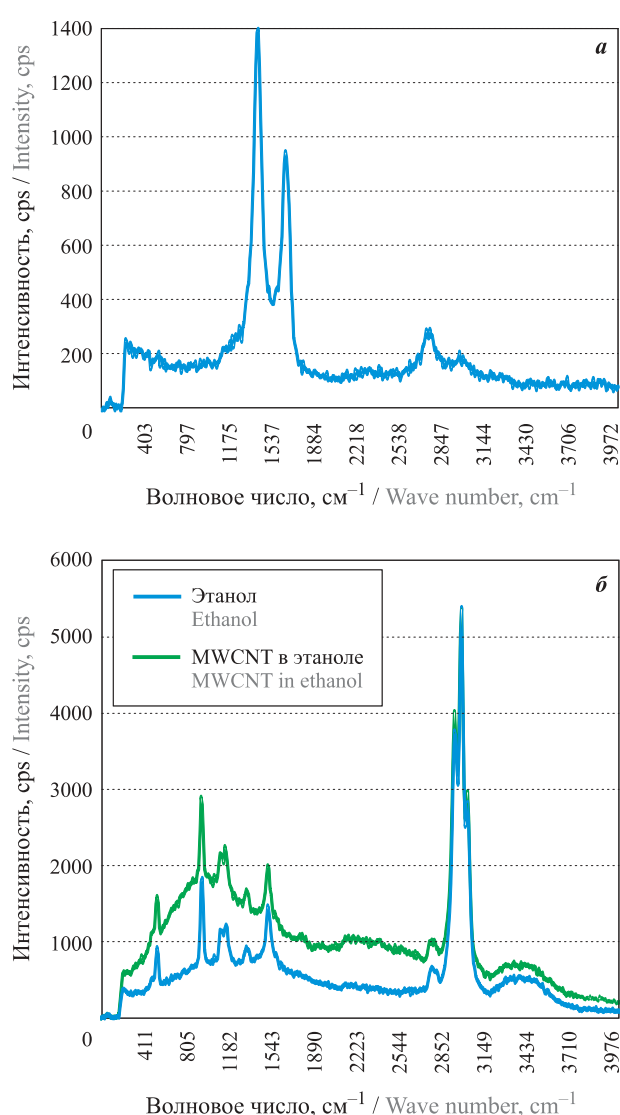


Рис. 2. Рамановский спектр MWCNT: а — исходный материал; б — MWCNT в этаноле в концентрации 1,0 % масс.

Fig. 2. Raman spectrum of MWCNT: a — source material; b — MWCNT in ethanol at a concentration of 1.0 % by mass

