

Extinguishing characteristics of water suspensions with carbon nanostructures at extinguishing liquid hydrocarbons fires (oil and gas industry)

Огнетушащие характеристики суспензий воды с углеродными наноструктурами при пожаротушении жидких углеводородов (нефтегазовая отрасль)

Dmitry Toropov ¹, Alexey Ivanov ², Farid Dali ³, Andrey Perlin ^{4,*}, Andrey Lebedev ⁵, Grigory Shidlovsky ⁶

¹ Saint-Petersburg University of the State Fire Service of EMERCOM of Russia; dmitrytoropov2012@yandex.ru

² PhD, Saint-Petersburg University of the State Fire Service of EMERCOM of Russia; spark002@mail.ru

³ PhD, Saint-Petersburg University of the State Fire Service of EMERCOM of Russia; dalee@igps.ru

⁴ Saint-Petersburg University of the State Fire Service of EMERCOM of Russia; perlin@igps.ru

⁵ PhD, Saint-Petersburg University of the State Fire Service of EMERCOM of Russia; lebedev@igps.ru

⁶ PhD, Saint-Petersburg University of the State Fire Service of EMERCOM of Russia; shidlovsky.g@igps.ru

* Corresponding author: perlin.85@mail.ru

Original scientific paper

Received: May 30, 2019; Accepted: June 17, 2019; Published: July 31, 2019

Abstract

The process of fire extinguishing of liquid hydrocarbons by water suspensions with multiwall carbon nanotubes and astralene is investigated. It is shown that dispersion of carbon nanostructures in water intensifies heat exchange in liquids that gives to faster warming up them up to the boiling temperature in the conditions of thermal influence of a flame. During the experiment it is revealed that extinguishment time of liquid hydrocarbons by nanosuspensions is on average 3.5-5.0 times less than extinguishment time of liquid by sprayed water. Existence of carbon nanostructures in water established by the method of atomic and power microscopy. The specific discharge of fire extinguishing agent at suppression of the standardized fire source class "B" is defined. The conclusion is drawn that increase of fire extinguishing efficiency is reached due to high thermal resistance of carbon nanostructures.

Keywords: extinguishing agent; multiwall carbon nanotubes; astralene; superficial tension; vaporization; extinguishment time; specific discharge.

1 Introduction

When extinguishing fires of liquid hydrocarbons with atomized water, splashing and convective entrainment of water droplets occurs and its penetration into a subsurface layer of the burning liquid happens. Low efficiency of using water as fire extinguishing agent is associated with the insufficient heat removal in a burning zone [1].

1 Введение

При тушении пожаров жидких углеводородов распыленной водой происходит разбрызгивание, конвективный унос капель воды, и ее проникновение в подповерхностный слой горячей жидкости. Низкая эффективность применения воды в качестве огнетушащего состава связана с недостаточным теплоотводом в зоне

Wetting agents and additives increase the intensity of heat removal; create a scum on the surface of the burning oil product.

Carbon nanotubes increase thermal conductivity and change the rheological properties of liquids at low concentrations (0.01 ... 1.00 %) [2]. The purpose of research was to determine the fire extinguishing characteristics of water suspensions with carbon nanostructures when extinguishing of a flammable liquid.

2 Material and Methods

Purified multiwall carbon nanotubes (MWCNT) and astralenes in distilled water (DW) were used as the object of research (fig. 1).

MWCNT obtained by catalytic pyrolysis [3]. Parameters of nanoparticles: $d = 25...180$ nanometer, $l = 1...3$ microns. MWCNT purified from the synthesis-by-products according to the method described in [4]. MWCNT was placed in concentrated nitric acid (HNO_3) 65 % (1 g MWCNT to 50 ml HNO_3) and 35 % sulfuric acid (H_2SO_4). After boiling, the oxidized MWCNT was filtered and washed with distilled water until the pH of filtrate become neutral, and dried at 70-80 °C.

