

Zbigniew FAFAARA

Akademia Górniczo-Hutnicza, Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu, Kraków

## WPLYW WŁAŚCIWOŚCI GRUNTU NA WIELKOŚĆ WSPÓŁCZYNNIKA ADSORPCJI WĘGLOWODORÓW NA FAZIE STAŁEJ

**Streszczenie.** Wielkość współczynnika absorpcji węglowodorów na fazie stałej w sposób istotny kształtuje obraz migracji substancji ropopochodnej w ośrodku gruntowym. Adsorpcja w początkowym okresie migracji zatrzymuje pewną część produktów naftowych, uwalniając je stopniowo w późniejszym okresie. Prowadzi to niekiedy do znacznego rozciągnięcia w czasie procesów migracji węglowodorów, potęgując problemy związane ze skażeniem środowiska naturalnego. Matematyczne próby modelowania zjawiska adsorpcji węglowodorów w gruncie są kłopotliwe, ponieważ nie jest ono ilościowo opisane w literaturze z zadowalającą dokładnością. Ogólnie znany jest fakt wzrostu intensywności przebiegu adsorpcji węglowodorów w przypadku obecności w gruncie substancji organicznej oraz frakcji ilastej. Zagadnienia te przybliża się pewnymi równaniami matematycznymi. Brakuje jednak w literaturze modeli wiążących wielkość współczynnika adsorpcji węglowodorów z właściwościami gruntu, w przypadku gdy nie zawierają one substancji organicznej czy frakcji ilastej. W takich przypadkach podczas prób symulacji numerycznej przebiegu procesu migracji substancji ropopochodnej w gruncie zazwyczaj operuje się jakąś literaturową uśrednioną wartością współczynnika adsorpcji, która w żaden sposób nie koreluje się z rzeczywistymi właściwościami rozważanego ośrodka gruntowego. Autor przeprowadził badania współczynnika adsorpcji węglowodorów dla wielu wzorcowych fizycznych modeli gruntu luźnego i na podstawie uzyskanych wyników skonstruował model matematyczny adsorpcji opisany w niniejszej pracy. Jako substancje ropopochodne użyto etyliny bezołowiowej 95-oktanowej oraz letniego oleju napędowego.

## INFLUENCE OF GROUND PROPERTIES ON COEFFICIENT OF SOLID-PHASE HYDROCARBON ADSORPTION

**Summary.** The influence of coefficient of solid-phase hydrocarbon adsorption on the migration of oil-products in the ground is significant. At the initial stage of migration a certain amount of oil products is adsorbed and gradually liberated later in time. This may sometimes lead to significant elongation of hydrocarbon migration processes, multiplying problems related to environmental contamination. Mathematical attempts to model hydrocarbon adsorption in the ground are difficult as this effects has not been quantitatively described in

literature with sufficient accuracy. It is generally known that the hydrocarbon adsorption processes intensify in the presence of organic and clayey matter and in the ground. This phenomenon can be described with mathematical formulae. However, no models are available in literature, which would relate values of hydrocarbon adsorption coefficient to the properties of ground where no organic or clayey matter are present. In such cases, some average value of adsorption coefficient (which in no way correlates with the actual properties of the analyzed ground medium) is assumed for numerical simulations of oil-products migration in the ground. The author investigated the hydrocarbon adsorption coefficient for a number of ideal physical models of unconsolidated ground, and on the basis of the obtained results worked out a mathematical model of adsorption – a subject of this paper. Unleaded gasoline 95 and summer diesel oil were used for modelling.

## 1. Wprowadzenie

W rezultacie badań laboratoryjnych określono wartość współczynnika adsorpcji etyliny i oleju napędowego na fazie stałej specjalnie wyselekcjonowanych, fizycznych modeli gruntu sypkiego [1]. Analiza uzyskanych wyników pokazała, że występuje silne powiązanie pomiędzy współczynnikiem adsorpcji węglowodorów a składem granulometrycznym gruntu. Celem obecnej pracy jest opracowanie zależności, pozwalającej na predykcję współczynnika adsorpcji dla różnych rodzajów gruntu, na podstawie znajomości parametrów opisujących jego skład granulometryczny. Uzyskane tą drogą wartości liczbowe mogą być wykorzystane do symulacji numerycznej procesu migracji węglowodorów w gruncie, dając jej obraz znacznie bliższy prawdzie, w porównaniu z sytuacją odpowiadającą użyciu uśrednionych, bardzo przybliżonych danych literaturowych na temat adsorpcji. W każdym przypadku adsorpcja węglowodorów na fazie stałej ośrodka gruntowego wpływa znacząco na przebieg procesów składowych migracji węglowodorów, dlatego konieczne jest rozwiązanie problemu adekwatnego doboru wartości parametrów ją opisujących.

