

Физический механизм и способ тушения жидких углеводородов модифицированными супензиями воды с углеродными наноструктурами

© А. В. Иванов^{1(✉)}, Д. П. Торопов¹, Л. В. Медведева¹, Е. С. Калинина¹

¹ Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России
(Россия, 196105, г. Санкт-Петербург, Московский просп., 149)

РЕЗЮМЕ

Введение. Целью настоящей работы является определение механизма тушения жидких углеводородов и разработка способа их тушения водосодержащими супензиями с УНС.

Материалы. В качестве наноматериалов, диспергированных в дистиллиированную воду, использовались нефункционализированные (non-funct) и функционализированные многослойные углеродные нанотрубки (MWCNT), а также астралены (Astr).

Экспериментальная часть включала определение pH супензий; исследование наноструктур методом атомно-силовой микроскопии; измерение поверхностного натяжения супензий; определение скорости их нагрева до температуры кипения, удельной теплоты парообразования; измерение времени тушения модельного очага класса В.

Результаты и обсуждение. Механизм тушения горящих жидких углеводородов супензиями воды с УНС достигается за счет интенсификации процессов теплоотвода в зоне горения паров нефтепродуктов. Диспергирование малых концентраций УНС (MWCNT, Astr) 0,05–1,0 % об. в водосодержащие составы приводит к увеличению скорости нагрева до температуры кипения и более интенсивному парообразованию, улучшению огнетушащих характеристик при подаче распыленных капель супензий в зону горения.

В супензиях DW + non-funct MWCNT и DW + MWCNT с концентрацией 0,8–1,0 % об. повышение огнетушащей эффективности достигается за счет увеличения удельной теплоты парообразования до 2300...2400 кДж/кг, для DW + Astr с концентрацией 0,2–0,5 % об. – 2400...2600 кДж/кг, для DW + Carbopol ETD 2020 + MWCNT с концентрацией 0,5–1,0 % об. – 1100...1400 кДж/кг.

Зависимость времени тушения от скорости нагрева до температуры кипения имеет экстремум в интервале 5,5...6,5 °С/мин для супензий DW+non-funct MWCNT и DW+MWCNT с концентрацией 0,8–1,0 % об., 5,5...6,5 °С/мин для DW+Astr с концентрацией 0,2–0,5 % об. и 6,0...8,0 °С/мин для DW + Carbopol ETD 2020 + MWCNT с концентрацией 0,5–1,0 % об.

Заключение. Предложенный способ пожаротушения позволяет значительно повысить эффективность ОТВ на основе воды при тушении жидких углеводородов за счет интенсификации процессов испарения и охлаждения зоны горения.

Ключевые слова: огнетушащее вещество; многослойные углеродные нанотрубки; астралены; электрофизическое воздействие; гелеобразователь; теплопередача; парообразование; ван-дер-ваальсовы силы.

Для цитирования: Иванов А. В., Торопов Д. П., Медведева Л. В., Калинина Е. С. Физический механизм и способ тушения жидких углеводородов модифицированными супензиями воды с углеродными наноструктурами // Пожаровзрывобезопасность / Fire and Explosion Safety. – 2019. – Т. 28, № 1. – С. 22–34. DOI: 10.18322/PVB.2019.28.01.22-34.

✉ Иванов Алексей Владимирович, e-mail: spark002@mail.ru

Physical mechanism and method for fire liquid hydrocarbons by modified water suspensions of carbon nanostructures

© А. В. Иванов^{1(✉)}, Д. П. Торопов¹, Л. В. Медведева¹, Е. С. Калинина¹

¹ Saint Petersburg University of State Fire Service of Emercom of Russia
(Moscow Avenue, 149, Saint Petersburg, 196105, Russian Federation)

ABSTRACT

Introduction. The purpose of this work is to determine the mechanism for extinguishing liquid hydrocarbons and develop a method for extinguishing them with water-based suspensions with carbon nanostructures.

Materials. Nonfunctionalized (non-funct) and functionalized multilayer carbon nanotubes (MWCNT), as well as astralenes (Astr), were used as nanomaterials dispersed in distilled water.

Experimental part. The experimental part included determining the pH of the suspensions; research of nanostructures by atomic force microscopy; measurement of surface tension suspensions; determining the rate of their heating to the boiling point, the specific heat of vaporization; time measurement of extinguishing model hearth class B.

Results and discussion. The burning liquid hydrocarbons extinguishing mechanism with water and carbon nanostructures suspensions is achieved by intensifying the processes of heat removing from the petroleum product vapors combustion zone. Dispersion of low concentrations of carbon nanostructures (MWCNT, Astralen) 0.05–1.0 % by vol. in aqueous compositions on the base of distilled water (DW) leads to increase the heating rate to the reflux temperature and more intense steam generation, an improvement in the quenching characteristics when sprayed drops are applied to the combustion zone.

In suspensions DW+non-funct MWCNT and DW+MWCNT with concentration 0.8–1.0 % by vol. fire extinguishing efficiency increase by increasing the values of specific heat of vaporization up to the interval 2300...2400 kJ/kg, for DW+Astralen with concentration 0.2–0.5 % by vol. – 2400...2600 kJ/kg, for DW + Carbopol ETD 2020 + + MWCNT with concentration 0.5–1.0 % by vol. – 1100...1400 kJ/kg.

The quenching time dependence of the heating rate to boiling point has a characteristic extremum in the range of 5.5...6.5 °C/min for suspensions DW+non-funct MWCNT and DW + MWCNT with concentration of 0.8–1.0 % by vol., 5.5...6.5 °C/min for DW + Astralen with concentration of 0.2–0.5 % by vol. and 6.0...8.0 °C/min for DW + Carbopol ETD 2020 + MWCNT with concentration of 0.5–1.0 % by vol.

Conclusion. Proposed fire extinguishing method can significantly increase fire extinguishing agents effectiveness to eliminate the liquid hydrocarbons burning due to water and carbon nanostructures suspensions droplets intensive heating to the boiling point, evaporation and cooling of the combustion zone.

Keywords: fire extinguishing agent; multilayer carbon nanotubes; astralenes; electrophysical effects; gelling agent; heat transfer; vaporization; van der Waals interactions.

For citation: A. V. Ivanov, D. P. Toropov, L. V. Medvedeva, E. S. Kalinina. Physical mechanism and method for fire liquid hydrocarbons by modified water suspensions of carbon nanostructures. *Pozharovzryvobezopasnost/Fire and Explosion Safety*, 2019, vol. 28, no. 1, pp. 22–34 (in Russian). DOI: 10.18322/PVB.2019.28.01.22-34.

✉ Aleksey Vladimirovich Ivanov, e-mail: spark002@mail.ru

Введение

Тушение пожаров жидких углеводородов водой осложнено недостаточным теплоотводом в зоне горения, проникновением воды под поверхность горячей жидкости, разбрызгиванием и уносом капель воды вследствие действия конвективных потоков в зоне горения [1, 2].

Повышение эффективности огнетушащих веществ (ОТВ) на основе воды связано с применением смачивателей, позволяющих создать пленку на поверхности нефтепродукта, а также с внедрением добавок, увеличивающих интенсивность нагрева капель воды до температуры кипения. Одним из перспективных направлений интенсификации теплоотвода является применение углеродных наноструктур (УНС) для увеличения теплопроводности жидкостей [3].

Отдельные результаты по использованию УНС для ОТВ изложены в [4]. Показано, что время тушения нефтепродуктов суспензиями на основе воды с наноматериалом MWCNT 1,0 % об. в 5,5 раз меньше времени тушения водой, а при использовании гидрогелей (дистиллированная вода (DW) + Carbopol ETD 2020 0,2 % масс.) с наноматериалом MWCNT 1,0 % об. оно сокращается до 10 раз.

Следует отметить, что существенным ограничением применения УНС в составе суспензий для пожаротушения является недостаточно большое “время жизни” суспензий (в среднем до 4 ч) за счет быстрой агломерации наночастиц, что может существенно снизить их эффективность. Данная пробле-

ма решается за счет изменения электрохимического потенциала на границе раздела фаз *жидкость – твердое вещество* или внедрения сурфактантов [3], гелеобразующих компонентов [4], позволяющих стабилизировать суспензию с УНС на более длительный срок или весь период использования.

Целью настоящей работы было определение механизма тушения жидких углеводородов и разработка способа их тушения водосодержащими суспензиями с УНС в условиях электрофизической стабилизации наночастиц.

Материалы и методы исследований

В качестве наноматериалов, диспергированных в дистиллированную воду, использовались нефункционализированные (non-funct) и функционализированные многослойные углеродные нанотрубки (MWCNT), а также астралены (далее — Astr).

MWCNT представляют собой протяженные УНС диаметром 25...180 нм и длиной 1...3 мкм. Нефункционализированные MWCNT получены методом каталитического пиролиза [5]. Функционализация MWCNT и очистка от побочных продуктов синтеза осуществлялись по методике, описанной в [6]. MWCNT помещали в смесь 65 %-ной азотной кислоты (HNO_3) (1 г MWCNT на 50 мл HNO_3) и 35 %-ной серной кислоты (H_2SO_4). После кипячения окисленные MWCNT отфильтровывали, промывали дистиллированной водой до нейтрального pH фильтрата и высушивали при температуре 70–80 °C.