Astralenes are obtained by the method of evaporation of graphite anodes in an electric arc discharge [5]. They represent a structure of curved graphite layers with a diameter of 10 ... 150 nm, a distance between graphene layers of 0.336 nm, an average pore size of 20 ... 60 nm. Astralenes are characterized by high thermal stability and, in powder form, are large agglomerates with a size of about 0.5 ... 3 microns [6]. The preparation of suspensions was carried out by dispersing carbon nanostructures with a volume concentration of 0.05-1.60% by volume. in DW when exposed of source of ultrasonic source (power 1.2 kW, frequency 50-60 Hz, processing time 30 min). DW suspensions with a low concentration of MWCNT ($\varphi = 0.01$ vol.%) were used as a testing specimen. The following methods used in the work: atomic force microscopy (AFM) [7]; measurements of the surface tension coefficient by the method of drops detachment [8]; studies of the heating rate of suspensions up to boiling point [9]; measurements of the

горения [1].

Смачиватели и добавки увеличивают интенсивность теплоотвода, создают пленку на поверхности горящего нефтепродукта.

Углеродные нанотрубки повышают теплопроводность и изменяют реологические свойства жидкостей при малых концентрациях (0,01...1,00 об. %) [2].

Целью исследования было определение огнетушащих характеристик суспензий воды с углеродными наноструктурами при тушении пламени легковоспламеняющейся жидкости.

2 Материалы и методы

Функционализированные многослойные углеродные нанотрубки (MWCNT) и астралены в дистиллированной воде (DW) использовались в качестве объекта исследования (рис. 1).

MWCNT получены методом каталитического пиролиза [3]. Параметры наночастиц: $d = 25...180$ нм, $l = 1...3$ мкм. MWCNT отчищали от побочных продуктов синтеза по методике, описанной в [4]. MWCNT помещали в концентрированную азотную кислоту (HNO_3) 65 % (1 г MWCNT на 50 мл HNO_3) и 35 % серной кислоты (H_2SO_4). Окисленные MWCNT после кипячения отфильтровывали и промывали дистиллированной водой до нейтрального pH фильтрата, и высушивали при температуре 70-80 °C.

Астралены получены методом испарения графитовых анодов в электродуговом разряде [5]. Они представляют структуру из изогнутых графитовых слоев, диаметром 10...150 нм, расстоянием между слоями графена 0,336 нм, средний размер пор 20...60 нм. Астралены характеризуются высокой термической устойчивостью и в порошкообразном виде представляют собой крупные агломераты размером порядка 0,5...3 мкм [6].

Подготовку суспензий проводили путём диспергирования углеродных наноструктур с объемной концентрацией

specific heat of evaporation of suspensions [10]; measurements of time of extinguishing standardized fire source class "B", described in [11].

3 Experimental part

Researching of nanostructures in suspension by atomic force microscopy. On the AFM scan of the solid residue, MWCNT represents structures with a diameter of ~ 110 nm and a length of 1–3 microns (Fig. 2a). In the study of the topology of the solid residue of Astralens, cluster of particles 200–300 nm in diameter are observed (Fig. 2, b).

Measurement of surface tension of suspensions. The experimental results showed (Fig. 3) that the surface tension of the suspension DW + MWCNT increases linearly with increasing MWCNT concentration from 0.4 and at a concentration $\varphi = 1.6$ vol. % reaches 30%. For the DW + Astralens suspension, a logarithmic nature of the change of function observed. At the initial stage, a rapid growth of the surface tension coefficient occurs at concentrations of Astralens $\varphi = (0.05 \dots 0.5)$ vol. % relative to the suspension DW + MWCNT, but with a further increase of concentration reaches 25% in comparison with the testing specimen. Earlier, in [12], it was noted that the surface tension of nanofluids based on water increases with increasing concentration of carbon nanostructures.

Study of thermophysical properties of suspensions. During the study of thermophysical properties revealed (Fig. 4), that with an increase of concentration of MWCNT up to 1.0 vol. % there is an insignificant increase of specific heat of evaporation of the suspension DW + MWCNT by 10-15%, but at the same time, the rate of heating up to the boiling point increases linearly up to 50 %. Increase of the specific heat of evaporation of the suspension DW + Astralens with increasing concentration of Astralens up to 0.5 vol. % reaches 20% in comparison with the testing specimen, but with a further increase of concentration it decreases sharply by 30-40%.

At the same time, the kinetics of heating up to the boiling point increases over the entire observed concentration range and reaches 50-

0,05-1,60 % об. в DW при воздействии источника ультразвука (мощность 1,2 кВт, частота 50-60 Гц, время обработки 30 мин). Суспензии DW с малой концентрации й MWCNT ($\varphi = 0,01$ vol. %) применяли в качестве контрольного образца.

