

УДК 57.044+54.064

Миграция нефтепродуктов из загрязненной почвы в насыпной изолирующий слой чистого песка

Е. Н. ФЕДОСЕЕВА, А. Д. ЗОРИН, В. Ф. ЗАНОЗИНА, Л. Е. САМСОНОВА

Нижегородский государственный университет им. Н. И. Лобачевского,
проспект Гагарина, 23, корп. 5, Нижний Новгород 603950 (Россия)

E-mail: el.nik.fedoseeva@gmail.com

(Поступила 02.07.14)

Аннотация

Показано, что при изолировании мазутных загрязнений почвы насыпным слоем чистого песка возможна его контаминация. Миграция поллютанта против действия гравитационных сил происходит по механизму капиллярного поднятия при низком содержании влаги в поровом пространстве, а в насыщенных водой горизонтах еще и за счет разности плотностей мазута и воды.

Ключевые слова: почва, контаминационное загрязнение, нефтепродукты, капиллярное поднятие, смачивание

ВВЕДЕНИЕ

Территории городов относятся к категории наиболее сильно измененных антропогенных ландшафтов. Техногенные загрязнения почвенных горизонтов и поверхности могут оставаться невыявленными в течение длительного времени. При строительстве на таких землях важно обеспечить экологическую безопасность. Проблемам распространения и влияния на окружающую среду различных поллютантов, регенерации загрязненных почв посвящено большое количество исследований [1–6]. Способы регенерации небезопасных почв для устранения последствий катастрофического загрязнения с участием больших объемов поллютанта трудоемки и затратны [7]. По отношению к загрязнениям меньшего масштаба принимаются следующие меры: изъятие небезопасной почвы либо разбавление подсыпкой чистого грунта с доведением до нормативных требований на данный объект. Для этого также могут потребоваться значительные капитальные вложения. Проблемы экологической безопасности и экономической

эффективности мероприятий по ее обеспечению должны быть взаимосвязаны.

В зависимости от типа и концентрации загрязнений действия по обеспечению безопасности могут быть более простыми, но и от них требуется надежность. При строительстве на почвах, имеющих отклонения от нормы по ряду поллютантов, загрязненные грунты предлагается изолировать за счет создания песчаной подушки с высотой слоя 1–3 м. Однако пока не проводилось экспериментальных исследований по эффективности данного способа и его возможностям предотвратить появление на поверхности загрязняющих веществ, накопленных в почвах. Цель данной работы – лабораторное моделирование поведения мазутного загрязнения с контролем чистоты изолирующего слоя песка [2].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Массоперенос поллютантов при контаминационном загрязнении песчаной почвы определяли на модельных системах, в которых

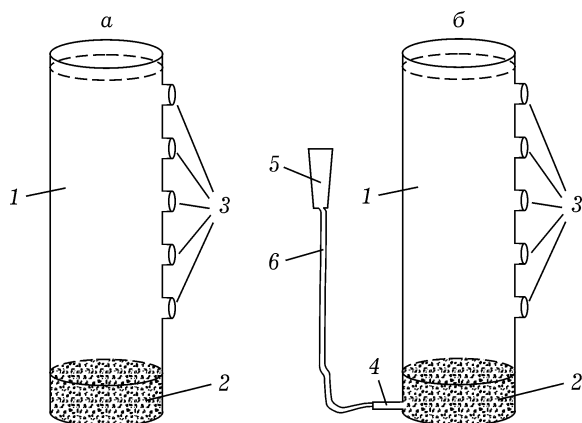


Рис. 1. Колонны для моделирования поведения контаминационных загрязнений в условиях свободного испарения почвенной влаги с поверхности песка или орошения водой сверху (а) и в условиях подачи воды в нижнюю часть колонны (б): 1 – слой чистого песка, 2 – слой загрязненного песка, 3 – боковые отверстия для отбора проб песка, снабженные съемными крышками, 4 – штуцер, 5 – стеклянный сосуд для воды, 6 – прозрачный шланг.

чистый песок контактировал со слоем песка, искусственно загрязненного поллютантом. В качестве поллютанта использовали мазут (ГОСТ 10585–99) в концентрациях C , равных 5000 и 100 000 мг/кг.

