

УДК 614.841.48

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА НАСЫЩЕНИЯ СВОБОДНОГО ОБЪЕМА АППАРАТОВ С ЛЕГКОВОСПЛАМЕНЯЮЩИМИСЯ ЖИДКОСТЯМИ, МОДИФИЦИРОВАННЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОСТРУКТУРАМИ****INVESTIGATION OF THE PROCESS OF SATURATION OF THE FREE VOLUME OF DEVICES WITH FLAMMABLE LIQUIDS MODIFIED WITH CARBON NANOSTRUCTURES**

*Пономарев А. Н., кандидат технических наук, профессор,  
Российский университет дружбы народов, Москва,  
Лоран Н. М., Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России,  
Гуменюк В. И., доктор технических наук, профессор,  
Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого,  
Санкт-Петербург*

*Ponomarev A. N., RUDN University, Moscow,  
Loran N. M., Saint-Petersburg University  
of state fire service of EMERCOM of Russia,  
Gumenyuk V. I., Peter the Great St. Petersburg  
Polytechnic University, Saint-Petersburg*

Представлены результаты исследования процесса насыщения свободного объема аппарата этанолом с углеродными наноструктурами – астраленами. Давление насыщенного пара этанола, модифицированного астраленами, снижается на 40 % в сравнении с немодифицированной жидкостью. Значения времени сохранения горючей среды в аппарате снижается в среднем на 90 % для концентрации астраленов 0,25 об.%, однако при увеличении концентрации наночастиц (0,50 об.% и более) возникает необходимость в применении дополнительных способов стабилизации наножидкостей в условиях агрегирования наночастиц.

*Ключевые слова:* этанол, астралены, давление насыщенного пара, температура жидкости, горючая среда.

The results of studying the process of saturation of the free volume of an apparatus with ethanol modified by carbon nanostructures are presented. The saturated vapor pressure of ethanol modified with astralenes is reduced by 40 % compared to an unmodified liquid. The calculated data show a decrease in liquid temperature in the apparatus by an average of 60–70 %. The values of the storage time of the combustible medium in the apparatus are reduced by an average of 90 % for a concentration of 0,25 vol.% Astralenes in ethanol. However, with an increase in the concentration of nanoparticles (0,50 vol.% Or more), it becomes necessary to use additional methods for stabilizing nanofluids.

*Keywords:* ethanol, astralenes, saturated vapor pressure, liquid temperature, combustible medium.

### Введение

Пожарная опасность аппаратов со свободным объемом, предназначенных для хранения, перекачки и транспортировки легковоспламеняющихся (ЛВЖ) и горючих (ГЖ) жидкостей, заключается в образовании взрывоопасных концентраций парогазовоздушных смесей в процессе наполнения и опорожнения, изменения температуры окружающей среды и давления внутри аппаратов.

В соответствии с ГОСТ Р 12.3.047-2012 [1] при оценке пожарной опасности технологических процессов необходимо учитывать концентрационные пределы распространения пламени для горючих смесей в технологических аппаратах и оборудовании. Пожары и взрывы, возникающие вследствие образования взрывопожароопасных концентраций паров ЛВЖ и ГЖ в закрытых аппаратах, могут привести к каскадному развитию аварийной ситуации, что влечет за собой разрушение зданий, сооружений, технологических установок, самих аппаратов и оборудования.

В настоящее время активно развиваются инновационные методы снижения пожарной опасности технологических процессов с обращением нефтепродуктов за счет применения углеродных наноструктур (УНС). В работах [2, 3] приведены сведения об увеличении поверхностного натяжения модифицированных астраленами и многослойными углеродными нанострубками (MWCNT) нефтепродуктов, снижении их интенсивности испарения и электризации.

Целью настоящей работы было эмпирическое исследование и моделирование процесса насыщения свободного объема аппарата парами жидкости, а также оценка возможности использования одного из видов углеродных наноструктур – астраленов, с характеризующими параметрами: диаметр 10...150 нм, расстоянием между слоями графена 0,336 нм, средний размер пор 20...60 нм, в качестве агента для снижения пожарной

опасности процессов хранения ЛВЖ и ГЖ.

