

УДК 502.175:502.7:[504.61:621.6.033:621.646.47] Калинин Никита Сергеевич

Курсант

Внукова Светлана Владимировна

Старший преподаватель кафедры физики и химии

Кочетова Жанна Юрьевна

Доцент кафедры физики и химии

Военный учебно-научный центр Военно-воздушных сил «Военно-воздушная академия имени профессора Н. Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»

г. Воронеж

ИЗУЧЕНИЕ ДИФФУЗИИ ПАРОВ НЕФТЕПРОДУКТОВ ЧЕРЕЗ СЛОЙ ГРУНТА МЕТОДОМ ПЬЕЗОКВАРЦЕВОГО МИКРОВЗВЕШИВАНИЯ

Аннотация: Масштабные утечки нефтепродуктов при их транспортировке, хранении, перекачке могут вызвать необратимые изменения в окружающей среде. Особенную опасность при этом имеют подземные динамические скопления топлива, проникающего в грунтовые воды и перемещающегося на большие расстояния. В настоящее время остается актуальной проблема разработки новых экономичных способов поиска и оконтуривания топливных линз. В работе для этих целей предлагается использовать метод пьезокварцевого микровзвешивания, отличающийся от существующих высокой чувствительностью и экономичностью.

Ключевые слова: топливные линзы, бензин, сенсор, пьезокварцевое микровзвешивание, загрязнение почв.

Загрязнение окружающей среды нефтью и нефтепродуктами (НП) в последнее время приобретает катастрофический характер, что отмечается в ежегодных докладах Министерства чрезвычайных ситуаций. Аварийные разливы при добыче, транспорте, хранении НП могут достигать нескольких тонн, при этом регенерация депонирующих сред (почв, донных отложений) в зависимости от климатических условий достигает десятков лет. Особую опасность представляют прорывы подземных трубопроводов и цистерн хранения НП, так как несвоевременное обнаружение утечек может привести к

огромному экономическому ущербу, загрязнению масштабных территорий, образованию топливных линз, загрязнению грунтовых вод.

Контроль утечек в подземных коммуникациях осуществляется в основном по фиксированию перепада давления на различных участках трубопровода. Рассчитанное программным способом давление сравнивают с фактическим показанием датчиков. При обнаружении несоответствия происходит оповещение о предполагаемой утечке или незаконной врезке. Недостатки этого способа заключается в том, что на протяженной линии трубопровода сложно оценить место прорыва для ликвидации аварии и ее последствий. Более точную привязку дает дополнительное исследование местности, например, с помощью радиационного, теплового, ультразвукового, лазерного газоаналитического методов [3].

Громоздкое дорогостоящее оборудование, сложность его использования в труднодоступных местах диктует необходимость разработки новых способов обнаружения подземных утечек НП с применением мобильных, автономных, экономичных устройств. К перспективному направлению аналитического приборостроения относятся пьезосенсорные устройства, принцип действия которых основан на явлении обратного пьезоэффекта [1]. Чувствительным элементом измерительного устройства является пьезокварцевая пластина АТ-среза с собственной частотой колебаний (F_0 , Гц). На пластину напылены металлические электроды. Для повышения селективности, чувствительности микровзвешивания электроды модифицируют тонкими пленками сорбентов. В основном это стандартные хроматографические фазы, природные и синтетические полимеры, в последнее время широко применяют наноматериалы. При адсорбции определяемых компонентов на пленочном сорбенте – модификаторе электродов пьезокварца уменьшается собственная частота его колебаний на величину ΔF (Гц):

$$\Delta F = -k \cdot m, \quad (1)$$

где k – константа пьезокварца, зависящая от его конструктивных свойств; m – масса адсорбирующегося на пленке сорбента вещества (мкг).

При выборе сорбционного покрытия электродов пьезокварца в первую очередь учитывают следующие факторы:

1. Устойчивость пленки сорбента в парах определяемого компонента, которую можно оценивать по уменьшению ее массы после первых десяти циклов «сорбция–десорбция»;

2. Возможность самопроизвольной регенерации пленки сорбента после измерения (без подачи инертного газа к сенсору, без его нагревания);

3. Относительная чувствительность микровзвешивания (S , Гц·кг/мг), которая рассчитывается как отношение аналитического сигнала ΔF к концентрации определяемого соединения в анализируемом объекте;

4. Относительная селективность сорбента к исследуемому соединению или группе родственных веществ, определяемая как отношение аналитического сигнала сорбции определяемого компонента к аналитическим сигналам сорбции сопутствующих веществ ($A \geq 0,3$).