В работе применялись методы: атомно-силовой микроскопии (АСМ) [7]; измерения коэффициента поверхностного натяжения методом отрыва капель [8]; исследования скорости нагрева суспензий до температуры кипения [9]; измерения удельной теплоты парообразования суспензий [10]; измерения времени тушения модельных очагов пожара класса «В», изложенной в работе [11].

3 Экспериментальная часть

Исследование наноструктур в суспензии методом атомно-силовой микроскопии. На АСМ-скане твердого остатка MWCNT представляют собой протяженные структуры диаметром ~110 нм, длиной 1-3 мкм (рис. 2,а). В ходе исследования топологии твердого остатка Astr наблюдаются скопления частиц диаметром 200-300 нм (рис. 2,б).

Измерение поверхностного натяжения суспензий. Результаты экспериментов показали (рис. 3), что поверхностное натяжение суспензии DW+MWCNT линейно растет при увеличении концентрации MWCNT с 0,4 и при концентрации $\varphi = 1,6$ vol. % достигает 30 %. Для суспензии DW+Astr наблюдается логарифмический характер изменения функции. На начальной стадии происходит резкий темп рост коэффициента поверхностного натяжения при концентрациях Astr $\varphi = (0,05 \dots 0,5)$ vol. % относительно суспензии DW+MWCNT, но при дальнейшем увеличении концентрации достигает 25 % в сравнении с контрольным образцом.

Ранее в [12] отмечено, что поверхностное натяжение наножидкостей на основе воды возрастает при увеличении концентрации углеродных наноструктур.

Исследование теплофизических свойств суспензий. В ходе исследования

70% at an Astralens concentration of 1.0 vol. %. Thus, an increase of the specific heat of evaporation is caused by an increase of the surface tension coefficient of water suspensions with carbon nanostructures [13].

Measurement of time of extinguishing standardized fire source class "B".

Evaluation of the fire-extinguishing capability of suspensions during the liquidation of the combustion of a flammable liquid was carried out on a laboratory facility described in [11]. The preburn time of a flammable liquid was at least 60 s. The fire extinguishing of the standardized fire source (diameter of the tray is 450 mm, the combustible mixture — motor gasoline with an octane rating of 95 and water in a ratio of 7: 3) was carried out with a sprayed jet of suspension with a droplet diameter of 100-300 μm and pressure of 1.0-1.5 MPa. Extinguishment time was recorded at the time of complete elimination of combustion. For each type of extinguishing agent, 5 tests were conducted, the data were averaged.

During the study of fire extinguishing characteristics revealed (Fig. 5), with increasing concentration of MWCNT up to 1.0 vol. % in suspension DW + MWCNT was observed reduction of the extinguishment time by 70% compared with the testing specimen. The extinguishment time of the suspension DW + Astralens at concentrations up to 0.5 vol. % decreased to 80-90%. An increase of extinguishment time at concentrations $\varphi > 0.5$ (for DW + Astralens) and $\varphi > 1.0$ (for DW + MWCNT) is associated with intense aggregation of nanostructures [3] and leads to a decrease of the fire-extinguishing efficiency of suspensions.

During extinguishing with suspensions of water with carbon nanostructures, more intensive evaporation is observed in the combustion zone as compared with the testing specimen.

4 Results and Discussion

The mechanism of fire extinguishing of liquid hydrocarbons by spraying suspensions of water with a CNS is based on lowering the temperature in the combustion zone to the extinction temperature, at which a sufficient

теплофизических свойств выявлено (рис.4), что при увеличении концентрации MWCNT до 1,0 об. % наблюдается незначительное увеличение удельной теплоты парообразования суспензии DW+MWCNT на 10-15 %, но одновременно с тем, скорость нагрева до температуры кипения линейно возрастает до 50 %. Увеличение удельной теплоты парообразования суспензии DW+Astr при увеличении концентрации Astr до 0,5 об. % достигает 20 % в сравнении с контрольным образцом, но при дальнейшем увеличении концентрации — резко снижается на 30-40 %. При этом кинетика нагрева до температуры кипения возрастает во всем наблюдаемом интервале концентраций и достигает 50-70 % при концентрации Astr 1,0 об. %. Таким образом, увеличение удельной теплоты парообразования, вызвано увеличением коэффициента поверхностного натяжения суспензий воды с углеродными наноструктурами [13].

