

НАУЧНО-АНАЛИТИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

ПРИРОДНЫЕ И ТЕХНОГЕННЫЕ РИСКИ

(ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ)

NATURAL AND TECHNOLOGICAL RISKS

(PHYSICS-MATHEMATICAL AND APPLIED ASPECTS)

№ 3 (19) – 2016

Редакционный совет

Председатель – доктор военных наук, доктор технических наук, профессор, заслуженный работник высшей школы Российской Федерации, лауреат премии Правительства Российской Федерации в области науки и техники **Артамонов Владимир Сергеевич**, статс-секретарь – заместитель министра Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий, действительный Государственный советник Российской Федерации I класса.

Заместитель председателя – доктор политических наук, кандидат исторических наук **Мусиенко Тамара Викторовна**, заместитель начальника университета по научной работе.

Заместитель председателя (ответственный за выпуск журнала) – доктор педагогических наук, профессор, заслуженный работник высшей школы Российской Федерации **Медведева Людмила Владимировна**, заведующий кафедрой физико-технических основ обеспечения пожарной безопасности, руководитель учебно-научного комплекса – 6 «Физико-математическое, инженерное и информационное обеспечение безопасности при ЧС».

Члены редакционного совета:

доктор технических наук, профессор **Минкин Денис Юрьевич**, профессор кафедры пожарной безопасности зданий и автоматизированных систем пожаротушения;

доктор технических наук, профессор полковник внутренней службы **Шарапов Сергей Владимирович**, начальник Научно-исследовательского института перспективных исследований и инновационных технологий в области безопасности жизнедеятельности;

доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки Российской Федерации **Поляков Александр Степанович**, профессор кафедры физико-технических основ обеспечения пожарной безопасности;

доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки Российской Федерации, лауреат Государственной премии Российской Федерации и премии Правительства Российской Федерации в области науки и техники **Потапов Анатолий Иванович**, заведующий кафедрой «Приборы контроля и систем экологической безопасности» Северо-Западного государственного заочного технического университета;

доктор педагогических наук, профессор **Солнцев Владимир Олегович**, профессор кафедры переподготовки и повышения квалификации специалистов;

доктор технических наук, кандидат физико-математических наук, профессор, заслуженный деятель науки Российской Федерации **Сильников Михаил Владимирович**, профессор кафедры горноспасательного дела и взрывобезопасности.

Секретарь совета:

кандидат педагогических наук капитан внутренней службы **Балабанов Марк Александрович**, ответственный секретарь редакционного отделения центра организации научно-исследовательской и редакционной деятельности.

Редакционная коллегия

Председатель – подполковник внутренней службы **Стёпкин Сергей Михайлович**, начальник редакционного отдела центра организации научно-исследовательской и редакционной деятельности.

Заместитель председателя – майор внутренней службы **Алексеева Людмила Викторовна**, начальник отделения – главный редактор редакционного отделения центра организации научно-исследовательской и редакционной деятельности.

Члены редакционной коллегии:

доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки Российской Федерации **Щербаков Олег Вячеславович**, профессор кафедры прикладной математики и информационных технологий;

доктор технических наук, профессор, заслуженный работник высшей школы Российской Федерации **Таранцев Александр Алексеевич**, профессор кафедры организации пожаротушения и проведения аварийно-спасательных работ;

кандидат военных наук, доцент подполковник внутренней службы **Горбунов Алексей Александрович**, заместитель начальника университета – начальник института заочного и дистанционного обучения;

кандидат технических наук, доцент **Романов Николай Николаевич**, доцент кафедры физико-технических основ обеспечения пожарной безопасности;

кандидат педагогических наук, доцент майор внутренней службы **Подружкина Татьяна Александровна**, начальник кафедры прикладной математики и информационных технологий;

кандидат технических наук, доцент **Виноградов Владимир Николаевич**, инженер отдела планирования, организации и координации научных исследований центра организации научно-исследовательской и редакционной деятельности.

Секретарь коллегии:

капитан внутренней службы **Дмитриева Ирина Владимировна**, редактор редакционного отделения центра организации научно-исследовательской и редакционной деятельности.



СОДЕРЖАНИЕ

МОНИТОРИНГ И ПРОГНОЗИРОВАНИЕ ПРИРОДНЫХ И ТЕХНОГЕННЫХ РИСКОВ

Иванов А.В., Ивахнюк Г.К., Медведева Л.В. Нанотехнологические решения при обеспечении пожарной и промышленной безопасности инновационных промышленных предприятий	6
Дан В.П. Моделирование поведения углеродных наночастиц C_{60} при нагреве в атмосфере аргона. Компьютерный эксперимент	12
Дан В.П., Барбин Н.М. Компьютерное исследование термических свойств наноуглерода C_2	15
Соболев Г.А., Пономарев А.В., Веттегрен В.И., Щербаков И.П., Мамалимов Р.И., Кулик В.Б. Нанокристаллы в горных породах и их роль в земных толчках и землетрясениях	20
Захаров А.А. Развитие методов производства фуллеренов	22
Лебедев В.Т. Фуллерены и другие наноуглеродные и молекулярные структуры для решения задач экологии и ядерной безопасности	26
Онищенко И.А., Ложкин В.Н., Ложкина О.В. О моделировании химической кинетики на макро иnano уровнях в задачах нейтрализации отработавших газов автотранспорта	30
Башаричев А.В., Гаджиев Ш.Г., Есев Р.Ю. Применение водногелевых составов с регулируемыми наноразмерными огнетушащими компонентами для целей пожаротушения на примере лесобиржи	34
Ивахнюк Г.К., Бондарь А.А., Копосов А.С. Применение модификаций гидрогелей при тушении пожаров на объектах хранения минеральных удобрений	42
Иванов А.В., Миахутдинова А.А. Теоретические и экспериментальные обоснования метода снижения электростатической опасности спиртов с помощью модификации многослойными углеродными нанотрубками для обеспечения пожарной безопасности	47
Ивахнюк Г.К., Иванов А.В., Торопов Д.П. Теплофизические свойства огнетушащего вещества на основе дистиллированной воды с регулируемыми наноразмерными компонентами для целей пожаротушения	52
Сведения об авторах	58
Информационная справка	60
Авторам журнала «Природные и техногенные риски» (физико-математические и прикладные аспекты)	68

Полная или частичная перепечатка, воспроизведение, размножение либо иное использование материалов, опубликованных в журнале «Природные и техногенные риски (физико-математические и прикладные аспекты)», без письменного разрешения редакции не допускается. Ответственность за достоверность фактов, изложенных в материалах номера, несут их авторы

ББК Ц.9.3.2

УДК 504+614.8(051.2)

Отзывы и пожелания присылать по адресу: 196105, Санкт-Петербург, Московский проспект, 149. Редакция журнала «Природные и техногенные риски (физико-математические и прикладные аспекты)»; тел. (812) 645-20-35. E-mail: redakziaotdel@yandex.ru. Официальный интернет-сайт Санкт-Петербургского университета ГПС МЧС России: WWW.IGPS.RU

ISSN 2307-7476

© Санкт-Петербургский университет Государственной противопожарной службы МЧС России, 2016

***Уважаемые читатели научно-аналитического журнала
«Природные и техногенные риски»
(физико-математические и прикладные аспекты)!***

18 октября 2016 г. Санкт-Петербургский университет Государственной противопожарной службы МЧС России отмечает 110-летие со дня своего основания. К этой знаменательной дате редакционный совет научно-аналитического журнала «Природные и техногенные риски» принял решение опубликовать наиболее значимые результаты научно-исследовательской деятельности, полученные с использованием нанотехнологий в области пожарной безопасности и криминалистической экспертизы при решении актуальных научно-практических задач МЧС России.

В 2011 г. Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России отмечал юбилей – 105-летие со дня своего основания. К этой знаменательной дате по инициативе и с помощью Владимира Сергеевича Артамонова на базе кафедры физико-технических основ обеспечения пожарной безопасности (кафедры физики и теплотехники) была создана учебно-научная лаборатория нанотехнологий.

В течение пяти лет со дня основания и по настоящее время на уникальном по своей сложности оборудовании научно-технологического сектора учебно-научной лаборатории нанотехнологий успешно проводятся эксперименты в рамках деятельности научных кружков кафедр университета, дипломных проектов, кандидатских и докторских диссертационных исследований.

Следует отметить, что для решения актуальных научно-практических задач МЧС России в области пожарной безопасности и криминалистической экспертизы исследователями (курсантами, слушателями, адъюнктами, докторантами) чрезвычайно востребованы сканирующие зондовые микроскопы (NanoEducator-2), реактор роста углеродныхnanostructured материалов, а также нанолаборатория ИНТЕГРА-спектра, которая является первой в мире автономной научной лабораторией, интегрирующей атомно-силовую, конфокальную, флуоресцентную спектроскопии.

С 2014 г. факультетом подготовки кадров высшей квалификации совместно с кафедрой физико-технических основ обеспечения пожарной безопасности проводится научно-практический семинар «Перспективные направления использования нанотехнологий для решения практических задач при предупреждении и ликвидации последствий чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера», который ежегодно вызывает научный интерес все большего числа авторитетных специалистов в области нанотехнологий.

Материалы наиболее значимых и перспективных докладов участников последнего научно-практического семинара публикуем в девятнадцатом номере научно-аналитического журнала.

Ответственный за выпуск журнала
доктор педагогических наук, профессор,
заслуженный работник высшей школы
Российской Федерации
Л.В. Медведева

НАНОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ РЕШЕНИЯ ПРИ ОБЕСПЕЧЕНИИ ПОЖАРНОЙ И ПРОМЫШЛЕННОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ИННОВАЦИОННЫХ ПРОМЫШЛЕННЫХ ПРЕДПРИЯТИЙ

**А.В. Иванов, кандидат технических наук, доцент;
Г.К. Ивахнюк, доктор химических наук, профессор;
Л.В. Медведева, доктор педагогических наук, профессор,
заслуженный работник высшей школы Российской Федерации.
Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России**

Представлены направления использования безреагентных (на основе электрофизического метода управления) и реагентных (на основе углеродных нанотрубок) способов обеспечения пожарной и промышленной безопасности инновационных промышленных предприятий.

Ключевые слова: электрофизический метод управления, многослойные углеродные нанотрубки, пожарная и промышленная безопасность

NANOTECHNOLOGY SOLUTIONS WHILE ENSURING FIRE AND INDUSTRIAL SAFETY OF INNOVATIVE INDUSTRIAL ENTERPRISES

A.V. Ivanov; G.K. Ivakhnyuk; L.V. Medvedeva.
Saint-Petersburg university of State fire service of EMERCOM of Russia

Presents ways of use of reagent-free (based on electrophysical method of control) and reagent (carbon nanotube) ways to ensure fire and industrial safety of innovative industrial enterprises.

Keywords: electrophysical control technique, multi-walled carbon nanotubes, fire and industrial safety

Развитие инновационного промышленного производства достаточно часто связано с внедрением новых материалов с более совершенными эксплуатационными свойствами. Применение таких материалов связано с усложнением технологических процессов, внедрением дополнительных технических и организационных мероприятий, что зачастую приводит к усложнению технологии и возникновению дополнительных рисков при обеспечении безопасной эксплуатации оборудования. Обеспечение промышленной и пожарной безопасности предприятий инновационного профиля связано с развитием научных разработок в области нанотехнологий, в том числе проведение научных изысканий по направлениям исследования способов управления характеристиками веществ, создания материалов с регулируемойnanoструктурой.

Согласно нормативным документам Российской Федерации [1] при оценке пожарной опасности технологических процессов, наряду с другими показателями, необходимо учитывать интенсивность испарения легковоспламеняющихся и горючих веществ, параметры истечения для жидкостей и газов, значения концентрированных пределов распространения пламени для горючих смесей в технологических аппаратах и оборудовании, а также технические решения по тушению пожаров и проведению аварийно-спасательных работ, обеспечению огнезащитной эффективности.

Существующие способы изменения характеристик наноструктуры веществ и материалов можно условно разделить на безреагентные и реагентные. Безреагентные способы модификации позволяют изменить физические и эксплуатационные свойства веществ при воздействии электрических и магнитных полей. Реагентные способы за счет внедрения углеродных наноструктур, к примеру углеродных нанотрубок (УНТ), позволяют осуществлять реверсивное управление свойствами веществ и материалов, без изменения химического состава базовой составляющей.

При безреагентном способе управления свойствами материалов с заданными характеристиками предлагается использовать электрофизический метод (ЭФМ), основой которого является метод управления характеристиками веществ и материалов на границе раздела фаз при помощи переменного частотно-модулированного потенциала (ПЧМП) (рис. 1). В режиме резонанса напряжений (1) ЭФМ позволяет воздействовать на структуру вещества, в режиме резонанса токов (2) – минимизирует электрическое сопротивление цепи, что обеспечивает нейтрализацию электростатических зарядов систем [1].

Метод позволяет создавать:

- технологии получения нанообъемов огнетушащих веществ (ОТВ), флегматизаторов, ингибиторов, взрывчатых веществ, сельскохозяйственных удобрений и медикаментов;
- обеспечивать термохимический синтез наночастиц с высокой охлаждающей поверхностью в очаге пожара.

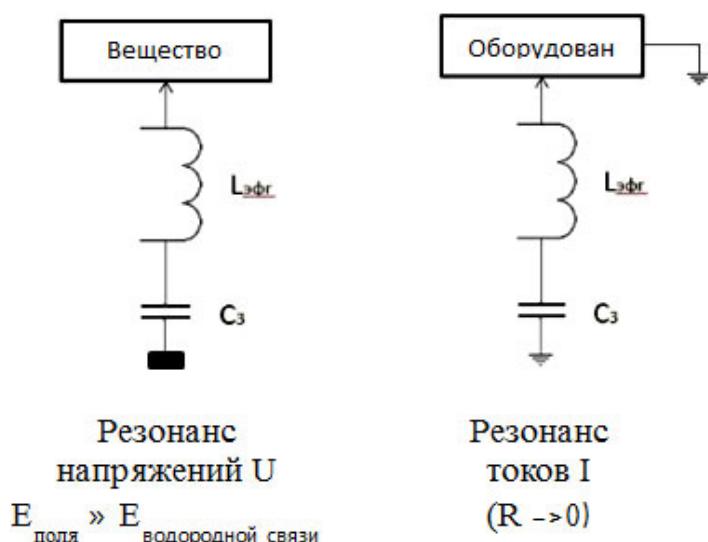


Рис 1. Эквивалентные схемы электрофизического метода управления

Основными причинами агрегации наночастиц является невозможность их локализации в пространстве вследствие зарядов статического электричества.

Для решения этих задач предлагается (рис. 2):

- метод адсорбционного диспергирования и локализации в микро- (1–10 нм) или мезо- (10–100 нм) порах наночастиц веществ с последующим применением их в виде своеобразных соответствующих размеров композитов (производство полимерных материалов, усиление резины и т.д.);
- метод нейтрализации образующихся зарядов статического электричества – главной причины агрегации наночастиц при диспергировании, конденсации, коалесценции и коагуляции [2].

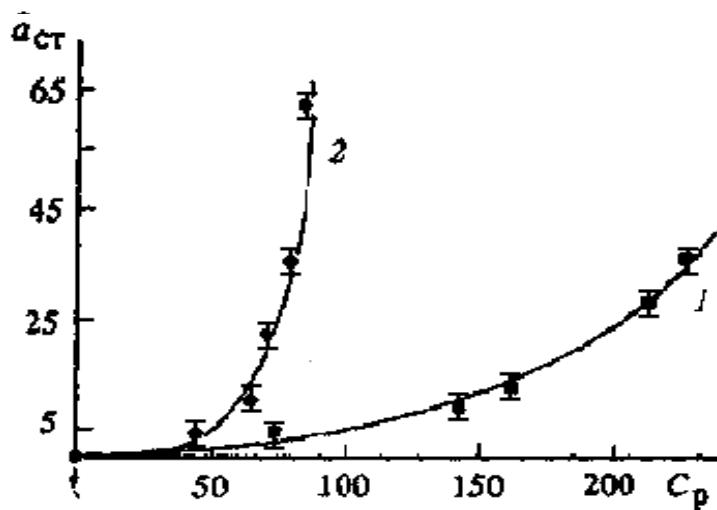


Рис. 2. Изотермы адсорбции моющего средства СФ-3 на активном угле марки БАУ из исходного раствора, имеющего показатель ХПК ($\text{мг О}^2 \text{ л}^{-1}$) 400 ед:
 $a_{ст}$ – статическая адсорбция ПАВ (ед. ХПК г^{-1});
 C_p – равновесная концентрация СФ-3 (ед. ХПК), 1-50 °C, 2-20 °C

При исследовании изменения размеров кластеров воды методом лазерного светорассеяния отмечено, что в условиях воздействия ПЧМП происходит увеличение концентрации кластеров воды при одновременном уменьшении их размеров, что позволяет управлять различными параметрами и характеристиками растворов на основе модифицированной воды [3].

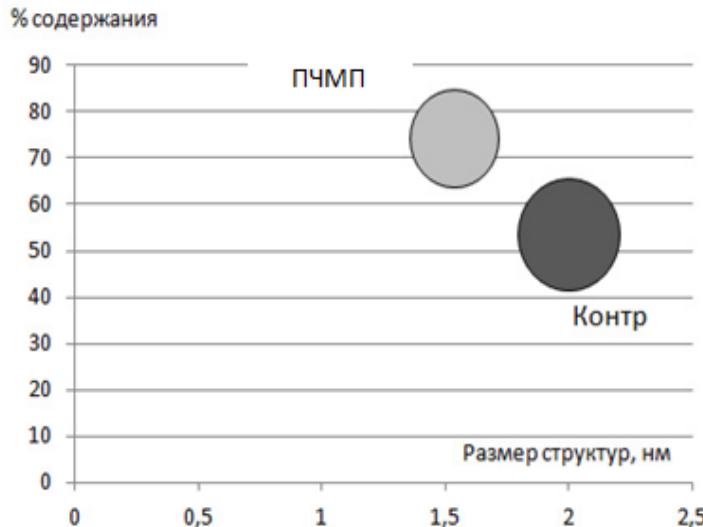


Рис. 3. Перераспределение количества и размеров кластеров воды при воздействии ПЧМП (50 Гц, 220 В, время воздействия – 20 мин)

Модифицированная вода может быть использована для систем пожаротушения, дымоподавления и снижения концентрации токсичных газов.

Расход модифицированной воды при тушении пожара класса «A» сокращается на 18 % в сравнении с контрольными испытаниями (табл. 1).

Таблица 1. Масса вещества, израсходованного на тушение модельного очага класса «А»

ОТВ	Масса воды, г	
	Компактная струя	Распыленная струя
Вода	340±10	256±8
Структурированная вода	280±20	237±10,1

Экспериментально установлено, что электрофизическое воздействие на воду и водные растворы пенообразователя способствует повышению устойчивости воздушно-механической пены и снижению критической концентрации мицеллообразования (табл. 2) [4].

Таблица 2. Свойства воздушно-механической пены при воздействии ПЧМП

Вода	Концентрация ПАВ, мг/л	Объем воздушно-механической пены, см ³
Исходная	1	6,4
	2	14,6
	3	11,2
После электрофизической обработки	1	7,0
	2	15,8
	3	14,2

Применение водногелевых составов (ВГС) на основе модифицированной воды позволяет сократить время тушения пожара и обеспечить эффективную тепловую защиту конструкций зданий, сооружений и транспортных средств в условиях пожара (табл. 3). Также следует отметить, что модифицированные ВГС оказывают обезболивающее, регенерирующее, противоотечное и анестезирующее действие при травматических состояниях человека (термических лучевых и химических ожогах) [5].

Таблица 3. Время тушения и расход ВГС при тушении пожара класса «А»

№ п.п.	Массовая концентрация карбопола, %	ПЧМП (U=36 В, f=50 Гц)	Время тушения, мин	Расход ОТВ, л
1	0 %	–	39	0,45
2	0,10 %	–	38	0,38
3	0,10 %	+	35	0,375
4	0,20 %	–	32	0,35
5	0,20 %	+	21	0,3
6	0,25 %	–	17	0,21
7	0,25 %	+	13	0,16

Немаловажную роль при оценке возможности воспламенения взрывоопасных смесей легковоспламеняющихся жидкостей (ЛВЖ) при возникновении разрядов статического электричества (СЭ) играет значение электрического сопротивления заземлителя и среды [6].

Применение ЭФМ позволяет снизить напряженность электрических полей, возникающих в процессе транспортировки, диспергирования и распыла взрывопожароопасных веществ

и материалов. Тем самым значительно снижается вероятность возникновения взрыва вследствие разрядов статического электричества. На рис. 4 представлено распределение напряженности электрического поля, создаваемого в технологическом процессе микрокапсулирования. Снижение напряженности электрического поля при воздействии ПЧМП в 3–5 раз ниже в сравнении с заземлителями, стандартно применяющимися на производстве [7].

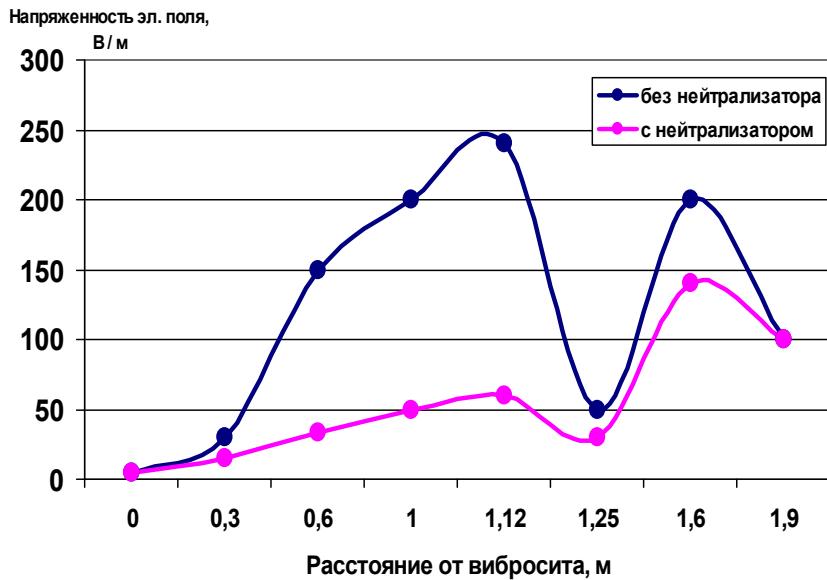


Рис. 4. Напряженность электрического поля в технологическом процессе микрокапсулирования горючих материалов

Использование ЭФМ позволяет повысить эффективность снятия электростатического заряда, возникающего при транспортировке углеводородных жидкостей, на 30–90 % (табл. 4) [8].

Таблица 4. Напряженность электрического поля при транспортировке углеводородных жидкостей

Вещество	Напряженность эл. поля, мВ/м	
Октан	контрол.	$10,8 \pm 0,90$
	заземлитель	$6,6 \pm 0,4$
	ПЧМП	$2,6 \pm 0,4$
Этиловый спирт	контрол.	$10,4 \pm 0,41$
	заземлитель	$3,4 \pm 0,41$
	ПЧМП	$1,6 \pm 0,5$
Бензин А-92	контрол.	$164,4 \pm 0,41$
	заземлитель	$105 \pm 3,2$
	ПЧМП	$87 \pm 3,2$

В качестве реагентного способа управления может быть использована технология создания наножидкостей (НЖ) на основе многослойных УНТ (MWCNT), полученных методом каталитического пиролиза. Функционализация MWCNT возможна в процессе отжига в муфельной печи при температуре 250...300 °C и последующем окислении в азотной кислоте. В проведенном исследовании использовались функционализированные MWCNT и нефункционализированные УНТ со следами аморфного углерода. В качестве базовой жидкости применялся этанол.

При воздействии ПЧМП происходит изменение величины электрического заряда в двойном электрическом слое, что приводит к отталкиванию между нанокластерами. В результате происходит переориентация (выстраивание) УНТ вдоль одной оси и уменьшение количества агломераций УНТ в сравнении с контрольными образцами, что исключает одну из причин возникновения физико-химической анизотропии в системе наножидкости [9].

Измерение электропроводности НЖ, модифицированных MWCNT в концентрации 0,02...1,6 об.%, проводилось с помощью моста постоянного тока [10]. В базовой жидкости происходило диспергирование УНТ в течение 10–15 мин при температуре 25 °C. Из проведенных наблюдений можно сделать вывод об увеличении электропроводности НЖ на основе MWCNT до 2,5 раз для функционализированных УНТ и до 1,8 раз для нефункционализированных УНТ.

Следует отметить, что для нефункционализированных УНТ аномальный рост электропроводности при концентрации до 0,1 об.%, однако затем происходит ее уменьшение. Можно предположить, что это связано с более высокой скоростью образования агломераций наночастиц для нефункционализированных УНТ. Электрическая проводимость НЖ при небольших объемных долях УНТ имеет переколяционный характер, в соответствии с которым нанотрубки во взаимодействии друг с другом образуют в системе базовой жидкости проводящие каналы. Таким образом, при малом содержании присадки небольшое ориентационное упорядочение приводит к повышению электропроводности.

Исследование изменения давления насыщенного пара в условиях модификации MWCNT (0,05...0,2 %) УНТ проводилось по ГОСТ 1756–2000. Наблюдалось снижение скорости роста давления насыщенного пара этанола в условиях воздействия ПЧМП при диссоциации MWCNT 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 [11].

Выводы

1. Экспериментально подтверждена эффективность, техническая доступность и возможность использования ЭФМ при управлении свойствами веществ и материалов, использующихся при тушении пожаров и проведении аварийно-спасательных работ.

2. УНТ оказывают влияние на электрофизические и пожароопасные свойства жидкости, а именно повышают электропроводность и вязкость, снижают скорость испарения и величину давления насыщенного пара, что ограничивает возможность образования горючей среды и вероятного источника зажигания – искровых разрядов статического электричества.

3. Механизм управления свойствами НЖ зависит от физических свойств жидкости и наночастиц, а также параметров внешнего воздействия.

4. Применение ПЧМП позволяет управлять пожарным риском на предприятиях нефтегазового комплекса без использования дополнительных реагентов, как правило, меняющих качественный состав базовой жидкости, что особенно важно в технологиях синтеза материалов с различными функциональными свойствами.

5. Научно обоснованные технологические решения (электрофизические и нанотехнологические методы) позволяют расширить спектр мероприятий по обеспечению пожарной и промышленной безопасности в условиях интенсификации производства и внедрению технологий инновационных промышленных предприятий.

