
СНИЖЕНИЕ РИСКОВ И ЛИКВИДАЦИЯ ПОСЛЕДСТВИЙ ЧРЕЗВЫЧАЙНЫХ СИТУАЦИЙ. ОБЕСПЕЧЕНИЕ БЕЗОПАСНОСТИ ПРИ ЧС

ПРИМЕНЕНИЕ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКОГО МЕТОДА УПРАВЛЕНИЯ ПРОЦЕССАМИ ПАРООБРАЗОВАНИЯ ЛЕГКОВОСПЛАМЕНЯЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ В УСЛОВИЯХ МОДИФИКАЦИИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОКОМПОНЕНТАМИ

А.В. Иванов, кандидат технических наук.

Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России.

Г.К. Ивахнюк, доктор химических наук, профессор.

**Санкт-Петербургский государственный технологический институт
(технический университет)**

Приведено обоснование применения электрофизического метода управления процессами теплопереноса при обеспечении пожарной безопасности хранения легковоспламеняющихся жидкостей.

Ключевые слова: переменный частотно-модулированный потенциал, наножидкость, теплоемкость, пожарная безопасность

ELECTROPHYSICAL CONTROL METHODS OF VAPORIZATION OF FLAMMABLE LIQUIDS WITH CARBON NANOPARTICLES

A.V. Ivanov. Saint-Petersburg university of State fire service of EMERCOM of Russia.

G.K. Ivakhnyuk. Saint-Petersburg state technology institute (technice university)

The substantiation of the application of electrophysical control methods of heat transfer in ensuring fire safety storage of flammable liquids.

Keywords: variable frequency modulated potential, nanofluids, heat, fire safety

Обеспечение требуемого уровня пожарной безопасности при обращении с легковоспламеняющимися жидкостями (ЛВЖ) во многом зависит от способа их хранения и транспортировки. В таких процессах наиболее вероятной причиной возникновения пожароопасной ситуации является образование взрывоопасной концентрации паров ЛВЖ над поверхностью жидкости [1]. Управление процессами парообразования при сохранении химического состава ЛВЖ позволило бы создавать новые пожаробезопасные технологические процессы, уменьшить риск возникновения пожаров и аварий на производствах.

Классификация наножидкостей

Одним из современных направлений развития технологий является создание наножидкостей (НЖ) на основе углеродных наночастиц, в том числе углеродных нанотрубок (УНТ) с регулируемыми параметрами тепло- и массопереноса. НЖ представляют собой суспензии с малой концентрацией частиц твердой фазы.

НЖ классифицируются:

– по агрегатному состоянию: наногазовзвеси (газ + твердые наночастицы), нанозоли (газ + жидкие наночастицы), наносуспензии (жидкость + твердые наночастицы), наноэмульсии (жидкость + жидкие наночастицы) и жидкости с нанопузырьками;

– по объемной концентрации наночастиц ϕ : разреженные, в которых $\phi \leq 10^{-3}$, умеренно разреженные, где $10^{-3} \leq \phi \leq 10^{-1}$, и плотные, где $10^{-1} < \phi \leq 6 \cdot 10^{-1}$;

– по соотношению внутренних структурных элементов среды: размерам наночастиц, молекул, длине свободного пробега молекул.

Длина свободного пробега молекул базового вещества l может быть как больше радиуса частицы r , так и меньше. Иногда в качестве характерного структурного элемента среды может выступать и характерный масштаб системы, в которой изучается НЖ. При ее течении в канале с характерным размером h следует учитывать соотношение r/h . При $r/h \ll 1$ НЖ может описываться как сплошная среда, если только h не слишком мало, в ином случае необходимо использовать смешанное кинетико-гидродинамическое описание [2].

