
ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ЛИКВИДАЦИИ ПОСЛЕДСТВИЙ ЧРЕЗВЫЧАЙНЫХ СИТУАЦИЙ

ОБЕСПЕЧЕНИЕ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ТРАНСПОРТИРОВКИ НЕФТЕПРОДУКТОВ ПУТЕМ РЕАГЕНТНОЙ МОДИФИКАЦИИ

А.Ю. Сорокин;

А.В. Иванов, кандидат технических наук;

М.А. Симонова, кандидат технических наук, доцент.

Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России

Представлены результаты исследований физических и электрофизических свойств модифицированных углеводородных жидкостей, влияющих на возможность образования заряда статического электричества и образование пожарной опасности транспортировки нефтепродуктов. Модификация заключалась в диспергировании в жидкостях углеродных наноматериалов, содержащих многослойные углеродные нанотрубки, которые были получены методом каталитического пиролиза на установке «CVDomna». Многослойные углеродные нанотрубки функционализировались реагентным методом, а их структуры исследованы методом рамановской спектроскопии.

Ключевые слова: наножидкость, рамановская спектроскопия, статическое электричество, углеродные наноструктуры, углеводородные жидкости, нефтепродукт

ENSURING OF ELECTROSTATIC SAFETY OF TRANSPORTATION OF OIL PRODUCTS BY REAGENT MODIFICATION

A.Yu. Sorokin; A.V. Ivanov; M.A. Simonova.

Saint Petersburg university of State fire service of EMERCOM of Russia

The results of studies of the physical and electrophysical properties of modified hydrocarbon liquids affecting the possibility of the formation of a static electricity charge and the formation of a fire hazard of transportation of petroleum products are presented. The modification consisted in dispersing in liquids of carbon nanomaterials containing multi-walled carbon nanotubes, which were obtained by catalytic pyrolysis at the «CVDomna» installation. Multi-walled carbon nanotubes were functionalized by a reagent method, and their structures were investigated by Raman spectroscopy.

Keywords: nanofluids, raman spectroscopy, static electricity, electrostatic intrinsic safety, carbon nanostructures, hydrocarbon fluids, oil products

Электризация жидкостей происходит при различных процессах и операциях (распыление, перемешивание, гомогенизация, барботирование, транспортировка и др.). Значительная пожарная опасность может возникать при обращении с непроводящими углеводородными жидкостями. При этом необходимо соблюдать требования

электростатической искробезопасности (ЭСИБ) и учитывать возможные проявления статического электричества (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.

Согласно ГОСТ 31613–2012 для обеспечения электростатической ЭСИБ необходимо соблюдение условий, при которых значение энергии разряда не превышало критических значений для соответствующих парообразных смесей [4].

При использовании антистатических присадок, при определенной концентрации примесей в нефтепродукте возможна его наибольшая электризация. Экспериментально установлено, что при удельном электрическом сопротивлении порядка 10^{11} 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 [6]. 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 [7], 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 % [8].

В качестве объектов исследования были выбраны углеродные наноматериалы, содержащие MWCNT, которые были получены методом каталитического пиролиза на установке «CVDomna» [9]. Наноматериалы подвергались реагентной модификации для улучшения их эксплуатационных характеристик [10].

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	+	–	+	+
MWCNT (O) нр	+	+	–	+
MWCNT (O) пр	+	–	+	+

Оценка изменения характеристических пиков углеродного наноматериала с MWCNT при их функционализации проводилась методом рамановской спектроскопии на установке «Ntegra Spectra» с длиной волны лазера 532 нм.

Углеродный наноматериал «MWCNT(O)» изначально содержал достаточно большое количество структурированного углеродного материала и имел хорошо выраженную G-полосу в области $1\ 600\ \text{см}^{-1}$. D-полоса в области $1\ 400\ \text{см}^{-1}$ также была значительно выражена, что может говорить о наличии в образце аморфного углерода (рис. 1). Наноматериал «MWCNT(H)» не имел хорошо выраженной G-полосы, в то время как D-полоса, характеризующая наличие аморфного углерода, была выражена отчетливо (рис. 2), что может говорить о низком качестве исходного наноматериала.

