

ИДЕНТИФИКАЦИЯ ПОЖАРООПАСНЫХ СИСТЕМ «ПОЧВА–НЕФТЕПРОДУКТЫ» ПРИ НЕФТЯНОМ ЗАГРЯЗНЕНИИ ПОЧВЕННОГО ПОКРОВА НА ОБЪЕКТАХ НЕФТЕГАЗОВОГО КОМПЛЕКСА МЕТОДОМ ТЕРМОЛЮМИНЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА

С.М. Арапханов;

С.В. Шарапов, доктор технических наук, профессор.

Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России.

Э.А. Ожегов, кандидат технических наук.

Уральский институт ГПС МЧС России

В работе экспериментально установлено, что методом термолюминесценции возможно проводить отдельную диагностику в почвах инородных техногенных нефтепродуктов на фоне органических компонентов почв. Предлагаемая методика может быть использована для выявления на объектах нефтегазового комплекса зон с интенсивным нефтяным загрязнением, представляющих пожарную опасность.

Ключевые слова: термический анализ, люминесцентный анализ, нефтепродукты, пожарная безопасность

IDENTIFICATION OF FIRE-DANGEROUS SYSTEMS THE «SOIL–OIL PRODUCTS» AT OIL POLLUTION OF A SOIL COVER ON OBJECTS OF AN OIL AND GAS COMPLEX BY METHOD OF THE THERMOLUMINESCENT ANALYSIS

S.M. Araphanov; S.V. Sharapov.

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

E.A. Ojegov. Ural institute of State fire service of EMERCOM of Russia

In work it is experimentally established that by method of a thermoluminescence it is possible to carry out separate diagnostics in soils of alien technogenic oil products against organic components of soils. The offered technique washes to be used for identification on objects of an oil and gas complex of the zones with intensive oil pollution constituting fire danger.

Keywords: thermal analysis, luminescent analysis, oil products, fire safety

Компоненты окружающей среды на объектах нефтегазового комплекса испытывают постоянную техногенную нагрузку. Наиболее опасными, с точки зрения возможности возникновения пожаров, являются легкие бензиновые углеводороды. При этом поступающие в водоемы инородные техногенные нефтепродукты довольно быстро рассеиваются, частично разносясь ветром и течением, частично испаряясь. Создание в приземном слое атмосферы взрывоопасных концентраций нефтепродуктов возможно только при крупных аварийных разливах. Почвенный слой, являющийся депонирующим элементом любой экосистемы, может накапливать техногенные нефтепродукты довольно длительное время. Изучение содержания и качественного состава горючих жидкостей в почвах на объектах нефтегазового комплекса представляет собой важную научную проблему, имеющую значение как для экологии окружающей среды, так и для оценки пожароопасного состояния горючих систем,

которыми могут являться пропитанные нефтепродуктами дисперсные почвенные отложения.

В литературе неоднократно обсуждался вопрос о горючести систем «почва–нефтепродукты» [1–3]. В работе [1] установлены нижние пределы концентраций нефтепродуктов в почвах, при которых наблюдаются вспышка и воспламенение систем «почва–нефтепродукты» при наличии источника зажигания. Так, для гумусового почвогрунта эти концентрации по автомобильным бензинам составляют 0,04 %, для песчано-глинистого почвогрунта – 0,02 %.

Процессы, регулирующие поведение нефтепродуктов в таких сложных системах, какими являются дисперсные почвенные отложения, весьма неоднозначны. Они зависят как от физических свойств почв, так и от типа нефтепродукта. На процессы накопления и протекания нефтепродуктов по почвенному слою оказывают влияние пористость, проницаемость, морфология, фазовый состав и т.д. В работе [3] изучена, в частности, возможность возникновения при этом критических явлений, связанных с перколяционными процессами.

С другой стороны, функционирование нефтепродуктов в почвах во многом связано с наличием и типом органического вещества почв. Приведенные выше концентрации вспышки и воспламенения систем «почва – нефтепродукты» для гумусового и песчано-глинистого почвогрунтов показывают, насколько тип почвы может влиять на пожароопасные характеристики этих систем.