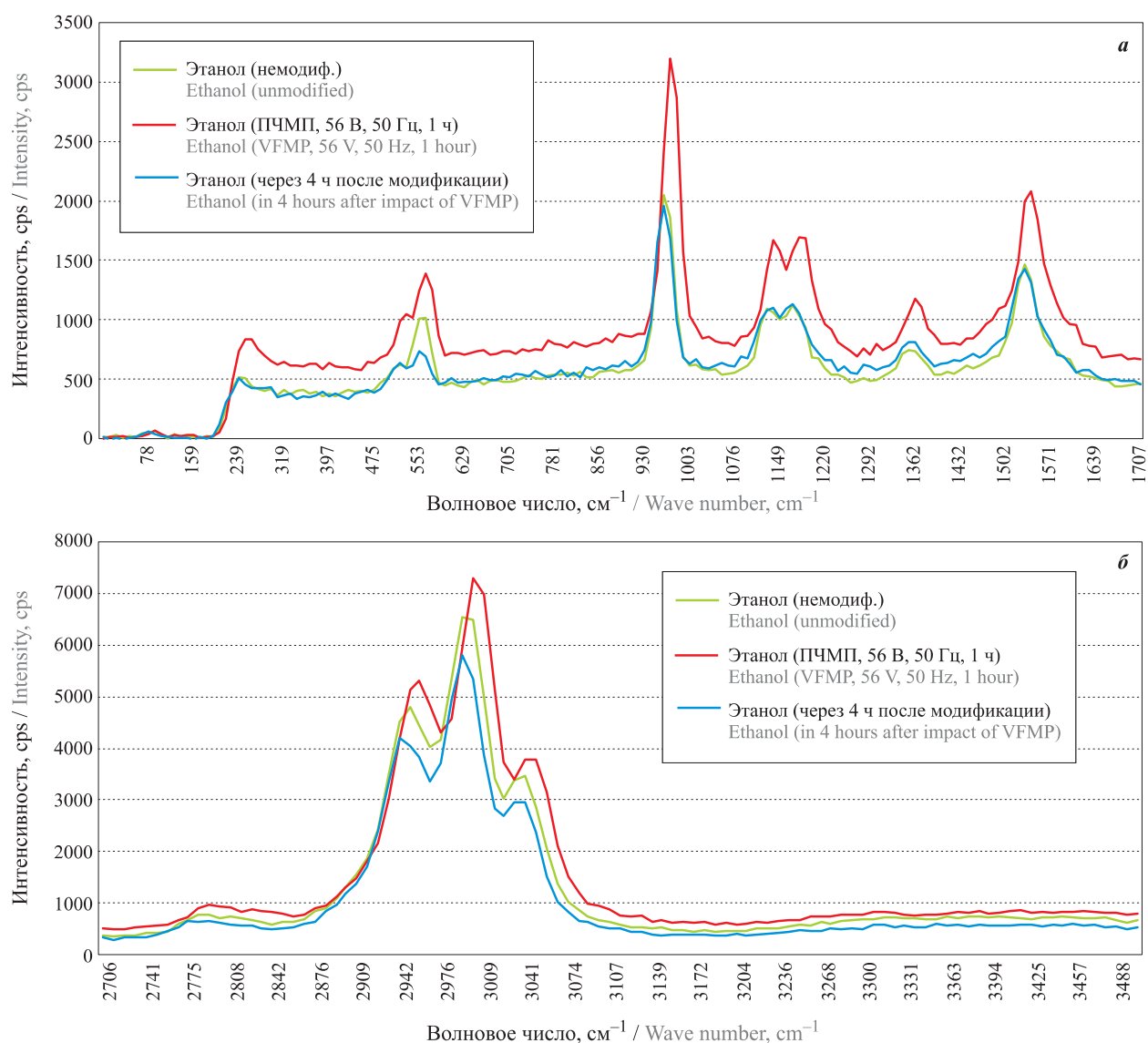


Рис. 3. Рамановский спектр этанола немодифицированного, при воздействии ПЧМП в течение 1 ч и через 4 ч после воздействия ПЧМП в диапазоне: *a* — 0...1700 см⁻¹; *б* — 2700...3400 см⁻¹

Fig. 3. Raman spectrum of ethanol unmodified, when exposed to VFMP for 1 hour and in 4 hours, after the impact of the VFMP: *a* — in the range 0...1700 cm⁻¹; *b* — in the range of 2700...3400 cm⁻¹

ческого воздействия происходит изменение надмолекулярной структуры вещества [4]. В течение 4 ч после электрофизического воздействия рамановский спектр этанола становился практически идентичен спектру немодифицированной жидкости.

Исследование влияния стабильности наночастиц в жидкостях на интенсивность их испарения с открытой поверхности

По результатам измерений можно сделать вывод, что интенсивность испарения зависит от концентрации MWCNT и снижается в течение первых 4 ч в среднем на 24 % после получения стабильной наножидкости. При электрофизическом воздействии существенное снижение интенсивности испарения сохраняется в течение 5...6 ч (рис. 4), что объясняется большей стабильностью наночастиц в жидко-

сти. Вероятно, при электрофизическом воздействии усиливаются кулоновские силы отталкивания между наночастицами, что снижает агломерацию частиц и повышает стабильность MWCNT в жидкости [5].

Исследование электропроводности в условиях стабилизации наножидкостей

Данные исследований показывают, что при возрастании концентрации MWCNT в жидкости наблюдается снижение ее удельного сопротивления в среднем на 45 %. В условиях воздействия ПЧМП происходит более медленный (до 3 ч) рост удельного электросопротивления жидкости, что, очевидно, связано с более медленным процессом агломерации наночастиц при электрофизическом воздействии (рис. 5). Можно также предположить, что решающим фактором стабилизации наножидкости