Астралены, полученные методом испарения графитовых анодов в электродуговом разряде [7], имеют структуру, состоящую из изогнутых графитовых слоев диаметром 10...150 нм, с расстоянием между ними 0,336 нм и со средним размером пор 20...60 нм. Астралены характеризуются высокой термической устойчивостью и в порошкообразном виде представляют собой крупные агломераты размером порядка 0,5...3,0 мкм [8].

Подготовка суспензий проводилась путем диспергирования УНС с объемной концентрацией 0,05–1,60 % об. в DW при воздействии источника ультразвука (мощностью 1,2 кВт, частотой 50–60 Гц) в течение 30 мин. Часть образцов подвергалась воздействию переменного электрического поля с напряженностью 1,5–2,0 кВ/м и частотой 50 Гц, генерированного источником переменно-частотного модулируемого потенциала (ПЧМП) (далее — электрофизическое воздействие) [9]. Для стабилизации кластеров воды и УНС применялся редкосшитый полимер акриловой кислоты (РАА) Carbopol ETD 2020 с концентрацией гелеобразующего компонента 0,2 % масс., а также 10 %-ный водный раствор гидроксида аммония в количестве 10 мл на 1 л суспензии. В качестве контрольного образца использовалась дистиллированная вода в сочетании с non-funct MWCNT малой концентрации (0,01 % об.).

В работе применялись следующие методы: определение pH-показателя водных растворов по ГОСТ 33776–2016; исследованиеnanoструктур методом атомно-силовой микроскопии (ACM) [10]; измерение коэффициента поверхностного натяжения методом отрыва капель [11]; исследование кинетики нагрева суспензий до температуры кипения [12]; измерение удельной теплоты парообразования суспензий [13]; измерение времени тушения модельных очагов пожара класса В по методике, изложенной в работе [4].

Экспериментальная часть

Исследование pH суспензий

В ходе измерения pH суспензий выявлено (табл. 1), что добавление MWCNT и астраленов в

Таблица 1. Показатель pH водных суспензий с УНС

Table 1. pH values of aqueous suspensions with carbon nano-structures

№ п/п No.	Вещество / Substance	pH
1	DW	6,6
3	DW + non-funct MWCNT	6,4
4	DW + MWCNT	6,9
5	DW + Astr	6,6
6	DW + Carbopol ETD 2020 + MWCNT	10,0

дистиллированную воду не влияет на данный показатель, а внедрение в нее non-funct MWCNT незначительно снижает его (с 6,6 до 6,4).

Исследование nanoструктур в суспензии методом атомно-силовой микроскопии

На ACM-скане твердого остатка MWCNT наблюдаются протяженные структуры диаметром порядка 110 нм и длиной 1–3 мкм (рис. 1,а). При электрофизическому воздействии происходит более интенсивное разрушение агломераций MWCNT и уменьшение размера частиц приблизительно до 90 нм (рис. 1,б) с их одновременной ориентацией.

В ходе исследования топологии твердого остатка Astr наблюдаются скопления частиц диаметром 200–300 нм (рис. 1,в). При электрофизическому воздействии для суспензий DW + Astr также отмечено уменьшение размера частиц в среднем до 100 нм (рис. 1,г).

Измерение поверхностного натяжения суспензий

При диспергировании в суспензии DW + non-funct MWCNT (0,4–1,6 % об.) поверхностное натяжение снижается на 25 % в сравнении с DW. При воздействии ПЧМП наблюдается незначительное (на 2,0–2,5 %) уменьшение этого показателя в сравнении с исходной жидкостью (рис. 2,а). В суспензиях DW + MWCNT (0,4–1,6 % об.) происходит увеличение поверхностного натяжения на 30 % (рис. 2,б).

Для суспензий DW + Astr как без воздействия, так и при воздействии ПЧМП выявлено повышение поверхностного натяжения на 10–25 % при увеличении объемной концентрации астраленов с 0,05 до 1,0 % об. (рис. 2,в).

Для суспензий DW + Carbopol ETD 2020 + MWCNT при диспергировании MWCNT (0,1 % об.) поверхностное натяжение снижается с 0,062 до 0,024 Н/м, а при дальнейшем увеличении концентрации с 0,1 до 1,0 % об. возрастает с 0,024 до 0,037 Н/м (рис. 2,г).

Исследование скорости нагрева суспензий до температуры кипения

Результаты измерений показывают, что скорость нагрева суспензий DW + non-funct MWCNT до температуры кипения увеличивается на 70 % при концентрации наноматериала 1,6 % об. (рис. 3,а).

Для суспензий с DW + MWCNT и DW + Astr на начальной стадии нагрева кинетика роста температуры весьма схожа с суспензиями DW + non-funct MWCNT, однако при дальнейшем увеличении концентрации скорость нагрева остается неизменной (рис. 3,б и 3,в). Скорость роста температуры образца DW + Carbopol ETD 2020 + MWCNT (0,1–1,0 % об.) на 90 % выше в сравнении с DW (рис. 3,г).

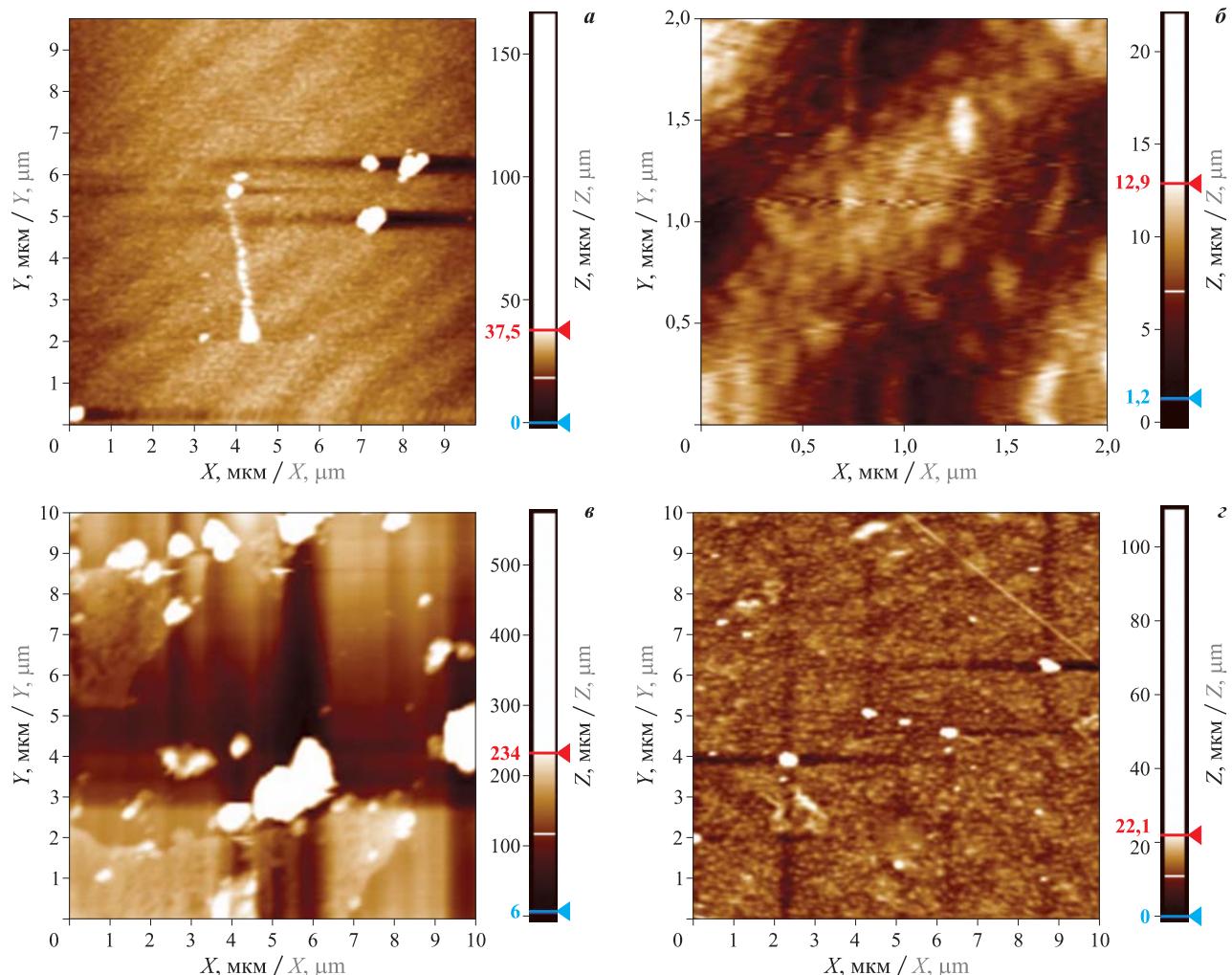


Рис. 1. ACM-сканы агломераций УНС при диспергировании в DW: *а* — DW + MWCNT; *б* — DW + MWCNT + ПЧМП; *в* — DW + Astr; *г* — DW + Astr + ПЧМП

Fig. 1. AFM-scans of agglomerations of carbon nanostructures during dispersion in the DW: *a* — DW + MWCNT; *b* — DW + MWCNT + VFMP; *v* — DW + Astr; *g* — DW + Astr + VFMP

Измерение удельной теплоты парообразования супензий

Результаты определения удельной теплоты парообразования супензий свидетельствуют о ее увеличении до 20 % при росте концентраций non-funct MWCNT и MWCNT до 1,0 % об. как без воздействия, так и при воздействии ПЧМП (рис. 4,*a* и 4,*b*).

