ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА, 2021, том 40, № 1, с. 45–54

# ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ

УДК 502.65:504.054

# ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОСАЧИВАНИЯ В ГРУНТ НЕФТИ И НЕФТЕПРОДУКТОВ ПРИ ИХ РАЗЛИВАХ

© 2021 г. И. В. Кумпаненко<sup>1\*</sup>, Н. А. Иванова<sup>1</sup>, Н. Ю. Ковалева<sup>1</sup>, Н. А. Сахарова<sup>1</sup>, К. А. Шиянова<sup>1</sup>, А. В. Рошин<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Федеральный 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 20.12.2019; принята в печать 20.04.2020

Изучен процесс просачивания легкой и тяжелой сырой нефти и продуктов ее перегонки, а именно бензина, керосина, зимнего и летнего дизельных топлив, через гравелистый песок, мелкозернистые пески, песчаную морену и торф. Измерены зависимости глубин проникновения этих углеводородных жидкостей в грунты от времени. Эти зависимости были описаны простыми экспоненциальными асимптотическими функциями, причем значения асимптот представляют собой максимальные глубины просачивания для каждой пары объектов эксперимента "углеводородная жидкость — грунт". Определены зависимости максимальной глубины просачивания от логарифма коэффициента фильтрации для всех изученных систем. Обнаружено, что эти зависимости описываются единой кривой, в данном случае — параболой.

*Ключевые слова:* нефть и нефтепродукты, аварийные разливы, просачивание в грунт, максимальная глубина просачивания, логарифм коэффициента фильтрации. **DOI:** 10.31857/S0207401X21010088

# 1. ВВЕДЕНИЕ

Экологические проблемы современного мира, связанные с бурным развитием нефтедобычи и нефтяной промышленности, общеизвестны. Чрезвычайные ситуации возникают при транспортировке и перегрузке сырой нефти и нефтепролуктов (ННП) и ненадлежащем их хранении [1-3]. В последние годы аварии, сопровождающиеся разливами ННП на поверхности земли [4, 5], являются одной из наиболее значительных проблем служб по чрезвычайным ситуациям. Аварии сопровождаются также разливами дизельного топлива, бензина, топлива для реактивных двигателей, печного топлива и других нефтепродуктов при их транспортировке в автомобильных и железнодорожных цистернах. Для того чтобы оценить ущерб после разлива ННП, важно достоверно знать величину пятна разлива на поверхности земли, скорость проникновения ННП в грунт и время, за которое они могут достичь уровня грунтовых вод. Во многих случаях такая информация может предоставить возможность решения данной проблемы, благодаря которому быстрые и эффективные действия помогут минимизировать загрязнение почвы и избежать загрязнения грунтовых вод.

Углеводороды, составляющие основу ННП, являются одними из наиболее вредных органических загрязнителей. Они представляют опасность как для окружающей среды, так и для здоровья человека. Углеводороды могут воздействовать на физико-химические свойства почв, а также на физиоэкологию растений и микроорганизмов почвы. Токсические компоненты, мигрирующие из почвы в грунтовые воды и сельскохозяйственные культуры, опасны для здоровья человека. При этом высокомолекулярные разветвленные и циклические углеводороды могут превращаться в окружающей среде в более токсичные вещества [6–11].

# 2. ОСНОВНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПРИ РАЗЛИВАХ ННП

Загрязнение окружающей среды в результате разлива ННП на поверхности грунта происходит по следующим главным направлениям: 1) распространение пятна разлива по поверхности, 2) испарение летучих компонентов ННП в атмосферу, 3) просачивание ННП в грунт. В упрощенном виде это проиллюстрировано на рис. 1 для



Рис. 1. Главные направления загрязнения окружающей среды при разливе ННП (пояснения см. в тексте).

начальной стадии разлива (рис. 1a) и для определенного момента времени после разлива (рис.  $1\delta$ ).

Распространение (1) пятна разлива (2) по поверхности и испарение (3) ННП показаны стрелками. Заметим, что такая картина наблюдается для легких фракций ННП. На рис. 1a и 16 схематично показано перемещение фронта 4 ННП 6 в грунте в вадозной зоне 5 (ненасыщенный водой грунт) в направлении зоны грунтовых вод 7.