Наиболее распространенные методики изучения органического вещества почв, такие как молекулярная люминесценция, инфракрасная спектроскопия, газовая хроматография, не всегда могут дать однозначную диагностику органических компонентов нефтепродуктов на фоне мешающего влияния собственного органического вещества почв. Наибольшую трудность при этом составляют процедуры пробоподготовки. Как правило, выделение органических компонентов из объектов носителей осуществляется путем жидкостной экстракции. При этом неизбежно в экстракт попадают не только целевые компоненты, но и схожие с ними по составу органические вещества почвенного слоя. Раздельная диагностика их с применением относительно простых экспрессных методов представляет сложную аналитическую задачу. Использование для этих целей таких высокоинформативных методов, как хроматомасспектроскопия, бывает неоправданным ввиду сложности и высокой стоимости проводимых анализов.

В настоящей работе для раздельной диагностики органического вещества почв и инородных нефтепродуктов использован экспрессный скрининговый метод молекулярной люминесценции, хорошо известный в экспертной практике. Основным отличием предлагаемой методики является новый метод пробоподготовки, в котором жидкостная экстракция заменена термодесорбцией. Для экспрессной, простой и недорогой оценки содержания и состава органических компонентов в изучаемых образцах использован метод термолюминесценции. Суть его заключается в том, что минимальное количество образца (менее 1 г) нагревают в кварцевой трубке. Выделяющиеся компоненты конденсируются на холодном конце трубки и смываются ватой, смоченной гексаном. Вату помещают в пробирку, доводят количество гексана до 5 мл и изучают люминесценцию растворов.

В работе изучены образцы двух типов почв – гумусовый почвогрунт и песчано-глинистый почвогрунт. В качестве нефтепродуктов использованы автомобильный бензин АИ-92 и дизельное топливо летнее. Вначале изучались образцы почв в исходном виде.

При температуре пиролиза 200 °С в гумусовом почвогрунте наблюдается низкий уровень содержания люминесцирующих компонентов. Максимальный выход содержания люминесцирующих компонентов приходится на два диапазона температур термоллиза: 300–400 °С и 600 °С (рис. 1). Природа этих компонентов имеет, очевидно, различный характер. При температурах 300 и 400 °С наблюдается высокое содержание полиароматических углеводородов с максимумом люминесценции 360–400 нм. После резкого снижения содержания люминесцирующих компонентов, наблюдаемого при температуре пиролиза 500 °С, происходит увеличение их содержания при температуре

600 °С, в основном, за счет смолисто-асфальтеновых компонентов, имеющих максимум люминесценции 420–440 нм.

Изученный почвогрунт содержит большое количество гумусовых соединений. При средних температурах термоллиза из матрицы керогена органического вещества почвогрунта «выжимаются» наиболее подвижные его компоненты, связанные с матрицей слабыми связями. В первую очередь – это ароматические углеводороды. После этого запас данных компонентов в матрице керогена иссякает. При повышении температур термоллиза до 600 °С начинается новообразование органических компонентов за счет распада ядра матрицы керогена. В основном в этих условиях образуются смолисто-асфальтеновые и окисленные структуры. Вид спектров люминесценции ни в одном из опытов не схож с типичным видом спектров товарных нефтепродуктов.

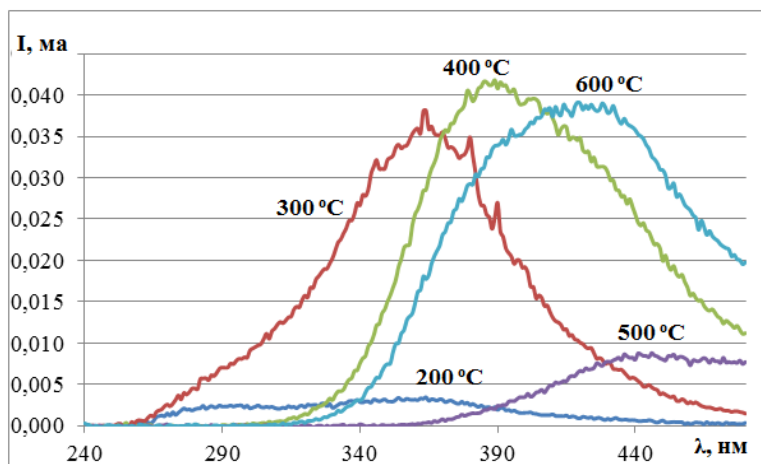


Рис. 1. Спектры люминесценции термоэкстрактов гумусового почвогрунта, полученные при разных температурах

Обработка спектров люминесценции проведена путем разложения суммарных спектров на единичные максимумы путем преобразования функцией Лоренца [4]. Примеры разложения спектров на единичные максимумы функцией Лоренца показаны для некоторых спектров на рис. 2–4.

