

Zbigniew Fafara*, Sławomir Szuflika**

**BADANIA LABORATORYJNE ADSORPCJI
WYBRANYCH SUBSTANCJI ROPOPOCHODNYCH
NA FAZIE STAŁEJ GRUNTU*****

1. WSTĘP

Zagadnieniom związanym z ochroną środowiska poświęca się zasłużenie dużo uwagi w ostatnim czasie. Istotną grupą zdarzających się stosunkowo często zagrożeń dla środowiska jest niekontrolowane wprowadzenie do niego produktów naftowych. Warunkiem podjęcia w takiej sytuacji właściwej akcji ratunkowej jest znajomość, nawet przybliżona, ilościowych relacji dotyczących procesów towarzyszących migracji substancji ropopochodnej w środowisku gruntowo-wodnym. Z pomocą mogą przyjść numeryczne metody symulacyjne.

Jednym z istotnych procesów towarzyszących migracji węglowodorów w gruncie jest ich adsorpcja na fazie stałej. Prowadzi ona do zatrzymania sporej części zanieczyszczeń ropopochodnych, uwalniając je w późniejszym okresie. W efekcie proces migracji i zagrożenie dla środowiska mogą zostać znacznie rozciągnięte w czasie. Z drugiej strony pojemność sorpcyjna gruntu posiada decydujący wpływ na zasięg przestrzenny strefy skażonej i jej zmiany w czasie.

Literatura fachowa nie dostarcza zbyt wielu danych liczbowych na temat poziomu adsorpcji węglowodorów w gruncie w przypadku różnych jego rodzajów. Podawana jest zazwyczaj jedna uśredniona wartość współczynnika adsorpcji, którą można wykorzystać podczas numerycznego modelowania migracji produktów naftowych w gruncie, świadomie wprowadzając w ten sposób źródło niedokładności opisu. Autorzy postanowili wypełnić tę lukę. Zaprojektowali laboratoryjne stanowisko do badania współczynnika adsorpcji węglowodorów i wykonali jego pomiary dla naturalnych, specjalnie wysortowanych czterech modeli jednorodnego sypkiego ośrodka gruntowego o wyraźnie różniących się właściwościach. Odpowiadają one gruntom zawierającym frakcję żwirową oraz piaskową – grunty piaszczyste gruboziarniste, średnioziarniste i drobnoziarniste. Praca zawiera omó-

* Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków

** Dyplomant Wydziału Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków

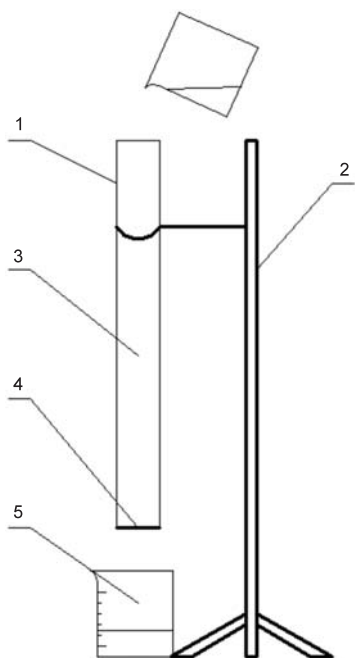
*** Pracę wykonano w ramach badań statutowych Wydziału Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH w Krakowie

wienie uzyskanych rezultatów. W przyszłości mogą posłużyć one do konstrukcji modelu matematycznego do określania współczynnika adsorpcji węglowodorów na fazie stałej w zależności od właściwości gruntu, w szczególności jego składu granulometrycznego. Opracowane do tej pory modele matematyczne adsorpcji węglowodorów na fazie stałej gruntu wiążą ją jedynie z zawartością substancji organicznej i/lub frakcji ilastej.

2. STANOWISKO DO POMIARU WSPÓŁCZYNNIKA ADSORPCJI

Pomiar współczynnika adsorpcji węglowodorów w przygotowanych fizycznych modelach gruntu sypkiego przeprowadzono metodą wagową [1]. Schemat stanowiska pomiarowego przedstawiono na rysunku 1. Badania zrealizowano w laboratorium Wydziału Wiertnictwa, Nafty i Gazu Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Jako substancji ropopochodnych użyto etylinę bezołowiową 95-oktanową – paliwo silników benzynowych oraz letni olej napędowy – paliwo silników Diesla.