### Материалы и методы исследования

В экспериментальном исследовании процесса насыщения свободного объема аппарата в качестве ЛВЖ выступает этанол [4], модифицированный углеродными наночастицами – астраленами, полученными методом испарения графитовых анодов в электродуговом разряде [5], в концентрациях 0,25 об.% и 0,50 об.%. Модификация этанола астраленами проводилось путем диспергирования наночастиц в жидкости источником ультразвука мощностью 1 кВт источника ультразвука в течение 30 мин.

Сущность методов исследования заключалась в сравнении давлений насыщенных паров, модифицированных и контрольного образцов этанола внутри аппарата на первой стадии насыщения его свободного объема, а также времени, когда минимальная концентрация паров меньше верхнего концентрационного предела распространения пламени, что соответствует времени сохранения взрывоопасной среды внутри аппарата при одновременной оценке размера наночастиц и расстояний между ними.

Концентрация насыщенного пара определялась из соотношения:

$$\varphi_s = \frac{P_s}{P_p}, \quad (1)$$

где  $P_s$  – наблюдаемое значение насыщенного пара, кПа;  $P_p$  – рабочее давление внутри аппарата, 101,3 кПа.

Время, в течение которого парогазовоздушная среда остается взрывоопасной внутри аппарата, определяется по формуле:

$$\tau_{\text{оп}} = -\frac{V \cdot H}{n \cdot D_t \cdot T} \cdot \ln \left\{ \frac{(\frac{\varphi_B}{\varphi_s} - 1)}{\left[ \left( \frac{Z}{H} \right)^n - 1 \right]} \right\} \quad (2)$$

где  $V$  – объем свободного объема аппарата,  $\text{м}^3$ ;  $H$  – высота парогазовоздушного пространства аппарата,  $\text{м}$ ;  $n$  – относительный градиент концентрации,  $\approx 2$ ;  $T$  – рабочая температура жидкости,  $\text{К}$ ;  $\varphi_B$  – верхний концентрационный предел распространения пламени,  $\text{г}/\text{м}^3$ ;  $Z$  – расстояние от крышки аппарата до любой точки свободного объема по высоте,  $\text{м}$ ;  $D_t$  – коэффициент диффузии парогазовоздушной среды в зависимости от рабочей температуры и давления, который определяется по формуле:

$$D_t = D_0 \cdot \left(\frac{T}{273}\right)^n \cdot \left(\frac{P_p}{P_0}\right), \quad (3)$$

где  $D_0$  – коэффициент диффузии парогазовоздушной среды для паров ЛВЖ в

воздухе при давлении  $P_0 = 101,3$  кПа и при температуре  $T=273$  К.

Исследование топологии агрегаций астраленов для оценки средних размеров наноструктур и расстояний между их агрегациями проводилось методом атомно-силовой микроскопии (АСМ) на установке на установке Ntegra Spectra [6].

Экспериментальное исследование динамики насыщения свободного объема аппарата проводилось на лабораторной установке (рис. 1), которая состоит из рабочего аппарата – «бомбы Рейда», жидкостного термостата, предназначенного для поддержания рабочей температуры в аппарате, манометра «МТИ» для фиксации текущего значения давления