Пока в разлившемся пятне 2 имеется достаточное количество ННП, жидкость 6 распространяется в вадозной зоне, образуя более или менее отчетливый фронт 4, заполняя доступное пространство между гранулами грунта и вытесняя воздух и остатки воды. Постепенно фронт 4 достигает уровня грунтовых вод 7 (рис. 16). По мере иссякания разлившейся жидкости в пятне 8 на поверхности и перемещения фронта 4 вниз объем жидкости 6 в вадозной зоне уменьшается, и образуется пространство 9 вадозной зоны с остатками ННП, находящимися там за счет сил удержания. Ниже зоны грунтовых вод 7 находится зона 10, непроницаемая для жидкости.

## Распространение пятна разлива по поверхности грунта

Площадь пятна разлива во многих случаях может быть измерена прямо на месте сразу же после аварии. Для того чтобы предсказать протяженность распространения пятна после аварийного разлива, авторы работы [12] вывели упрощенные формулы с использованием теории гравитационных потоков.

# Испарение летучих компонентов ННП в атмосферу

Отметим, что мы используем термин ННП для описания смеси широкого круга химических соединений, некоторые из которых являются летучими. Как химический состав ННП, так и условия окружающей среды влияют на процесс испарения. В работе [13] показано, что хотя испарение ННП в определенной степени зависит от скорости ветра, турбулентности воздушного потока, размера пятен разлива и других факторов, однако определяющими характеристиками этого процесса являются температура и время. Эти параметры, требуемые для оценки испарения ННП, легко могут быть получены в ходе лабораторных измерений для соответствующих стандартных фракций ННП.

#### Просачивание ННП в грунт

Просачивание (инфильтрация) разлитых ННП в грунт является важнейшей причиной возможного загрязнения почвы и грунтовых вод опасными углеводородами. На поведение и миграцию большей части ННП в вадозной зоне оказывает влияние взаимодействие между тремя несмешивающимися флюидами: воздухом, водой и ННП, причем последнюю из этих трех сред по ее свойствам можно отнести к типичным "неводнофазным" жидкостям (НВФЖ).

Миграция ННП (и НВФЖ) в пористой среде стала объектом многочисленных исследований. Основные уравнения, описывающие миграцию ННП в вадозной зоне, являются нелинейными и связаны с уравнениями, описывающими потоки воды и воздуха в этой же зоне. Это вызывает колоссальные трудности, возникающие при попытке математического описания рассматриваемого процесса. Однако если предположить, что адвекция есть доминирующий процесс просачивания и взаимодействием с воздушной средой можно пренебречь, то получение максимально упрощенных выражений становится возможным.

В большинстве существующих математических моделей предполагается, что в течение периода, непосредственно следующего за разливом ННП,

 испарение компонентов ННП происходит только с поверхности пятна разлива, пока ННП не просочится в грунт;

 вязкость и плотность ННП остаются неизменными в рассматриваемый период;

в процессе просачивания доминирует адвекция;

 скорость просачивания ННП в грунте удовлетворяет закону Дарси;

- структура грунта гомогенная.

Если НВФЖ разливается на поверхность грунта, она испытывает на себе направленный вниз градиент давления благодаря ее весу, который зависит от высоты столба жидкости, находящегося выше поверхности. Одновременно эта же жидкость затягивается в подповерхностную среду за счет капиллярного всасывания или капиллярного градиента давления.

Для описания скорости просачивания используется теория фильтрации многофазной жидкости. Чтобы рассчитать скорость просачивания, необходима специальная программа для решения уравнений, базирующаяся на вышеупомянутой теории, а также на законе Дарси, учитывающая функции проницаемости и соотношения удержания, характеризующие среду просачивания. В статье [14] физические закономерности движения многофазного потока рассмотрены детально. В частности, объясняется, как математически описать связь потоков каждого флюида в пористой среде. В [14] приведены уравнения, относящиеся к данной проблеме, и описаны принципы масштабирования в системе флюид–среда.

Из-за громоздкости уравнений, описывающих движение многофазного потока флюидов, авторы публикаций по данной теме часто не ограничиваются выписыванием этих уравнений, а пытаются разработать и представить компьютерные программы для их решения. Так, например, моделирующая программа для решения уравнений движения флюидов, объединенных вместе в многофазном потоке, описана в статье [15] и доступна в виде машинных кодов для обработки данных по просачиванию и дренажу флюидов, в частности ННП.

Другая, более продвинутая программа расчета движения потока флюидов, имеющая иное математическое исполнение, описана в работе [16]. В этой программе для решения уравнений движения многофазного потока флюидов используется машинный код STOMP, оказавшийся успешным для моделирования процессов, протекающих после разлива ННП на грунт.