Измерение времени тушения модельного очага пожара класса «В».

Оценка огнетушащей способности суспензий при ликвидации горения легковоспламеняющейся жидкости проводилась на лабораторной установке, описанной в [11]. Время свободного горения легковоспламеняющейся жидкости составляло не менее 60 с. Тушение модельного очага пожара (диаметр противня 450 мм, горючая смесь — бензин автомобильный с октановым числом 95 и вода в пропорции 7:3) проводилось распыленной струей суспензии с диаметром капель 100-300 мкм и давлением 1,0-1,5 МПа. Время тушения фиксировалось в момент полной ликвидации горения. Для каждого вида огнетушащего вещества проводилось по 5 испытаний, данные усредняли.

В ходе исследования огнетушащих характеристик выявлено (рис. 5), что с ростом концентрации MWCNT до 1,0 об. % в суспензии DW+MWCNT наблюдалось сокращение времени тушения на 70 % в сравнении с контрольным образцом. Время тушения суспензией DW+Astr при концентрациях до 0,5 об. % сократилось до

amount of hydrocarbon vapors, necessary for further combustion, do not evolve.

A significant factor in changing the properties of nanostructures are giant resonances of electromagnetic fields on the surface of nanoparticles [14], which determines a significant change in the properties of nanomaterials with a low concentration of CNS due to van der Waals interactions [15]. The mechanism of heat transfer in suspensions with a CNS is based on the effect of Brownian motion of carbon nanoparticles and the formation of a highly heat-conducting liquid layer at the phase interface “liquid - solid particle”. The boiling process of nanosuspensions depends on the properties of the base fluid, the type and concentration of nanoparticles contained in it, which largely determines the nature of heat and mass transfer with phase transformations, the heat transfer process on the surface of evaporating droplets, and the nature of boiling (film or bubble) in the liquid volume [16]. The phenomenon of evaporation depends on the forces of surface tension in a liquid in the process of breaking the connection between adjacent molecules of the liquid and the movement of molecules into the gaseous medium [12]. It can be concluded that water-based suspensions with CNS are fire extinguishing agents with a predominantly cooling and diluting effect.

When droplets of suspensions get into the combustion area, intense heating to the boiling point occurs, with followed evaporation and cooling of the combustion zone.

With a sufficient amount of water vapor in the combustion zone, flame extinction is observed. Therewith an increase of the specific heat of vaporization leads to an increase of the amount of selected thermal energy from the combustion zone.

Increase Astralens concentration to 0.5 about. % and MWCNT to 1.0 vol. % in suspensions significantly increases the fire extinguishing efficiency of extinguishing agent. A further increase of the concentration of nanoparticles leads to the aggregation of CNS, which reduces the values of the effective thermal conductivity of suspensions and the specific heat of vaporization.

80-90 %. Увеличение времени тушения при концентрациях $\varphi > 0,5$ (для DW+Astr) и

$\varphi > 1,0$ (для DW+ MWCNT) связано с интенсивной агрегацией наноструктур [3] и приводит к снижению огнетушащей эффективности суспензий.

Отмечено, что удельный расход огнетушащего вещества при тушении пожара суспензией DW+ MWCNT снизился в 3,5 раза, а для суспензии DW+ Astr в 4,5-5 раз.

При тушении суспензиями воды с углеродными наноструктурами наблюдается более интенсивное парообразование в зоне горения по сравнению с контрольным образцом.

4 Результаты и Обсуждения

Механизм тушения пожаров жидких углеводородов распыленными суспензиями воды с УНС основан на снижении температуры в зоне горения до температуры потухания, при которой не происходит выделения достаточного количества паров углеводородов, необходимых для дальнейшего продолжения горения. Значимым фактором в изменении свойств наноструктур являются гигантские резонансы электромагнитных полей на поверхности наночастиц [14], что определяет значительное изменение свойств наноматериалов с малой концентрацией УНС за счет ван-дер-ваальсовых взаимодействий [15].

Механизм переноса тепла в суспензиях с УНС основан на влиянии броуновского движения углеродных наночастиц и образования высокотеплопроводного жидкого слоя на границе раздела фаз «жидкость – твердая частица». Процесс кипения наносуспензий зависит от свойств базовой жидкости, вида и концентрации содержащихся в ней наночастиц, что во многом определяет характер теплопереноса с фазовыми превращениями, процесс теплоотдачи на поверхности испаряющихся капель, и характер кипения (пленочное или пузырьковое) в объеме жидкости [16].



