

ЗАМЕДЛЕНИЕ И ПРЕДОТВРАЩЕНИЕ ИНФИЛЬТРАЦИИ В ГРУНТ РАЗЛИВШИХСЯ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ

© 2021 г. И. В. Кумпаненко^{1*}, Н. А. Иванова¹, А. М. Скрыльников¹,
Е. О. Панин¹, И. Д. Эпинатьев¹, А. В. Роцин¹

¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: ivkumpan@chph.ras.ru

Поступила в редакцию 20.12.2019;
после доработки 31.03.2020;
принята в печать 20.04.2020

Разработан метод замедления и предотвращения проникновения нефти и продуктов ее перегонки в грунт. Показано, что пропитка грунта водным раствором полиакрилата натрия (ПАН) в малых концентрациях (до 0.75 мас.%) практически не влияет на его пропускную способность. Однако при дальнейшем увеличении концентрации ПАН в относительно небольшом интервале: от 0.75 до 1.5 мас.%, скорость просачивания нефти и нефтепродуктов в грунт резко падает, доходя практически до нуля при концентрации ПАН в пропитываемом водном растворе 2 мас.% и толщине пропитываемого слоя грунта 1 см. Такое влияние пропитки на способность к фильтрации нефти и нефтепродуктов наблюдается практически для всех изученных типов грунтов.

Ключевые слова: нефть и нефтепродукты, аварийные разливы, просачивание в грунт, глубина просачивания.

DOI: 10.31857/S0207401X21060091

1. ВВЕДЕНИЕ

Одним из наиболее экологически опасных последствий разлива нефти и нефтепродуктов (ННП) на земной поверхности является их просачивание (инфильтрация) в грунт, приводящее к загрязнению почвы и грунтовых вод [1–4]. В нашей предыдущей работе [5] мы уже отмечали, что углеводороды, составляющие основу ННП, являются одними из наиболее вредных органических загрязнителей и могут отрицательно воздействовать на физико-химические свойства почвы, ее структуру, а также на физиоэкологию растений и микроорганизмов почвы [6–9]. Токсические компоненты ННП, попадающие из почвы как в продукцию сельскохозяйственного производства, так и в грунтовые воды, представляют опасность для здоровья человека.

Для того чтобы минимизировать экологически вредное воздействие углеводородов, входящих в состав ННП, в особенности высокомолекулярных разветвленных или циклических соединений, желательно замедлить, а лучше предотвратить процесс их просачивания в грунт. В работе [5] нами были представлены результаты лабораторных исследований зависимости от времени глубины вертикальной инфильтрации тяжелой и легкой нефтей и некоторых нефтепродуктов в грунтах различной по-

ристости. Полученные экспериментальные кривые данной зависимости были описаны эмпирической функцией с экспонентной асимптотического вида.

В настоящей статье мы вначале апробировали возможность такого описания аналогичных зависимостей, взятых из литературных источников, для других систем “жидкость–инфильтрационная среда”, а затем исследовали предложенный нами способ замедления и предотвращения просачивания ННП через различные грунты.

2. ЗАВИСИМОСТЬ ГЛУБИНЫ ПРОНИКНОВЕНИЯ ННП В ГРУНТ ОТ ВРЕМЕНИ

Ранее нами было показано [5], что экспериментально измеренные зависимости глубины проникновения d (см) ННП в грунт от времени t (с) имеют вид кривых, начинающихся в точке, близкой к началу координат, монотонно возрастающих и асимптотически приближающихся к значению максимальной глубины просачивания d_{as} (см). Такой ход кривых объясняется тем обстоятельством, что главной движущей силой вертикального перемещения слоя ННП (наряду с капиллярными эффектами) является вес (высота)

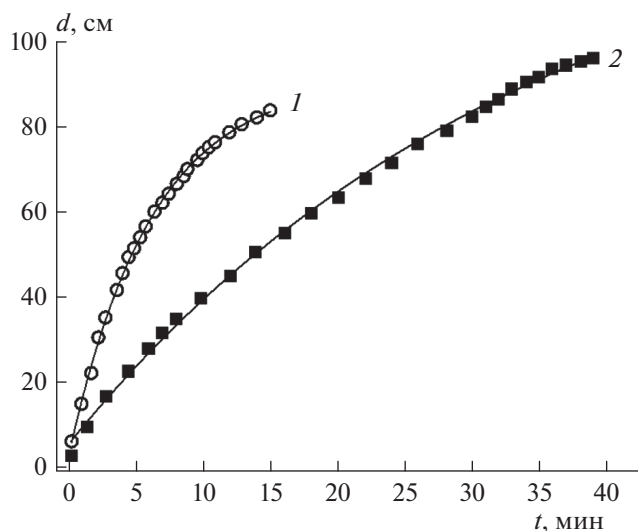


Рис. 1. Зависимости глубины d проникновения изооктана от времени t в мелкозернистом песке [10]: 1 – образец песка № 1, 2 – образец песка № 2.