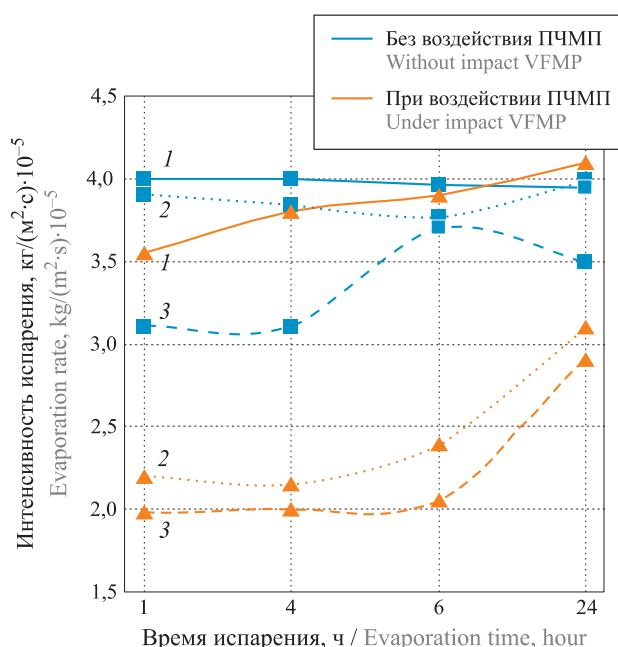


Рис. 4. Зависимость интенсивности испарения этанола от времени стабилизации MWCNT в условиях электрофизического воздействия: 1 — 0 % масс.; 2 — 0,5 % масс.; 3 — 1 % масс.

Fig. 4. Dependence of the intensity of evaporation of ethanol on the time of stabilization of MWCNT under conditions of electrophysical exposure: 1 — 0 % by mass; 2 — 0.5 % by mass; 3 — 1 % by mass

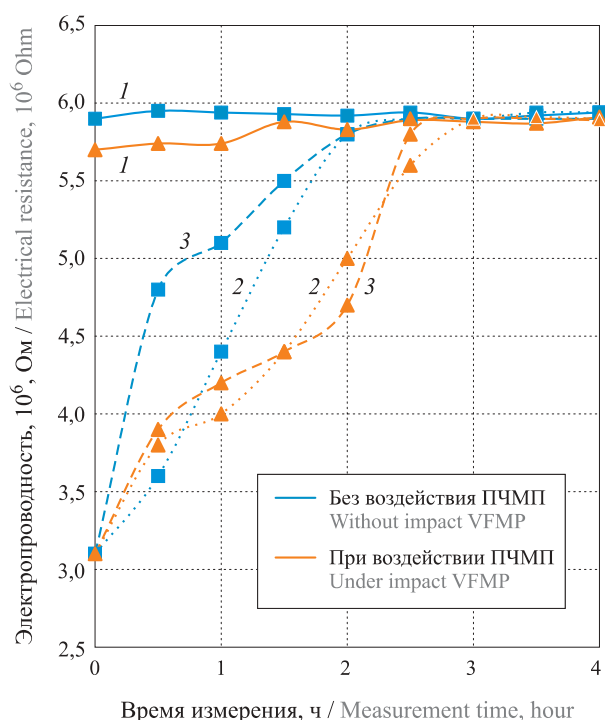


Рис. 5. Зависимость удельного сопротивления наножидкости на основе этанола от времени стабилизации MWCNT в условиях электрофизического воздействия: 1 — 0 % масс.; 2 — 0,5 % масс.; 3 — 1 % масс.

Fig. 5. Dependence of the resistivity of a nanofluid based on ethanol on the stabilization time of MWCNT under conditions of electrophysical influence: 1 — 0 % by mass; 2 — 0.5 % by mass; 3 — 1 % by mass

является наличие одноименного электрического заряда на поверхности наночастиц, что снижает процесс их агломерации [5].

Результаты исследования зависимости электропроводности от условий стабилизации наночастиц в жидкости показывают, что с течением времени удельное сопротивление наножидкости возрастает и становится сходным с удельным сопротивлением базовой жидкости преимущественно в течение 2,0...2,5 ч, что обусловлено оседанием частиц в жидкости. При электрофизическом воздействии процесс агломерации наночастиц замедляется (до 3 ч), что обусловлено наличием одноименного заряда на поверхности частиц. Наличие электрического заряда на поверхности частиц является основным источником кинетической стабильности [5].

Выводы

1. Электрофизическое воздействие изменяет надмолекулярную структуру углеводородных жидкостей, что наблюдалось на образцах с этанолом при исследовании методом рамановской спектроскопии. В результате воздействия ПЧМП происходит сдвиг основных характеристических пиков рамановского спектра этанола в диапазоне 10...20 см⁻¹. В течение 4 ч после электрофизического воздействия рамановский спектр вещества становится идентичен исходному.

2. Интенсивность испарения модифицированных углеводородных наножидкостей снижается до 30 % при увеличении концентрации MWCNT в диапазоне 0,5...1,0 % масс. в течение первых 6 ч после диспергирования наночастиц. Для образцов наножидкостей, полученных в условиях электрофизического воздействия, наблюдается дополнительное (до 50 %) снижение интенсивности испарения, обусловленное изменением электрофизических свойств базовой жидкости [14].

3. Наножидкости с MWCNT, полученные в условиях электрофизического воздействия, характеризуются более высокой стабильностью и пониженной (до 50 %) электропроводностью. Процесс агломерации наночастиц, приводящий к увеличению удельного сопротивления наножидкости, происходит медленнее при воздействии ПЧМП и составляет порядка 3 ч.