При росте концентрации Astr до 0,5 % об. происходит повышение удельной теплоты парообразования до 25 %, а дальнейшее увеличение концентрации приводит к ее резкому (на 40 %) уменьшению. При этом скорость нагрева супензий до температуры кипения возрастает во всем наблюдаемом интервале концентраций и достигает 47 % при концентрации Astr 1,0 % об. (рис. 4,*c*).

При использовании гелеобразователя Carbopol ETD 2020 с концентрацией MWCNT до 0,1 % об. удельная теплота парообразования снижается с 2145 до 900 кДж/кг в сравнении с DW, а при росте кон-

центрации с 0,4 до 1,0 % об. — увеличивается с 900 до 1350 кДж/кг (рис. 4,*c*,*e*).

Измерение времени тушения модельного очага пожара класса В

В ходе экспериментов по определению времени тушения модельного очага класса В (диаметр противня 450 мм, горючая смесь — бензин автомобильный с октановым числом 95 и вода в пропорции 7:3) выявлено, что с ростом концентрации Astr до 0,5 % об. и MWCNT до 1,0 % об. наблюдается сокращение времени ликвидации горения на 75–80 % в сравнении с контрольным образцом. При концентрации УНС 1,0 % об. происходит увеличение времени тушения в 1,5 раза в сравнении с исходной жидкостью (рис. 5,*a*–5,*e*).

Для супензий DW + Carbopol ETD 2020 + MWCNT с наноматериалом MWCNT 1,0 % об. время тушения пожара сократилось до 10 раз (рис. 5,*e*).

При тушении супензиями DW с УНС модельных очагов пожара класса В наблюдается более ин-

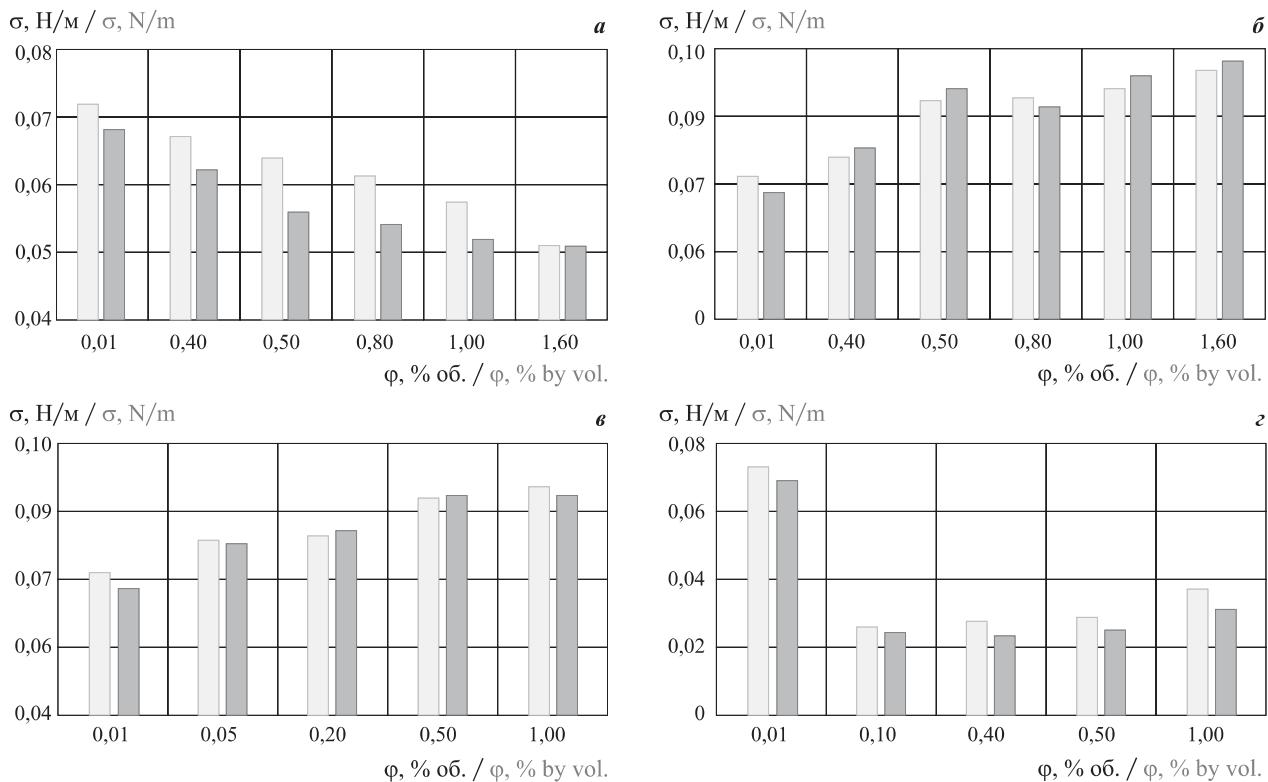


Рис. 2. Коэффициент поверхностного натяжения суспензий DW с УНС при воздействии ПЧМП (■) и без него (□): *a* — DW + non-funct MWCNT; *b* — DW + MWCNT; *c* — DW + Astr; *d* — DW + Carbopol ETD 2020 + MWCNT

Fig. 2. The surface tension coefficient of DW suspensions with carbon nanostructures under the action of VFMP (■) and without it (□): *a* — DW + non-funct MWCNT; *b* — DW + MWCNT; *c* — DW + Astr; *d* — DW + Carbopol ETD 2020 + MWCNT

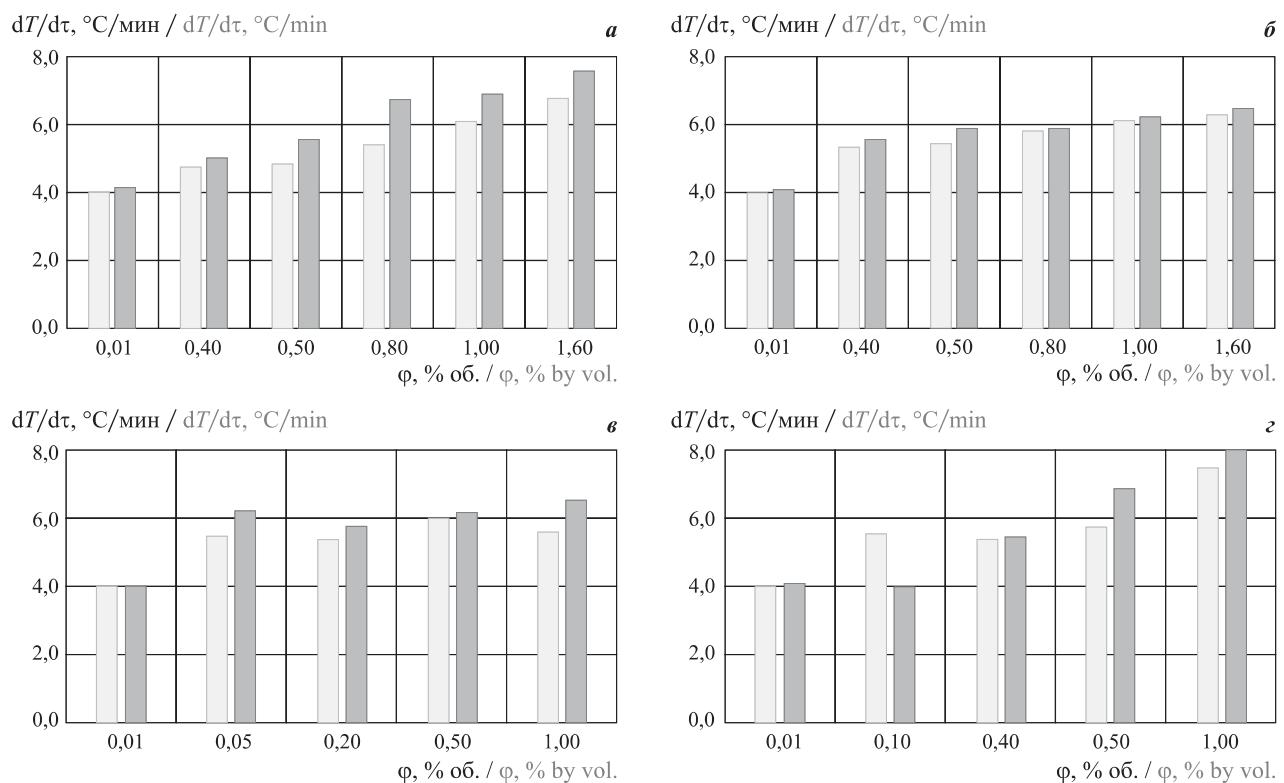


Рис. 3. Скорость нагрева суспензий DW с УНС до температуры кипения при воздействии ПЧМП (■) и без него (□): *a* — DW + non-funct MWCNT; *b* — DW + MWCNT; *c* — DW + Astr; *d* — DW + Carbopol ETD 2020 + MWCNT

Fig. 3. The heating rate of DW suspensions with carbon nanostructures to boiling point when exposed VFMP (■) and without it (□): *a* — DW + non-funct MWCNT; *b* — DW + MWCNT; *c* — DW + Astr; *d* — DW + Carbopol ETD 2020 + MWCNT