столба жидкости, который в процессе просачивания уменьшается по мере ее иссыхания из-за частичного удержания в грунте.

Наблюдаемый вид кривых, как было эмпирически установлено [5], хорошо описывается функцией

$$d = d_{as} + a \exp(r_0 t), \quad (1)$$

где a (см) – определяет положение точки начала кривой зависимости $d(t)$ при $t = 0$, r_0 (мин⁻¹) – па-

раметр показателя экспоненты, характеризующий “крутизну” возрастания функции. В случае, если точка начала кривой совпадает с началом координат, $a = -d_{as}$ и зависимость (1) принимает вид

$$d = d_{as} [1 - \exp(r_0 t)]. \quad (2)$$

На рис. 1–3 точками показаны экспериментальные данные, взятые из работ [10–12] и частично пересчитанные нами в целях единообразия изложения материала. Кривые, показанные на этих рисунках, получены аппроксимацией экспериментальных зависимостей формулой (1). Полученные в ходе аппроксимации величины параметров d_{as} , a , r_0 из (1), а также коэффициенты детерминации R^2 приведены в табл. 1. Там же приведены взятые из [12] значения скоростей просачивания v_s жидкостей через соответствующие грунты.

Из рис. 1–3 видно, что качество аппроксимации экспериментальных зависимостей формулой (1) вполне удовлетворительное. Этот же вывод следует из анализа величин коэффициентов детерминации, представленных в табл. 1: для всех кривых $R^2 > 0.98$, а для большинства из них $R^2 > 0.99$. Обратим также внимание на следующее обстоятельство. Параметры d_{as} и a по абсолютной величине близки между собой, но имеют противоположные знаки: $d_{as} \approx -a$. Это означает, что кривая функциональной зависимости $d(t)$ берет свое начало в точке, близкой к $d = 0$, $t = 0$, и экспериментальные зависимости глубины просачивания d от времени t с высокой степенью точности могут быть описаны формулой (2).

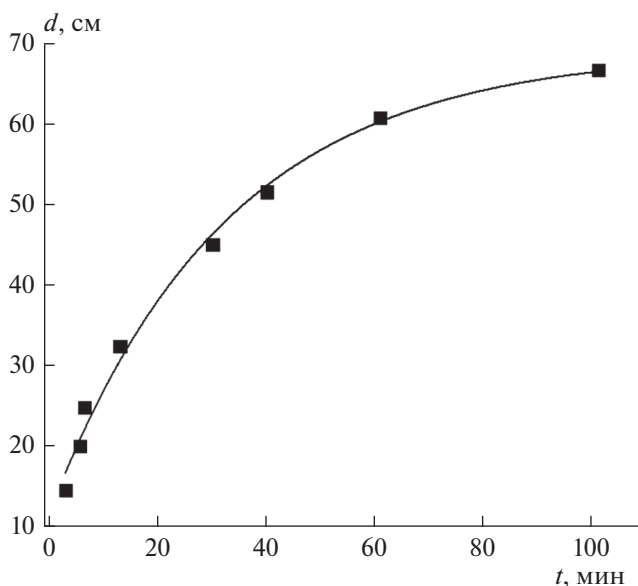


Рис. 2. Зависимость глубины d проникновения растворителя Soltrol от времени t в песке однородного гранулометрического состава [11].