#### Упрощенная модель просачивания

Теоретический анализ просачивания НВФЖ в ненасыщенный водой грунт, называемый вадозной зоной, может быть упрощен различными путями, если ввести специальные условия. Например, движением воздушной фазы можно пренебречь, если испарение компонентов ННП не вносит существенного вклада в состав анализируемого флюида. Данное обстоятельство уменьшает число связанных уравнений движения до двух (вместо трех) и снижает затраты вычислительных ресурсов при расчете инфильтрации ННП.

Попытки упростить математическую обработку экспериментальных данных по разливу и просачиванию ННП, полученных как в лабораторных, так и в полевых условиях, предпринимаются давно. Идеальным в этом отношении был бы вывод аналитических формул, описывающих зависимости глубины проникновения ННП в грунт от времени, температуры, вязкости ННП, пористости и емкости удержания грунта и других, заранее определяемых характеристик участников процесса. Однако, к сожалению, такие формулы до сих пор не выведены, и такой вывод вряд ли возможен в принципе.

В качестве попыток упрощения расчетов можно привести представление инфильтрации в одномерном вертикальном случае [17]. Для проверки такого приближения были проведены экспериментальные исследования, которые показали некоторое расхождение между наблюдаемым и теоретическим ходом кривых зависимостей глубины проникновения НВФЖ в грунт от времени (см. Figs. 5 и 6 в [17]).

Другая упрощенная модель описана в работе [18]. Конкретно использована модель резкого фронта вытеснения, в которой пренебрегают динамической сложностью НВФЖ путем введения в рассмотрение изначально частично увлажненной среды. В ходе такого рассмотрения фронт инфильтрации описывается как "пробка" НВФЖ, движущаяся вниз под действием силы тяжести расположенного сверху слоя разлившейся жидкости. При этом движение или перераспределение изначально присутствующей в грунте воды, которые могут происходить в результате изменений межфазных капиллярных сил в процессе инфильтрации НВФЖ, не учитываются. Такой подход, в зависимости от многих обстоятельств, может быть или не быть разумным приближением.

Из сказанного выше следует, что в настоящее время фактически нет всеобъемлющего теоретического подхода, который позволил бы провести математическое моделирование сложных про-

*Таблица 1.* Коэффициенты удержания для различных видов грунтов [19]

48

Вид грунта	R
Гравий	0.004
Крупнозернистый песок/гравий	0.008
Среднезернистый песок/крупнозернистый	0.014
песок	
Илистый песок/среднезернистый песок	0.030
Глинистый ил/илистый песок	0.052

цессов, протекающих при разливе ННП (НВФЖ) в реальных условиях, имеющее достаточный предсказательный потенциал. Тем более нет простых аналитических формул, описывающих зависимость движения НВФЖ в грунтах от времени, позволяющих анализировать экспериментальные данные, не прибегая к трудоемким численным расчетам. На наш взгляд, наиболее плодотворными в текущий период времени являются экспериментальные исследования с накоплением первичных данных о наблюдениях, относящихся к процессам распространения разлившихся ННП в грунтах.

В настоящей работе нами предпринята попытка провести в лабораторных условиях исследования по просачиванию бензина АИ-93, керосина, дизельного топлива (зимнего и летнего), легкой и тяжелой нефти через различные грунты. Основное внимание уделялось измерению зависимости глубины проникновения НВФЖ в грунт от времени.

# 3. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОСАЧИВАНИЯ ННП В ГРУНТ

#### Экспериментальная часть

Исследование просачивания ННП в грунт в лабораторных условиях проводилось на установке, показанной на рис. 2. Основным элементом установки является колонка 1, представляющая собой трубу из молибденового стекла длиной 220 см и внутренним диаметром 5 см с фланцами 2, соединяющимися между собой с помощью специальных стыковочных шарнирных хомутов. На рис. 2*а-в* изображены три копии колонки: в начальной, промежуточной и конечной стадиях процесса инфильтрации ННП в грунте. С двух торцов к трубе колонки крепятся с помощью болтов/гаек через силиконовые уплотнения заглушки 3 и 4, изготовленные также из молибденового стекла с фланцами, соответствующими фланцам основной трубы. В нижней части трубы впаян стеклянный фильтр 5, являющийся основанием для испытуемого образца грунта, находящегося в колонке. Выше уровня колонки расположен сосуд 6 с исследуемой жидкостью (ННП), которая

поступает в колонку по трубопроводу 7 при открытии вентиля 8. Перед экспериментом колонка заполняется грунтом 9 от уровня стеклянного фильтра 5 до уровня 10.

