

СНИЖЕНИЕ ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ ТРАНСПОРТИРОВКИ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ ПУТЕМ РЕАГЕНТНОЙ МОДИФИКАЦИИ

А.Ю. Сорокин;

А.В. Иванов, кандидат технических наук;

**М.Д. Маслаков, доктор технических наук, профессор,
заслуженный работник высшей школы Российской Федерации.
Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России**

Представлены результаты исследований электрофизических свойств жидких углеводородов в условиях модификации углеродными наноструктурами и в условиях воздействия переменного частотно-модулированного потенциала. Получены данные о снижении интенсивности испарения и скорости электризации углеводородных жидкостей. Это может позволить снизить вероятность образования взрывоопасных концентраций и вероятность возникновения искровых разрядов статического электричества при транспортировке нефтепродуктов.

Ключевые слова: наножидкость, статическое электричество, электростатическая искробезопасность, углеводородные жидкости, переменный частотно-модулированный потенциал

REDUCING THE FIRE HAZARD OF TRANSPORTING LIQUID HYDROCARBONS BY REAGENT MODIFICATION

A.Yu. Sorokin; A.V. Ivanov; M.D. Maslakov.

Saint-Petersburg university of State fire service of EMERCOM of Russia

The results of studies of the electrophysical properties of liquid hydrocarbons under the conditions of modification by carbon nanostructures under the influence of the variable frequency-modulated potential are presented. Data are obtained on the decrease in the evaporation rate and the rate of electrification of hydrocarbon liquids. This can reduce the likelihood of formation of explosive concentrations and the likelihood of spark discharges of static electricity during transportation of petroleum products.

Keywords: nanofluids, static electricity, electrostatic intrinsic safety, hydrocarbon fluids, variable frequency-modulated potential

Образование взрывоопасных концентраций возможно при аварии транспорта нефтепродуктов с образованием взрывоопасных концентраций. Одним из основных направлений обеспечения пожарной безопасности технологических процессов, связанных с транспортировкой углеводородных жидкостей, является соблюдение условий взрывозащиты в условиях опасных проявлений статического электричества (СЭ), связанных с электризацией жидкостей.

Явление электризации жидкостей возникает при различных процессах и операциях в период транспортировки. При этом необходимо соблюдать требования электростатической искробезопасности (ЭСИБ) и учитывать возможные проявления СЭ в условиях нормальной аварийной работы технологического оборудования [1].

Существующие методы обеспечения взрывопожарной и пожарной безопасности в условиях возможной электризации направлены на предупреждение образования смесей

паров жидкости и окислителя в пределах воспламенения, а также на нейтрализацию зарядов СЭ. Нейтрализация СЭ проводится с помощью заземлителей и нейтрализаторов, конструктивных методов, технических и технологических решений, препятствующих образованию зарядов [2].

Одним из способов предотвращения накопления зарядов СЭ является применение антистатических присадок (соединений хрома, меди, кобальта и др.), обеспечивающих утечку заряда на заземленные части оборудования, за счет увеличения объемной проводимости среды. Рабочие концентрации данных присадок составляют тысячные доли процента и при этом позволяют изменять электропроводность жидкостей на порядки. Вместе с тем существующие антистатические присадки не лишены существенных недостатков, накладывающих ограничения на область их применения. В частности, при хранении и транспортировке углеводородных жидкостей присадки сорбируются металлическими поверхностями емкостей и трубопроводов и теряют свою эффективность [2, 3]. Таким образом, задача разработки антистатических присадок для управления процессами испарения и электризации углеводородных жидкостей при их транспортировке является весьма актуальной. В работе приведены результаты исследования структуры наноматериалов, коэффициента поверхностного натяжения, кинетики испарения углеводородных жидкостей, модифицированных углеродными наноконпонентами, а также процессов их электризации в условиях ультразвуковой гомогенизации.

Взрывы паровоздушных смесей жидких углеводородов при разрядах СЭ возможны при наличии над зеркалом жидкости паров во взрывоопасной концентрации и достаточной энергии электрического разряда.