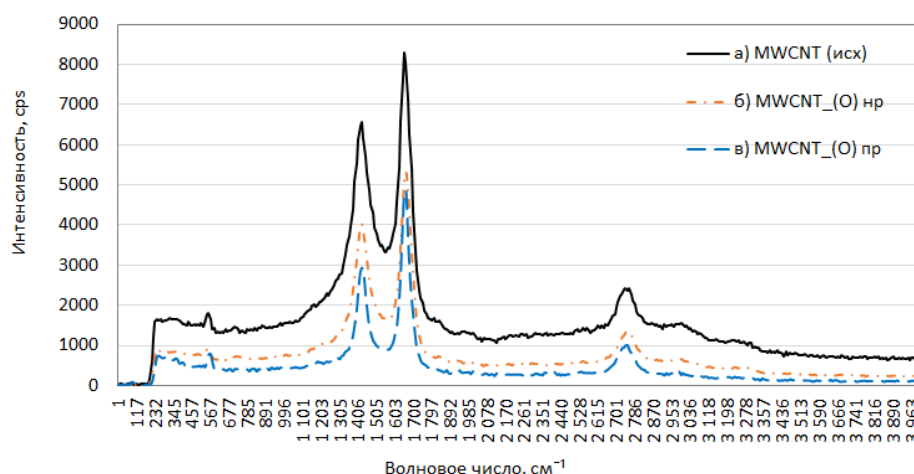


Рис. 1. Рамановский спектр наноматериала MWCNT (O): а) исходный материал; б) MWCNT в нерастворимом осадке; в) MWCNT во взвеси

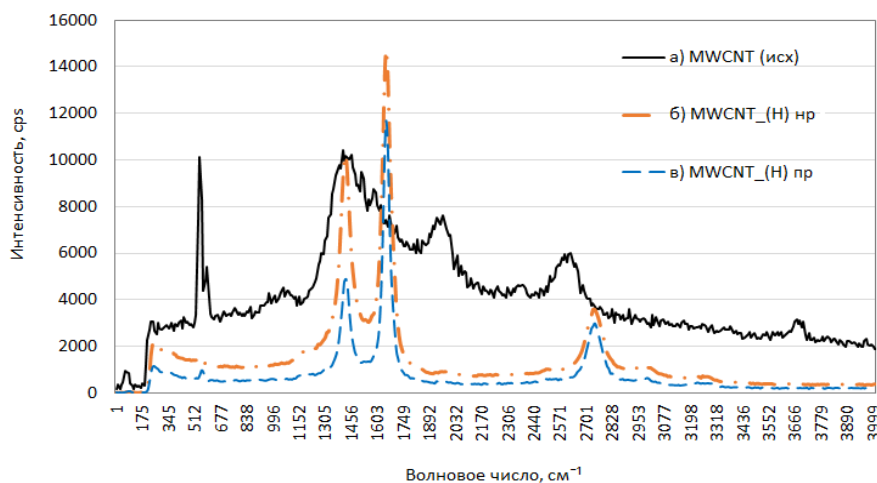


Рис. 2. Рамановский спектр наноматериала MWCNT (H) при его функционализации: а) исходный материал; б) MWCNT в нерастворимом осадке; в) MWCNT во взвеси

После функционализации рамановские спектры наноматериалов «MWCNT(O)» и «MWCNT(H)» характеризовались интенсивной G-полосой. Интенсивность D-полосы, характеризующая дефектность MWCNT в наноматериале, выше для образцов, полученных при центрифугировании взвеси функционализированных нанотрубок «MWCNT(O)» в сравнении с образцами «MWCNT(H)».

В качестве базовых жидкостей использовался бензин НЕФРАС-С2-80/120 [11, 12] и керосин «ТС-1» [13, 14]. Сводные данные о свойствах жидкостей приведены в табл. 2.

