

Научная статья

УДК 546.212.03:53

ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЙ МЕТОД СНИЖЕНИЯ ПОЖАРНОЙ ОПАСНОСТИ ЖИДКИХ УГЛЕВОДОРОДОВ

✉ Емельянова Анна Николаевна.

Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России, Санкт-Петербург, Россия.

Шешина Наталья Ивановна;

Рамзани Мовафаг Сара.

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет), Санкт-Петербург, Россия

✉ yemelyanova.a@igps.ru

Аннотация. Рассмотрены результаты воздействия частотно-модулированного электрического потенциала на изменение давления насыщенных паров индивидуальных углеводородов. В ходе экспериментов было выявлено увеличение давления насыщенных паров бензола, толуола, октана, изооктана, этанола и уменьшение давления насыщенного пара тетрахлорметана. Получены экспериментально и обсуждены закономерности изменения скоростей испарения исследуемых веществ в диапазоне температур 20–35 °С. Предпринята попытка объяснения выявленных закономерностей изменения давления насыщенных паров углеводородов при электрофизическом воздействии с позиции теории межмолекулярных взаимодействий.

Ключевые слова: переменный частотно-модулируемый потенциал, давление насыщенных паров, углеводороды, дифференцирование, скорость испарения, межмолекулярные взаимодействия

Для цитирования: Емельянова А.Н., Шешина Н.И., Рамзани Мовафаг Сара. Электрофизический метод снижения показателей пожарной опасности жидких углеводородов // Науч.-аналит. журн. «Вестник С.-Петерб. ун-та ГПС МЧС России». 2023. № 2. С. 17–25.

Scientific article

ELECTROPHYSICAL METHOD FOR REDUCING FIRE HAZARD INDICATORS OF LIQUID HYDROCARBONS

✉ Emelyanova Anna N.

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

Sheshina Natalia I.;

Ramzani Movafag Sarah.

Saint-Petersburg state institute of technology (technical university), Saint-Petersburg, Russia

✉ yemelyanova.a@igps.ru

Abstract. The results of the influence of frequency-modulated electric potential on the change in the pressure of saturated vapors of individual hydrocarbons are considered. During the experiments, an increase in the pressure of saturated vapors of benzene, toluene, octane, isooctane, ethanol and a decrease in the pressure of saturated vapor of carbon tetrachloride were revealed. Regularities of changes in the evaporation rates of the studied substances in the temperature range 20–35 °C were obtained experimentally and discussed. An attempt was made to explain the revealed regularities of changes in the pressure of saturated hydrocarbon vapors under electrophysical action from the standpoint of the theory of intermolecular interactions.

Keywords: variable frequency-modulated potential, saturated vapor pressure, hydrocarbons, differentiation, evaporation rate, intermolecular interactions

For citation: Emelyanova A.N., Sheshina N.I., Ramzani Movafag Sarah. Electrophysical method for reducing fire hazard indicators of liquid hydrocarbons // Scientific and analytical journal «Vestnik Saint-Petersburg university of State fire service of EMERCOM of Russia». 2023. № 2. P. 17–25.

Введение

Исследования равновесий между жидкостью и паром имеет первостепенное значение для разработки и оптимизации как процессов разделения, так и при их обращении – транспорте и хранении.

Известно, что дистилляция и ректификация относятся к наиболее эффективным физическим методам разделения, широко применяемым в химической технологии. Процесс разделения зависит от очень многих факторов, главным образом от свойств смеси, а также от характеристики колонны и её насадки и от рабочих параметров. Если считать, что и при ректификации межмолекулярные силы оказывают значительное влияние [1], то становится понятным, что возможность управления их взаимодействием будет способствовать более эффективно протеканию процесса разделения.

Для оптимизации решения задачи по разделению необходимо знать физико-химические соотношения в системе «давление пара – температура». Данное соотношение является основой для построения кривых равновесия, которые характеризуют связь между концентрацией жидкости x_B и соответствующей концентрацией пара y^* в состоянии равновесия, а также используются для определения числа теоретических тарелок [1], определяющих эффективность разделяющей способности дистилляционных и ректификационных колонн.