Głównym elementem stanowiska pomiarowego jest rurka PCV o średnicy wewnętrznej 32 mm i długości 30 cm, w której umieszczano badaną próbkę jednego z przygotowanych modeli gruntu. Próbkę ta posiadała objętość około 200 cm^3 . Pozostałe około 40 cm^3 niezajętej objętości wewnętrznej rurki PCV w jej górnej części zarezerwowano dla ewentualnie gromadzących się węglowodorów podczas procesu nasycania próbki.



Oznaczenia:

- 1 – Rurka PCV o średnicy 32 mm
- 2 – Stojak podtrzymujący rurkę
- 3 – Próbkę gruntu
- 4 – Półprzepuszczalna membrana
- 5 – Zlewka

Rys. 1. Schemat stanowiska do pomiaru współczynnika adsorpcji

Bezpośrednio przed pomiarami współczynnika adsorpcji, próbki gruntu zostały wysuszone w suszarce w temperaturze 105–110°C, a następnie ochłodzone do temperatury 20–25°C panującej wewnątrz pomieszczenia laboratoryjnego w trakcie badań. Podczas napełniania rurki PCV próbką gruntu zagęszczano ją metodą wibracyjną.

Pionowa rurka PCV wypełniona próbką gruntu zakończona była w dolnej części membraną, która zapobiegała wysypywaniu się gruntu, przepuszczając zarazem migrujące substancje ropopochodne. Próbki gruntu nasycano węglowodorami grawitacyjnie, rozlewając substancję ropopochodną na ich powierzchni do momentu, aż filtrujące węglowodory w sposób intensywny nie zaczęły przechodzić przez membranę, gromadząc się w zlewce. Od tego momentu czekano, aż filtracja nadmiaru węglowodorów praktycznie ustanie. Czas nasycania próbek gruntu wahał się od jednej godziny do kilkunastu godzin, w zależności od rodzaju substancji ropopochodnej oraz właściwości filtracyjnych fizycznego modelu gruntu. Po tym okresie filtracja węglowodorów nadal przebiega, lecz jej intensywność jest znikoma i może być pominięta w przyjętych granicach błędu.

Przed przystąpieniem do zasadniczych badań wykonano pomiary wstępne, mające na celu określenie wpływu następujących czynników na końcowe wyniki:

- czasu nasycania,
- zwilżania wewnętrznej powierzchni rury PCV,
- parowania węglowodorów.

Ważono próbki pochodzące z tego samego modelu gruntu, lecz różniące się czasem nasycania. Wzięto pod uwagę dwa modele gruntu o skrajnych właściwościach filtracyjnych. Ostatni pomiar był wykonany po upływie jednego dnia – próbka o wyższym współczynniku filtracji, lub po trzech dniach – próbka o niższym współczynniku filtracji. Zauważono, że od pewnego momentu różnice w wartościach otrzymanych współczynników adsorpcji stają się nieistotne z punktu widzenia dokładności przyjętej metody pomiarowej. Ustalony statecznie czas nasycania był o 30% dłuższy od czasu odpowiadającego temu momentowi.

Ważenie próbek gruntu z technicznego punktu widzenia było znacznie łatwiejsze razem z rurą PCV niż bez niej. Wykonano szereg pomiarów wstępnych w obu tych sytuacjach. Stwierdzono, że wyniki nie różnią się w granicach dokładności metody pomiarowej. Oznacza to, że zwilżanie wewnętrznej ścianki rury PCV nie wpływa istotnie na końcowe rezultaty.

Rozważania na temat wpływu procesu parowania węglowodorów zaadsorbowanych w próbce na końcowe rezultaty prowadzono równoległe do badań nad doбором optymalnego czasu nasycania. Generalnie nie stwierdzono istotnego spadku ilości zaadsorbowanych węglowodorów w próbce gruntu z upływem czasu, w ramach dokładności metody pomiarowej.

3. FIZYCZNE MODELE GRUNTU

W badaniach współczynnika adsorpcji węglowodorów na szkielecie mineralnym przygotowano i wykorzystano cztery fizyczne modele gruntu niespoistego (G1, G2, G3, G4) zdecydowanie różniące się właściwościami, w szczególności wielkością ziaren. Każdy

z modeli utworzony jest przez naturalne kruszywo o bardzo zbliżonym kształcie i wielkości ziaren. Wybrane właściwości modeli gruntu, zebrane w tabeli 1, określono w drodze bezpośrednich pomiarów laboratoryjnych lub obliczono na ich podstawie. Na rysunkach 2–5 zamieszczono histogramy rozkładu ziaren tworzących poszczególne fizyczne modele gruntu.