## 2. Badania laboratoryjne

Do badania adsorpcji węglowodorów na szkielecie mineralnym przygotowano cztery w miarę jednorodne, specjalnie wyselekcjonowane fizyczne modele gruntu niespoistego [1]. Wybrane ich właściwości zebrano w tabeli 1. Jako mieszaninę węglowodorów użyto etyliny oraz oleju napędowego [1]. Uzyskane wartości współczynników adsorpcji węglowodorów na fazie stałej gruntu zamieszczono także w tabeli 1.

Tabela 1

Wybrane właściwości przygotowanych modeli gruntu [1]

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
Współczynnik adsorpcji etyliny – $a_{et}$ [g/kg s.m.]	28,8	29,4	32,6	38,4
Współczynnik adsorpcji oleju napędow. – $a_{on}$ [g/kg s.m.]	44,3	44,7	48,8	61,6

### 3. Analiza korelacji

W tabeli 2 podano wartości współczynników korelacji Pearsona dla analizowanych związków, pomiędzy współczynnikiem adsorpcji węglowodorów na fazie stałej a wybranymi parametrami charakteryzującymi skład granulometryczny gruntu.

Tabela 2

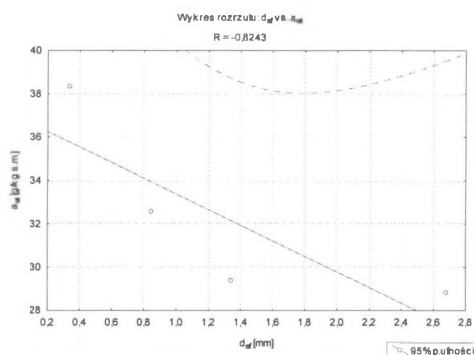
Wyniki analizy korelacji pomiędzy współczynnikiem adsorpcji węglowodorów na fazie stałej gruntu a parametrami opisującymi jego skład granulometryczny

Związek	R	R <sup>2</sup>	t	p <sub>ob</sub>
$a_{et}$ vs. $d_{ef}$	-0,824	0,679	-2,059	0,176
$a_{et}$ vs. $S_o$	0,990	0,980	9,895	0,010
$a_{on}$ vs. $d_{ef}$	-0,764	0,583	-1,673	0,236
$a_{on}$ vs. $S_o$	0,993	0,986	11,878	0,007

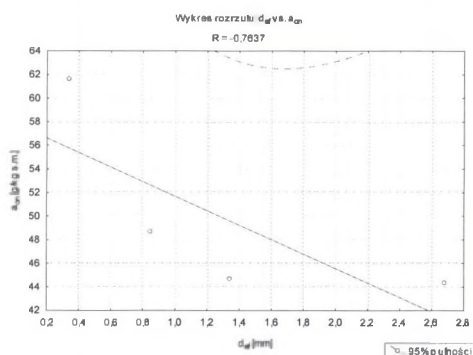
Współczynnik korelacji Pearsona pomiędzy współczynnikiem adsorpcji etyliny i oleju napędowego a średnicą efektywną ziaren modelu gruntu, mimo stosunkowo dużej wartości bezwzględnej, jest nieistotny dla poziomu ufności  $p = 0,95$ . Korelacja jest ujemna.