В научно-технических источниках имеются сведения о влиянии электрических полей различной природы на скорость испарения жидкости [2, 3]. Однако возможности электрофизического управления скоростями испарения жидких углеводородов, в зависимости от их природы и химической структуры, исследователями до сих пор не оценены.

Методы исследования

В качестве исследуемых объектов использовали жидкие углеводороды, основные физико-химические характеристики которых приведены в табл. 1 [4–6].

Таблица 1

Физико-химические константы использованных в исследовании углеводородов

Вещество	Дипольный момент μ , Д	Диэлектрическая проницаемость, ϵ	Поверхностное натяжение σ , мН/м (при 20 °С)
Бензол	0	2,23	28,9
Толуол	0,37	2,3	28,5
Октан	0	2	21,8
Изооктан (2-метилгептан)	0	2,1	18,77
Этанол	1,68	25,0	23,1
Тетрахлорметан	0	2,23	25,7

Измерение давления паров проводилось в равновесных условиях [1]. В колбу 1 (рис. 1) помещалась исследуемая жидкость в объёме 100 мл, затем колбу закрывали пробкой с термометром 0–150 °С. Ртутный резервуар термометра 2 погружался в жидкость. Колба погружалась в термостат с водой. Припаянный боковой отвод колбы сообщался с вакуумметром 4 со шкалой до -1 кгс/см² и линией откачки воздуха. К линии откачки воздуха подключают вакуум-насос. Аппарат предварительно проверяют на герметичность путём откачки воздуха и наблюдением за показаниями вакуумметра, который после насыщения внутреннего пространства прибора парами углеводорода не должен показывать увеличения давления в системе. Устанавливают термостат на 15 °С. Дожидаются заданного значения температуры. Затем откачивают воздух из прибора до значения 0,7 кгс/см². Далее, увеличивают температуру в термостате на 5 °С и ждут установления постоянных показаний вакуумметра, которые записывают при данной температуре. Процедуру повторяют с шагом в 5 °С до 75 °С. Затем порция разливалась в две колбы. С углеводородом из первой колбы проводилось измерение давления паров без обработки, во второй колбе углеводород подвергался обработке частотно-модулированным потенциалом в течение 30 мин путём погружения в него электрода от генератора [7]. Данные измерения были проведены со всеми вышеупомянутыми углеводородами.

В результате данного эксперимента было обнаружено, что давление насыщенных паров углеводородов после электрофизической обработки увеличилось, за исключением давления паров тетрахлорметана, давление насыщенного пара которого уменьшилось.

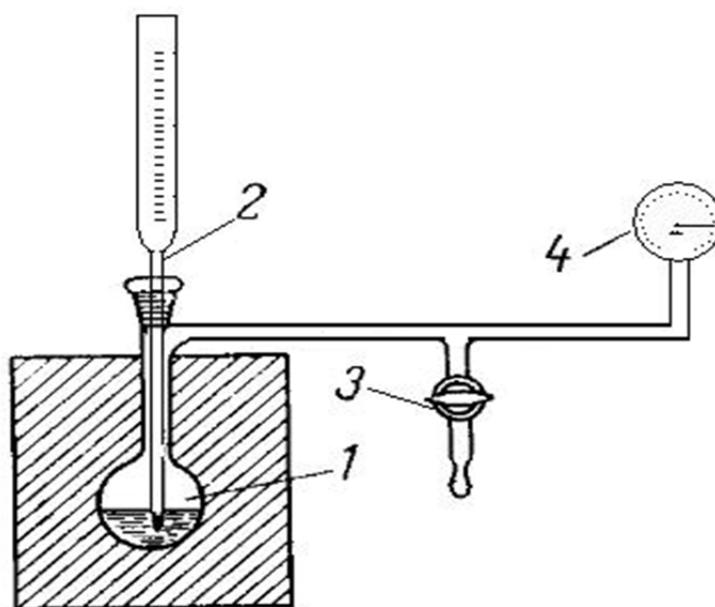


Рис. 1. Схема экспериментальной установки:
1 – колба; 2 – термометр; 3 – кран; 4 – вакуумметр

Экспериментальные данные значений давления паров электрофизически обработанных и необработанных углеводородов представлены в виде табл. 2. Подобные исследования проведены в работе [8].