Литература

1. Способ и устройство управления физико-химическими процессами в веществе и на границе раздела фаз: пат. 2479005 Рос. Федерация // Электронная база патентов. URL: <http://www.freepatent.ru/patents/2479005> (дата обращения: 03.06.2016).
2. Иванов А.В., Капитоненко З.В. Адсорбционные и электрофизические методы синтеза наноматериалов // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (техн. ун-та). 2011. № 12.
3. Алексеик Е.Б., Савенкова А.Е., Гемиш З. Влияние переменных электрических полей на процессы создания и стабилизации воздушно-механических пен // Науч.-аналит. журн. «Вестник С.-Петерб. ун-та ГПС МЧС России». 2013. № 4. С. 44–49.
4. Алексеик Е.Б., Никитин Н.А., Савенкова А.Е. Применение электрофизического метода повышения эффективности огнетушащих составов на основе воды // Проблемы управления рисками в техносфере. 2013. № 4 (28). С. 16–19.
5. Пань Ю., Цыган В.Н., Коваленко А.В. Электрофизиологические возможности саногенетического обезболивания: монография / под ред. Г.К. Ивахнюка, Е.В. Зиновьева. СПб., 2016. 154 с.
6. ГОСТ Р 52274. Электростатическая искробезопасность. Общие технические требования и методы испытаний. М.: ИПК Изд-во стандартов, 2005. 14 с.
7. Иванов А.В. Электрофизический метод нейтрализации статического электричества при пневмотранспорте твердых горючих материалов: автореф. дис. ... канд. техн. наук. СПб.: С.-Петерб. ун-т ГПС МЧС России, 2006.
8. Симонова М.А. Электрофизический способ снижения пожарной опасности хранения и транспортировки углеводородных топлив: автореф. дис. ... канд. техн. наук. СПб.: С.-Петерб. ун-т ГПС МЧС России, 2011.
9. Alignment of carbon nanotubes comprising magnetically sensitive metal oxides in heat transfer nanofluids / H. Hong [et al.] // Thermochimica Acta. 2011. Т. 525. №. 1. С. 87–92.
10. Ларионов В.В., Веретельник В.И., Тюрин Ю.И., Чернов И.П. Физический практикум. Ч. 2: Электричество и магнетизм. Колебания и волны: учеб. пособие для студентов высших учебных заведений. Томск: Изд-во Томского ун-та, 2004. 258 с.
11. Иванов А.В., Ивахнюк Г.К. Применение электрофизического метода управления процессами парообразования легковоспламеняющихся жидкостей в условиях модификации углеродными нанокомпонентами // Науч.-аналит. журн. «Вестник С.-Петерб. ун-та ГПС МЧС России». 2015. № 3. С. 1–9.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ПОВЕДЕНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОЧАСТИЦ C₆₀ ПРИ НАГРЕВЕ В АТМОСФЕРЕ АРГОНА. КОМПЬЮТЕРНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

В.П. Дан.
Уральский институт ГПС МЧС России

Наноуглерод C₆₀ является одним из наиболее распространенных представителей фуллеренов. В настоящее время понятие «фуллерены» применяется к широкому классу многоатомных молекул углерода. Наиболее эффективный способ получения фуллеренов – термическое разложение графита. Однако термические свойства углеродных наноматериалов еще недостаточно хорошо изучены. В работе изучалось поведение наноуглерода C₆₀ при нагревании в среде аргона при атмосферном давлении. Исследования проводились методом термодинамического моделирования.

Ключевые слова: наноуглерод, фуллерены, нагрев в атмосфере аргона, метод термодинамического моделирования

MODELING THE BEHAVIOR OF CARBON NANOPARTICLES C₆₀ BY HEATING IN AN ARGON ATMOSPHERE. COMPUTER EXPERIMENT

V.P. Dan. Ural institute of the State fire service of EMERCOM of Russia

Nanocarbon C₆₀ is one of the most common representatives of fullerenes. Currently, the concept of «fullerenes» is applied to a broad class of polyatomic molecules of carbon. The most effective method for producing fullerenes – thermal decomposition graphite. The thermal properties of carbon nanomaterials is still not well understood. In the nanocarbon C₆₀ studied behavior when heated in argon at atmospheric pressure. Research carried out by thermodynamic modeling.

Keywords: nanocarbon, fullerene, heating in an argon atmosphere, thermodynamic simulation method

Анализ тенденций развития мировой наноиндустрии позволяет сделать вывод о том, что одной из наиболее перспективных областей в этой отрасли является производство углеродных наноматериалов, таких как фуллерены, нанотубулены (углеродные нанотрубки) и нановолокна на их основе, малые углеродные наночастицы [1].

Термодинамическое моделирование заключается в термодинамическом анализе равновесного состояния системы в целом (полный термодинамический анализ) [2, 3]. Одной из наиболее развитых и эффективных программ, реализующих такие термодинамические расчеты, является программный комплекс TERRA, представляющий собой этап дальнейшего развития пакета программ ASTRA [4].

Термодинамическое моделирование успешно применяется при изучении поведения радиоактивного графита при нагреве в различных средах [5–7]. Также термодинамическое моделирование успешно применялось в физике и материаловедении.

Расчеты состава фаз и характеристик равновесия проводятся с использованием справочной базы данных по свойствам индивидуальных веществ.

Проведенный компьютерный эксперимент позволяет определить фазовое распределение углерода в системе C₆₀-Ar на всем рассматриваемом температурном интервале.

Зависимость состава газовой фазы от температуры в системе C₆₀-Ar

В температурном диапазоне от 2 473 К до 4 073 К содержание пара C₃ возрастает и достигает $2,570 \cdot 10^{-3}$ мол. дол. При дальнейшем увеличении температуры до 4 273 К концентрация уменьшается до $2,239 \cdot 10^{-3}$ мол. дол.

В температурном интервале от 2 573 К до 4 273 К концентрация пара С параболически увеличивается и достигает $1,318 \cdot 10^{-3}$ мол. дол.

Содержание C₂ в температурном диапазоне от 2 673 К до 4 273 К равномерно возрастает и достигает $8,511 \cdot 10^{-4}$ мол. дол.

В температурном интервале от 2 873 К до 3 973 К концентрация пара C₅ стремительно увеличивается до $1,380 \cdot 10^{-4}$ мол. дол., а при увеличении температуры до 4 273 К так же стремительно уменьшается до $6,456 \cdot 10^{-5}$ мол. дол.

Содержание C₄ в температурном интервале от 2 973 К до 4 073 К увеличивается до $4,169 \cdot 10^{-5}$ мол. дол. При увеличении температуры до 4 273 К концентрация компонента плавно уменьшается до $3,311 \cdot 10^{-5}$ мол. дол.

Зависимость состава конденсированной фазы от температуры в системе C₆₀-Ar

В температурном диапазоне от 473 К до 3 973 К наблюдается линейное уменьшение концентрации конденсированного С с 0,017 мол. дол. до 0,009 мол. дол.

В температурном диапазоне от 473 К до 3 573 К концентрация конденсированного C₂ плавно увеличивается до $3,162 \cdot 10^{-3}$ мол. дол., а при увеличении температуры до 3 973 К линейно уменьшается до $2,4491 \cdot 10^{-3}$ мол. дол.

В температурном диапазоне от 773 К до 3 573 К содержание конденсированного C₃ плавно увеличивается до $7,244 \cdot 10^{-4}$ мол. дол. При увеличении температуры до 3 773 К – незначительно уменьшается до $6,456 \cdot 10^{-4}$ мол. дол., а при достижении температуры 3 973 К возрастает до $7,943 \cdot 10^{-4}$ мол. дол.

В температурном интервале от 1 073 К до 3 473 К концентрация конденсированного C₄ плавно увеличивается до $1,698 \cdot 10^{-4}$ мол. дол. При увеличении температуры от 3 473 К до 3 973 К – уменьшается до $1,175 \cdot 10^{-4}$ мол. дол.

В интервале температур от 1 373 К до 3 273 К содержание конденсированного C₅ плавно увеличивается до $3,019 \cdot 10^{-5}$ мол. дол. При увеличении температуры до 3 973 К линейно возрастает до $7,079 \cdot 10^{-4}$ мол. дол.

В температурном диапазоне от 3 373 К до 3 573 К наблюдается стремительный линейный рост концентрации конденсированного C₉₄ до $2,818 \cdot 10^{-4}$ мол. дол. При дальнейшем увеличении температуры до 3 973 К концентрация возрастает менее стремительно и достигает $1,995 \cdot 10^{-3}$ мол. дол.

Содержание конденсированного C₈₄ в температурном интервале от 3 373 К до 3 573 К линейно возрастает до $4,667 \cdot 10^{-3}$ мол. дол. При дальнейшем повышении температуры до 3 973 К интенсивность увеличения концентрации уменьшается и достигает $3,631 \cdot 10^{-4}$ мол. дол.

Концентрация конденсированного C₉₀ в температурном интервале от 3 373 К до 3 573 К линейно возрастает и достигает $3,890 \cdot 10^{-5}$ мол. дол., а при повышении температуры до 3 973 К достигает $2,512 \cdot 10^{-4}$ мол. дол.

В температурном интервале от 3 373 К до 3 573 К концентрация конденсированного C₇₆ так же линейно возрастает и достигает $1,096 \cdot 10^{-5}$ мол. дол. В температурном интервале от 3 573 К до 3 973 К увеличивается до $1,023 \cdot 10^{-4}$ мол. дол.

Описание реакций проводилось на основе графиков с выделением температурных интервалов протекания реакций.

В рассматриваемой системе протекают физико-химические процессы, которые можно разбить на четыре группы (табл.).

Таблица. Реакции, протекающие в системе C₆₀-Ar

№	Наименование группы	Реакция	Температурный интервал протекания реакции, °К
1	Реакции молизации, протекающие в конденсированной фазе	$2C_{(s1)}=C_{2(s1)}$	773–3373
		$3C_{(s1)}=C_{3(s1)}$	1273–3373
		$4C_{(s1)}=C_{4(s1)}$	1973–3373
		$3C_{(s1)}=C_3$	2673–3473
		$76C_{3(s1)}=3C_{76(s1)}$	3373–3773
		$35C_{2(s1)}=C_{70(s1)}$	3373–3873
		$42C_{2(s1)}=C_{84(s1)}$	3373–3673
		$45C_{2(s1)}=C_{90(s1)}$	3373–3673
2	Реакция термической диссоциации, протекающая в конденсированной фазе	$3C_{94(s1)}=94C_{3(s1)}$	3673–3973
3	Реакция испарения с молизацией	$5C_{3(s1)}=3C_5$	3373–3773
4	Реакции испарения с термической диссоциацией	$5C_{84(s1)}=84C_5$	3573–3773
		$C_{94(s1)}=94C$	3573–4273
		$C_{94(s1)}=47C_2$	3373–4273

По этим уравнениям, используя найденные в модельных расчетах концентрации (в мольных долях) компонентов конденсированной и газовой фаз, были рассчитаны соответствующие константы равновесия.

Литература

1. Елисеев А.А., Чернышева М.В. Углеродные материалы: курс лекций М., 2006. 79 с.
2. Modeling of radioactive graphite oxidation in molten salts. Book of abstracts / N.M. Barbin [et al] // Scientific basis for nuclear waste management: the 33rd international symposium. SPb., 2009. P. 133.
3. Modeling of radioactive graphite oxidation in molten salts: computer experiment / N.M. Barbin [et al] // Material research society symposium proceeding. 2009. 1193. P. 359–366.
4. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных системах. М.: Металлургия, 1994. 352 с.
5. Термодинамическое моделирование поведения америция, цезия и стронция при нагревании радиоактивного графита в среде азота / М.Р. Шавалеев [и др.] // Техносферная безопасность: интернет журн/ 2014. № 2 (3). URL: <http://www.uigps.ru/content/nauchnyy-zhurnal/> (дата обращения: 15.05.2016).
6. Термодинамическое моделирование поведения радионуклидов при нагреве (сжигании) радиоактивного графита в атмосфере воздуха / Н.М. Барбин [и др.] // Пожаровзрывобезопасность. 2014. № 3. С. 57–65.
7. Термодинамическое моделирование поведения радионуклидов при нагреве (сжигании) радиоактивного графита в парах воды / Н.М. Барбин [и др.] // Пожаровзрывобезопасность. 2014. № 10. С 38–47.

КОМПЬЮТЕРНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ НАНОУГЛЕРОДА C₂

В.П. Дан;
Н.М. Барбин, доктор технических наук.
Уральский институт ГПС МЧС России

Посредством компьютерного термодинамического моделирования исследовано поведение углеродных наночастиц C₂ при нагреве в среде аргона при атмосферном давлении. Построены графики зависимости составов газовой и конденсированной фаз от температуры в системе C₂-Ar. Построены графики зависимости констант равновесия реакций с ростом температуры.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, константы равновесия, углеродная наночастица, углеродные нанотрубки, нагревание

A STUDY OF THE THERMAL PROPERTIES OF NANOCARBON C₂

V.P. Dan; N.M. Barbin.
Ural institute of State fire service of EMERCOM of Russia

Computer simulation of the thermodynamic behavior during heating in argon at atmospheric pressure of the carbon nanoparticles C₂ was investigated. Plots of compositions of gas and condensed phases on temperature in the system C₂-Ar were built. Curves of dependence of the equilibrium constants of the reactions with increasing temperature were made.

Keywords: thermodynamic modeling, equilibrium constant, carbon nanoparticles, carbon nanotubes, heating

В работе изучалось поведение наноуглерода C_2 при нагревании в среде аргона при атмосферном давлении. Исследования проводились методом термодинамического моделирования.

Термодинамическое моделирование заключается в термодинамическом анализе равновесного состояния системы в целом (полный термодинамический анализ) [1, 2]. Одной из наиболее развитых и эффективных программ, реализующих такие термодинамические расчеты, является программный комплекс TERRA, представляющий собой этап дальнейшего развития пакета программ ASTRA [3].

Термодинамическое моделирование успешно применяется при изучении поведения радиоактивного графита при нагреве в различных средах [4–8], а также в физике и материаловедении [9, 10].

Расчеты состава фаз и характеристик равновесия проводятся с использованием справочной базы данных по свойствам индивидуальных веществ [11, 12].

Проведенный компьютерный эксперимент позволяет определить фазовое распределение углерода в системе C_2 -Ar на всем рассматриваемом температурном интервале.

Зависимость состава газовой фазы от температуры в системе C_2 -Ar представлена на рис. 1.

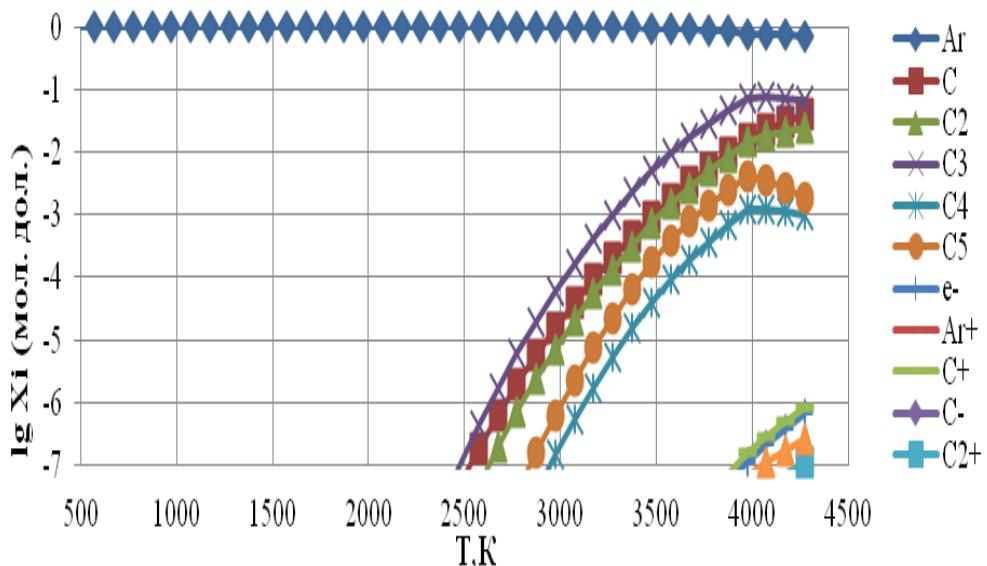


Рис. 1. Зависимость состава газовой фазы от температуры в системе при давлении 10^5 Па

В температурном диапазоне от 2 473 К до 4 073 К содержание пара C_3 возрастает и достигает $7,76 \cdot 10^{-2}$ мол. дол. При дальнейшем увеличении температуры до 4 273 К концентрация уменьшается до $6,76 \cdot 10^{-2}$ мол. дол.

В температурном интервале от 2 573 К до 4 273 К концентрация пара С параболически увеличивается и достигает $3,98 \cdot 10^{-2}$ мол. дол.

Содержание пара C_2 в температурном диапазоне от 2 673 К до 4 273 К равномерно возрастает и достигает $2,57 \cdot 10^{-2}$ мол. дол.

В температурном интервале от 2 873 К до 3 973 К концентрация пара C_5 стремительно увеличивается до $4,07 \cdot 10^{-3}$ мол. дол., а при увеличении температуры до 4 273 К так же стремительно уменьшается до $1,90 \cdot 10^{-3}$ мол. дол..

Содержание пара C_4 в температурном интервале от 2 973 К до 4 073 К увеличивается до $1,26 \cdot 10^{-3}$ мол. дол.. При увеличении температуры до 4 273 К концентрация компонента плавно уменьшается до $1 \cdot 10^{-3}$ мол. дол.

В температурном диапазоне от 3 973 К до 4 273 К концентрация ионов C^+ достигает $8,12 \cdot 10^{-7}$ мол. дол., а электронов e^- – $6,76 \cdot 10^{-7}$ мол. дол.

В температурном диапазоне от 4 073 К до 4 273 К концентрация ионов C^{2-} линейно возрастает до $2,63 \cdot 10^{-7}$ мол. дол.

Ионы C^{2+} при температуре 4 273 К достигают концентрации $1,12 \cdot 10^{-7}$ мол. дол.

Зависимость состава конденсированной фазы от температуры для C_2 представлена на рис. 2.

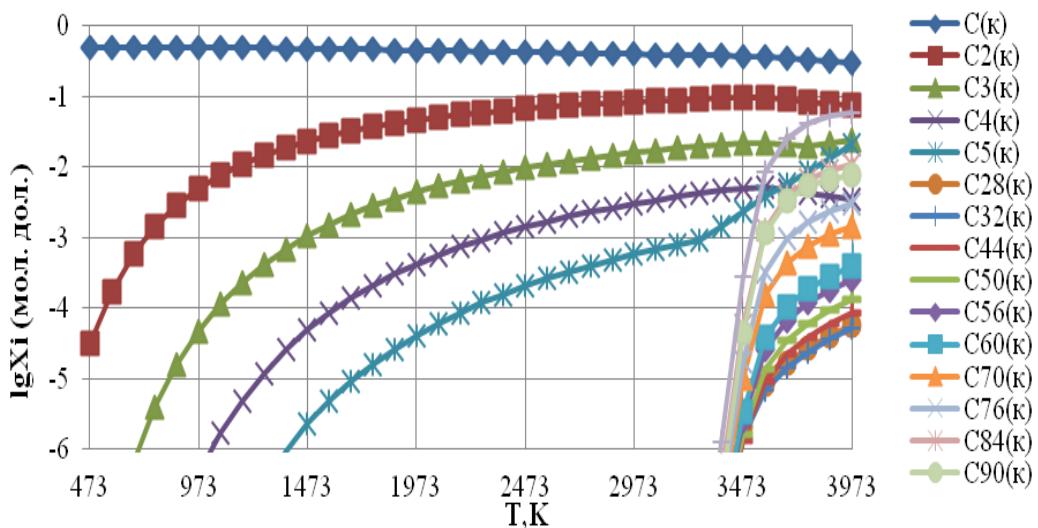


Рис. 2. Зависимость состава конденсированной фазы от температуры в системе при давлении 10^5 Па

В температурном диапазоне от 473 К до 3 973 К наблюдается линейное уменьшение концентрации конденсированного С с 0,501 мол. дол. до 0,295 мол. дол.

В температурном диапазоне от 473 К до 3 573 К концентрация конденсированного C_2 плавно увеличивается до $9,55 \cdot 10^{-2}$ мол. дол., а при увеличении температуры до 3 973 К линейно уменьшается до $7,41 \cdot 10^{-2}$ мол. дол.

В температурном диапазоне от 773 К до 3 573 К содержание конденсированного C_3 плавно увеличивается до $2,19 \cdot 10^{-2}$ мол. дол.. При увеличении температуры до 3 773 К – незначительно уменьшается до $1,94 \cdot 10^{-3}$ мол. дол., а при достижении температуры 3 973 К составляет $2,34 \cdot 10^{-2}$ мол. дол..

В температурном интервале от 1 073 К до 3 473 К концентрация конденсированного C_4 плавно увеличивается до $5,01 \cdot 10^{-3}$ мол. дол. При увеличении температуры от 3 473 К до 3 973 К – уменьшается до $3,55 \cdot 10^{-3}$ мол. дол.

В интервале температур от 1 373 К до 3 273 К содержание конденсированного C_5 плавно увеличивается до $9,12 \cdot 10^{-4}$ мол. дол.. При увеличении температуры до 3 973 К линейно возрастает до $2,14 \cdot 10^{-2}$ мол. дол.

В температурном диапазоне от 3 373 К до 3 573 К наблюдается стремительный линейный рост концентрации конденсированного C_{94} до $8,51 \cdot 10^{-3}$ мол. дол. При дальнейшем увеличении температуры до 3 973 К концентрация возрастает менее стремительно и достигает $5,89 \cdot 10^{-2}$ мол. дол.

Содержание конденсированного C_{84} в температурном интервале от 3 373 К до 3 573 К линейно возрастает до $1,32 \cdot 10^{-3}$ мол. дол. При дальнейшем повышении температуры до 3 973 К интенсивность увеличения концентрации уменьшается и достигает $1,07 \cdot 10^{-2}$ мол. дол.

Концентрация конденсированного C_{90} в температурном интервале от 3 373 К до 3 573 К линейно возрастает и достигает $1,15 \cdot 10^{-3}$ мол. дол., а при повышении температуры до 3 973 К достигает $7,58 \cdot 10^{-3}$ мол. дол.

В температурном интервале от 3 373 К до 3 573 К концентрация конденсированного C_{76} так же линейно возрастает и достигает $3,31 \cdot 10^{-4}$ мол. дол. В температурном интервале от 3 573 К до 3 973 К увеличивается до $3,02 \cdot 10^{-3}$ мол. дол.

Содержание конденсированного C_{70} в температурном диапазоне от 3 373 К до 3 573 К достигает $1,55 \cdot 10^{-4}$ мол. дол.

В температурном интервале от 3 473 К до 3 973 К наблюдается быстрое увеличение концентрации конденсированного C_{60} . Она достигает $3,89 \cdot 10^{-4}$ мол. дол.

Содержание конденсированного C_{56} в температурном интервале от 3 473 К до 3 973 К достигает $2,51 \cdot 10^{-4}$ мол. дол.

Концентрация конденсированного C_{50} в температурном диапазоне от 3 473 К до 3 973 К достигает $1,35 \cdot 10^{-4}$ мол. дол.

В температурном интервале от 3 473 К до 3 973 К содержание конденсированного C_{44} достигает $8,71 \cdot 10^{-5}$ мол. дол.

В температурном интервале от 3 473 К до 3 973 К концентрации конденсированных C_{32} и C_{28} достигают $5,37 \cdot 10^{-5}$ мол. дол. и $5,75 \cdot 10^{-5}$ мол. дол. соответственно.

Описание реакций проводилось на основе графиков распределения баланса с выделением температурных интервалов.

В системе протекают физико-химические процессы, которые можно разбить на четыре группы (табл. 1).

Таблица 1. Реакции, протекающие в системе C_2 -Ar

№	Наименование группы	Реакция	Температурный интервал протекания реакции, °К
1	2	3	4
1	Реакции молизации, протекающие в конденсированной фазе	$2C(k)=C_2(k)$	773–3373
		$3C(k)=C_3(k)$	1273–3373
		$4C(k)=C_4(k)$	1973–3373
		$3C(k)=C_3$	2673–3473
		$76C_3(k)=3C_76(k)$	3473–3773
		$35C_2(k)=C_70(k)$	3473–3873
		$42C_2(k)=C_84(k)$	3473–3673
		$45C_2(k)=C_90(k)$	3473–3673
2	Реакция термической диссоциации, протекающая в конденсированной фазе	$3C_94(k)=94C_3(k)$	3673–3973
3	Реакция испарения с молизацией	$5C_3(k)=3C_5$	3473–3773
4	Реакции испарения с термической диссоциацией	$5C_84(k)=84C_5$	3673–3873
		$C_94(k)=94C$	3573–3973
		$C_94(k)=47C_2$	3373–3973

По этим уравнениям, используя найденные в модельных расчетах концентрации (в мольныхолях) компонентов конденсированной и газовой фаз, были рассчитаны соответствующие константы равновесия. Они представлены аналитическими уравнениями вида:

$$\ln K_i = A_i + B_i(1/T)$$

Коэффициенты (A) и (B) реакций рассчитаны методом наименьших квадратов и приведены в табл. 2.

Таблица 2. Коэффициенты констант реакций

№	Реакция	$\Delta T, ^\circ K$	A	B	R^2
1	2	3	4	5	6
1	$2C_{(k)}=C_{2(k)}$	773–3373	-2508,1	-1,4829	0,9983
2	$3C_{(k)}=C_{3(k)}$	1273–3373	-5256,1	-2,5559	0,998
3	$4C_{(k)}=C_{4(k)}$	1973–3373	-8540,6	-3,4368	0,9983
4	$3C_{(k)}=C_3$	2673–3473	-47064	9,2383	0,9956
5	$C_{94(k)}=47C_2$	3373–3973	-2E+06	508,71	0,9991
6	$42C_{2(k)}=C_{84(k)}$	3473–3673	-3E+06	731,42	1
7	$45C_{2(k)}=C_{90(k)}$	3473–3673	-3E+06	783,19	1
8	$5C_{3(k)}=3C_5$	3473–3773	-205403	56,186	0,9991
9	$76C_{3(k)}=3C_{76(k)}$	3473–3773	-4E+06	1283,3	0,9942
10	$35C_{2(k)}=C_{70(k)}$	3473–3873	-2E+06	531,92	0,9938
11	$C_{94(k)}=94C$	3573–3973	-4E+06	998,52	0,999
12	$5C_{84(k)}=84C_5$	3673–3873	903775	-397,88	0,9948
13	$3C_{94(k)}=94C_{3(k)}$	3673–3973	4E+06	-1125	0,994
R – точность					

Проведенное компьютерное термодинамическое моделирование поведения наноуглерода C_2 при нагревании в среде инертного газа (аргона) при атмосферном давлении позволило определить процессы и температурные диапазоны, в которых они протекают, а так же построить графики зависимостей составов фаз от температуры в рассматриваемой системе, рассчитать константы реакций.