Описание процесса взаимодействия твердых наночастиц и жидкости

Для управления процессами теплопереноса могут быть использованы частицы с высокой теплоемкостью. УНТ характеризуются значительной теплоемкостью и теплопроводностью. Экспериментально полученное значение коэффициента теплопроводности УНТ составляет порядка $3 \cdot 10^3 \text{ Вт} \cdot \text{м}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$. В отличие от других частиц, УНТ медленнее осаждаются, практически не взаимодействуют с материалом стенок аппаратов и трубопроводов, не влияют на турбулентность дисперсной фазы.

Исследования процессов теплового переноса говорят об увеличении теплопроводности НЖ, однако данное изменение не носит аномального характера. Кроме того, наночастицы в НЖ подвержены броуновскому движению, что может снижать их роль в процессе теплопередачи. При увеличении концентрации наночастиц НЖ становится агрегативно неустойчивой, ввиду чего прогнозирование теплофизических свойств может быть затруднительным [3].

Проведение оценки теплофизических характеристик НЖ организуется, как правило, при условии стабильной температуры внутри аппарата либо в изобарно-изотермических условиях, для уменьшения степеней свободы и упрощения процесса управления в ходе эксперимента [4].

Присутствие наноконпонентов определяет необходимость учета связи с эффективными размерами частиц r следующих параметров:

– теплота фазового перехода, так как $\Delta H_{ф.п.} = f(r)$;

– время фракционного состава реагентов;

– $C_p = f(r, \tau)$;

– $C_v = f(r, \tau)$ и последовательного систематического изменения во времени тепловых балансов;

– связь энергии активации процессов с r и τ [4];

– зависимость давления насыщенного пара P_s от r ;

– необходим учет зависимостей $S = f(r)$, $G = f(r)$, $F = f(r)$, где S , G и F – соответственно энтропия, свободная энергия Гиббса и Гельмгольца системы [5].

В работе [6] представлена модель взаимодействия дисперсных наночастиц в жидкости. При этом делается предположение, что дисперсная наночастица есть совокупность атомов твердого тела, заключенных в сферу радиуса R . При этом потенциал взаимодействия U для частиц размерами порядка 10^{-7} м имеет вид:

$$U(r) = \frac{\varepsilon_{ij} \cdot \sigma_{ij}^{12}}{5rR} \cdot \frac{1}{(r-R)^{10}} - \frac{\varepsilon_{ij} \cdot \sigma_{ij}^6}{2rR} \cdot \frac{1}{(r-R)^6},$$

где $\varepsilon_{ij} \sigma_{ij}$ – параметр парного потенциала взаимодействия несущей жидкости и дисперсной частицы.

Температура T системы определяется соотношением:

$$T = \frac{m}{3 \cdot N \cdot k_B} \cdot \sum_{i=1}^N \langle v_i^2 \rangle,$$

где N – количество частиц в системе, усреднение во времени (принимается, что движение центра масс системы исключено); k_B – постоянная Больцмана.

Теплоемкость системы вычисляется через флуктуацию потенциальной энергии системы:

$$\frac{C_V}{N \cdot k_B} = \frac{3}{2} + \frac{1}{N \cdot (k_B \cdot T)^2} \cdot (\langle E_p^2 \rangle - \langle E_p \rangle^2),$$

где T – температура системы (К); E_p – потенциальная энергия системы (Дж).

Коэффициент диффузии можно вычислять, используя соотношение:

$$D = \frac{1}{6t} \cdot \left\langle \left[\sum_{i=1}^N r_i \cdot (t+s) - r_i(s) \right]^2 \right\rangle,$$

где s – время начала расчета.

При этом принимается, что в состоянии равновесия плотность компонентов системы одинакова во всех точках. При отклонении плотности от равновесного значения возникает движение компонент вещества в таких направлениях, чтобы стабилизировать плотность по всему объему системы.

Коэффициент вязкости определяется соотношением:

$$\eta = \frac{m^2}{2 \cdot V \cdot k_B \cdot T \cdot t} \cdot \left\langle \left[\sum_{i=1}^N x_i \cdot (s+t) - x_i(s) \cdot y_i(s) \right]^2 \right\rangle.$$

Данные функции являются функциями времени, при $t \gg \tau_p$ (τ_p – время релаксации корреляционной функции).