Tabela 1

Wyniki analizy granulometrycznej i wybrane właściwości modeli gruntu

Parametr	Model gruntu			
	G1	G2	G3	G4
Mediana – d_{50} [mm]	2,083	0,987	0,625	0,248
d_{10} [mm]	1,578	0,762	0,406	0,148
d_{60} [mm]	2,381	1,134	0,687	0,267
Współczynnik niejednorodności U [–]	1,508	1,488	1,69	1,45
Średnica efektywna – d_{ef} [mm]	2,68	1,34	0,84	0,34
Porowatość – η [%]	48	41	39	37
Powierzchnia właściwa – S_o [m ² /m ³]	1164	2642	4357	11118

Skład granulometryczny kruszyw, z których przygotowano fizyczne modele gruntu określono metodą sitową [1]. Granice przedziałów klasowych ustalono zgodnie ze skalą Wentwortha. Wartość mediany uzyskano zgodnie z zasadą:

$$Me = d_{50} \quad (1)$$

gdzie: d_{50} – średnica charakterystyczna rozkładu ziaren, dla której masa ziaren o średnicach mniejszych jest równa masie ziaren o średnicach większych.

Współczynnik niejednorodności rozkładu ziaren, będący miarą ich wysortowania obliczono z zależności:

$$U = \frac{d_{60}}{d_{10}} \quad (2)$$

gdzie: d_{10} , d_{60} – średnica charakterystyczna rozkładu ziaren, dla której masa ziaren o średnicy nie większej od niej stanowi odpowiednio 10% i 60% masy wszystkich ziaren.

Średnicę efektywną ziaren, będącą zastępczą średnicą ziaren gruntu fikcyjnego, określono z zależności:

$$d_{ef} = \frac{\sum_i q_i}{\sum_i \frac{q_i}{d_i}}, \quad \frac{1}{d_i} = \frac{1}{2} \cdot \left(\frac{1}{d_i^L} + \frac{1}{d_i^P} \right) \quad (3)$$

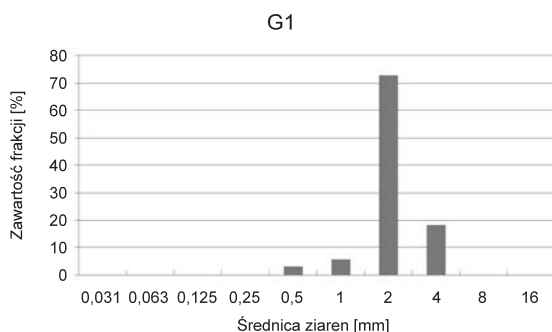
gdzie:

q_i – udział masy ziaren w i -tej klasie,
 d_i^L, d_i^P – średnica ziaren odpowiadająca odpowiednio lewej i prawej granicy i -tego przedziału klasowego.

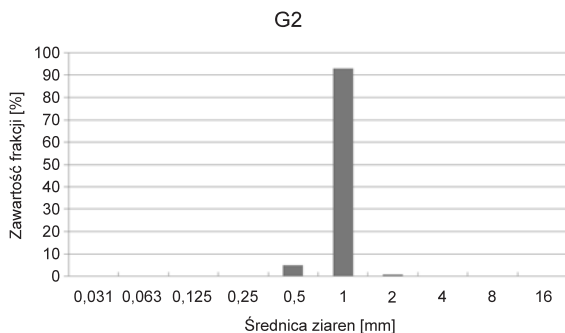
Powierzchnię właściwą modelu gruntu, będącą miarą wielkości sił powierzchniowych na granicy (faza stała)-(faza płynna) oszacowano na podstawie równania:

$$S_o = \frac{6 \cdot (1-n)}{d_{ef}} \quad (4)$$

gdzie: n – porowatość modelu gruntu.