Количество испарившейся жидкости определяется по формуле:

$$m_{\text{исп}} = W \cdot \tau_{\text{исп}} \cdot S_{\text{исп}},$$

где W – интенсивность испарения нефтепродукта, кг/(м²·с); $\tau_{\text{исп}}$ – время испарения, сек.; $S_{\text{исп}}$ – площадь испарения, м².

Согласно ГОСТ 31613–2012 для обеспечения ЭСИБ необходимо соблюдение условий, при которых значение энергии разряда не превышало критических значений для соответствующих парообразных смесей [4]. Критериями ЭСИБ безыскровой электризации с высокой надежностью отвечают жидкости в заземленном металлическом оборудовании с удельным объемным электрическим сопротивлением не более значений, определяемых соотношением [1]:

$$\rho_V = \frac{2 \cdot \varphi}{j \cdot L},$$

где φ – потенциал в центре наэлектризованной жидкости (В); j – предельно возможная плотность тока электризации в воздухе (10⁻⁴ А/м²); L – радиус зеркала жидкости (v).

Время релаксации заряда СЭ в нефтепродукте определяется по формуле:

$$\tau = \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot \rho_V,$$

где ε_0 – электрическая постоянная, $\varepsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \frac{\Phi}{\text{М}}$; ρ_V – удельное объемное сопротивление нефтепродукта, Ом·м [5, 6].

При использовании антистатических присадок, при определенной концентрации примесей в нефтепродукте, возможна его наибольшая электризация. Экспериментально установлено, что при удельном электрическом сопротивлении порядка 10¹¹ Ом·м наблюдается наибольшая электризация нефтепродуктов [5].

Применение антистатических присадок для увеличения поверхностного натяжения и электропроводности легковоспламеняющихся жидкостей и горючих жидкостей может обеспечить требуемую интенсивность утечки заряда из объема углеводородных жидкостей, что в сочетании с минимизацией интенсивности испарения позволит снизить вероятность возникновения искровых разрядов СЭ при транспортировке.

Применение углеродных наноструктур, в том числе многослойных углеродных нанотрубок (MWCNT), позволяет изменять свойства различных жидкостей. Экспериментально установлено, что свойства модифицированных наноматериалов во многом зависят от концентрации наноструктур, а также от соотношения длин и диаметров нановолокон [7]. Так, например, добавление в этанол MWCNT (0,5–3,0 % об.) диаметром нановолокон $d=10-30$ нм, с последующим диспергированием ультразвуком позволяет повысить электропроводность в 2–15 раз [8], а добавление в аналогичный этанол MWCNT (0,5–3,0 % об.) диаметром нановолокон $d=30$ нм и длиной $l=2-5$ мкм позволяет увеличить электропроводность в 2–3 раза и снизить давление насыщенного пара на 20–50 % [9].

В качестве объектов исследования были выбраны углеродные наноматериалы, содержащие MWCNT, которые были получены методом каталитического пиролиза на установке «CVDomna» [10]. Наноматериалы подвергались реагентной модификации для улучшения их эксплуатационных характеристик [11].

Имеющиеся MWCNT функционализировались в смеси 25 % азотной кислоты (HNO_2) и 75 % серной кислоты (H_2SO_4). Сводные данные о характере подготовки наноматериалов представлены в табл. 1.

Таблица 1. Порядок подготовки исследуемых наноматериалов

Наименование образца	Технологические операции			
	обработка смесью кислот	сбор выпавшего осадка	центрифугирование взвеси	промывка дистиллированной водой
MWCNT (H) _{нр}	+	+	–	+
MWCNT (H) _{пр}	+	–	+	+

В качестве базовых жидкостей использовался керосин «ТС-1» [12, 13]. Сводные данные о свойствах жидкостей приведены в табл. 2.