Для облегчения визуального наблюдения фронта 11 движения жидкости в колонке и определения глубины ее проникновения в грунт были использованы окрашенные (оранжевого цвета) нефтепродукты. На рис. 2 цифрами 12 и 13 обозначены соответственно исходный нефтепродукт и смесь нефтепродукта с грунтом, а цифрой 14 – грунт, не содержащий ННП в исходном жидком виде, в котором имеются остатки ННП (остаточное насыщение), находящиеся в нем за счет сил удержания.

Остаточное насыщение определяется как минимальное пороговое содержание в грунте ННП, выше которого возникает движение жидкости в пористой (сыпучей) среде. Остаточное насыщение может быть описано безразмерным коэффициентом емкости удержания

$$R = V_{\rm HH\Pi} / V_{\rm rp},$$

где  $V_{\rm HH\Pi}$  и  $V_{\rm rp}$  – объемные доли ННП и грунта соответственно. Типичные значения *R* для различных видов грунтов представлены в табл. 1 с использованием данных [19].

В нижней части установки показаны сосуд 15 для слива ННП, трубопровод 16, ведущий к нему, и вентиль 17. Символ h обозначает высоту столба ННП, вес которого является движущей силой, ответственной за вертикальное перемещение жидкости в колонке. Отметим, что в условиях эксперимента, показанного на рис. 2, высота столба h, а следовательно, и его вес уменьшаются в зависимости от глубины проникновения жидкости в грунт.

Однако существуют эксперименты, в которых требуется поддерживать высоту столба жидкости над поверхностью грунта постоянной вне зависимости от глубины ее проникновения в грунт. Условия таких экспериментов моделируют процесс разлива ННП с очень большими объемами разлившейся жидкости, перемещение которой на поверхности грунта в силу тех или иных причин ограничено. Для моделирования таких условий на экспериментальной установке вместо простого сосуда 6 (рис. 2) с исследуемой жидкостью используется система с автоматическим поддержанием уровня жидкости, схематично показанная на рис. 3. Эта система состоит из сосуда 1 с поплавком 2. механически соединенным с клапаном 3, открывающим/закрывающим поток ННП, поступающий из сосуда подпитки 4. Сосуд 1 и колонка 6, соединенные гибким шлангом 5, изначально заполненным жидкостью, образуют систему сообщающихся сосудов, уровень жидкости в которых одинаков. Поскольку уровень жидкости в сосуде 1 постоянен, постоянными являются



**Рис. 2.** Схема установки для исследования просачивания ННП в грунт в начальной (*a*), промежуточной (*б*) и конечной (*в*) стадиях процесса инфильтрации ННП (пояснения см. в тексте).

уровень жидкости и высота столба жидкости  $h_1$  над поверхностью грунта. Уровень жидкости может быть задан заранее перемещением сосуда 1 в вертикальном направлении с последующей его фиксацией в штативе.

Исследованные ННП и грунты, а также их характеристики приведены в табл. 2 и 3. В табл. 3 приведены значения коэффициентов проницаемости k, являющихся характеристикой грунта как такового, и коэффициентов фильтрации c через данный грунт воды, которые зависят как от свойств самого грунта, так и от свойств (плотности и динамического коэффициента вязкости) фильтрующейся жидкости, т.е. воды. Связь между коэффициентами *k* (см<sup>2</sup>) и *c* (см/с) в соответствии с линейным законом фильтрации Дарси описывается формулой

$$\frac{k}{\eta} = \frac{c}{\rho g},\tag{1}$$

где  $\eta$  (Пз = г/(с · см)) – динамический коэффициент вязкости жидкости,  $\rho$  (г/см<sup>3</sup>) – плотность жидкости, g = 980 см/с<sup>2</sup> – ускорение свободного падения.