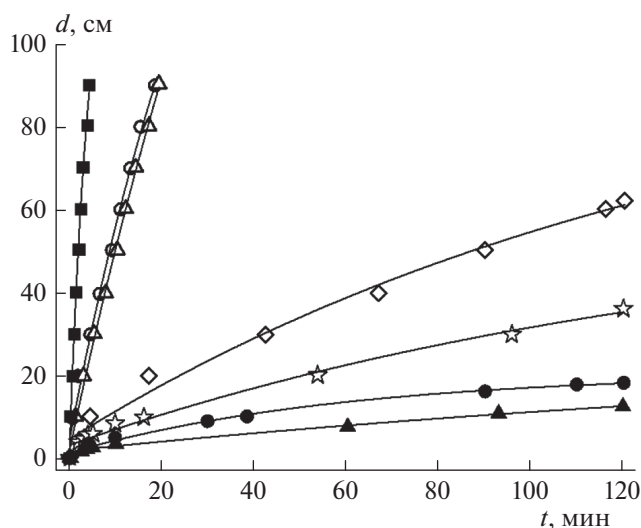


Рис. 3. Зависимости глубины d проникновения газа и дизельного топлива от времени t в различных грунтах [12]: ■ – песок – 6%-ный газолин, ○ – песок – 12%-ный газолин, △ – песок – 6%-ное дизтопливо, ◇ – торф – газолин, ☆ – глина – газолин, ● – торф – дизтопливо, ▲ – глина – дизтопливо.

Таблица 1. Параметры d_{as} , a , r_0 из (1), коэффициенты детерминации R^2 , полученные в процессе аппроксимации с помощью этой формулы экспериментальных зависимостей, показанных на рис. 1–3, и скорости просачивания v_s по данным [12]

Грунт	Жидкость	d_{as}	a	r_0	R^2	v_s , м/ч	Ссылки
Песок мелкозернистый (образец №1)	изооктан	91.05	-87.15	-0.163	0.99915	—	[10, рис. 6]
Песок мелкозернистый (образец №2)	изооктан	138.89	-133.14	-0.0293	0.9983	—	
Песок однородного гранулометрического состава	растворитель Soltrol	68.96	-56.95	-0.0307	0.99022	—	[11, рис. 7]
Гравелистый песок (влажность – 6%)	газолин	373.41	-371.25	-0.0684	0.98431	13.2	[12, рис. 3, табл. 4]
Гравелистый песок (12%)	газолин	216.61	-212.14	-0.0279	0.99228	2.9	
Гравелистый песок (6%)	дизельное топливо	208.73	-206.87	-0.0282	0.9962	2.8	
Торф (150%)	газолин	102.98	-98.28	-0.0071	0.98209	0.31	
Валунная глина (6%)	газолин	60.16	-56.91	-0.0069	0.98447	0.18	
Торф (150%)	дизельное топливо	20.79	-19.35	-0.0166	0.98758	0.093	
Валунная глина (6%)	дизельное топливо	28.17	-26.27	-0.0044	0.99109	0.065	

Авторы работы [12] экспериментально определили скорости просачивания v_s (м/ч) газаolina и дизельного топлива через различные грунты. Эти данные также приведены в табл. 1. Воспользовавшись ими, по аналогии с рис. 9 из работы [5], нами была построена зависимость предельной глубины d_{as} просачивания ННП в грунт от скорости просачивания v_s , которая показана на рис. 4. Однако, в отличие от рис. 9 из [5], на рис. 4 в настоящей статье по оси абсцисс отложены не логарифмы

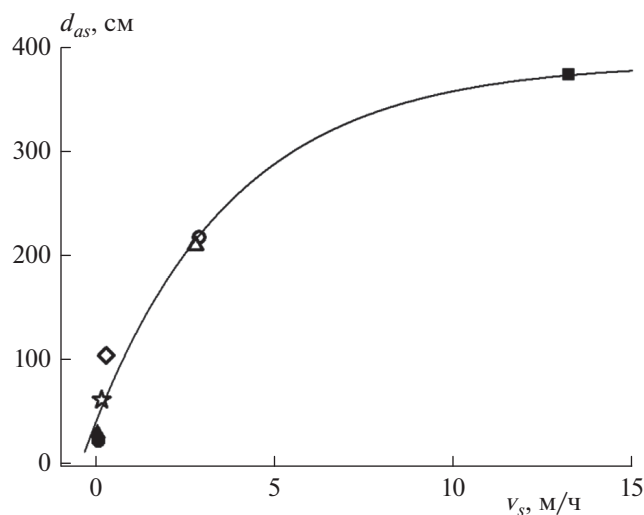


Рис. 4. Зависимость предельной глубины d_{as} просачивания газаolina и дизельного топлива от скорости фильтрации v_s в различных грунтах [12]. Обозначения те же, что и на рис. 3.

коэффициентов фильтрации lgc , а скорости фильтрации v_s , что в данном случае непринципиально, так как коэффициент фильтрации равен скорости фильтрации при гидравлическом уклоне, равном единице, и нашей целью были не расчеты конкретных величин, а простая демонстрация возможностей предлагаемого подхода.