Таблица 2. Свойства исследуемых жидкостей

Свойства	Керосин «ТС-1»	Бензин НЕФРАС-С2-80/120
Молярная масса, кг/кмоль	~ 156	~ 114
Температура вспышки, °С	≥ 28	-17
Плотность при 20 °С, кг/м ³	≥ 781	720
Поверхностное натяжение при 25 °С, Н/м	~ 0,024	~ 0,021

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.

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 СЭ, связанных с электризацией жидкостей.

Взрывы паровоздушных смесей жидких углеводородов при разрядах СЭ возможны при наличии над зеркалом жидкости паров 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, с; $S_{\text{исп}}$ – площадь испарения, м².

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 м³ при температуре воздуха 25 °С и кратности воздухообмена 6 ч⁻¹. Потеря массы фиксировалась на лабораторных весах марки «ВЛТЭ-5000» в течение трех часов для бензина НЕФРАС-С2-80/120 и семи суток для керосина «ТС-1».

По результатам измерений можно сделать вывод, что внедрение MWCNT в базовую жидкость позволяет снизить интенсивность испарения в среднем на 30 % для бензина НЕФРАС-С2-80/120 (рис. 3). Для керосина «ТС-1» с наноматериалом MWCNT(O) наблюдалось снижение интенсивности испарения на 38 %, а для MWCNT(H) интенсивность испарения наножидкости осталась практически на прежнем уровне, что может быть объяснено сорбционными свойствами веществ (рис. 4).

При аварии транспорта нефтепродуктов возможно утечка углеводородных жидкостей. Скорость истечения наножидкостей определялась методом каплепадения. Измерения показывают, что скорость истечения наножидкостей на основе бензина НЕФРАС-С2-80/120 ниже на 6–12 % (рис. 5). Для наножидкостей на основе керосина «ТС-1» наблюдалось увеличение значений времени истечения на 10–24 % (рис. 6).

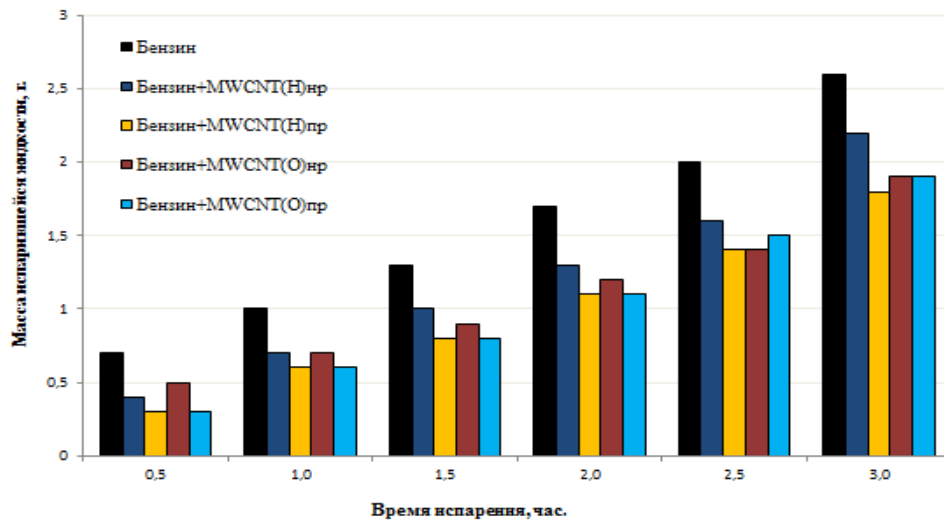


Рис. 3. Количество испарившейся наножидкости на основе бензина НЕФРАС-С2-80/120 при испарении с открытой поверхности