Współczynnik korelacji Pearsona pomiędzy współczynnikiem adsorpcji etyliny i oleju napędowego a powierzchnią właściwą modelu gruntu ma bardzo wysoką wartość, około

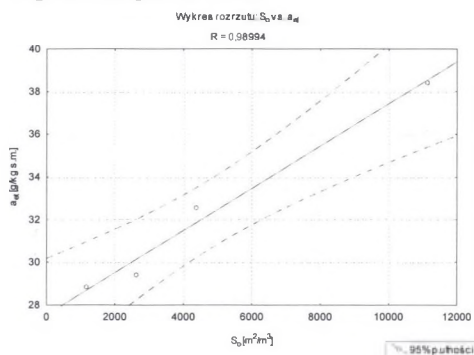
$R = 0,99$ , istotną nawet na poziomie istotności  $p = 0,01$ . Korelacja jest dodatnia. Współczynnik determinacji dla etyliny jest równy  $0,98$ , natomiast dla oleju napędowego prawie  $0,99$ . Fakty te oznaczają, że zależność w tym przypadku można nazwać funkcyjną a nie regresyjną. Z powodzeniem można spróbować opracować model matematyczny adsorpcji węglowodorów w gruncie w zależności od jego powierzchni właściwej.



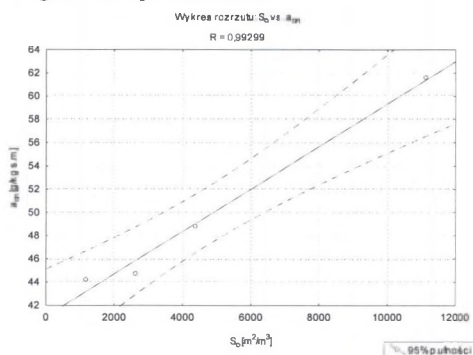
Rys. 1. Wykres rozrzutu  $a_{et}$  vs.  $d_{ef}$   
 Fig. 1. Crossplot  $a_{et}$  vs.  $d_{ef}$



Rys. 2. Wykres rozrzutu  $a_{on}$  vs.  $d_{ef}$   
 Fig. 2. Crossplot  $a_{on}$  vs.  $d_{ef}$



Rys. 3. Wykres rozrzutu  $a_{et}$  vs.  $S_0$   
 Fig. 3. Crossplot  $a_{et}$  vs.  $S_0$



Rys. 4. Wykres rozrzutu  $a_{on}$  vs.  $S_0$   
 Fig. 4. Crossplot  $a_{on}$  vs.  $S_0$

Na rysunkach 1-4 zamieszczono wykresy rozrzutu dla omawianych przypadków z zaznaczoną prostą regresji oraz 95% przedziałem ufności. Zależność współczynnika adsorpcji etyliny i oleju napędowego od średnicy efektywnej ziaren gruntu ma wyraźny charakter nieliniowy (hiperboliczny), co jest powodem nieistotności współczynnika korelacji Pearsona. Obliczenia zostaną powtórzone po przekształceniu zmiennej. Zależność współczynnika adsorpcji etyliny i oleju napędowego od powierzchni właściwej ma charakter typowo liniowy. Punkty pomiarowe prawie dokładnie układają się wzdłuż prostej i wszystkie mieszczą się w obszarze 95% przedziału ufności.

#### 4. Analiza regresji

Dla zależności współczynnika absorpcji węglowodorów od powierzchni właściwej gruntu dopasowano następującą postać równania regresji:

- Dla współczynnika adsorpcji etyliny w gruncie:

$$a_{et} = 27,53 + 0,00099 \cdot S_o \quad \text{dla } R = 0,990 \quad (1)$$

- Dla współczynnika adsorpcji oleju napędowego w gruncie:

$$a_{on} = 41,04 + 0,00183 \cdot S_o \quad \text{dla } R = 0,993 \quad (2)$$

Szczegółowe wyniki analizy regresji zamieszczono w tabeli 3.

Tabela 3

Szczegółowe wyniki analizy regresji dla zależności współczynnika adsorpcji etyliny i oleju napędowego od powierzchni właściwej gruntu

Parametr	Etylina	Olej napędowy
Błąd standardowy estymacji $S_e$	0,76	1,17
Wyraz wolny prostej regresji $a$	27,53	41,04
Błąd standardowy (błąd względny) współczynnika $a$	0,61 (2,23%)	0,95 (2,30%)
Wartość zmiennej testu t Studenta dla parametru $a$	44,81	43,42
Obliczony poziom istotności dla parametru $a$	0,00050	0,00053
Współczynnik nachylenia prostej regresji $b$	0,00099	0,00183
Błąd standardowy (błąd względny) współczynnika $b$	0,00010 (10,10%)	0,00015 (8,42%)
Wartość zmiennej testu t Studenta dla parametru $b$	9,99	11,88
Obliczony poziom istotności dla parametru $b$	0,0100	0,0070
Współczynnik regresji $R$	0,990	0,993
Współczynnik determinacji $R^2$	0,980	0,986
Skorygowany współczynnik determinacji $R^2$	0,9670	0,979
Wartość testu F Fishera-Snedecora	97,92	141,10
Obliczony poziom istotności dla zmiennej F	0,0100	0,0070