Fig. 1 Suspension with carbon nanostructures / Суспензия с углеродными наноструктурами

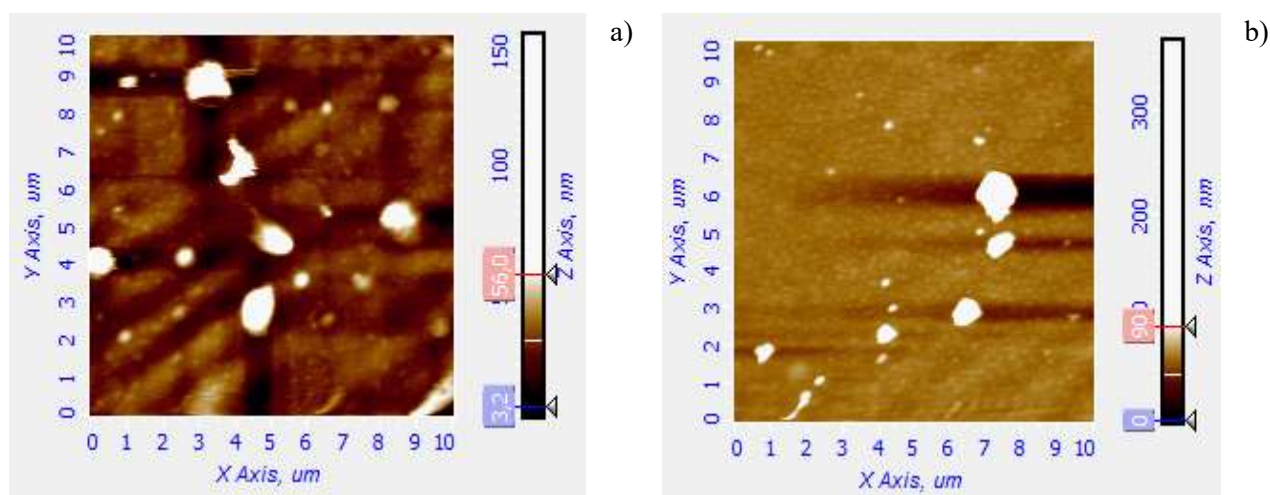


Fig 2. AFM-scans of agglomerations of carbon nanostructures during dispersion in the DW:
a – DW+MWCNT; b – DW+Astr

Явление парообразования зависит от сил поверхностного натяжения в жидкости в процессе разрыва связи между соседними молекулами жидкости и перемещения молекул в газовую среду [12].

Можно сделать вывод, что суспензии на основе воды с УНС являются огнетушащими веществами преимущественно охлаждающего и разбавляющего действия. При попадании в область горения капля суспензий происходит интенсивный разогрев до температуры кипения, с последующим испарением и охлаждением зоны горения.

При достаточном количестве паров воды в зоне горения наблюдается потухание пламени. При этом рост значений удельной теплоты парообразования влечет увеличение количества отобранной тепловой энергии из зоны горения.

Увеличение концентрации Astr до 0,5 об. % и MWCNT до 1,0 об. % в суспензиях существенно повышает огнетушащую эффективность ОТВ. Дальнейшее увеличение концентрации наночастиц приводит к агрегации УНС, что уменьшает значения эффективной теплопроводности суспензий и удельной теплоты парообразования.