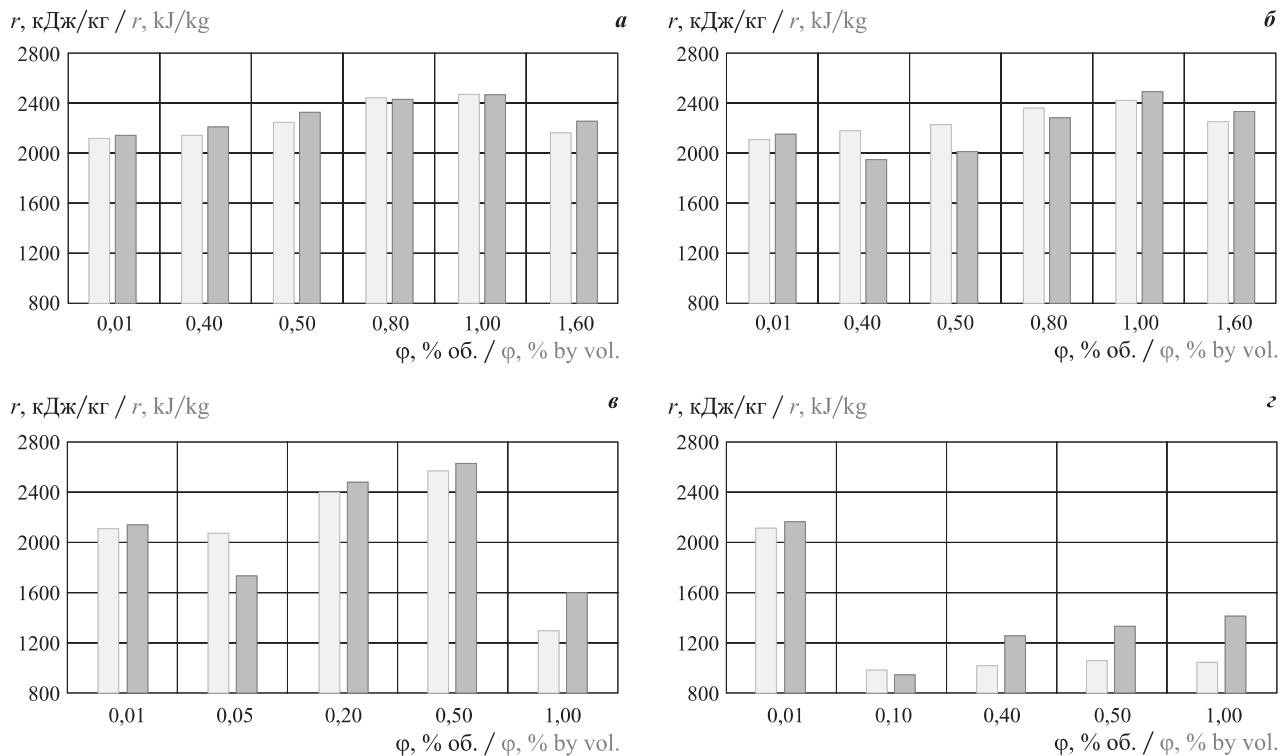


Рис. 4. Удельная теплота парообразования суспензий DW с УНС при воздействии ПЧМП (■) и без него (□): а — DW + + non-funct MWCNT; б — DW + MWCNT; в — DW + Astr; г — DW + Carbopol ETD 2020 + MWCNT

Fig. 4. Specific heat of vaporization of DW suspensions with carbon nanostructures when exposed VFMP (■) and without it (□): a — DW + non-funct MWCNT; b — DW + MWCNT; v — DW + Astr; g — DW + Carbopol ETD 2020 + MWCNT

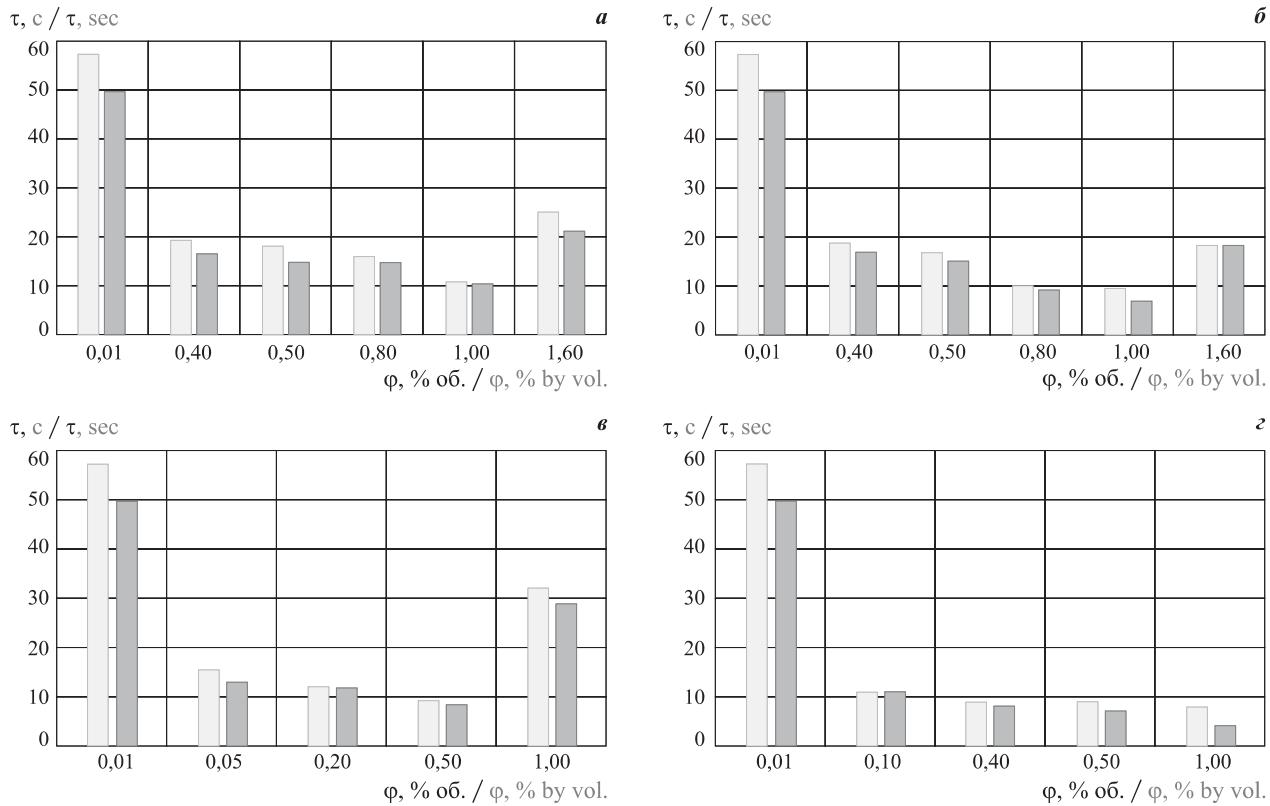


Рис. 5. Время тушения модельного очага пожара класса В суспензиями DW с УНС при воздействии ПЧМП (■) и без него (□): а — DW + non-funct MWCNT; б — DW + MWCNT; в — DW + Astr; г — DW + Carbopol ETD 2020 + MWCNT

Fig. 5. Time of extinguishing a model fire center of class B with DW suspensions with carbon nanostructures under the action of VFMP (■) and without it (□): a — DW + non-funct MWCNT; b — DW + MWCNT; v — DW + Astr; g — DW + Carbopol ETD 2020 + MWCNT



Рис. 6. Фрагменты процесса тушения бензина супензиями DW с УНС: *а* — DW + MWCNT (0,01 % об.); *б* — DW + + MWCNT (0,5 % об.)

Fig. 6. Fragments of the process of extinguishing gasoline with suspensions of DW with carbon nanostructures: *a* — DW + + MWCNT(0,01 % by vol.); *b*—DW + MWCNT (0,5 % by vol.)

тенсивное парообразование в зоне горения по сравнению с контрольным образцом (рис. 6).

С увеличением концентрации УНС до 0,5 % наблюдается повышение интенсивности парообразования. При дальнейшем росте концентрации УНС образование паров в зоне горения становится менее интенсивным и одновременно увеличивается время тушения.

Результаты и их обсуждение

Физический механизм тушения пожаров класса В распыленными супензиями воды с УНС

Физический механизм тушения пожаров класса В распыленными супензиями воды с УНС основан на снижении температуры в зоне горения до температуры потухания, при которой не происходит выделения достаточного количества паров углеводородов, необходимого для дальнейшего продолже-

ния горения. В соответствии с теорией потухания пламени, разработанной Я. Б. Зельдовичем, самоизвольное горение становится невозможным, если нарушается тепловое равновесие в зоне горения до некоторого критического значения (адиабатической температуры потухания $T_{\text{пот}}$) [14]:

$$T_{\text{пот}} = T_{\text{ад}} - \Delta T, \quad (1)$$

где $T_{\text{ад}}$ — адиабатическая температура, К;
 ΔT — изменение температуры, К.

Углеродные наноструктуры обладают транспортными характеристиками на уровне металлов, а также значительной химической и термической стойкостью [15]. Являясь гидрофобными, исследуемые УНС взаимодействуют с кластерами воды посредством ван-дер-ваальсовых сил. При этом жидкая вода вокруг наночастиц является квазинеполярной средой, к слабому эффекту поляризации УНС [16] (рис. 7).