Таблица 2

Экспериментальные данные зависимости давления насыщенных паров жидких углеводородов от температуры

t, °C	Бензол		Толуол		Октан		Изооктан		Этанол		Тетрахлорметан	
	P _s , кПа											
	до	после										
15	243	244	371	374	370	370	348	351	358	363	243	243
20	265	269	379	382	382	388	378	388	378	383	269	264
25	287	291	395	399	390	398	408	430	400	402	295	287
30	313	320	411	416	398	410	454	478	424	430	320	313
35	343	350	427	433	408	424	508	528	463	469	350	339
40	373	379	445	457	420	438	566	588	502	507	383	372
45	401	406	463	482	432	452	638	660	538	545	416	405
50	435	442	485	509	446	466	720	740	584	590	453	445
55	475	482	509	533	460	482	–	–	628	633	497	486
60	519	526	533	561	476	500	–	–	680	685	545	534
65	571	578	555	587	494	518	–	–	–	–	593	582
70	630	633	583	615	514	540	–	–	–	–	662	649
75	699	703	615	645	538	564	–	–	–	–	722	711

Для наглядности также представлен график (рис. 2), отображающий зависимость величины значений давления насыщенного пара от температуры (для октана). Ввиду высокой летучести изооктана и этанола эксперимент с ними проводился с нагреванием не до 75 °C, а до 50 °C и 60 °C соответственно. При их нагревании выше указанных значений в аппарате при заданных условиях возникало избыточное давление, что делало невозможным дальнейшие измерения данным способом.