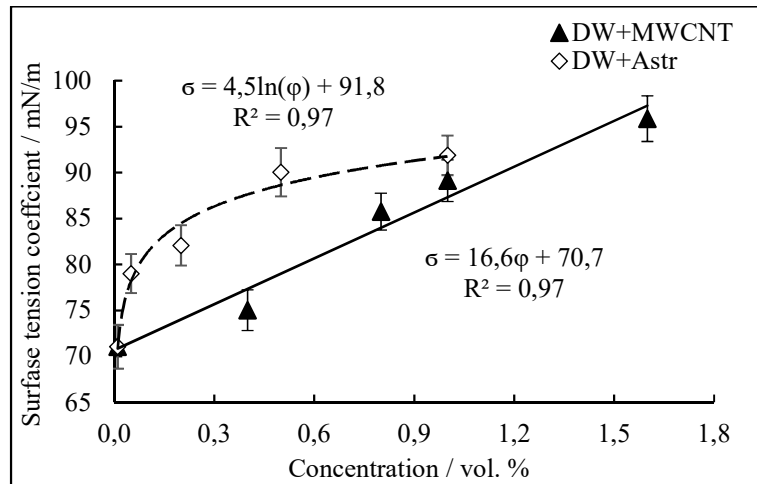


Fig 3. Surface tension suspensions

