

Безопасность в чрезвычайных ситуациях (05.26.02, технические науки)

УДК 504.054

Изучение влияния свойств дисперсных почвенных систем на пожарную опасность при аварийных разливах нефтепродуктов

Studying the influence of properties of dispersed soil systems on fire hazard in emergency spills of oil products

Ф.А. Дементьев,
канд. тех. наук, доцент
М.М. Султыгов,
В.А. Ловчиков,
д-р хим. наук, профессор
ФГБОУ ВО Санкт-
Петербургский университет
ГПС МЧС России

F.A. Dementiev,
Ph.D. of Engineering Sciences,
Docent

M.M. Sultygov
V.A. Lovchikov,
Holder of an Advanced
Doctorate (Doctor of Science)
in Chemical Sciences, Full
Professor
Saint-Petersburg University of
state fire service of EMERCOM
of Russia

Аннотация:

В работе рассмотрены различные варианты развития пожароопасных ситуаций при разливах нефтепродуктов в зависимости от свойств почвенных систем. Результаты экспериментов по проницаемости почвенных отложений интерпретированы с позиций теории перколяции. Для различных типов почв экспериментально установлена граница в размере гранулометрических фракций, при которой наступает качественный переход от гелеобразного состояния, в котором система должна рассматриваться в качестве твердого тела к свободно проницаемому состоянию, в которой нефтепродукты находятся в виде жидкого вещества. Обосновано избирательное применение показателей пожарной опасности для различных типов почвенных структур.

Ключевые слова: показатели пожарной опасности, почва, нефтяное загрязнение, теория перколяции.

Abstract:

In work various options of development of fire-dangerous situations at oil spills depending on properties of soil systems are considered. Results of experiments on permeability of soil deposits are interpreted from positions of the theory of percolation. For various types of soils the border at a rate of granulometric fractions at which there comes high-quality transition from a gel state in which the system has to be considered as a solid body to freely permeable state in which oil products are in a type of liquid substance is experimentally established. Selective application of indicators of fire hazard for various types of soil structures is proved.

Key words: indicators of fire hazard, soil, oil pollution, theory of percolation.

Теоретическое введение

Система показателей пожарной опасности включает разделение всех горючих веществ по агрегатному состоянию. В этой системе, помимо газообразного, жидкого и твердого состояний вещества, выделены дис-

персные системы [1, 2]. По определению дисперсные системы – это гетерогенные системы, включающие две составляющие: дисперсионную среду и дисперсную фазу. Характерным свойством такой системы является наличие большой поверхности контакта фаз, свойства которой являются для нее определяющими. В качестве единственного представителя дисперсных систем в нормативной пожарно-технической литературе рассматриваются пыли, к которым относят диспергированные твердые вещества и материалы с размером частиц менее 850 мкм (0,85 мм) [1]. При этом не уточняется, в какой дисперсионной среде находятся указанные частицы дисперсной фазы. Что касается размера частиц дисперсной фазы, то, по-видимому, он изначально был привнесен из американской технической литературы. По системе US MESH (шкала ситового анализа США) размер сита 0,85 мм соответствует 20 меш.

Помимо пылей существует много других дисперсных систем, обладающих пожарной опасностью. В частности, к таким системам следует относить диспергированные в воздухе мелкие частицы горючей жидкости, относящиеся, как и пыли к аэрозолям. Ситуация, связанная с горением такой системы рассмотрена в монографии И.Д. Чешко [3], приводящего пример пожара на ледоколе «Василий Прончищев» в Архангельском морском торговом порту в январе 1989 года. Причиной пожара стало разрушение и разгерметизация судового двигателя, работающего под давлением и последующий выброс в атмосферу горючей жидкости из картера и ее диспергирование.

Важной особенностью пылей является то, что горючим материалом в ней являются твердые частицы дисперсной фазы. В то же время номенклатура показателей пожарной опасности, применяемых для них, включает показатели пожарной опасности газообразных веществ, такие как концентрационный предел распространения пламени, максимальное давление взрыва, минимальная энергия зажигания и другие. Для твердых горючих веществ перечисленные показатели не применимы.