Контактирующие слои песка выдерживали в колоннах-лизиметрах нескольких конструкций (рис. 1). Материал колонн – ПВХ. Высота колонн составляла 1 м. Конструкции лизиметров позволяли поддерживать заданную влажность грунта и отбирать пробы песка на различных высотах через технологические отверстия. Нижнее отверстие располагалось на высоте 15 см от границы контактирующих загрязненного и чистого слоев, следующие – с интервалом в 15 см от друга. Съемные крышки герметично закрывали боковые технологические отверстия, а верхняя часть лизиметра оставалась открытой на протяжении всего времени наблюдений.

Порядок загрузки лизиметров был следующим: загрязненный мазутом песок массой 2 кг помещали на дно колонны; высота слоя составляла 0,2 м. Сверху насыпали чистый песок, масса которого составляла 10 кг, а высота слоя – 0,75 м.

Отбор проб песка из колонн осуществляли периодически, выбирая часть соответствующего

слоя через технологические отверстия. После отбора проб восстанавливали сплошность заполнения колонны, принудительно осаживая верхние слои песка в образовавшиеся пустоты постукиванием по колонне. Верхний слой восполняли по мере необходимости добавлением чистого песка.

В отобранных образцах песка гравиметрическим методом определяли влажность, высушивая навеску до постоянной массы при комнатной температуре.

Нефтепродукты из воздушно-сухого песка извлекали экстрагированием с использованием CCl_4 . Содержание нефтепродуктов в образцах определяли ИК-спектральным методом (ИК-Фурье спектрофотометр Irtafinity-1, Shimadzu). Использовали полосы поглощения в диапазоне волновых чисел $2700\text{--}3100\text{ см}^{-1}$. Градуировочную зависимость получали с применением ГСО состава нефтепродуктов в CCl_4 . Измерения велись с учетом фонового спектра холостой пробы. Фоновая концентрация нефтепродуктов, определенная для чистого песка, составляла менее 10 мг/кг. Точность определения содержания нефтепродуктов равна $\pm 20\%$.

Адгезионную способность мазута к поверхностям различной природы оценивали по величине угла смачивания θ , который определяли по формуле

$$\cos \theta = (r^2 - h^2)/(r^2 + h^2) \quad (1)$$

где r и h – радиус и высота капли, нанесенной на горизонтально расположенную плоскую пластину из кварцевого стекла или ПВХ соответственно. Данные получены с использованием фотографического изображения капли.

Насыпную плотность и свободный объем песка определяли пикнометрическим методом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В работе [8] сообщается, что нефть, попадая в почву, опускается вертикально вниз под влиянием гравитационных сил и распространяется вширь под действием поверхностных и капиллярных сил. Скорость продвижения нефтепродукта зависит от его свойств, характеристик грунта, от соотношения углеводорода, воздуха и воды в многофазной движущейся системе. При создании над загрязненной нефтепродуктами почвой песчаной

подушки с высокой проницаемостью и пористостью капиллярные и поверхностные силы, вероятно, способны вызвать миграцию поллютантов к поверхности.

В природной обстановке вещество обычно диффундирует через серию разнородных пластов с различным коэффициентом диффузии. Исследование диффузии модельных поллютантов исключительно в слое песка существенно сужало и упрощало условия эксперимента. В качестве варьируемых параметров выбраны исходная концентрация мазута в загрязненной модельной почве и влажность насыпного песчаного слоя.

Исходная влажность чистого и загрязненного песка при загрузке колонн составляла 5–6 мас. %. В условиях, когда дополнительное поступление влаги в лизиметр отсутствовало (“сухая” колонна), а из верхнего слоя песка она свободно испарялась, влажность на высотах до 60 см над загрязненным слоем устанавливалась на уровне 2 мас. %, а выше — приближалась к нулю (рис. 2, кривая 1).

Более высокое содержание влаги в лизиметрах поддерживали периодическим орошением водой поверхности песка либо подтапливанием загрязненного слоя песка снизу (см. рис. 1, б).