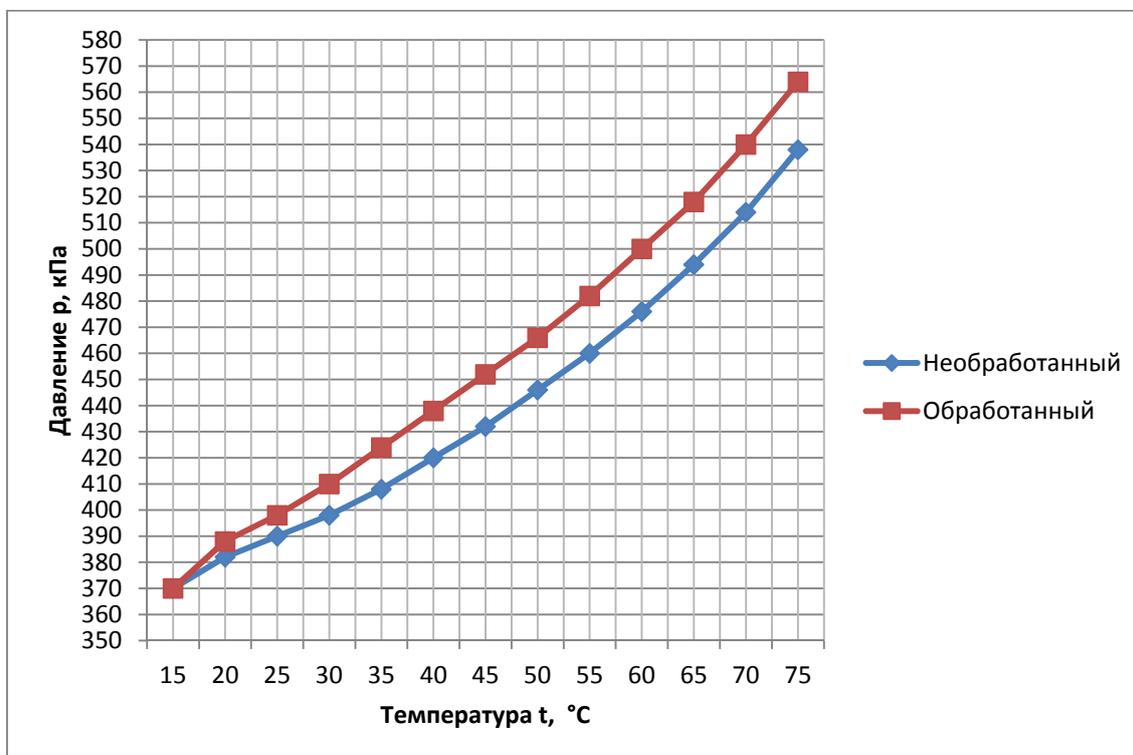


Рис. 2. Зависимости изменения давления насыщенных паров октана от температуры для индивидуального углеводорода и электрофизически обработанного углеводорода

Результаты исследования и их обсуждение

Обсуждение результатов экспериментов разумно начать с краткого изложения теории жидкого состояния вещества и межмолекулярных взаимодействий.

Считают, что жидкости – это, прежде всего, растворы [9]. Чистые жидкости – в сущности, абстракция, к которой в практике эксперимента удаётся приблизиться лишь очень редко и большим трудом. Взаимодействия между частицами жидкости можно подразделить на сильные, средние и слабые. Именно средние и в особенности слабые, в том числе ван-дер-ваальсовские взаимодействия между соседними частицами, определяют молекулярное строение большинства жидкостей и являются одним из факторов, обуславливающих существование жидкой фазы.

В жидких веществах всегда протекают физические или химические процессы, и они так или иначе связаны с процессами теплового движения тех частиц, из которых состоит жидкость. Это броуновские скачки и броуновские вращения молекул, колебания молекул. Это могут быть процессы перераспределения водородных связей и обратимые химические реакции между ассоциированными комплексами молекул. Следует отметить, что наличие дипольного момента не является необходимым или достаточным условием для образования ассоциированных комплексов молекул, таким образом, эти комплексы могут возникать и в неполярных веществах.

В реальных конденсированных системах одновременно существуют и проявляются различные формы межмолекулярных взаимодействий, налагающиеся друг на друга. Межмолекулярные взаимодействия принято условно подразделять на две основные группы в соответствии с механизмом, радиусом действия или относительной силой. Во взаимодействиях первой группы основную роль играет связь рассматриваемой молекулы с одной или несколькими молекулами из числа её ближайших соседей. Взаимодействия второго типа определяются воздействием всего ансамбля молекул, окружающих рассматриваемую молекулу, на свойства последней. Данный тип взаимодействий называют универсальным [10]. Универсальные взаимодействия проявляются всегда. Различными составляющими универсального взаимодействия являются ориентационная, индукционная, дисперсионная.

В проделанной экспериментальной работе использовались жидкие углеводороды различного строения, в которых присутствуют вышеперечисленные явления. Общепринято, что бензол и тетрахлорметан, являются неполярными диэлектриками, так как в основном состоянии дипольный момент их молекул равен нулю. Но в действительности даже при комнатной температуре значительная часть молекул этих веществ находится в возбужденных колебательных состояниях, причем многие из них (13 % молекул CCl_4 и около 3 % молекул C_6H_6) имеют дипольный момент [11]. Из всех использованных веществ только этанол имеет существенно выраженные водородные связи, которые приводят к образованию цепочечных ассоциатов [11].

Из всего вышесказанного следует, что во всех жидкостях существуют надмолекулярные структуры, обусловленные межмолекулярными взаимодействиями и влияющие на макроскопические свойства, такие как, например, испаряемость.

Так как межмолекулярные взаимодействия имеют электростатическую природу, то воздействие электрического потенциала, использованного в проделанной работе, будет влиять на них. В свою очередь, изменение силы межмолекулярных взаимодействий приводит к перестраиванию надмолекулярных структур.