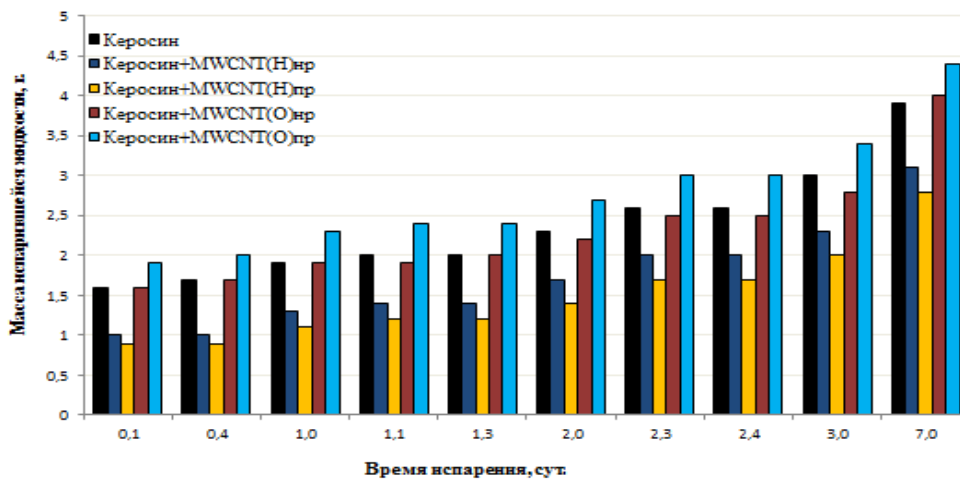


Рис. 4. Количество испарившейся наножидкости на основе керосина «ТС-1» при испарении с открытой поверхности

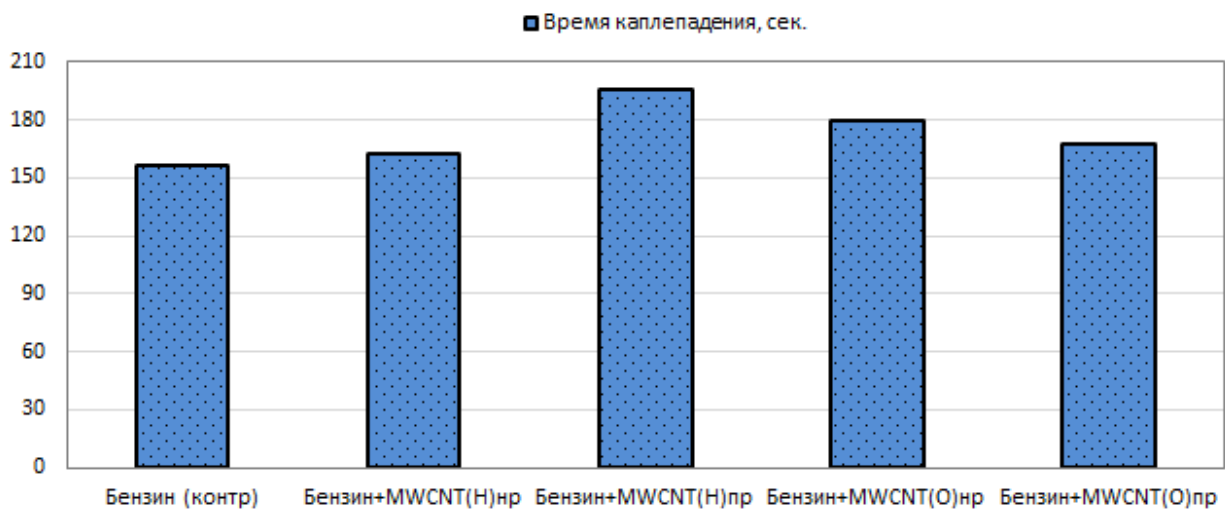


Рис. 5. Время истечения наножидкостей на основе бензина НЕФРАС-С2-80/120



Рис. 6. Время истечения наножидкостей на основе керосина ТС-1

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 бензина НЕФРАС-С2-80/120 и керосина «ТС-1» представлены на рис. 7, 8. 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).