Из выражения (1) вытекает формула для расчета коэффициентов фильтрации *с* через грунт для различных жидкостей, если известен коэффициент проницаемости *k* грунта:

Нефтепродукт	Плотность жидкости р, г/см <sup>3</sup>	Кинематический коэффициент вязкости v, cCт	Динамический коэффициент вязкости η, мПа · с
Бензин АИ-93 зимний	0.7552	0.5254	0.3968
Керосин	0.815	1.84	1.5
Дизельное топливо зимнее	0.8752	8.25	7.22
Дизельное топливо летнее	0.8787	8.94	7.858
Нефть легкая (тулвинское месторождение)	0.81	52.84	42.8
Нефть тяжелая (москудьинское месторождение)	0.957	168.8	161.5

Таблица 2. Плотность, кинематический и динамический коэффициенты вязкости исследованных ННП (температура – 20 °С)



**Рис. 3.** Схема установки для исследования просачивания ННП в грунт с непрерывной подпиткой исследуемой жидкости с целью поддержания неизменной высоты ее столба над поверхностью грунта (пояснения см. в тексте).

$$c = \frac{k\rho g}{\eta}.$$
 (2)

Воспользовавшись формулой (2), мы рассчитали значения коэффициентов фильтрации для всех представленных в табл. 2 ННП через грунты, указанные в табл. 3. Полученные данные приведены в табл. 4.

Отметим, что для удобства читателя представленные в табл. 2–4 величины даны в единицах (сСт, м $\Pi a \cdot c$ , мкм<sup>2</sup>, м/с), которые чаще всего ис-

пользуются в научной и технической литературе. Однако для единообразия в расчетах, проводимых согласно формулам (1), (2) и далее в тексте, мы используем систему единиц СГС (см/г/с).

Как видно из табл. 4, величины коэффициентов фильтрации c (м/с) варьируются в очень широком диапазоне ( $10^{-4}-10^{-11}$ ), что неудобно для их использования при построении графиков. Поэтому мы сочли целесообразным перейти в табл. 5 к их логарифмическому представлению:  $c \rightarrow lg(c, m/c)$ . Эти данные будут использованы ниже.

# Исследование зависимости глубины проникновения ННП в грунт от времени

Зависимость глубины проникновения d от времени t определялась на показанной на рис. 2 установке визуально по перемещению линии фронта 11 ННП в грунте. В ходе эксперимента в колонку заливали ~100 мл ННП. Это соответствовало исходной высоте столба  $h \approx 50$  мм, что в большинстве случаев превышает высоту слоя нефтепродукта в условиях реальных разливов ННП.

В случае искривления линии фронта мы определяли экспериментальное его расположение как среднеарифметическое от положений в точках его максимального и минимального перемещений. Экспериментальные зависимости d от t для всех изученных грунтов и ННП представлены точками на рис. 4—8.

Выше в разделе, посвященном обзору теоретических методов исследования просачивания ННП (НВФЖ) в грунты, мы уже отмечали, что, несмотря на наличие множества фундаментальных работ, в которых в ходе тех или иных допущений описывается математическое моделирование сложных процессов, протекающих при разливе ННП, их предсказательный потенциал невелик. Особенно удручает отсутствие простых аналитических формул, описывающих зависимость движения ННП в грунтах от времени и содержащих параметры, отражающие характеристики как просачивающейся жидкости, так и среды, в которой она движется, и

Вид грунта	Средний размер зерен, мм	Коэффициент проницаемости <i>k</i> , мкм <sup>2</sup>	Коэффициент гидравлической фильтрации <i>с</i> , м/с	Плотность грунта, г/см <sup>3</sup>	Пористость, %
Песок мелкозернистый	0.33	42	$4.12 \cdot 10^{-4}$	1.68	44
Песок мелкозернистый	0.29	19	$1.86 \cdot 10^{-4}$	1.65	38
Песок гравелистый	2.6	2.46	$2.41 \cdot 10^{-5}$	1.96	27
Песчаная морена	_	0.065	$6.4 \cdot 10^{-7}$	1.72	21
Торф	-	0.0015	$1.5 \cdot 10^{-8}$	0.338	—

Таблица 3. Исследованные грунты

	Грунт				
ннп	песок гравелистый	песок мелкозернистый, образец 1	песок мелкозернистый, образец 2	песчаная морена	торф
Бензин АИ-92 зимний	7.834E - 04	3.544E - 04	4.588E - 05	1.212E - 06	2.798E - 08
Керосин	2.236E - 04	1.012E - 04	1.310E - 05	3.461E - 07	7.987E – 09
Дизельное топливо зимнее	4.989E - 05	2.257 E - 05	2.922E - 06	7.721E - 08	1.782E - 09
Дизельное топливо летнее	4.603E - 05	2.082E - 05	2.696E - 06	7.123E - 08	1.644E - 09
Нефть легкая	7.790E - 06	3.524E - 06	4.563E - 07	1.206E - 08	2.782E - 10
Нефть тяжелая	2.439E - 06	1.103E - 06	1.429E - 07	3.775E - 09	8.711E - 11

