

**Zbigniew Fąfara\*, Piotr Mirkiewicz\*\***

## **BADANIA LABORATORYJNE DYFUZJI PAR WĘGLOWODORÓW W OŚRODKU GRUNTOWYM\*\*\***

### **1. WSTĘP**

Umiejętność opisu i realizacji numerycznego modelowania procesów towarzyszących migracji substancji ropopochodnej w ośrodku gruntowym posiada kolosalne znaczenie dla zagadnień związanych z ochroną środowiska. Powszechność przypadków niekontrolowanego wprowadzania do środowiska naturalnego produktów naftowych i niebezpieczeństwo, które się z tym wiąże, zmusiły do wypracowania odpowiednich procedur ratunkowych. Ich skuteczność będzie jednak niewystarczająca, jeżeli człowiek nie będzie w stanie określić skali zagrożenia.

W pewnych sytuacjach jednym ze znaczących procesów towarzyszących migracji substancji ropopochodnej w gruncie może okazać się dyfuzja par węglowodorów. Możliwości jej numerycznego modelowania są jednak zazwyczaj ograniczone z uwagi na nieznaną szereg stałych występujących w modelu matematycznym dyfuzji węglowodorów w powietrzu gruntowym. Skąpe informacje literaturowe na ten temat pozwalają jedynie na przyjęcie pewnych uśrednionych wartości współczynnika dyfuzji, których nie sposób powiązać z właściwościami interesującego gruntu. Na prowadzenie stosownych badań laboratoryjnych współczynnika dyfuzji zwykle w momencie katastrofy nie ma czasu. Z tych względów autorzy zaprojektowali stanowisko pomiarowe i przeprowadzili badania współczynnika dyfuzji par węglowodorów w powietrzu gruntowym w przypadku czterech specjalnie wysortowanych naturalnych modeli jednorodnego, niezwiązanego ośrodka gruntowego o wyraźnie różniących się właściwościach. Odpowiadają one gruntom zawierającym frakcję żwirową oraz piaskową – grunty piaszczyste gruboziarniste, średnioziarniste i drobnoziarniste.

---

\* Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków

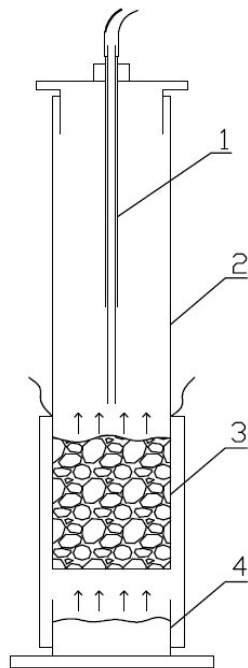
\*\* Dyplomant Wydziału Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków

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

Praca zawiera analizę uzyskanych rezultatów. W przyszłości mogą one zostać wykorzystane do konstrukcji modelu matematycznego pozwalającego na ocenę współczynnika dyfuzji par węglowodorów w zależności od właściwości gruntu, w szczególności jego składu granulometrycznego.

## 2. STANOWISKO POMIAROWE

Stanowisko pomiarowe do badania dyfuzji par węglowodorów w ośrodku gruntowym zaprojektowano i wykonano w pomieszczeniu laboratoryjnym Wydziału Wiertnictwa, Nafoty i Gazu Akademii Górniczo-Hutniczej w Krakowie. Jako źródło par węglowodorów wykorzystano etylinę bezołowiową 95-oktanową, stanowiącą paliwo silników benzynowych. Do detekcji par węglowodorów w komorze pomiarowej wykorzystano metodę atmochemiczną [1, 2, 3, 6]. Użyto miernika Multiwarn II produkcji firmy Dräger, wyposażonego w czujnik podczerwieni przeznaczony do wykrywania obecności par alkanów [1, 3, 6]. Miernik podłączano do specjalnie zaprojektowanej kolumny, której schemat przedstawiono na rysunku 1.



Objaśnienia:

- 1 – rurka teleskopowa podłączona do urządzenia pomiarowego Multiwarn II
- 2 – kolumna pomiarowa
- 3 – dolna część kolumny pomiarowej z membraną
- 4 – podstawa kolumny z pojemnikiem na etylinę