4. Применение углеродных наночастиц в качестве присадок для снижения интенсивности испарения жидкостей в сочетании с электрофизическим воздействием позволяет снизить пожарную опасность процессов хранения и транспортировки легковоспламеняющихся жидкостей. Выявленные временные ограничения сохранения свойств наножидкостей с заданными эксплуатационными характеристиками позволяют обосновать применение технологических решений по дополнительной стабилизации наночастиц при транспортировке ЛВЖ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Гарифулин 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.
2. Иванов А. В., Ивахнюк Г. К. Применение электрофизического метода управления процессами парообразования легковоспламеняющихся жидкостей в условиях модификации углеродными наноконпонентами // Вестник Санкт-Петербургского университета Государственной противопожарной службы МЧС России. — 2015. — Вып. 3. — 9 с. URL: <http://vestnik.igps.ru/wp-content/uploads/V73/1.pdf> (дата обращения: 28.04.2016).
3. 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.
4. 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).
5. Yu W., Xie H. A review on nanofluids: preparation, stability mechanisms, and applications // Journal of Nanomaterials. — 2012. — 17 p. DOI: 10.1155/2012/435873.
6. Соколов Ю. В. Формирование и свойства агрегатов углеродных нанотрубок в жидкой среде // Физика и химия обработки материалов. — 2008. — № 4. — С. 51–53.
7. Nasiri A., Shariaty-Niasar M., Rashidi A., Amrollahi A., Khodafarin R. Effect of dispersion method on thermal conductivity and stability of nanofluid // Experimental Thermal and Fluid Science. — 2011. — Vol. 35, No. 4. — P. 717–723. DOI: 10.1016/j.expthermflusci.2011.01.006.
8. 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.
9. Захарченко В. В., Крячко Н. И., Мажара Е. Ф., Севриков В. В., Гавриленко Н. Д. Электризация жидкостей и ее предотвращение. — М.: Химия, 1975. — 128 с.
10. Симонова М. А. Электрофизический способ снижения пожарной опасности хранения и транспортировки углеводородных топлив: дис. ... канд. техн. наук. — СПб., 2011. — 123 с.
11. Гигиберия В. А., Арьев И. А., Лебовка Н. И. Устойчивость суспензий многослойных углеродных нанотрубок в органических растворителях в присутствии Triton X-165 // Коллоидный журнал. — 2012. — Т. 74, № 6. — С. 696–701.
12. Удовицкий В. Г. Методы оценки чистоты и характеристики свойств углеродных нанотрубок // Физическая инженерия поверхности. — 2009. — Т. 7, № 4. — С. 351–373.
13. Буриков С. А., Доленко Т. А., Пацаева С. В., Южаков В. И. Диагностика водно-этанольных растворов методом спектроскопии комбинационного рассеяния света // Оптика атмосферы и океана. — 2009. — Т. 22, № 11. — С. 1082–1088.
14. 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.
15. Hwang Y. J., Ahn Y. C., Shin H. S., Lee C. G., Kim G. T., Park H. S., Lee J. K. Investigation on characteristics of thermal conductivity enhancement of nanofluids // Current Applied Physics. — 2006. — Vol. 6, No. 6. — P. 1068–1071. DOI: 10.1016/j.cap.2005.07.021.

Материал поступил в редакцию 4 июня 2017 г.

Для цитирования: 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.

CONDITIONS FOR THE STABILIZATION NANOSTRUCTURES FOR THE FIREPROOF TRANSPORT FLAMMABLE LIQUIDS

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)

MIFTAKHUTDINOVA A. A., 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)

NEFEDYEV S. A., Doctor of Military Sciences, Professor, 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: doktorsan@mail.ru)

SIMONOVA M. A., Candidate of Technical Sciences, Docent, 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: masima82@inbox.ru)

MASLAKOV M. D., 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: maslakovpm@rambler.ru)

ABSTRACT

Emergency situations during transportation of petroleum products are caused by the formation of a combustible medium during draining operations and the further ignition of the vapor-gas mixture from discharges of static electricity.

To date, the method of reducing the fire hazard of the transportation of flammable liquids is the development of technical and technological solutions to change the thermophysical and electrophysical properties of liquids.

The methods of stabilization of ethanol-based nanofluids by means of a non-reactive modification of a liquid under the action of variable frequency modulated potential (VFMP) were investigated.

