

DOI: 10.17122/ntj-oil-2020-4-100-106

УДК 544.77;544.638;632.122

Р.Ш. Маммадли (Национальное аэрокосмическое агентство, г. Баку, Азербайджанская Республика), **У.Х. Тарвердиева** (Научно-производственный центр «ОЗОН», г. Баку, Азербайджанская Республика)

ВОПРОСЫ ПОСТРОЕНИЯ ДВУХКОМПОНЕНТНОЙ МОДЕЛИ ДЕСОРБЦИИ УГЛЕВОДОРОДОВ В ЗАГРЯЗНЕННОЙ НЕФТЬЮ ПОЧВЕ В ГЕТЕРОГЕННОМ ГЕОПРОСТРАНСТВЕ

Rashad Sh. Mammadli (National Aerospace Agency, Baku, Republic of Azerbaijan), **Ulviya H. Tarverdiyeva** (OZONE Scientific-Industrial Center, Baku, Republic of Azerbaijan)

ISSUES OF CREATING A TWO-COMPONENT MODEL OF HYDROCARBONS DESORPTION IN OIL-CONTAMINATED SOIL FOR HETEROGENEOUS GEOSPACE

Введение

Из-за токсичности и канцерогенности многих нефтяных углеводородов загрязненная нефтью почва представляет собой серьезную опасность для окружающей среды, экологии почвы и здоровья человека.

Существуют однокомпонентные и многокомпонентные кинематические модели массопереноса, при этом последние более подходят для описания процессов десорбции деградированной нефти с почвы. Вместе с тем, существующие двухкомпонентные модели применимы в гомогенном геофизическом пространстве, где коэффициенты быстрой и медленной десорбции являются постоянными величинами. Однако в реальном мире геофизическое пространство гетерогенно.

Гетерогенность геопространства является объективной реальностью, и следует искать пути оптимизации десорбции загрязнителей этого пространства.

Background

Due to the toxicity and carcinogenicity of many petroleum hydrocarbons, oil-contaminated soil poses a serious threat to the environment, soil ecology and human health.

There are one-component and multicomponent kinematic models of mass transfer, while the latter are more suitable for describing the processes of desorption of degraded oil from the soil. At the same time, the existing two-component models are applicable in a homogeneous geophysical space, where the coefficients of fast and slow desorption are constant values. However, in the real world, geophysical space is heterogeneous.

The heterogeneity of the geospace is an objective reality, and ways to optimize the desorption of pollutants from this space should be found.

Цели и задачи

Анализ возможностей оптимального применения стимулирующего фактора в гетерогенном геопространстве, при котором достигается максимальная эффективность десорбционного процесса.

Результаты

Рассмотрены вопросы двухкомпонентной модели десорбции углеводородов с загрязненной нефтью почвы гетерогенного геопространства. Сформулирована задача формирования двухкомпонентной модели десорбции, позволяющей синтезировать оптимальной режим десорбции при обработке образцов почв гетерогенного геопространства с различной степенью загрязнения углеводородами. Путем применения методов функционального анализа синтезирован оптимальной режим двухкомпонентной десорбции в гетерогенном геопространстве, при котором может быть достигнут наивысший показатель десорбции.

Aims and Objectives

Analysis of the possibilities of optimal use of the stimulating factor in a heterogeneous geospace, at which the maximum efficiency of the desorption process is achieved.

Results

The issues of a two-component model of desorption of hydrocarbons from oil-contaminated soil in a heterogeneous geospace are considered. The problem of the formation of a two-component desorption model is formulated, which makes it possible to synthesize the optimal desorption mode when processing soil samples of a heterogeneous geospace with various degrees of hydrocarbon pollution. By using the methods of functional analysis, an optimal mode of two-component desorption in a heterogeneous geospace has been synthesized, at which the highest desorption rate can be achieved.

Ключевые слова: углеводороды; десорбция; оптимизация; почва; загрязнение; гетерогенное геопространство

Key words: hydrocarbons; desorption; optimization; soil; pollution; heterogeneous geospace

Введение

Хорошо известно, что углеводороды содержат комплексную смесь соединений, которые классифицируются в виде четырех фракций: группа насыщенных углеводородов, ароматические соединения, резины и асфальтены. Насыщенные углеводороды включают в себя алканы и циклоалканы. Ароматические соединения содержат летучие моноароматические углеводороды (бензол, толуол, ксилол и т.д.), полиароматические углеводороды и др. Способность к деградации наиболее высока у углеводородов с показателем короткой цепи соединений (C₁₀-C₂₀). Углеводороды группы C₂₀-C₄₀ являются гидрофобными и плохо деградируют. Наиболее стойкими к деградации являются высококонденсированные ароматики и циклопарафино-

вые структуры, битум и асфальтовые материалы [1].