Объем вносимой сверху воды соответствовал среднегодовому количеству осадков региона Верхнего Поволжья (500–550 мм). Полив производили один раз в неделю. В таких условиях со временем устанавливается равномер-

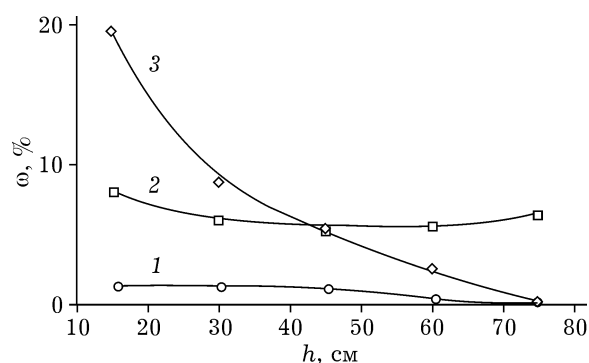


Рис. 2. Влажность песка ω на различных уровнях h в условиях естественной влажности песка (1), орошения поверхности песка водой (2) и подтопления нижнего слоя (3).

ное распределение влаги по высоте лизиметра (см. рис. 2, кривая 2) в пределах 6–9 мас. %.

В случае имитации подтопления грунтовыми водами (колонна с “подтоплением”) влажность песка значительно изменяется с высотой (см. рис. 2, кривая 3). На момент отбора проб влага в колонне распределялась следующим образом: на высоте 15 см над контакционным слоем влажность песка составляла 18–20 мас. %, в более высоких слоях она заметно снижалась, а на поверхности песок был практически сухим.

Через 7 сут содержания в условиях “сухой” выдержки системы с исходной концентрацией мазута в загрязнении $C_{исх}$, равной 5000 мг/кг, в расположенном выше насыпном слое песка обнаружены нефтепродукты. Распределение их концентраций по высоте носит практически экспоненциальный характер (рис. 3, кривая 1), а содержание снижается до фоновых значений (чистый песок) на высоте 60 см от границы контактного слоя.

При увеличении периода выдержки системы до 35 сут (рис. 4, а) характер распределения практически не изменяется. В данных условиях небольшая тенденция к росту концентрации нефтепродукта наблюдается лишь на высоте 15 и 30 см от загрязненного слоя. Максимальная высота подъема мазута достигала примерно 45 см.

При увеличении концентрации мазута в загрязненном слое до 100 000 мг/кг (см.

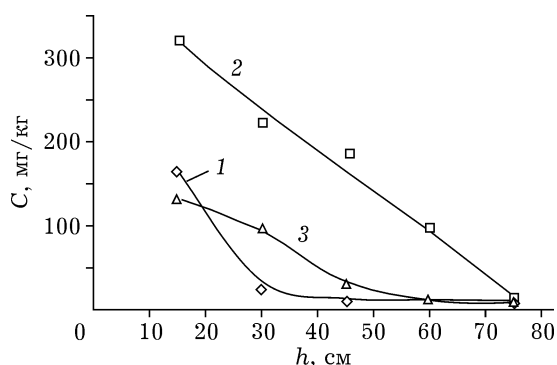


Рис. 3. Концентрация нефтепродуктов C в песке над загрязнением на различной высоте h через 7 сут с начала наблюдений при различных условиях. Исходная концентрация мазута, мг/кг: 5000 (1, 3), 100 000 (2); без дополнительного увлажнения песка (1, 2) и с подтоплением водой загрязненного слоя (3).