It is established, for ethanol samples, at electrophysical action, the characteristic peaks shift by $10 \dots 20 \text{ cm}^{-1}$ in comparison with the unmodified liquid. The absence of nanoparticles in the surface layer of the liquid in a concentration sufficient for their identification was revealed.

The results of measurements of the intensity of evaporation reflect that the evaporation intensity depends on the concentration of MWCNT and decreases during the first 4 hours on average by 24 % after the creation of the nanofluid. With electrophysical action, a significant decrease in the intensity of evaporation persists for 5–6 hours. This change is explained by the strengthening of Columbic repulsion force between the nanoparticles, which reduces the aggregation of particles and increases the stability of MWCNT in the liquid.

The dependence of the electrical conductivity of nanofluids on the conditions for the stabilization of MWCNT nanoparticles in it consists in an increase in the concentration of MWCNT in the liquid, due to which its resistivity decreases by 48 %. However, within 2 hours, the resistivity of the nanofluid becomes similar to the base fluid. Under the influence of the VFMP, the process of agglomeration of the nanoparticles slows down, a slower (up to 3 hours) increase in the specific resistivity of the liquid takes place. Reduction of agglomeration of particles is due to the presence of an electric charge on the surface of nanoparticles.

The data of the research results reflect the possibility of using carbon nanoparticles as additives to reduce the fire hazard of storage and transport processes of flammable liquids. The revealed time constraints for preserving the properties of nanofluids with specified performance characteristics will allow us to justify the application of technological solutions for additional stabilization of nanoparticles to ensure fire and explosion safety and electrostatic safety when handling flammable liquids.

Keywords: flammable liquids; ethanol; multi-walled carbon nanotubes; stabilization; variable frequency-modulated potential; evaporation intensity; static electricity.

REFERENCES

1. 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).
2. Ivanov A. V., Ivakhnyuk G. K. Electrophysical control methods of vaporization of flammable liquids with carbon nanoparticles. *Vestnik Sankt-Petersburgskogo universiteta Gosudarstvennoy protivopozharnoy sluzhby MChS Rossii / Herald of St. Petersburg University of State Fire Service of Emercom of Russia*, 2015, issue 3. 9 p. (in Russian). Available at: <http://vestnik.igps.ru/wp-content/uploads/V73/1.pdf> (Accessed 28 April 2017).
3. Ivanov A. V., Ivakhnyuk G. K., Medvedeva L. V. 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.
4. 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).
5. Yu W., Xie H. A review on nanofluids: preparation, stability mechanisms, and applications. *Journal of Nanomaterials*, 2012. 17 p. DOI: 10.1155/2012/435873.
6. Sokolov Yu. V. Formation and properties of aggregates of carbon nanotubes in a liquid environment. *Fizika i khimiya obrabotki materialov / Physics and Chemistry of Materials Treatment*, 2008, no. 4, pp. 51–53 (in Russian).
7. Nasiri A., Shariaty-Niasar M., Rashidi A., Amrollahi A., Khodafarin R. Effect of dispersion method on thermal conductivity and stability of nanofluid. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2011, vol. 35, no. 4, pp. 717–723. DOI: 10.1016/j.expthermflusci.2011.01.006.
8. Bobrynetskiy 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).
9. Zakharchenko V. V., Kryachko N. I., Mazhara E. F., Sevrikov V. V., Gavrilenko N. D. *Elektrizatsiya zhidkostey i yeye predotvrashcheniye* [Electrification of liquids and its prevention]. Moscow, Khimiya Publ., 1975. 128 p. (in Russian).
10. 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).
11. Gigiberiya V. A., Ar'ev I. A., Lebovka N. I. The stability of suspensions of multiwalled carbon nanotubes in organic solvents in the presence of triton X-165. *Colloid Journal*, 2012, vol. 74, no. 6, pp. 663–667. DOI: 10.1134/S1061933X12060099.
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. Burikov S. A., Dolenko T. A., Patsaeva S. V., Yuzhakov V. I. Diagnostics of aqueous ethanol solutions using Raman spectroscopy. *Optika atmosfery i okeana / Atmospheric and Oceanic Optics*, 2009, vol. 22, no. 11, pp. 1082–1088 (in Russian).
14. 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, pp. 4051–4068. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2011.04.014.
15. Hwang Y. J., Ahn Y. C., Shin H. S., Lee C. G., Kim G. T., Park H. S., Lee J. K. Investigation on characteristics of thermal conductivity enhancement of nanofluids. *Current Applied Physics*, 2006, vol. 6, no. 6, pp. 1068–1071. DOI: 10.1016/j.cap.2005.07.021.

For citation: Ivanov A. V., Miftakhutdinova A. A., Nefedev S. A., Simonova M. A., Maslakov M. D. 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.