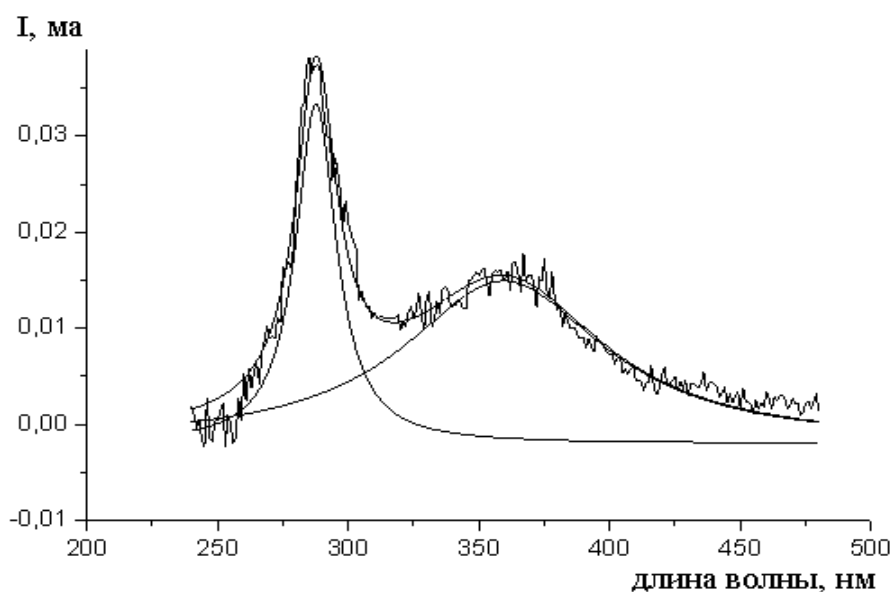


Рис. 2. Разложение на единичные максимумы спектра люминесценции термоэкстракта песчано-глинистого почвогрунта с бензином, полученного при температуре 100 °С

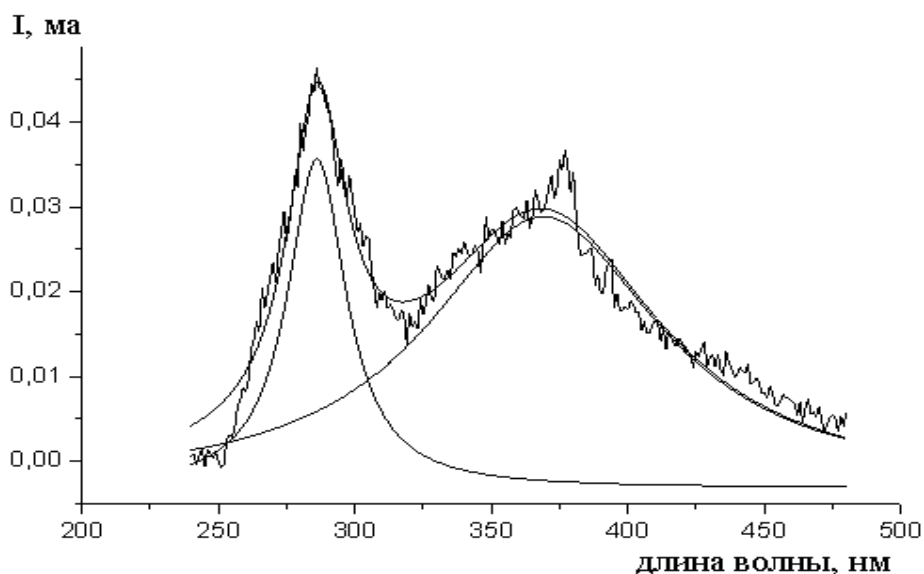


Рис. 3. Разложение на единичные максимумы спектра люминесценции термоэкстракта песчано-глинистого почвогрунта с дизельным топливом, полученного при температуре 100 °С