Таблица 4. Коэффициенты фильтрации с (м/с) для исследованных систем грунт – ННП

Таблица 5. Логарифмы коэффициентов фильтрации (lgc) для исследованных систем грунт – ННП

	Грунт				
ннп	песок гравелистый	песок мелкозернистый, образец 1	песок мелкозернистый, образец 2	песчаная морена	торф
Бензин АИ-92 зимний	-3.106	-3.451	-4.338	-5.916	-7.553
Керосин	-3.650	-3.995	-4.883	-6.461	-8.098
Дизельное топливо зимнее	-4.302	-4.646	-5.534	-7.112	-8.749
Дизельное топливо летнее	-4.337	-4.681	-5.569	-7.147	-8.784
Нефть легкая	-5.108	-5.453	-6.341	-7.919	-9.556
Нефть тяжелая	-5.613	-5.957	-6.845	-8.423	-10.060

позволяющих анализировать экспериментальные данные, не прибегая к трудоемким численным расчетам.

В этой связи наиболее плодотворными, по нашему мнению, являются экспериментальные исследования с накоплением первичных данных о процессах распространения разлившихся ННП в грунтах и выводом полуэмпирических зависимостей, описывающих эти процессы. Измеренные экспериментально и приведенные нами на рис. 4—8 зависимости глубин проникновения ННП d в грунт от времени t могут служить примером такого рода зависимостей. Отметим, прежде всего, следующие их особенности: функция d(t) берет свое начало в точке d = 0, t = 0, затем монотонно возрастает и асимптотически приближается к своему максимальному значению.

Зависимости, показанные на рис. 4–6, измерялись на относительно небольшом временном интервале: как правило, 0–200 мин, а для некоторых кривых (1-3 на рис. 4, 5 и 1 на рис. 6) – на значительно (иногда вдвое) меньшем интервале. Связано это с ограниченностью длины рабочей зоны колонки (180 см). На таком малом временном интервале довольно трудно понять, являются ли экспериментальные функции d = d(t) асимпто-

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 1 2021

тическими. Поэтому в опытах по просачиванию через малопроницаемые грунты (песчаную морену и торф, рис. 7, 8), в которых длина колонки не является ограничивающим фактором, мы проводили измерения глубины просачивания на заведомо больших временны́х интервалах (0–700 мин), позволяющих оценить асимптотику функций d(t). Из рис. 7 и 8 видно, что все экспериментально измеренные кривые являются асимптотическими.

Форма этих кривых указывает на то, что одной из простейших аналитических функций, подходящих для их описания, является экспонента:

$$d = d_{as} + a \exp(r_0 t), \tag{3}$$

где  $d_{as}$  (см) — параметр, определяющий положение горизонтальной асимптоты  $d = d_{as}$ ; a (см) — параметр, характеризующий положение точки начала функции d(t) при t = 0;  $r_0$  (мин<sup>-1</sup>) — параметр показателя экспоненты, характеризующий "крутизну" возрастания функции. Заметим, что для кривых, имеющих вид, показанный на рис. 4—8,  $r_0 < 0$ .

Как уже говорилось выше, для всех рассмотренных кривых d = 0 при t = 0. Поэтому из (3) следует, что  $a = -d_{as}$ . В результате выражение (3) преобразуется к виду



**Рис. 4.** Зависимости глубины *d* проникновения ННП от времени *t* в песке гравелистом. Испытаны следующие ННП: *1* – бензин АИ-92 зимний, *2* – керосин, *3* – дизельное топливо зимнее, *4* – дизельное топливо летнее, *5* – нефть легкая, *6* – нефть тяжелая (см. табл. 5).



**Рис. 6.** Зависимости глубины d проникновения ННП от времени t в песке мелкозернистом (образец 2). Обозначения испытанных ННП даны в подписи к рис. 4.

$$d = d_{as} [1 - \exp(r_0 t)].$$
(4)

Экспериментальные зависимости, показанные точками на рис. 4—8, были аппроксимированы функциями вида (4). Как видно из этих рисунков, получено вполне удовлетворительное описание экспериментальных зависимостей предложенными полуэмпирическими. Данный факт подтверждается также полученными в ходе аппроксимации всех кривых близкими к единице значениями коэффициентов детерминации:  $R^2 > 0.999$ .