Funkcja regresji wyliczona została metodą najmniejszych kwadratów z populacji liczącej cztery próby. W przypadku badania adsorpcji dla etyliny odchylenie standardowe reszt (błąd standardowy estymacji) wynosi  $S_e = 0,76$  g/kg s.m. Oznacza to, że przeciętna wielkość odchylen empirycznych wartości  $a_{et}$  od wartości wyliczonych z modelu regresyjnego i jest

stosunkowo mała, co świadczy o dużym stopniu dopasowania modelu do danych empirycznych. Błąd oszacowania wyrazu wolnego  $a$  prostej regresji stanowi 2,23% jego wartości – wartość współczynnika jest prawie 45 razy większa od błędu. Z testu t-Studenta znaleziono, że współczynnik  $a$  jest istotny na poziomie istotności  $p = 0,0005$ , czyli znacznie wyższym niż standardowo przyjmowany 0,05. Błąd oszacowania współczynnika kierunkowego  $b$  prostej regresji stanowi 10% jego wartości – wartość współczynnika jest prawie 10 razy większa od błędu. Z testu t-Studenta znaleziono, że współczynnik  $b$  jest istotny na poziomie istotności  $p = 0,01$ , także wyższym od standardowo przyjmowanego poziomu 0,05. Na podstawie globalnego testu F Fishera-Snedecora zweryfikowano istotność całej zależności regresyjnej na poziomie istotności  $p = 0,01$ , również powyżej standardowo przyjmowanego poziomu 0,05. Otrzymana zależność regresyjna cechuje się bardzo wysokim współczynnikiem korelacji  $R = 0,99$ , co odpowiada współczynnikowi determinacji  $R^2 = 0,98$  i oznacza, że otrzymany model regresyjny wyjaśnia 98% zaobserwowanej zmienności parametrów. Z uwagi na niewielką liczebność próby obliczono także poprawiony współczynnik determinacji, który jest równy  $R^2 = 0,97$ .

W przypadku badania adsorpcji dla oleju napędowego błąd standardowy estymacji wynosi  $S_e = 1,17$  g/kg s.m. Przeciętna wielkość odchyłeń empirycznych wartości  $a_{on}$  od wartości wyliczonych z modelu regresyjnego jest także stosunkowo mała, co świadczy o dużym stopniu dopasowania modelu do danych empirycznych. Błąd oszacowania wyrazu wolnego  $a$  prostej regresji stanowi 2,20% jego wartości – wartość współczynnika jest ponad 43 razy większa od błędu. Z testu t-Studenta znaleziono, że współczynnik  $a$  jest istotny na poziomie istotności  $p = 0,00053$ , czyli znacznie wyższym niż standardowo przyjmowany 0,05. Błąd oszacowania współczynnika kierunkowego  $b$  prostej regresji stanowi 8,4% jego wartości – wartość współczynnika jest prawie 12 razy większa od błędu. Z testu t-Studenta znaleziono, że współczynnik  $b$  jest istotny na poziomie istotności  $p = 0,007$ , także wyższym od standardowo przyjmowanego poziomu 0,05. Na podstawie globalnego testu F Fishera-Snedecora zweryfikowano istotność całej zależności regresyjnej na poziomie istotności  $p = 0,007$ , również powyżej standardowo przyjmowanego poziomu 0,05. Otrzymana zależność regresyjna cechuje się bardzo wysokim współczynnikiem korelacji  $R = 0,993$ , co odpowiada współczynnikowi determinacji prawie  $R^2 = 0,99$  i oznacza, że otrzymany model regresyjny wyjaśnia prawie 99% zaobserwowanej zmienności parametrów. Z uwagi na

niewielką liczebność próby obliczono także poprawiony współczynnik determinacji, który jest równy  $R^2 = 0,98$ .