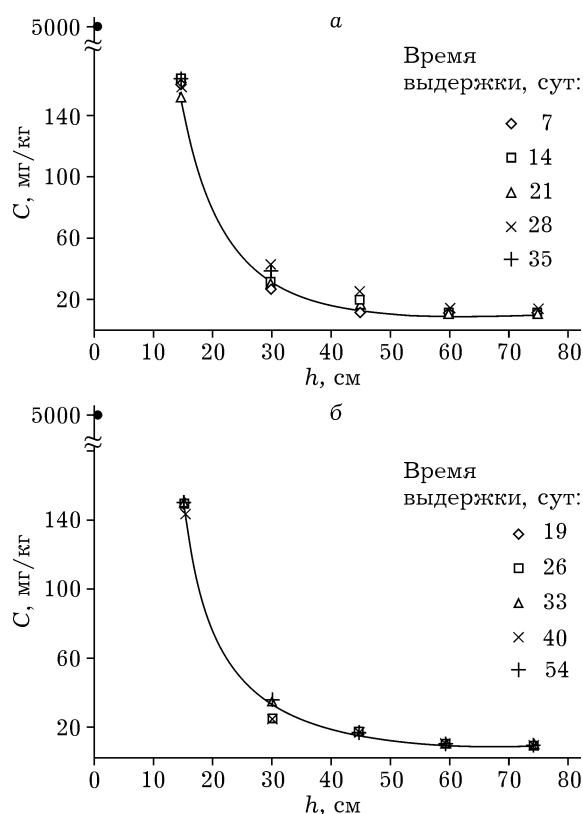


Рис. 4. Концентрация нефтепродуктов C в песке над загрязнением на различной высоте h для разного периода наблюдений ($C_{исх} = 5000$ мг/кг): а – без поступления влаги в песчаные слои, б – орошение водой поверхности.

рис. 3, кривая 2) содержание нефтепродуктов на всех контрольных уровнях возрастает. Так, через 7 сут наблюдений на высоте 60 см от контаминационного слоя обнаружено до 100 мг/кг нефтепродуктов. Однако на поверхности песка на высоте 75 см от уровня загрязненного слоя их концентрация не отличалась от фоновой (~ 10 мг/кг). В дальнейшем заметное увеличение концентрации мазута обнаружено на высоте 15 см (табл. 1);

ТАБЛИЦА 1

Концентрация нефтепродуктов C в песке на различных высотах над загрязнением в различные периоды наблюдений ($C_{исх} = 100\ 000$ мг/кг), мг/кг

Продолжительность наблюдений, сут	Высота над уровнем загрязнения, см				
	15	30	45	60	75
7	320.0	212.5	188.0	100.4	<10.0
14	331.0	207.0	157.0	117.0	<10.0
21	425.0	213.0	119.0	78.0	<10.0
28	482.0	190.0	115.0	72.0	<10.0
35	499.0	180.0	108.0	74.0	12.0

появляются следы нефтепродуктов (12.0 ± 2.4 мг/кг почвы) на поверхности.

Таким образом, при попадании мазута в песчаный грунт содержание нефтепродуктов в вышележащих слоях чистого песка зависит от его содержания в загрязненном слое. Однако эта зависимость не прямо пропорциональна. Если исходное содержание мазута различается в 20 раз (5000 и 100 000 мг/кг), то на высоте 15 см от уровня загрязнения через 7 сут от начала эксперимента оно различается всего в два раза (160 и 320 мг/кг соответственно).

Для исключения вероятности того, что мазут преимущественно поднимается по стенкам лизиметра, по уравнению (1) определяли углы смачивания θ мазутом материала колонны (ПВХ) и кварца. Установлено, что мазут лучше смачивает кварц, чем ПВХ: в первом случае $\theta = 27^\circ$, во втором – 45° . Следовательно, “пристеночный” эффект не влияет на миграцию нефтепродуктов.

Высокая скорость восходящей миграции мазута, ограниченная высота подъема и хорошая адгезионная способность мазута по отношению к SiO_2 , оцениваемая по величине θ , позволяют предположить, что один из механизмов массопереноса загрязнения – это капиллярное поднятие по пустотам (порам) песчаного слоя. Вероятную высоту капиллярного поднятия H для мазута оценивали по уравнению Жюрена:

$$H = 2\sigma \cos \theta / r g d_{\text{маз}} \quad (2)$$

где H – высота капиллярного поднятия, см; σ – поверхностное натяжение мазута, принятое равным 30 эрг/см²; r – радиус капилляра, см; g – ускорение свободного падения, равное 981 см/с²; $d_{\text{маз}}$ – плотность мазута (по паспортным данным, $d_{\text{маз}} = 0.9857$ г/см³).