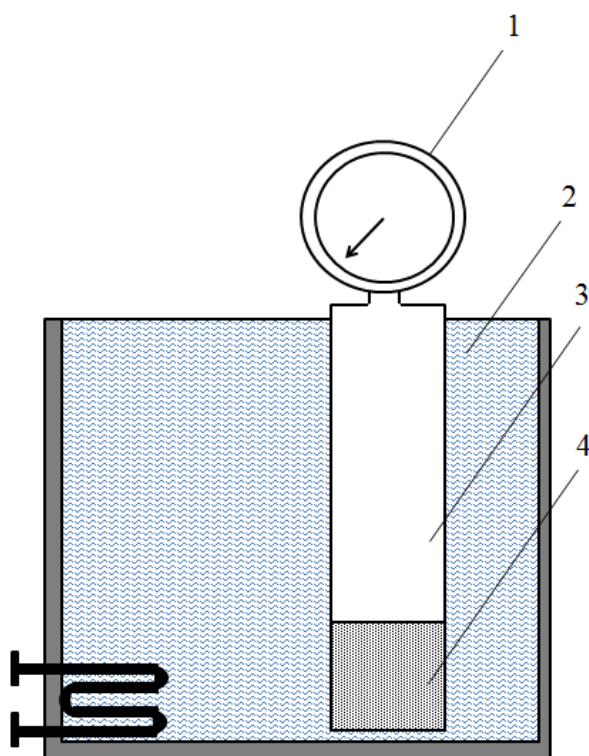


Рисунок 1. Схема лабораторной установки: 1 – манометр МТИ; 2 – водяная баня; 3 – воздушная камера, где образуется паровоздушный объем; 4 – жидкостная камера с ЛВЖ

Жидкостную камеру аппарата наполняли охлажденным образцом и присоединяли к воздушной камере, нагретой до температуры  $46,8^\circ\text{C}$ . Со-

бранный аппарат погружали в водяную баню при температуре  $46,8^\circ\text{C}$ , до момента достижения постоянного давления в установке. Показания манометра фикси-

ровались как давление насыщенных паров по Рейду  $P_S$ .

**Результаты и их обсуждение**

Результаты исследования топологии агрегаций астраленов в этаноле представлены на рисунке 2.

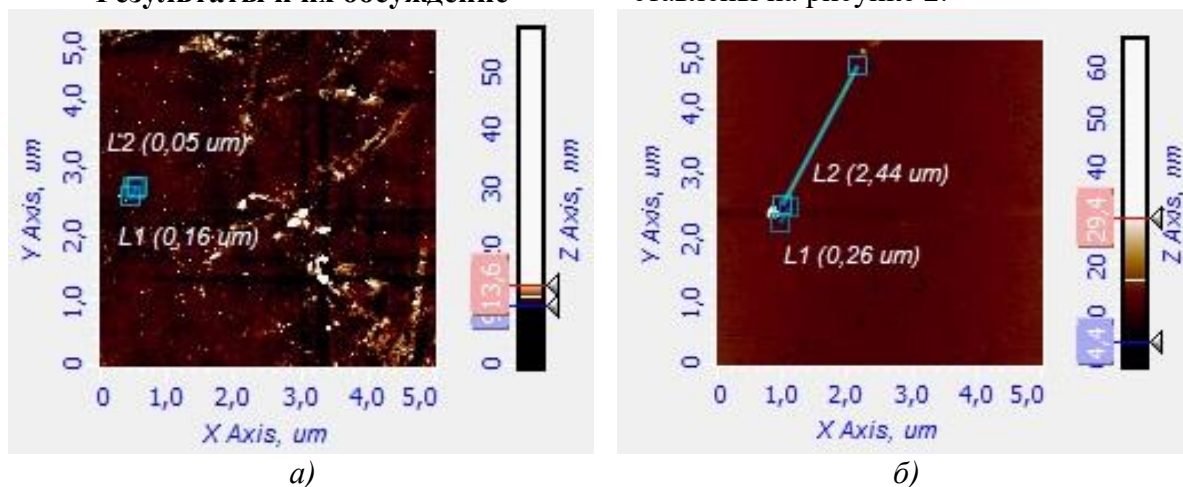


Рисунок 2. АСМ-сканы агрегаций астраленов при диспергировании в этаноле: а) 0,25 об.%; б) 0,50 об.%

По результатам АСМ можно сделать вывод, что при концентрации наночастиц в этаноле 0,25 об.% средний размер агрегаций астраленов составляет 40–50 нм, расстояние между агрегациями порядка 150 нм. Для образцов, модифицированных астраленами, в концентрации 0,50 об.% размер агрегаций наночастиц составляет в среднем 300 нм, а расстояние между агрегациями около 2 мкм. Из этого можно сделать вывод, что при

увеличении концентрации наночастиц, за счет электростатических сил взаимодействия между наночастицами [7] процесс образования агрегаций происходит более интенсивно с одновременным увеличением расстояний между наночастицами.

Значения давления насыщенного пара для модифицированного астраленами этанола снижаются в среднем на 40 %, также замедляется время насыщения свободного объема аппарата (табл. 1).