**Rys. 1.** Schemat budowy kolumny pomiarowej

Głównym elementem kolumny pomiarowej jest rura PCV o średnicy 100 mm i długości 800 mm, którą w dolnej części zakończono membraną wykonaną z włókniny. Miała ona za zadanie przeciwdziałać wysypywaniu się próbki gruntu, przepuszczając zarazem pary

węglowodorów powstające nad powierzchnią pojemnika z etyliną. Rura z próbką gruntu oraz podstawka ze zbiornikiem wypełnionym etyliną były szczelnie i stabilnie osadzone w dodatkowej rurze PCV o nieco większej średnicy. Rurę z próbką gruntu zakończono u góry szczelnie dopasowaną pokrywką. W jej środku wykonano otwór, w którym osadzono na stałe fragment cienkiej rurki PCV odgrywającej rolę przewodnicy dla opuszczanej teleskopowej rurki aluminiowej o średnicy 3 mm, służącej do poboru powietrza z obszaru nad gruntem. Rurka aluminiowa połączona była elastycznym przewodem z miernikiem Multiwarn II. Miernik pracował w trybie z włączoną wewnętrzną pompką o wydajności 5 l/min, która wprowadzała próbkę powietrza do komory pomiarowej przyrządu. Próby pracy w trybie dyfuzyjnym z wyłączoną pompką zakończyły się niepowodzeniem. W celu przeciwdziałania powstawaniu podciśnienia ponad powierzchnią gruntu, które powodowałyoby trudny do opisanego wpływ na przebieg dyfuzji par węglowodorów w próbce gruntu, w pokrywie rury PCV wykonano pewną liczbę otworów o średnicy 1 mm.

Długość odcinka łączącego przestrzeń rury PCV ponad powierzchnią próbki gruntu z komorą pomiarową miernika Multiwarn II wynosiła około 1,5 m. Wynika stąd, że przyrząd rejestrował sygnał z pewnym opóźnieniem, koniecznym do wypompowania powietrza z łączących go przewodów. Biorąc jednak pod uwagę wydajność pompki oraz średnicę rurek, można obliczyć, że opóźnienie to nie przekroczy 1 s.

Miernik Multiwarn II w czasie pracy wykalibrowany był w procentach objętości ekwiwalentnej koncentracji par propanu. W parach węglowodorów gromadzących się nad powierzchnią etyliny musiały być obecne także inne alkan, dlatego uzyskane wyniki bezpośrednich pomiarów nie mogą zostać wykorzystane do analizy ilościowej, która jednak nie była celem prowadzonych badań. Dla autorów istotny był moment pojawienia się par węglowodorów ponad powierzchnią próbki gruntu, który odpowiadał rejestracji pierwszego wskazania przyrządu o niezerowej amplitudzie.

Jako źródło par węglowodorów wybrano etylinę, ponieważ wcześniejsze badania nad migracją substancji ropopochodnej w gruncie pokazały [1, 3, 4, 6], że gwarantuje ona odpowiednio wysoką koncentrację węglowodorów w gazach gruntowych z punktu widzenia zastosowanej atmogeochemicznej metody ich detekcji. Dobór parametrów technicznych przedstawionego stanowiska pomiarowego, w szczególności średnicy i długości rury PCV, w której umieszczano próbkę gruntu, poprzedziły badania wstępne, mające na celu optymalizację warunków pomiarowych. Prowadząc badania czasu przejścia dyfundujących par węglowodorów przez próbki o różnej długości, wykonane z kruszywa odpowiadającego fizycznym modelom gruntu luźnego o skrajnych właściwościach filtracyjnych (najwyższa i najniższa gazoprzepuszczalność), określono optymalne długości próbek tak, by czas dyfuzji nie był ani zbyt krótki, ani zbyt długi. Używając rur PCV o różnych przekrojach znaleziono taką minimalną średnicę próbki, by strumień par węglowodorów dyfundujących przez jej górną powierzchnię gwarantował odpowiednio wysoką ich koncentrację w powietrzu wewnątrz rury PCV w celu umożliwienia detekcji przez użytą aparaturę.

### 3. FIZYCZNE MODELE GRUNTU

W badaniach dyfuzji par węglowodorów w powietrzu gruntowym wykorzystano cztery specjalnie wyselekcjonowane 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, zebrano w tabeli 1. Określono je w drodze bezpośrednich pomiarów laboratoryjnych lub obliczono na ich podstawie. Więcej informacji na temat wykorzystanych w badaniach fizycznych modeli gruntu można znaleźć w pracy [5].