Из рис. 4 видно, что экспериментальные точки ложатся на единую кривую, в данном случае близкую к экспоненте. Таким образом, на основе анализа литературных данных подтверждаются полученные в работе [5] с использованием нашего собственного эксперимента выводы о том, что

– зависимость глубины просачивания ННП в грунт от времени во многих случаях может быть описана экспонентой асимптотического вида (1) или (2);

– зависимость предельной глубины просачивания разных ННП через различные грунты от коэффициента фильтрации или скорости фильтрации имеет вид единой кривой, с помощью которой можно заранее определять границы вертикального проникновения ННП в грунт в случае их разлива на поверхности.

3. ЗАЩИТА ГРУНТОВ ОТ ПРОСАЧИВАНИЯ ННП С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ОЛЕОФОБНОЙ ПРОПИТКИ

Выбор олеофобной пропитки

Из приведенных в табл. 1 литературных данных, взятых из работы [12], видно, что увеличение влажности одного и того же песчаного грунта от 6

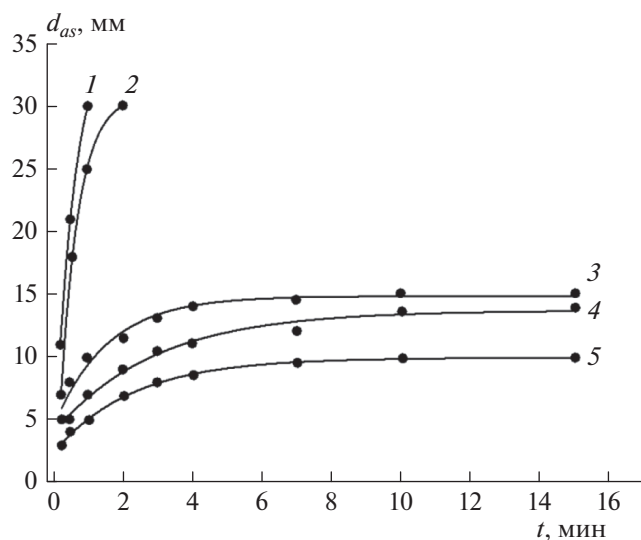


Рис. 5. Зависимости глубины d_{as} проникновения в песчаный грунт растворов ПАН от времени. Концентрация полимера (мас.%): 1 – 0.25, 2 – 0.5, 3 – 1.0, 4 – 1.5, 5 – 2.0.

до 12% значительно снижает скорость просачивания gasoline (с 13.6 до 2.9 м/ч) и уменьшает предельную глубину его проникновения (с 373.41 до 216.61 см). Этот факт указывает на то, что для снижения вероятности вертикального проникновения ННП в грунты может быть использована их предварительная пропитка водой или олеофобным составом, который в отличие от воды не испаряется.

В одной из наших предыдущих работ [13] мы показали, что в качестве такого пропиточного состава можно использовать водные растворы полиакрилата натрия (ПАН). Тогда же мы измерили зависимости глубины проникновения растворов ПАН в грунт от времени, хотя математически не обрабатывали их из-за отсутствия в то время подходящих формул. Восполним этот пробел сейчас. На рис. 5 приведены эти зависимости, которые были нами аппроксимированы формулой (1), что оказалось возможным благодаря их асимптотическому виду. Асимптотический ход кривых зависимостей, показанных на рис. 5, можно объяснить тем, что остаточное насыщение грунта раствором в районе фронта распространения вязкой жидкости не достигло своих пороговых значений.

Аппроксимация позволила определить предельные глубины проникновения раствора и их зависимость от концентрации, которая представлена на рис. 6. Из этого рисунка следует, что с ростом концентрации полимера в растворе время, необходимое для его полного проникновения в песчаный грунт, увеличивается, а глубина просачивания (толщина фиксированного поверхностного слоя) уменьшается. В частности, глубина

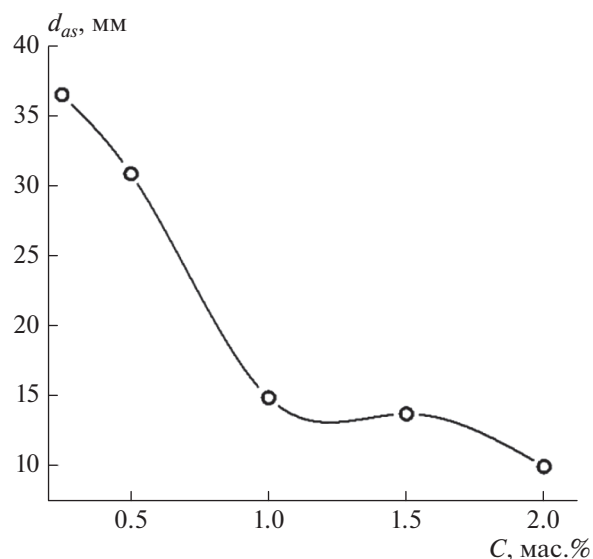


Рис. 6. Зависимость предельной глубины d_{as} проникновения в песчаный грунт растворов ПАН от его концентрации C .