Таблица 1  
Результаты эксперимента

Время, сек		20	40	60	100	120	140	200	220	240	300
Давление насыщенного пара, кПа	Этанол	4	6	10,5	15	16	16,5	19,5	20	20,5	24,5
	Этанол+astr.0,25 % об.	3,1	4,9	5,5	10	12	13,5	14,5	15	16,7	19,5
	Этанол+astr.0,5 % об.	7,6	8,5	9,5	12	14	16	18,4	19,3	19,9	22,3

Графические данные исследования давления насыщенного пара этанола в закрытом аппарате представлены на рисунке 3.

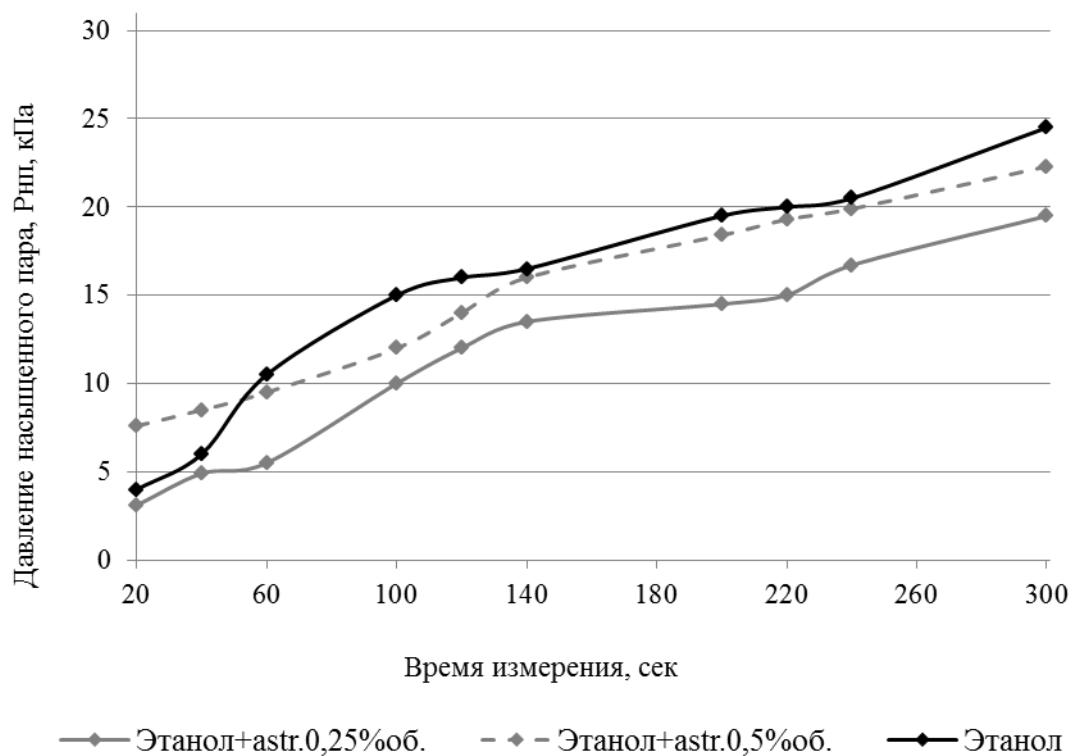


Рисунок 3. Изменение давления насыщенного пара этанола во времени

Наблюдаемый эффект обусловлен снижением скорости испарения этанола, модифицированного астраленами, что, в свою очередь, приводит к снижению времени сохранения горючей среды внутри аппарата.

Из уравнения Антуанна возможно определить эквивалентную температуру модифицированной жидкости в аппарате, соответствующей температуре немодифицированной жидкости:

$$t_{\text{набл}} = -C_A - \frac{B}{\log(P_{\text{Снаб}}) - A}, \quad (4)$$

где  $C_A$ ,  $B$ ,  $A$  – константы уравнения Антуанна.

Эквивалентная температура модифицированной жидкости, в сравнении с контрольным образцом в аппарате на момент насыщения (300 сек) представлена на рисунке 4.