Исследование давления насыщенного пара этанола при воздействии переменного-частотного модулированного потенциала

При исследовании изменения давления насыщенного пара в условиях модификации НЖ УНТ по [7] использовался этанол [8]. Модификация НЖ проводилась путем диссоциации УНТ (0,05–0,2 %) при электрофизическом методе управления в условиях воздействия переменного частотно-модулированного потенциала (ПЧМП) (рис. 1) [9].

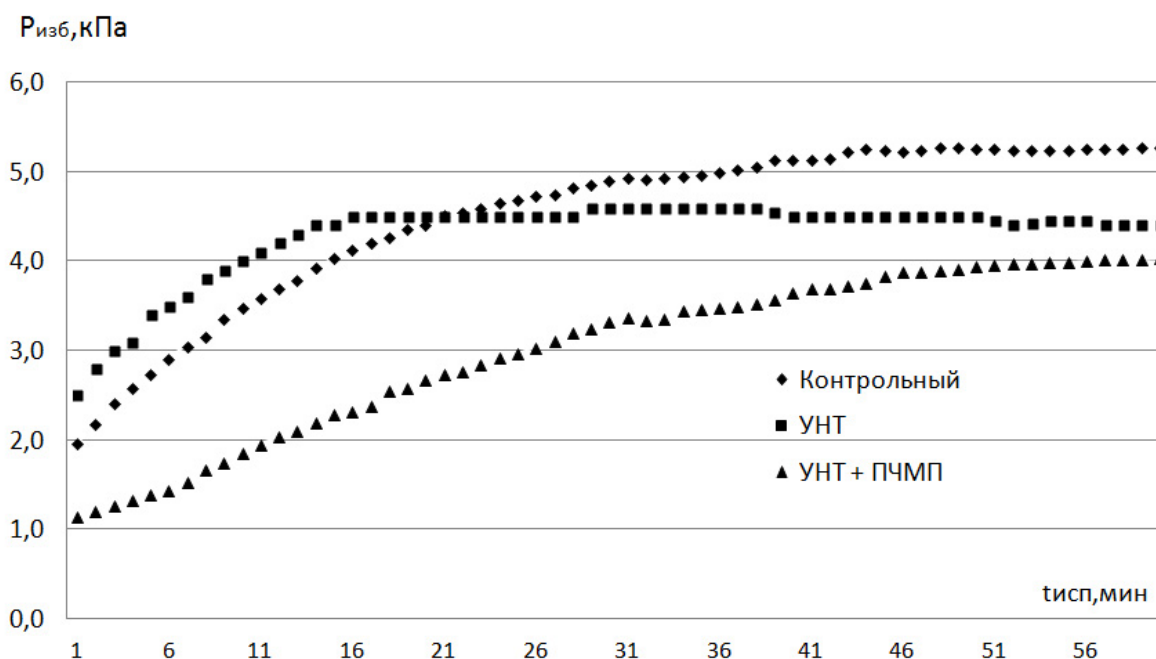


Рис. 1. Давление насыщенного пара этанола в условиях модификации

Из рис. 1 можно сделать вывод о снижении скорости роста давления насыщенного пара этанола в условиях воздействия ПЧМП при диссоциации УНТ в НЖ. Стабилизация давления насыщенного пара в образце происходит соответственно для этанола с УНТ на 20 мин, в то время, как для контрольного образца на 40 мин, для НЖ с УНТ при воздействии ПЧМП на 50 мин. Данный эффект может быть объяснен при допущении, что время релаксации для жидкости с УНТ без внешнего воздействия достигается значительно раньше, нежели при воздействии ПЧМП.