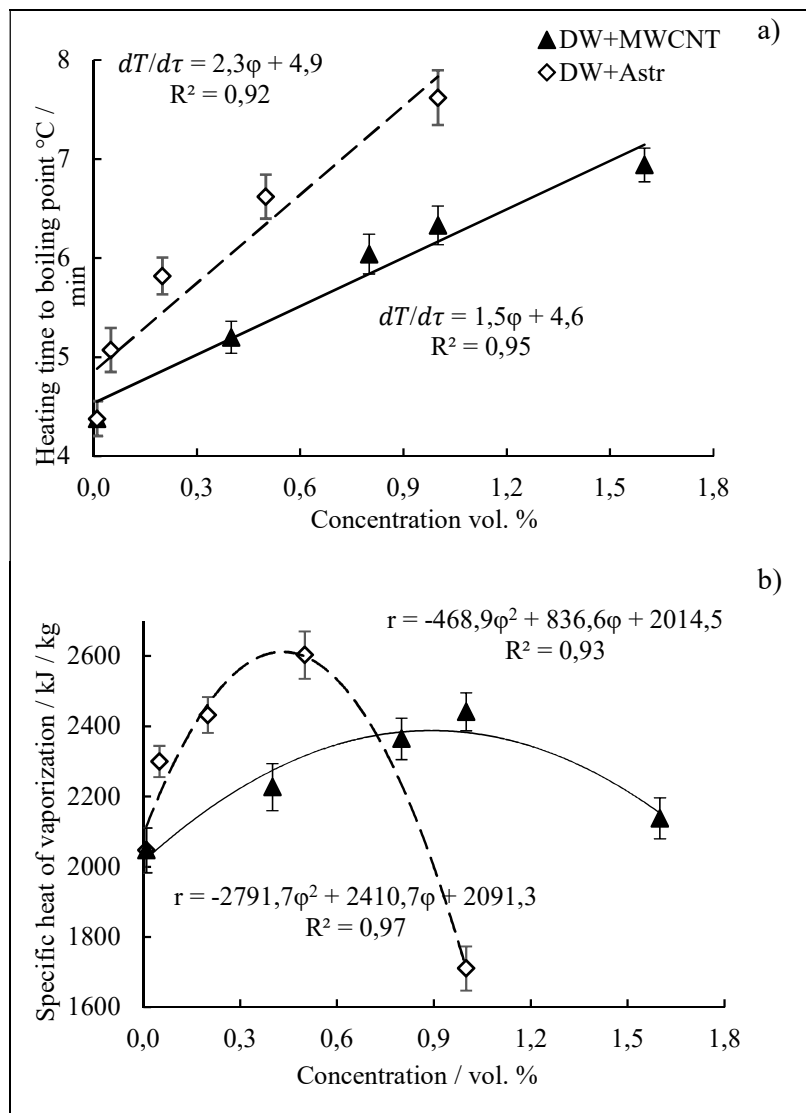
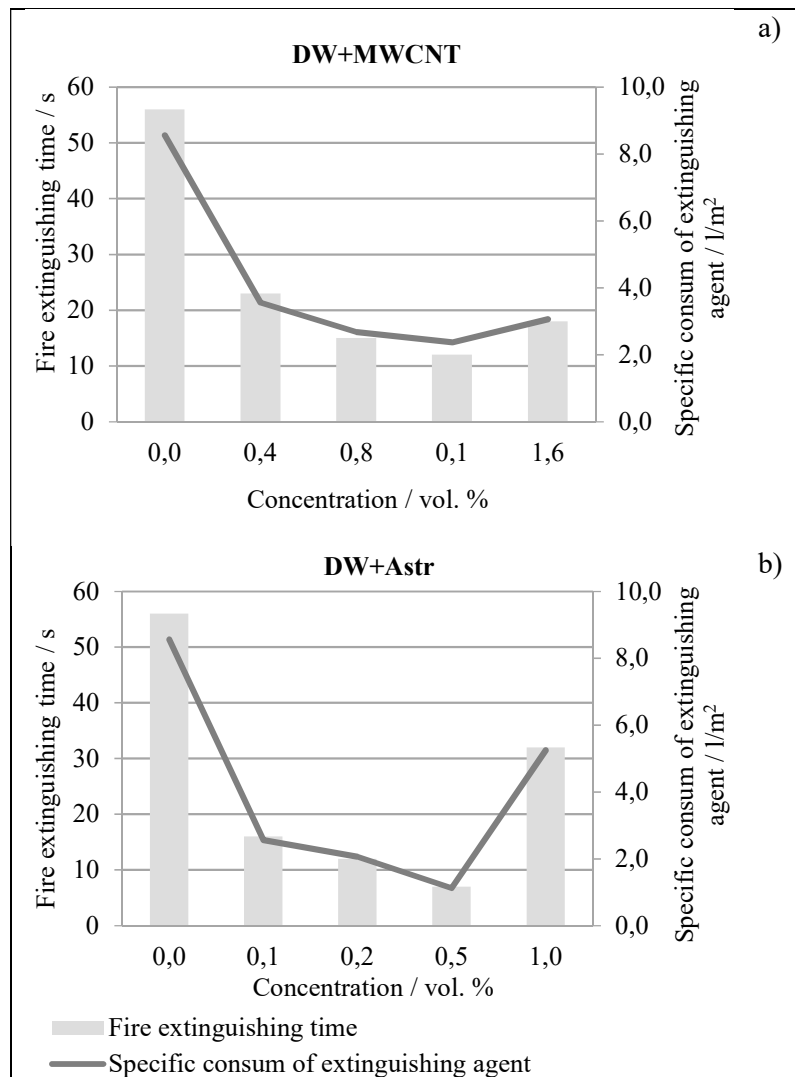