Аналогичный методологический подход следует, по нашему мнению, применить и к дисперсным системам, содержащим жидкие горючие вещества. Такими системами, в частности могут быть пористые почвенные структуры, содержащие горючие жидкости, например пропитанные нефтепродуктами почвы на территории объектов нефтегазового комплекса. В этих системах собственно горючим веществом являются жидкая дисперсная фаза, дисперсионной средой – твердые частицы почвы. В то

же время, возможны ситуации, при которых нефтепродукты могут образовывать с твердыми частицами почвы практически неразделимые системы. От того, в каком агрегатном состоянии находится система «почва – нефтепродукт» должны существенно зависеть их пожароопасные характеристики. Из жидкого нефтепродукта и из твердого горючего вещества, каким может являться система почва – нефтепродукт, процессы испарения идут с разной интенсивностью, поэтому пожарную опасность данных систем следует оценивать по показателям, принятым для твердых горючих веществ.

Аварийное попадание нефтепродуктов в окружающую среду может привести к возникновению ряда различных пожаровзрывоопасных явлений. К ним, в частности, относятся вспышечный пожар и взрыв парового облака; огневой шар; струйный факел; пожар разлива горючих жидкостей [4, 5, 6]. Последний, соответственно, представляет собой горение паров, испаряющихся со свободной поверхности жидкости [4, 7, 8]. Испарение нефтепродуктов с поверхности жидкости возможно при ее выбросе на площадки с твердым покрытием, при попадании жидкости на поверхность водоемов и водотоков, а также в резервуаре хранения, когда в результате взрыва резервуар остается без крыши [4]. При этом возникает диффузионное горение, интенсивность которого определяется скоростями испарения и смешения паров с кислородом воздуха [9].

При разливе нефтепродукта в почву его испарение будет иметь более сложный характер. Если разлившийся нефтепродукт образует небольшие скопления в виде луж на поверхности почвы, то испарение, как и в перечисленных случаях, будет происходить с поверхности жидкости. Однако если жидкость впитается в почвенный слой, испарение будет осуществляться с поверхности почвы и лимитироваться не только интенсивностью испарения, но и факторами механического, физического, химического взаимодействия нефтепродукта с почвой. При этом структура и свойства почвы будут оказывать на процесс испарения существенное влияние. Предупреждение и ликвидация подобных чрезвычайных ситуаций, должна проводиться не только на основании оценки возможных источников разливов, но и с учетом географических, гидрометеорологических, гидрографических особенностей районов разлива нефтепродуктов [10]. В число перечисленных особенностей площадей разливов обязательно должны быть включены свойства почвенных отложений, на которых произошел разлив, поскольку процессы, происходящие при попадании нефтепродукта в почвенный слой, будут иметь различную физическую

природу при нахождении нефтепродукта в сформировавшейся природно-антропогенной системе в виде изолированной жидкости или в связанном состоянии. Возникновение горения данной системы возможно в обоих случаях при наличии источника зажигания. При заполнении всего свободного порового пространства почвы нефтепродуктом, на поверхности образуются скопления его жидкой фазы, что создает условия для классического пожара разлития. При частичном заполнении свободного порового пространства почвы нефтепродуктом загорание происходит по иному механизму. Такой процесс может быть назван пожаром разлития в дисперсных системах, при этом горение способно протекать в тлеющем режиме [11, 12]. Возникновение таких пожароопасных ситуаций возможно, например, при попадании транспортируемых горючих жидкостей в объем минерального утеплителя при разгерметизации технологических трубопроводов [13].

Классификацию дисперсных систем проводят по размеру частиц дисперсной фазы, по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды, по наличию взаимодействия между частицами дисперсной фазы, а также по характеру взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой [14]. В свободнодисперсных системах частицы дисперсной фазы могут свободно перемещаться в объеме дисперсионной среды, в связнодисперсных системах: частицы дисперсной фазы образуют сплошную структуру, внутри которой заключена дисперсионная среда. К связнодисперсным системам относятся, в частности гели и пористые капиллярные системы [14]. Гелеобразному коллоидному состоянию почв в последнее время уделяется особое внимание почвоведов [15]. Оно представляет собой гумусовый студень, армированный минеральными частицами, и рассматривается с позиций нанохимии [16]. Наличие трёхмерного каркаса придает гелям такие свойства твердых тел, как прочность, пластичность, упругость, способность сохранять форму, отсутствие текучести.