Значимым фактором в изменении свойств наноструктур являются гигантские резонансы электромагнитных полей на поверхности наночастиц [17], что определяет значительное изменение свойств наноматериалов с малой концентрацией УНС под действием ван-дер-ваальсовых сил [18].

Механизм переноса тепла в супензиях с УНС основан на влиянии броуновского движения углеродных наночастиц и образования высокотеплопроводного жидкого слоя на границе раздела фаз *жидкость — твердая частица* [19]. Процесс кипения наносупензий зависит от свойств базовой жидкости, вида и концентрации содержащихся в ней наночастиц, что во многом определяет характер тепломассопереноса с фазовыми превращениями, процесс теплоотдачи на поверхности испаряющихся капель и характер кипения (пленочное или пузырьковое) в объеме жидкости [20].

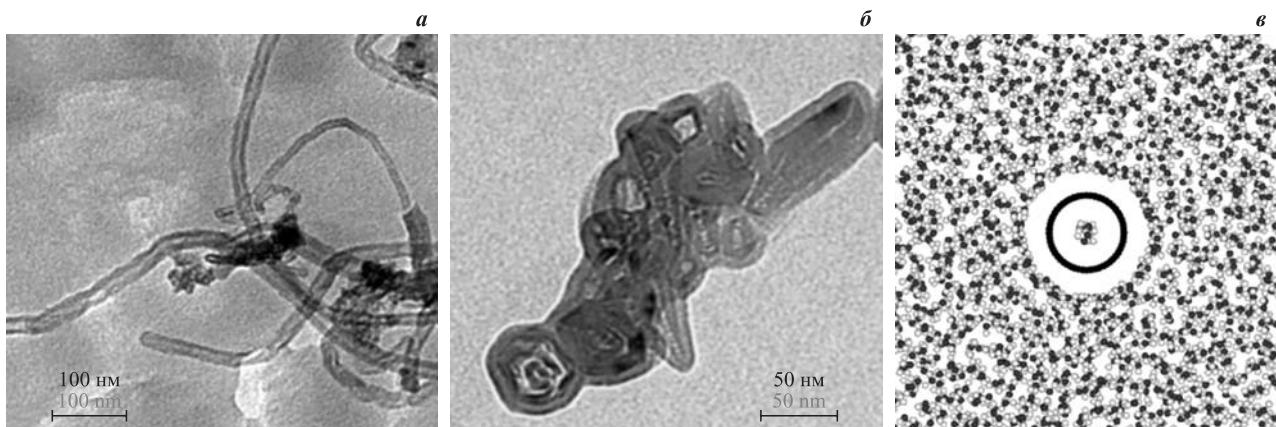


Рис. 7. Диспергированные углеродные наноструктуры в DW: *а* — ПЭМ-изображения DW + MWCNT (по данным [15]); *б* — ПЭМ-изображения DW + Astr; *в* — результаты моделирования взаимодействия атомов MWCNT в DW (по данным [16])

Fig. 7. Carbon nanostructures when dispersed in DW: *a* — TEM images DW + MWCNT (according to [15]); *b* — TEM images DW + Astr; *v* — modeling the interaction of MWCNT in DW (according to [16])

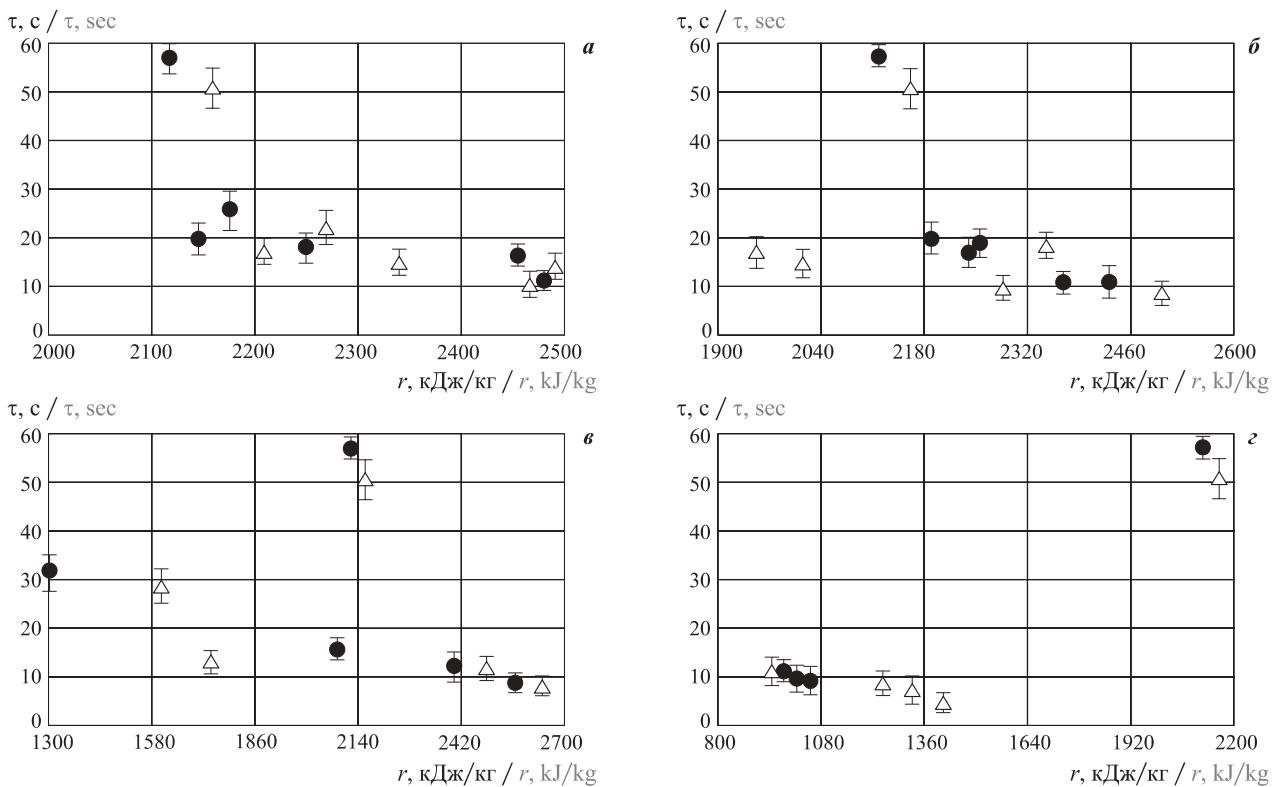


Рис. 8. Зависимость времени тушения суспензиями от удельной теплоты парообразования при воздействии ПЧМП (△) и без него (●): а — DW + non-funct MWCNT; б — DW + MWCNT; в — DW + Astr; г — DW + Carbopol ETD 2020 + MWCNT

Fig. 8. The dependence of the quenching time of suspensions on the specific heat of vaporization when exposed to VFMP (△) and without it (●): a — DW + non-funct MWCNT; b — DW + MWCNT; v — DW + Astr; g — DW + Carbopol ETD 2020 + MWCNT

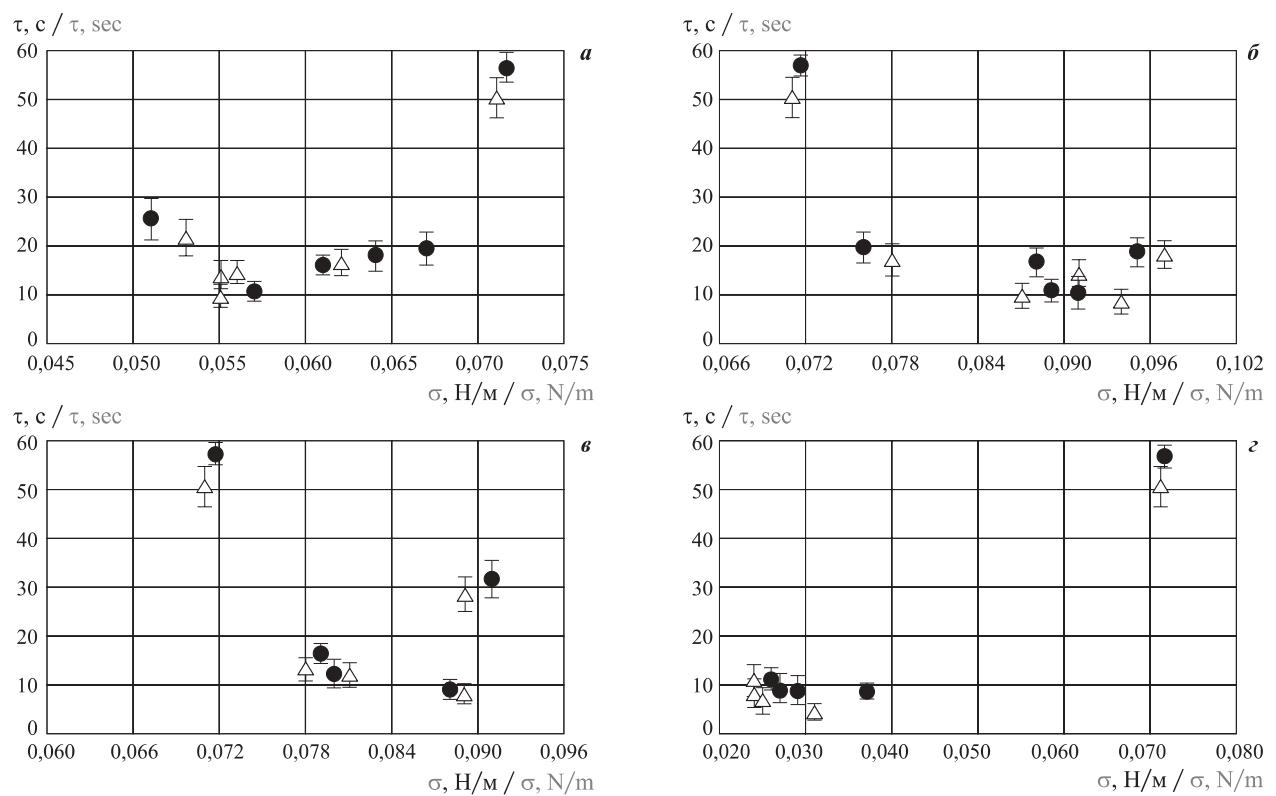


Рис. 9. Зависимость времени тушения суспензиями от коэффициента поверхностного натяжения σ при воздействии ПЧМП (△) и без него (●): а — DW + non-funct MWCNT; б — DW + MWCNT; в — DW + Astr; г — DW + Carbopol ETD 2020 + MWCNT