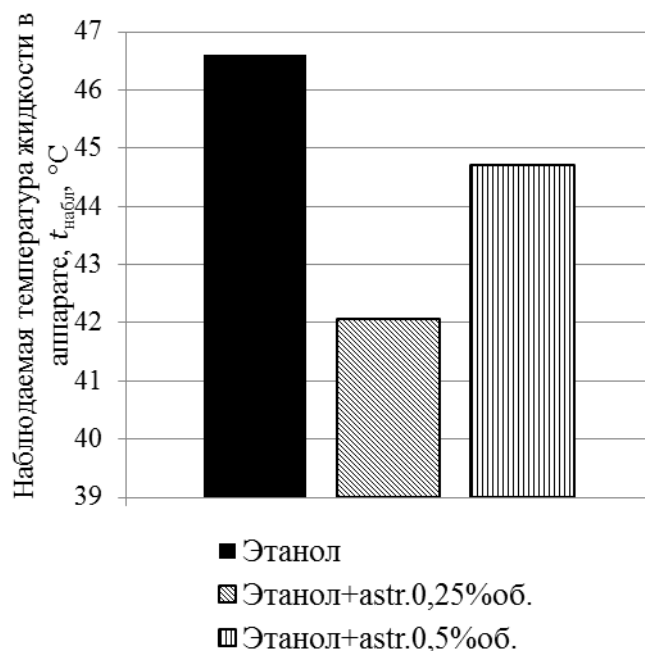


Рисунок 4. Эквивалентная температура жидкости внутри аппарата

По результатам расчетных данных эквивалентная температура в аппарате с модифицированной жидкостью снижается в среднем на 2–5 °C в сравнении с контрольным образцом. Такой эффект обусловлен снижением интенсивности испарения наножидкости, что, в свою очередь,

приводит к снижению образования парогазовоздушной смеси способной к воспламенению.

Результаты расчета времени, в течение которого паровоздушная среда в аппарате остается горючей, представлены на рисунке 5.

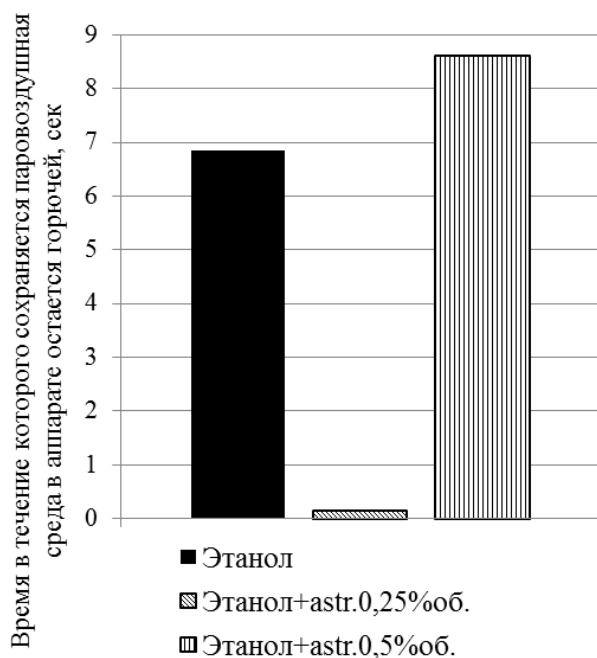


Рисунок 5. Время, в течение которого паровоздушная среда в аппарате остается взрывоопасной

Данные, полученные в ходе расчета  $\tau_{оп}$ , показывают, что при концентрации астраленов 0,25 об.%, время образования взрывоопасной среды снижается в среднем на 90%, а для концентрации 0,50 об.%, наоборот увеличивается на 20–30 %. Увеличение времени сохранения парогазовоздушной среды во взрывоопасном состоянии для концентрации 0,50 об.% может быть объяснено агрегацией наночастиц астраленов и уменьшением значения эффективной теплопроводности модифицированного этанола [8].

### Выводы

По результатам проведенных исследований сформулированы следующие выводы:

1. Диспергирование астраленов в этаноле снижает давление насыщенных паров в закрытом аппарате, что вызвано увеличением значений поверхностного натяжения наножидкости на основе этанола с углеродными наноструктурами, а

также снижением интенсивности испарения, что позволяет снизить пожарную опасность процессов хранения, перекачки и транспортировки легковоспламеняющихся и горючих жидкостей.