Также следует учесть индивидуальное, молекулярное строение каждого углеводорода. В случае бензола, этанола, октана, изооктана и толуола в эксперименте наблюдалось увеличение давления насыщенных паров (P_s) после воздействия частотно-модулированного потенциала, в то время как P_s тетрахлорметана уменьшилось. Из всех перечисленных углеводородов тетрахлорметан отличается симметричным, сфероподобным строением молекулы. Возможно, что воздействие частотно-модулированного потенциала на подобные

молекулы приводит к их переориентации таким образом, что образуются более упорядоченные надмолекулярные структуры, что приводит к меньшей испаряемости вещества.

В табл. 3 приведены некоторые значения скоростей испарения для сопоставляемых углеводородов: октан/изооктан – с целью оценки влияния изомерии строения; этанол/тетрахлорметан – для установления влияния полярности молекул углеводородов.

Численно доказать влияние частотно-модулированного потенциала на физико-химические свойства вещества (исследуемых жидких углеводородов) возможно путем сравнения скоростей их испарения, что было достигнуто путем дифференцирования кривых $P_s=f(t, ^\circ\text{C})$ в температурном диапазоне, соответствующем требованиям [12].

Дополнительную информацию о надмолекулярных перестройках в веществе жидких углеводородов можно получить, сопоставляя величины скоростей их испарения в виде индивидуальных веществ и электрофизически обработанных. Дифференцирование экспериментальных зависимостей $P_s=f(t, ^\circ\text{C})$ осуществлялось в программной среде Mathcad в диапазоне температур исследования 20–80 °С.

Таблица 3

Результаты дифференцирования кривых P и t для пар октан/изооктан и этанол/тетрахлорметан (скорость испарения/кПа / °С)

Октан		Изооктан		Этанол		Тетрахлорметан	
до	после	до	после	до	после	до	после
2,4	3,6	6,0	7,4	4,0	4,0	5,2	4,2
1,6	2,0	6,0	8,4	3,8	4,4	5,2	4,6
1,6	2,4	9,2	9,6	4,8	5,6	5,6	4,8
2,0	2,8	10,0	10,8	7,6	7,8	6,0	5,0

Наглядной иллюстрацией влияния электрофизической обработки жидких углеводородов в зависимости от их полярности и особенностей строения служат графики на рис. 3, 4.

