

Zbigniew Fafara*

OCENA WSPÓŁCZYNNIKA DYFUZJI PAR WĘGLOWODORÓW W GRUNCIE**

1. WPROWADZENIE

W wyniku przeprowadzonych badań laboratoryjnych określono wartość współczynnika dyfuzji par węglowodorów w przestrzeni porowej powietrzno-suchych, specjalnie wyselekcjonowanych, czterech fizycznych modeli gruntu sypkiego żwirowo-piaszczystego, zawierających frakcje piasku gruboziarnistego, średnioziarnistego i drobnoziarnistego [2, 3]. Współczynnik niejednorodności rozkładu ziaren dla tych modeli przyjmuje wartości w przedziale 1,45–1,69, wskazując na materiał równoziarnisty.

Źródło węglowodorów stanowiła etylina bezołowiowa, typowe paliwo silników benzynowych. Wstępna analiza uzyskanych rezultatów wskazała na silną korelację pomiędzy prędkością dyfuzji par węglowodorów w gruncie i jego właściwościami, szczególnie wartościami parametrów opisujących skład granulometryczny gruntu. Celem niniejszej pracy jest próba dopasowania do danych eksperymentalnych zależności regresyjnej, pozwalającej na ocenę wartości współczynnika dyfuzji par węglowodorów w przestrzeni porowej gruntu w oparciu o znajomość jego składu granulometrycznego, scharakteryzowanego przez średnicę efektywną oraz oszacowaną na jej podstawie powierzchnię właściwą.

Uzyskane wyniki mogłyby mieć szerokie zastosowanie podczas numerycznego modelowania migracji substancji ropopochodnej w przypowierzchniowej warstwie gruntu. W szeregu takich przypadków proces dyfuzji par węglowodorów decyduje o przestrzennym zasięgu strefy skażonej, w szczególności o granicach obszaru zagrożonego wybuchem. Symulacja komputerowa migracji węglowodorów w gruncie wymaga użycia adekwatnych wartości parametrów występujących w wykorzystywanych modelach matematycznych. Dostępne dane literaturowe nie zawsze ułatwiają taki wybór, szczególnie w odniesieniu do wartości współczynnika dyfuzji par węglowodorów w gruncie. W prowadzonych symulacjach dyfuzja par węglowodorów traktowana jest zwykle, jako mniej ważny proces i nie przykładą

* Wydział Wiertnictwa, Nafty i Gazu AGH, Kraków

** Praca wykonana w ramach badań statutowych Wydziału WNiG AGH

się dużej wagi do oceny wartości współczynnika dyfuzji. Przyjmuje się zazwyczaj jedną, uśrednioną wartość z przedziału $D = 2 \div 5 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ dla bardzo zróżnicowanych rodzajów gruntów [np. 1, 5, 6], zapominając, że współczynnik dyfuzji może zmieniać się w bardzo szerokim zakresie. W literaturze można znaleźć także głębsze studia nad dyfuzją węglowodorów w gruncie. W opracowaniu [7] autorzy zamieszczają eksperymentalne dane dotyczące wartości współczynnika dyfuzji par różnych węglowodorów dla gruntów o różnym składzie mineralogicznym, granulacji, porowatości, nasyceniu wodą, dodatkowo w zależności od temperatury. W pracy [4] autorzy oszacowali wartość współczynnika dyfuzji dla różnych, specjalnie wyselekcjonowanych powietrzno-suchych gruntów piaszczystych $D = 3,3 \div 24 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$. Brakuje jednak w tych rozważaniach prób opracowania prostego modelu matematycznego, który pozwoliłby na łatwą i szybką ocenę wartości współczynnika dyfuzji dla danego rodzaju gruntu sypkiego, przy znanym składzie granulometrycznym. Autor ma nadzieję, że niniejsza praca pozwoli wypełnić tę lukę w odniesieniu do powietrzno-suchych gruntów zwirowo-piaszczystych.

2. ANALIZA KORELACJI

Pierwszy etap prowadzonych badań stanowi analiza korelacji. W tabeli 1 zamieszczono empiryczne oceny wartości współczynników parzystej korelacji liniowej Pearsona dla liczebności próby $n = 4$.