Обоснование применения электрофизического метода при модификации НЖ

Для плотных НЖ характерна быстрая потеря своих теплопроводящих свойств из-за склонности коагуляции активных наночастиц. Существуют различные способы стабилизации наночастиц в НЖ:

- отстаивание НЖ для создания стабильного слоя наночастиц;
- разделение слоев жидкости с помощью центрифугирования;
- применение поверхностно-активных веществ (ПАВ). Добавление ПАВ снижает поверхностное натяжение принимающих жидкостей и уменьшает время диссоциации;
- использование так называемых «функциональных» частиц для обеспечения долгосрочной стабильности в НЖ. Стабильность УНТ может быть увеличена путем введения гидроксильных групп на поверхности нанотрубок;
- контроль pH НЖ. Стабильность НЖ напрямую связана с их электро-кинетическими свойствами, поэтому контроль pH может повысить стабильность частиц из-за воздействия сил отталкивания. Как, например, внедрение кислот может привести к стабильности УНТ в воде.

– электрофизическое воздействие на двойной электрический слой между наночастицами и неподвижным слоем жидкости, прикрепленным к ним [10].

Последний способ имеет преимущества перед остальными в части достаточно простого устройства установки, отсутствия в НЖ дополнительных реагентов, а также возможности оперативного управления процессом.

Существование электрического заряда на поверхности частиц является основным источником кинетической стабильности. Электростатическая стабилизация (рис. 2) происходит за счет адсорбции ионов на поверхности материала. Адсорбция создает двойной электрический слой, следствием чего проявляется отталкивание между нанокластерами [10].

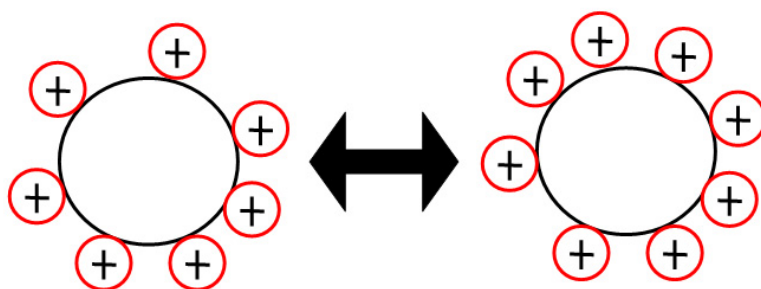


Рис. 2. Механизм электростатической стабилизации наночастиц

Эффекты, связанные с переориентацией УНТ в магнитных полях, описаны в работе [11]. Показано, что при воздействии магнитного поля происходит выстраивание наночастиц и кластеров в жидкости (рис. 3). Кроме того, изменяется ее теплопроводность, а также механизмы электростатического взаимодействия между одностенными УНТ и другими частицами в жидкости.

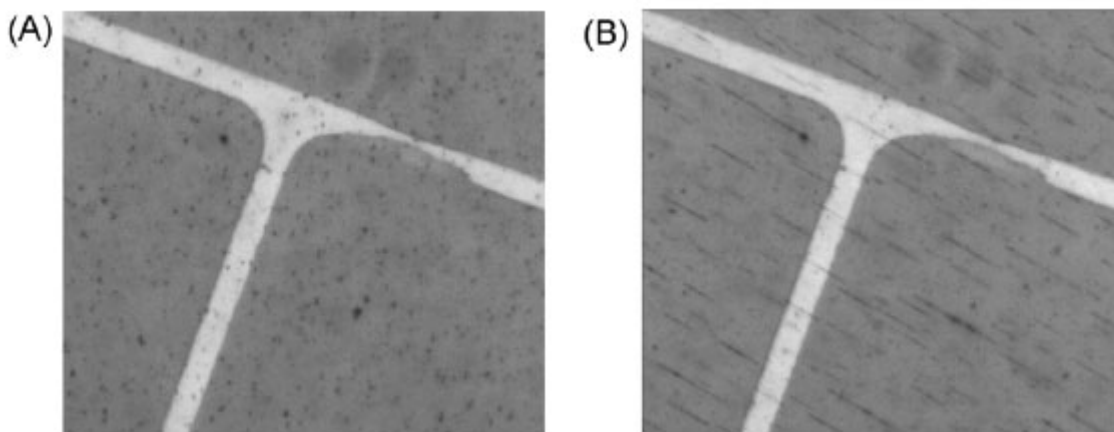


Рис. 3. Выстраивание одностенных УНТ по данным работы [11]:
А) без воздействия; В) при воздействии в течение 2 мин