Fig. 9. The dependence of the time of quenching suspensions of the surface tension coefficient when exposed to VFMP (△) and without it (●): a — DW + non-funct MWCNT; b — DW + MWCNT; v — DW + Astr; g — DW + Carbopol ETD 2020 + MWCNT

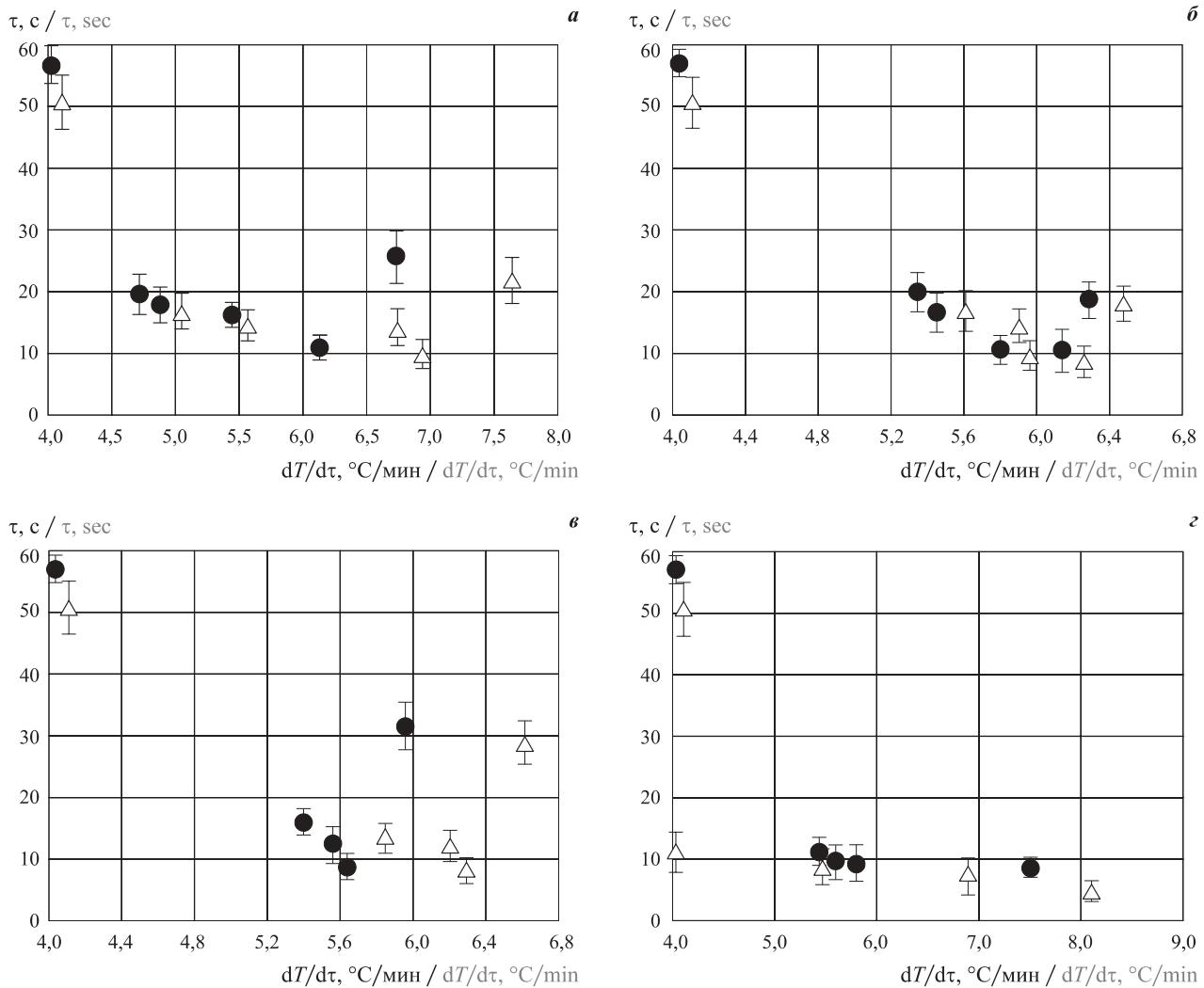


Рис. 10. Зависимость времени тушения супспензиями от скорости их нагрева до температуры кипения при воздействии ПЧМП (Δ) и без него (●): *a* — DW + non-funct MWCNT; *б* — DW + MWCNT; *в* — DW + Astr; *г* — DW + Carbopol ETD 2020 + MWCNT

Fig. 10. Dependence of the time of quenching by suspensions on the rate of their heating to the boiling point when exposed to VFMP (Δ) and without it (●): *a* — DW + non-funct MWCNT; *b* — DW + MWCNT; *v* — DW + Astr; *g* — DW + Carbopol ETD 2020 + MWCNT

Зависимость времени тушения исследуемыми наносуспензиями от удельной теплоты парообразования имеет характерный экстремум в интервале 2300...2400 кДж/кг для супспензий DW + non-funct MWCNT и DW + MWCNT с концентрацией 0,8–1,0 % об., 2400...2600 кДж/кг — для DW + Astr с концентрацией 0,2–0,5 % об. и 1100...1400 кДж/кг — для DW + Carbopol ETD 2020 + MWCNT с концентрацией 0,5–1,0 % об. (рис. 8).

Парообразование, происходящее в процессе разрыва связи между соседними молекулами жидкости и перемещения их в газовую среду [21], зависит от сил поверхностного натяжения в жидкости. Зависимость времени тушения от коэффициента поверхности натяжения имеет характерный экстремум в интервале 0,055...0,060 Н/м для DW + non-funct MWCNT с концентрацией 0,8–1,0 % об., 0,085...0,095 Н/м — для DW + MWCNT с концентрацией 0,8–1,0 % об., 0,080...0,090 Н/м — для DW + Astr

с концентрацией 0,2–0,5 % об. и 0,020...0,030 Н/м — для DW + Carbopol ETD 2020 + MWCNT с концентрацией 0,5–1,0 % об. (рис. 9).

Зависимость времени тушения от скорости нагрева супспензий до температуры кипения имеет характерный экстремум в интервале 5,5...6,5 °C/мин для DW + non-funct MWCNT и DW + MWCNT с концентрацией 0,8–1,0 % об., 5,5...6,5 °C/мин — для DW + Astr с концентрацией 0,2–0,5 % об. и 6,0...8,0 °C/мин — для DW + Carbopol ETD 2020 + MWCNT с концентрацией 0,5–1,0 % об. (рис. 10).

Исходя из вышесказанного можно сделать вывод, что супспензии на основе воды с УНС являются огнетушащими веществами преимущественно охлаждающего и разбавляющего действия. При попадании в область горения капель супспензий происходит их интенсивный разогрев до температуры кипения с последующим испарением и охлаждением зоны горения. При достаточном количестве паров

воды в зоне горения наблюдается потухание пламени. При этом рост значений удельной теплоты парообразования влечет за собой увеличение количества отобранный из зоны горения тепловой энергии. Повышение концентрации A_{str} до 0,5 % об. и MWCNT до 1,0 % об. в супензиях сокращает время тушения пожара жидких углеводородов в 3–5 раз в сравнении с контрольными образцами. Дальнейшее увеличение концентрации наночастиц приводит к агрегации УНС, что снижает эффективную теплопроводность супензий и удельную теплоту парообразования.

Способ тушения пожаров жидких углеводородов распыленными супензиями воды с УНС

Способ тушения пожаров жидких углеводородов распыленными супензиями воды с УНС основан на интенсификации процессов теплоотвода из зоны горения. На поверхности горючих веществ образуется слой кипящей жидкости, которая испаряясь снижает температуру горючей среды и тем самым реализует подавление процесса гетерогенного горения.

Предлагаемый способ тушения пожаров класса В имеет многопрофильное применение и дает возможность использовать огнетушащие супензии в стандартных установках пожаротушения. Блок-схема способа ликвидации горения жидких углеводородов супензиями воды с УНС представлена на рис. 11.