Литература

1. Modeling of radioactive graphite oxidation in molten salts. Book of abstracts / N.M. Barbin [et al.] // Scientific basis for nuclear waste management: the 33rd international symposium. SPb., 2009. P. 133.
2. Modeling of radioactive graphite oxidation in molten salts: computer experiment / N.M. Barbin [et al.] // Material research society symposium proceeding. 2009. 1 193. P. 359–366.
3. Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных системах. М.: Металлургия, 1994. 352 с.
4. Термодинамическое моделирование поведения америция, цезия и стронция при нагревании радиоактивного графита в среде азота / М.Р. Шавалеев [и др.] // Техносферная безопасность: интернет журн. 2014. № 2 (3). URL: <http://www.uigps.ru/content/nauchnyy-zhurnal/> (дата обращения: 09.04.2016).
5. Термодинамическое моделирование поведения радионуклидов при нагреве (сжигании) радиоактивного графита в атмосфере воздуха / Н.М. Барбин [и др.] // Пожаровзрывобезопасность. 2014. № 3. С. 57–65.
6. Термодинамическое моделирование поведения радионуклидов при нагреве (сжигании) радиоактивного графита в парах воды / Н.М. Барбин [и др.] // Пожаровзрывобезопасность. 2014. № 10. С. 38–47.
7. Расчет термодинамических свойств системы радиоактивный графит – азот при нагревании / М.Р. Шавалеев [и др.]: материалы XIV Рос. конф. (с междунар. участием) по теплофизическим свойствам веществ (РКТС-14): в 2-х т. Казань: Изд-во «Отечество», 2014. С. 206–208.
8. Термодинамическое моделирование паровой фазы при испарении расплавленного сплава Вуда при различных давлениях / Н.М. Барбин [и др.] // Прикладная физика. 2014. № 3. С. 12–16.
9. Нагревание наноуглеродной частицы C_{94} при атмосферном давлении в среде аргона / В.П. Дан [и др.] // Техносферная безопасность. 2015. № 1. С. 19–22. URL: <http://uigps.ru/content/nauchnyy-zhurnal> (дата обращения: 09.04.2016).

10. The behavior of Eu, Pu, Am radionuclide at burning radioactive graphite in an oxygen atmosphere. Computer experiment / T.S. Kolbin [et al] // EPJ Web of Conferences 82, 01013 (2015).

11. Гуревич Л.В., Вейц И.В., Медведев В.А. Термодинамические свойства индивидуальных веществ: справ. изд.: в 4-х т. М.: Наука, 1982. 8 540 с.

12. Алемасов В.Е., Дергалин А.Ф., Тишин А.П. Термодинамические и теплофизические свойства продуктов сгорания: справ.: в 5 т. М.: ВНИИТИ, 1971. 6 350 с.

НАНОКРИСТАЛЛЫ В ГОРНЫХ ПОРОДАХ И ИХ РОЛЬ В ЗЕМНЫХ ТОЛЧКАХ И ЗЕМЛЕТРЯСЕНИЯХ

**Г.А. Соболев, доктор физико-математических наук,
член-корреспондент Российской академии наук;**

А.В. Пономарев, доктор физико-математических наук.

Институт физики Земли им. О.Ю. Шмидта Российской академии наук.

В.И. Веттегрен, доктор физико-математических наук, профессор;

И.П. Щербаков, кандидат физико-математических наук;

Р.И. Мамалимов, кандидат физико-математических наук;

В.Б. Кулик, кандидат физико-математических наук.

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

Излагаются результаты, проведенных авторами, систематических исследований нанокристаллов, образовавшихся в поверхностных слоях толщиной от 30 нм до нескольких мкм различных горных пород из зон землетрясений и разломов земной коры. Оценены размеры нанокристаллов и внутренние напряжения в них. Полученные результаты показали, что образование нанокристаллов в поверхностных слоях земных плит может быть связано с неустойчивостью их скольжения относительно друг друга (то есть с толчками и землетрясениями). Смоделирован процесс неустойчивого скольжения образцов одной из горных пород (песчаника) в условиях лаборатории. Приведены результаты исследования нанокристаллов в поверхностном слое этой породы толщиной ~ 30 нм до и после скольжения.

Ключевые слова: нанокристаллы в горных породах, горные толчки, землетрясения

NANOCRYSTALS IN ROCKS AND THEIR ROLE IN THE EARTH TREMORS AND EARTHQUAKES

G.A. Sobolev; A.V. Ponomarev.

Institute of physics of the earth named after Schmidt of the Russian academy of sciences.

V.I. Vettgren; I.P. Scherbakov; R.I. Mamalimov; V.B. Kulik.

Physical-technical institute of Ioffe of the Russian academy of sciences

The results of conducted by the systematic study of nanocrystals formed in the surface layers of thickness from 30 nm to several microns of different rocks of earthquake zones and crustal fault. the sizes of the nanocrystals and internal stresses in them. the results showed that the formation of the nanocrystals in the surface layers of the earth plates may be due to the instability of their slip relative to each other (ie with shocks and earthquakes). unstable slip simulate the samples of one of the rocks (sandstone) in the laboratory. results of investigation of nanocrystals in the surface layer of rocks about 30 nm in thickness before and after sliding.

Keywords: nanocrystals in rocks, mountain bumps, earthquake

Земные породы, добытые из геотектонических зон, часто обладают зеркалами скольжения. Под ними понимают гладкие, пришлифованные или отполированные поверхности, возникшие при трении скользящих по разрыву пород. Наличие зеркал скольжения в зонах палеосейсмических событий позволяет связывать их генезис с сейсмическим процессом. Они, как правило, образуются при скоростях скольжения, превышающих 1 м/с, когда коэффициент трения на контакте пород уменьшается, по крайней мере, на порядок. Это явление объясняется образованием между блоками горных пород промежуточного слоя – зеркала скольжения – с низким сопротивлением сдвигу.

Авторами были проведены систематические исследования нанокристаллов, образующихся в зеркалах скольжения различных горных пород [1–3]. С этой целью использовали методы инфракрасной, рамановской и флуоресцентной спектроскопии. Они позволяют определить состав горных пород, размеры содержащихся в них нанокристаллов и внутренние напряжения в них.

Использованный метод оценки размеров нанокристаллов основан на явлении фононного конфайнмента. Известно, что в рамановских и инфракрасных спектрах макрокристаллов форма полос симметричная дисперсионная. Для примера на рисунке показана полоса 695,1 cm^{-1} в инфракрасном спектре затухания $\varepsilon''(\nu)$ макрокристалла кварца. В тоже время в спектрах нанокристаллов форма полос становится асимметричной. Анализируя асимметрию по известным формулам, можно оценить размеры нанокристаллов [1].

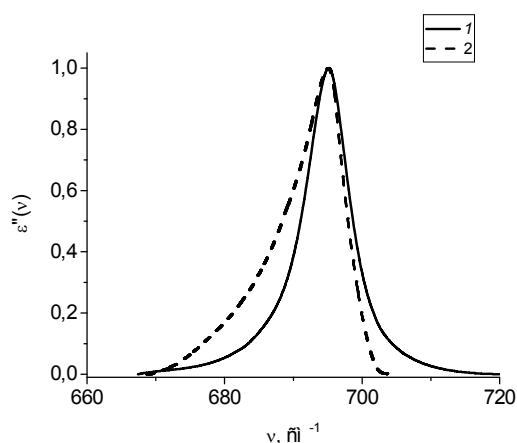


Рис. Полоса 695 cm^{-1} в спектре макрокристалла (1) и нанокристаллов (2) кварца

Для определения напряжений σ в нанокристаллах использовали смещение частоты максимума $\Delta\nu$ полос [2]. Величина смещения $\Delta\nu$ пропорциональна напряжению: $\Delta\nu = \alpha\sigma$, где α – коэффициент пропорциональности.

Исследования показали, что минеральный состав зеркал скольжения, как правило, отличен от состава породы под ним, а кристаллы минералов в зеркале имеют наноразмеры и их кристаллическая решетка деформирована. Так, зеркало скольжения на поверхности песчаника содержит только кристаллы монтмориллонита и антаза. Средний линейный размер первых составляет ≈ 15 нм, а вторых ≈ 3 нм. Кристаллы монтмориллонита растянуты, в то же время, антаза – сжаты. На глубине, превышающей 3 мм от поверхности зеркала скольжения, песчаник, кроме монтмориллонита и антаза, содержит кристаллы бейделита и нонtronита, кварца, плагиоклаза. Различие минерального состава зеркала скольжения и объема под ним вызвано, вероятно, одновременным протеканием при скольжении берегов разрыва относительно друг друга двух противоположных процессов: с одной стороны, происходит разрушение кристаллов одних минералов, а с другой – создание на их месте нанокристаллов других новых минералов.

Была сделана попытка воспроизвести неустойчивое скольжение при трении пластинок песчаника относительно друг друга в условиях лаборатории. Оказалось, что при некоторых давлениях сжатия перпендикулярно направлению смещения эти пластинки начинают

перемещаться скачками. Методами рамановской и флуоресцентной спектроскопии были проведены исследования минерального состава и размеров и напряженности кристаллической решетки нанокристаллов в поверхностных слое пластин толщиной около 30 нм до и после трения. Оказалось, в некоторых областях на поверхности пластин минеральный состав этого слоя и размеры нанокристаллов в нем приближаются к составу природного зеркала скольжения.

Литература

1. Zhang W.F., He Y.L., Zhang M.S., Yin Z., Chen Q. Raman scattering study on anatase TiO₂ nanocrystals // J. Phys. D. Appl. Phys. 2000. V. 33. P. 912–916.
2. Madelung O. Festkopertheorie. Berlin: Springer Verlag. 1972. 418 p.
3. Исследование нанокристаллов в зоне динамической подвижки / Г.А. Соболев [и др.] // Физика Земли. 2012. № 9–10. С. 17–25.
4. Исследование нанокристаллов и механизма образования зеркала скольжения / Г.А. Соболев [и др.] // Вулканология и Сейсмология. 2015. № 3. С. 3–14.
5. Исследование нанокристаллов в образце зеркала скольжения / Г.А. Соболев [и др.] // Геофизические исследования. 2015. Т. 16. № 2. С. 5–14.

РАЗВИТИЕ МЕТОДОВ ПРОИЗВОДСТВА ФУЛЛЕРЕНОВ

А.А. Захаров.

**Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константина
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»**

Перспективы разработок эффективных мембранных материалов для тонкой фильтрации и обеззараживания питьевой воды связывают с получением композитных материалов, включающих фуллерены, например активированных углей, модифицированных фуллеренами C₆₀, а также с помощью других пористых материалов (силикагелей), объемно и поверхностно модифицированных фуллеренами. Однако индустриальные приложения такого рода разработок ограничены еще не решенными проблемами эффективного и крупномасштабного производства фуллеренов. Данная работа посвящается обсуждению новых возможностей развития методов синтеза фуллеренов.

Ключевые слова: тонкая фильтрация питьевой воды, композитные материалы, фуллерены, методы синтеза фуллеренов

DEVELOPMENT OF METHODS OF PRODUCTION OF FULLERENES

A.A. Zakharov. Petersburg nuclear physics institute them B.P. Konstantinov of National research centre «Kurchatov institute»

Prospects for development of effective membrane materials for fine filtration and disinfection of drinking water associated with the production of composite materials, including fullerenes, for example, activated carbon, modified fullerene C₆₀, as well as with other porous materials (silica), the volume and surface-modified fullerenes. However, the industrial application of such research is limited not yet address the effective and large-scale production of fullerenes. This work is dedicated to the discussion of new opportunities for the development of methods of synthesis of fullerenes.

Keywords: fine filtration of drinking water, composite materials, fullerenes, methods of synthesis of fullerenes

Перспективы разработок эффективных мембранных материалов для тонкой фильтрации и обеззараживания питьевой воды связывают с получением композитных материалов, включающих фуллерены, например активированных углей, модифицированных фуллеренами C_{60} , а также с помощью других пористых материалов (силикагелей), объемно и поверхностно модифицированных фуллеренами. Однако индустриальные приложения такого рода разработок ограничены еще не решенными проблемами эффективного и крупномасштабного производства фуллеренов. Данная работа посвящается обсуждению новых возможностей развития методов синтеза фуллеренов.

Типичная схема электродуговой установки для синтеза фуллеренов приведена на рис. 1. Конструктивно подобные установки могут иметь различное количество электродов, отличающихся размерами и формами, с вертикальным или горизонтальным расположением, с обдувом или без обдува зоны горения дуги буферным газом [1]. В качестве буферного газа используется гелий или аргон при различных давлениях.

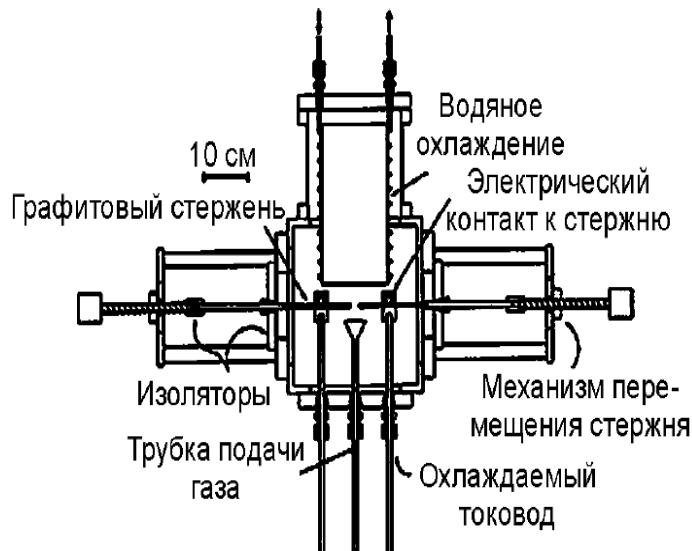


Рис. 1. Типичная схема электродуговой установки для синтеза фуллеренов

Совершенствование метода получения фуллеренов с помощью электрической дуги заключается в оптимизации межэлектродного расстояния, диаметра электродов, силы и типа разрядного тока, давления и типа буферного газа, геометрии охлаждаемого сборника сажи. В поисках оптимальных параметров было создано большое количество экспериментальных установок для синтеза фуллеренов [2].

Роль буферного газа в процессе синтеза фуллеренов пока точно не установлена. Предполагается, что буферный газ отводит излишки колебательной энергии растущего углеродного кластера, выделяемой при синтезе, и препятствует разлету образовавшихся углеродных фрагментов [3].

При постоянном токе электрической дуги испаряется в основном анодный электрод. Углеродный пар уносится из зоны горения дуги и конденсируется на поверхности охлаждаемой камеры. Если в зоне дуги не обеспечивается принудительный поток буферного газа, то унос пара происходит только за счет конвекции газа. В этом случае значительная часть углеродного пара конденсируется на катоде, образуя нарост (катодный депозит). Он представляет собой структуру с твердой наружной оболочкой, внутри которой находится рыхлый углеродный материал. Фуллерены в катодном депозите практически отсутствуют.

Не смотря на многие попытки повысить производительность электродугового способа, его производительность остается низкой. Установленный оптимальный диаметр электрода, с торца которого в плазму поступает углерод, составляет всего 6 мм. Повышение

тока дуги приводит к увеличению эрозии электрода, однако не сопровождается увеличением выхода фуллеренов. При больших токах происходит отрыв крупных частиц с поверхности графитового электрода. При дуговом способе синтеза существует определенный диапазон давления, тока и диаметра электродов, при котором сажа будет содержать не менее 10 % фуллеренов (рис. 2) [4, 5].

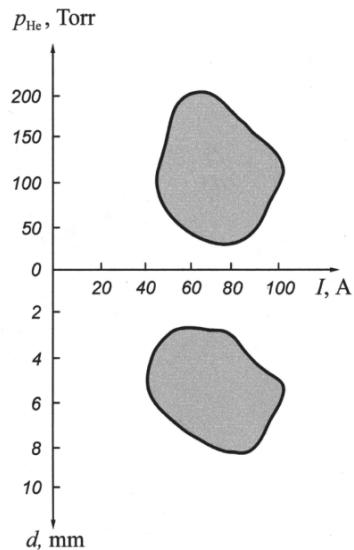


Рис. 2. Область параметров дугового разряда (ток, давление гелия, межэлектродное расстояние) с содержанием фуллеренов в саже более 10 % (диаметр электродов – 6 мм)

Синтез фуллеренов происходит в температурном интервале 2 500–3 500 К. Выход фуллеренов, образовавшихся в процессе синтеза, в значительной степени определяется их температурной устойчивостью. Расчетные значения температурной устойчивости C_{60} в Ar (рис. 3) при атмосферном давлении и очень низком содержании углерода в смеси приближаются к значению температурной стабильности 2 650 К, полученному экспериментально.

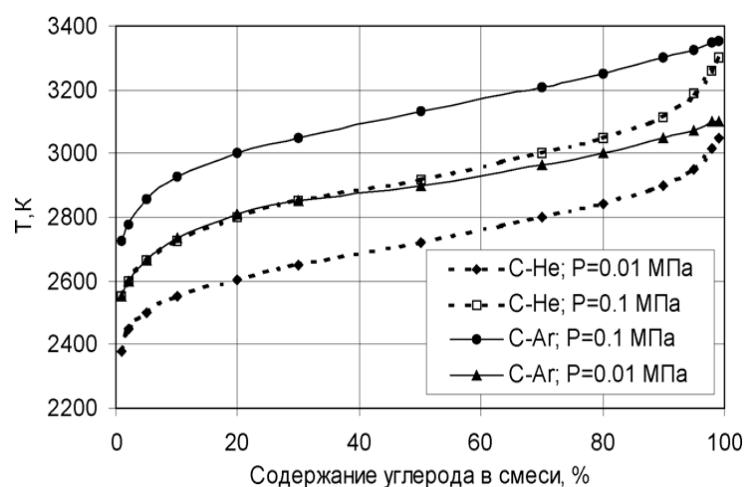


Рис. 3. Зависимость температуры устойчивости фуллерена C_{60} от давления и соотношения масс углерода и буферного газа в смеси

Теоретически исследовано влияние концентрации электронов [6] на образование фуллерена C₆₀ (рис. 4).

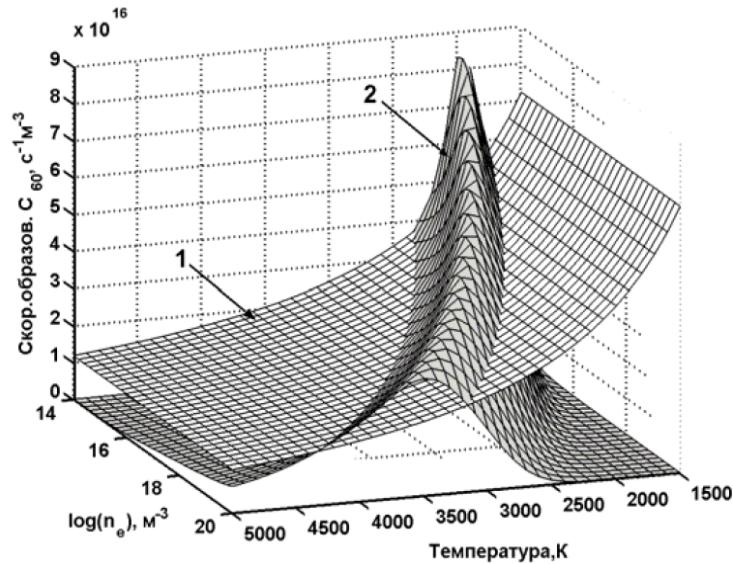


Рис. 4. Скорость образования фуллерена C₆₀ в зависимости от температуры и концентрации электронов: 1 – без учета зарядов; 2 – с учетом зарядов реагирующих кластеров

Примером использования плазмотрона для получения фуллеренов может служить установка, представленная на рис. 5. Плазмotron имеет W катод, Cu анод и несколько альтернативных каналов для подачи газа, в который добавляется графитовый порошок. Зазор между электродами находится в интервале 1:3 мм. Электропитание плазматорона осуществлялось генератором постоянного тока мощностью 12 кВт. В качестве плазмообразующего газа использовался Ar с расходом 18÷20 л/мин.

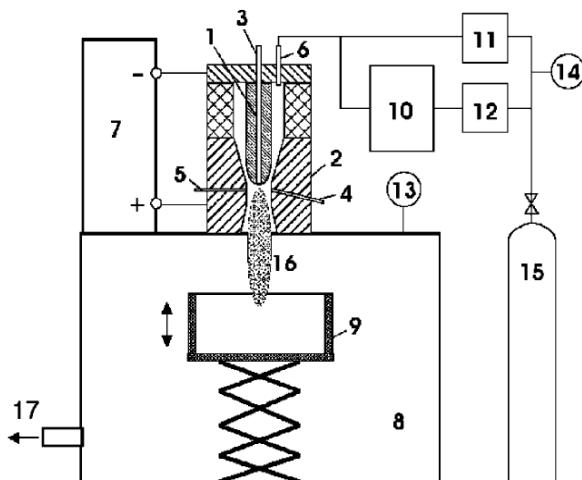


Рис. 5. Схема экспериментальной плазмотронной установки.

1 – катод; 2 – анод; 3, 4, 5, 6 – входные каналы; 7 – источник электропитания; 8 – охлаждаемая водой камера; 9 – подвижный сборник сажи; 10 – устройство подачи графитового порошка; 11, 12 – устройства управления подачи газа; 13, 14 – манометры; 15 – газовый баллон; 16 – плазменная струя; 17 – выходная труба

На основании анализа расчетных и экспериментальных результатов можно определить направления развития методов производства фуллеренов:

1. Использование плазменной струи плазмотрона для испарения углерода и производства фуллеренов. Применение плазмотрона практически не имеет ограничения по вкладываемой мощности, что позволит интенсивно испарять углерод и получать большое количество исходного материала (атомов и ионов углерода) для последующего синтеза фуллеренов.

2. Формирование оптимизированной зоны синтеза. Создание турбулентной зоны достаточного объема с температурами, при которых происходит синтез фуллеренов, повысит вероятность образования молекул фуллеренов. Наличие некоторой тепловой устойчивости образовавшихся молекул способствует их выходу из «горячей» зоны синтеза.

3. Управление электронной плотностью в зоне синтеза. Поддержание оптимального значения концентрации электронов в зоне синтеза способствует образованию углеродных кластеров и последующему синтезу фуллеренов.

В настоящее время в Петербургском институте ядерной физики им. Б.П. Константинова НИЦ «Курчатовский институт» разрабатывается установка с использованием плазмотрона для испарения графита, в которой формируется турбулентная зона с оптимальной температурой и оптимальным значением концентрации электронов для эффективного синтеза фуллеренов.

Литература

1. Чурилов Г.Н., Булина Н.В., Федоров А.С. Фуллерены. Синтез и теория образования // Изд-во СО РАН. Новосибирск, 2007. 230 с.
2. Образование фуллеренов в дуговом разряде / Д.В. Афанасьев [и др.] // ЖТФ. 1994. Т. 64. Вып. 10. С. 76–90.
3. Образование фуллеренов в дуговом разряде II / Д.В. Афанасьев [и др.] // ЖТФ. 1997. Т. 67. Вып. 2. С. 125–128.
4. Перспективы развития промышленных методов производства фуллеренов / А.А. Богданов [и др.] // ЖТФ. 2000. Т. 70. Вып. 5. С. 1–7.
5. Дюжев Г.А., Карапаев В.И. Где в дуговом разряде образуются фуллерены? // ФТТ. 1994. Т. 36. № 9. С. 2 795–2 798.
6. Основные закономерности и механизмы процесса формирования молекул фуллерена и фуллереновых производных в ионизированном углеродном паре / Г.Н. Чурилов [и др.] // Препринт № 816Ф. ИФ СО РАН. Красноярск, 2002. 32 с.

ФУЛЛЕРЕНЫ И ДРУГИЕ НАНОУГЛЕРОДНЫЕ И МОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ ЭКОЛОГИИ И ЯДЕРНОЙ БЕЗОПАСНОСТИ

В.Т. Лебедев.

**Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»**

Фуллерены и другие родственные им наноуглеродные и молекулярные структуры (нанотрубки, наноалмазы, графены, макроциклические соединения типа порфиринов, фталоцианинов и дифталоцианинов металлов) обладают значительным потенциалом для решения проблем экологии и ядерной безопасности. На основе этих объектов возможно создание новых химических и биологических сенсоров с высокими функциональными характеристиками.

Ключевые слова: фуллерены, нанотрубки, наноалмазы, графены, макроциклические соединения, экология, ядерная безопасность

FULLER AND OTHER NANOCARBON AND MOLECULAR STRUCTURE FOR SOLVING THE PROBLEMS OF ECOLOGY AND NUCLEAR SAFETY

V.T. Lebedev. Petersburg nuclear physics institute them B.P. Konstantinov of National research centre «Kurchatov institute»

Fullerenes and other kindred nanocarbon and molecular structures (nanotubes, nanodiamonds, graphite, macrocyclic compounds such as porphyrins, phthalocyanines and metal diphthalocyanine) have significant potential to address environmental and nuclear safety problems. Due to the unique structure and unusual physical and chemical properties on the basis of these objects can create new chemical and biological sensors with high functional characteristics.

Keywords: fullerenes, nanotubes, nanodiamonds, graphite, macrocyclic compounds, environment, nuclear safety

Фуллерены и другие родственные им наноуглеродные и молекулярные структуры (нанотрубки, наноалмазы, графены, макроциклические соединения типа порфиринов, фталоцианинов и дифталоцианинов металлов) обладают значительным потенциалом для решения проблем экологии и ядерной безопасности.

Благодаря уникальному строению и необычным физико-химическим свойствам, на основе этих объектов возможно создание новых химических и биологических сенсоров с высокими функциональными характеристиками. Разнообразие применений может быть увеличено на много порядков путем химической модификации исходных веществ [1–3].

Химически активные углеродные структуры типа фуллеренов за счет ненасыщенных связей способны разрушать (блокировать) определенного рода молекулы, частицы, биологические объекты. Речь идет о нейтрализации свободных радикалов, ядов и ксенобиотиков, вирусов и бактерий в результате образования комплексов и химического связывания с фуллеренами, инициирования реакций с помощью ионизирующих излучений (генерация химически наиболее активного синглетного кислорода в среде вокруг фуллеренов C_{60} при облучении УФ) [4–6].

На основе фуллеренов предлагается создание радиопротекторов, так как фуллерены являются сильнейшими акцепторами электронов, способны быть эффективными ловушками свободных радикалов. С другой стороны, в силу указанных физико-химических свойств фуллерены и другие углеродные структуры (нанотрубки, наноалмазы, графены), способны служить адсорбентами с весьма высокой удельной площадью поверхности.

При определенных условиях в углеродные структуры можно инкапсулировать атомы (группы атомов), например, тяжелые металлы и нуклиды, защищая их от химической атаки окружающей среды [7–10]. Это позволяет создавать прочные углеродные матрицы не только на основе фуллеренов, но и с помощью углеродных структур другого типа – пиролизатов дифталоцианинов металлов для длительного и безопасного хранения радиоактивных отходов [11].

В Петербургском институте ядерной физики им. Б.П. Константина (ПИЯФ) Научно-исследовательского центра «Курчатовский институт» в течение двух десятилетий в указанных областях ведутся интенсивные работы [12, 13] по совершенствованию методов синтеза, химической и радиоизотопной модификаций фуллеренов C_{60} , C_{70} , высших фуллеренов и эндоэдральных комплексов с редкоземельными и переходными металлами (рис. 1). К настоящему времени в ПИЯФ производят и исследуют целый ряд соединений в водорастворимой форме: $C_{60}(OH)_{30}$, $C_{70}(OH)_{30}$, $C_{120}(OH)_x$, $C_{78}(OH)_x$, $Gd@C_{2n}(OH)_{38-40}$, $Fe@C_{2n}(OH)_{30-32}$, $Mo@C_{2n}(OH)_{30-32}$, $Sc@C_{2n}(OH)_{38-40}$, $Tb@C_{2n}(OH)_{38-40}$.