В результате тестирования более 20 различных пленок сорбентов для определения нефтяных углеводородов в почве выбран Тритон X-100. Тритон X-100 – это неионное поверхностно активное вещество, которое имеет в составе молекулы гидрофобный (4-третоктилофенол) и гидрофильный (без остатков оксида этилена) фрагменты. Его формула: $C_{14}H_{22}O(C_2H_4O)_n$, где $n = 9-10$. Благодаря такому строению, Тритон X-100 относится к универсальным сорбентам, его тонкие пленки применяются для сорбции фенола, ацетона, диэтиламина, спиртов [2]. Масса пленки Тритона X-100 после экспонирования пьезокварца в насыщенных парах бензина (или керосина) изменяется на ~ 10 %. Дальнейшее детектирование паров мало влияет на массу пленочного покрытия электродов пьезокварца, а, следовательно, и на структуру его поверхности, и на сорбционные свойства. «Время жизни» пьезосенсора составляет ~ 500 циклов «сорбция – десорбция», затем его необходимо заменять на аналогичный.

Саморегенерация пленки Тритона X-100 на «чистом воздухе» не превышает 10 мин. без доступа паров НП в околосенсорное пространство.

Относительная чувствительность пленки Тритона X-100 при определении бензина в почвогрунтах составляет $\sim 5,2$; керосина $\sim 5,3$ Гц·кг/мг.

Наиболее вероятным и значительным фактором, мешающим определению НП в почвах, является влажность. Пары воды интенсивно адсорбируются на пленке Тритона X-100 и мешают определению НП. Поэтому при проведении анализа необходимо параллельно измерять влажность исследуемых грунтов и учитывать ее при проведении расчетов. Кроме того влажность грунта, его морфологические характеристики влияют на скорость диффузии НП через его слой.

Для оценки скорости диффузии паров НП через слой почвогрунтов собрана лабораторная установка, с помощью которой измеряли скорость диффузии паров бензина через слой супеси с разной влажностью от момента герметизации установки до установления равновесия в верхней части цилиндра в системе «грунт–воздух». Об установлении равновесия в системе свидетельствует изменение частоты колебаний пьезокварца ΔF до ± 1 Гц.

Установлено, что время диффузии паров бензина, через слой предварительно высушенной до постоянной массы супеси, составляет 1,5 ч. При этом частота колебаний пьезосенсора плавно уменьшается в течение 6 ч до установления равновесия. Скорость диффузии паров бензина через влажный грунт ($W = 62\%$) меньше и установление равновесия наступает незначительно быстрее. Это согласуется с известными данными о сорбции паров НП частичками грунта, которая снижается при увеличении содержания воды в порах.

Таким образом, нами установлена возможность применения пьезокварцевого резонатора, модифицированного пленкой сорбента Тритон X-100, для обнаружения подземных утечек НП. При этом необходимо учитывать природу почвогрунтов и самих НП, влажность почвы, температуру окружающей среды. Способ характеризуется экспрессностью и экономичностью. Измерительное устройство на основе пьезосенсора может работать в автономном режиме 48 ч. Миниатюрность сенсора позволяет

использовать для его перемещения в труднодоступные районы беспилотные летательные аппараты. Информация, полученная при детектировании поверхностного слоя почвогрунтов, хранится в запоминающем устройстве датчика и передается на расстояния по беспроводной связи.

Список литературы:

1. Малов, В. В. Пьезорезонансные датчики : монография [Текст] / В. В. Малов. – Москва : Энергоатомиздат, 1989. – 272 с.
2. Кочетова, Ж. Ю. Определение легколетучих органических соединений в газовой фазе с применением пьезосорбционных сенсоров на основе синтетических и природных полимеров [Текст] : дис. ... канд. хим. наук / Кочетова Ж. Ю. ; Саратов. гос. ун-т. – Саратов, 2002. – 143 с.
3. Кочетова, Ж. Ю. Экомониторинг нефти и нефтепродуктов в объектах окружающей среды [Текст] : монография / Ж. Ю. Кочетова. – Воронеж : ВУНЦ ВВС «ВВА», 2016. – 204 с.