Таблица 2. Свойства исследуемых жидкостей

Свойства	Керосин «ТС-1»
Молярная масса, кг/кмоль	~ 156
Температура вспышки, °С	≥ 28
Плотность при 20 °С, кг/м ³	≥ 781
Поверхностное натяжение при 25 °С, Н/м	~ 0,024

Наножидкости получены путем диспергирования наноматериалов с MWCNT в базовой жидкости (с концентрацией 0,2 масс. %) при воздействии источника ультразвука с частотой 100 кГц в течение одного часа при температуре 40 °С. В ходе экспериментов отдельные образцы наноматериалов подвергались электрофизическому воздействию [14] с параметрами переменного частотно-модулированного потенциала (ПЧМП) 112 В, 50 Гц.

Для исследования процесса испарения предварительно подготовленные наножидкости помещались в емкости с открытой поверхностью диаметром 60 мм и высотой 72 мм. Испарение жидкостей происходило в вытяжном шкафу размером 1,5x1,2x2,5 м при температуре воздуха 25 °С и кратности воздухообмена 6 ч⁻¹. Потеря массы жидкостей

на основе керосина «ТС-1» фиксировалась на лабораторных весах марки «ВЛТЭ-5000» в течение семи суток.

По результатам измерений можно сделать вывод, что внедрение MWCNT(H)нр в базовую жидкость позволило снизить массу испарившейся жидкости керосина «ТС-1» в среднем на 21 %, а с внедрением наноматериала MWCNT(H)пр наблюдалось снижение массы на 28 % (рис. 1).

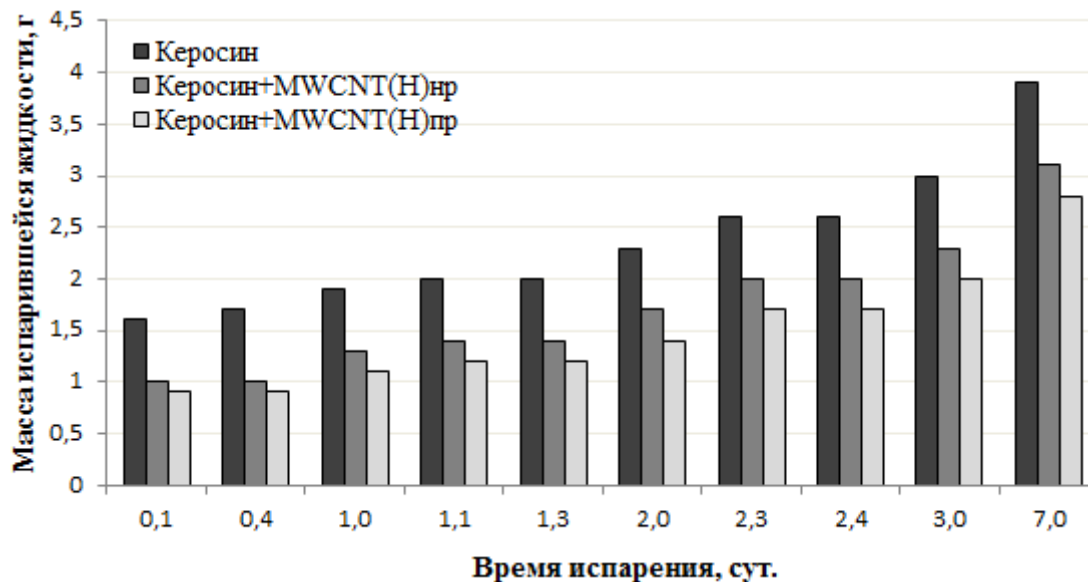


Рис. 1. Количество испарившейся наножидкости на основе керосина «ТС-1» при испарении с открытой поверхности без электрофизического воздействия

При электрофизическом воздействии наножидкостей на основе керосина «ТС-1» происходит значительное снижение (в 3,1 раза) интенсивности испарения (рис. 2).