В статье [12] приведены сведения о переориентации УНТ в жидкости при воздействии ПЧМП в течение 5 мин. Наночастицы, осажденные в этаноле на слюду, выстраиваются вдоль одной оси. Также отмечено, что при воздействии ПЧМП средний размер агломераций УНТ составляет порядка 0,1 мкм, в то время как контрольный около 2 мкм (рис. 4).

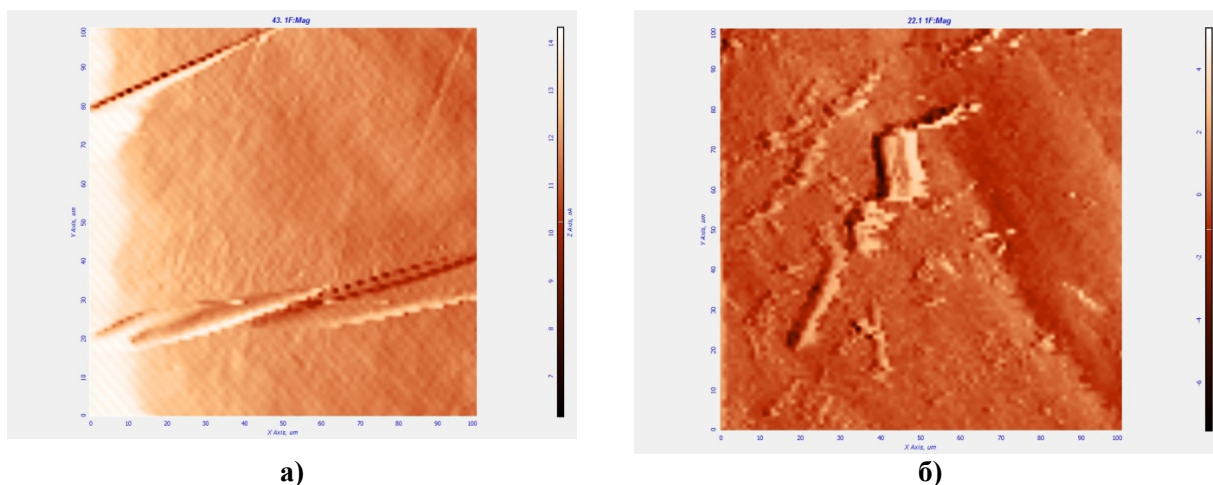


Рис. 4. Выстраивание УНТ при воздействии ПЧМП [12]:
а) под воздействием ПЧМП; б) без воздействия ПЧМП

Моделирование процесса управления при образовании взрывоопасной среды НЖ

Для определения зависимости скорости образования взрывоопасной концентрации от концентрации наночастиц в жидкости рассматривается процесс образования взрывоопасной концентрации паров ЛВЖ. Распределение концентрации паров ЛВЖ в свободном объеме технологического аппарата зависит от времени перемещения парового облака от зеркала жидкости до верхней стенки [1]:

$$J = \frac{\partial G}{F \cdot \partial \tau} = -D \cdot \rho \frac{\partial \varphi}{\partial y},$$

где J – интенсивность испарения (удельный массовый поток), $\text{кг}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$; G – масса пара, кг ; F – поверхность испарения, м^2 ; τ – время, с ; D – коэффициент диффузии, $\text{м}^2/\text{с}$; ρ – плотность паров жидкости, $\text{кг}/\text{м}^3$; φ – концентрация паров жидкости, % (объемные доли); y – нормаль (перпендикуляр) к поверхности испарения жидкости, м ; $\frac{\partial \varphi}{\partial y}$ – градиент (разность) концентраций паров жидкости.