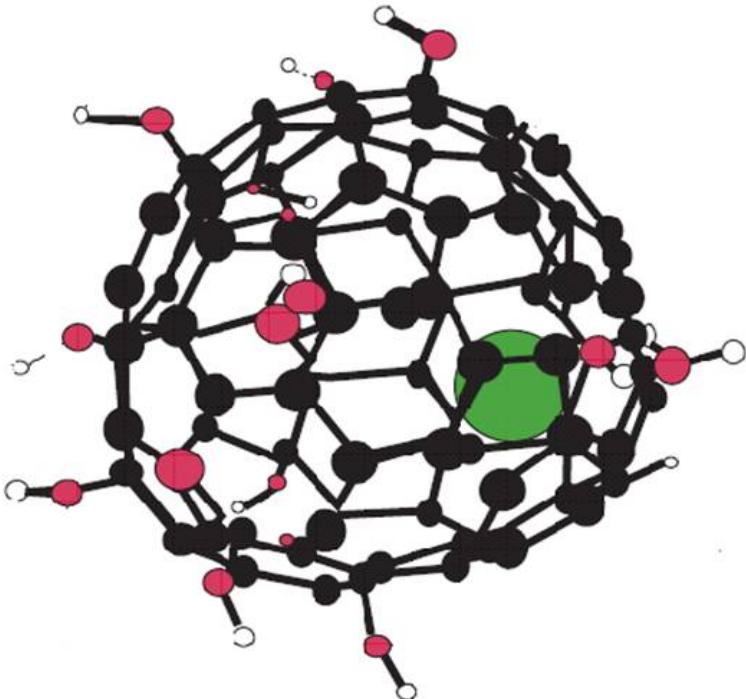


Рис. 1. Строение эндодрального комплекса гидроксифуллерена $\text{Me}@\text{C}_{2n}(\text{OH})_x$ с атомом металла внутри углеродной оболочки

В целях стандартизации этих веществ в ПИЯФ совместно с Научно-исследовательским институтом метрологии им. Д.И. Менделеева созданы эталоны фуллеренов и эндофуллеренов C_{60} , C_{70} , $\text{Gd}@\text{C}_{82}$. Электродуговым методом впервые получены эндофуллерены $\text{Fe}@\text{C}_{60}$, инкапсулирующие атомы железа, что достигнуто путем выбора специального прекурсора (фталоцианина Fe), включенного в композитный углеродный электрод при синтезе. Наряду с этим продолжается поиск путей увеличения выхода фуллеренов в процессах синтеза (плазматронный метод).

Другим активно развивающимся направлением является создание углеродных матриц, инкапсулирующих нуклиды для длительного хранения и последующей трансмутации в быстро распадающиеся изотопные продукты. Для этой цели нуклиды химически связывают с органическими лигандами, получая молекулы дифталоцианинов $[\text{C}_{64}\text{H}_{32}\text{N}_{16}\text{Me}]$ (ДФЦ) (рис. 2).

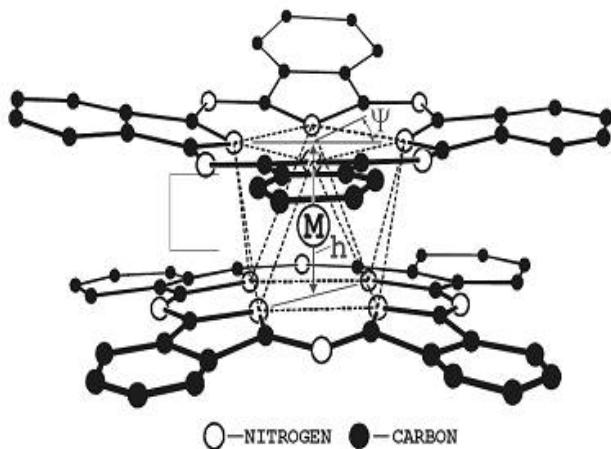


Рис. 2. Строение дифталоцианина металла $[\text{C}_{64}\text{H}_{32}\text{N}_{16}\text{Me}]$

Последующий пиролиз поликристаллов ДФЦ в инертной атмосфере превращает их в углеродные матрицы состава MeC_x ($X=30\text{--}35$) с системой замкнутых пор, удерживающих внутри атомы металлов [11].

Исследования по синтезу и физико-химическим свойствам таких структур мотивированы актуальными задачами герметичного (безопасного) хранения радионуклидов. В ПИЯФ разработана технологическая схема иммобилизации [11], состоящая в переводе радионуклидов отработанного ядерного топлива (ОЯТ) в форму ацетатов, последующем синтезе и пиролизе в инертной среде их дифталоцианинов.

В качестве высокоактивных отходов использовали реальные рафинатные растворы, полученные в процессе переработки ОЯТ Нововоронежской АЭС с суммарной активностью 5 Ки. Эффективность иммобилизации радионуклидов (в основном редкоземельных элементов и минорных актинидов) превышала 99 %. Методами α -, β - и γ -спектрометрии были проведены испытания полученных металло-углеродных матриц на термическую, химическую (выщелачивание водными растворами, $\text{pH}=3\text{--}9$) и радиационную устойчивость.

Методами малоуглового рассеяния нейтронов, рентгеноструктурного анализа, атомно-силовой микроскопии проведены исследования эволюции структуры пиролизованных дифталоцианинов в диапазоне температур $800\text{--}1\,600\text{ }^{\circ}\text{C}$. Результаты подтвердили гипотезу об образовании в ходе пиролиза дифталоцианинов разветвленной сети нано-кластеров из атомов углерода (размеры 5–150 нм), чем обеспечивается эффективное удержание радионуклидов в матрице [14].

По основным параметрам (термическая и радиационная устойчивость, выщелачиваемость в водных средах) исследованные матрицы превосходят промышленно применяемые для иммобилизацииadioактивных отходов материалы из боросиликатного (фосфатного) стекла.

Представленные данные по использованию углеродных кластеров и матриц, родственных им молекулярных объектов для решения задач обеспечения химической, биологической, ядерной безопасности показывает перспективность развития работ по синтезу, структурной и химической модификации указанных наноразмерных объектов, необходимость совершенствования технологий этих материалов в практических целях предупреждения чрезвычайных ситуаций и ликвидации их последствий.

Литература

1. Датчик для определения диоксида азота, аммиака и воды: пат. RU 2065158 Москалев П.Н., Седов В.П.; патентообладатель Науч.-произв. объединение «Радиевый институт им. В.Г. Хлопина»; опубл. 10.08.96, Бюл. № 22.
2. Haun J. B., Yoon T-J., Lee H., Weissleder R. Magnetic nanoparticle biosensors // WIREs Nanomedicine and Nanobiotechnology. Advanced Review. 2010. V. 2. P. 291–304.
3. Способ получения MRI-контрастирующего агента: пат. 2396207 Рос. Федерация; патентообладатель Петербургский ин-т ядерной физики им. Б.П. Константина РАН; опубл. 10.08.10, Бюл. № 22.
4. Radioprotective properties and a toxicity test of C_{60} fullerene derivative in vivo & in vitro / E. Beranova [et al.] // NANOCONTM 2010. 12–14 Oct. Czech Republic, EU, 2010.
5. Antioxidant properties and hypothetic radical mechanism of fullerenol $\text{C}_{60}(\text{OH})_{24}$ / A. Djordjevic [et al.] // Oxidation Communications. 2004. V. 27. № 4. P. 806–812.
6. Pickering K.D. Photochemistry and Environmental Applications of Water-soluble Fullerene Compounds // Thesis. Rice University. Houston, Texas, USA, 2005.
7. Koukourakis M.I. Radiation damage and radioprotectants: new concept in the area of molecular medicine // British Journal of Radiobiology. 2012. Jan. 31. P. 1–18.
8. Matsubayashi K. Studies on Development of Water Soluble Fullerenes and Their Application as Antioxidants. 2009. Department of Applied Chemistry Graduate School of Engineering, Osaka University Knowledge Archive: OUCA. URL: <http://ir.library.osaka-u.ac.jp/dspace/> (дата обращения: 20.06.2016).

9. Active oxygen radical scavenging ability of water-soluble fullerenols // Chinese Science Bulletin. 1997. Vol. 42. № 9. P. 748–752.
10. Самонин В.В., Подвзников М.Л., Спиридонова Е.А. Очистка воды от Escherichia coli путем ее обработки силигелями // Известия С.-Петербург. гос. технол. ин-та. 2011. № 11. С. 58–60.
11. Способ фиксации радионуклидов для их хранения и трансмутации: пат. 2343575 Рос. Федерации; патентообладатель Петербургский ин-т ядерной физики им. Б.П. Константина РАН; опубл. 10.01.09, Бюл. № 1.
12. Исследование радиационной стойкости фуллеренов при облучении быстрыми нейтронами / В.Т. Лебедев [и др.] // ФТТ. 2014. Т. 56. Вып. 1. С. 176–179.
13. Способ получения высоко водорастворимых фуллеренолов: пат. 2558121 Рос. Федерации; опубл. 27.07.15; патентообладатель Петербургский ин-т ядерной физики им. Б.П. Константина РАН, Бюл. № 21.
14. Исследование структуры углеродных матриц для хранения радионуклидов методом малоуглового рассеяния нейтронов / В.М. Лебедев [и др.] // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2014. № 5. С. 5–11.

О МОДЕЛИРОВАНИИ ХИМИЧЕСКОЙ КИНЕТИКИ НА МАКРО И НАНО УРОВНЯХ В ЗАДАЧАХ НЕЙТРАЛИЗАЦИИ ОТРАБОТАВШИХ ГАЗОВ АВТОТРАНСПОРТА

И.А. Онищенко;
**В.Н. Ложкин, доктор технических наук, профессор,
заслуженный деятель науки Российской Федерации.**
О.В. Ложкина, кандидат химических наук, доцент.
Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России

Для типовых функциональных элементов каталитических нейтрализаторов обоснована оригинальная методология гетерогенного катализа. Модель предполагает комплексное использование микро (nano) и макро физико-химических представлений химической кинетики. Широкие температурные и концентрационные диапазоны работы автомобильных каталитических нейтрализаторов позволили предположить вероятность протекания процесса по четырем предельным механизмам. Критическим явлением выделяется диффузия в порах активного слоя.

Ключевые слова: автомобиль, отработавшие газы, каталитический нейтрализатор, гетерогенный катализ

ABOUT MICRO (NANO) AND MACRO MODELLING OF CHEMICAL KINETICS ON THE EXAMPLE OF THE CATALYSIS IN BLOCK CONVERTER OF MOTOR TRANSPORT

I.A. Onishchenko; V.N. Logkin; O.V. Logkina.
Saint-Petersburg university of State fire service of EMERCOM of Russia

For standard functional elements of catalytic converters the original methodology of a heterogeneous catalysis is proved. The model assumes complex use of micro (nano) and macro

physical and chemical representations of chemical kinetics. Wide temperature and concentration ranges of work of automobile catalytic converters allowed to assume probability of course of process on four limit mechanisms. The critical phenomenon allocates diffusion in a time of an active layer.

Keywords: car, fulfilled gases, catalytic converter, heterogeneous catalysis

Успешное проектирование автомобильных контактных аппаратов требует понимания феноменологии гетерогенного катализа и математического моделирования реальных физико-химических явлений с целью расчета параметров нейтрализации отработавших газов.

Для типовых функциональных элементов (рис. 1) каталитических нейтрализаторов (КН) авторами была обоснована оригинальная методология гетерогенного катализа, сочетающая одновременное комплексное использование микро (нано) и макро моделей химической кинетики.

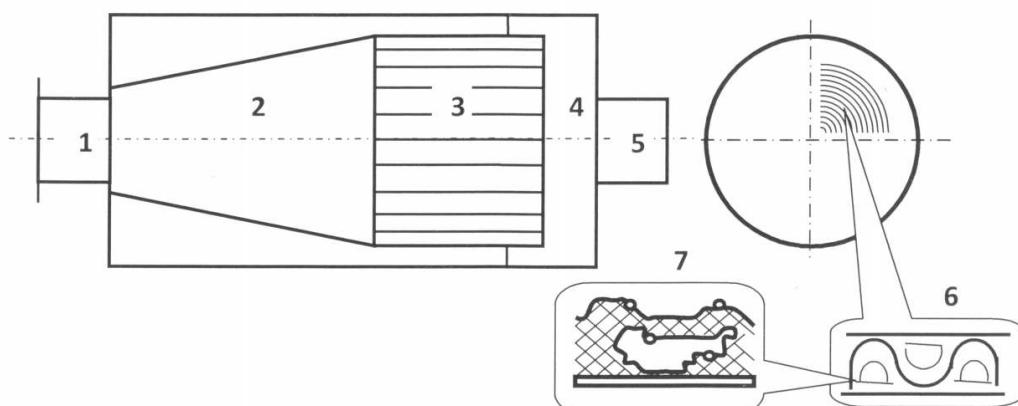


Рис. 1. Схема блочного КН сотовой конструкции:

1 – входной патрубок; 2 – диффузор; 3 – каталитический блок; 4 – полость расширения; 5 – выпускной патрубок; 6 – металлическая фольга (50 мкм); 7 – пористый слой $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, на стенах пор которого удерживаются платиновые нано-катализиты

Каналы («соты») блочного реактора 3 образованы плоскими и гофрированными металлическими листами 6, покрытыми тонким слоем пористого керамического носителя $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ с катализатором 7. В каждом канале при течении отработавших газов (ОГ) в продольном направлении происходит перенос вещества и тепла в поперечном направлении от «ядра» потока ОГ к стенкам канала, в пористом слое которого протекает гетерогенная экзотермическая реакция. Таким образом, по аналогии с работами [1, 2] выделяется ряд последовательных физико-химических актов макро иnano размерного масштаба:

- макро физический процесс переноса реагентов и тепла из ядра потока к внешней поверхности пористого слоя катализатора (активному слою);
- диффузия реагентов и тепла в порах активного слоя (в зависимости от поперечного размера пор процесс может моделироваться макро, микро или nano размерным явлением);
- адсорбция реагентов на активных центрах нано-катализитах 7 (рис. 1);
- гетерогенная каталитическая реакция на активных центрах;
- десорбция продуктов реакций с поверхности активных центров;
- диффузия продуктов реакции и тепла в порах к внешней поверхности катализатора;
- макро физический процесс переноса продуктов реакции и тепла от внешней поверхности катализатора к ядру потока ОГ в канале.

Режим течения ОГ в каналах дозвуковой, их химический состав, концентрация реагентов и температура, в зависимости от частоты вращения, нагрузки, качества топлива, технического состояния двигателя и т.д., изменяются в широких диапазонах значений. В этой связи скорость результирующего процесса нейтрализации вредных веществ ОГ может лимитироваться как доставкой реагентов к активной поверхности катализатора (скоростью диффузии), так и быстротой каталитической реакции.

В практике создания двигателей внутреннего сгорания существует подход оптимизации эксплуатационных параметров для, так называемых, стационарных, по частоте вращения и нагрузке, режимов, в число которых входит и номинальный режим. Таким образом, допускается, что для каждого стационарного режима работы двигателя устанавливается термодинамическое равновесие. Применительно к явлениям в каталитическом реакторе для стационарного режима это будет означать постоянство во времени температуры, концентраций, скоростей переноса массы и тепла и т.д. в каждом из ранее выделенных последовательных физико-химических актов макро, микро и нано размерного масштаба результирующего процесса.

Проблемным моментом в выстроенной, таким образом, модели гетерогенного катализа является процесс (акт) в каталитическом слое. Действительно, даже и при возможности экспериментального определения величины активной поверхности в пористом слое нельзя считать ее равнодоступной с точки зрения доставки реагирующих веществ и, следовательно, надежно рассчитать скорость каталитической реакции по гетерогенному механизму. Для решения этой проблемы воспользовались методом, предложенным Д.А. Франк-Каменецким и Я.Б. Зельдовичем [3].

По аналогии вводим понятие «эффективного коэффициента диффузии» $D_{\text{эфф}}$, условно допуская, что в объеме слоя пористого катализатора протекает не поверхностная, а объемная каталитическая реакция. В таком упрощении процесс диффузии во всем объеме слоя катализатора справедливо описать уравнением вида:

$$dc/dt = D_{\text{эфф}} \cdot \Delta c - W'(c),$$

где c – концентрация вещества в произвольном элементе пористого катализатора; Δ – оператор Лапласа; $W'(c)$ – назовем «эффективной скоростью» химической реакции, определяемой массой реагирующего вещества, отнесенного к единице объема и единице времени по кинетическому уравнению n -го порядка $W'(c) = k'c^n$, где k' – константа «якобы» объемной (по аналогии, «псевдообъемной») химической реакции.

Для стационарного процесса ($dc/dt=0$), представления активной поверхности плоскостью («полубесконечная пластина») скорость результирующего процесса:

$$\left(\frac{dm}{dt} \right) = \sqrt{\frac{2}{n+1} D_{\text{эфф}} \cdot k' \cdot c_1^{n+1}}.$$

Здесь dm/dt , в терминологии аналога [3], – «макроскопическая» скорость нейтрализации (масса прореагировавшего вещества на единице доступной активной поверхности (в работе [3] рекомендуется отличать от всей пористой поверхности слоя катализатора) в единицу времени; C_1 – концентрация у слоя.

Широкие температурные и концентрационные диапазоны работы автомобильного КН позволили предположить вероятность протекания результирующего процесса по четырем предельным механизмам (рис. 2).

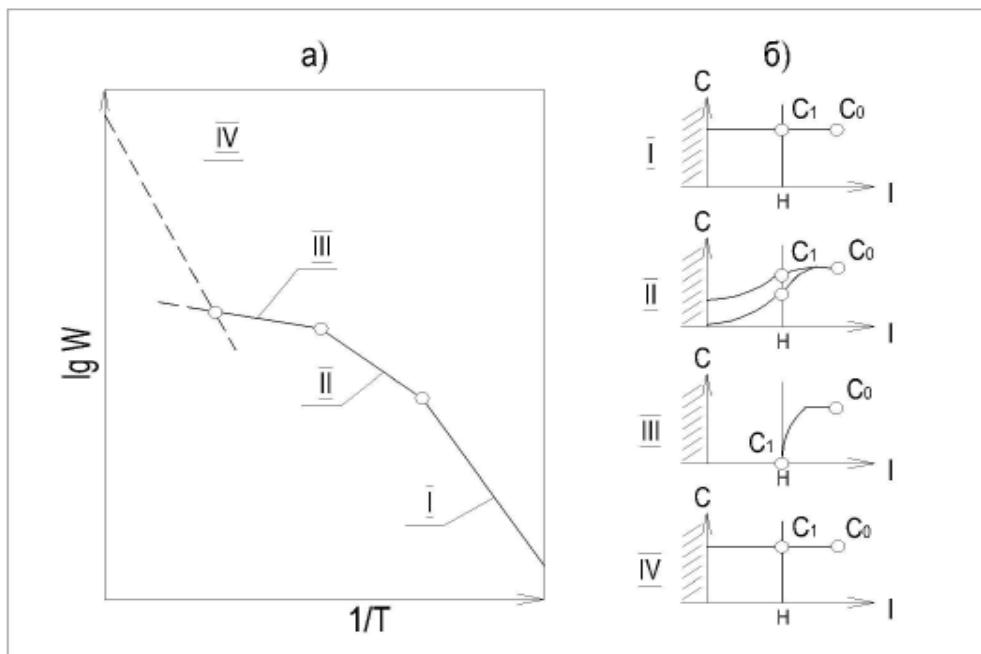


Рис. 2. Вероятные области протекания процесса нейтрализации ОГ в каналах сотовой матрицы КН СУ ПА:
I – нормаль, восстановленная к стенке (заштрихована) канала;
H – глубина пористого слоя катализатора

Для реакций 1-го порядка:

$$\left(\frac{dm}{dt} \right) = \left[\left(\frac{Nu_D \cdot D}{d_{\text{экв}}} \sqrt{D_{\text{экф}} \cdot k^I} \right) / \left(\frac{Nu_D \cdot D}{d_{\text{экв}}} + \sqrt{D_{\text{экф}} \cdot k^I} \right) \right] \cdot c_0,$$

где Nu_D – диффузионный критерий Нуссельта, определяемый гидродинамикой течения ОГ в канале; D – коэффициент диффузии в объеме; $d_{\text{экв}}$ – характерный линейный размер, эквивалентный диаметру канала матрицы КН; c_1 – концентрация реагирующего вещества у поверхности активного слоя со стороны ядра потока ОГ; c_0 – концентрация реагирующего вещества в «ядре» потока ОГ:

$$1. \text{ При } \frac{Nu_D D}{d_{\text{экв}}} \gg \sqrt{D_{\text{экф}} \cdot k^I} \text{ и } L \gg H,$$

где $L = \sqrt{\frac{D_{\text{экф}}}{k^I} \cdot C_1^{n-1}}$ – глубина проникновения реакции внутрь пористого слоя; H – толщина пористого слоя – «внутренняя кинетическая область».

$$2. \text{ При } \frac{Nu_D D}{d_{\text{экв}}} \gg \sqrt{D_{\text{экф}} \cdot k^I} \text{ и } H \gg L \gg \delta, \text{ где } \delta \text{ – средний диаметр отдельных пор – «внутренняя диффузионная область»}.$$

$$3. \text{ При } \sqrt{D_{\text{экф}} \cdot k^I} \gg \frac{Nu_D \cdot D}{d_{\text{экв}}} \text{ скорость суммарного процесса определяется диффузией в объеме – «внешняя диффузионная область»}.$$

4. Наконец, при $L \leq \delta$ и $\frac{Nu_D \cdot D}{d_{\text{экв}}} \gg k$, где k – «истинная» константа скорости реакции на поверхности – «внешняя кинетическая область».

Литература

1. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986. 304 с.
2. Рабочие характеристики каталитических конвертеров с керамическими и металлическими носителями // Химия в интересах устойчивого развития. 1997. № 5. С. 303–310.
3. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. М.: Наука, 1987. 502 с.

ПРИМЕНЕНИЕ ВОДНОГЕЛЕВЫХ СОСТАВОВ С РЕГУЛИРУЕМЫМИ НАНОРАЗМЕРНЫМИ ОГНЕТУШАЩИМИ КОМПОНЕНТАМИ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ПОЖАРОТУШЕНИЯ НА ПРИМЕРЕ ЛЕСОБИРЖИ

А.В. Башаричев, кандидат технических наук;

Ш.Г. Гаджиев;

Р.Ю. Есев.

Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России

Дано описание способа модификации наножидкостей в условиях воздействия переменного частотно-модулированного потенциала, приведены сведения об огнетушащих и теплозащитных свойствах гидрогелей на основе модифицированных наножидкостей, проведено моделирование пожара и защитных свойств гидрогелей.

Ключевые слова: наножидкости, гидрогели, переменный частотно-модулированный потенциал, огнетушащее вещество

THE USE OF AQUEOUS GEL FORMULATIONS WITH CONTROLLED NANOSCALE COMPONENTS FOR THE PURPOSE OF EXTINGUISHING FIRE ON THE EXAMPLE OF LOG STORAGE

A.V. Basharichev; Sh.G. Hajiyev; R.Yu. Esev.

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

The description of a method for modifying nanofluids under conditions of variable frequency modulated potential, presents data about the fire extinguishing and heat-protective properties of hydrogels based on modified nanofluids, simulated fire and protective properties of hydrogels.

Keywords: nanofluids, hydrogels, variable frequency modulated potential, extinguishing agent

В настоящее время наножидкости нашли свое применение во многих отраслях человеческой деятельности. Приведем доказательства, что они пригодны для нужд пожаротушения.

Ежегодно в России на объектах, связанных с переработкой и хранением древесины, регистрируется несколько тысяч пожаров, средний ущерб от пожаров на объектах лесной

отрасли примерно в три раза превышает средний по стране. Наибольшую угрозу представляют пожары на складах лесоматериалов.

Пожары, происходящие на складах лесоматериалов, распространяются на большие площади (десятки гектаров), уничтожают большие запасы древесины, существенно подрывают сырьевую базу промышленности.

К открытым складам лесопиломатериалов предусмотрены требования, направленные на предотвращение распространения горения и ведение работ по тушению пожара. Открытые склады лесоматериалов предназначены для хранения запасов пиломатериалов, круглого леса, балансовой древесины, осмола, дров, щепы и опилок, они устраиваются на бетонированных, асфальтированных и грунтовых площадках. Крупные склады лесных материалов емкостью 10 тыс. и более m^3 занимают площадь 100 га и более. Древесина на складах хранится в виде штабелей и куч. Щепу, опилки, кору и древесные отходы хранят в прямоугольных, круглых и кольцеобразных кучах высотой до 30 м, шириной (диаметром) куч не более 90 м.

Противопожарное водоснабжение. На открытых складах лесоматериалов емкостью более 10 тыс. плотных m^3 предусматривается противопожарный водопровод высокого давления с кольцевой водопроводной сетью без тупиков, а на открытых складах лесоматериалов с емкостью до 10 тыс. плотных m^3 допускается противопожарный водопровод низкого давления.

Штабели пиломатериалов складываются сушильно-реечным способом или в виде плотных транспортных пакетов. Высота штабелей, включая высоту подштабельного места и крышу штабеля, должна быть не более 12 м. Количество древесины в сушильнореечном штабеле размерами 12x12x12 м – 350–450 плотных m^3 . Горючая нагрузка составляет 1 500–1 700 кг/ m^2 . Количество древесины в таком штабеле из транспортных пакетов составляет 1 300–1 500 плотных m^3 и горючая нагрузка – 5 000–6 000 кг/ m^2 (табл. 1) [1].

Таблица 1. Расстояния между кварталами групп штабелей в зависимости от высоты штабелей на открытых складах пиломатериалов

Высота штабелей, м	Расстояния между кварталами групп штабелей, м	
	пакетных	рядовых
до 7	35	50
от 7 до 10	40	60
от 10 до 12	50	70

Площадь группы штабелей круглых лесоматериалов не должна превышать 1,5 га, а ширина каждой группы – 70 м.

Группы штабелей в квартале отделяют между собой продольными и поперечными проездами шириной соответственно не менее 20 и 10 м. По указанным проездам должен быть обеспечен доступ пожарных машин.

Площадь квартала групп штабелей не должна превышать 4,5 га.

Расстояния между кварталами групп штабелей принимают не менее величин, приведенных в СНиПе 2.11.06-81 (табл. 2) [1].

Таблица 2. Расстояния между кварталами групп штабелей в зависимости от высоты штабелей на открытых складах круглых лесоматериалов

Высота штабелей, м	Расстояния между кварталами групп штабелей, м, при их суммарной площади, га		
	до 9	от 9 до 18	свыше 18
до 8	30	40	50
от 8 до 10	40	50	60
от 10 до 12	50	60	70

Развитию пожаров на открытых складах лесоматериалов до крупных размеров способствует:

- концентрация пожарной нагрузки в сотни тон на ограниченной площади;
- высокая скорость распространения горения по древесине;
- удаленность большинства открытых складов лесоматериалов от крупных гарнизонов пожарной охраны, слабая их оснащенность средствами обнаружения загорания;
- недостаточная эффективность применяемых огнетушащих веществ (в основном воды);
- невозможность создания в ограниченные сроки (5–7 мин) после возникновения пожара требуемых расходов огнетушащих веществ.