**Рис. 5.** Зависимости глубины d проникновения ННП от времени t в песке мелкозернистом (образец 1). Обозначения испытанных ННП даны в подписи к рис. 4.



**Рис. 7.** Зависимости глубины *d* проникновения ННП от времени *t* в песчаной морене. Обозначения испытанных ННП даны в подписи к рис. 4.

Описание зависимости глубины проникновения разлившейся НВФЖ в грунт от времени с помощью простой полуэмпирической формулы асимптотического вида (4) представляет собой мощный инструмент для исследований в лабораторных условиях, так как позволяет предсказывать поведение разлившихся по поверхности ННП на больших глубинах, исследуя процесс просачивания на небольшие расстояния на колонках ограниченной длины.



**Рис. 8.** Зависимости глубины *d* проникновения ННП от времени *t* в торфе. Обозначения испытанных ННП даны в подписи к рис. 4.

# Построение обобщенного графика зависимости предельных глубин просачивания НВФЖ в грунты различной природы на основе единой логарифмической шкалы коэффициентов фильтрации

Использование формулы (4) позволило нам визуально определить либо, если это невозможно из-за небольшой длины колонки в лабораторной установке, рассчитать предельные глубины просачивания ННП в грунты. Очевидно, что для жидкости, зависимость глубины проникновения которой в грунт от времени описывается формулой (4), предельная глубина просачивания (инфильтрации) равна  $d_{as}$ . Таким образом, аппроксимируя зависимости d от t, показанные на рис. 4–8, этой формулой мы определили искомые предельные глубины, величины которых приведены в табл. 6.

Выше мы уже отмечали, что коэффициенты фильтрации *с* через данный грунт жидкости зависят как от свойств самого грунта, так и от свойств (плотности и динамического коэффици-



**Рис. 9.** Зависимость предельной глубины  $d_{as}$  просачивания ННП в грунт от логарифмов коэффициентов фильтрации lgc. Грунты:  $\blacksquare$  – песок гравелистый;  $\bigcirc$  – песок мелкозернистый, образец 1;  $\triangle$  – песок мелкозернистый, образец 2;  $\diamond$  – песчаная морена;  $\ddagger$  – торф.

ента вязкости) этой жидкости. В настоящей работе мы попытались проанализировать зависимость наблюдаемой в эксперименте предельной глубины проникновения ННП в грунт от коэффициентов фильтрации *с* системы грунт—жидкость, представив эту зависимость в виде обобщенного графика, одновременно включающего в себя данные для всех изученных грунтов и жидкостей. Поскольку величины коэффициентов фильтрации *с* варьируются в очень широком диапазоне ( $10^{-4}-10^{-11}$  м/с), для удобства построения графика в качестве аргумента вместо *с* мы использовали lg*c*. Такой график представлен на рис. 9.

Предпринятая нами попытка представить данные, полученные в опытах по просачиванию ННП через сильно различающиеся грунты, на едином графике оказалась довольно успешной. Обнаружено, что в рамках умеренного разброса экспериментальные точки ложатся на единую кривую, в данном случае параболу, что было установлено в результате аппроксимации зависимости степенным рядом. Та-

	Грунт				
ннп	песок гравелистый	песок мелкозернистый, образец 1	песок мелкозернистый, образец 2	песчаная морена	торф
Бензин АИ-92 зимний	212	203	187	152	100
Керосин	210	195	175	123	72
Дизельное топливо зимнее	194	183	162	115	48
Дизельное топливо летнее	181	177	150	105	56
Нефть легкая	164	155	139	82	25
Нефть тяжелая	158	140	115	69	2

Таблица 6. Предельные глубины d<sub>as</sub> (см) просачивания ННП в исследованных грунтах

ким образом, если известен коэффициент проницаемости грунта *k*, то с помощью формулы (2), используя зависимость, показанную на рис. 9, можно предварительно оценить глубину проникновения в грунт жидкости с известными значениями ее плотности и динамической вязкости.

# выводы

1. Изучен процесс просачивания (инфильтрации) разлитых ННП в грунты, являющегося важнейшей причиной возможного загрязнения почвы и грунтовых вод опасными углеводородами.

2. Отмечено, что, несмотря на возросшее число теоретических работ в этой области, включающих математическое моделирование сложных процессов, протекающих при разливе ННП (НВФЖ) в реальных условиях, сопровождающееся трудоемкими численными расчетами, наиболее плодотворными в текущий период времени являются экспериментальные исследования с накоплением первичных данных, относящихся к процессам распространения разлившихся ННП в грунтах. Такие исследования позволяют вывести полуэмпирические формулы аналитического вида, описывающие процесс и имеющие достаточный предсказательный потенциал.