Согласно оценке по уравнению (2), для пор радиусом 1 мм высота капиллярного поднятия $H = 0.55$ см, тогда как для капилляров с $r = 0.01$ мм она составляет уже 55 см и возрастает еще на порядок при уменьшении радиуса в 10 раз. Таким образом, уплотнение песка может привести к усилению эффекта поднятия мазутных загрязнений.

В ходе эксперимента обнаружено, что внутри кварцевой трубки диаметром 11 мм мениск расположен почти на 0.5 мм выше, чем снаружи. Согласно расчету по уравнению (2), высота подъема мазута в трубке такого диаметра равна 0.55 мм, что вполне согласуется с экспериментально полученными данными.

В зависимости от природно-климатических условий состояние порового пространства может значительно меняться. Один из основных факторов – это соотношение воздуха и влаги в свободном объеме.

Как следует из данных рис. 3 (ср. кривые 1, 3), подтопление водой загрязненного песчаного слоя несколько изменяет вид кривой зависимости $C = f(h)$ при одинаковых исходных концентрациях мазута в загрязненной почве (5000 мг/кг). Через 7 сут выдержки песка в колонне с “подтоплением” в обводненных горизонтах (15 см над контаминационным слоем) концентрация мазута на 25 % ниже по сравнению с “сухой” колонной. На более высоких уровнях (30 и 45 см), где влажность песка резко падает (см. рис. 2, кривая 3), содержание нефтепродуктов, напротив, заметно выше в колонне с подтоплением. На высоте 30 см над уровнем загрязнения их концентрации в разных колоннах различаются почти в четыре раза. Выше различие нивелируется:

как следует из данных рис. 3 (кривые 1, 3) и табл. 2, в обоих случаях на поверхности песка нефтепродукты не обнаружены в течение всего периода наблюдений.

Появление перегиба на кривой $C = f(h)$ (см. рис. 3, кривая 3) означает смену механизма массопереноса нефтепродуктов в песке, пустоты которого в основном заполнены водой. Объем пустот в песчаном слое, определенный пикнометрическим методом, составлял почти 30 %, максимальное содержание влаги – 20 %. Таким образом, в поровом пространстве в подтопленных и прилегающих к ним слоях преобладает вода, выше происходит обращение соотношения жидкой и газовой фаз. Очевидно, что в подтопленных горизонтах в поровом пространстве должна иметь место конкуренция между потоками воды и мазута. При вытеснении воздуха водой сила адгезии мазута к материалу песка (кварцу) изменяется, поскольку контактируют другие фазы: кварц – мазут – вода вместо кварц – мазут – воздух.

Для оценки влияния изменения адгезионной составляющей определяли контактный угол смачивания мазутом кварцевой пластины в воздухе и в дистиллированной воде. Экспериментально показано, что адгезия мазута к песку в воде заметно снижается. Так, если на воздухе $\theta = 27^\circ$, то под слоем воды он возрастает до 70° . На фотографиях капле мазута на кварцевой пластине, сделанных на воздухе и через слой воды (рис. 5), видно, как искажается граница контакта мазута и кварца в толще воды. Но угол смачивания не достигает 90° , поэтому вода, снижая адгезию мазута к материалу кварца, не вытесняет его полностью. Таким образом, всплывания фазы

ТАБЛИЦА 2

Концентрация нефтепродуктов в песке на различной высоте над загрязнением в зависимости от времени наблюдений (условия: $C_{исх} = 5000$ мг/кг; подтопление нижнего слоя), мг/кг

Продолжительность наблюдений, сут	Высота над уровнем загрязнения, см				
	15	30	45	60	75
15	165.5	77.5	33.0	10.5	<10.0
22	173.0	84.0	40.2	11.0	<10.0
29	181.0	93.5	50.0	<10.0	<10.0
36	182.0	112.5	45.0	<10.0	<10.0
43	205.0	109.7	44.3	<10.0	<10.0
57	201.0	117.0	44.2	<10.0	<10.0