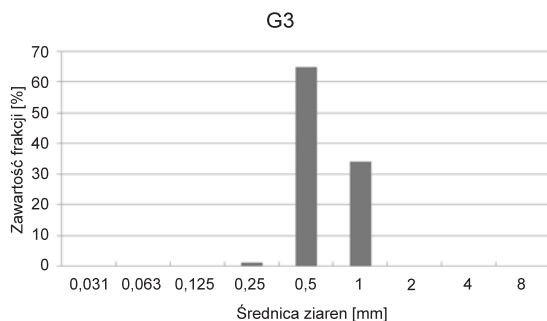


Rys. 2. Histogram rozkładu ziaren w fizycznym modelu G1

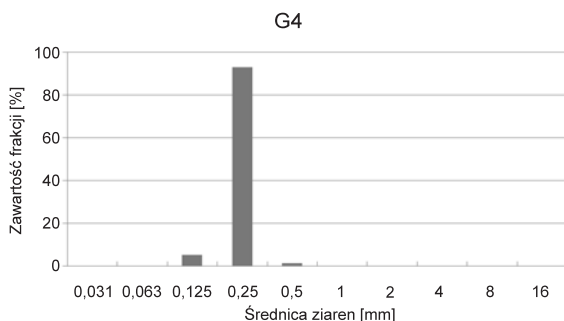


Rys. 3. Histogram rozkładu ziaren w fizycznym modelu G2

Przygotowane wzorcowe fizyczne modele gruntu charakteryzują się bardzo dużym stopniem wyselekcjonowania ziaren. Ponad 90% masy wszystkich ziaren przypada na jeden przedział klasowy lub dwa sąsiadujące. Współczynnik niejednorodności rozkładu ziaren przyjmuje wartości w przedziale 1,45–1,69, wskazując na materiał równoziarnisty. Jednorodność uziarnienia posiada duże znaczenie dla interpretacji uzyskanych wyników.



Rys. 4. Histogram rozkładu ziaren w fizycznym modelu G3



Rys. 5. Histogram rozkładu ziaren w fizycznym modelu G4

W modelu gruntu G1 dominują ziarna o średnicach w przedziale 2–4 mm (rys. 2), czyli frakcja żwirowa. W modelu G2 najwięcej ziaren lokuje się w przedziale 1–2 mm (rys. 3) – frakcja piaskowa, piasek gruboziarnisty. Średnica efektywna posiada wartość dwukrotnie mniejszą, a powierzchnia właściwa dwukrotnie większą niż dla G1. W modelu gruntu G3 dominują ziarna o średnicach zbliżonych do 0,5 mm (rys. 4) – frakcja piaskowa, piasek średnioziarnisty. Średnica efektywna jest dwukrotnie mniejsza, natomiast powierzchnia właściwa dwukrotnie większa niż dla G2. W gruncie G4 większość ziaren posiada średnice niewiele różniące się od 0,25 mm (rys. 5) – frakcja piaskowa, piasek drobnoziarnisty. Średnica efektywna jest prawie trzykrotnie mniejsza, a powierzchnia właściwa trzykrotnie większa niż dla modelu G3. Wynika stąd, że przygotowane fizyczne modele gruntu w miarę równomiernie uwzględniają cały zakres zmian średnicy ziaren, możliwy do wzięcia pod uwagę przez autorów w związku z posiadaną aparaturą pomiarową.

4. WYNIKI POMIARÓW

Miarą adsorpcji danej substancji na fazie stałej gruntu jest jej współczynnik liczony, jako iloraz masy zaadsorbowanej substancji przez masę szkieletu mineralnego, na którym substancja została zaadsorbowana. Zwykle współczynnik adsorpcji podaje się w gramach substancji zaadsorbowanej na kilogram suchej masy szkieletu mineralnego [g/kg s.m.].

W przypadku każdej substancji ropopochodnej i każdego fizycznego modelu gruntu wykonywano po trzy niezależne pomiary współczynnika adsorpcji węglowodorów dla różnych próbek. Końcowe wyniki uśredniano. W razie uzyskania znacznie różniących się wartości liczbowych dla danego przypadku (model gruntu, substancja ropopochodna) pomiar powtarzano jeszcze dwukrotnie, odrzucano skrajne wartości, a pozostałe uśredniano.

Współczynnik adsorpcji węglowodorów na fazie stałej gruntu dla pojedynczego pomiaru obliczano z następującego równania:

$$c_s = \frac{M_a - M_s}{M_s} \quad (5)$$

gdzie:

c_s – współczynnik adsorpcji węglowodorów na fazie stałej gruntu [g/kg s.m.],
 M_s – masa szkieletu mineralnego,
 M_a – masa próbki z zaadsorbowanymi węglowodorami.