2. Увеличение концентрации наночастиц до 0,5 об.% приводит к снижению интенсивности испарения жидкости. Вместе с тем увеличение размеров агрегаций наночастиц может привести к снижению стабильности наножидкости с одновременным увеличением пожарной опасности в технологическом аппарате.

3. Дальнейшие исследования по созданию технологий снижения пожарной опасности при обращении с легковоспламеняющимися и горючими жидкостями должны включать не только определение условий создания наножидкости, но и определение условий ее стабилизации на время, сопоставимое с периодом ликвидации потенциальной аварийной ситуации на выбранном технологическом аппарате.

### Литература

1. ГОСТ Р 12.3.047–2012 ССБТ. Пожарная безопасность технологических процессов. Общие требования. Методы контроля. М., 2014. 86 с.
2. Иванов А. В. и др. Управление электростатическими свойствами жидких углеводородов, модифицированных углеродными наноструктурами // Пожаровзрывобезопасность. – 2017. – Т. 26, № 7. – С. 16–27.
3. Иванов А. В., Ивахнюк Г. К., Медведева Л. В. Методы управления свойствами углеводородных жидкостей в задачах обеспечения пожарной безопасности // Пожаровзрывобезопасность. – 2016. – Т. 25, № 9. – С. 30–37.
4. ГОСТ 18300–87 Спирт этиловый ректифицированный технический. Технические условия. М., 2008. 26 с.
5. Shames A. I. et al. Structural and magnetic resonance study of astralen nanoparticles // Diamond and Related Materials. – 2009. – Vol. 8, № 2–3. – P. 505–510.
6. Парфенов В. А., Юдин И. А. Атомно-силовая микроскопия и ее применения в науке, технике и реставрации // Известия СПбГЭТУ «ЛЭТИ». – 2015. – № 9. – С. 61.
7. Yu W., Xie H. A review on nanofluids: preparation, stability mechanisms, and applications // Journal of Nanomaterials. – 2012. – 17 p.
8. Иванов А. В. и др. Физический механизм и способ пожаротушения жидких углеводородов модифицированными суспензиями воды с углеродными наноструктурами // Пожаровзрывобезопасность. – 2019. – Т. 28, № 1. – С. 22–34.

### References

1. GOST R 12.3.047–2012 SSBT. Pozharnaya bezopasnost' tekhnologicheskikh protsessov. Obshchiye trebovaniya. Metody kontrolya. M., 2014. 86 s.
2. Ivanov A. V. et al. Upravleniye elektrostatcheskimi svoystvami zhidkikh uglevodorodov, modifitsirovannykh uglerodnymi nanostrukturami // Pozharovzryvobezopasnost'. – 2017. – T. 26, № 7. – S. 16–27.
3. Ivanov A. V., Ivakhnyuk G. K., Medvedeva L. V. Metody upravleniya svoystvami uglevodorodnykh zhidkostey v zadachakh obespecheniya pozharnoy bezopasnosti // Pozharovzryvobezopasnost'. – 2016. – T. 25, № 9. – S. 30–37.

4. GOST 18300–87 Spirit etilovyy rektifikovannyi tekhnicheskii. Tekhnicheskiye usloviya. M., 2008. 26 s.
5. Shames A. I. et al. Structural and magnetic resonance study of astralen nanoparticles // *Diamond and Related Materials*. – 2009. – Vol. 8, No. 2–3. – P. 505–510.
6. Parfenov V. A., Yudin I. A. Atomno-silovaya mikroskopiya i yeye primeneniya v nauke, tekhnike I restavratsii // *Izvestiya SPbGETU «LETI»*. – 2015. – № 9. – S. 61.
7. Yu W., Xie H. A review on nanofluids: preparation, stability mechanisms, and applications // *Journal of Nanomaterials*. – 2012. – 17 p.
8. Ivanov A. V. et al. Fizicheskiy mekhanizm i sposob pozharotusheniya zhidkikh uglevodorodov modifitsirovannymi suspenziyami vody s uglerodnymi nanostrukturami // *Pozharovzryvobezопасnost'*. – 2019. – T. 28, № 1. – S. 22–34.