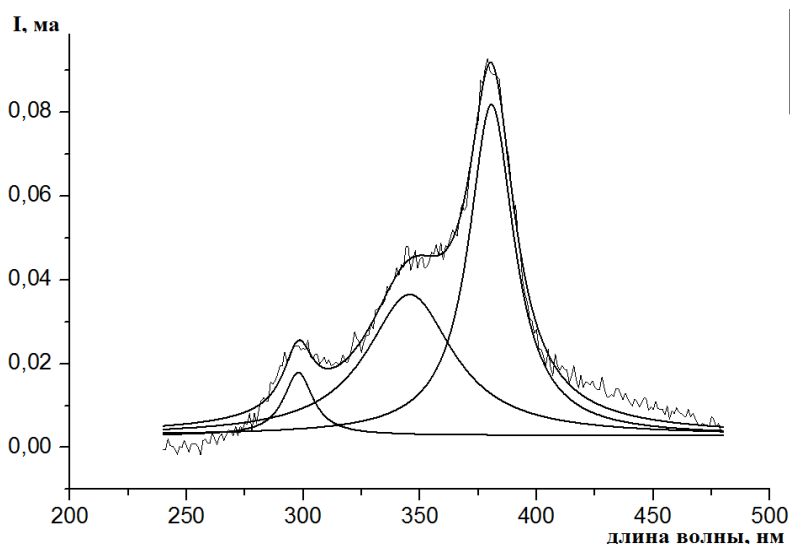


Рис. 4. Разложение на единичные максимумы спектра люминесценции термоэкстракта песчано-глинистого почвогрунта с дизельным топливом, полученного при температуре 200 °С

В табл. 1 и на рис. 5 показаны значения интенсивностей единичных максимумов люминесценции, полученных в результате разложения спектров функцией Лоренца. Значения интенсивностей – А представляют собой площади (area) под спектральной кривой.

Таблица 1. Значения интенсивностей (А) максимумов люминесценции в спектрах экстрактов гумусового почвогрунта, полученных при разных температурах

t, °С	Длины волн максимумов люминесценции, нм				
	290	360	403	420	450
200	0,08	0,7	–	–	–
300	–	5,3	–	–	–
400	–	–	8,3	–	–
500	–	–	–	–	1,4
600	–	–	–	8,9	–

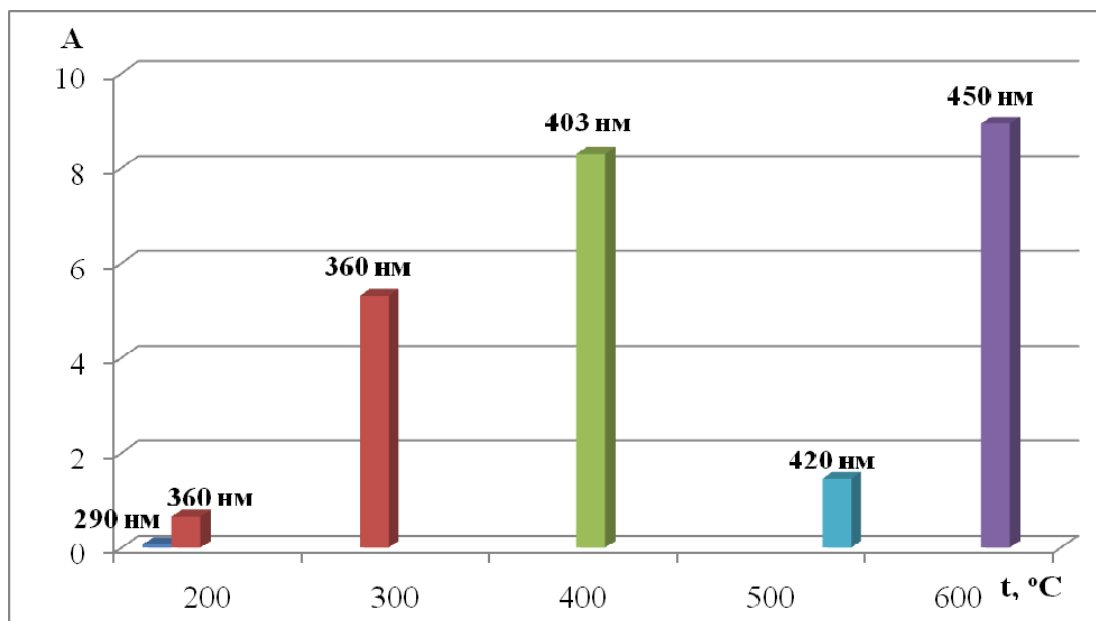


Рис. 5. Диаграмма интенсивностей (А) и длин волн максимумов люминесценции в спектрах экстрактов гумусового почвогрунта, полученных при разных температурах