Fig 4. Thermophysical properties of suspensions


Fig. 5. Extinguishing characteristics suspensions

5 Conclusion

The dependence of the specific consumption and time of extinguishing of burning liquid hydrocarbons on the concentration of CNS (MWCNT, astralenes) is obtained. The results indicate that suspensions are effective extinguishing agents for extinguishing burning liquid hydrocarbons at relatively low concentrations of carbon nanostructures. Dispersing of CNS intensifies heat transfer in the sprayed drops of extinguishing agent, which leads to their more rapid heating under conditions of heat exposure against the fire.

5 Выводы

Получена зависимость удельного расхода и времени тушения пламени горящих жидких углеводородов от концентрации УНС (MWCNT, астралены). Результаты свидетельствуют, что суспензии являются эффективными огнетушащими веществами для тушения горящих жидких углеводородов при относительно малой концентрации углеродных наноструктур. Диспергирование УНС интенсифицирует теплообмен в распыленных каплях ОТВ, что ведет к более быстрому их разогреву в условиях теплового воздействия пламени.

References / Литература

- [1]. Nolan D. P. Handbook of fire and explosion protection engineering principles: for oil, gas, chemical and related facilities. – William Andrew, 2014.
- [2] Yu W., Xie H. A review on nanofluids: preparation, stability mechanisms, and applications. *Journal of Nanomaterials*, 2012, vol. 2012, no. 1, 1 p. DOI: 10.1155/2012/435873.
- [3] Zhao Q., Jiang T., Li C., Yin H. Synthesis of multi-wall carbon nanotubes by Ni-substituted (loading) MCM-41 mesoporous molecular sieve catalyzed pyrolysis of ethanol. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2011, vol. 17, no. 2, pp. 218-222. DOI:10.1016/j.jiec.2011.02.009.
- [4] Sun Y. P., Fu K., Lin Y., Huang W. Functionalized carbon nanotubes: properties and applications. *Accounts of chemical research*, 2002, vol. 35, no 12, pp. 1096-1104. DOI: 10.1021/ar010160v.
- [5] Shames A. I., Katz E. A., Panich A. M., Mogilyansky D., Mogilko E., Grinblat J., Belousov V.P., Belousova I. M., Ponomarev A. N. Structural and magnetic resonance study of astralen nanoparticles. *Diamond and Related Materials*, 2009, vol. 8, no. 2-3, pp. 505-510. DOI: 10.1016/j.diamond.2008.10.056.
- [6] Ponomarev A., Iudovich M. Multi-layered carbon nanoparticles of the fulleroid type. US Patent N 9,090,752. 28 Jul, 2015.
- [7] Voigtländer B. SCANNING PROBE MICROSCOPY. – SPRINGER-VERLAG BERLIN AN, 2016. DOI 10.1007/978-3-662-45240-0.
- [8] Ding Y., Alias H., Wen D., Williams R. A. Heat transfer of aqueous suspensions of carbon nanotubes (CNT nanofluids). *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 2006, vol. 49, no. 1-2, pp. 240-250. DOI: 10.1016/j.ijheatmasstransfer.2005.07.009.
- [9] Khaleduzzaman S. S., Mahbulul I. M., Shahrul I. M., Saidur R. Effect of particle concentration, temperature and surfactant on surface tension of nanofluids. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, 2013, vol. 49, pp. 110–114. DOI:10.1016/j.icheatmasstransfer.2013.10.010.
- [10] Suriyawong A., Wongwises S. Nucleate pool boiling heat transfer characteristics of TiO₂-water nanofluids at very low concentration. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2010, vol. 34, no. 8, pp. 992–999. DOI: 10.1016/j.expthermflusci.2010.03.002.
- [11] Ivanov A.V., Toropov D. P., Ivakhnyuk G. K., Kuzmin A. A., Fedorov A.V. Investigation of the fire extinguishing properties of water and hydrogels with carbon nanostructures at the elimination of burning oil. // *Pozharovzryivobezopasnost / Fire and Explosion Safety*. — 2017. — T. 26. — №. 8. — P. 31-34. DOI: 10.18322/PVB.2017.26.08.31-44.
- [12] Tanvir S., Qiao L. // *Nanoscale research lett.*, 2012., V. 7. No. 1. P. 226–236. DOI: 10.1186/1556-276X-7-226.
- [13] Amiri A., Shanbedi M., Amiri H., Zeinali H.S., Kazi S. N., Chew B. T., Eshghi H. // *Appl. Therm Eng.* 2014. V. 71. No.1. P. 450 – 459. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2014.06.064.
- [14] Ponomarev A. N., Yudovitch M. E., Gruzdev M. V., Yudovitch V. M. A nonmetallic nanoparticles in a superficial electromagnetic field. Topological factor of mesostructures interference. *Voprosy materialovedeniya / Material issues*, 2008, vol. 60, no. 4, pp. 59-64. URL: <http://www.crismprometey.ru/science/editions> (in Russian).
- [15] Dzyaloshinsky I. E., Lifshits E. M., Pitaevsky L. P. The General Theory of the Van der Waals Forces. *Uspekhi Fizicheskikh Nauk / Successes of physical sciences*, 1961, no. 3, vol. 123, pp. 381-422 (in Russian).
- [16] Das S. K., Choi S. U. S., Yu W., Pradeep T. *Nanofluids: science and technology*. John Wiley & Sons, 2007, 397 p. DOI: 10.1002/9780470180693.ch1.
- [17] F. Dali, A. Perlin. Special equipment of vehicles and mobile control post for fire extinguishing oil

and gas industry. Scientific Journal FIRE PROTECTION & SAFETY (Delta) 12(23): 1-10, 2018 DOI: 10.17423/delta.2018.12.2.52. https://kpo.tuzvo.sk/sites/default/files/delta_122_2018_final.pdf

[18] F. Dali, A. Ivanov. Proc. Earth in a Trap? 2018 Analytical Methods in Fire and Environmental Sciences. International Scientific Conference. Reduction of fire risk indicators at oil and gas industry by use modified water-gel compositions for thermal protection of oil products tanks. May 23 – 25, 2018. Technical University in Zvolen, Slovak Republic, Department of Fire Protection. pg.79-85. https://kpo.tuzvo.sk/sites/default/files/earth_in_a_trap_2018.pdf

[19] F. Abdulaliev , Proc. 1th Fire Protection, Safety and Security 2017. Conf., Scientific, Electrophysical method of improving the fire-extinguishing and heat-shielding characteristics of water-based materials, 03-05 May., 2017; Technical University in Zvolen. C. Slovak Republic, Department of Fire Protection. pg. 86-92. WoS №.000417346400011.