Próbka sucha i z zaadsorbowanymi węglowodorami była ważona wraz z rurą PCV, dlatego ich masy obliczano z zależności:

$$\begin{aligned} M_s &= M_s^r - M_r \\ M_a &= M_a^r - M_r \end{aligned} \quad (6)$$

gdzie:

M_s^r – sumaryczna masa suchej próbki i rury PCV,
 M_a^r – sumaryczna masa próbki z zaadsorbowanymi węglowodorami i rury PCV,
 M_r – masa rury PCV.

Do pomiaru masy próbek użyto wagi elektronicznej. Dokładność ważenia wynosiła 0,01 g. Korzystając z prawa przenoszenia błędów, maksymalny błąd pojedynczego pomiaru współczynnika adsorpcji węglowodorów na fazie stałej można oszacować na poziomie:

$$\left(\frac{\Delta c_s}{c_s} \right)_{\max} = 2\% \quad (7)$$

gdzie:

Δc_s – błąd bezwzględny pojedynczego pomiaru współczynnika adsorpcji węglowodorów na fazie stałej gruntu,

$\frac{\Delta c_s}{c_s}$

c_s – błąd względny pojedynczego pomiaru współczynnika adsorpcji węglowodorów na fazie stałej gruntu.

Wartości średnie oraz odchylenia standardowe uzyskanych współczynników adsorpcji węglowodorów na fazie stałej dla poszczególnych przypadków przedstawiono w tabeli 2 i 3.

Tabela 2

Współczynnik adsorpcji węglowodorów na fazie stałej gruntu dla etyliny

Parametr	Fizyczny model gruntu			
	G1	G2	G3	G4
Średni współczynnik adsorpcji węglowodorów na fazie stałej gruntu C_s [g/kg s.m.]	28,8	29,4	32,6	38,4
Błąd średniej współczynnika adsorpcji węglowodorów na fazie stałej gruntu [g/kg s.m.]	0,33	0,34	0,38	0,44
Odchylenie standardowe współczynnika adsorpcji węglowodorów [g/kg s.m.]	0,47	0,48	0,53	0,63
Nieobciążone odchylenie standardowe współczynnika adsorpcji węglowodorów [g/kg s.m.]	0,58	0,59	0,65	0,77

Tabela 3

Współczynnik adsorpcji węglowodorów na fazie stałej gruntu dla oleju napędowego

Parametr	Fizyczny model gruntu			
	G1	G2	G3	G4
Średni współczynnik adsorpcji węglowodorów na fazie stałej gruntu C_s [g/kg s.m.]	44,3	44,7	48,8	61,6
Błąd średniej współczynnika adsorpcji węglowodorów na fazie stałej gruntu [g/kg s.m.]	0,51	0,52	0,56	0,71
Odchylenie standardowe współczynnika adsorpcji węglowodorów [g/kg s.m.]	0,72	0,73	0,80	1,01
Nieobciążone odchylenie standardowe współczynnika adsorpcji węglowodorów [g/kg s.m.]	0,87	0,89	0,98	1,23

5. ANALIZA WYNIKÓW

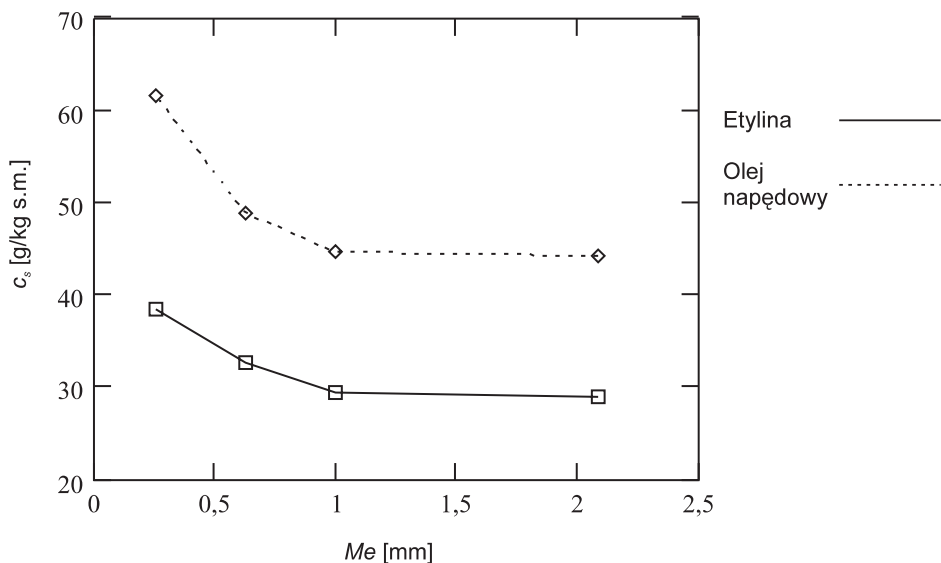
Wartość średniego współczynnika adsorpcji węglowodorów na fazie stałej gruntu dla etyliny zmienia się od 28,8 g/kg dla G1, do 38,4 g/kg dla modelu G4 – przyrost o 40%. Widoczna jest wyraźna tendencja wzrostowa współczynnika adsorpcji wraz ze zmniejszaniem się średnicy ziaren gruntu i zwiększaniem jego powierzchni właściwej.