Количество нефтепродукта, которое может содержаться в грунте или почве без выделения в отдельную фазу, устанавливается путем определения нефтеемкости, то есть такого количества нефтепродукта, которое может при определенных условиях максимально поглотиться почвой [17]. Условия и факторы, влияющие на возникновение и развитие пожаров разлития в дисперсных системах, какими являются системы почва – нефтепродукт, практически не изучены. Характер заполнения порового пространства зависит от его объема, структуры, размеров и конфигурации пор. Поровое про-

странство обладает рядом геометрических свойств. Его подразделяют на пустоты, капилляры и форс-пространства. В пустотах на гидродинамические явления внутри стенки оказывают незначительное влияние; в капиллярах - влияние стенок значительно, но молекулярная структура жидкости не сказывается на свойствах систем; в форс-пространстве значительное влияние на систему оказывает молекулярная структура жидкости. Другой геометрической характеристикой порового пространства является его извилистость, под которой понимается кинематическая характеристика, равная относительной средней длине пути от одной стороны пористого пространства к другой [18].

Экспериментальная часть

Физическая модель процесса просачивания нефтепродуктов через почву разработана на базе экспериментальных исследований. Изучено агрегатное состояние систем почва - нефтепродукт в почвах различного морфологического типа и механического состава. Была поставлена задача - определить условия, при которых нефтепродукты могут находиться в жидком состоянии, при этом либо свободно перемещаясь по почвенному слою, либо наоборот образовывать структурно-организованный гель, тесно связанный с твердой фазой почв. Задача решалась с позиций теории перколяции [19, 20, 21]. Были проведены эксперименты по определению критической области размеров гранулометрических фракций почв, меньше которых нефтепродукт оказывается прочно связанным со структурой почвы. При увеличении размеров почвенных частиц выше критического уровня нефтепродукты могут свободно протекать по пористой структуре. Степень проницаемости почв определялась в динамическом режиме. С этой целью через плотный слой почвы без разрушения структуры порового пространства элюировали дизельное топливо до полного насыщения. Исходные образцы почвы высушивались до воздушно-сухого состояния при комнатной температуре, измельчались в фарфоровой ступке и делились на механические фракции путем просеивания через сита с ячейками различного размера. Размеры ячеек сит для гранулометрического анализа возрастают экспоненциально в соответствии со стандартной ситовой шкалой (рис. 1) [22]. Функция распределения размеров ячеек сит имеет вид:

$$r = -0,24 + 2 \cdot \exp(-0,19n) \quad (1)$$

где r – размер ячеек сита, мм; n – номер сита.

Таким образом, получили 12 фракций с размером частиц r от 0,045 до 2 мм.

Объектами исследования послужили образцы почвенных отложений различных морфологических генотипов, отобранных в различных регионах России: суглинистая почва (Санкт-Петербург, г. Павловск), тундровая почва (Соловецкие острова), чернозем (Воронежская область).

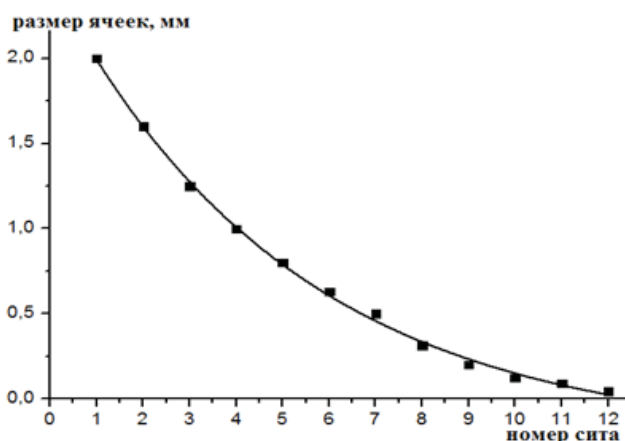


Рис. 1. Размер ячеек сит, использованных для гранулометрического разделения почв

При исследовании применяли стеклянные бюретки, которые заполняли почвой по 10 см³ (рис. 2). Значения плотности почвы для исследуемых фракций находятся в пределах от 0,63 до 1,37 г/см³ и зависят от механического состава, количества органического вещества и структуры почвы. Далее над поверхностью почвы создавали столб дизельного топлива высотой 10 см, значение которого поддерживалось на одном уровне путем проливания новых порций. Отдельные объемы нефтепродукта, элюируемые через слой почвы, собирали в стеклянные пробирки на выходе из бюретки. Количественно проницаемость определяют по закону линейной фильтрации Дарси. Для заданного значения коэффициента проницаемости скорость течения в любой пористой среде пропорциональна перепаду давления, площади сечения потока и обратно пропорциональна вязкости жидкости и протяженности пути фильтрации.