проникновения в грунт растворов полимера при его концентрации 1.0, 1.5 и 2.0 мас.% за время более 8 мин асимптотически достигает предельных значений, равных 15, 14 и 10 мм соответственно.

Следовательно, в результате пропитки раствором ПАН в приповерхностном слое грунта образуется зона, фильтрация ННП через которую заторможена. В настоящей статье мы не исследовали детально довольно сложный механизм такого торможения, а для начала изучили экспериментально, как образование защитного слоя с помощью пропитки водным раствором различной концентрации влияет на ход кривых зависимости глубины проникновения d ННП в грунт от времени t .

Влияние пропитки поверхностного слоя грунта водным раствором ПАН на процесс просачивания ННП

Конкретно в работе исследовалось влияние концентрации водного раствора ПАН, которым предварительно пропитывался грунт, на ход кривых зависимости глубины d просачивания ННП от времени t . Исследования проводились на установке, описанной в работе [5].

Напомним, что объектами наших исследований были шесть ННП и пять типов грунта (см., например, табл. 4–6 в работе [5]), т.е. 30 пар сочетаний ННП–грунт. Из-за экономии места мы не будем приводить все рисунки экспериментальных зависимостей d от t для 30 изученных систем, а продемонстрируем детально ход исследований лишь на примере исследования влияния пропитки поверхности грунта водным раствором ПАН

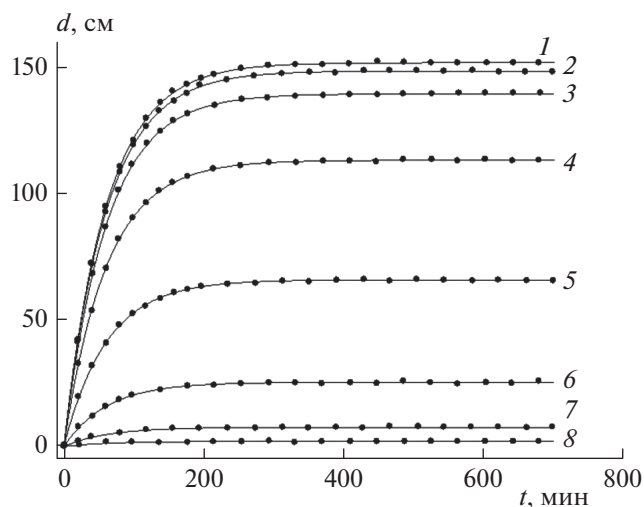


Рис. 7. Зависимости глубины d проникновения в песчаную морену, предварительно обработанную водными растворами ПАН с различными концентрациями, бензина АИ-92 зимнего от времени t . Концентрации ПАН (мас. %): 1 – 0, 2 – 0.5, 3 – 0.75, 4 – 1.0, 5 – 1.25, 6 – 1.5, 7 – 1.75, 8 – 2.0.

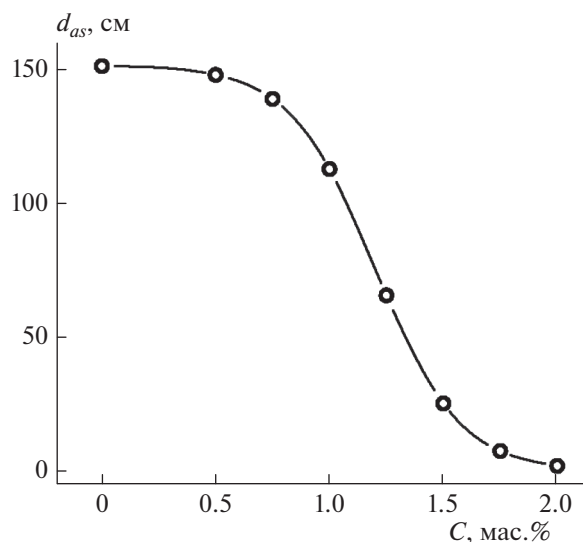


Рис. 8. Зависимость предельной глубины d_{as} проникновения в песчаную морену бензина от концентрации C обрабатывающего водного раствора ПАН.