Пожары на складах лесных материалов имеют ряд характерных особенностей, наиболее существенными из них являются:

- большая скорость распространения фронта пламени по штабелям;
- мощное тепловое излучение от горящих штабелей;
- массовый разброс из конвективной колонки искр и головней и перенос их на большое расстояние;
- большая скорость притока свежего воздуха в зону горения.

Скорость распространения пламени зависит от влажности и вида складирования лесоматериалов, скорости ветра. Значения скорости распространения фронта пламени и времени полного охвата штабеля пламенем даны в зависимости от влажности древесины и скорости ветра (табл. 3) [2].

Таблица 3. Линейная скорость распространения пламени на складах лесоматериалов

Вид складирования	Влажность древесины, %	Скорость ветра, м/с	Линейная скорость распространения пламени, м/мин	Время полного охвата штабеля, мин
Штабель пиломатериалов размерами 6х6х12м	8–12	до 1	до 4,0	2–4
	15–20	1–2	до 1,5	2–4
	15–20	до 1	до 1,0	3–8
		2,5–3,5	до 2,5	–
	21–30	до 5	до 1,2	12–15
	более 30	до 5	до 1,0	20–30
Штабель круглого леса	10–18	до 1	0,35–0,7	–
		2–3	1,0–2,0	–
Куча щепы	20	до 3–4	до 2,7	–
	21–30	до 3–4	до 1,0	–

Расход воды на пожаротушение открытых складов лесоматериалов на один пожар следует принимать не менее величин, указанных в табл. 4.

При расходе воды на пожаротушение от 150 до 180 л/с противопожарный водопровод должен обеспечить одновременную работу трех, а при расходе от 180 л/с и более – четырех лафетных стволов одновременно.

На территории склада предусматривают пожарные резервуары или водоемы вместимостью не менее 500 м³.

При тушении пожара в условиях недостатка воды необходимо: принять меры к использованию других огнетушащих веществ; организовать подачу стволов на решающем направлении, обеспечив локализацию пожара на других участках путем разборки штабелей, куч, конструкций и создание необходимых разрывов.

Таблица 4. Расход воды на пожаротушение открытых складов лесоматериалов на один пожар для различных видов и способов хранения лесоматериалов

Вид и способ хранения лесоматериалов	Расход воды на пожаротушение, л/с, при емкости открытого склада, плотных м ³			
	до 10 000	от 10 000 до 100 000	от 100 000 до 500 000	свыше 500 000
Пиломатериалы в штабелях	По СНиП, но не менее 45 л/с при емкости склада св. 5 000 плотных м ³			
– пакетные		90	120	150
– рядовые		120	150	180
Круглые лесоматериалы в штабелях	то же	90	120	150
Балансовая древесина, осмол и дрова в кучах	то же	150	180	240
Щепа и опилки в кучах	то же	90	120	150
Кора и древесные отходы в кучах	то же	60	90	120

Недостаток или отсутствие воды затрудняет проведение работ по тушению пожара, приводит к увеличению времени ликвидации горения, большим физическим нагрузкам на участников тушения, возрастанию материального ущерба от пожара [2].

Одним из путей решения проблемы предлагается использование для пожаротушения и тепловой защиты в качестве огнетушащего вещества (ОТВ) модифицированных водногелевых составов (гидрогелей) с регулируемымиnanoструктурами. Гидрогели обладают рядом преимуществ перед традиционно используемой на пожаре водой – малой текучестью, способностью сохранять форму, прочностью и упругостью. Гидрогели характеризуются возможностью подачи на большие расстояния, что снижает риск поражения участников тушения, а также безопасностью для окружающей среды.

Гидрогели представляют собой структурированные гомогенные коллоидные системы, заполненные жидкостью, каркас которых образован частицами высокомолекулярных соединений. Мицеллы, представляющие собой ключевые частицы высокодисперсных коллоидных систем, при образовании гелей не разрушаются, а связываются между собой, образуя ячейки с водной средой [3].

Мицеллы как устойчивые и равновесные образования являются nanoструктурами за счет своего уникального строения исключительно в виде малых форм и отсутствия макроскопических аналогов. Молекулы в мицеллах имеют способность перемещаться вдоль границ полярной и неполярной областей наночастиц (ограничение имеется при движении по нормали), что характеризует их как двумерно жидкие и одномерно твердые тела [4].

Данные свойства позволяют создавать наножидкости (НЖ) на основе гидрогелей с регулируемой nanoструктурой.

При создании водногелевых составов с регулируемыми nanoструктурами в условиях воздействия переменного частотно-модулированного потенциала (ПЧМП) на структуру водногелевых составов возможна переориентация макромолекул огнетушащих компонентов вдоль силовых линий электрического поля, что позволяет изменять физические свойства гидрогелей [5, 6].

На кафедре организации пожаротушения и проведения аварийно-спасательных работ и кафедре пожарной безопасности технологических процессов и производств Санкт-Петербургского университета ГПС МЧС России проводились исследования для оценки эффективности применения модифицированных водногелевых составов (гидрогелей) в качестве охлаждающего агента (табл. 5).

Таблица 5. Характеристика огнетушащего вещества (ОТВ) на основе гидрогеля

№	Концентрация	Наличие поля	Время тушения, мин	Расход ОТВ, л
1	0 %	–	0,65	0,45
2	0,1 %	–	0,6333	0,38
3	0,1 %	+	0,5833	0,375
4	0,2 %	–	0,5333	0,35
5	0,2 %	+	0,35	0,3
6	0,25 %	–	0,2833	0,21
7	0,25 %	+	0,2167	0,16

В ходе тушения модельного очага пожара класса «А» были исследованы огнетушащие свойства модифицированных гидрогелей в сравнении с водой, традиционно использующейся на пожаре в качестве огнетушащего и охлаждающего вещества [7].

Результаты экспериментов свидетельствуют о сокращении интенсивности подачи ОТВ в 2,5 раза и времени тушения на 30–40 % при использовании модифицированных водногелевых составов по сравнению с водой. Наилучший результат был достигнут при использовании модифицированных водногелевых составов с концентрацией карбопола 0,25 % (рис. 1, 2).



Рис. 1. Время тушения модельного очага огнетушащего вещества (модифицированными гидрогелями и водой)

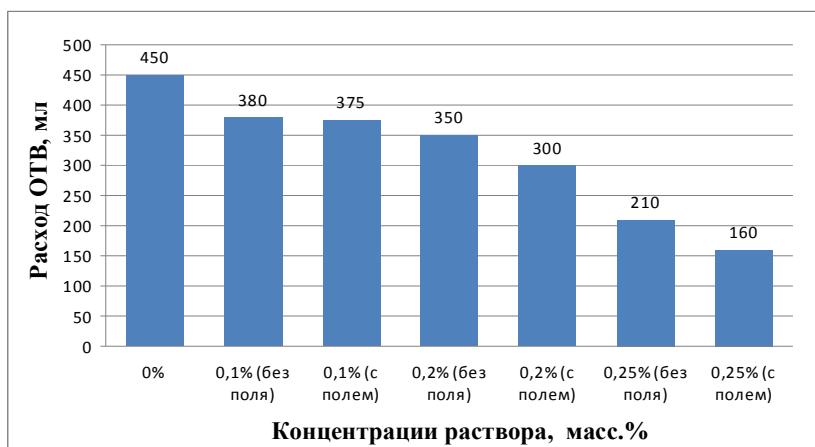


Рис. 2. Расход огнетушащего вещества (модифицированными гидрогелями и водой) на тушение модельного очага

Для оценки теплофизических свойств модифицированных гидрогелей проводились сравнительные исследования теплоемкости воды и гидрогеля (рис. 3), а так же исследовалась скорость прогрева слоев веществ (рис. 4–7).

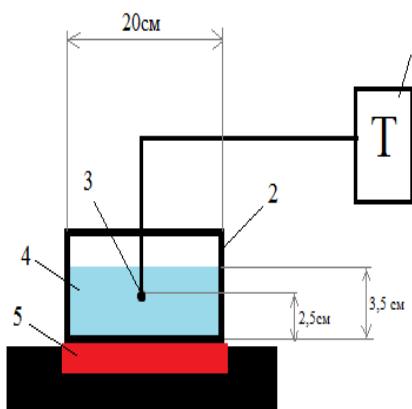


Рис. 3. Установка для определения теплоемкости:
1 – регистратор температуры; 2 – емкость для вещества; 3 – термопара;
4 – гидрогель, вода (1 кг); 5 – тен

В ходе эксперимента фиксировались значения температуры гидрогеля и воды при воздействии источника тепла мощностью 1 кВ.

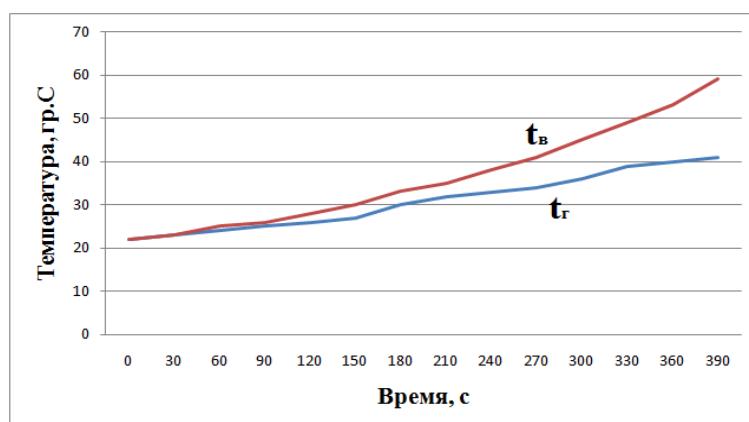


Рис. 4. Температура огнетушащего вещества при нагревании:
 t_b – температура воды; t_r – температура гидрогеля

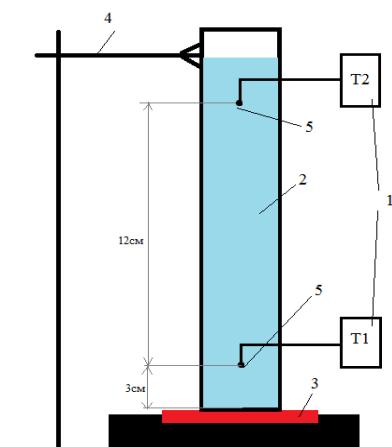


Рис. 5. Установка для определения температуры в разных слоях огнетушащего вещества:
1 – регистратор температуры; 2 – гидрогель, вода; 3 – тен; 4 – штатив; 5 – термопары

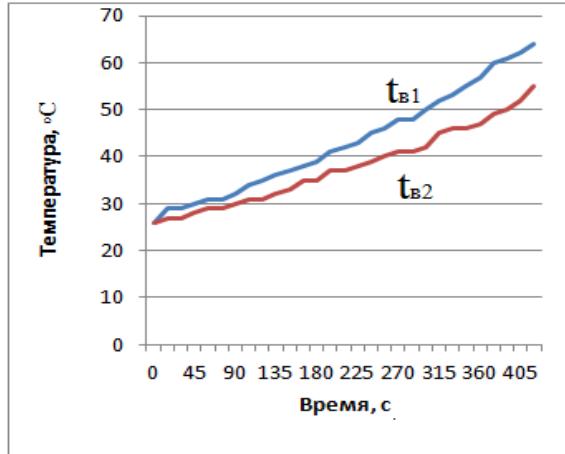


Рис. 6. Температура в разных слоях воды:
 t_{b1} – температура воды в нижней точке; t_{b2} – температура воды в верхней точке

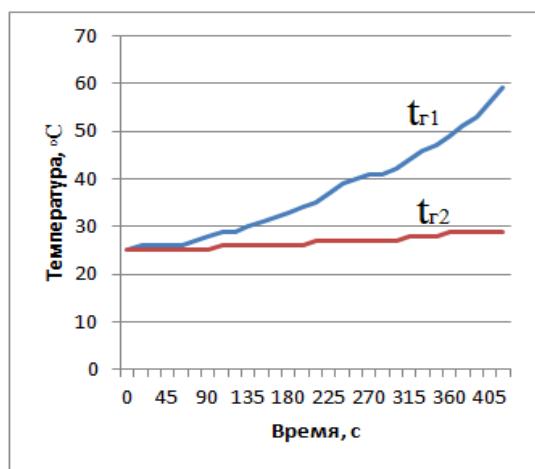


Рис. 7. Температура в разных слоях гидрогеля:
 t_{r1} – температура геля в нижней точке; t_{r2} – температура геля в верхней точке

Для оценки пожарной опасности горения штабеля древесины производилась оценка изменения температуры на поверхности соседнего штабеля, для этого создавалась 3D-модель и проводилось моделирование с помощью программы PyroSim. PyroSim предоставляет пользовательский графический интерфейс для моделирования динамики развития опасных факторов пожара полевым методом на основе Fire Dynamics Simulator (FDS) [8].

В ходе исследования создали 3D-модель штабеля древесины и вводился очаг пожара с размерами, определяемыми габаритами штабеля с учетом времени развития пожара.

Проводилось моделирование развития пожара с учетом нанесения гидрогеля на поверхность соседнего штабеля древесины (рис. 8, 9).

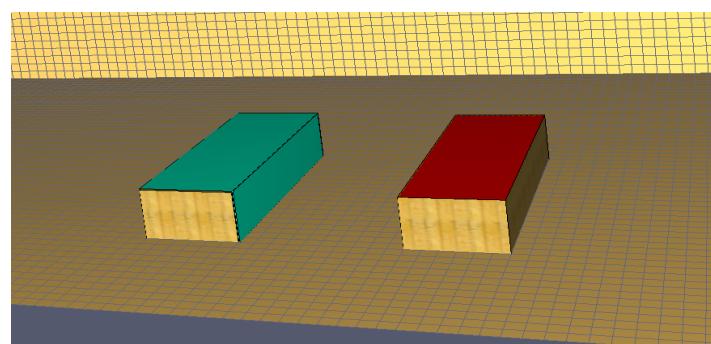


Рис. 8. Модели штабеля древесины под слоем гидрогеля (слева) и модель очага пожара (справа)

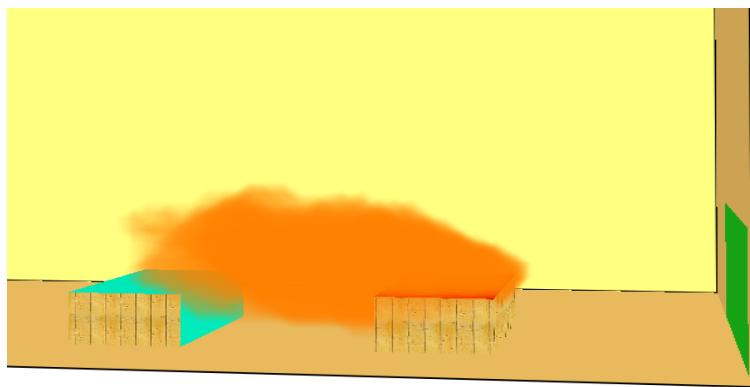


Рис. 9. Моделированный пожар штабеля древесины

Замерена температура на поверхности штабеля древесины (рис. 10).

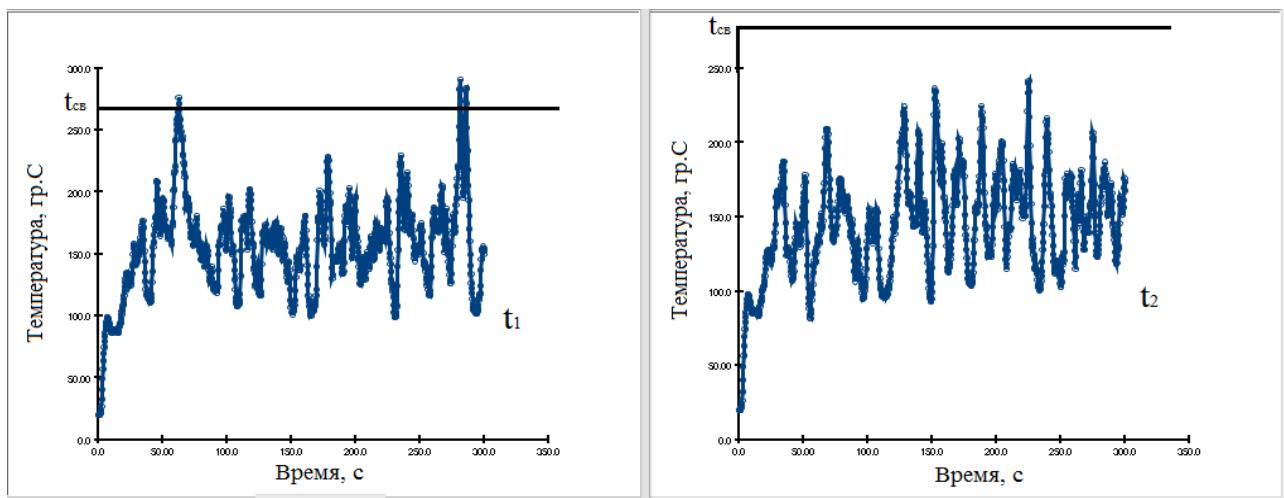


Рис. 10. Температура на поверхности соседнего штабеля древесины
и температура под слоем гидрогеля:

t_1 – температура на поверхности штабеля без защитного слоя;
 t_2 – температура на поверхности штабеля под слоем гидрогеля

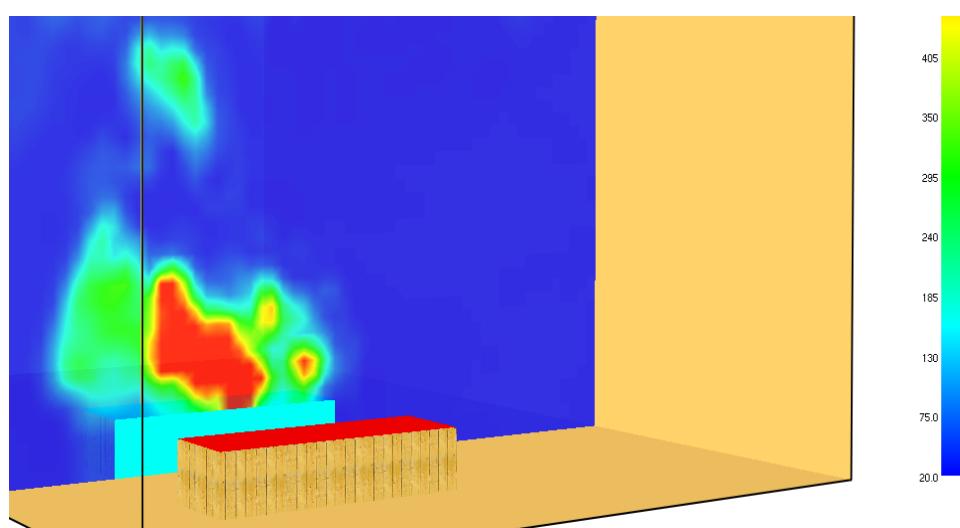


Рис. 11. Распространение температуры в пространстве

Данные, полученные экспериментально и с помощью моделирования, позволяют говорить о том, что водногелевые составы на основе модифицированных НЖ, в сравнении с традиционными ОТВ, обладают большей термической устойчивостью и значительной теплоизолирующей способностью, что позволяет эффективно использовать их при тушении пожаров и защиты конструкций от теплового воздействия. Так же использование гидрогеля позволяет снизить расход, по сравнению с традиционными ОТВ, в три раза и время тушения на 30–40 %.

Литература

1. СНиП 2.11.06-81 Склады лесных материалов. Противопожарные нормы проектирования // Электронный фонд правовой и нормативно-технической документации. URL: <http://www.docs.cntd.ru> (дата обращения: 28.12.2014).
2. Решетов А.П., Башаричев А.В., Клюй В.В. Пожарная тактика: учеб. пособие. СПб.: С.-Петербург. ун-т ГПС МЧС России, 2011.
3. Курс общей химии: учеб. 2-е изд., перераб. и доп. / Э.И. Мингулина [и др.] / под ред. Г.Н. Коровина. М.: Высш. шк., 1990. 446 с.
4. Русанов А.И. Удивительный мир наноструктур // Журнал общей химии. 2002. Т. 72. Вып. 4.
5. Способ и устройство управления физико-химическими процессами в веществе и на границе раздела фаз: пат. 2479005 Рос. Федерация.
6. 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. 53–56.
7. ГОСТ Р 51057-2001. Техника пожарная, огнетушители переносные. Общие технические требования. Методы испытаний. Доступ из информ.-правового портала «Гарант».
8. PyroSim User Manual a model construction tool for Fire Dynamics Simulator (FDS). 2010.

ПРИМЕНЕНИЕ МОДИФИКАЦИЙ ГИДРОГЕЛЕЙ ПРИ ТУШЕНИИ ПОЖАРОВ НА ОБЪЕКТАХ ХРАНЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

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

А.А. Бондарь, кандидат технических наук;

А.С. Копосов.

Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России

Дается характеристика тушения пожаров на объектах хранения минеральных удобрений, приведены данные об огнетушащей способности модифицированных водногелевых составов при тушении пожаров на объектах хранения минеральных удобрений.

Ключевые слова: гидрогель, карбопол, огнетушащие вещества, минеральные удобрения

APPLICATION OF MODIFICATIONS HYDROGELS WHEN EXTINGUISHING FIRES AT STORAGE FACILITIES OF MINERAL FERTILIZERS

G.K. Ivakhnyuk; A.A. Bondar; A.S. Koposov.

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

The characteristic of extinguishing fires in fertilizer storage facilities, data on the ability of the modified water gel extinguishing compositions when extinguishing fires in fertilizer storage facilities.

Keywords: hydrogel, Carbopol, extinguishing agents, fertilizers

Необходимые элементы питания для растений, содержащиеся в неорганических соединениях, называют минеральными удобрениями. Они активно используются в сельском хозяйстве, поскольку являются доступными и дают быстрый положительный эффект.

К простым относят удобрения, которые содержат один элемент питания, а к комплексным те, в которых содержится два и более основных питательных веществ.

Классификация основных видов минеральных удобрений приведена на рис. 1.



Рис. 1. Классификация минеральных удобрений по количественному составу входящих элементов

Удобрения хранят в большом количестве на складах, вместимость которых может достигать до 400 т, а пожарная нагрузка составлять от 20 до 250 кг/м³ [1].

Также помимо хранения на складах ядохимикатов и удобрений могут производиться и другие операции, например приготовление различных смесей, растворов, суспензий и эмульсий, а также взвешивание, обеззараживание и другие операции. Для этого устраивают различного рода складские помещения, в которых также велико количество других веществ и материалов.

Аммиачная селитра, калиевая селитра, водный аммиак, карбамид – эти вещества представляют наибольшую взрывопожароопасность. При нагреве аммиачной селитры до 130–160 °C происходит ее оплавление и быстрый нагрев до 400–500 °C, что приводит к взрыву с появлением пламени [1]. При смешивании селитры с другими органическими веществами ее взрывчатые свойства увеличиваются. Калиевая селитра способна воспламеняться при более высоких температурах, однако она является более чувствительной к механическим воздействиям, трению и ударам, а при больших количествах способна взрываться. Из водного аммиака при нагреве выделяется аммиак, который при концентрации равной 15–20 % может воспламеняться.

При горении некоторых ядохимикатов выделяются сильнодействующие ядовитые вещества: бром, аммиак, пары кислот, хлор, фосген и др. Попадание таких веществ в атмосферу может стать аналогом химического заражения и причинить вред жизни и здоровью граждан, а также окружающей среде.

Отличительной особенностью таких пожаров является то, что в одном помещении могут находиться отравляющие, пожаровзрывоопасные и другие вещества, для тушения которых необходимо применять различные огнетушащие составы. Пожар на складах удобрений распространяется по стеллажам, упаковкам, самим удобрениям, и его линейная скорость может составлять от 1 до 2 м/с [2].

Тушение пожаров на таких объектах является непростой задачей для пожарных подразделений, решение которой требует заблаговременной подготовки. По прибытию на пожар необходимо незамедлительно начать эвакуацию людей, которым угрожает опасность пожара или его последствий. Организовать посты для запрета проникновения посторонних лиц в задымленную зону, а также контроль над концентрацией токсичных паров и газов в помещениях и на прилегающей территории, где произошел пожар [2].

Для тушения пожаров на объектах с хранением ядохимикатов и минеральных удобрений применяют распыленные и компактные водяные струи, пены различной кратности, смачиватели, инертные газы и т.д. Так при тушении удобрений и ядохимикатов на основе легковоспламеняющихся жидкостей (ЛВЖ) и газообразных жидкостей (ГЖ) необходимо применять пены различной кратности, а вещества, реагирующие с водой, необходимо тушить порошками, песком, инертными газами и др.

Вода является одним из наиболее распространенных огнетушащих веществ, использующихся на пожарах с минеральными удобрениями. При тушении пожаров вода за счет своей теплопроводности охлаждает горящие объекты, что приводит к снижению температуры их воспламенения и тем самым исключает распространение горения, а также при контакте с горящими объектами вода испаряется и образует пар, который расширяется и выталкивает воздух необходимый для горения.

При тушении пожаров складов минеральных удобрений, менее 10 % воды являются эффективными для тушения, в связи с большим ее испарением и вымыванием ядохимикатов. Попадание в грунтовые воды остатков ядохимикатов может привести к загрязнению окружающей среды и отравлению людей и животных.

Данная проблема может быть решена использованием водногелевых составов (ВГС) в качестве средства тушения пожара на складах минеральных удобрений.

ВГС являются веществами на основе поперечно-сшитых гидрофильных полимеров, способных к набуханию в воде и формированию нерастворимой объемной сети. Данная сеть является результатом поперечных сшивок полимеров. Набухание и величина пор геля зависит от плотности поперечных сшивок, которые определяются молекулярной массой и их химическим составом. Именно перекрестные сшивки определяют характеристику геля как твердого вещества, а не раствора.

Для измерения набухания экспериментальным путем используют гравиметрическое измерение после погружения в жидкость, применяют специализированные приборы для определения изменения объема и измерения коэффициента поглощения красителя декстрана.

Гидрогели при изменении определенных условий проявляют эластичные качества: эластическое напряжение и сжатие. Так при большем количестве поперечных сшивок гель становится более прочным, однако его эластичность и способность к набуханию снижается. В связи с этим оптимальное количество сшивок определяет баланс между его прочностью и эластичностью.

Структурное свойство гидрогелей, которое определяет расстояние между соседними поперечными сшивками, называют пористостью или размером ячеек. При изменении молекулярного веса полимера происходит значительное изменение в пористости гидрогеля, а также небольшое изменение размера его ячеек. Таким образом, при большем набухании растет размер ячеек, а при его понижении размер ячеек уменьшается.

Структуру гидрогелей определяет образование в них поперечных сшивок в полимерах, они влияют на форму гидрогеля, его формирование, размер и деградацию.

В данном исследовании применялись модифицированные ВГС на основе карбопола.