Согласно [2], из-за токсичности и канцерогенности многих нефтяных углеводородов загрязненная нефтью почва представляет собой серьезную опасность для окружающей среды, экологии почвы и здоровья человека. Для ремедиации почвы широко используются такие методы, как температурная обработка, выпаривание, вымывание, химическое окисление, электрокинетическая обработка ультразвуком. Согласно [2], способность десорбции ультразвуком зависит от мощности ультразвука, длительности воздействия, характеристики органических соединений, типа почвы. Существуют однокомпонентные и многокомпонентные кинематические модели массопереноса, при этом последние более подходят для описания про-

цессов десорбции деградированной нефти с почвы. Вместе с тем, существующие двухкомпонентные модели применимы в гомогенном геофизическом пространстве, где коэффициенты быстрой и медленной десорбции являются постоянными величинами. Однако в реальном мире геофизическое пространство гетерогенно. Так, согласно [3], свойства почв контролируют скорость разложения и особенности миграции различных загрязняющих веществ в ландшафте. Всего выделяется четыре градации сорбирующей почв соответствующего механического состава:

- а) очень низкая (1-10): песчаный и супесчаный, в горных областях - хрящевато-щебнистый и каменистый;
- б) пониженная и низкая (10-20): супесчаный и легкосуглинистый;
- в) средняя (20-40): среднесуглинистый;
- г) высокая и очень высокая (40): тяжелосуглинистый, глинистый, торфянистый.

Также выделяется пять градаций природного потенциала самоочищения почв от органических загрязняющих веществ, который определяется скоростью разложения и режимом биологического круговорота: ниже среднего, средний, выше среднего, очень высокий.

По потенциалу самоочищения от минеральных веществ выделено также пять градаций значений потенциала: низкий, ниже среднего, средний, выше среднего, очень высокий.

В целом опасность остаточного накопления продуктов техногенеза органического происхождения возрастает с юга на север. В пределах ландшафтных зон и провинций экологическая опасность увеличивается: от горных районов и возвышенных равнин к низменностям; от субэрадных ландшафтов - к супераквальным; от песчаных почв - к суглинистым и глинистым. Таким образом, гетерогенность геопространства является объективной реальностью, и следует искать пути оптимизации десорбции загрязнителей этого пространства.

В статье показано, что если ставить задачу десорбции образцов почв, взятых с гетерогенных участков, подверженных различной степени двухкомпонентного загрязнения

(первая компонента - быстро десорбируемая, а вторая - медленно десорбируемая), где величины этих компонентов закономерно изменяются в пространстве, то можно синтезировать модель оптимальной двухкомпонентной десорбции путем нахождения оптимальной функциональной связи между управляемой скоростью десорбции и вышеуказанными изменчивыми компонентами.

Существующие кинетические модели массопереноса

Как отмечается в работе [4], следующая эмпирическая двухкомпонентная модель была использована для описания двухкомпонентного процесса десорбции РАН (ПАУ) в колонне почвы, содержащей фракции РАН с высокой концентрацией и РАН с низкой концентрацией:

$$\frac{C_t}{C_0} = 1 - f_1 e^{(-k_1 t)} - (1 - f_1) \cdot e^{(-k_2 t)}, \quad (1)$$

где C_t - концентрация (мг/кг) РАН, десорбированных после момента t (ч);

C_0 - первичная концентрация РАН в почве;

f_1 - доля фракции, которая быстро десорбируется (ч⁻¹);

k_1, k_2 - постоянные первого порядка для процессов быстрой и медленной десорбции.

Если двухкомпонентная десорбция не наблюдается, то используется следующая упрощенная модель:

$$\frac{C_t}{C_0} = 1 - e^{(-k_2 t)}. \quad (2)$$

Согласно работе [5], процесс двухкомпонентной десорбции может быть аппроксимирован выражением

$$\frac{S_t}{S_0} = F_{rap} e^{-k_{rap} t} + F_{slow} e^{-k_{slow} t}, \quad (3)$$

где S_t (мг/кг) - содержание РАН в почве в момент t (ч);

S_0 (мг/кг) - содержание РАН в почве в начале эксперимента;

F_{rap} и F_{slow} - соответственно фракции РАН, которые быстро и медленно десорбируются;

k_{rap} и k_{slow} - скорости десорбции вышеуказанных компонентов РАН, $k_{rap} \gg k_{slow}$.