В продуктах термической экстракции песчано-глинистого образца до температур 400 °С включительно отсутствуют сколько-нибудь заметные количества люминесцирующих продуктов. В продуктах термоллиза песчано-глинистого образца при 500 и 600 °С появляется небольшое количество ароматических углеводородов. Смолисто-асфальтеновые компоненты отсутствуют. Такой вид спектров связан, по-видимому с наличием в изученной почве фонового техногенного загрязнения. Общее количество жидких продуктов термоллиза при 600 °С больше, чем при 500 °С (рис. 6). Значения интенсивностей спектральных максимумов в спектрах термоллюминесценции песчано-глинистого почвогрунта показаны в табл. 2.

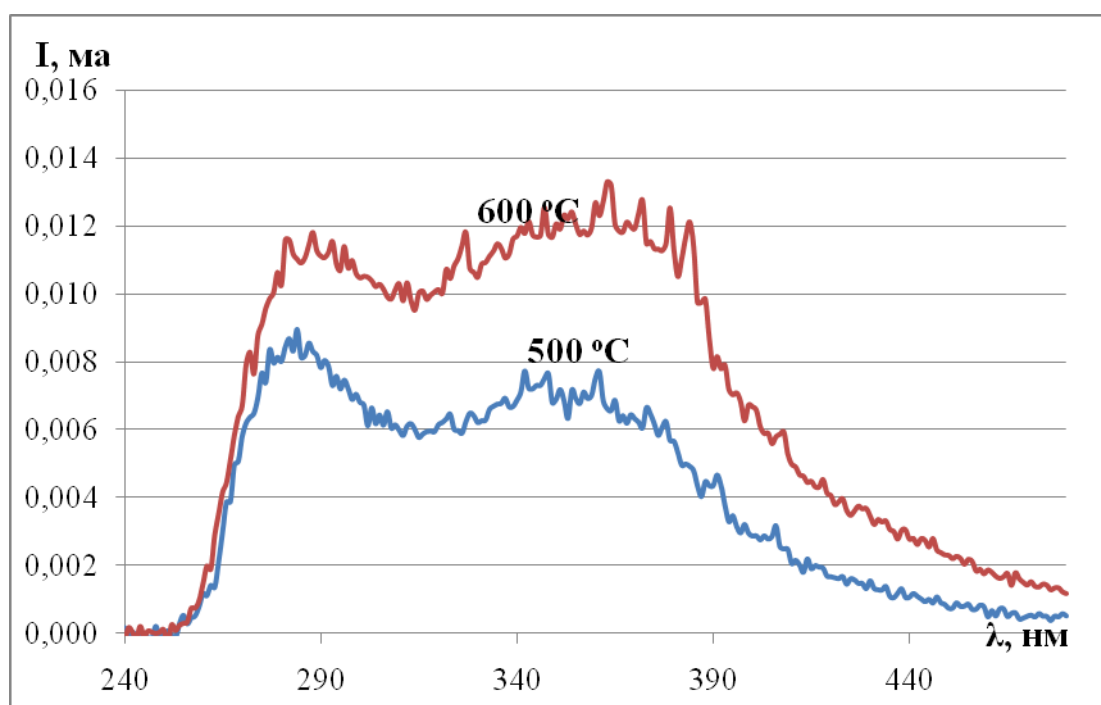


Рис. 6. Спектры люминесценции термоэкстрактов песчано-глинистого почвогрунта, полученные при 500 и 600 °С

Таблица 2. Значения интенсивностей (А) максимумов люминесценции в спектрах экстрактов песчано-глинистого почвогрунта, полученных при температурах 500 и 600 °С

t, °С	Длины волн максимумов люминесценции, нм	
	290	360
500	0,4	3,1
600	0,3	1,6

Затем в работе были изучены термоэкстракты образцов почв, содержащих товарные нефтепродукты. Бензин АИ-92 и дизельное топливо заносилось в образцы почв в количестве 0,01 % по массе. Проведение эксперимента начиналось со 100 °С. На рис. 7 показаны спектры люминесценции термоэкстрактов гумусового почвогрунта, содержащего товарные нефтепродукты, полученные при 100 °С. Уже при этой температуре в экстрактах появляются люминесцирующие компоненты. Вид спектров существенно отличается от спектров термоэкстрактов исходного почвогрунта. Появляется заметный максимум при 290 нм, наряду с максимумом 360 нм. Интенсивность люминесценции образца, содержащего бензин выше, чем для образца с дизельным топливом.