$$\bar{u} = -\frac{k_{пр}}{\eta} grad(p) \quad (2)$$

где \bar{u} — скорость линейной фильтрации, см/с

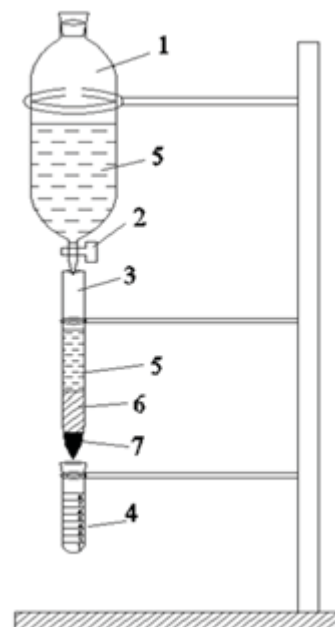
η — динамическая вязкость жидкости, Па·с

$grad(p)$ — градиент давления, Па

$k_{пр}$ — коэффициент проницаемости, мкм².

Таким образом, коэффициент проницаемости характеризует способность системы пропускать через себя жидкость, при постоянстве вязкости и градиента давления. При проведении эксперимента фиксировали время продвижения 1 см³ дизельного топлива че-

рез слой почвы 10 см с гидравлическим градиентом 10 см. Разницей атмосферного давления между верхней и нижней частями бюретки пренебрегали. Если время просачивания топлива превышало четыре часа, то результаты измерения не учитывались. При этом фракция считалась непроницаемой для данного нефтепродукта. В табл. 1. приведены полученные значения коэффициента проницаемости (мкм²).



1 - делительная воронка, 2 - кран, 3 - стеклянная колонка с образцом почвы, 4 - мерная пробирка, 5 - столб жидкости 10 см, 6 - слой почвы, 7 - ватный тампон.

Рис. 2. Схема лабораторной установки для определения объема порового пространства и проницаемости почв

Таблица 1. Коэффициент проницаемости гранулометрических фракций почв

размер фракции, г, мм	тип почвы		
	суглинистая почва	тундровая почва	чернозем
коэффициент проницаемости, мкм ²			
2	1,01	2,91	5,81
1,6	1,01	2,91	5,81
1,25	0,89	1,94	3,88
1	0,83	0,70	1,86
0,8	0,58	0,12	0,52
0,63	0,20	0,10	0,38
0,5	0,03	0,07	0,33
0,315	0,009	0,05	0,29
0,2	0,006	0,05	0,27
0,125	0,005	0,05	0,28
0,09	0,005	0,04	0,29
0,045	0,005	0,05	0,29

Обсуждение результатов эксперимента

По результатам экспериментов получены регрессионные зависимости коэффициента проницаемости почвы от размера гранулометрических фракций. Для всех типов почв уравнения регрессии имеют вид сигмоидальной функцией Больцмана.

$$k_{пр} = A_2 + \frac{A_1 - A_2}{1 + \exp\left(\frac{r - r_0}{b}\right)} \quad (3)$$

где:

$k_{пр}$ - коэффициент проницаемости, мкм²

A_1 и A_2 - соответственно нижняя и верхняя асимптоты функции,

r_0 - точка перегиба функции, в которой функция становится равной:

$$k_{пр} = A_2 + \frac{A_1 - A_2}{1 + \exp\left(\frac{r - r_0}{b}\right)} \quad (3)$$

b - коэффициент регрессии

На рис. 3 приводится регрессионная зависимость коэффициента проницаемости от размера гранулометрических фракций суглинистой почвы.

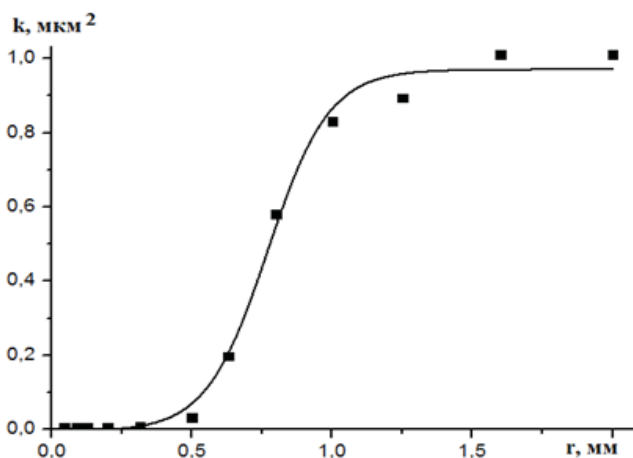


Рис.3. Зависимость коэффициента проницаемости гранулометрических фракций суглинистой почвы от размера фракции