Огнетушащую супензию получают путем диспергирования УНС (MWCNT, A_{str}) в воду. Супензия состоит из раствора воды с наноматериалом MWCNT, стабилизированным гелеобразователем Carbopol ETD 2020 с массовой концентрацией 0,2 %.

Для реализации способа тушения пожаров, связанных с горением жидких углеводородов, предложены технические рекомендации по применению модифицированных супензий воды с УНС (табл. 2).

Таким образом, указанный способ позволяет значительно повысить эффективность применения ОТВ для ликвидации горения жидких углеводородов за счет интенсивного разогрева капель воды с УНС до температуры кипения с последующим испарением и охлаждением зоны горения. Он может быть использован в автоматических установках пожаротушения, первичных средствах пожаротушения, а также в стандартном пожарно-техническом оборудовании, используемом подразделениями пожарной охраны МЧС России.

Выводы

Полученные результаты свидетельствуют, что супензии воды с УНС являются эффективными

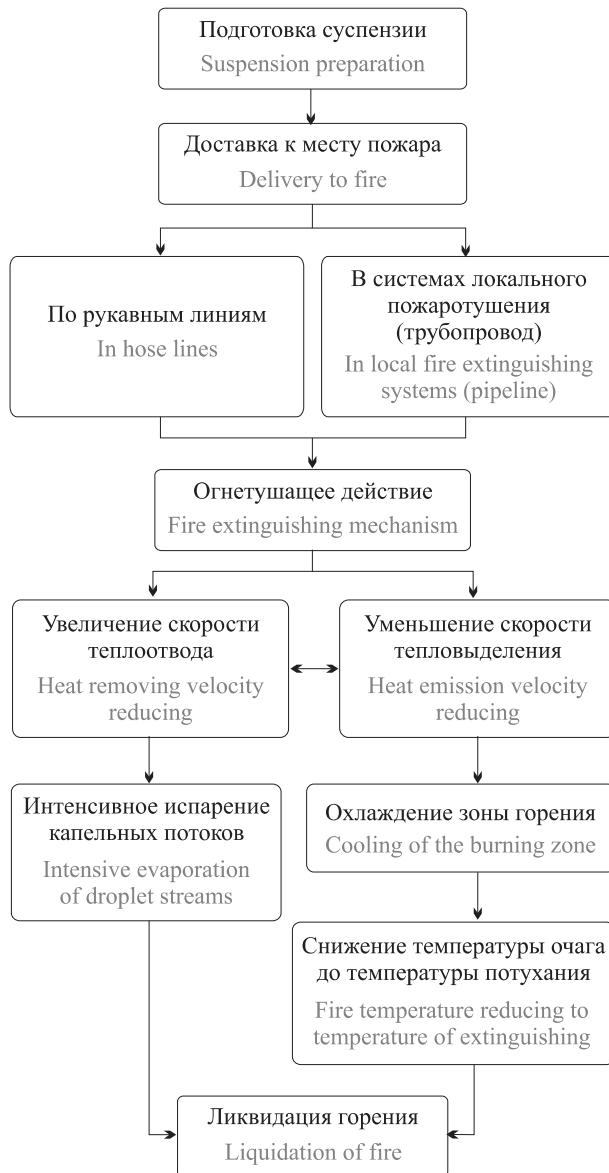


Рис. 11. Блок-схема способа ликвидации горения жидких углеводородов супензиями воды с УНС

Fig. 11. Block diagram of a method for eliminating the combustion of liquid hydrocarbons with water suspensions with carbon nanostructures

ОТВ для тушения горящих жидких углеводородов при относительно малой концентрации УНС. Диспергирование УНС интенсифицирует теплообмен в распыленных каплях ОТВ, что ведет к более быстрому разогреву их в условиях теплового воздействия пламени. Предложенный способ тушения позволяет значительно сократить время тушения пожара путем подачи распыленных капель воды в зону горения паров жидких углеводородов, а также дает возможность использовать разработанные ОТВ в модульных установках и первичных средствах пожаротушения.

Таблица 2. Технические рекомендации по применению суспензий воды с УНС

Table 2. Technical recommendations for the use of water suspensions with carbon nanostructures

№ п/п No.	Техническая рекомендация Technical recommendation	Ожидаемый результат Expected result
1	Оборудование систем автоматического пожаротушения на объектах нефтяной промышленности распыленными суспензиями воды с УНС Equipment of automatic fire extinguishing systems at the facilities of the petroleum industry with sprayed suspensions of water with carbon nanostructures	<p>1. Уменьшение времени тушения пожара. 2. Снижение потребности в большом количестве ОТВ. 3. Использование в стандартных модульных установках пожаротушения. 4. Интенсификация охлаждения зоны горения за счет быстрого испарения капель ОТВ. 5. Достижение эффекта тушения по всей площади горения. 6. Обеспечение высокой термической стойкости наночастиц при воздействии высоких температур. 7. Снижение риска экологических последствий вследствие попадания в окружающую среду токсичных компонентов</p> <p>1. Reducing the time of extinguishing the fire. 2. Reducing the need for large quantities of extinguishing agent. 3. Use in standard modular fire extinguishing installations. 4. Intensification of the cooling of the combustion zone due to the rapid evaporation of OTF droplets. 5. Achieving the effect of quenching over the entire area of combustion. 6. Ensuring high thermal stability of nanoparticles when exposed to high temperatures. 7. Reducing the risk of environmental effects due to the release of toxic components into the environment</p>
2	Использование в первичных средствах пожаротушения Use in primary fire extinguishing equipment	<p>1. Уменьшение времени тушения. 2. Снижение расхода ОТВ. 3. Возможность использования огнетушителей малых размеров. 4. Сохранение стабильности состава ОТВ на весь период использования. 5. Снижение уровня воздействия опасных факторов пожара</p> <p>1. Reducing quenching time. 2. Reducing the consumption of extinguishing agent. 3. The ability to use fire extinguishers of small sizes. 4. Maintaining the stability of the composition of the extinguishing agent for the entire period of use. 5. Reducing the impact of fire hazards</p>

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Rasbash D. J., Rogowski Z. W., Stark G. W. V. Mechanisms of extinction of liquid fires with water sprays // Combustion and Flame. — 1960. — Vol. 4. — P. 223–234. DOI: 10.1016/S0010-2180(60)80026-0.
2. Шароварников А. Ф., Мельников А. И. Экспериментальные исследования огнетушащей способности водных пленкообразующих растворов фторированных поверхностно-активных веществ // Пожаровзрывобезопасность / Fire and Explosion Safety. — 2015. — Т. 24, № 9. — С. 74–81. DOI: 10.18322/PVB.2015.24.09.74-81.
3. Yu W., Xie H. A review on nanofluids: preparation, stability mechanisms, and applications // Journal of Nanomaterials. — 2012. — 17 p. DOI: 10.1155/2012/435873.
4. Иванов А. В., Торопов Д. П., Ивахнюк Г. К., Федоров А. В., Кузьмин А. А. Исследование огнетушащих свойств воды и гидрогелей с углероднымиnanoструктурами при ликвидации горения нефтепродуктов // Пожаровзрывобезопасность / Fire and Explosion Safety. — 2017. — Т. 26, № 8. — С. 31–44. DOI: 10.18322/PVB.2017.26.08.31-44.
5. Zhao Q., Jiang T., Li C., Yin H. Synthesis of multi-wall carbon nanotubes by Ni-substituted (loading) MCM-41 mesoporous molecular sieve catalyzed pyrolysis of ethanol // Journal of Industrial and Engineering Chemistry. — 2011. — Vol. 17, No. 2. — P. 218–222. DOI: 10.1016/j.jiec.2011.02.009.
6. Sun Y.-P., Fu K., Lin Y., Huang W. Functionalized carbon nanotubes: properties and applications // Accounts of Chemical Research. — 2002. — Vol. 35, No. 12. — P. 1096–1104. DOI: 10.1021/ar010160v.
7. Shames A. I., Katz E. A., Panich A. M., Mogilyansky D., Mogilko E., Grinblat J., Belousov V. P., Belousova I. M., Ponomarev A. N. Structural and magnetic resonance study of astralen nanoparticles // Diamond and Related Materials. — 2009. — Vol. 8, No. 2-3. — P. 505–510. DOI: 10.1016/j.diamond.2008.10.056.
8. Ponomarev A., Iudovich M. Multi-layered carbon nanoparticles of the fulleroid type. US Grant 9090752B2, July 28, 2015.