Карбополы редкосшитые акриловые полимеры (РАП), производные акриловой кислоты, из которых, при определенных условиях и с использованием определенных методов, получают гели. Главным отличием всех РАП является количество поперечных сшивок и количество сополимеров, при изменении числа которых получается большое количество РАП со специфическими свойствами, но без существенного изменения их молекулярной структуры.

РАП представляют собой белые хлопьевидные порошки, набухающие в воде и других полярных растворителях, вследствие чего образуются стабильные гели. Объемная плотность редкосшитого акрилового полимера примерно равна $210 \text{ кг}/\text{м}^3$, в среднем размер частицы равен $2\text{--}7 \text{ мкм}$, а каждая частица представляет собой трехмерную сетчатую структуру из сплетенных цепей полимера. Его плотность равна $1,38\text{--}1,40 \text{ кг}/\text{м}^3$ [2].

Гидрогели на основе карбопола обладают достаточно высокой теплоемкостью и хорошей теплоизолирующей способностью, являются безопасными для окружающей среды, имеют простую технологию производства и могут производиться непосредственно в зоне чрезвычайной ситуации. Следовательно, внедрение водногелевых составов на основе карбопола может стать перспективным направлением в области развития огнетушащих веществ.

Одними из наиболее подходящих материалов для приготовления таких составов являются редкосшитые акриловые полимеры – карбополы ETD-2020 [3]. Их главным преимуществом считается микробиологическая, химическая и термическая устойчивость, а также высокие вязкостные свойства даже при небольших концентрациях полимера, совместимость с большинством других веществ, отличные супсендирующие свойства.

ВГС получали путем супсендирования в воде порошка полимера, являющегося кислотой по химической структуре, с последующим добавлением нейтрализующего агента в ограниченном объеме (в данном исследовании использовался 10 % раствор аммиака).

Экспериментальным путем определено, что чем больше концентрация гелеобразующего компонента, тем больше увеличивается вязкость получившегося ВГС [4]. Электрофизическое воздействие оказывает лишь не значительное влияние на вязкую среду.

В ходе исследования проводился ряд экспериментов по тушению комплексных минеральных азотно-фосфорно-калийных удобрений жидкой водой и гидрогелями, концентрацией гелеобразующего компонента 0,1 % и 0,2 %, два из которых были предварительно обработаны генератором ПМЧП [5].

Схема установки приведена на рис. 2.

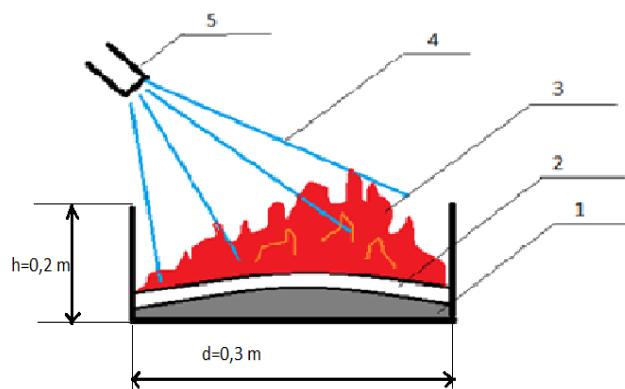


Рис. 2. Схема лабораторной установки:
1 – минеральное удобрение; 2 – легковоспламеняющаяся жидкость; 3 – пламя;
4 – водногелевый состав на основе карбопола ETD-2020;
5 – устройство для подачи огнетушащего вещества (ОТВ)

Результаты, полученные в ходе экспериментов, представлены на рис. 3, 4.

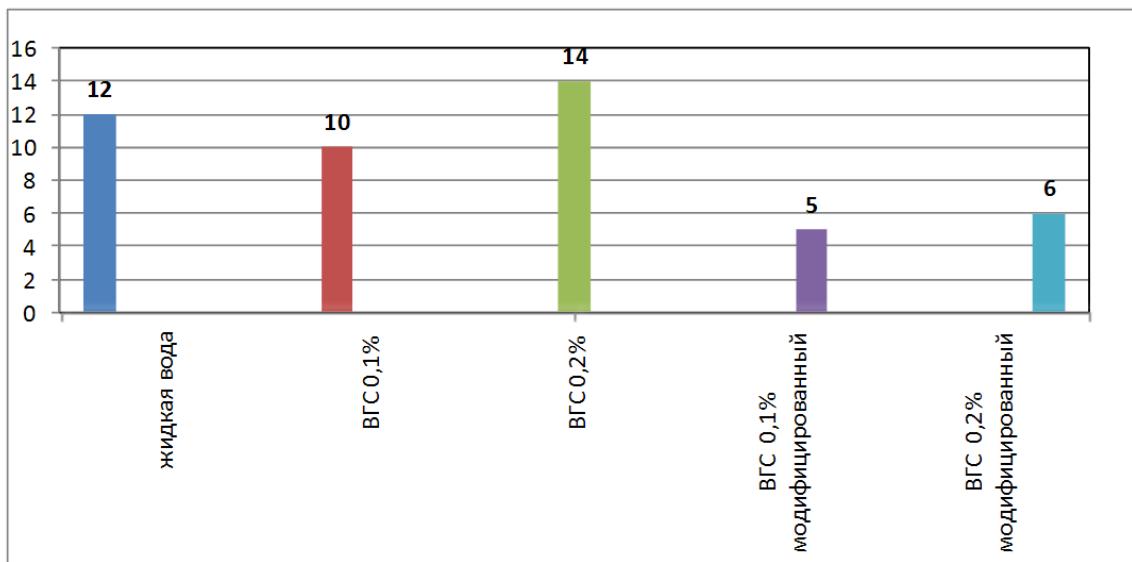


Рис. 3. График зависимости времени тушения пожара от вида ОТВ, при разжигании очага жидкостью для розжига

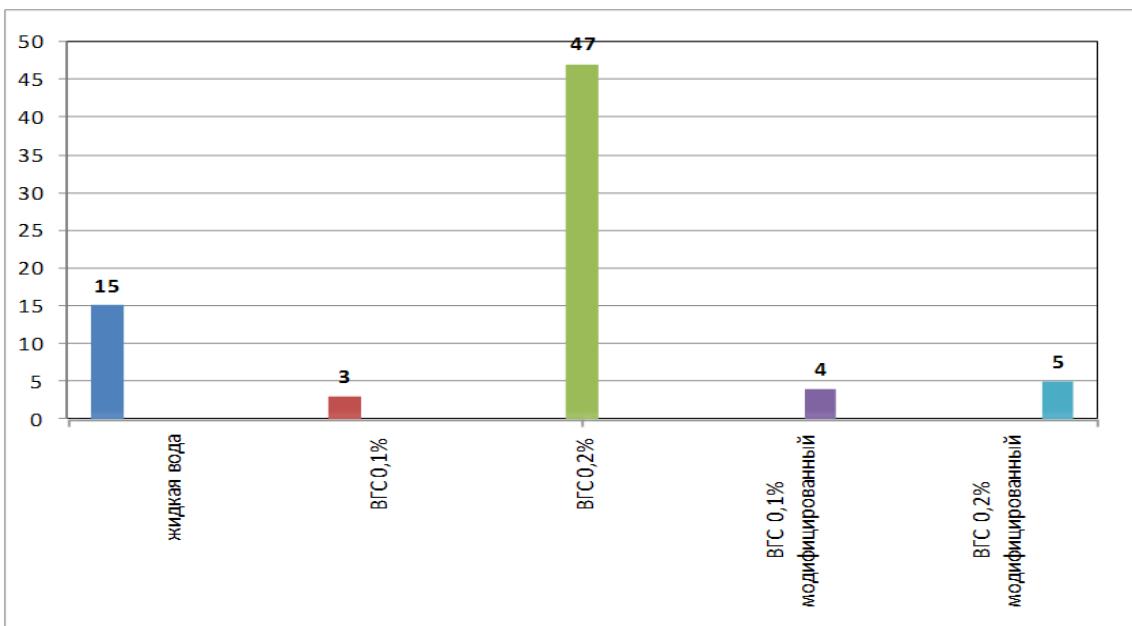


Рис. 4. График зависимости времени тушения пожара от вида ОТВ, при разжигании очага бензином АИ-80

Согласно полученным экспериментальным данным, можно сказать, что гидрогели на основе карбопола ETD-2020 в несколько раз эффективнее традиционных ОТВ, а так же ВГС не представляют никакой опасности для здоровья людей и окружающей среды, в отличие от пен различной кратности и порошков. Наиболее эффективным для тушения минеральных удобрений с точки зрения огнетушащей способности оказался ВГС, модифицированный при воздействии ПМЧП с 0,1 % (из расчета на 1 л воды) гелеобразующего компонента, так как время, затраченное им на тушение очага возгорания, исходя из обоих опытов, является наименьшим. Таким образом, внедрение водногелевых составов на основе карбопола может стать перспективным направлением в области развития огнетушащих составов, для ликвидации пожаров на объектах хранения минеральных удобрений.

Литература

1. Повзик Я.С., Верзилин М.М. Пожарная тактика: учеб. пособие. СПб.: ВНИИПО МЧС России, 2010.
2. Решетов А.П., Клюй В.В., Бондарь А.А., Косенко Д.В. Планирование и организация тушения пожаров. Пожарная тактика: учеб. / под общ. ред. В.С. Артамонова. СПб.: С.-Петербург. ун-т ГПС МЧС России, 2015. 396 с.
3. Исследование огнетушащих и теплозащитных свойств водногелевых составов на основе модифицированных наножидкостей / Ш.Г. Гаджиев [и др.] // Науч.-аналит. журн. «Вестник С.-Петербург. ун-та ГПС МЧС России». 2014. № 2. С.31–37.
4. Тактико-техническое обеспечение огнезащиты и тушение пожаров модифицированными водногелевыми составами на транспорте / Ш.Г. Гаджиев [и др.] // Проблемы управления рисками в техносфере. 2016. № 3 (39).
5. Устройство и способ интенсификации процессов физической, химической и/или физико-химической природы: пат. 2137548 Рос. Федерация: МКИ4 6 В 02 С 19/18 / Ивахнюк Г.К. (RU), Шевченко А.О. (RU), Бардаш М. (US). – № 8108132; заявл. 27.04.98; опубл. 20.09.99, БИ № 26.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ОБОСНОВАНИЯ МЕТОДА СНИЖЕНИЯ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОЙ ОПАСНОСТИ СПИРТОВ С ПОМОЩЬЮ МОДИФИКАЦИИ МНОГОСЛОЙНЫМИ УГЛЕРОДНЫМИ НАНОТРУБКАМИ ДЛЯ ОБЕСПЕЧЕНИЯ ПОЖАРНОЙ БЕЗОПАСНОСТИ

А.В. Иванов, кандидат технических наук, доцент;

А.А. Миахутдинова.

Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России

Представлено обоснование реагентного метода нейтрализации статического электричества путем снижения электростатической опасности спиртов с помощью модификации углеродными многослойными нанотрубками.

Ключевые слова: легковоспламеняющиеся жидкости, электрическая проводимость, многослойные углеродные нанотрубки, спирт этиanol, наножидкость

THEORETICAL AND EXPERIMENTAL SUBSTANTIATION METHOD OF REDUCING THE RISK ELECTROSTATIC ALCOHOLS BY MODIFICATION OF MULTIWALL CARBON NANOTUBES FOR FIRE SAFETY

A.V. Inanov; A.A. Miftakhutdinova.

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

There is described study reagent method of neutralization of static electricity by reducing the danger of electrostatic alcohols by modification of carbon multiwalled nanotubes.

Keywords: flammable liquids, electrical conductivity, multiwall carbon nanotubes, ethanol, nanofluids

Электронасыщенность современного производства формирует электрическую опасность, источником которой могут быть электрические сети, электрифицированное оборудование и инструмент, вычислительная и организационная техника, работающая на электричестве, а также технологическое оборудование, которое в процессе работы накапливает заряд статического электричества (СЭ). Под статическим электричеством подразумевают совокупность явлений, связанных с возникновением, сохранением и релаксацией свободного электрического заряда на поверхности и в объеме диэлектриков и полупроводников, изделий на изолированных (в том числе диспергированных (лат. *dispergo* – рассеивать; порошки, эмульсии) в диэлектрической среде) проводниках [1].

Пожарная опасность процессов транспортировки легковоспламеняющихся и горючих жидкостей очень велика. Одной из проблем транспортировки на сегодняшний день является обеспечение электростатической безопасности таких процессов. Согласно ст. 95 [1], перечень потенциальных источников зажигания пожароопасной технологической среды определяется посредством сопоставления параметров технологического процесса и иных источников зажигания с показателями пожарной опасности веществ и материалов.

В процессе налива, слива и перевозки легковоспламеняющихся и горючих жидкостей в резервуарах и емкостях в результате разбрызгивания происходит электризация жидкости, что способствует возникновению статического электричества.

Разряды СЭ, в свою очередь, способны зажигать смеси горючих газов, паров или пылей с воздухом или другими окислителями. В этих случаях разряды СЭ рассматриваются в качестве источника зажигания, который является одной из причин возникновения пожаров и загорания с материальным ущербом, и (или) травматизма, и (или) гибели людей.

Для предупреждения и снижения опасных последствий электризации разрабатывают и применяют различные методы и средства защиты от СЭ, включающие в себя: заземляющие устройства, нейтрализаторы, применение добавок (антиэлектростатические вещества).

Антистатические присадки, добавляемые в диэлектрические вещества и влияющие на их объемную проводимость, добавляются в жидкие топлива и в твердые материалы. Недостатком данного способа является влияние присадок на структуру веществ, ухудшая их качество.

Разработка и внедрение наноматериалов и технологий в производство и промышленность относят к «ключевым» аспектам обеспечения безопасности. Одним из приоритетных направлений является использование и разработка реагентных методов создания наножидкостей (НЖ) с регулируемыми параметрами для обеспечения пожарной безопасности производств.

К наноматериалам условно относят дисперсные и массивные материалы, содержащие структурные элементы (зерна, кристаллиты, блоки, кластеры), геометрические размеры которых хотя бы в одном измерении не превышают 100 нм, и обладающие качественно новыми свойствами, функциональными и эксплуатационными характеристиками. В качестве наноматериала используются многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ) [3].

МУНТ привлекли интерес тем, что являются материалом со способностью высокой степени очистки, их длинные дистанции кристаллического порядка, и их способность быть диспергированными в жидкости, позволяющие получить стабильные суспензии. Они являются хорошо организованными нанотрубками, благодаря своим особенном хорошим качествам для оценки их свойств на основе наножидкости. В связи с этим, для подготовки стабильных суспензий, содержащие разные количества нанотрубки и измерения их электрических проводимостей, был применен метод ультразвукового воздействия, благодаря чему МУНТ диспергируют в системе жидкости. Во время ультразвуковой обработки, используемой для приготовления подвески, происходит дефект изначально длинных нанотрубок. Средняя длина нанотрубок уменьшается при ультразвуком воздействии, а стабилизация увеличивается.

МУНТ получены методом каталитического пиролиза на установке роста многослойных углеродных нанотрубок *CVDomna* [4]. В качестве базовой жидкости использовался этиловый спирт марки «Экстра» [5].

Электропроводность наножидкостей еще не была широко изучена в сравнении с их теплопроводностью. Электропроводность суспензии может как увеличиться, так и уменьшиться в зависимости от количества привнесенных добавок и заряда частицы. Ранее была предложена аналитическая модель, объясняющая действие размера частиц и концентрации на электропроводность наножидкости (рис. 1).

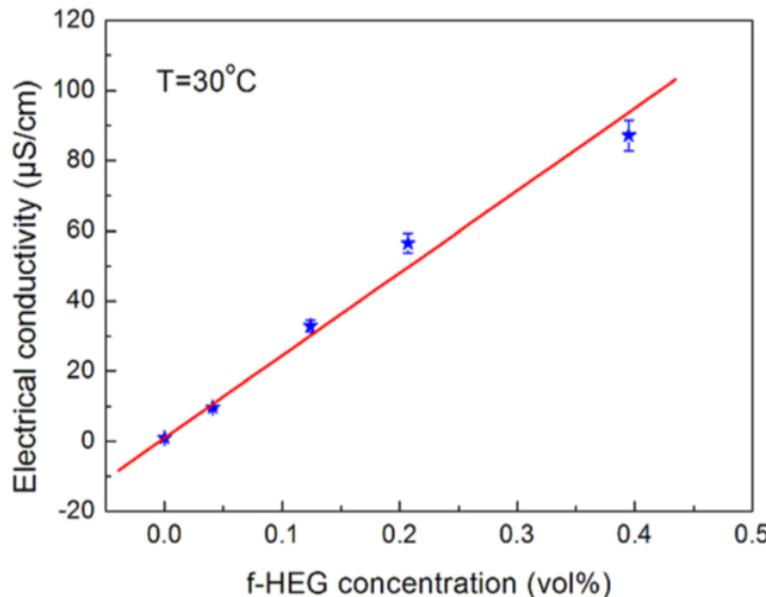


Рис. 1. Электропроводность как функция зависимости от концентрации при комнатной температуре по данным [6]

Электропроводность наножидкости на базе воды возрастает линейно с увеличением объемной концентрации функционализированных нанотрубок (рис. 1). Электрическая проводимость базовой жидкости увеличивается от 1 $\mu\text{S}/\text{см}$ до 87,2 $\mu\text{S}/\text{см}$. При добавлении 0,395 % об. соответствует аномальное повышение 8 620 %. Ранее были проведены исследования, в которых наблюдалось повышение электропроводности на 1 400 % при добавлении УНТ 0,03 об.% в воду. Но в случае, например, как базовой жидкости – масла, то прирост электропроводности составил лишь 220 %. В обоих случаях электропроводность возрастила с увеличением объема концентрации.

Для проведения исследования по определению влияния углеродных наноразмерных частиц на электрофизические свойства спирта был выбран мостовой метод измерения, поскольку точные измерения с прямым отсчетом позволяют производить только мостовые методы. Прибор, выбранный для измерения электрофизических свойств мост постоянного тока переносной типа МО – 62. Мост позволяет измерять сопротивления в пределах от 10^4 до 10^6 Ом при относительной погрешности 0,1 % [6] (рис. 2).

Наножидкость помещалась в стеклянный сосуд, затем ставилась в генератор ультразвука с частотой 100 кГц, под действием которого МУНТ диспрегировались в базовой жидкости. Применение ультразвука основано на возникновении под его воздействием в жидкости различных нелинейных эффектов. К ним относится кавитация, акустические течения, звуковое давление. Основную роль в растворении играет кавитация. При этом пузырьки, возникая и схлопываясь вблизи нанотрубок, разделяли их.

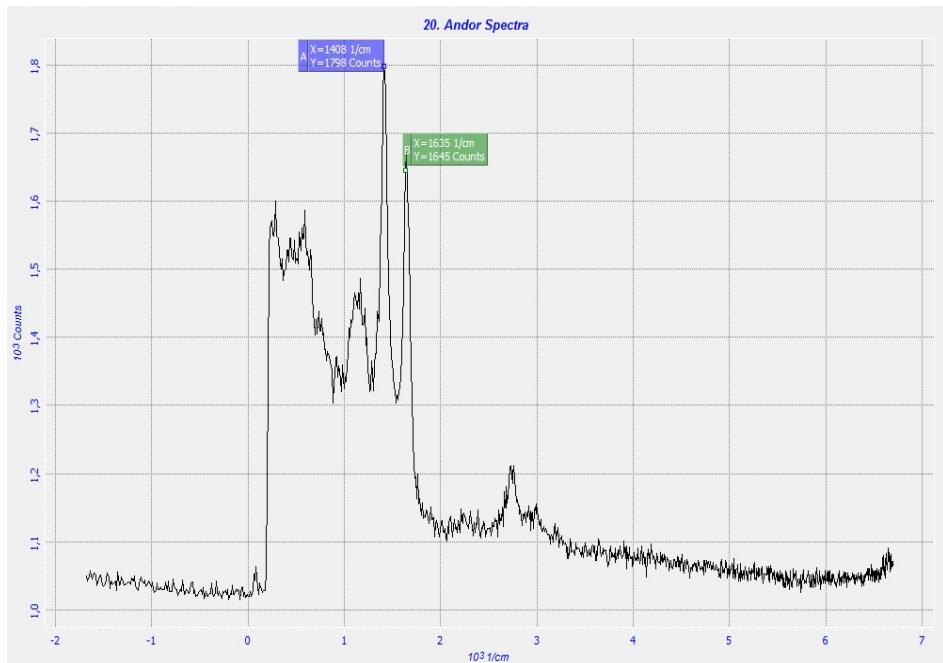


Рис. 2. Спектры комбинационного рассеяния нефункционализированных, содержащих аморфный углерод МУНТ

Приготовление стабильных суспензий МУНТ включает в себя разрушение агломераций в результате воздействия ультразвука и стабилизируются в суспензии. МУНТ являются гидрофобными и без каких-либо поверхностно-активные веществ, МУНТ в суспензии жидкости отделяются и стабилизируются, при нахождении в НЖ под действием гравитационных сил. Можно заметить, что длина нанотрубок сильно сокращается после разрушения ультразвуком. Начиная с начальной средней длины около 300 мкм, МУНТ могут быть разбиты в длину около нескольких микрометров через 10–20 мин.

Электрическое сопротивление в НЖ измерялось между двумя электродами, расположенными в емкости с жидкостью. Для измерения используется мостовая схема, питаемая переменным током. Исследуемое в работе сопротивление представляет собой два медных провода сечением 1,5 мм, расположенных на расстоянии 1 см и помещенных в стеклянный сосуд с НЖ (рис. 3).

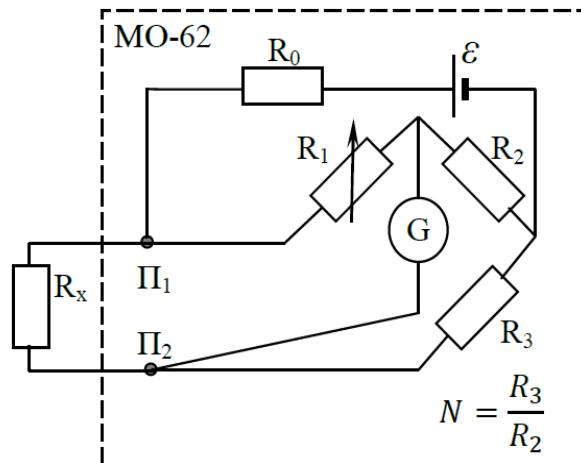


Рис. 3. Двухзажимная схема измерения сопротивления

Измерения сопротивления НЖ проводились несколько раз с последующим повышением объемной концентрации (от 0,02 % об. до 0,1 % об. с шагом две сотых и с последующим измерением от 0,2 % об. до 2 % об. с шагом две десятых) МУНТ (рис. 4).

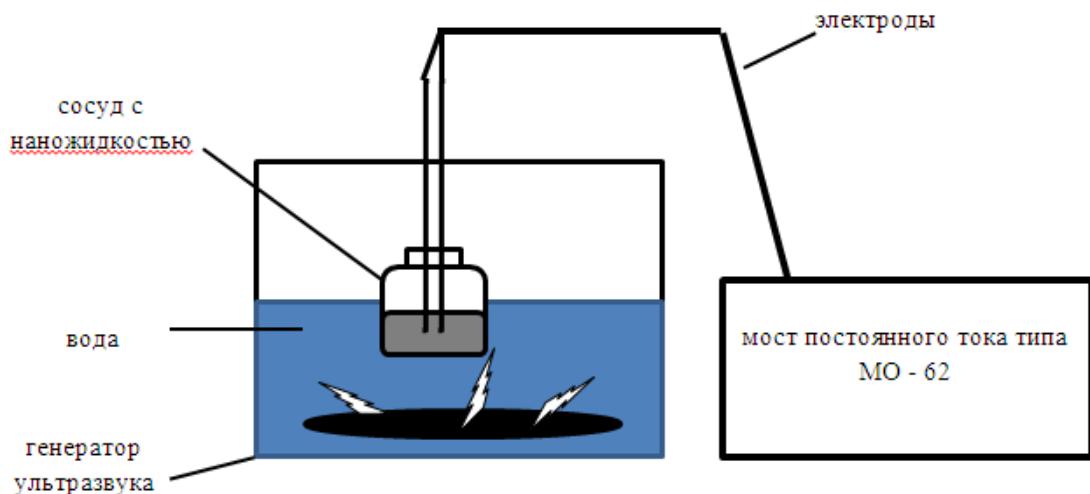


Рис. 4. Схема установки измерений

В неполярных жидкостях электропроводность в основном определяется примесями, так как диссоциация собственных молекул очень мала. Анализ результатов измерений показал, что с увеличением концентрации многослойных углеродных нанотрубок электропроводность НЖ увеличилась в несколько раз в сравнении с базовой жидкостью.

Результаты экспериментальных данных показаны на рис. 5.

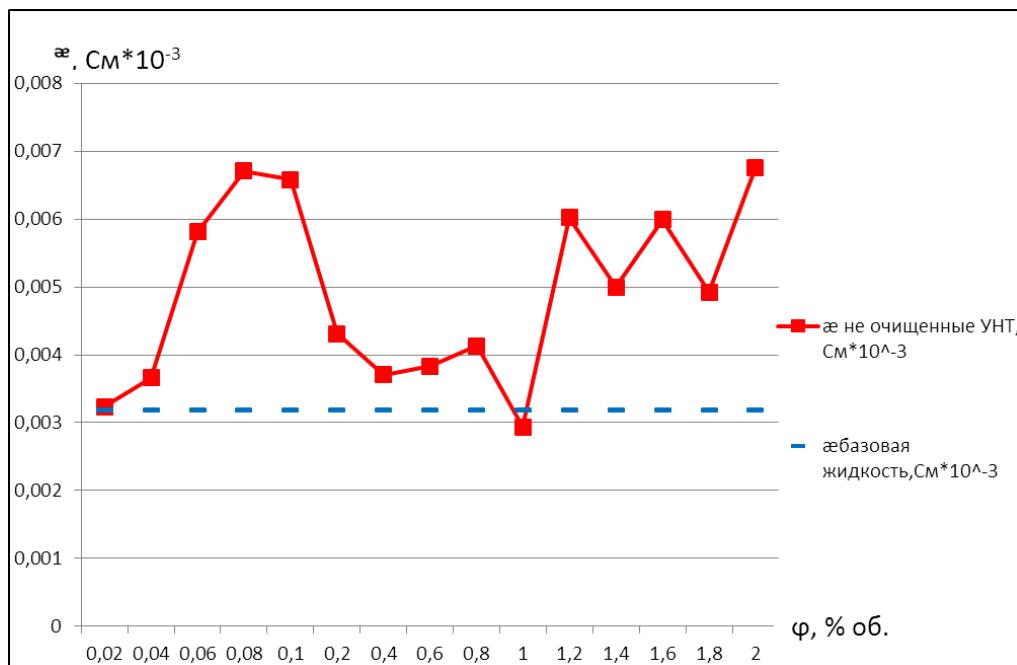


Рис. 5. Изменение электропроводности наножидкости на основе этилового спирта марки «Экстра» в зависимости от концентрации МУНТ

Так, в НЖ с увеличением концентрации МУНТ, нефункционализированных и с содержанием аморфного углерода, даже при добавлении малой концентрации МУНТ электрическая проводимость увеличилась на $4 \cdot 10^{-6}$ см.