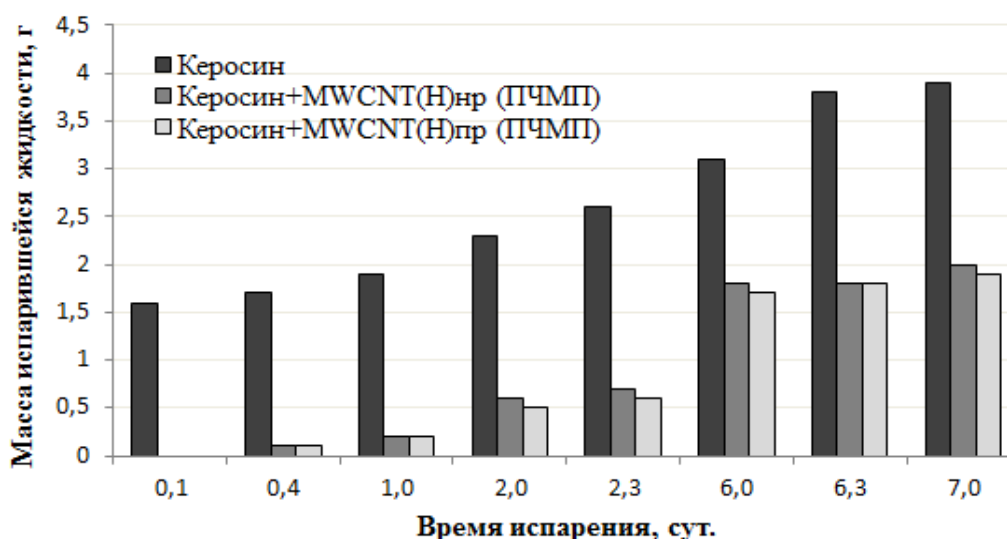


Рис. 2. Количество испарившейся наножидкости на основе керосина «ТС-1» при испарении с открытой поверхности при воздействии ПЧМП

Исследование процессов электризации наножидкостей проводилось в установке ультразвуковой гомогенизации. Наножидкости помещались в стеклянные емкости объемом 50 мл, после чего проводилось их перемешивание при воздействии ультразвуком (частота 100 кГц, мощность 1 кВт) в течение 5 мин при температуре 25–40 °С. Напряженность

электрического поля измерялась электростатическим вольтметром «SF 156» на расстоянии 50 мм от поверхности жидкости.

Результаты измерений напряженности электрического поля при гомогенизации наножидкостей на основе керосина «ТС-1» представлены на рис. 3, 4. Практически для всех образцов наножидкостей наблюдалась более низкая скорость электризации по сравнению с базовыми жидкостями, что свидетельствует об их более высокой удельной электропроводности (менее 10^{10} Ом·м).

При электрофизическом воздействии происходит дополнительное снижение электризации наножидкостей, что может быть объяснено воздействием ПЧМП на процессы электризации [14, 16], а также стабилизацией наночастиц в базовых углеводородных жидкостях. Вместе с тем для отдельных наножидкостей, содержащих наноматериал, полученный из нерастворенного осадка (MWCNT(H)np), наблюдалась более высокая скорость электризации, что, предположительно, связано со снижением электропроводности наножидкостей до величин порядка 10^{11} Ом·м.