**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 – $n$ [%]	48	41	39	37
Powierzchnia właściwa – $S_o$ [m <sup>2</sup> /m <sup>3</sup> ]	1164	2642	4357	11118

### 4. WYNIKI POMIARÓW

W przypadku każdego z czterech fizycznych modeli gruntu luźnego przygotowano próbki o trzech różnych długościach (tabela 2), które wynikały z założonej ich objętości: 1000 ml, 1500 ml i 2000 ml. Odpowiednią objętość kruszywa odmierzano w menzurce, zagęszczając je metodą udarową, a następnie przesypywano kruszywo do rury PCV i także zagęszczano. Długości próbek obliczono na podstawie ich objętości oraz średnicy rury PCV. Po przesypaniu kruszywa do rury PCV sprawdzano, czy długość próbki odpowiada wartości nominalnej – zagęszczanie prowadzono do momentu jej osiągnięcia. Niemniej z uwagi na kłopotliwy pomiar długości próbki rzeczywiste jej wartości mogą nieco odbiegać od długości nominalnych. Odchylenie to nie przekracza jednak 0,5 cm. Przed przystąpieniem do badania dyfuzji par węglowodorów, użyte próbki gruntu suszono w temperaturze 105–110°C, a później chłodzono do temperatury 23–25°C, panującej w pomieszczeniu laboratoryjnym. W przypadku każdej objętości próbki pochodzącej z danego gruntu pomiary powtórzono trzykrotnie. Uśrednione wyniki badań zamieszczono w tabeli 2.

**Tabela 2**  
Średni czas filtracji par węglowodorów przez próbkę

Model gruntu	Parametr	Długość próbki gruntu [cm]		
		12,7	19,1	25,5
G1	Średni czas filtracji (błąd średniej) [s]	330 (15,2)	594 (27,4)	887 (41,0)
	Odchylenie standardowe obciążone (nieobciążone) [s]	21,6 (26,4)	38,8 (47,5)	57,9 (71,0)
G2	Średni czas filtracji (błąd średniej) [s]	304 (12,3)	587 (23,7)	923 (37,3)
	Odchylenie standardowe obciążone (nieobciążone) [s]	17,4 (21,3)	33,5 (41,1)	52,8 (64,6)
G3	Średni czas filtracji (błąd średniej) [s]	362 (12,5)	680 (23,6)	1033 (35,8)
	Odchylenie standardowe obciążone (nieobciążone) [s]	17,7 (21,7)	33,3 (40,8)	50,6 (62,0)
G4	Średni czas filtracji (błąd średniej) [s]	424 (12,2)	777 (22,4)	1243 (35,9)
	Odchylenie standardowe obciążone (nieobciążone) [s]	17,3 (21,2)	31,7 (38,8)	50,8 (62,2)

## 5. ANALIZA WYNIKÓW

W przypadku każdej długości próbki danego modelu gruntu obliczono prędkość filtracji, dzieląc nominalną długość próbki przez średni czas filtracji par węglowodorów przez nią. Uśrednione w przypadku każdego modelu gruntu wartości prędkości filtracji zamieszczono w tabeli 3.

**Tabela 3**  
Średnia prędkość filtracji par węglowodorów w próbce

Parametr	Model gruntu			
	G1	G2	G3	G4
Średnia prędkość dyfuzji [mm/s]	0,33	0,34	0,29	0,25
Błąd średniej [mm/s]	0,029	0,041	0,031	0,027
Obciążone odchylenie standardowe [mm/s]	0,040	0,059	0,043	0,039
Nieobciążone odchylenie standardowe [mm/s]	0,049	0,072	0,053	0,047

Otrzymane wartości prędkości filtracji par węglowodorów w poszczególnych próbkach wykorzystano do oceny współczynnika dyfuzji molekularnej par węglowodorów w powietrzu gruntowym, danego zależnością:

$$D = \frac{1}{3} \cdot \bar{u} \cdot \lambda \quad (1)$$

gdzie:

- $\bar{u}$  – średnia prędkość ruchu cząsteczki,
- $\lambda$  – średnia droga swobodna cząsteczki między zderzeniami.

Za średnią drogę swobodną cząsteczki par węglowodorów przyjęto średnicę efektywną ziaren fizycznego modelu gruntu. Średnią prędkość ruchu cząsteczki określono na podstawie średniej prędkości filtracji par węglowodorów w próbce na podstawie równania

$$\bar{u} = \frac{T_k}{n} \cdot \bar{v} \quad (2)$$

gdzie:

- $T_k$  – współczynnik krętości kanałów porowych, przyjęto  $T_k = 2,5$ ,
- $n$  – porowatość fizycznego modelu gruntu,
- $\bar{v}$  – średnia prędkość filtracji par węglowodorów w próbce.

Wyniki obliczeń współczynnika dyfuzji molekularnej zamieszczono w tabeli 4.