3. Проведены экспериментальные исследования в лабораторных условиях по просачиванию бензина АИ-93, керосина, дизельного топлива (зимнего и летнего), легкой и тяжелой нефти через различные грунты: гравелистый и мелкозернистый пески, песчаную морену и торф. Основное внимание уделялось измерению зависимости глубины проникновения ННП в грунт от времени. Показано, что эта зависимость имеет асимптотический вид и может быть описана простой экспоненциальной формулой для всех изученных пар сочетаний грунт–ННП.

4. Проведен анализ зависимости наблюдаемой в эксперименте предельной глубины проникновения ННП в грунт от коэффициентов фильтрации системы грунт—жидкость, представленной в виде обобщенного графика, одновременно включающего в себя данные для всех изученных пар сочетаний грунтов и жидкостей. Поскольку величины коэффициентов фильтрации варьируются в очень широком диапазоне (10<sup>-4</sup>-10<sup>-11</sup> м/с), для удобства при построении графика в качестве аргумента вместо этого коэффициента использовался его десятичный логарифм.

5. Обнаружено, что в рамках умеренного разброса экспериментальные точки ложатся на единую кривую. Таким образом, если известен коэффициент проницаемости грунта, то, используя обобщенный график зависимости (см. выше), можно предварительно оценить глубину проникновения в грунт жидкости с известными значениями ее плотности и динамической вязкости. 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

- Atlas R.M., Hazen T.C. // Environ. Sci. Technol. 2011. V. 45. P. 6709; https://doi.org/10.1021/es2013227
- Adeniyi A.A., Afolabi J.A. // Environ. Intern. 2002. V. 28. P. 79;
- https://doi.org/10.1016/S0160-4120(02)00007-7 3. *Zhou O., Sun F., Liu R. //* Ibid, 2005, V. 31, P. 835;
- 4. Телегина Е.А., Алекперов В.Ю., Арбатов А.А. Без-
- Телегина Е.А., Алекперов Б.Ю., Ароатов А.А. Безопасность России. Энергетическая безопасность (Нефтяной комплекс России). М.: МГФ "Знание", 2000.
- 5. *Слащева А.В. //* Пробл. безопасн. и чрезвыч. ситуаций. 1997. Вып. 9. С. 54.
- Toxicological profile for total petroleum hydrocarbons (TPH). U.S Department of Health and Human Services. Public Health Service. Atlanta. GA: Agency for Toxic Substances and Disease Registry (ATSDR), 1999.
- 7. Canada-wide standards for peteoleum hydrocarbons (PHC) in soil. Winnipeg: Canadian Council of Ministers of the Environment (CCME), 2008.
- 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
- Plaza G., Nalecz-Jawecki G., Ulfig K., Brigmon R.L. // Chemosphere. 2005. V. 59. P. 289; https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.11.049
- 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
- 11. Ye B., Zhang Z., Mao T. // Chemosphere. 2007. V. 68. P. 140;

https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.12.074 12. *Grimaz S., Allen S., Stewart J., Dolcetti G.* // Selected

- Paper Ichea P8, AIDIC Conf. series. 2007. V. 8. P. 151.
- Fingas M.F. // J. Hazard. Mater. 2004. V. 107. P. 27; https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2003.11.007
- 14. *Parker J.C.* // Rev. Geophys. 1989. V. 27. № 3. P. 311; https://doi.org/10.1029/RG027i003p00311
- Kaluarachchi J.J., Parker J.C. // Water Resour. Res. 1989. V. 25. № 1. P. 43; https://doi.org/10.1029/WR025i001p00043
- 16. *White M.D., Oostrom M., Lenhard R.J.* // Adv. Water Resour. 1995. V. 18. № 6. P. 353; https://doi.org/10.1016/0309-1708(95)00018-E
- 17. *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
- Weaver J.W., Charbeneau R.J., Lien B.K. // Water Resour. Res. 1994. V. 30. № 1. P. 93; https://doi.org/10.1029/93WR02341
- 19. *Halmemies S., Grondahl S., Nenonen K., Tuhkanen T. //* Spill Sci. Technol. Bull. 2003. V. 8. № 5–6. P. 451; https://doi.org/10.1016/S1353-2561(03)00002-1

ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА том 40 № 1 2021