Плотность паров на поверхности жидкости обозначается p_s , за пределами пограничного слоя p_0 . Градиент плотности определяется выражением:

$$\frac{dp}{dx} = -\frac{p_s - p_0}{d},$$

где d – толщина пограничного слоя, выраженная в следующей формуле:

$$d \approx \sqrt{\frac{\nu X}{u}}, \quad (1)$$

где ν – кинетическая вязкость воздуха, $\text{м}^2/\text{с}$; X – расстояние до поверхности жидкости, м ; u – скорость потока $\text{м}/\text{с}$.

Скорость испарения может быть записана выражением:

$$J = \frac{D}{d} \cdot (\rho_s - \rho_0) \quad (2)$$

В соответствии с законом идеального газа выражение $(p_s - p_0)$ может быть записано следующим образом:

$$p_s - p_0 = \frac{M}{R} \cdot \left[\frac{P_s \cdot (T_w)}{T_w} - \frac{H \cdot P_s \cdot (T_0)}{T_0} \right], \quad (3)$$

где P – давление пара, Па; R – постоянная идеального газа, Дж/(моль·К); H – относительная влажность воздуха; T – абсолютная температура (К).

Давление насыщенного пара может быть вычислено с применением уравнения Клайперона-Клаузиуса. Используя уравнения (1–3), можно определить скорость испарения при использовании коэффициентов диффузии k_T и испарения C_e :

$$J = C_e \cdot (1 + k_T) \cdot D_{1s} \cdot \sqrt{\frac{u}{vX}} \cdot \frac{M}{R} \cdot \left[\frac{P_s \cdot (T_w)}{T_w} - \frac{H \cdot P_s \cdot (T_0)}{T_0} \right]$$

Для приближенного моделирования процессов парообразования жидкостей, модифицированных наноконпонентами, может быть применена Пи-теорема. При этом вводится поправочный коэффициент A [13]:

$$A = f(\sigma, \sigma_f, \mu_f, K_p, K_f, \varphi, \rho_p, \rho_f, C_p, C_f, \chi),$$

где χ – соотношение размеров наночастиц; μ – динамическая вязкость, Па·с; σ – поверхностное натяжение, Н/м;

Далее представлены безразмерные коэффициенты:

$$\Pi_1 = A, \quad \Pi_2 = \chi, \quad \Pi_3 = \varphi, \quad \Pi_4 = \frac{K_f}{K_p}, \quad \Pi_5 = \frac{\rho_p \cdot d_p \cdot \sigma_f}{\mu_f^2} = La_p,$$

$$\Pi_6 = \frac{\rho_p \cdot d_p \cdot \sigma_f}{\mu_f^2} = La_f, \quad \Pi_7 = \frac{C_p \cdot \mu_f}{K_p} = Pr_p, \quad \Pi_8 = \frac{C_f \cdot \mu_f}{K_p} = Pr_{pf},$$

где Π_5, Π_6 – представляют собой число Лапласа для наночастиц (La_f), и для базовой жидкости (La_p), Π_6, Π_7 – число Прандтля для наночастиц (Pr_p) и базовой жидкости (Pr_{pf}).

Для определения времени перемещения парового облака с концентрацией φ_s от зеркала жидкости до верхней стенки можно воспользоваться формулой:

$$\tau = \frac{H^2 \cdot (1 - \varphi_s)}{2D_i \cdot n \cdot (n + 1)},$$

где H – высота паровоздушного пространства аппарата, м; n – относительный градиент концентраций.