**Tabela 4**

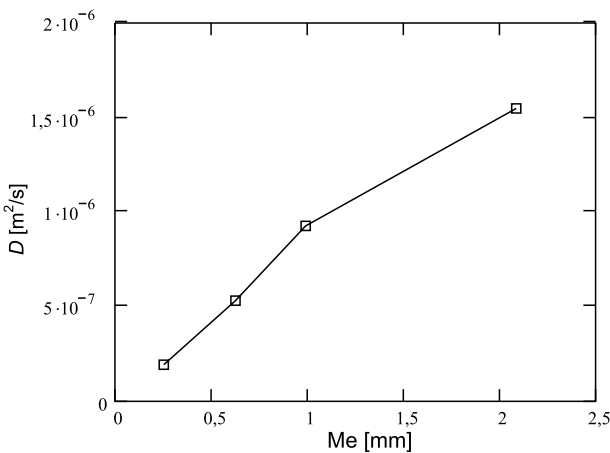
Ocena współczynnika dyfuzji par węglowodorów w powietrzu gruntowym

Parametr	Model gruntu			
	G1	G2	G3	G4
Średni współczynnik dyfuzji [m <sup>2</sup> /s]	1,54·10 <sup>-6</sup>	0,93·10 <sup>-6</sup>	0,53·10 <sup>-6</sup>	0,19·10 <sup>-6</sup>
Błąd średniej [m <sup>2</sup> /s]	0,13·10 <sup>-6</sup>	0,11·10 <sup>-6</sup>	0,055·10 <sup>-6</sup>	0,021·10 <sup>-6</sup>
Obciążone odchylenie standardowe [m <sup>2</sup> /s]	0,19·10 <sup>-6</sup>	0,16·10 <sup>-6</sup>	0,078·10 <sup>-6</sup>	0,030·10 <sup>-6</sup>
Nieobciążone odchylenie standardowe [m <sup>2</sup> /s]	0,23·10 <sup>-6</sup>	0,20·10 <sup>-6</sup>	0,095·10 <sup>-6</sup>	0,036·10 <sup>-6</sup>

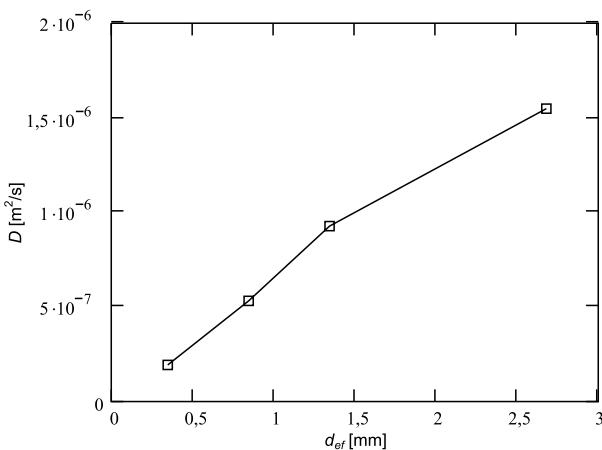
Otrzymane wartości współczynnika dyfuzji par węglowodorów w powietrzu gruntowym wypełniającym przestrzeń porową przygotowanych fizycznych modeli gruntu cechują się dużym zróżnicowaniem. W przypadku gruntu G1 współczynnik dyfuzji wyniósł 1,54·10<sup>-6</sup> m<sup>2</sup>/s. W modelu G2 jest o 40% mniejszy niż w G1 – 0,93·10<sup>-6</sup> m<sup>2</sup>/s, w G3 prawie dwukrotnie mniejszy, niż w G2 – 0,53·10<sup>-6</sup> m<sup>2</sup>/s, natomiast w G4 prawie trzykrotnie mniejszy niż w G3 – 0,19·10<sup>-6</sup> m<sup>2</sup>/s. Pomiedzy skrajnymi wartościami (G1 względem G4) istnieje ponad ośmiokrotna różnica. Wszystko to świadczy o ogromnym wpływie właściwości ośrodka gruntowego na wartości współczynnika dyfuzji par węglowodorów i pokazuje za-

razem, jak duże niedokładności opisu migracji węglowodorów uzyska się, przyjmując uśrednione dane literaturowe, które trudno powiązać z rodzajem gruntu.