При этом

$$F_{rap} + F_{slow} = 1. \quad (4)$$

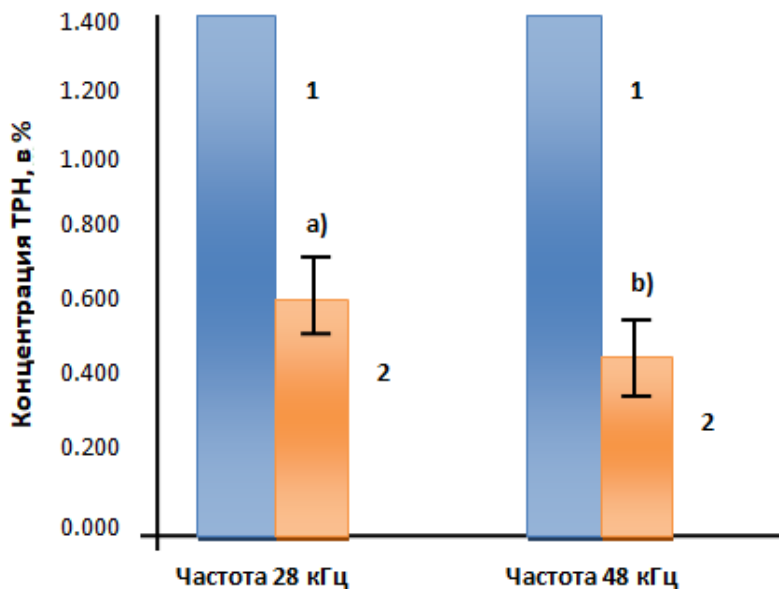
Предлагаемый метод

Как видно из вышерассмотренных моделей, в уравнениях (1)-(3) не учитываются гетерогенность геопространства, а также возможность использования стимулирующих факторов. Следовательно, нет возможности ставить и решать оптимизационные задачи по практическому применению стимулирующего фактора в гетерогенном геопространстве.

Целью настоящей статьи является анализ возможностей оптимального применения стимулирующего фактора в гетерогенном геопространстве, при котором достигается максимальная эффективность десорбционного процесса.

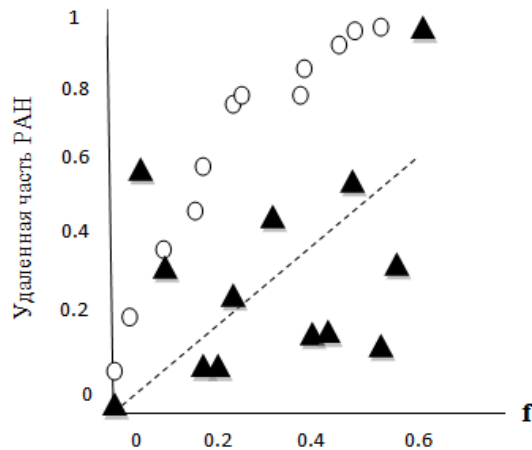
Сначала вкратце рассмотрим некоторые способы стимулирования процесса десорбции. В работе [6] рассмотрены вопросы ультразвукового ускорения процесса десорбции, а также влияние температуры и pH на такое ускорение. На рисунке 1 приведены диаграммы данных уменьшения общего количества углеводородов (ТРН) в почве, загрязненной нефтью, после проведения электрокинетической обработки ультразвуком частотами 28 и 48 кГц.

В работе [4] приведены результаты исследований по биостимулированию процесса десорбции РАН с загрязненной почвой. На рисунке 2 приведены данные, показывающие значительное увеличение десорбированного количества РАН при осуществлении биостимулирования процесса десорбции.



1 - исходная концентрация; 2 - конечная концентрация

Рисунок 1. Уменьшение углеводородов в почве после электрокинетической обработки почвы ультразвуком частотами 28 кГц (а) и 48 кГц (б)



f - часть РАН, подвергнувшаяся быстрой десорбции

Рисунок 2. Графики зависимостей удаленной части РАН от загрязненной почвы при отсутствии биостимуляции (▲) и при биостимулировании (○)

Как видно из вышерассмотренных примеров, в результате осуществления стимуляции процесса десорбции можно добиться значительного увеличения десорбированной части РАН при проведении ремедиационных мероприятий загрязненных углеводородами почв.

Такое явление в модели (3), принимаемой в дальнейшем в качестве базовой, можно учесть следующим образом.