Współczynnik adsorpcji węglowodorów na fazie stałej gruntu dla oleju napędowego, w porównaniu z etyliną, jest prawie dwukrotnie większy i zmienia się od 44,3 g/kg w mo-

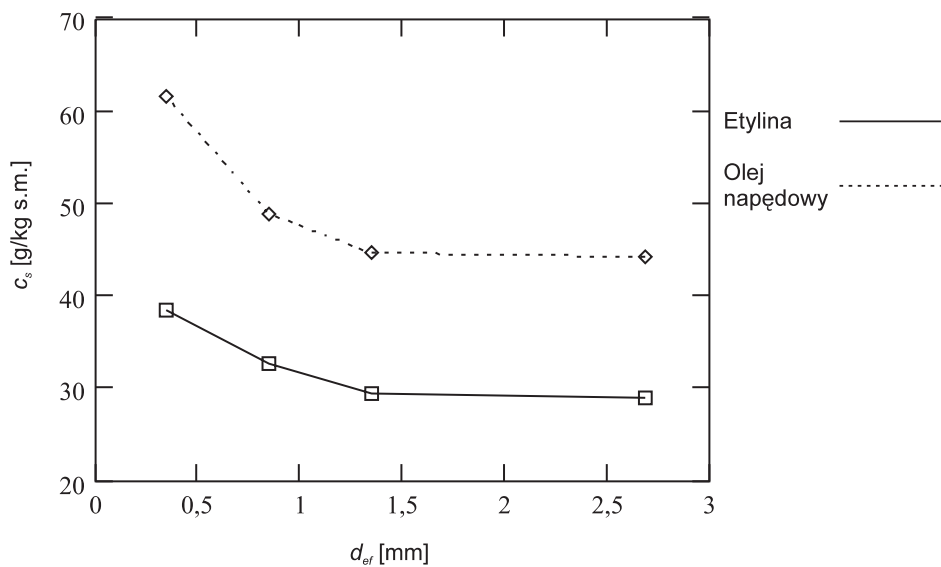
delu G1, do 61,6 g/kg dla G4. Podobnie widoczna jest tendencja wzrostu wartości współczynnika adsorpcji ze spadkiem średnicy ziaren i zwiększaniem się powierzchni właściwej.

Stopień adsorpcji węglowodorów w gruncie zależy przede wszystkim od poziomu oddziaływań powierzchniowych na styku faz: (faza stała)–(faza ciekła ropopochodna) [2, 3]. Wpływ fazy wodnej na przygotowanym stanowisku może zostać pominięty, ponieważ przez badaniami próbki gruntu zostały wysuszone. Wielkość oddziaływań powierzchniowych w ośrodkach porowatych jest proporcjonalna do powierzchni właściwej. W przypadku gruntów niespoistych przekłada się to bezpośrednio na zależność od wielkości ziaren, którą reprezentuje mediana i średnica efektywna. Porowatość nie stanowi tutaj miarodajnego parametru dla poziomu adsorpcji, ponieważ w przypadku gruntu fikcyjnego na jej wartość nie ma wpływu średnica ziaren – jest tylko miarą stopnia ich upakowania. Tym niemniej z reguły powierzchnia właściwa będzie zależna od porowatości.