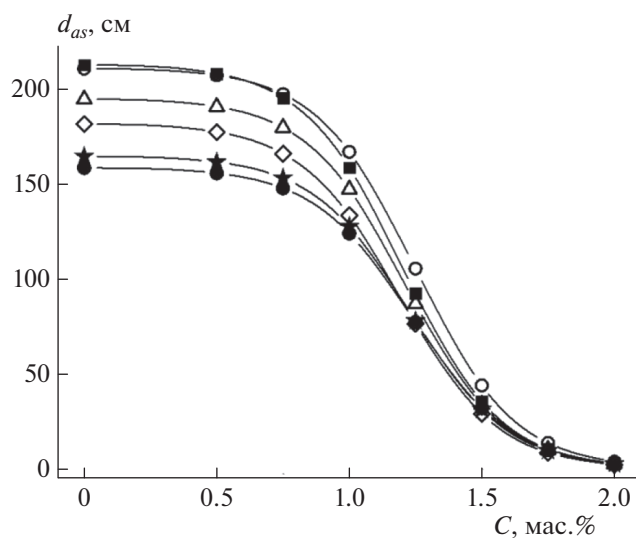


Рис. 9. Зависимости предельной глубины d_{as} проникновения в песок гравелистый ННП от концентрации C обрабатывающего водного раствора ПАН. Испытаны следующие ННП: ■ – бензин АИ-92 зимний, ○ – керосин, △ – дизельное топливо зимнее, ◇ – дизельное топливо летнее, ★ – нефть легкая, ● – нефть тяжелая (см., например, табл. 4–6 в статье [5]).

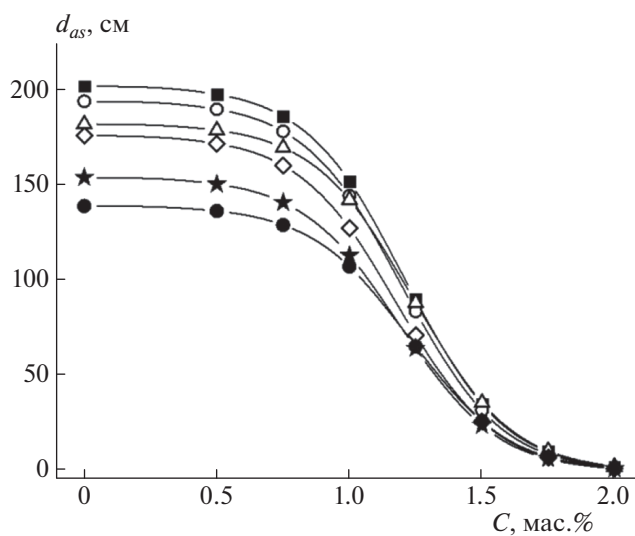


Рис. 10. Зависимости предельной глубины d_{as} проникновения в песок (мелкозернистый образец № 1) ННП от концентрации C обрабатывающего водного раствора ПАН. Обозначения испытанных ННП даны в подписи к рис. 9.

на зависимость от времени t глубины проникновения d бензина АИ-92 зимнего в песчаную морену.

Измерялись зависимости d от t для песчаной морены, поверхностный слой которой был предварительно пропитан водными растворами ПАН с концентрациями 0.5–2.0 мас. %. Экспериментальные зависимости имеют асимптотический вид и показаны точками на рис. 7. Аппроксимированные функцией (2) экспериментальные за-

висимости изображены кривыми, проходящими через соответствующие экспериментальные точки.

Зависимость полученных в ходе аппроксимации величин предельной глубины d_{as} проникновения в песчаную морену бензина, соответствующих положению асимптот кривых, от концентрации обрабатывающего водного раствора ПАН представлена на рис. 8. Другими словами, абсциссы точек, показанных на рис. 8, совпадают с концен-