Приняв техническую возможность обеспечения равенства

$$k_{rap} = d \cdot k_{slow}, \quad \text{где } d = const, \quad (5)$$

а также функциональную зависимость

$$k_{rap} = \varphi(F_{rap}) \quad (6)$$

применительно к гетерогенному геопространству, модель (3) запишем в виде

$$\frac{S_t}{S_0} = F_{rap} e^{-\varphi(F_{rap})t} + (1 - F_{rap}) e^{-\frac{\varphi(F_{rap})}{d}t}. \quad (7)$$

Интегрируя (7) в пределах $(0 \div F_{rap}^{max})$ получаем следующий целевой функционал:

$$F_0 = \int_0^{F_{rap,max}} \frac{S_t}{S_a} dF_{rap} = \int_0^{F_{rap,max}} \left[F_{rap} \left(e^{-\varphi(F_{rap})t} - e^{-\frac{\varphi(F_{rap})t}{d}} \right) + e^{-\frac{\varphi(F_{rap})t}{d}} \right] dF_{rap}. \quad (8)$$

Оптимизация предложенной модели

Задача оптимизации применительно к гетерогенному геопространству формулируется следующим образом.

Следует вычислить такую оптимальную функцию $k_{rap} = \varphi(F_{rap})$, при которой F_0 достиг бы экстремальной величины.

Известно [7], что решение данной задачи должно удовлетворять условию

$$d \left\{ F_{rap} \left(e^{-\varphi(F_{rap})t} - e^{-\frac{\varphi(F_{rap})t}{d}} \right) + e^{-\frac{\varphi(F_{rap})t}{d}} \right\} = 0. \quad (9)$$

Из условия (9) находим

$$F_{rap} \left(-t \cdot e^{-\varphi(F_{rap})t} + \frac{t}{d} \cdot e^{-\frac{\varphi(F_{rap})t}{d}} \right) - \frac{t}{d} \cdot e^{-\frac{\varphi(F_{rap})t}{d}} = 0. \quad (10)$$

Из (10)

$$F_{rap} \left(\frac{-t \cdot e^{-\varphi(F_{rap})t}}{\frac{t}{d} \cdot e^{-\frac{\varphi(F_{rap})t}{d}}} + 1 \right) = 1. \quad (11)$$

Из (11) получим

$$d \cdot e^{-\left[\varphi(F_{rap}) - \frac{\varphi(F_{rap})}{d} \right] t} + 1 = \frac{1}{F_{rap}}. \quad (12)$$

Из (12) находим

$$\varphi(F_{rap}) = \frac{\ln \left[\frac{1}{\frac{1}{F_{rap}} - 1} \right]}{1 - \frac{1}{d}}. \quad (13)$$

Нетрудно проверить, что вторая производная интегранта в (8) по функции $\varphi(F_{rap})$ всегда отрицательна, т.е. при решении (13) функционал цели (8) достигает своего максимума.

Согласно (13), между k_{rap} и F_{rap} в оптимальном режиме есть прямо пропорциональная связь, т.е. при увеличении F_{rap} следует увеличивать k_{rap} по формуле (13).

Таким образом, подтверждается решение поставленной задачи формирования двухкомпонентной модели двухфазной десорбции углеводородов в гетерогенном пространстве.

Здесь процесс десорбции осуществляется путем последовательной обработки образцов почвы гетерогенного пространства с нарастающей долей быстродесорбируемой фракции при условии реализации определенной функциональной связи между управляемым постоянным быстрым переносом и долей вышеуказанной фракции.

Выводы

В заключение сформулируем основные выводы проведенного исследования.

1. Сформулирована задача формирования двухкомпонентной модели десорбции в гетерогенном пространстве почв, позволяющей синтезировать оптимальной режим десорбции при последовательной обработке образцов почвы этого пространства с различной степенью загрязнения углеводородами в порядке возрастания доли быстродесорбируемой фракции.

2. Путем применения методов функционального анализа синтезирован оптимальной режим двухкомпонентной десорбции с почв гетерогенного пространства, при котором может быть достигнут наивысший показатель десорбции.