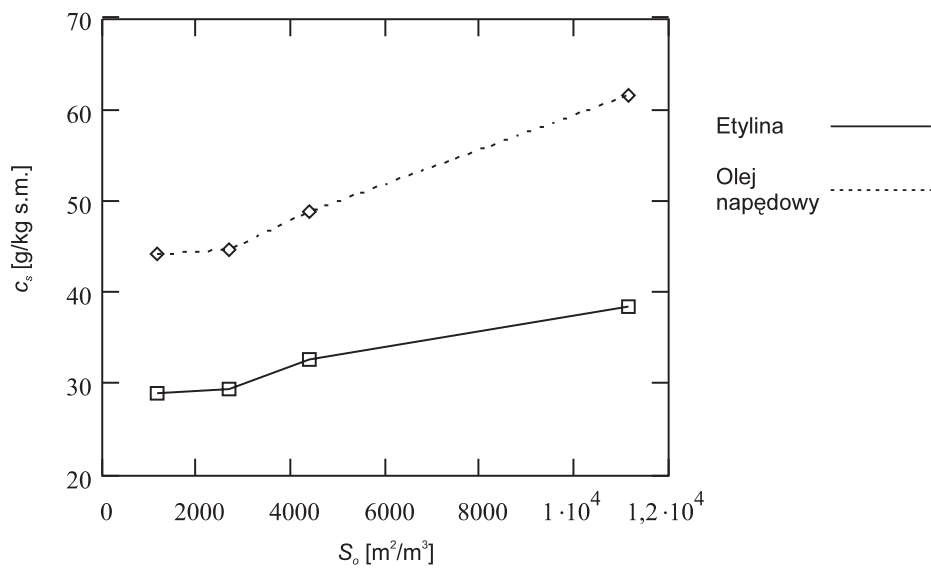
Zależność zmierzonych wartości współczynnika adsorpcji węglowodorów na fazie stałej od rozważanych właściwości gruntu przedstawiono w formie graficznej na rysunkach 6–8. W każdym zaprezentowanym wariancie punkty pomiarowe układają się regularnie wzdłuż krzywej, świadcząc o dużym skorelowaniu danych. Zależność współczynnika adsorpcji węglowodorów na fazie stałej gruntu od mediany i średnicy efektywnej ma charakter hiperboliczny, natomiast od powierzchni właściwej – paraboliczny lub liniowy. Mediana i średnica efektywna stanowią reprezentację średnich średnic ziaren otrzymane różnymi metodami na podstawie krzywej rozkładu ziarnowego, dlatego nie powinno dziwić duże podobieństwo krzywych na rysunkach 6 i 7. Powierzchnia właściwa jest odwrotnie proporcjonalna do średnicy efektywnej, w związku z czym nastąpiło odwrócenie trendu krzywej (rys. 8).



Rys. 6. Zależność współczynnika adsorpcji węglowodorów od mediany



Rys. 7. Zależność współczynnika adsorpcji węglowodorów od średnicy efektywnej



Rys. 8. Zależność współczynnika adsorpcji węglowodorów od powierzchni właściwej

6. WNIOSKI

W wyniku przeprowadzonych badań laboratoryjnych określono wartości współczynnika adsorpcji węglowodorów na fazie stałej gruntu sypkiego w przypadku dwóch substancji ropopochodnych – etyliny i oleju napędowego. Analiza uzyskanych wyników pozwala na sformułowanie następujących wniosków:

1. Otrzymane wartości współczynnika adsorpcji węglowodorów na fazie stałej gruntu cechują się wyraźnym zróżnicowaniem w zależności od rodzaju gruntu i rodzaju substancji ropopochodnej.
2. Otrzymane wartości współczynnika adsorpcji węglowodorów na fazie stałej wykazują bardzo silną korelację z parametrami powiązаныmi ze składem granulometrycznym gruntu, w szczególności z medianą i średnicą efektywną – zależność hiperboliczna, oraz z powierzchnią właściwą – zależność paraboliczna lub liniowa.
3. Bardzo silna korelacja między parametrami związanymi ze składem granulometrycznym i współczynnikiem adsorpcji węglowodorów może zostać wykorzystana do opracowania modelu matematycznego, pozwalającego na znacznie precyzyjniejszą ocenę tego parametru niż użycie danych literaturowych.

LITERATURA

- [1] Atkins P.W.: *Chemia fizyczna*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2002.
- [2] Fąfara Z.: *Badanie procesu migracji substancji ropopochodnych w ośrodku grunto-wo-wodnym*, Uczelniane Wydawnictwa Naukowo-Dydaktyczne AGH, Rozprawy Monograficzne nr 168, Kraków 2007.
- [3] Surygała J.: *Zanieczyszczenia naftowe w gruncie*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Wrocławskiej, Wrocław 2000.