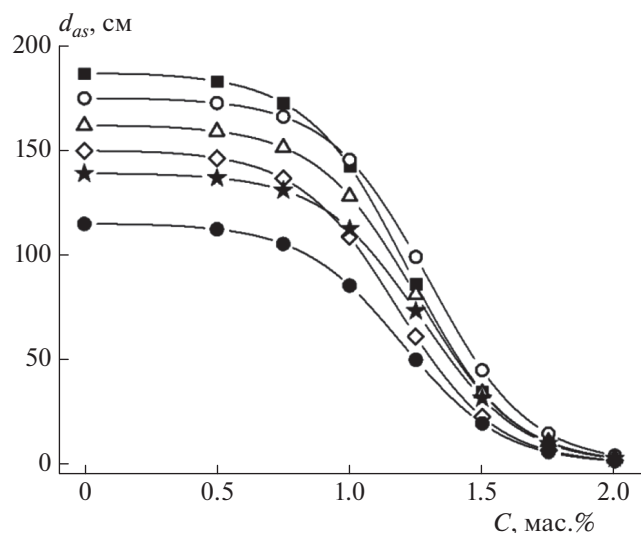


Рис. 11. Зависимости предельной глубины d_{as} проникновения в песок (мелкозернистый образец № 2) ННП от концентрации C обрабатываемого водного раствора ПАН. Обозначения испытанных ННП даны в подписи к рис. 9.

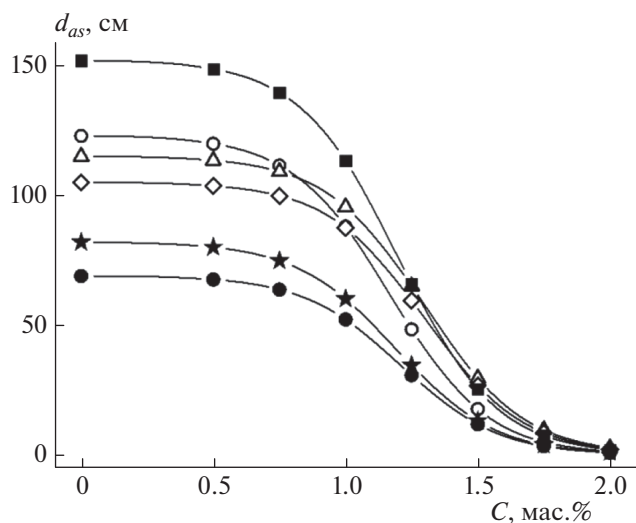


Рис. 12. Зависимости предельной глубины d_{as} проникновения в песчаную морену ННП от концентрации C обрабатываемого водного раствора ПАН. Обозначения испытанных ННП даны в подписи к рис. 9.

трациями ПАН, приведенными в подписи к рис. 7, а ординаты — с ординатами асимптот кривых, представленных на рис. 7.

Зависимость на рис. 8 имеет характерный S-образный вид и описывает уменьшение глубины просачивания при концентрации обрабатываемого раствора, увеличивающейся в относительно узком концентрационном интервале: от 0.75 до 1.5 мас.%, приблизительно в 6 раз, а при концен-

трации 2.0 мас.% — почти до нуля. Другими словами, пропитка песчаной морены 2%-ным водным раствором ПАН создает на поверхности грунта “запирающий” слой, имеющий в соответствии с данными рис. 6 толщину ~ 1 см.

Как уже отмечалось выше, аналогичные исследования проводились для всех рассмотренных в настоящей работе систем ННП–грунт. Все полученные зависимости предельной глубины d_{as} проникновения в грунт ННП от концентрации C обрабатываемого водного раствора ПАН приведены на рис. 9–13.

Проведенные исследования указывают на то, что пропитка раствором ПАН при малых концентрациях (до 0.75 мас.%) практически не влияет на пропускную способность грунта. Однако при дальнейшем увеличении концентрации в относительно небольшом интервале: от 0.75 до 1.5 мас.%, скорость просачивания в грунте резко падает, доходя практически до нуля при концентрации ПАН в пропитываемом водном растворе 2 мас.%. Такое влияние пропитки оказывает на способности к фильтрации практически всех изученных ННП. Единственным исключением здесь является глубина проникновения тяжелой нефти в торф, которая и без пропитки не превышает нескольких сантиметров.