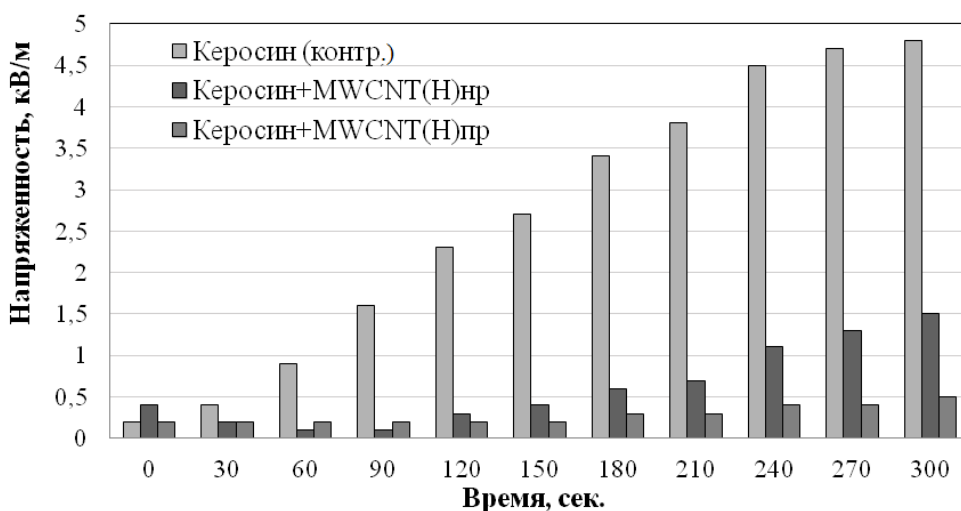


Рис. 3. Напряженность электрического поля при гомогенизации наножидкостей на основе керосина «ТС-1» без электрофизического воздействия

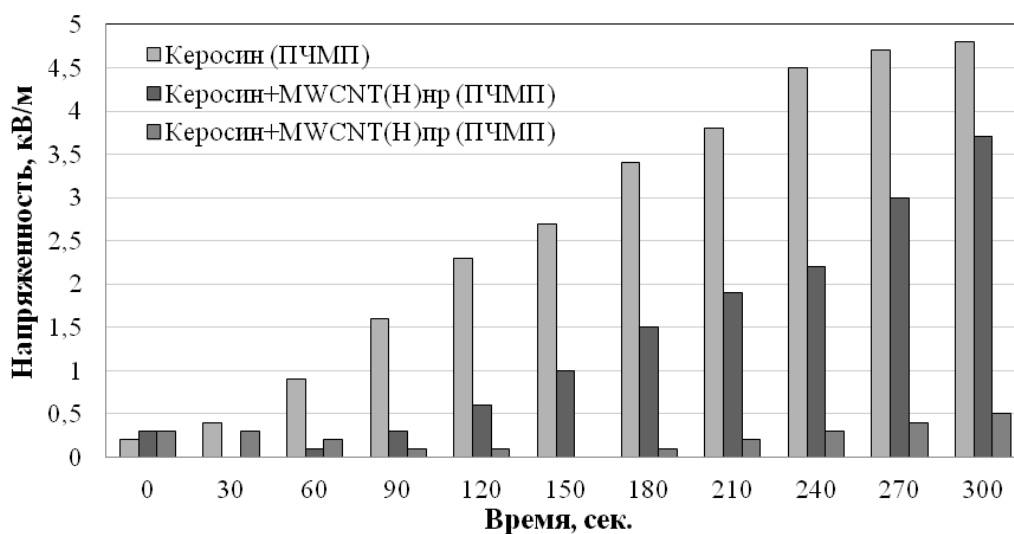


Рис. 4. Напряженность электрического поля при гомогенизации наножидкостей на основе керосина «ТС-1» при воздействии ПЧМП

Из проведенных исследований следует, что добавление MWCNT позволяет снизить пожарную опасность процессов транспортировки керосина «ТС-1», так как изменение интенсивности испарения углеводородных жидкостей посредством введения в них наноматериалов с MWCNT позволяет снизить вероятность возникновения взрывоопасных концентраций при транспортировке и операциях слива-налива легковоспламеняющихся жидкостей. Наножидкости с MWCNT характеризуются более низкой скоростью роста напряженности электрического поля, что способствует снижению вероятности искровых разрядов СЭ. Электрофизическое воздействие посредством ПЧМП позволяет оперативно управлять взрывопожароопасными свойствами углеводородных жидкостей в условиях транспортировки нефтепродуктов.