В выполненной работе представлены результаты исследования по оценке влияния МУНТ на электрическую проводимость этилового спирта. В процессе исследования было установлено, что внесение МУНТ позволяет повысить значения электропроводности.

Способность наночастиц оказывать влияние на состояние электростатической безопасности веществ имеет огромное значение, так как открывает возможность безопасного хранения, транспортировки и применения легковоспламеняющихся жидкостей.

Литература

1. ГОСТ 17.1.018–79. Статическое электричество. Искробезопасность // Электронный фонд правовой и нормативно-технической документации. URL: <http://www.docs.cntd.ru> (дата обращения 18.05.2016).
2. ГОСТ 12.1.018–93 ССБТ. Пожаровзрывобезопасность статического электричества. Общие требования // Электронный фонд правовой и нормативно-технической документации. URL: <http://www.docs.cntd.ru> (дата обращения 18.05.2016).
3. Раков Э.Г. Нанотрубки и фуллерены: учеб. пособие. М.: Изд-во «Логос», 2006.
4. Дьячков П.Н. Электронные свойства и применение нанотрубок. М.: Бином-Лаборатория знаний, 2011. 488 с.
5. Корольченко А.Я., Корольченко Д.А. Пожаровзрывоопасность веществ и материалов и средства их тушения: справ.: в 2-х ч. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Асс. «Пожнаука», 2004. Ч. 1.
6. Пирогова Н.И., Истомина Т.Ю., Курек А.К. Физический практикум. Электричество и магнетизм: учеб. пособие. М.: РНИМУ, 2014.

ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОГНЕТУШАЩЕГО ВЕЩЕСТВА НА ОСНОВЕ ДИСТИЛЛИРОВАННОЙ ВОДЫ С РЕГУЛИРУЕМЫМИ НАНОРАЗМЕРНЫМИ КОМПОНЕНТАМИ ДЛЯ ЦЕЛЕЙ ПОЖАРОТУШЕНИЯ

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

А.В. Иванов, кандидат технических наук, доцент;

Д.П. Торопов.

Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России

Представлены исследования в области конвективного теплообмена с использованием суспензий твердых частиц нанометрового размера в базовой жидкости на основе дистиллированной воды. Показано, что наночастицы заметно изменяют теплофизические характеристики жидкости, что делает её полезной для технологий охлаждения и применения для целей пожаротушения.

Ключевые слова: наножидкости, наночастицы, теплопередача, теплопроводность, огнетушащее вещество

THERMOPHYSICAL PROPERTIES OF EXTINGUISHING AGENT BASED DISTILLED WATER WITH ADJUSTABLE NANOSCALE COMPONENTS FOR FIRE-FIGHTING

G.K. Ivakhnyuk; A.V. Ivanov; D.P. Torgov.

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

Researches in the field of convective heat transfer using suspensions of solid particles of nanometer size in the base fluid, based on distilled water. It is shown that the nanoparticles

significantly alter the thermal characteristics of the liquid, which makes it useful for cooling and the application of technologies for fire-fighting purposes.

Keywords: nanofluids, nanoparticles, heat transfer, thermal conductivity, extinguishing agent

Жидкие теплоносители, такие как вода, играют важную роль во многих отраслях промышленности, а также при тушении пожаров. Эти жидкости являются недостаточными для высокого теплового потока.

Вода является наиболее доступным, дешевым и широко распространенным огнегасительным средством, пригодным для тушения как малых, так и больших пожаров.

Факторами, обуславливающими достоинства воды как огнетушащего средства, помимо доступности и дешевизны являются значительная теплоемкость, высокая скрытая теплота испарения, подвижность, химическая нейтральность и отсутствие ядовитости. Такие свойства воды обеспечивают эффективное охлаждение не только горящих объектов, но и объектов, расположенных вблизи очага горения, что позволяет предотвратить разрушение, взрыв и загорание последних.

Но в то же время вода обладает рядом недостатков, такими как повышенный расход, возможный ущерб от проливов, стандартное значение теплопроводности в больших температурных диапазонах и высокая плотность (при тушении легких горящих жидкостей вода не ограничивает доступ воздуха в зону горения, а, растекаясь, способствует еще большему распространению огня).

Стандартное значение теплопроводности воды при температуре 0 °C составляет 0,569 Вт/(м·К), при нагреве до температуры 90 °C – 0,68 Вт/(м·К).

Недостаток или отсутствие воды затрудняет проведение работ по тушению пожаров, приводит к увеличению времени ликвидации горения, большим физическим нагрузкам на участках тушения, возрастанию материального ущерба от пожара.

Одним из путей решения проблемы является использование для целей пожаротушения и тепловой защиты в качестве огнетушащего вещества наножидкости на основе воды с регулируемыми наноразмерными компонентами.

Такая жидкость представляет собой жидкую суспензию, содержащую небольшое число частиц по меньшей мере с одним размером значительно меньше 100 нм и с тепловыми порядковыми величинами теплопроводности выше, чем у базовой жидкости.

Нанодисперсия (nanoэмulsion или наножидкость) – это жидкость, содержащая частицы и агломераты частиц с характерным размером 0,1–100 нм. Такие жидкости представляют собой коллоидные растворы наночастиц в жидком растворителе. Вследствие малых размеров включений такие системы обладают особыми физико-химическими свойствами. На долю поверхности в них приходится до 50 % всего вещества. Обладают повышенной поверхностной энергией в связи с большим количеством атомов, находящихся в возбужденном состоянии и имеющих не менее одного свободного электрона на внешнем энергетическом уровне. Нанодисперсии имеют различную природу. В качестве диспергированных веществ могут выступать полиорганосилоксаны, металлические, оксидные, карбидные, нитридные наночастицы, углеродные нанотрубки и т.д. В качестве дисперсионной среды обычно используется вода или этиленгликоль [1].

Углеродные нанотрубки (УНТ) состоят из одного цилиндра (так называемые одностенные нанотрубки) или ряда концентрических цилиндров (так называемые многослойные углеродные нанотрубки).

Добавление небольшой объемной доли УНТ к жидкости существенно повышает тепловую проводимость. УНТ благодаря своей уникальной структуре и замечательным механическим и электрическим свойствам значительно улучшают теплофизические параметры суспензии. Большое количество УНТ в настоящее время могут быть получены методом дугового разряда или термического разложения углеводородов в пар, который обеспечивает возможность задействовать в больших масштабах.

Фундаментальные исследования в течение последнего десятилетия показали, что УНТ могут иметь теплопроводность порядка ~ 3000 Вт/(м·К). Это говорит о том, что наножидкости УНТ могут иметь очень высокую теплопроводность. Как следствие, одной из задач данной работы является исследование причины увеличения теплопроводности. Еще одна цель состоит в том, чтобы изучить влияние температуры на эффективность теплопроводности наножидкости, что является более важным качеством для целей уменьшения времени в ходе тушения пожара [1].

Данный объект исследования (наножидкость на основе воды с регулируемыми наноразмерными компонентами) является объектом управления.

Существуют следующие механизмы управления:

- изменение концентрации УНТ в воде (массовая, объемная доля);
- показатель добротности УНТ;
- стабильность (оптическая плотность);
- изменение температуры в зависимости от времени нагрева.

Коэффициент теплопроводности наножидкости помимо зависимости от объемной концентрации наночастиц существенно зависит от размера наночастиц и их массы. Увеличение массы наночастицы при фиксированном размере приводит к росту теплопроводности [1, 2].

Кроме сильного роста теплопроводности при низкой концентрации наночастиц, также существуют другие важные свойства наножидкостей, отличающие их от обычных суспензий. К ним, в частности, относятся нелинейный характер зависимости теплопроводности от концентрации наночастиц, а также ее сильная зависимость от температуры и размера частиц. Известно, что нелинейное поведение наножидкостей не ограничено УНТ. Наножидкости, содержащие сферические наночастицы, также могут демонстрировать сильное нелинейное поведение. Нелинейная зависимость теплопроводности представлена на рис. 1.

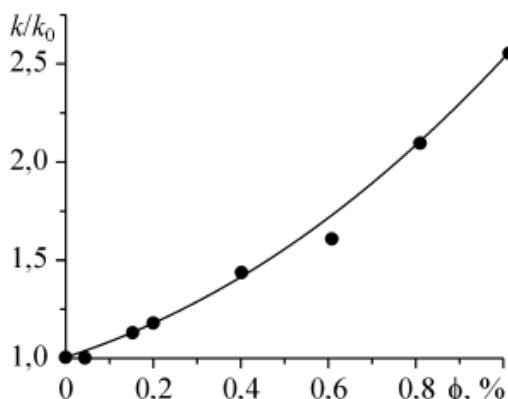


Рис. 1. Нелинейная зависимость теплопроводности наножидкости от концентрации частиц (по данным [3])

Данные исследования позволяют создавать наножидкости на основе воды с регулируемойnanoструктурой.

При создании жидкости с регулируемыми nanoструктурами в условия добавления наночастиц возможна переориентация макромолекул воды, что позволяет изменять физические свойства.

При проведении исследования УНТ были получены методом каталитического пиролиза углеродсодержащей парогазовой смеси на подложках и сложных структурах [4].

Метод каталитического пиролиза основан на том, что газообразный источник углерода разлагается на катализаторе на углерод, который адсорбируется и растворяется в катализаторе, и другие продукты реакции. Рост углеродных нанотрубок на катализаторе

происходит по принципу образования зародыша углерода на поверхности капли катализатора с последующим его разрастанием и образованием наноструктуры.

На кафедре пожарной безопасности технологических процессов и производств Санкт-Петербургского университета ГПС МЧС России проводились работы по оценке эффективности применения огнетушащего вещества на основе воды с регулируемыми наноразмерными компонентами.

В ходе испытаний на лабораторной установке (рис. 2) были исследованы охлаждающие свойства воды и под воздействием высоких температур.

Принцип работы установки заключался в следующем: ТЭН в течение времени (минутах) производил разогрев емкости с водой до 90 °C; при этом наблюдалось изменение температуры в центре образца, которое фиксировалось на цифровом мультиметре с помощью термопары.

Предварительно вода обрабатывалась генератором переменного частотно-модулированного сигнала, с параметрами 50 Гц и 112 В. Также для сравнения использовались образцы без обработки.

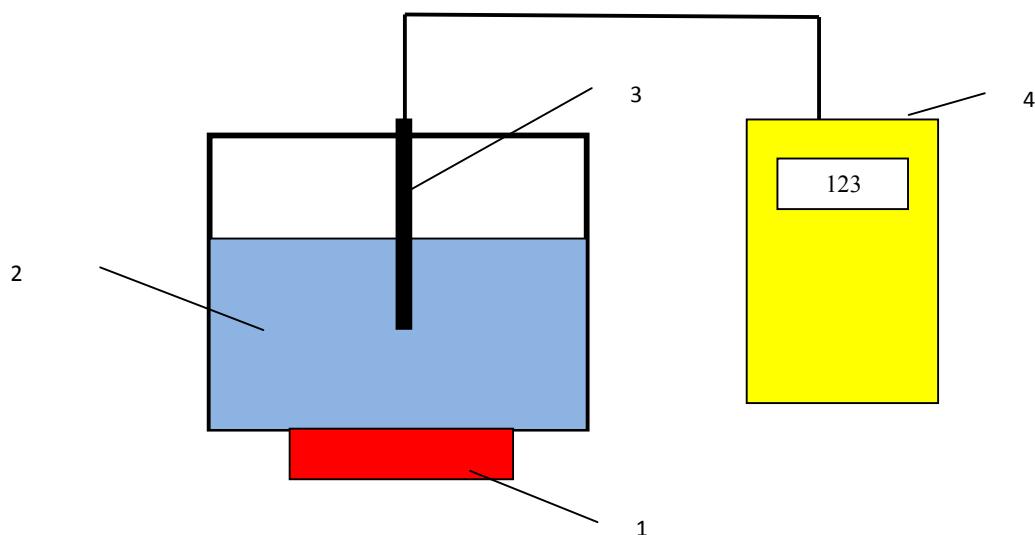


Рис. 2. Схема лабораторной установки по исследованию охлаждающих свойств воды:
1 – ТЭН; 2 – емкость с водой или гидрогелем; 3 – термопара; 4 – мультиметр цифровой

В ходе эксперимента фиксировались значения температуры воды при воздействии источника тепла мощностью 1 кВт (табл.).

Таблица. Изменение температуры нагрева наножидкости до 90 °C

Концентрация УНТ	Изменение температуры нагрева УНТ (очищенные под воздействием азотной кислоты) в зависимости от времени $T=f(t)$								
φ об., %	T0	1 мин	2 мин	3 мин	4 мин	5 мин	6 мин	7 мин	8 мин
0,2	21,7	22,9	27,8	35,4	44,4	53,5	63,8	74,6	87,3
0,4	21,5	23,2	29,1	35,8	45,3	57,7	64,2	76,4	89,3
0,6	21,5	23,4	30,5	37,1	48,9	62,8	79,8	95,3	–
0,8	21,4	24,3	33,1	41,2	54,8	68,3	84,7	–	–
1	21,6	25,2	34,4	46,8	60,9	73,6	90	–	–
1,2	21,5	25,4	36,7	48,4	63,7	76,8	94,7	–	–
1,4	21,6	25,6	38,4	51,4	67,5	81,7	98,9	–	–
1,6	21,4	25,6	39,1	54,7	73,2	88,5	–	–	–
H ₂ O (без добавок)	20,9	21,8	25,6	33,5	40,2	49,8	59,4	70,1	83,6

Результаты проведенных исследований представлены на рис. 3, 4.

Анализ опытов показал, что с увеличением концентрации углеродных нанотрубок до 1 % происходит незначительное увеличение теплопроводности жидкости на 8 °C, а при концентрации более 1 % – на 30 °C и более.

Установлено, что наличие наночастиц значительно интенсифицирует теплообмен. Наблюдаемый эффект может быть объяснен изменением концентрации состава наножидкостей, что, в свою очередь, приводит к уменьшению времени и увеличению температуры.

Данное предположение подтверждается наблюдениями за темпом изменения температуры в зависимости от времени. Наибольшая скорость роста температуры наблюдалась у образцов с концентрацией более 1 % и выше, особенно в середине этапа нагрева жидкости. Также следует отметить, что при осаждении углеродных наночастиц в объеме жидкости измеренная температура нагрева вернулась к начальному значению.

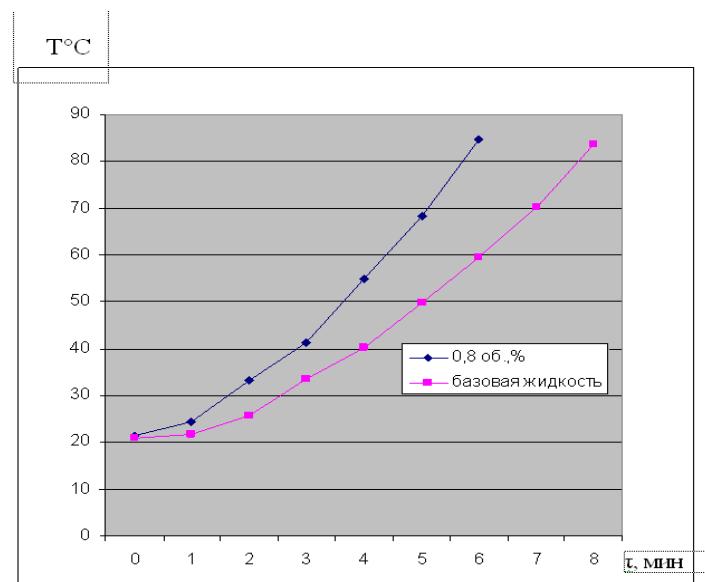


Рис. 3. Изменение температуры нагрева наножидкости в зависимости от концентрации УНТ до 0,8 %

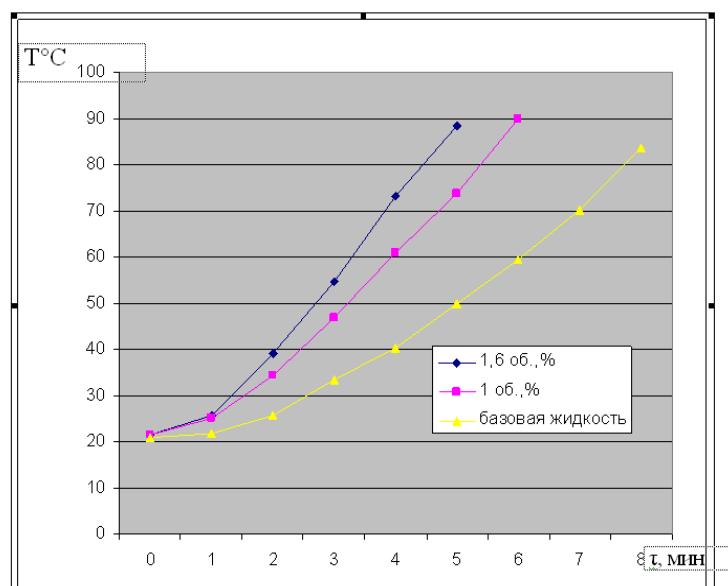


Рис. 4. Изменение температуры нагрева наножидкости в зависимости от концентрации УНТ от 0,8 до 1,6 %

Исходя из результатов исследования, можно сделать следующие выводы:

- при введении в жидкость углеродных нанотрубок происходит повышение теплопроводности образцов;
- увеличение температуры от времени возможно объясняется изменением концентрации исследуемых веществ.

Из графиков видно, что с увеличением концентрации углеродных нанотрубок уменьшается время нагрева, из этого следует, что теплопроводность вещества увеличивается. Наблюдаемый эффект может быть объяснен изменением скорости нагрева жидкостей, что, в свою очередь, приводит к уменьшению времени и увеличению температуры образования концентрации жидкости, достаточной для эффективного применения в качестве ОТВ.

Литература

1. Раков Э.Г. Нанотрубы и фуллерены: учеб. пособие. М.: Изд-во «Логос», 2006.
2. Дьячков П.Н. Электронные свойства и применение нанотрубок. М.: Бином-Лаборатория знаний, 2011. 488 с.
3. Рудяк В.Я., Белкин А.А. О коэффициенте теплопроводности наножидкостей // Письма в ЖТФ. 2010. Т. 36. Вып. 14.
4. Способ и устройство управления физико-химическими процессами в веществе и на границе раздела фаз: пат. 2479005 Рос. Федерация; опубл. 10.04.13 // FREEPATENT. URL: www.freepatent.ru (дата обращения: 11.06.2016).



СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Барбин Николай Михайлович – проф. каф. Уральского гос. аграр. ун-та (620075, г. Екатеринбург, ул. Карла Либкнехта, д. 42, корп. 1), д-р техн. наук, канд. хим. наук, проф.;

Башаричев Алексей Владимирович – нач. каф. пож. безопасн. технол. процессов и пр-в СПб ун-та ГПС МЧС России (196105, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 149), канд. техн. наук;

Бондарь Александр Александрович – нач. каф. орг. пожаротушения и провед. авар.-спас. работ СПб ун-та ГПС МЧС России (196105, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 149), тел. (812) 369-25-85, e-mail: rasaks14@mail.ru, канд. техн. наук;

Веттегрен Виктор Иванович – вед. науч. сотр. Физ.-техн. ин-та им. А.Ф. Иоффе РАН (194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 26), тел. (812) 292-71-39, e-mail: Victor.Vettegren@mail.ioffe.ru, д-р физ.-мат. наук, проф.;

Гаджиев Шамиль Гаджиевич – инсп. отд. админ. практики ОНДиПР № 1 по г. Махачкала УНДиПР ГУ МЧС по Республике Дагестан, e-mail: sh.gadjiev@inbox.ru;

Дан Василий Петрович – ст. препод.-методист адъюнктуры Уральского ин-та ГПС МЧС России (620062, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 22), danvp_92@mail.ru;

Захаров Аркадий Анатольевич – ст. науч. сотр. Петерб. ин-та ядерной физики им. Б.П. Константина Нац. исслед. центра «Курчатовский институт» (188300, Ленинградская обл., г. Гатчина, Орлова роща), канд. физ.-мат. наук;

Иванов Алексей Владимирович – докторант фак-та подгот. кадров высш. квалификации СПб ун-та ГПС МЧС России (196105, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 149), канд. техн. наук;

Ивахнюк Григорий Константинович – проф. каф. пож. безопасн. технол. процессов и пр-в СПб ун-та ГПС МЧС России (196105, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 149), тел. (812) 369-00-12, e-mail: ivachnyuk@igps.ru, д-р хим. наук, проф.;

Кулик Виталий Борисович – науч. сотр. Физ.-техн. ин-та им. А.Ф. Иоффе РАН (194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 26), канд. физ.-мат. наук;

Копосов Алексей Сергеевич – слушатель инж.-техн. фак-та СПб ун-та ГПС МЧС России (196105, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 149);

Лебедев Василий Тимофеевич – зав. лаб. Петерб. ин-та ядерной физики им. Б.П. Константина Нац. исслед. центра «Курчатовский институт» (188300, Ленинградская обл., г. Гатчина, Орлова роща), д-р физ.-мат. наук;

Ложкин Владимир Николаевич – проф. каф. пож. авар.-спас. техн. и авт. хоз-ва СПб ун-та ГПС МЧС России (196105, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 149), д-р техн. наук, проф., засл. деят. науки РФ;

Ложкина Ольга Владимировна – доц. каф. физ.-хим. основ процессов горения и тушения СПб ун-та ГПС МЧС России (196105, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 149), e-mail: olojkina@yandex.ru, канд. хим. наук, доц.;

Мамалимов Рустам Исмагилович – науч. сотр. Физ.-техн. ин-та им. А.Ф. Иоффе РАН (194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 26), канд. техн. наук;

Медведева Людмила Владимировна – зав. каф. физ.-техн. основ обеспеч. пож. безопасн. СПб ун-та ГПС МЧС России (196105, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 149), e-mail: luvlmed@mail.ru, д-р пед. наук, проф., засл. работник высш. шк. РФ;

Мифтахутдинова Александра Артуронва – слушатель инж.-техн. фак-та СПб ун-та ГПС МЧС России (196105, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 149);

Онищенко Игорь Анатольевич – адъюнкт фак-та подгот. кадров высш. квалификации СПб ун-та ГПС МЧС России (196105, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 149);

Пономарев Александр Вениаминович – зам. дир-ра Ин-та физики Земли им. О.Ю. Шмидта РАН (123242, Москва, Б.Грузинская ул., д. 10, стр. 1), ст. науч. сотр.;

Соболев Геннадий Александрович – зав. лаб. Ин-та физики Земли им. О.Ю. Шмидта РАН (123242, Москва, Б.Грузинская ул., д. 10, стр. 1), д-р физ.-мат. наук, проф., член-корреспондент РАН;

Торопов Дмитрий Павлович – слушатель инж.-техн. фак-та СПб ун-та ГПС МЧС России (196105, Санкт-Петербург, Московский пр., д. 149);

Щербаков Игорь Петрович – ст. науч. сотр. Физ.-техн. ин-та им. А.Ф. Иоффе РАН (194021, Санкт-Петербург, ул. Политехническая, д. 26), канд. физ.-мат. наук.



ИНФОРМАЦИОННАЯ СПРАВКА

Старейшее учебное заведение пожарно-технического профиля России образовано 18 октября 1906 г., когда на основании решения Городской Думы Санкт-Петербурга были открыты Курсы пожарных техников.

Наряду с подготовкой пожарных специалистов, учебному заведению вменялось в обязанность заниматься обобщением и систематизацией пожарно-технических знаний, оформлением их в отдельные учебные дисциплины. Именно здесь были созданы первые отечественные учебники, по которым впоследствии обучались все пожарные специалисты страны.

Учебным заведением за более чем вековую историю подготовлено более 30 тысяч специалистов, которых всегда отличали не только высокие профессиональные знания, но и беспредельная преданность профессии пожарного и верность присяге. Свидетельство тому – целый ряд сотрудников и выпускников вуза, награжденных высшими наградами страны, среди них: кавалеры Георгиевских крестов, четыре Героя Советского Союза и Герой России. Далеко не случаен тот факт, что среди руководящего состава пожарной охраны страны всегда было много выпускников университета.

Сегодня Федеральное Государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Санкт-Петербургский университет Государственной противопожарной службы Министерства Российской Федерации по делам гражданской обороны, чрезвычайным ситуациям и ликвидации последствий стихийных бедствий» – современный научно-образовательный комплекс, интегрированный в мировое научно-образовательное пространство.

Подготовка специалистов в университете организована по очной и заочной формам обучения, а также с использованием дистанционных образовательных технологий. Проводится обучение по программам среднего общего образования, высшего образования, а также подготовка специалистов высшей квалификации: докторантов, аспирантов, аспирантов, переподготовка и повышение квалификации специалистов более 30 категорий сотрудников МЧС России. С 1 июля 2015 г. университет в соответствии с решением МЧС России приступил к реализации программ первоначальной подготовки специалистов для подразделений СЗРЦ МЧС России.

Начальник университета – генерал-лейтенант внутренней службы Чижиков Эдуард Николаевич.

Основным направлением деятельности университета является подготовка специалистов в рамках специальности «Пожарная безопасность». Вместе с тем организована подготовка и по другим специальностям, востребованным в системе МЧС России. Это специалисты в области системного анализа и управления, высшей математики, законодательного обеспечения и правового регулирования деятельности МЧС России, психологии риска и чрезвычайных ситуаций, бюджетного учета и аудита в подразделениях МЧС России, пожарно-технические эксперты и дознаватели. Инновационными программами подготовки стало обучение специалистов по специализациям «Руководство проведением спасательных операций особого риска» и «Проведение чрезвычайных гуманитарных операций» со знанием иностранных языков, а также подготовка специалистов для Военизированных горноспасательных частей по специальностям «Горное дело», специализация «Технологическая безопасность и горноспасательное дело».

Широта научных интересов, высокий профессионализм, большой опыт научно-педагогической деятельности, владение современными методами научных исследований, позволяют коллективу университета преумножать научный и научно-педагогический потенциал вуза, обеспечивать непрерывность и преемственность образовательного процесса.

Сегодня в университете свои знания и огромный опыт передают 1 член-корреспондент РАН, 7 заслуженных деятелей науки РФ, 14 заслуженных работников высшей школы РФ, 1 заслуженный юрист РФ, заслуженные изобретатели РФ и СССР. Подготовку специалистов высокой квалификации в настоящее время в университете осуществляют 4 лауреата Премии Правительства РФ в области науки и техники, 64 доктора наук, 278 кандидатов наук, 62 профессора, 147 доцентов, 20 академиков отраслевых академий, 21 членов-корреспондентов отраслевых академий, 7 старших научных сотрудников, 1 заслуженный деятель науки республики Дагестан, 9 почетных работника высшего профессионального образования РФ, 1 почетный работник науки и техники РФ, 1 почетный работник высшей школы РФ и 2 почетных радиста РФ.