При определении времени образования взрывоопасной концентрации ЛВЖ, модифицированной углеродными наноконпонентами, необходимо учитывать физические параметры исходной жидкости, а также влияние наночастиц на параметры динамической вязкости и поверхностного натяжения. Влияние ПЧМП на физические параметры модифицированной НЖ оценивается с помощью безразмерных коэффициентов, полученных в том числе при регрессионном анализе факторов системы «жидкость – наночастица – внешнее воздействие» [13].

Исходя из вышеизложенного, можно сказать, что в условиях действующей технологической установки изменение скорости образования взрывоопасной смеси ЛВЖ возможно при управлении процессом теплопереноса на границе жидкой и парообразной фаз.

Таким образом, проведенные исследования свойств НЖ в условиях воздействия ПЧМП позволяют сделать следующие выводы:

- внесение УНТ в ЛВЖ при воздействии внешних электрических полей позволяет снизить интенсивность парообразования, что обеспечивает снижение уровня пожарной опасности процессов хранения и транспорта жидкостей;
- механизм управления свойствами НЖ достаточно сложен и зависит от физических параметров жидкости, размеров наночастиц, параметров электрических полей;
- применение электрофизического метода позволяет управлять свойствами НЖ без использования дополнительных реагентов, меняющих качественный состав базовой жидкости.

Литература

1. Малинин В.Р., Хорошилов О.А. Методика анализа пожаровзрывоопасности технологий: учеб. пособие. СПб.: С.-Петербург. ун-т МВД России, 2000.
2. Рудяк В.Я., Белкин А.А. Моделирование коэффициентов переноса наножидкостей // Наносистемы: физика, химия, математика. 2010. Т. 1. № 1. С. 156–177.
3. Бардаханов С.П., Новопашин С.А., Серебрякова М.А. Исследование теплопроводности наножидкостей на основе наночастиц оксида алюминия // Наносистемы: физика, химия, математика. 2012. Т. 3. № 1. С. 27–33.
4. Наноматериаловедение: разочарования, теоретический анализ проблемы, реальные перспективы нанотехнологий / В.И. Вигдорович [и др.] // Вестник Тамбов. ун-та. Сер.: Естественные и технические науки. 2012. Т. 17. № 4.
5. Создание и стабилизация наносостояния вещества посредством предшествующей химической реакции / В.И. Вигдорович [и др.] // Научно-технические ведомости СПбГПУ. 2010. № 12. С. 6–15.
6. Гайдук Е.Д., Салеев В.А. Моделирование явлений переноса фуллеренов в жидкости методом молекулярной динамики // Вестник Самарского гос. ун-та. Естественнонауч. сер. 2011. № 5 (86). С. 93–103.
7. ГОСТ 1756–2000 (ИСО 3007-99). Нефтепродукты. Методы анализа. Ч. 1: Сборник национальных стандартов. М.: Стандартинформ, 2006.
8. ГОСТ 18300–87. Спирт этиловый ректификованный технический. Технические условия. М.: Изд-во стандартов, 1987.
9. Способ и устройство управления физико-химическими процессами в веществе и на границе раздела фаз: пат. Рос. Федерации № 2479005. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2479005> (дата обращения: 20.05.2015).
10. Mukherjee S., Paria S. Preparation and Stability of Nanofluids-A Review // IOSR Journal of Mechanical and Civil Engineering. 2013. Т. 9. № 2. С. 63–69.
11. Alignment of carbon nanotubes comprising magnetically sensitive metal oxides in heat transfer nanofluids / H. Hong [et al.] // Thermochemica Acta. 2011. Т. 525. № 1. С. 87–92.
12. Иванов А.В., Ивахнюк Г.К., Емельянова А.Н. Исследование влияния углеродных нанотрубок на температуру вспышки керосина в условиях воздействия переменного

частотно-модулированного потенциала // Проблемы управления рисками в техносфере. 2013. № 3 (27). С. 53–57.

13. Wen D., Ding Y. Formulation of nanofluids for natural convective heat transfer applications // International Journal of Heat and Fluid Flow. 2005. Т. 26. № 6. С. 855–864.