Литература

1. Верёвкин В.Н. Стандарты и нормы электростатической искробезопасности (ЭСИБ) // Энергобезопасность и энергосбережение. 2008. № 1 (22). С. 41–48.
2. Статическое электричество в химической промышленности / Б.Г. Попов [и др.]. 2-е изд., пер. и доп. / под ред. Б.И. Сажина. Л.: Химия, 1977. 240 с.
3. Хайдаров А.Ф., Климентова Г.Ю. Компоненты антистатических присадок к дизельному топливу // Вестник Казанского технологического университета. 2014. Т. 17. № 1. С. 266–267.
4. ГОСТ 31613–2012. Электростатическая искробезопасность. Общие технические требования и методы испытаний. М.: Стандартинформ, 2012. 20 с.
5. Бобровский С.А., Яковлев Е.И. Защита от статического электричества в нефтяной промышленности. М.: Недра, 1983. 160 с.
6. Горовых О.Г., Оразбаев А.Р. Определение времени релаксации объемного электростатического заряда, вносимого в резервуары с поступающей диэлектрической углеводородной жидкостью // Herald of Polotsk State University. Series C, Fundamental sciences. 2015. С. 66–70.
7. Foygel M., Morris R.D., Anez D., French S., Sobolev V.L. Theoretical and computational studies of carbon nanotube composites and suspensions: Electrical and thermal conductivity // Physical Review B. 2005. Т. 71. № 10. С. 104–201.
8. Исследование электрической проводимости в спиртовых суспензиях многослойных углеродных нанотрубок / Ю.В. Панин [и др.] // Вестник Воронежского государственного технического университета. 2012. Т. 8. № 2. С. 70–72.
9. Иванов А.В., Ивахнюк Г.К., Медведева Л.В. Методы управления свойствами углеводородных жидкостей в задачах обеспечения пожарной безопасности // Пожаровзрывобезопасность. 2016. Т. 26. № 9. С. 30–37.
10. 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.
11. Удовицкий В.Г. Методы оценки чистоты и характеристики свойств углеродных нанотрубок // Физическая инженерия поверхности. 2009. ФИП ФИП PSE. 2009. Т. 7. № 4. Vol. 7. № 4. С. 351–373.
12. ТУ 2319-004-71371272-2006. Керосин. Фасовка. Упаковка. Маркировка. Транспортирование и хранение. СПб., 2006. 1 с.
13. ГОСТ 10227–86. Топлива для реактивных двигателей. Технические условия. М.: Стандартинформ, 2009. 9 с.
14. Ивахнюк Г.К., Матюхин В.Н., Клачков В.А., Шевченко А.О., Князев А.С., Ивахнюк К.Г., Иванов А.В., Родионов В.А. Способ и устройство управления физико-химическими процессами в веществе и на границе раздела фаз: пат. № 2479005. Рос. Федерации; опубл. 10.04.2013, Бюл. № 10.

15. Оценка воздействия электрофизической обработки на физико-химические свойства нефтепродуктов / Р.Р. Гарифулин [и др.] // Ecology and development of society. 2013. № 1 (7). С. 29.

16. Симонова М.А. Электрофизический способ снижения пожарной опасности хранения и транспортировки углеводородных топлив: дис. ... канд. техн. наук. СПб., 2011. 123 с.

References

1. Veryovkin V.N. Standards and norms electrostatic spark protection // Energy Safety and Energy Economy. 2008. № 1 (22). pp. 41–48.

2. Popov B.G., Verevkin V.N., Bondar V.A., Gorshkov V.I. Sticheskoye elektrichestvo v khimicheskoy promyshlennosti. 2-ye izd., per. i dop. / pod red. B.I. Sazhina [Static electricity in the chemical industry. Ed. 2 nd, republished and additional. Ed. B. I. Sazhin]. Leningrad: Chemistry, 1977. 240 p.

3. Khaidarov A.F., Klimentova G.Yu. Komponenty antistaticheskikh prisadok k dizel'nomu toplivu [Components of antistatic additives to diesel fuel] // Vestnik Kazanskogo tekhnologicheskogo universiteta. 2014. Vol. 17. № 1. pp. 266–267.