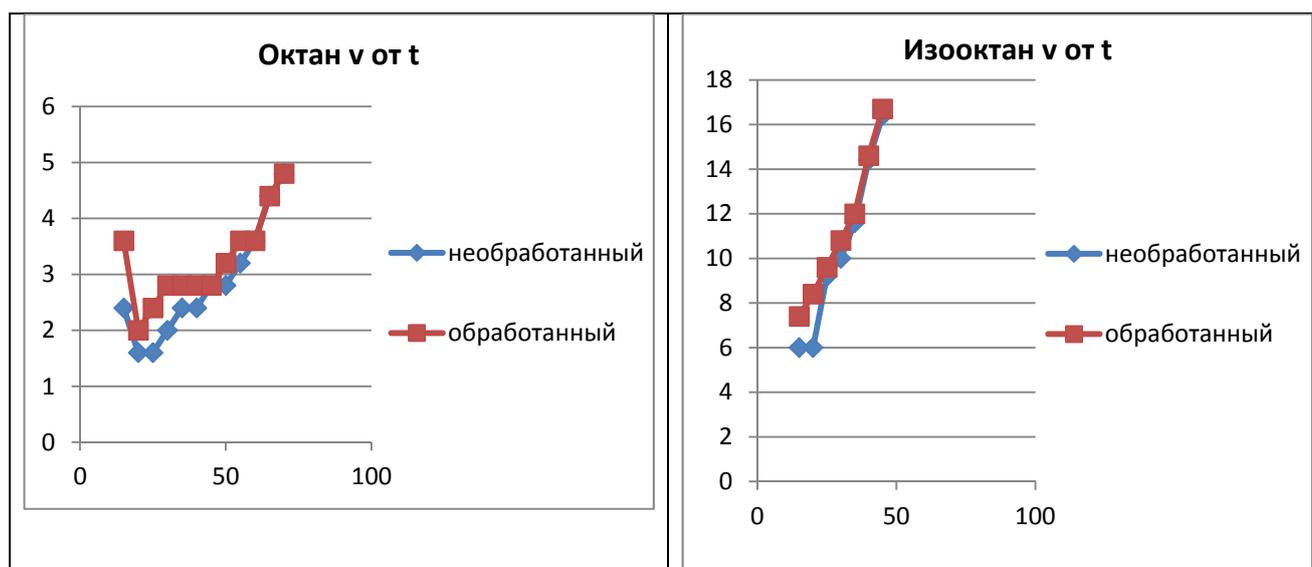


Рис. 3. Графики сравнения скоростей испарения октана/изооктана в зависимости от электрофизической обработки, свидетельствующей о практическом отсутствии влияния изомерии строения

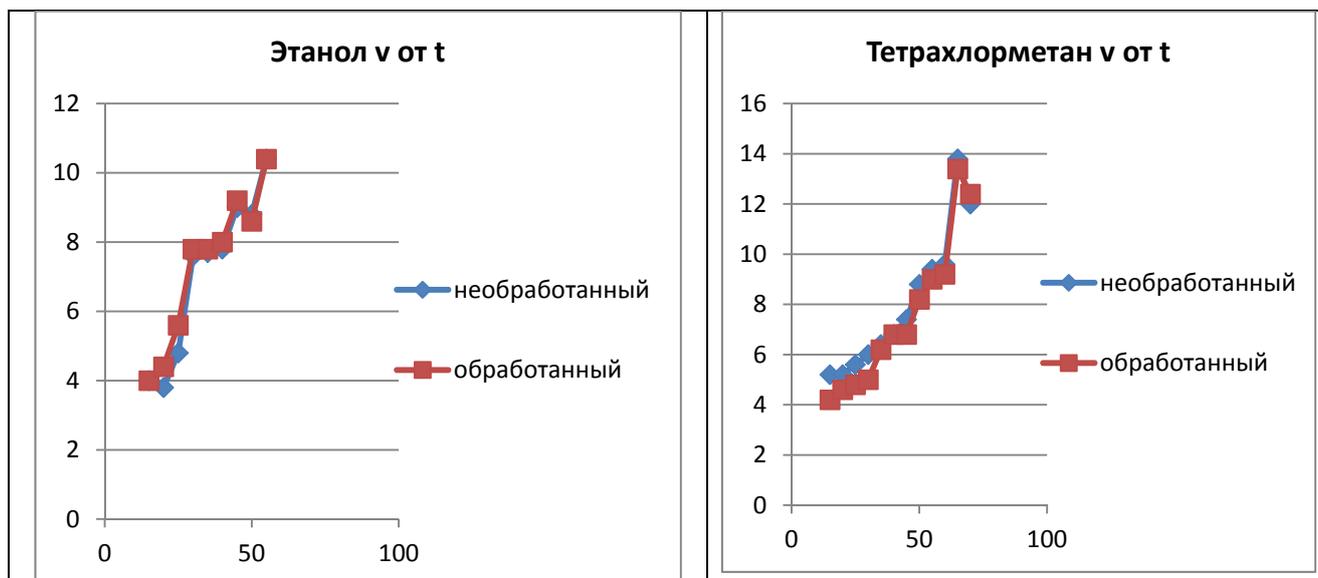


Рис. 4. Графики сравнения скоростей испарения этанола/тетрахлорметана в зависимости от электрофизической обработки, свидетельствующей о наличии их инверсии

Заключение

Таким образом, полученные результаты являются основанием для следующих выводов:

1. Электрофизическая обработка жидких углеводородов целенаправленно воздействует на межмолекулярное взаимодействие в них.