Особенностью сигмоидальной функции является наличие критической области в динамике изменения функции. В этой области значения функции, а, следовательно, и свойства изученной системы, меняются скачкообразно. До достижения критической области система почва - нефтепродукт представляет собой гель, армированный минеральными частицами почвы, и проявляет свойства твердого тела. В переходной области происходит резкое изменение состояния системы и переход нефтепродукта из связанного в свободное состояние. При размерах частиц почвы больше значений, характерных для критической области, нефтепродукт свободно про-

текает по почвенной структуре и находится в жидком агрегатном состоянии. Точка r_0 соответствует порогу перколяции. Границы критической области устанавливаются путем построения графика второй производной функции коэффициента проницаемости от размера фракции. Для суглинистой почвы график второй производной приведен на рис.4.

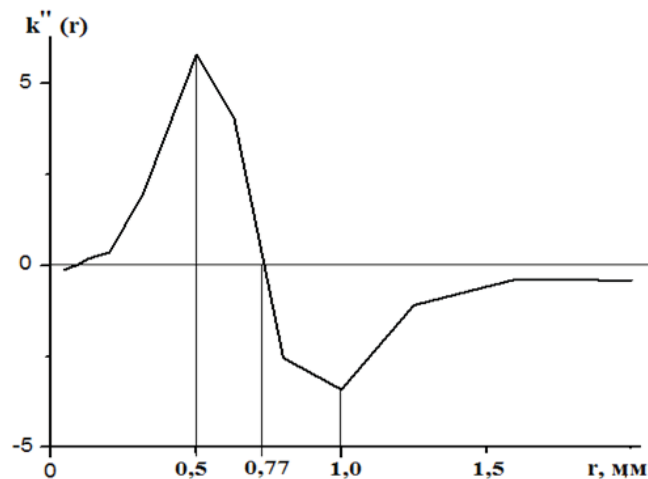


Рис.4. График второй производной функции коэффициента проницаемости от размера фракций суглинистой почвы

Границы критической области для суглинка лежат в интервале размеров гранулометрических фракций от 0,5 до 1,0 мм, порог перколяции наступает во фракции 0,77 мм. Подставляя в уравнение 3 значения переменных для суглинистой почвы, получаем:

$$k = 0,97 + \frac{0,01 - 0,97}{2} = 0,49 \text{ мкм}^2 \quad (5)$$

Таким образом, для суглинистой почвы получены следующие параметры критической области. Нижняя граница - 0,5 мм, верхняя граница - 1 мм, порог перколяции наступает во фракции 0,77 мм, значение проницаемости в точке порога перколяции - 0,49 мкм². Для черноземной почвы границы критической области находятся в интервале от 0,8 до 1,6 мм, порог перколяции наступает во фракции 1,16 мм. В точке порога перколяции проницаемость черноземной почвы равна 3,1 мкм². Для тундровой почвы: нижняя граница критической области - 0,8 мм, верхняя граница - 1,6 мм, порог перколяции наступает во фракции 1,17 мм, значение проницаемости в точке порога перколяции - 1,45 мкм².

Таким образом, для дисперсных систем, образованных пористыми почвенными отложениями и нефтепродуктами установлена объективная экспериментально определяемая граница в размере гранулометрических фракций, при которой наступает качественный переход от гелеобразного состояния, в котором система должна рассматриваться в ка-

честве твердого тела, к свободно проницаемому состоянию, в котором нефтепродукты находятся в виде жидкого вещества. Рассматривая различные изученные типы почвенных отложений можно сделать вывод, что тонкие пелитовые фракции почв при попадании в них нефтепродуктов более склонны к формированию скоплений нефтяного загрязнения на месте аварийных сбросов. Пожарная опасность таких образований должна оцениваться по показателям, принятым для твердых горючих веществ. В грубых хорошо проницаемых почвах нефтяное загрязнение может мигрировать на большие расстояния. К таким системам следует применять показатели пожарной опасности, принятые для жидких горючих веществ.