Po przekształceniu średnicy efektywnej według równania:

$$X' = \frac{1}{d_{ef}} \quad (3)$$

otrzymano następującą postać zależności regresyjnej w tym przypadku:

- Dla współczynnika adsorpcji etyliny w gruncie:

$$a_{et} = 27,27 + \frac{3,83}{d_{ef}} \quad \text{dla } R = 0,990 \quad (4)$$

- Dla współczynnika adsorpcji oleju napędowego w gruncie:

$$a_{on} = 40,56 + \frac{7,08}{d_{ef}} \quad \text{dla } R = 0,993 \quad (5)$$

Szczegółowe wyniki analizy regresji zamieszczono w tabeli 4.

Tabela 4

Szczegółowe wyniki analizy regresji dla zależności współczynnika adsorpcji etyliny i oleju napędowego od średnicy efektywnej ziaren gruntu

Parametr	Etylina	Olej napędowy
Błąd standardowy estymacji $S_e$	0,76	1,11
Wyraz wolny prostej regresji $a$	27,27	40,56
Błąd standardowy (błąd względny) współczynnika $a$	0,63 (2,23%)	0,95 (2,34%)
Wartość zmiennej testu t Studenta dla parametru $a$	43,09	42,69
Obliczony poziom istotności dla parametru $a$	0,00054	0,00055
Współczynnik nachylenia prostej regresji $b$	3,83	7,08
Błąd standardowy (błąd względny) współczynnika $b$	0,39 (10,10%)	0,58 (8,18%)
Wartość zmiennej testu t Studenta dla parametru $b$	9,93	12,22
Obliczony poziom istotności dla parametru $b$	0,00999	0,00663
Współczynnik regresji $R$	0,990	0,993
Współczynnik determinacji $R^2$	0,980	0,987
Skorygowany współczynnik determinacji $R^2$	0,970	0,980
Wartość testu F Fishera-Snedecora	98,61	149,37
Obliczony poziom istotności dla zmiennej F	0,00999	0,00663

Zależności regresyjne pomiędzy współczynnikiem adsorpcji węglowodorów i średnicą efektywną ziaren gruntu charakteryzują się podobnie bardzo wysokim stopniem dopasowania modelu do danych empirycznych. Generalnie, pary równań (1)-(2) i (4)-(5) mogą być używane zamiennie.

Przedstawione zależności dopasowano do danych empirycznych z populacji liczącej tylko 4 próby, odpowiadające specjalnie wyselekcjonowanym modelom gruntów sypkich. Prowadzono także badania dla innych gruntów, mniej jednorodnych. Otrzymane wartości współczynnika adsorpcji w tamtych przypadkach prawie dokładnie odpowiadają wyliczonym z opracowanych modeli. Ograniczone ramy niniejszej pracy nie pozwoliły na ich omówienie. Zagadnienia te zostaną przedstawione w kolejnych pracach autora.

## 5. Wnioski

Przeprowadzone rozważania pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

1. Zaobserwowano występowanie silnej korelacji pomiędzy współczynnikiem adsorpcji węglowodorów na fazie stałej gruntów sypkich i parametrami opisującymi ich skład granulometryczny.
2. Metodami regresyjnymi dopasowano cztery proste modele matematyczne, pozwalające na ocenę wartości współczynnika adsorpcji etyliny i oleju napędowego na fazie stałej gruntu na podstawie wartości powierzchni właściwej i/lub średnicy efektywnej ziaren.
3. Otrzymane zależności charakteryzują się bardzo wysokim stopniem dopasowania do danych empirycznych – współczynnik korelacji 0,99 i więcej, współczynnik determinacji 0,98, poziom istotności równań regresyjnych 0,01.
4. Dopasowane modele dostarczyły wartości zgodnych z wynikami innych badań laboratoryjnych autora nad adsorpcją węglowodorów dla niejednorodnych gruntów sypkich, zawierających frakcję piaszczystą i pylastą.

## BIBLIOGRAFIA

1. Fąfara Z.: Badania laboratoryjne adsorpcji wybranych substancji ropopochodnych na fazie stałej gruntu. Zeszyty Naukowe AGH „Wiertnictwo-Nafta-Gaz”, Wydawnictwa AGH, Kraków 2009, w druku.