2. Для жидких углеводородов, обладающих дипольным моментом увеличения и, соответственно, скорости испарения, убеждают в правомерности ранее высказанной гипотезы о влиянии межмолекулярных взаимодействий (ослабление водородных связей).

3. Влияние изомерии строения исследованных углеводородов (октан/изооктан) иллюстрирует практическое отсутствие различий скоростей испарения для них.

4. Инверсия скорости испарения для не обладающей сферически-симметричной молекулы тетрахлорметана, по сравнению с этанолом, свидетельствует об усилении межмолекулярных взаимодействий (уплотнений).

5. Этанол в силу наличия дипольного момента (ассоциаты, на основе водородных связей) под действием переменного частотно-модулированного потенциала испаряется быстрее (вследствие ослабления водородных связей).

6. Результаты могут быть применены для электрофизической обработки углеводородного топлива.

7. Различия степени влияния переменного частотно-модулированного потенциала на межмолекулярные взаимодействия в жидких углеводородах позволяют ожидать физико-химического «отклика» этих изменений на эффективность разделения (дистилляция и ректификация).

Список источников

1. Крель Э. Руководство по лабораторной ректификации: пер. с нем. / под ред. В.М. Олевского. М.: Изд-во иностранной литературы, 1960. 631 с.

2. Красиков Н.Н. О бесконтактном электрополевым воздействии на жидкие системы // Журнал технической физики. 2000. Т. 70. № 10. С. 120–121.

3. Селитреников А.В., Зевацкий Ю.Э. Влияние электрического поля на скорость испарения жидкостей // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2010. № 7 (33). С. 33–36.

4. Справочник химика / под ред. Б.П. Никольского. М.-Л.: Химия, 1982. Т. 1. С. 963–981.
5. Краткий справочник физико-химических величин. 10-е изд., испр. и доп. / под ред. А.А. Равделя, А.М. Пономаревой. СПб.: «Иван Федоров», 2003. С. 159.
6. Варгафтик Н.Б. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. М., 1972. 720 с.
7. Ивахнюк Г.К., Шевченко А.О., Лугавцов О.В., Суворов А.И. Устройство для ускорения процесса преобразования вещества: Пат.2292235 Рос. Федерация; МКИ4 6 В 02 с 19/18.; заяв. 22.10.2004; опубл. 27.01.2007.
8. Влияние переменного частотно-модулируемого потенциала на давление насыщенных паров углеводородов / А.И. Поляков [и др.]: материалы Науч. конф., посвящ. 186-й годовщ. образов. С.-Петерб. гос. технол. ин-та (техн. ун-та). СПб.: Изд-во С.-Петерб. гос. технол. ин-та (техн. ун-та). 2014. 275 с.
9. Шахпаронов М.И. Введение в современную теорию растворов (Межмолекулярные взаимодействия. Строение. Простые жидкости): учеб. пособие для вузов. М.: Высш. школа, 1976. 296 с.
10. Мейстер Т.Г. Электронные спектры многоатомных молекул. Л.: Изд-во Лен. ун-та, 1969. 206 с.
11. Шахпаронов М.И. Современные проблемы теории жидкостей. М.: Изд-во МГУ, 1968. Т. 1. 189 с.
12. СанПиН 1.2.3685–21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания (с изм. на 30 дек. 2022 г.). Доступ из справ.-правового портала «Гарант».