Выводы

Разработанная методика позволяет на стадии фонового мониторинга почвенных отложений при проектировании предприятий нефтегазового комплекса заранее планировать мероприятия по предотвращению и ликвидации пожароопасных ситуаций при аварийных разливах нефтепродуктов. С позиции теории перколяции находит свое теоретическое обоснование процессы формирования в природных обстановках различных ситуаций, приводящих либо к накоплению нефтяного загрязнения на местах аварийных сбросов, либо к свободной миграции загрязнения на большие расстояния. Методика может быть использована для классификации почвенных отложений по отношению к нефтяному загрязнению и для избирательного применения показателей пожарной опасности для различных типов почвенных структур.

Литература

1. Технический регламент о требованиях пожарной безопасности. Федеральный закон Российской Федерации от 22 июля 2008 г. № 123-ФЗ.
2. ГОСТ 12.1.044-89 Пожаровзрывоопасность веществ и материалов. Номенклатура показателей и методы их определения.
3. Чешко И.Д. Технические основы расследования пожаров: Методическое пособие / СПб., 2001, 254 с.
4. Маршалл В. Основные опасности химических производств. Мир, 1989. 672 с.
5. Ефремов С.В. Опасные технологии и производства. Учебное пособие. СПб.: Изд-во Политехнического Университета, 2007. 236 с.
6. Гимранов Ф.М. Возможные сценарии развития аварий на нефтехимических производствах. / Промышленная и экологическая безопасность, охрана труда. № 1 (63), 2012.
7. Обеспечение пожарной безопасности предприятий нефтеперерабатывающей и нефтехимической промышленности. Рекомендации. М. ВНИИПО, 2004.
8. Толковый словарь терминов по промышленной безопасности (электронный ресурс) <http://xrl.ru/glossary/a.htm>.
9. Зельдович Я.Б., Баренблатт Г.И., Либрович В.Б., Махвиладзе Г.М. Математическая теория горения и взрыва. М.: Наука, 1980. 478 с.
10. Приказ МЧС № 621 от 28.12.2004 «Об утверждении правил разработки и согласования планов по предупреждению и ликвидации разливов нефти и нефтепродуктов на территории Российской Федерации».
11. Галишев М.А. Исследование пожарной опасности почвенных систем при разливах в них нефтепродуктов / Пожаровзрывобезопасность 2016, том 25, № 9. С. 38-45.
12. Нерубенко А.С., Галишев М.А., Ловчиков В.А. О пожарной опасности аварийных разливов нефти и нефтепродуктов / Технологии техносферной безопасности, ipb.mos.ru, Интернет-журнал, выпуск 3 (67), 2016.
13. Пожарно-техническая экспертиза: Учебник / Галишев М.А., Бельшина Ю.Н., Дементьев Ф.А. и др. СПб.: Санкт-Петербургский университет ГПС МЧС России, 2015. 410 с.
14. Щукин Е.Д. Коллоидная химия: Учебник для университетов и химико-технолог. вузов / Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. - 3-е изд. перераб. и доп. М.: Высш. шк., 2004. 445с.
15. Федотов Г.Н. Гелевые структуры в почвах / Диссертация на соискание ученой степени доктора биологических наук по специальности 03.00.27 «Почвоведение». – М., 2006, 355с.
16. Добровольский Г., Федотов Г. Существует ли в почвах наноструктурная организация? / В Мире Науки. № 5. 2009.
17. РД 39-0147098-015-90. Инструкция по контролю за состоянием почв на объектах предприятий Миннефтепрома.
18. Шейдеггер А.Э. Физика течения жидкостей через пористые среды. М.-Ижевск: Институт компьютерных исследований, НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2008. 254 с.
19. Геометрическая модель фазовых переходов (задача о перколяции) Виноградов Д.В., Поршнева С.В. <http://www.exponenta.ru/educat/systemat/porshnev/perokol/main.asp>

20. Эфрос А.Л. Физика и геометрия беспорядка. / Библиотечка "Квант", выпуск 19. М.: Наука, 1982. 65 с.
21. Тарасевич Ю.Ю. Перколяция: теория, приложения, алгоритмы: Учебное пособие. М: УРСС 2002. 112 с.
22. ГОСТ Р 51568-99 (ИСО 3310-1-90) Сита лабораторные из металлической проволочной сетки. Технические условия. Сб. ГОСТов. М.: ИПК Издательство стандартов, 2003.
23. Долгушина Л.В. О возможностях пожарно-технической экспертизы при анализе строительных материалов / Л.В. Долгушина, А.Н. Лагунов, И.Г. Ефремов, М.В. Гапоненко // Сибирский пожарно-спасательный вестник. - 2017. - № 2 (5). - С. 9-13.