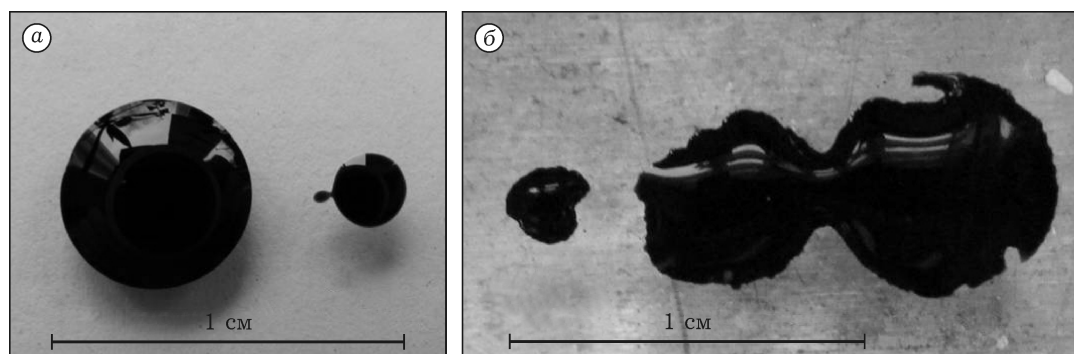


Рис. 5. Капли мазута в системах кварц – воздух (а) и кварц – вода (б).

нефтепродуктов в толще песка, заполненной водой, не происходит, хотя в подтопленных грунтовыми водами горизонтах массоперенос нефтепродуктов к поверхности усиливается.

Выявленная тенденция подтверждается и для случая значительного мазутного загрязнения (100 000 мг/кг почвы). Уровень подтопления в лизиметре устанавливали на высоте 28–32 см над загрязнением. При этом с течением времени зависимость $C = f(h)$ приобретает ярко выраженный ступенчатый вид (рис. 6).

В случае насыщения верхних слоев почвы влагой (в природных условиях это наблюдается при выпадении осадков) создается напор воды, который может вызывать инфильтрационное выдавливание как почвенного воздуха, так и “старого” почвенного раствора в глубь почвы. Предсказать поведение мазутного загрязнения, плотность которого несколько ниже плотности воды, в этих условиях сложно. Нами поставлена серия экспе-

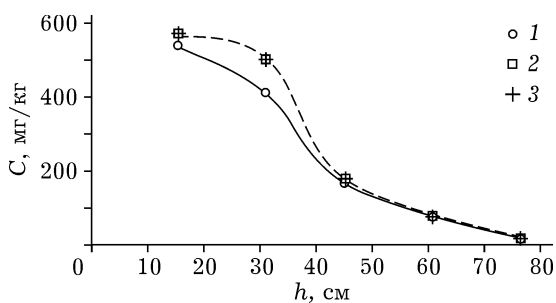


Рис. 6. Распределение концентрации нефтепродуктов C по высоте колонны h при подтоплении водой нижних слоев в зависимости от периода наблюдений, сут: 50 (1), 78 (2), 92 (3). $C_{исх} = 100\ 000$ мг/кг.

риментов, где поверхность песчаной подушки увлажнялась.

Обнаружено, что максимальная скорость подъема нефтяного загрязнения также наблюдалась в течение первых 7 сут контактирования слоев чистого и загрязненного песка. Наибольшая концентрация нефтепродуктов при $C_{исх} = 5000$ мг/кг зафиксирована на высоте 15 см от контаминационного слоя; на высоте 60 см она не превышает фоновых значений, характерных для чистого песка (см. рис. 4, б). Таким образом, за период наблюдений параметры массопереноса нефтепродуктов из загрязненной почвы практически соответствуют варианту “сухой” колонны. Отсутствие влияния орошения поверхности песка в лизиметрах на распределение концентраций нефтепродуктов в его толще, по-видимому, связано с тем, что вносимого объема воды недостаточно для полного заполнения свободного объема песка (см. рис. 2, кривая 2). Перераспределение влаги в условиях эксперимента наблюдается лишь для поверхностных слоев песка непосредственно после внесения воды: влажность здесь повышается до 18 мас. %, при этом свободный объем равен 30 %. В течение 1 сут избыточная влага испаряется, глубинные слои оказываются незатронутыми. Таким образом, условия миграции мазутных загрязнений не изменяются.