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод замедления и предотвращения просачивания ННП в глубь грунта. В качестве такого метода была выбрана пропитка грунта

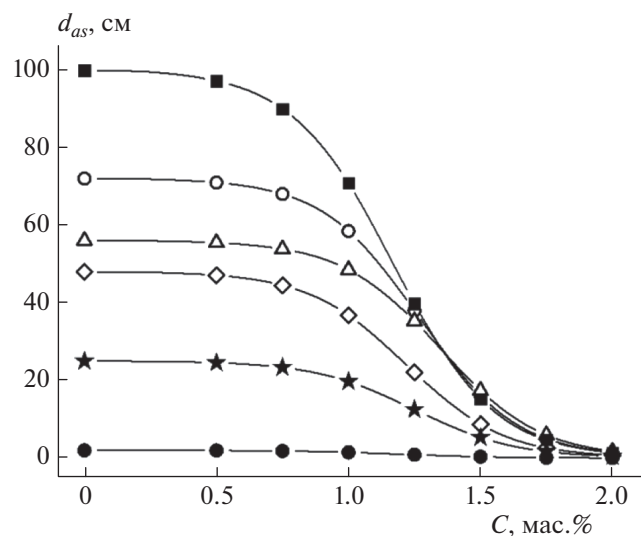


Рис. 13. Зависимости предельной глубины d_{as} проникновения в торф ННП от концентрации C обрабатываемого водного раствора ПАН. Обозначения испытанных ННП даны в подписи к рис. 9.

олеофобным составом – водным раствором полиакрилата натрия.

2. Проведенные исследования указывают на то, что пропитка раствором ПАН в малых концентрациях (до 0.75 мас.%) практически не влияет на пропускную способность грунта. Однако при дальнейшем увеличении концентрации ПАН в относительно небольшом интервале: от 0.75 до 1.5 мас.%, скорость просачивания ННП в грунт резко падает, доходя практически до нуля при его концентрации в пропитываемом водном растворе 2 мас.%. Такое влияние пропитки оказывает на способности к фильтрации практически всех изученных ННП и наблюдается для всех типов грунтов.

Работа выполнена в рамках Программы фундаментальных исследований ИХФ РАН № 46.15. Номер темы ФАНО – 0082-2014-0005. Номер государственной регистрации ЦИТИС: АААА-А17-117091220076-4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Hussein M., Jin M., Weaver J.W.* // J. Contam. Hydrol. 2002. V. 57. № 3–4. P. 281; [https://doi.org/10.1016/S0169-7722\(01\)00220-0](https://doi.org/10.1016/S0169-7722(01)00220-0)
2. *Cary J.W., Simmons C.S., McBride J.F.* // Soil Sci. Soc. Amer. J. 1989. V. 53. № 2. P. 335; <https://doi.org/10.2136/sssaj1989.03615995005300020004x>
3. *Grimaz S., Allen S., Stewart J.R., Dolcetti G.* // Proc. 3rd Intern. Conf. on Safety & Environment in Process Industry (CISAP-3). Italy: Ital. Associat. Chem. Eng., 2008. P. 11.
4. *Кумпаненко И.В., Роцин А.В., Берлин А.А., Мясоедов Б.Ф.* // Хим. безопасность. 2017. Т. 1. № 1. С. 24; <https://doi.org/10.25514/CHS.2017.1.11430>
5. *Кумпаненко И.В., Иванова Н.А., Ковалева Н.Ю., Сахарова Н.А., Шиянова К.А., Роцин А.В.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 1. С. 45.
6. *Li H., Zhang Y., Zhang C.G., Chen G.X.* // J. Environ. Quality. 2005. V. 34. P. 1073; <https://doi.org/10.2134/jeq2004.0438>
7. *Plaza G., Nalecz-Jawewski G., Ulfing K., Brigmon R.L.* // Chemosphere. 2005. V. 59. P. 289; <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.11.049>
8. *Rao C.V., Afzal M., Malallah G., Kurian M., Gulshan S.* // Environ. Monit. Assess. 2007. V. 132. P. 439; <https://doi.org/10.1007/s10661-006-9546-5>
9. *Ye B., Zhang Z., Mao T.* // Chemosphere. 2007. V. 68. P. 140; <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.12.074>
10. *Reible D.D., Illangasekare T.H., Doshi D.V., Malhiet M.E.* // Groundwater. 1990. V. 28. № 5. P. 685; <https://doi.org/10.1111/j.1745-6584.1990.tb01984.x>
11. *Weaver J.W., Charbeneau R.J., Lien B.K.* // Water Resour. Res. 1994. V. 30. № 1. P. 93; <https://doi.org/10.1029/93WR02341>
12. *Halmemies S., Grondahl S., Nenonen K., Tuhkanen T.* // Spill Sci. Technol. Bull. 2003. V. 8. № 5–6. P. 451.
13. *Усин В.В., Кумпаненко И.В., Иванова Н.А. и др.* // Рос. хим. журн. (Журн. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева). 2013. Т. 57. № 1. С. 69.