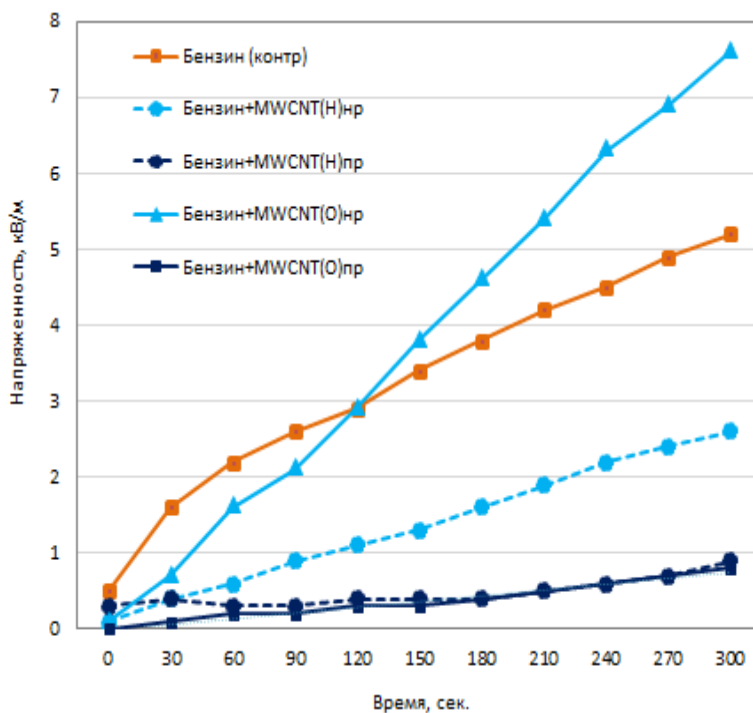


Рис. 7. Напряженность электрического поля при гомогенизации наножидкостей на основе бензина НЕФРАС-С2-80/120

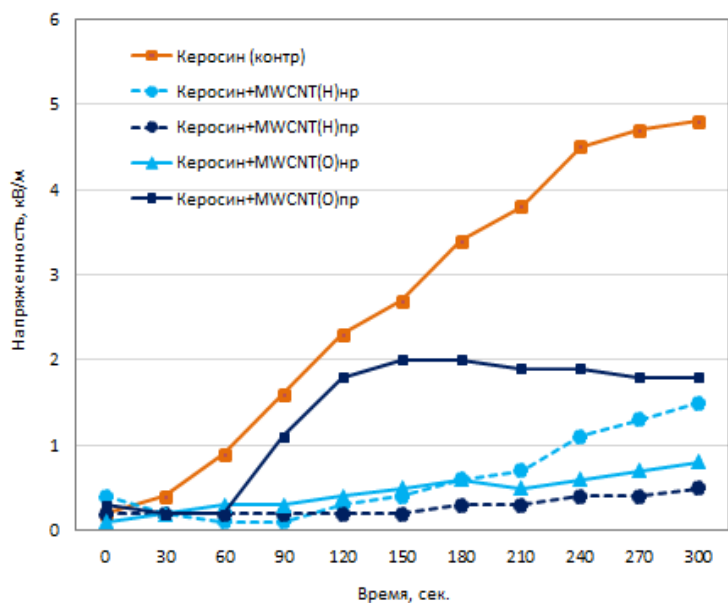


Рис. 8. Напряженность электрического поля при гомогенизации наножидкостей на основе керосина «ТС-1»

Диэлектрическая проницаемость модифицированных жидкостей определялась резонансным методом, основанным на явлении резонанса в колебательном контуре и обусловленной резким увеличением амплитуды колебаний электрического заряда при совпадении частоты вынужденных колебаний с частотой собственных колебаний колебательного контура [15].

Диэлектрическая проницаемость исследуемой жидкости определялась по формуле:

$$\varepsilon = \frac{C_x \cdot d}{A \cdot \varepsilon_0},$$

где c_x – электрическая емкость (измеренная), Ф; d – расстояние между обкладками конденсатора, м; A – площадь обкладок, м²; ε_0 – диэлектрическая постоянная, Ф/м; $\varepsilon_0 = 8,8518 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

При определении диэлектрической проницаемости жидкостей полученные данные показали, что наножидкости на основе бензина НЕФРАС-С2-80/120 имеют более низкие в сравнении с исходными образцами значения (снижение на 12...38 %) (рис. 9). У наножидкостей на основе керосина ТС-1 наблюдается снижение диэлектрической проницаемости до 16...44 % (рис. 10).