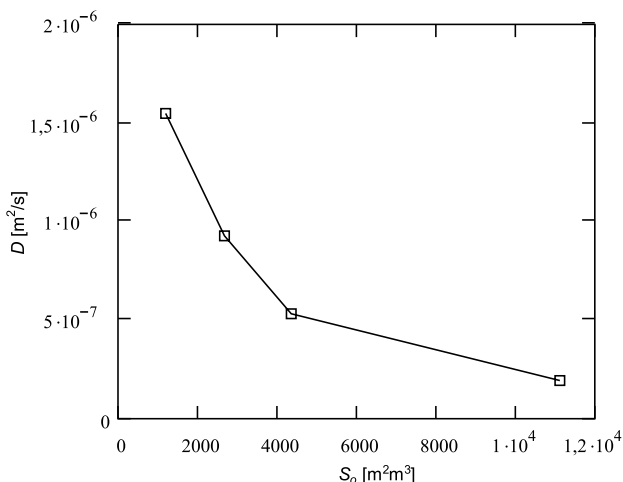
Wizualizację zależności współczynnika dyfuzji par węglowodorów w powietrzu gruntowym od wybranych właściwości fizycznego modelu gruntu zamieszczono na rysunkach 2–4. W każdym z opisanych tam przypadków można zauważyć bardzo dobrą korelację punktów pomiarowych. Współczynnik dyfuzji liniowo zależy od mediany (rys. 2) i średnicy efektywnej (rys. 3) ziaren gruntu. Zgodna postać zależności jest wynikiem podobieństwa charakteru obu tych parametrów. Są one pewnymi, nieco inaczej opisanymi, wartościami średnimi składu ziarnowego modelu gruntu. Związek między współczynnikiem dyfuzji i powierzchnią właściwą ma charakter hiperboliczny i jest konsekwencją zależności wiążącej średnicę efektywną z powierzchnią właściwą [1, 5].



Rys. 2. Zależność współczynnika dyfuzji par węglowodorów od mediany



Rys. 3. Zależność współczynnika dyfuzji par węglowodorów od średnicy efektywnej



Rys. 4. Zależność współczynnika dyfuzji par węglowodorów od powierzchni właściwej

## 6. WNIOSKI

W wyniku przeprowadzonych badań laboratoryjnych procesu dyfuzji par węglowodorów w przygotowanych fizycznych modelach sypkiego ośrodka gruntowego określono wartości współczynnika dyfuzji. Analiza uzyskanych wyników pozwala na sformułowanie trzech wniosków:

1. Otrzymane wartości współczynnika dyfuzji par węglowodorów w powietrzu gruntowym cechują się bardzo dużym zróżnicowaniem w zależności od rodzaju gruntu – ponad ośmiokrotna różnica między dwoma skrajnymi przypadkami.
2. Otrzymane wartości współczynnika dyfuzji par węglowodorów w powietrzu gruntowym wykazują bardzo silną korelację z parametrami powiązаныmi ze składem granulometrycznym gruntu, w szczególności średnią średnicą jego ziaren.
3. Bardzo silna korelacja między składem granulometrycznym i współczynnikiem dyfuzji może zostać wykorzystana do opracowania modelu matematycznego, pozwalającego na znacznie precyzyjniejszą ocenę parametru  $D$  niż użycie średniej literaturowej.

## LITERATURA

- [1] Fąfara Z.: *Badanie procesu migracji substancji ropopochodnych w ośrodku gruntowo-wodnym*. Rozprawy Monografie, nr 168, UWND AGH, Kraków 2007
- [2] Fąfara Z., Jewulski J., Kaszycki P., Kołoczek H., Rychlicki S., Solecki T., Stopa J., Twardowski K., Wojnarowski P., Zagrajczuk D.: *Metody usuwania zanieczyszczeń węglowodorowych ze środowiska gruntowo-wodnego*. Praca zespołowa pod redakcją S. Rychlickiego. UWND AGH, Kraków 2006



- [3] Fąfara Z., Gołębiowski T., Marcak H., Nagy S., Rychlicki S., Siemek J., Solecki T., Tomecka-Suchoń S.: *Lokalizacja zanieczyszczeń węglowodorowych w gruncie metodami geofizycznymi i atmogeochemicznymi*. Praca zespołowa pod redakcją H. Marcaka i T. Gołębiowskiego. UWND AGH, Kraków 2006
- [4] Fąfara Z., Solecki T.: *Badania porównawcze koncentracji węglowodorów w gruncie na terenie bazy paliw naftowych*. „Wiertnictwo Nafta Gaz” (półrocznik AGH) 2006, 23/1, s. 199–206
- [5] Fąfara Z., Szuflika S.: *Badania laboratoryjne współczynnika adsorpcji węglowodorów na fazie stałej gruntu*. „Wiertnictwo Nafta Gaz” (kwartalnik AGH) 2009 (w druku)
- [6] Rychlicki S., Fąfara Z., Marcak H., Solecki T., Stopa J., Tomecka-Suchoń S.: *Metody wykrywania zanieczyszczeń ropopochodnych w środowisku gruntowo-wodnym*. Studia, Rozprawy, Monografie, seria nr 75, Wyd. IGSMiE PAN, Kraków 2000