Для почвы, загрязненной большим количеством мазута ($C_{исх} = 100\ 000$ мг/кг почвы), подобный эксперимент с орошением поверхности песка водой проводили в более широкой и короткой колонне, причем слои чистого песка в этом случае полностью окружали загрязненную почву. Таким образом, мазут мог диффундировать не только вертикально

вверх, но и вниз, и в боковом направлении. Отбор проб производился из верхнего слоя песка колонны (высота столба чистого песка 34 см) и из песка на уровне загрязнения на расстоянии 28 см от него по горизонтали.

В течение 38 сут наблюдений количество мазута на поверхности этой колонны не превышало фоновое, что противоречит данным для случая “сухой” выдержки (см. табл. 1). Однако насыпная плотность в широкой колонне составила 1.45 г/см³, а в “сухой” – 1.7 г/см³.

После уплотнения песка в широкой колонне до насыпной плотности 1.7 г/см³ через 3 сут наблюдений содержание нефтепродуктов в поверхностном слое возросло от фонового до 49.0 мг/кг. Массоперенос в боковом направлении по-прежнему не обнаружен. Непосредственно под загрязненным слоем на глубине примерно 5 см содержание нефтепродуктов составило 550 мг/кг. Следовательно, при наличии подходящих условий мазут в большей степени распространяется вниз за счет гравитационных сил.

При одинаковом уровне загрязнения нефтепродукты обычно мигрируют из минеральных почв интенсивнее, чем из органических [9]. Таким образом, эксперименты с использованием загрязненных почв на основе песка моделируют наиболее неблагоприятный вариант. В реальных условиях вероятность “выпотевания” (появление на поверхности песка поллютантов), диффундировавших через слой почвы 1–3 м, невелика.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Нами установлено, что через 90 сут при исходной концентрации мазута в загрязненной песчаной почве, равной 5000 мг/кг, предельная высота обнаружения нефтепродуктов

составила 45 см от загрязнения. При этом в условиях повышенной влажности $C = (40 \pm 5)$ мг/кг, а при низкой влажности – (20 ± 3) мг/кг.

При исходной концентрации мазута 100 000 мг/кг предельная высота обнаружения нефтепродуктов возросла до 75 см, причем в условиях повышенной влажности $C = (20 \pm 3)$ мг/кг, при низкой влажности – (12 ± 2.4) мг/кг.

Подтопление загрязненной почвы грунтовыми водами способствует повышению концентрации нефтепродуктов в верхних горизонтах подтопленного слоя. Выше уровня подтопления характер распределения нефтепродуктов по высоте близок к экспоненциальному.

Таким образом, при изоляции загрязненных нефтепродуктами почв способом подсыпки песчаной подушки существует вероятность миграции нефтепродуктов в контаминационный слой.

Работа проведена по заданию № 2014/134 на выполнение государственных работ в сфере научной деятельности в рамках базовой части государственного задания Минобрнауки России.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 Пат. 2244685 РФ, 2003.
- 2 Рогозина Е. А. // Нефтегаз. геология. Теория и практика. 2006. № 1. С. 1.
- 3 Pascuzzi S., Russo G., Scarascia Mugnozza G., Verdiani G., Lagattola G. // Proc. Environ. Sci. 2013. No. 19. P. 671.
- 4 Comegna A., Coppola A., Dragonetti G., Sommella A. // Proc. Environ. Sci. 2013. No. 19. P. 701.
- 5 Winiarski T., Lassabatere L., Angulo-Jaramillo R., Goutaland D. // Proc. Environ. Sci. 2013. No. 19. P. 955.
- 6 Валиева Л. А., Мухаматдинова А. Р., Магасумова А. Т., Хатмуллина Р. М., Сафарова В. И. // VIII Всерос. конф. по анализу объектов окружающей среды. Архангельск: изд. Северного (Арктического) фед. ун-та, 2011. с. 26.
- 7 Кахраманова Ш. Ш. // Акад. вестн. УралНИИпроект РААСН. 2012. № 1. С. 25.
- 8 Бондалетова Л. И. Промышленная экология. Томск: Изд-во Том. политехн. ун-та, 2002. с. 168.
- 9 Абуталиева И. Р. // Вестн. АГТУ. 2008. № 6 (47). С. 200.