References

1. Krel' E. Rukovodstvo po laboratornoj rektifikacii: per. s nem. / pod red. V.M. Olevskogo. M.: Izd-vo inostrannoj literatury, 1960. 631 с.
2. Krasikov N.N. O beskontaktном elektropolevom vozdejstvii na zhidkie sistemy // Zhurnal tekhnicheskoy fiziki. 2000. Т. 70. № 10. S. 120–121.
3. Selitrenikov A.V., Zevackij Yu.E. Vliyanie elektricheskogo polya na skorost' ispareniya zhidkостей // Izvestiya Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo instituta (tekhnicheskogo universiteta). 2010. № 7 (33). S. 33–36.
4. Spravochnik himika / pod red. B.P. Nikol'skogo. M.-L.: Himiya, 1982. Т. 1. S. 963–981.
5. Kratkij spravochnik fiziko-himicheskikh velichin. 10-e izd., ispr. i dop. / pod red. A.A. Ravdelya, A.M. Ponomarevoj. SPb.: «Ivan Fedorov», 2003. S. 159.
6. Vargaftik N.B. Spravochnik po teplofizicheskim svojstvam gazov i zhidkостей. M., 1972. 720 s.
7. Ivahnyuk G.K., Shevchenko A.O., Lugavcov O.V., Suvorov A.I. Ustrojstvo dlya uskoreniya processa preobrazovaniya veshchestva: Pat.2292235 Ros. Federaciya; MКИ4 6 В 02 s 19/18.; zayav. 22.10.2004; opubl. 27.01.2007.
8. Vliyanie peremennogo chastotno-moduliruемого potenciala na davlenie nasyshchennyh parov uglevodorodov / A.I. Polyakov [i dr.]: materialy Nauch. konf., posvyashch. 186-j godovshch. obrazov. S.-Peterb. gos. tekhnol. in-ta (tekh. un-ta). SPb.: Izd-vo S.-Peterb. gos. tekhnol. in-ta (tekh. un-ta). 2014. 275 s.
9. Shahparonov M.I. Vvedenie v sovremennuyu teoriyu rastvorov (Mezhmolekulyarnye vzaimodejstviya. Stroenie. Prostyie zhidkosti): ucheb. posobie dlya vuzov. M.: Vyssh. shkola, 1976. 296 s.
10. Mejster T.G. Elektronnye spektry mnogoatomnyh molekul. L.: Izd-vo Len. un-ta, 1969. 206 s.

11. Shahparonov M.I. *Sovremennye problemy teorii zhidkostej*. M.: Izd-vo MGU, 1968. Т. 1. 189 с.
12. SanPiN 1.2.3685–21. *Gigienicheskie normativy i trebovaniya k obespecheniyu bezopasnosti i (ili) bezvrednosti dlya cheloveka faktorov sredy obitaniya (s izm. na 30 dek. 2022 g.)*. Dostup iz sprav.-pravovogo portala «Garant».

Информация о статье:

Статья поступила в редакцию: 16.05.2023; одобрена после рецензирования: 07.06.2023; принята к публикации: 08.06.2023

Information about the article:

The article was submitted to the editorial office: 16.05.2023; approved after review: 07.06.2023; accepted for publication: 08.06.2023

Сведения об авторах:

Емельянова Анна Николаевна, преподаватель кафедры пожарной безопасности технологических процессов и производств Санкт-Петербургского университета ГПС МЧС России (196105, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 149), e-mail: yemelyanova.a@igps.ru

Шешина Наталья Ивановна, заведующая учебной лабораторией кафедры инженерной защиты окружающей среды Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) (190013, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26), e-mail: rabota1207@list.ru

Рамзани Мовафаг Сара, аспирант Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета) (190013, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26)

Information about the authors:

Emelyanova Anna N., lecturer of the department of fire safety of technological processes and productions of Saint-Petersburg university of State fire service of EMERCOM of Russia (196105, Saint-Petersburg, Moskovsky ave., 149), e-mail: yemelyanova.a@igps.ru

Sheshina Natalia I., head of the educational laboratory of the department of environmental engineering of Saint-Petersburg state technological institute (technical university) (190013, Saint-Petersburg, Moskovsky ave., 26), e-mail: rabota1207@list.ru

Ramzani Movafag Sara, postgraduate student of Saint-Petersburg state institute of technology (technical university) (190013, Saint-Petersburg, Moskovsky ave., 26)