Почетным Президентом Санкт-Петербургского университета ГПС МЧС России является статс-секретарь – заместитель Министра МЧС России Артамонов Владимир Сергеевич, действительный Государственный советник I класса, доктор военных наук, доктор технических наук, профессор, заслуженный работник высшей школы РФ, лауреат Премии Правительства РФ в области науки и техники. Награжден почетной грамотой Президента РФ.

В период с 2002 по 2012 гг. В.С. Артамонов возглавлял Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России.

В состав университета входят:

- Институт развития;
- Институт заочного и дистанционного обучения;
- Институт безопасности жизнедеятельности;
- Научно-исследовательский институт перспективных исследований и инновационных технологий в области безопасности жизнедеятельности;
- Дальневосточная пожарно-спасательная академия – филиал университета;
- Мурманский филиал университета;
- четыре факультета: пожарной безопасности, экономики и права, факультет подготовки кадров высшей квалификации, факультет дополнительного профессионального образования;
- Кадетский пожарно-спасательный корпус.

Университет имеет представительства в городах: Выборг (Ленинградская область), Магадан, Махачкала, Полярные Зори (Мурманская область), Петрозаводск, Стрежевой (Томская область), Чехов (Московская область), Хабаровск, Сыктывкар, Бургас (Республика Болгария), Алматы (Республика Казахстан), Бар (Республика Черногория).

В университете созданы:

- административно-правовой центр;
- учебный центр;
- учебно-методический центр;
- центр организации научно-исследовательской и редакционной деятельности;
- центр информационных и коммуникационных технологий;
- центр международной деятельности и информационной политики;
- центр дистанционного обучения;
- культурно-досуговый центр;
- технопарк науки и высоких технологий.

В университете по 31 направлению подготовки (специальности) обучается около 8 000 человек. Ежегодный выпуск составляет более 1 000 специалистов.

Реализуется проект по созданию на базе университета комплекса специального психофизиологического оборудования для психологического обеспечения деятельности профессиональных контингентов МЧС России.

На базе университета создана мастерская лаборатории «Инновационных технологий и научно-технической продукции».

В настоящее время в университете функционирует три диссертационных совета, два по техническим наукам, один по психолого-педагогическим наукам. За 2015 г. защищено 10 кандидатских диссертаций: 4 по техническим наукам и 6 по педагогическим.

В университете осуществляется подготовка специалистов высшей квалификации, в том числе и на возмездной основе. Подготовка докторантов, аспирантов и соискателей осуществляется по 26 направлениям подготовки по 9 отраслям науки.

Деятельность Института развития Санкт-Петербургского университета ГПС МЧС России направлена на обеспечение условий для реализации учебного процесса университета по программам дополнительного профессионального образования и актуализацию профессиональных знаний, совершенствование деловых качеств у руководящего состава, специалистов и сотрудников МЧС России. Институт осуществляет методическое, научное сопровождение и оказание помощи в организации образовательного процесса, повышении квалификации преподавательского состава учебных центров ФПС. Институт осуществляет оказание помощи ФКУ «Арктический спасательный учебно-научный центр «Вытегра» МЧС России в организации образовательного процесса и обеспечении учебно-методической литературой.

В настоящее время университетом проводится работа по организации образовательного процесса сотрудников (персонала) диспетчерской службы системы – 112.

Для обеспечения обучения в институте развития используются тематические классы, оборудованные программными модулями, в том числе с применением дистанционных образовательных технологий.

Институт заочного и дистанционного обучения является первым институтом в системе учебных заведений МЧС России заочной формы обучения с применением технологий дистанционного обучения. Он является базовой площадкой по созданию и внедрению в МЧС России системы дистанционного обучения кадров по программам профессионального образования.

В целях повышения качества и дальнейшего развития инновационной научно-исследовательской, опытно-конструкторской и производственной инфраструктуры университета с 1 марта 2014 г. в составе Санкт-Петербургского университета ГПС МЧС России Приказом МЧС России от 25 октября 2013 № 683 создан научно-исследовательский институт перспективных исследований и инновационных технологий в области безопасности жизнедеятельности. Основными научными направлениями деятельности института являются: разработка новых и совершенствование существующих инструментальных методов и технических средств исследования и экспертизы пожаров; производство судебных пожарно-технических экспертиз и исследований в области экспертизы пожаров; научно-методическое руководство деятельностью судебно-экспертных учреждений Федеральной противопожарной службы «Испытательная пожарная лаборатория» в области исследования и экспертизы пожаров; применение расчетных методов в судебной пожарно-технической экспертизе; разработка нормативно-технической документации по обеспечению безопасности маломерных судов, баз, стоянок и других объектов, поднадзорных ГИМС МЧС России; разработка и внедрение нормативно-технической документации в области обеспечения пожарной безопасности водного транспорта, портовых сооружений и их инфраструктуры; сертификационные испытания, апробирование методик по стандартам ISO, EN и резолюциям IMO; разработка нормативной базы по обеспечению пожарной безопасности метрополитенов и транспортных тоннелей, а также других сложных и уникальных объектов, проведение расчетов индивидуального пожарного риска. Институт активно использует научный потенциал Санкт-Петербурга, развивая связи с ведущими вузами и НИИ города, такими как СПбГТУ, СПбТУ, ФГУП РНЦ «Прикладная химия» и др. Сотрудники института являются членами бюро Северо-Западного отделения Научного Совета при Президиуме РАН по горению и взрыву. Потребителями и заказчиками продукции института являются органы МЧС России, юридические и физические лица Северо-Западного

и других регионов России, фирмы США, Италии, Германии, Норвегии, Финляндии, Литвы и других стран.

Центр информационных и коммуникационных технологий университета обеспечивает надежную работоспособность, устойчивость и непрерывность функционирования средств автоматизации, программных и технических средств автоматизации в структурных подразделениях университета, а также доступ пользователей университета к различным информационным ресурсам в соответствии с установленным порядком; сохранность, антивирусную защиту, защиту от возможности проникновения из сети Интернет и резервного копирования информационных ресурсов университета; повышает качество образовательного процесса на основе активного освоения и распространения передового педагогического опыта с использованием стационарных и мобильных аудио- видео- компьютерных комплексов; проводит оснащение новых и модернизацию старых учебных аудиторий университета современными техническими средствами обучения; методическое обеспечение, консультацию и техническое сопровождение внедренных в подразделениях университета современных телевизионных и аудио- видео-компьютерных комплексов; создание и анализ банка данных по учебному процессу университета; осуществляет информационный обмен с банками данных других учреждений и организаций системы РСЧС.

Ежегодно в университете проводятся международные научно-практические конференции, семинары и «круглые столы» по широкому спектру теоретических и научно-прикладных проблем, в том числе по развитию системы предупреждения, ликвидации и снижения последствий чрезвычайных ситуаций природного и техногенного характера, совершенствованию организации взаимодействия различных административных структур в условиях экстремальных ситуаций и др. Среди них: Международная научно-практическая конференция «Сервис безопасности в России: опыт, проблемы и перспективы», Международный семинар «Предупреждение пожаров и организация надзорной деятельности», Международная научно-практическая конференция «Международный опыт подготовки специалистов пожарно-спасательных служб», Научно-практическая конференция «Совершенствование работы в области обеспечения безопасности людей на водных объектах при проведении поисковых и аварийно-спасательных работ», Международный конгресс «Вопросы создания и перспективы развития кадетского движения в МЧС России», межкафедральные семинары «Математическое моделирование процессов природных пожаров», «Информационное обеспечение безопасности при ЧС», «Актуальные проблемы отраслей науки», которые каждый год привлекают ведущих российских и зарубежных ученых и специалистов пожарно-спасательных подразделений.

На базе университета совместные научные конференции и совещания проводили: Правительство Ленинградской области, Федеральная служба Российской Федерации по контролю за оборотом наркотических средств и психотропных веществ, Научно-технический совет МЧС России, Высшая аттестационная комиссия Министерства образования и науки Российской Федерации, Северо-Западный региональный центр МЧС России, Международная ассоциация пожарных и спасателей (CTIF), Законодательное собрание Ленинградской области.

Университет ежегодно принимает участие в выставках, организованных МЧС России и другими ведомствами. Традиционно большим интересом пользуется стенд университета на ежегодном Международном салоне «Комплексная безопасность», Международном форуме «Охрана и безопасность» SFITEX.

Санкт-Петербургским университетом ГПС МЧС России заключено более 16 договоров и соглашений с учреждениями о научно-техническом сотрудничестве в целях наиболее полного и эффективного использования интеллектуального и материально-технического потенциала и решения проблем, связанных с развитием сторон. Среди них: Учреждение Российской академии наук «Красноярский научный центр Сибирского отделения РАН» (КНЦ СО РАН), ГОУ ВПО «Сибирский государственный аэрокосмический университет имени академика М.Ф. Решетнева», ФГАОУ ВПО «Сибирский федеральный университет»,

Учреждение Российской академии наук Специальное конструкторско-технологическое бюро «Наука» Красноярского научного центра СО РАН (СКТБ «Наука» КНЦ СО РАН), Петербургский энергетический институт повышения квалификации, Красноярский государственный медицинский университет имени профессора В.Ф. Войно-Ясенецкого, ГБУ науки «Институт динамики геосфер Российской академии наук».

Университет на протяжении нескольких лет сотрудничает с Государственным Эрмитажем в области инновационных проектов по пожарной безопасности объектов культурного наследия.

При обучении специалистов в вузе широко используется передовой отечественный и зарубежный опыт. Университет поддерживает тесные связи с образовательными, научно-исследовательскими учреждениями и структурными подразделениями пожарно-спасательного профиля Азербайджана, Белоруссии, Болгарии, Великобритании, Германии, Казахстана, Канады, Китая, Кореи, Сербии, Черногории, Словакии, США, Украины, Финляндии, Франции, Эстонии и других государств.

Вуз является членом Международной ассоциации пожарных и спасательных служб (CTIF), объединяющей более 50 стран мира.

В рамках международной деятельности университет активно сотрудничает с международными организациями в области обеспечения безопасности.

В сотрудничестве с Международной организацией гражданской обороны (МОГО) Санкт-Петербургским университетом ГПС МЧС России были организованы и проведены семинары для иностранных специалистов (из Молдовы, Нигерии, Армении, Судана, Иордании, Бахрейна, Азербайджана, Монголии и других стран) по экспертизе пожаров и по обеспечению безопасности на нефтяных объектах, по проектированию систем пожаротушения. Кроме того, сотрудники университета принимали участие в конференциях и семинарах, проводимых МОГО на территории других стран. В настоящее время разработаны 5 программ по техносферной безопасности на английском языке для представителей Международной организации гражданской обороны.

На базе университета проводятся международные мероприятия под эгидой CTIF (КТИФ): заседание Исполнительного комитета КТИФ, рабочих групп «Женщины за безопасность», «Обучение и подготовка», конференции.

Одним из ключевых направлений работы университета является участие в научном проекте Совета государств Балтийского моря (СГБМ). Университет принимал участие в проекте 14.3, а именно в направлении С – «Макрорегиональные сценарии рисков, анализ опасностей и пробелов в законодательстве» в качестве полноценного партнера. В настоящее время идет работа по созданию нового совместного проекта в рамках СГБМ.

Большая работа ведется по привлечению к обучению иностранных граждан. Открыты представительства в четырех иностранных государствах (Болгария, Черногория, Сербия, Казахстан). В настоящее время в университете обучаются более 200 граждан из 8 иностранных государств.

Заключены соглашения о сотрудничестве более чем с 20 иностранными учебными заведениями, в том числе Высшей технической школой профессионального обучения г. Нови Сад и университетом г. Ниш (Сербия), Академией пожарной охраны г. Гамбурга (ФРГ), Колледжем пожарно-спасательной службы г. Куопио (Финляндия), Кокшетауским техническим институтом МЧС Республики Казахстан и многими другими.

В рамках научного сотрудничества с зарубежными вузами и научными центрами издается российско-сербский научно-аналитический журнал «Надзорная деятельность и судебная экспертиза в системе безопасности». Университетом заключен договор с Российско-сербским гуманитарным центром (г. Ниш). В сентябре 2014 г. в рамках сотрудничества в университете проведен семинар с представителями пожарно-спасательных служб Сербии по вопросам деятельности газодымозащитных служб.

В ноябре 2015 г. на базе университета впервые прошла обучение группа студентов университета Кьюнгил (Республика Корея).

В университете на основании межправительственных соглашений проводится обучение сотрудников МЧС Киргизской Республики и Республики Казахстан.

За годы существования университет подготовил более 1 000 специалистов для пожарной охраны Афганистана, Болгарии, Венгрии, Вьетнама, Гвинеи-Бисау, Кореи, Кубы, Монголии, Йемена и других зарубежных стран.

Организовано обучение студентов, курсантов, адъюнктов и сотрудников по программе дополнительного профессионального образования «Переводчик в сфере профессиональной коммуникации».

Компьютерный парк университета составляет более 1 500 единиц, объединенных в локальную сеть. Компьютерные классы позволяют курсантам работать в международной компьютерной сети Интернет. С помощью сети Интернет обеспечивается выход на российские и международные информационные сайты, что позволяет значительно расширить возможности учебного, учебно-методического и научно-методического процесса. Необходимая нормативно-правовая информация находится в базе данных компьютерных классов, обеспеченных полной версией программ «Консультант-Плюс», «Гарант», «Законодательство России», «Пожарная безопасность». Для информационного обеспечения образовательной деятельности в университете функционирует единая локальная сеть, осуществлено подключение к ведомственной сети Интранет МЧС России.

Нарастающая сложность и комплексность современных задач заметно повышают требования к организации образовательного процесса. Сегодня университет реализует программы обучения с применением технологий дистанционного обучения.

Библиотека университета соответствует всем современным требованиям. Фонд библиотеки университета составляет более 358 тыс. экземпляров литературы по всем отраслям знаний. Фонды библиотеки имеют информационное обеспечение и объединены в единую локальную сеть. Все процессы автоматизированы. Установлена библиотечная программа «Ирбис». В библиотеке осуществляется электронная книговыдача.

Читальные залы (общий и профессорский) библиотеки оснащены компьютерами с выходом в Интернет, Интранет, НЦУКС и локальную сеть университета. Создана и функционирует электронная библиотека, она интегрирована с электронным каталогом. В Электронную библиотеку оцифровано 2/3 учебного и научного фонда. К электронной библиотеке подключены: Сибирская пожарно-спасательная академия и библиотека учебно-спасательного центра «Вытегра», а также учебные центры. Так же с января 2015 г. создана и функционирует Единая ведомственная электронная библиотека, объединяющая все библиотеки вузов МЧС России. Имеется доступ к каталогам крупнейших библиотек нашей страны и мира (Президентская библиотека им. Б.Н. Ельцина, Российская национальная библиотека, Российская государственная библиотека, Библиотека академии наук, Библиотека Конгресса). Заключены договоры с ЭБС IPRbooks и ЭБС «Лань» на пользование и просмотр учебной и научной литературы в электронном виде.

В фонде библиотеки насчитывается более 150 экземпляров редких и ценных изданий. Библиотека располагает богатым фондом периодических изданий, их число составляет 8 261 экземпляр. На 2015 г., в соответствии с требованиями ГОС, выписано 130 наименований журналов и газет, из них более 50 наименований с грифом ВАК. Издания периодической печати активно используются читателями в учебной и научно-исследовательской деятельности. Также выписываются иностранные журналы.

На базе библиотеки создана профессорская библиотека и профессорский клуб университета.

Полиграфический центр университета оснащен современным типографским оборудованием для полноцветной печати, позволяющим обеспечивать не только заказы на печатную продукцию университета, но и план издательской деятельности Министерства. Университет издает 7 научных журналов, публикуются материалы ряда международных и всероссийских научных конференций, сборники научных трудов профессорско-преподавательского состава университета. Издания университета соответствуют требованиям

законодательства Российской Федерации и включены в электронную базу Научной электронной библиотеки для определения Российского индекса научного цитирования. Научно-аналитический журнал «Проблемы управления рисками в техносфере» и электронный «Научно-аналитический журнал «Вестник Санкт-Петербургского университета ГПС МЧС России» включены в утвержденный решением Высшей аттестационной комиссии «Перечень периодических научных и научно-технических изданий, выпускаемых в Российской Федерации, в которых рекомендуется публикация результатов диссертаций на соискание ученой степени доктора наук и кандидата наук».

Учебная пожарно-спасательная часть университета имеет 13 единиц современной техники, оснащенной необходимым оборудованием для доставки боевого расчета и проведения оперативных действий и спасательных работ. Обучение курсантов и слушателей на образцах самой современной специальной техники и оборудования способствует повышению профессионального уровня выпускников.

Поликлиника университета оснащена современным оборудованием, что позволяет проводить комплексное обследование и лечение сотрудников учебного заведения и учащихся.

Все слушатели и курсанты университета проходят обучение по программе первоначальной подготовки спасателей с получением удостоверений и книжек спасателей. Обучение проходит на базе учебно-тренировочного комплекса Северо-Западного регионального ПСО МЧС России и Арктического спасательного учебно-научного центра «Вытегра».

На базе Санкт-Петербургского университета Государственной противопожарной службы МЧС России 1 июля 2013 г. был создан центр по обучению кадетов. С 1 января 2015 г. Приказом МЧС России центр преобразован в Кадетский пожарно-спасательный корпус.

Основные цели деятельности корпуса – интеллектуальное, культурное, физическое и духовно-нравственное развитие кадет, их адаптация к жизни в обществе, создание основы для подготовки несовершеннолетних граждан к служению Отечеству на поприще государственной гражданской, военной, правоохранительной и муниципальной службы.

Корпус осуществляет подготовку кадет по общеобразовательным программам среднего общего образования с учётом специфики вуза.

Сотрудники структурных подразделений, руководство и курсанты факультета инженерно-технического, факультета экономики и права принимали участие в ликвидации последствий крупнейших природных чрезвычайных ситуаций в Краснодарском крае (г. Крымск), на Дальнем Востоке и Республике Хакасия.

В университете большое внимание уделяется спорту. Команды, состоящие из преподавателей, курсантов, кадет и слушателей, – постоянные участники различных спортивных турниров, проводимых как в России, так и за рубежом. Слушатели и курсанты университета являются членами сборных команд МЧС России по различным видам спорта.

В составе сборной команды университета по пожарно-прикладному спорту (ППС) – неоднократные чемпионы и призеры мировых первенств, международных и российских турниров. Деятельность команды университета ППС: участие в чемпионатах России среди вузов (зимний и летний), в зональных соревнованиях и чемпионате России, а также проведение бесед и консультаций, оказание практической помощи юным пожарным кадетам и спасателям при проведении тренировок по ППС. В университете создан спортивный клуб «Невские львы», в состав которого входят команды по пожарно-прикладному и аварийно-спасательному спорту, хоккею, американскому футболу, волейболу, баскетболу, силовым единоборствам, черлидингу и др. В составе сборных команд университета – чемпионы и призеры мировых первенств и международных турниров.

Курсанты и слушатели имеют прекрасные возможности для повышения своего культурного уровня, развития творческих способностей в созданном в университете культурно-досуговом центре. Обучающиеся в университете принимают активное участие в играх КВН среди команд структурных подразделений МЧС России, ежегодных

профессионально-творческих конкурсах «Мисс МЧС России», «Лучший клуб», «Лучший музей», конкурсе музыкального творчества пожарных и спасателей «Мелодии Чутких Сердец».

Деятельность творческих объединений университета организует и координирует культурно-досуговый центр.

Одной из задач Центра является совершенствования нравственно-патриотического и духовно-эстетического воспитания личного состава, обеспечение строгого соблюдения дисциплины и законности, укрепление корпоративного духа сотрудников, формирования гордости за принадлежность к Министерству и Университету. Из числа курсантов и слушателей университета созданы молодежные объединения «Выбор» и «Наше время», которые осуществляют работу по нравственно-патриотическому и историко-патриотическому направлениям, организовывают волонтерскую работу, а также поисковые работы на местах боев Великой Отечественной войны. Парадный расчет университета традиционно принимает участие в параде войск Санкт-Петербургского гарнизона, посвященном Дню Победы в Великой Отечественной войне. Слушатели и курсанты университета – постоянные участники торжественных и праздничных мероприятий, проводимых МЧС России, Администрацией Санкт-Петербурга и Ленинградской области, приуроченных к государственным праздникам и историческим событиям.

В университете из числа курсантов и слушателей создано творческое объединение «Молодежный пресс-центр», осуществляющее выпуск корпоративного журнала университета «Первый». С 2014 г. курсанты «Молодежного пресс-центра» проходят практику в Управлении организации информирования населения МЧС России, пресс-службах СЗРУ и Главного управления МЧС России по Санкт-Петербургу.

В Санкт-Петербургском университете Государственной противопожарной службы МЧС России созданы все условия для подготовки высококвалифицированных специалистов как для Государственной противопожарной службы, так и в целом для МЧС России.



АВТОРАМ ЖУРНАЛА

«ПРИРОДНЫЕ И ТЕХНОГЕННЫЕ РИСКИ»

(ФИЗИКО-МАТЕМАТИЧЕСКИЕ И ПРИКЛАДНЫЕ АСПЕКТЫ)

Материалы, публикуемые в журнале, должны отвечать профилю журнала, обладать несомненной новизной, относиться к вопросу проблемного назначения, иметь прикладное значение и теоретическое обоснование и быть оформлены по следующим правилам:

1. Материалы для публикации представляются в редакцию журнала с *резолюцией* заместителя начальника университета по научной работе. Материал должен сопровождаться:

а) для **сотрудников** СПб университета ГПС МЧС России – *выпиской* из протокола заседания кафедры о целесообразности публикации и отсутствии материалов, запрещенных к публикации в открытой печати, *рецензией от члена редакционного совета* (коллегии). По желанию прилагается вторая рецензия от специалиста соответствующего профиля, имеющего ученую степень;

б) для авторов **сторонних** организаций – сопроводительным *письмом* от учреждения на имя начальника университета и *разрешением* на публикацию в открытой печати, *рецензией* от специалиста по соответствующему статье профилю, имеющему ученую степень;

в) *электронной версией* статьи, представленной в формате редактора Microsoft Word (версия не ниже 2003). Название файла должно быть следующим:

Автор1, Автор2 – Первые три слова названия статьи.doc, например: **Иванов – Анализ существующей практики.doc**;

г) *плата* с адъюнктов и аспирантов за публикацию рукописей не взимается.

2. Статьи, включая рисунки и подписи к ним, список литературы, должны иметь объем от 8 до 13 машинописных страниц.

3. Оформление текста:

а) текст материала для публикации должен быть тщательно отредактирован автором;

б) текст на одной стороне листа формата А4 набирается на компьютере (шрифт Times New Roman 14, *интервал 1,5*, без переносов, в одну колонку, *все поля по 2 см*, нумерация страниц внизу посередине);

в) на первой странице авторского материала должны быть напечатаны **на русском и английском языках**: название (прописными буквами, полужирным шрифтом, без подчеркивания); инициалы и фамилии **авторов (не более трех)**; ученая степень, ученое звание, почетное звание; место работы (название учреждения), аннотация, ключевые слова.

Требования к аннотации. Аннотация должна быть краткой, информативной, отражать основные положения и выводы представляемой к публикации статьи, а также включать полученные результаты, используемые методы и другие особенности работы. Примерный объем аннотации 40–70 слов.

4. Оформление формул в тексте:

а) формулы должны быть набраны на компьютере в редакторе формул Microsoft Word (Equation), размер шрифта эквивалентен 14 (Times New Roman);

б) в формулах рекомендуется использовать буквы латинского и греческого алфавитов (*курсивом*);

в) формулы печатаются по центру, номер – у правого поля страницы (нумеровать следует только формулы, упоминаемые в тексте).

5. Оформление рисунков и таблиц:

- а) рисунки необходимо выделять отдельным блоком для удобства переноса в тексте или вставлять из файла, выполненного в любом из общепринятых графических редакторов, под рисунком ставится: Рис. 2. и далее следуют пояснения;
- б) если в тексте не одна таблица, то их следует пронумеровать (сначала пишется: Таблица 2, на той же строке название таблицы полужирно, и далее следует сама таблица);
- в) если в тексте одна таблица или один рисунок, то их нумеровать не следует;
- г) таблицы должны иметь «вертикальное» построение;
- д) в тексте ссылки на таблицы и рисунки делаются следующим образом: рис. 2, табл. 4, если всего один рисунок или одна таблица, то слово пишется целиком: таблица, рисунок.

6. Оформление библиографии (списка литературы):

- а) в тексте ссылки на цитируемую литературу обозначаются порядковой цифрой в квадратных скобках;
- б) список должен содержать цитируемую литературу, пронумерованную в порядке ее упоминания в тексте.

Пристатейные библиографические списки должны соответствовать ГОСТ Р 7.0.5–2008.

Примеры оформления списка литературы:

Литература

1. Адорно Т.В. К логике социальных наук // Вопросы философии. 1992. № 10. С. 76–86.
2. Информационные аналитические признаки диагностики нефтепродуктов на местах чрезвычайных ситуаций / М.А. Галишев [и др.] // Жизнь и безопасность. 2004. № 3–4. С. 134–137.
3. Щетинский Е.А. Тушение лесных пожаров: пособ. для лесных пожарных. 5-е изд., перераб. и доп. М.: ВНИИЛМ, 2002.
4. Грэждану П.М., Авербух И.Ш. Вариант вероятностного метода оценки оползнеопасности территории // Современные методы прогноза оползневого процесса: сб. науч. тр. М.: Наука, 1981. С. 61–63.
5. Минаев В.А., Фаддеев А.О. Безопасность и отдых: системный взгляд на проблему рисков // Туризм и рекреация: тр. II Междунар. конф. / МГУ им. М.В. Ломоносова. М., 2007. С. 329–334.
6. Белоус Н.А. Прагматическая реализация коммуникативных стратегий в конфликтном дискурсе // Мир лингвистики и коммуникации: электрон. науч. журн. 2006. № 4. URL: http://www.tverlingua.by.ru/archive/005/5_3_1.htm (дата обращения: 15.12.2007).
7. Об аварийно-спасательных службах и статусе спасателей: Федер. закон Рос. Федерации от 22 авг. 1995 г. № 151-ФЗ // Собр. законодательства Рос. Федерации. 1995. № 35. Ст. 3503.

7. Оформление раздела «Сведения об авторах»

Сведения об авторах прилагаются в конце статьи и включают: Ф.И.О. (полностью), должность, место работы с указанием адреса и его почтового индекса; номер телефона, адрес электронной почты, ученую степень, ученое звание, почетное звание.

Статья должна быть подписана авторами и указаны контактные телефоны.

Вниманию авторов: материалы, оформленные без соблюдения настоящих требований, будут возвращаться на доработку.

Редакция оставляет за собой право направлять статьи на дополнительное, анонимное, рецензирование.

**МЧС РОССИИ
ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский университет
Государственной противопожарной службы»**

Научно-аналитический журнал

**Природные и техногенные риски
(физико-математические и прикладные аспекты)**

№ 3 (19) – 2016

Выпускающий редактор П.А. Болотова

Подписано в печать 30.09.2016. Формат 60×84_{1/8}.
Усл.-печ. 8,75 л. Тираж 1000 экз. Зак. №

Отпечатано в Санкт-Петербургском университете ГПС МЧС России
196105, Санкт-Петербург, Московский проспект, д. 149