9. Пат. 2479005 Российской Федерации. 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: 10.11.2018).
10. Voigtländer B. Scanning probe microscopy. — Berlin, Heidelberg : Springer, 2015. — 382 p. DOI: 10.1007/978-3-662-45240-0.
11. Khaleduzzaman S. S., Mahbubul I. M., Shahrul I. M., Saidur R. Effect of particle concentration, temperature and surfactant on surface tension of nanofluids // International Communications in Heat and Mass Transfer. — 2013. — Vol. 49. — P. 110–114. DOI: 10.1016/j.icheatmasstransfer.2013.10.010.
12. Ding Y., Alias H., Wen D., Williams R. A. Heat transfer of aqueous suspensions of carbon nanotubes (CNT nanofluids) // International Journal of Heat and Mass Transfer. — 2006. — Vol. 49, No. 1-2. — P. 240–250. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2005.07.009.
13. Suriyawong A., Wongwises S. Nucleate pool boiling heat transfer characteristics of TiO₂-water nanofluids at very low concentrations // Experimental Thermal and Fluid Science. — 2010. — Vol. 34, No. 8. — P. 992–999. DOI: 10.1016/j.expthermflusci.2010.03.002.
14. Nolan D. P. Handbook of fire and explosion protection engineering principles for oil, gas, chemical and related facilities. — 2nd ed. — Elsevier Inc., 2011. — 340 p. DOI: 10.1016/B978-1-4377-7857-1.00039-2.
15. Bhattacharya P., Sahoo S., Das C. K. Microwave absorption behaviour of MWCNT based nanocomposites in X-band region // Express Polymer Letters. — 2013. — Vol. 7, No. 3. — P. 212–223. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2013.20.
16. Moulin F., Devel M., Picaud S. Molecular dynamics simulations of polarizable nanotubes interacting with water // Physical Review B. — 2005. — Vol. 71, No. 16. — P. 165401. DOI: 10.1103/PhysRevB.71.165401.
17. 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.
18. Дзялошинский И. Е., Лишиц Е. М., Пимаевский Л. П. Общая теория Ван-дер-Ваальсовых сил // Успехи физических наук. — 1961. — Т. 73, № 3. — С. 381–422.
19. Терехов В. И., Шишкин Н. Е. Испарение капель воды с углеродными нанотрубками // Письма в Журнал технической физики. — 2012. — Т. 38, № 1. — С. 51–57.
20. Das S. K., Choi S. U. S., Yu W., Pradeep T. Nanofluids: science and technology. — Hoboken, New Jersey : John Wiley & Sons, 2007. — 397 p. DOI: 10.1002/9780470180693.
21. Tanvir S., Qiao L. Surface tension of nanofluid-type fuels containing suspended nanomaterials // Nano-scale Research Letters. — 2012. — Vol. 7, No. 1. — P. 226. DOI: 10.1186/1556-276X-7-226.

REFERENCES

1. D. J. Rasbash, Z. W. Rogowski, G. W. V. Stark. Mechanisms of extinction of liquid fires with water sprays. *Combustion and Flame*, 1960, vol. 4, pp. 223–234. DOI: 10.1016/S0010-2180(60)80026-0.
2. A. F. Sharovarnikov, A. I. Melnikov. Experimental studies of fire extinguishing capacity of the water film forming solutions containing fluorinated surfactants. *Pozharovzryvobezopasnost / Fire and Explosion Safety*, 2015, vol. 24, no. 9, pp. 74–81 (in Russian). DOI: 10.18322/PVB.2015.24.09.74-81.
3. W. Yu, H. Xie. A review on nanofluids: preparation, stability mechanisms, and applications. *Journal of Nanomaterials*, 2012, 17 p. DOI: 10.1155/2012/435873.
4. A. V. Ivanov, D. P. Toropov, G. K. Ivakhnyuk, A. V. Fedorov, A. A. Kuzmin. Research of the extinguishing properties of water and hydrogel with carbon nanoparticles for liquidation burning of the petroleum products. *Pozharovzryvobezopasnost / Fire and Explosion Safety*, 2017, vol. 26, no. 8, pp. 31–44 (in Russian). DOI: 10.18322/PVB.2017.26.08.31-44.
5. Q. Zhao, T. Jiang, C. Li, H. Yin. Synthesis of multi-wall carbon nanotubes by Ni-substituted (loading) MCM-41 mesoporous molecular sieve catalyzed pyrolysis of ethanol. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2011, vol. 17, no. 2, pp. 218–222. DOI: 10.1016/j.jiec.2011.02.009.
6. Y.-P. Sun, K. Fu, Y. Lin, W. Huang. Functionalized carbon nanotubes: properties and applications. *Accounts of Chemical Research*, 2002, vol. 35, no. 12, pp. 1096–1104. DOI: 10.1021/ar010160v.
7. A. I. Shames, E. A. Katz, A. M. Panich, D. Mogilyansky, E. Mogilko, J. Grinblat, V. P. Belousov, I. M. Belousova, A. N. Ponomarev. Structural and magnetic resonance study of astralen nanoparticles. *Diamond and Related Materials*, 2009, vol. 8, no. 2-3, pp. 505–510. DOI: 10.1016/j.diamond.2008.10.056.
8. A. Ponomarev, M. Iudovich. *Multi-layered carbon nanoparticles of the fulleroid type*. US Grant 9090752B2, July 28, 2015.

9. 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. 10 (in Russian). Available at: <http://www.freepatent.ru/patents/2479005> (Accessed November 10, 2018).
10. B. Voigtländer. *Scanning probe microscopy*. Berlin, Heidelberg, Springer, 2015. 382 p. DOI: 10.1007/978-3-662-45240-0.
11. S. S. Khaleduzzaman, I. M. Mahbubul, I. M. Shahrul, R. Saidur. Effect of particle concentration, temperature and surfactant on surface tension of nanofluids. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 2013, vol. 49, pp. 110–114. DOI: 10.1016/j.icheatmasstransfer.2013.10.010.
12. Y. Ding, H. Alias, D. Wen, R. A. Williams. Heat transfer of aqueous suspensions of carbon nanotubes (CNT nanofluids). *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2006, vol. 49, no. 1-2, pp. 240–250. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2005.07.009.
13. A. Suriyawong, S. Wongwises. Nucleate pool boiling heat transfer characteristics of TiO₂-water nanofluids at very low concentrations. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2010, vol. 34, no. 8, pp. 992–999. DOI: 10.1016/j.expthermflusci.2010.03.002.
14. D. P. Nolan. *Handbook of fire and explosion protection engineering principles for oil, gas, chemical and related facilities*. 2nd ed. Elsevier Inc., 2011. 340 p. DOI: 10.1016/B978-1-4377-7857-1.00039-2.
15. P. Bhattacharya, S. Sahoo, C. K. Das. Microwave absorption behaviour of MWCNT based nano-composites in X-band region. *Express Polymer Letters*, 2013, vol. 7, no. 3, pp. 212–223. DOI: 10.3144/expresspolymlett.2013.20.
16. F. Moulin, M. Devel, S. Picaud. Molecular dynamics simulations of polarizable nanotubes interacting with water. *Physical Review B*, 2005, vol. 71, no. 16, p. 165401. DOI: 10.1103/PhysRevB.71.165401.
17. 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).
18. I. E. Dzyaloshinskii, E. M. Lifshitz, L. P. Pitaevskii. General theory of van der Waals' forces. *Soviet Physics Uspekhi*, 1961, no. 4, pp. 153–176. DOI: 10.1070/PU1961v004n02ABEH003330.
19. V. I. Terekhov, N. E. Shishkin. Evaporation of water droplets containing carbon nanotubes. *Technical Physics Letters*, 2012, vol. 38, no. 1, pp. 25–28. DOI: 10.1134/S1063785012010142.
20. S. K. Das, S. U. S. Choi, W. Yu, T. Pradeep. *Nanofluids: science and technology*. Hoboken, New Jersey, John Wiley & Sons, 2007. 397 p. DOI: 10.1002/9780470180693.
21. S. Tanvir, L. Qiao. Surface tension of nanofluid-type fuels containing suspended nanomaterials. *Nano-scale Research Letters*, 2012, vol. 7, no. 1, p. 226. DOI: 10.1186/1556-276X-7-226.

*Материал поступил в редакцию 20 ноября 2018 г.
Received November 20, 2018*

Информация об авторах

ИВАНОВ Алексей Владимирович, канд. техн. наук, доцент кафедры пожарной безопасности технологических процессов и производств, Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России, г. Санкт-Петербург, Российская Федерация; e-mail: spark002@mail.ru

ТОРОПОВ Дмитрий Павлович, аспирант кафедры физико-технических основ обеспечения пожарной безопасности, Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России, г. Санкт-Петербург, Российская Федерация; e-mail: dmitrytoropov2012@yandex.ru

МЕДВЕДЕВА Людмила Владимировна, д-р пед. наук, профессор, заведующий кафедрой физико-технических основ обеспечения пожарной безопасности, Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России, г. Санкт-Петербург, Российская Федерация; e-mail: luvlmed@mail.ru

КАЛИНИНА Елена Сергеевна, канд. пед. наук, профессор кафедры высшей математики и системного моделирования сложных процессов, Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России, г. Санкт-Петербург, Российская Федерация; e-mail: elenakali21@yandex.ru

Information about the authors

Aleksey 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, Saint Petersburg, Russian Federation; e-mail: spark002@mail.ru

Dmitry P. TOROPOV, Postgraduate Student of Department of Physical-Technical Basics of Fire Safety, Saint Petersburg University of State Fire Service of Emercom of Russia, Saint Petersburg, Russian Federation; e-mail: dmitrytoropov2012@yandex.ru

Lyudmila V. MEDVEDEVA, Doctor of Pedagogical Sciences, Professor, Head of Department of Physical and Technical Basics of Fire Safety, Saint Petersburg University of State Fire Service of Emercom of Russia, Saint Petersburg, Russian Federation; e-mail: luvlmed@mail.ru

Elena S. KALININA, Candidate of Pedagogical Sciences, Professor of Department of Higher Mathematics and Systems Modeling of Complex Processes, Saint Petersburg University of State Fire Service of Emercom of Russia, Saint Petersburg, Russian Federation; e-mail: dmitrytoropov2012@yandex.ru