Список литературы

1. Maletic S., Roncevic S., Dalmacija B., Agbaba J., Watson M., Tubic A., Perovic U.S. Characterization of Weathered Petroleum Hydrocarbons during a Land Farming Bioremediation Study // *Journal of the Serbian Chemical Society*. 2012. Vol. 77. Issue 11. P. 1671-1685. DOI: 10.2298/JSC120430072M.
2. Li J., Song X., Hu G., Thring W.R. Ultrasonic Desorption of Petroleum Hydrocarbons from Crude Oil Contaminated Soils // *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. 2013. Vol. 48. Issue 11. P. 1378-1389. DOI: 10.1080/10934529.2013.781885.
3. Технологии восстановления почв, загрязненных нефтью и нефтепродуктами: справочник. М.: Изд-во РЭФИА и НИА-Природа, 2001. 183 с.
4. Richardson S.D., Aitken M.D. Desorption and Bioavailability of PAHs in Contaminated Soil Subjected to Long-Term in Situ Biostimulation // *Environmental Toxicology Chemistry*. 2011. Vol. 30. Issue 12. P. 2674-2681. DOI: 10.1002/etc.682.
5. Bezza A.F., Chirwa-Nkhalambayausi M.E. Desorption Kinetics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from Contaminated Soil and the Effect of Biosurfactant Supplementation on the Rapidly Desorbing Fraction // *Biotechnology and Biotechnological Equipment*. 2015. Vol. 29. Issue 4. P. 680-688. DOI: 10/1080/13102818.2015.1028444.
6. Wulandari M., Effendi A.J. Effect of Frequency and Ratio Solid Liquid on Ultrasonic Remediation of Petroleum Contaminated Soil // *AIP Conference Proceeding*. 2014. Vol. 2014. Issue 1. P. 020120-(1-7). DOI: 10.1063/1.5054524.
7. Эльсгольц Л.Э. Дифференциальные уравнения и вариационное исчисление. М.: Наука, 1974. 432 с.

Авторы

• Маммадли Рашад Шохрат оглу
Национальное аэрокосмическое агентство
Аспирант
Азербайджанская Республика, AZ1115, г. Баку,
ул. Ахундова Сулеймана Сани, 1

• Тарвердиева Ульвия Хикмет гызы
Научно-производственный центр «ОЗОН»
Инженер
г. Баку, Азербайджанская Республика
e-mail: asadzade@rambler.ru

References

1. Maletic S., Roncevic S., Dalmacija B., Agbaba J., Watson M., Tubic A., Perovic U.S. Characterization of Weathered Petroleum Hydrocarbons during a Land Farming Bioremediation Study. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 2012, Vol. 77, Issue 11, pp. 1671-1685. DOI: 10.2298/JSC120430072M.
2. Li J., Song X., Hu G., Thring W.R. Ultrasonic Desorption of Petroleum Hydrocarbons from Crude Oil Contaminated Soils. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 2013, Vol. 48, Issue 11, pp. 1378-1389. DOI: 10.1080/10934529.2013.781885.
3. *Tekhnologii vosstanovleniya pochv, zagryaznennykh neft'yu i nefteproduktami: Spravochnik* [Technologies for the Restoration of Soils Contaminated with Oil and Oil Products: a Handbook]. Moscow, REFIA i NIA-Priroda Publ., 2001. 183 p. [in Russian].
4. Richardson S.D., Aitken M.D. Desorption and Bioavailability of PAHs in Contaminated Soil Subjected to Long-Term in Situ Biostimulation. *Environmental Toxicology Chemistry*, 2011, Vol. 30, Issue 12, pp. 2674-2681. DOI: 10.1002/etc.682.
5. Bezza A.F., Chirwa-Nkhalambayausi M.E. Desorption Kinetics of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons (PAHs) from Contaminated Soil and the Effect of Biosurfactant Supplementation on the Rapidly Desorbing Fraction. *Biotechnology and Biotechnological Equipment*, 2015, Vol. 29, Issue 4, pp. 680-688. DOI: 10/1080/13102818.2015.1028444.
6. Wulandari M., Effendi A.J. Effect of Frequency and Ratio Solid Liquid on Ultrasonic Remediation of Petroleum Contaminated Soil. *AIP Conference Proceeding*, 2014, Vol. 2014, Issue 1, pp. 020120-(1-7). DOI: 10.1063/1.5054524.
7. Elsgolts L.E. *Differentsial'nye uravneniya i variatsionnoe ischislenie* [Differential Equations and Calculus of Variations]. Moscow, Nauka Publ., 1974. 432 p. [in Russian].

The Authors

• Mammadli Rashad Sh.
National Aerospace Agency
Post-Graduate Student
1, Akhundov Suleiman Sani str., Baku, AZ1115,
Republic of Azerbaijan

• Tarverdiyeva Ulviya H.
OZONE Scientific-Industrial Center
Engineer
Baku, Republic of Azerbaijan
e-mail: asadzade@rambler.ru