Рис. 9. Диэлектрическая проницаемость жидкостей на основе бензина НЕФРАС-С2-80/120



Рис. 10. Диэлектрическая проницаемость жидкостей на основе керосина ТС-1

Измерение удельного электрического сопротивления жидкостей проводилось с помощью тераомметра «Е6-13А» в поддиапазонах свыше 10^9 Ом. При этом исследуемые жидкости помещались в измерительную камеру, клеммы заземления измерительной камеры и прибора соединялись между собой. Измерения проводились по ГОСТ ISO 6297-2015 [16] сразу же после отбора проб, после электрофизической обработки и депонирования MWCNT.

При измерении удельного объемного электрического сопротивления наножидкостей на основе бензина НЕФРАС-C2-80/120 полученные данные показали снижение электросопротивления в сравнении с исходными образцами от 37 % до 57 % (рис. 11). Удельное объемное электросопротивление большинства наножидкостей на основе керосина ТС-1 снизилось до 17 % (рис. 12).



Рис. 11. Удельное объемное электрическое сопротивление жидкостей на основе бензина НЕФРАС-C2-80/120



Рис. 12. Удельное объемное электрическое сопротивление жидкостей на основе керосина ТС-1

Таким образом, проведенные исследования свойств наножидкостей на основе бензина НЕФРАС-С2-80/120 и керосина ТС-1 позволяют сделать следующие выводы:

1. Реагентная модификация наноструктур позволяет повысить качество углеродного наноматериала для дальнейшего его использования в качестве антистатической присадки для углеводородных жидкостей.

2. Изменение скорости истечения и интенсивности испарения легковоспламеняющихся и горючих жидкостей посредством введения в них наноматериалов с MWCNT позволяет снизить вероятность возникновения взрывоопасных концентраций в случаях аварии при транспортировке нефтепродуктов, а также при аварийной работе технологических аппаратов с углеводородными жидкостями.

3. Снижение напряженности электрического поля при ультразвуковой гомогенизации, диэлектрической проницаемости и удельного объемного электрического сопротивления наножидкостей с MWCNT позволяет снизить вероятность возникновения искровых разрядов статического электричества на поверхности нефтепродуктов.

4. Добавление MWCNT в качестве компонента реагентной модификации позволяет снизить вероятность возникновения взрывоопасных ситуаций при транспортировке и операциях слива-налива легковоспламеняющихся жидкостей.

Литература

1. Веревкин 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 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. Theoretical and computational studies of carbon nanotube composites and suspensions: Electrical and thermal conductivity / M. Foygel [and etc.] // Physical Review B. 2005. Т. 71. № 10. С. 104–201.

7. Исследование электрической проводимости в спиртовых суспензиях многослойных углеродных нанотрубок / Ю.В. Панин [и др.] // Вестник Воронежского гос. техн. ун-та. 2012. Т. 8. № 2. С. 70–72.

8. 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.

9. 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.

10. Удовицкий В.Г. Методы оценки чистоты и характеристики свойств углеродных нанотрубок // Физическая инженерия поверхности. 2009. ФП ФИП PSE. 2009. Т. 7. № 4. Vol. 7. № 4. С. 351–373.

11. ТУ 38.401-67-108–92 Бензин-растворитель для резиновой промышленности. Технические условия. Уфа: Нефтехим., 1992. 31 с.

12. ТУ 2319-006-71371272–2006 Растворители нефтяные. Фасовка. Упаковка. Маркировка. Транспортирование и хранение. СПб., 2006.

13. ТУ 2319-004-71371272–2006. Керосин. Фасовка. Упаковка. Маркировка. Транспортирование и хранение. СПб., 2006.

14. ГОСТ 10227–86. Топлива для реактивных двигателей. Технические условия. М.: Стандартиформ, 2009. 9 с.
15. Гусев Ю.А. Основы диэлектрической спектроскопии. Казань: КГУ, 2008. 112 с.
16. ГОСТ ISO 6297–2015 Нефтепродукты. Топлива авиационные и дистиллятные. Определение удельной электропроводности. М.: Стандартиформ, 2016. 8 с.