4. State Standard 31613–2012. Static electricity spark safety. General technical requirements and test methods. Moscow, Standartinform Publ., 2012. 20 p. (in Russian).

5. Bobrovsky S.A., Yakovlev E.I. Zashchita ot staticheskogo elektrichestva v neftyanoy promyshlennosti [Protection from static electricity in the oil industry]. Moscow: Nedra, 1983. 160 p.

6. Gorovykh O.G., Orazbaev A.R. Opredeleniye vremeni relaksatsii ob'yemnogo elektrostaticheskogo zaryada, vnosimogo v rezervuary s postupayushchey dielektricheskoy uglevodorodnoy zhidkost'yu [Determination of the relaxation time of a bulk electrostatic charge introduced into reservoirs with an incoming dielectric hydrocarbon liquid] // Herald of Polotsk State University. Series C, Fundamental sciences. 2015. pp. 66–70.

7. Foygel M., Morris R.D., Anez D., French S., Sobolev V.L. Theoretical and computational studies of carbon nanotube composites and suspensions: Electrical and thermal conductivity. Physical Review B. 2005. Vol. 71. № 10. p. 104–201.

8. Panin Yu.V., Prilepo Ju.P., Torba Zh.N., Chujko A.G. Study of electrical conductivity in alcohol suspensions of multilayer carbon nanotubes // Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo tekhnicheskogo universiteta. 2012. Vol. 8. № 2. pp. 70–72 (in Russian).

9. Ivanov A.V., Ivakhnyuk G.K., Medvedeva L.V. Methods of control properties of hydrocarbon liquids in the problems of fire safety. Fire and Explosion Safety. 2016. Vol. 9. № 9. pp. 30–37.

10. Bobrinetskii I.I., Nevolin V.K., Simunin M.M. Tekhnologiya proizvodstva uglerodnykh nanotrubok metodom kataliticheskogo piroliza etanola iz gazovoy fazy [Technology of production of carbon nanotubes by the method of catalytic pyrolysis of ethanol from the gas phase] // Khimicheskaya tekhnologiya. 2007. Vol. 8. № 2. pp. 58–62.

11. Udovitsky V.G. Metody otsenki chistoty i kharakterizatsii svoystv uglerodnykh nanotrubok [Methods for estimating the purity and characterization of the properties of carbon nanotubes] // Fizicheskaya inzheneriya poverkhnosti. 2009. Vol. 7. № 4. pp. 351–373.

12. Tekhnicheskoye usloviye [Specifications] 2319-004-71371272-2006. Kerosin. Fasovka. Upakovka. Markirovka. Transportirovaniye i khraneniye. [Kerosene. Packing. Packaging. Marking. Transportation and storage.] SPb., 2006. 1 p. (in Russian).

13. State Standard 10227–86. Jetfuels. Specifications. M.: Standartinform, 2009. 9 p. (in Russian).

14. Ivakhnyuk G.K., Matjukhin V.N., Klachkov V.A., Shevchenko A.O., Knjazev A.S., Ivakhnyuk K.G., Ivanov A.V., Rodionov V.A., Sposob i ustroystvo upravleniya fiziko-khimicheskimi protsessami v veshchestve i na granitse razdela faz. [Method and device of physicochemical processes control in matter and interfacial.]: patent RF № 2479005, 2013.

15. Garifulin R.R., Simonova M.A., Zykov A.V., Ivanov A.V. Otsenka vozdeystviya elektrofizicheskoy obrabotki na fiziko-khimicheskiye svoystva nefteproduktov [Evaluation of the effect of electrophysical treatment on the physicochemical properties of petroleum products] // Ecology and development of society. 2013. № 1 (7). pp. 29–31.

16. Simonova M.A. Elektrofizicheskiy sposob snizheniya pozharnoy opasnosti khraneniya i transportirovki uglevodorodnykh topliv: dis. ... kand. tekhn. nauk. SPb., 2011. 123 p.