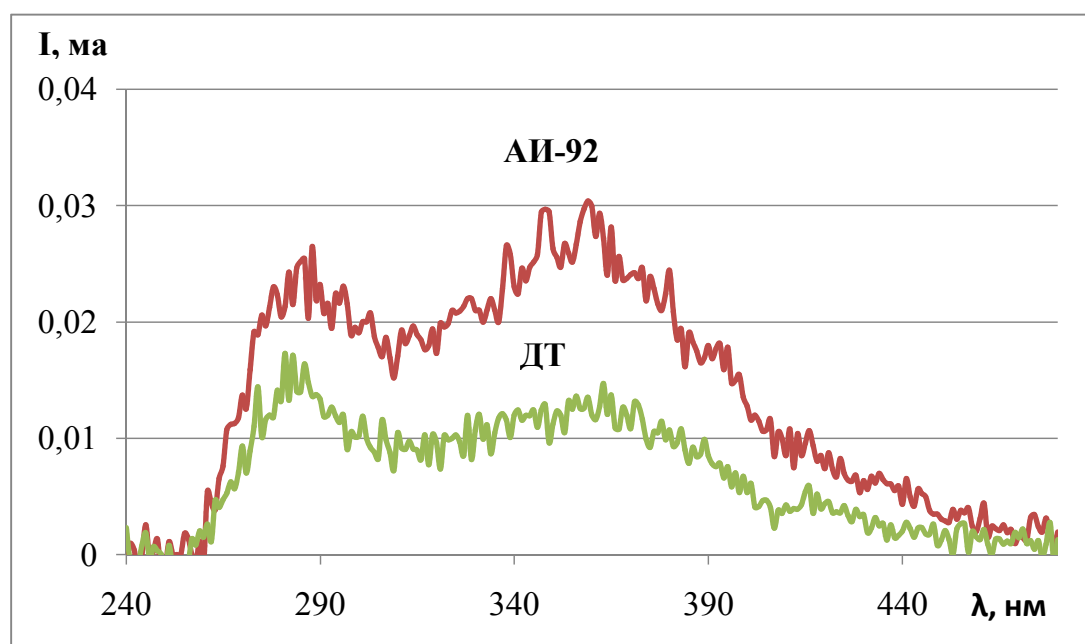


Рис. 7. Спектры люминесценции термоэкстрактов гумусового почвогрунта с нефтепродуктами, полученные при 100 °С

На рис. 8 показаны аналогичные результаты для песчано-глинистого почвогрунта. В этом случае максимум 290 нм становится более интенсивным, чем максимум 360 нм. Это говорит о том, что при температуре 100 °С легкие нефтяные углеводороды легче «выжимаются» из песчано-глинистого почвогрунта, чем из более крупнозернистого гумусового почвогрунта.

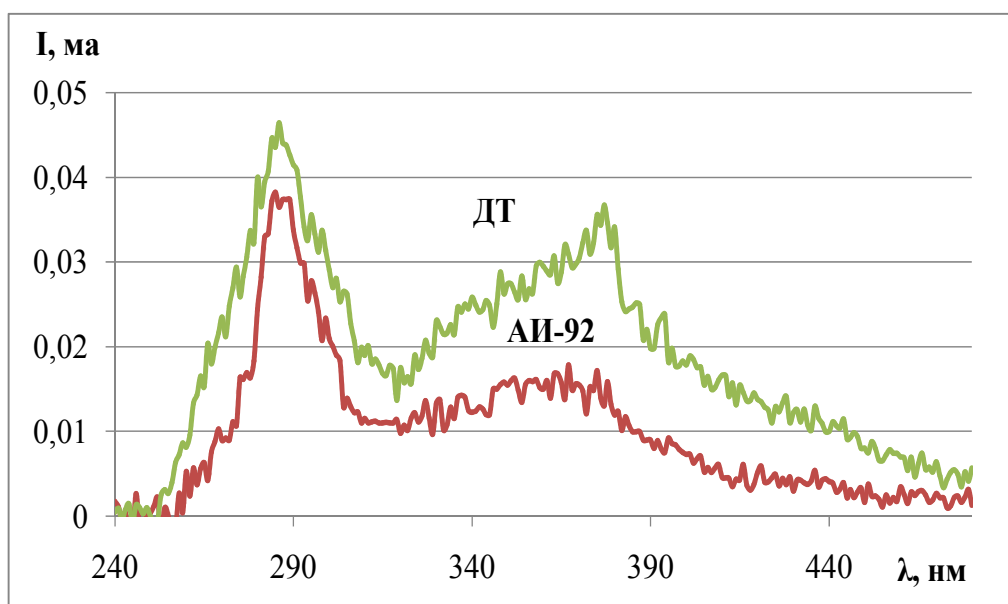


Рис. 8. Спектры люминесценции термоэкстрактов песчано-глинистого почвогрунта с нефтепродуктами, полученные при 100 °С

При увеличении температуры термолитза до 200 °С длины волн единичных максимумов люминесценции в спектрах гумусового почвогрунта сохраняются, а интенсивность люминесценции увеличивается (рис. 9). В спектрах термоэкстрактов песчано-глинистого почвогрунта при 200 °С наблюдается смещение длин волн максимумов люминесценции в длинноволновую область спектра (рис. 10). В спектре песчано-глинистого почвогрунта с дизельным топливом появляется максимум 390 нм. Это может быть следствием частичного термопреобразования при данной температуре более тяжелого по сравнению с бензином дизельного топлива.

При дальнейшем повышении температуры термолитза до 300 °С и выше в спектрах люминесценции отсутствуют максимумы легких нефтяных углеводородов. Спектры полностью повторяют вид спектров исходного почвогрунта.

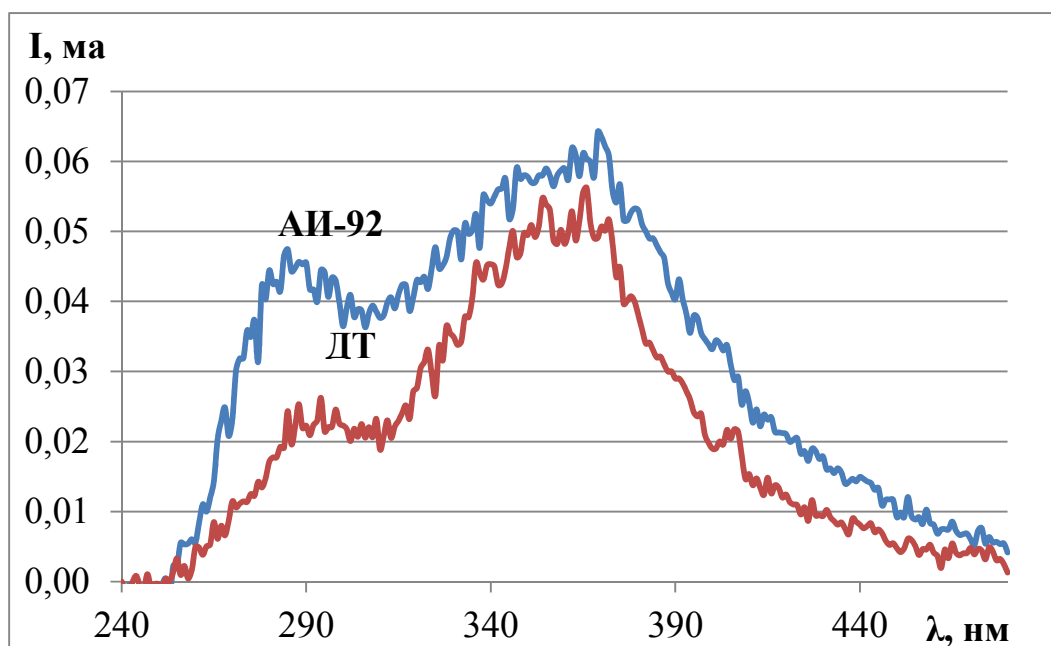


Рис. 9. Спектры люминесценции термоэкстрактов гумусового почвогрунта с нефтепродуктами, полученные при 200 °С

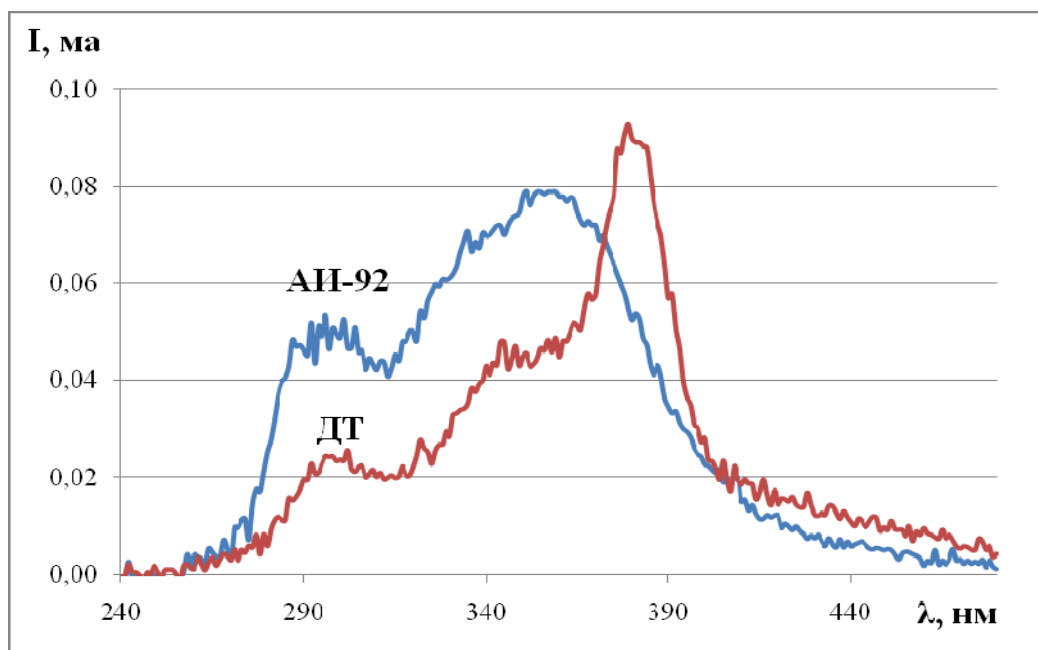


Рис. 10. Спектры люминесценции термоэкстрактов песчано-глинистого почвогрунта с нефтепродуктами, полученные при 200 °С

Экспериментально установлено, что методом пиролитической люминесценции при температурах 100 и 200 °С возможно изучать инородные нефтепродукты, имеющие слабые связи с матрицей объекта носителя. При этом на конечный результат не накладывается мешающее влияние фоновых органических компонентов. При температурах, начиная с 300 °С, происходит выделение органических компонентов из матрицы объектов носителей, а при температурах 500 и 600 °С – новообразование тяжелых продуктов. В этом диапазоне температур целесообразно изучать фоновые органические компоненты почв, отобранных из зон воздействия нефтяного загрязнения.

Таким образом, в работе экспериментально показано, что методом термолюминесценции возможно проводить отдельную диагностику в почвах инородных техногенных нефтепродуктов на фоне органических компонентов почв. Методика может быть использована для выявления на объектах нефтегазового комплекса зон с интенсивным нефтяным загрязнением, представляющих пожарную опасность.

Литература

1. Грошев Д.В., Шарапов С.В., Телегин М.А. Система методов оценки пожароопасного состояния почвенного покрова при воздействии на него нефтепродуктов // Безопасность жизнедеятельности. 2008. № 8.
2. Galishev M., Panjin D., Abrazumov O. Method of Assessing Fire Risk in Soils Cover at Oil and Gas Facilities // XXII-th international conference «Fire and Explosion Protection». Novi Sad, 2010.
3. Панжин Д.А., Сивенков А.Б., Галишев М.А. Изучение критических явлений, возникающих при распространении нефтяных загрязнений по почвенному слою // Электр. науч. интернет-журн. «Технологии техносферной безопасности». 2011. № 2.
4. Решетов А.А., Галишев М.А., Шарапов С.В. Использование информационных ресурсов спектрального анализа путем представления графической информации в численном виде методом нелинейной аппроксимации функцией Лоренца // Науч.-аналит. журн. «Вестник С.-Петербург. ун-та ГПС МЧС России». 2013. № 4. С. 66–73.