Tabela 1

Wyniki analizy parzystej korelacji liniowej między współczynnikiem dyfuzji par węglowodorów w gruncie a parametrami opisującymi jego skład granulometryczny

Związek	R	R^2	t	α_{ob}
D vs. d_{ef}	0,9912	0,9825	10,60	0,0088
D vs. S_o	-0,8764	0,7681	-2,57	0,1236

Wykaz oznaczeń:

D – współczynnik dyfuzji par węglowodorów w gruncie,

d_{ef} – średnica efektywna ziaren modelu gruntu,

S_o – powierzchnia właściwa modelu gruntu,

R – współczynnik korelacji Pearsona,

R^2 – współczynnik determinacji (kwadrat współczynnika korelacji),

t – zmienna t -Studenta,

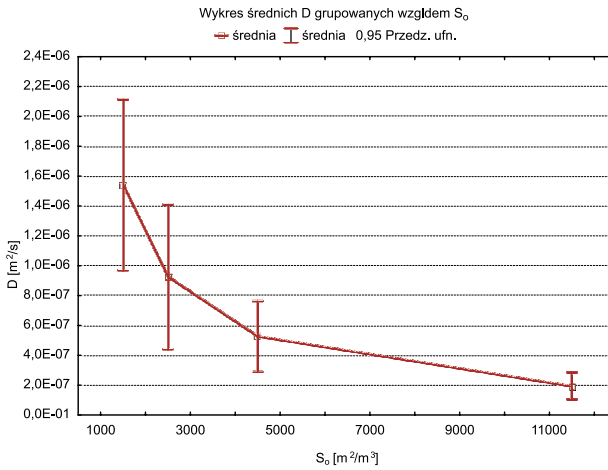
α_{ob} – obliczony poziom istotności.

Współczynnik korelacji Pearsona między współczynnikiem dyfuzji a oszacowaną powierzchnią właściwą gruntu, mimo stosunkowo dużej wartości bezwzględnej $|R| = 0,88$ jest nieistotny dla typowego poziomu istotności przyjmowanego w podobnych analizach ($\alpha = 0,05$), co może świadczyć o związku nieliniowym. Korelacja jest ujemna.

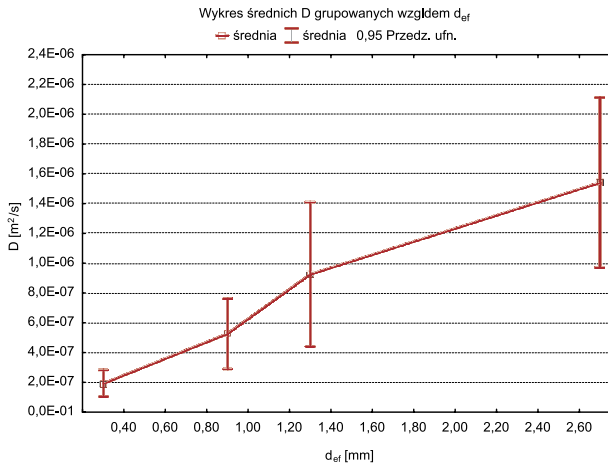
Współczynnik korelacji Pearsona między współczynnikiem dyfuzji a średnicą efektywną ziaren modelu gruntu posiada bardzo wysoką wartość około $R = 0,99$, która jest istot-

na nawet na poziomie istotności $\alpha = 0,009$. Współczynnik determinacji jest wyższy od 0,98. Korelacja jest dodatnia. Z powodzeniem można próbować opracować model regresyjny dyfuzji par węglowodorów w przestrzeni porowej gruntu w zależności od średnicy efektywnej jego ziaren [8, 9].

Na rysunkach 1 i 2 zamieszczono zestawienia korelacyjne dla omawianych przypadków z zaznaczonymi ocenami współczynnika dyfuzji dla 95% przedziału ufności. Niepewność tą określono na podstawie powtórzonych pomiarów [2]. Niepewność ocen średnicy efektywnej i powierzchni właściwej wynika z niedokładności wykorzystanej metody badania składu granulometrycznego [2]. Zaznaczone wartości średnie parametru D zostały wykorzystane do opracowania modeli regresyjnych.



Rys. 1. Zależność współczynnika dyfuzji D par węglowodorów w gruncie od oceny jego powierzchni właściwej S_o



Rys. 2. Zależność współczynnika dyfuzji D par węglowodorów w gruncie od średnicy efektywnej ziaren d_{ef}

3. ANALIZA REGRESJI

Zależność współczynnika dyfuzji par węglowodorów od powierzchni właściwej gruntu posiada wyraźnie charakter hiperboliczny, co jest powodem złego dopasowania punktów pomiarowych dla modelu regresji liniowej. Obliczenia zostaną powtórzone po przekształceniu zmiennych. Zależność współczynnika dyfuzji par węglowodorów od średnicy efektywnej ziaren gruntu posiada charakter typowo liniowy. Punkty pomiarowe prawie dokładnie układają się wzdłuż prostej i wszystkie mieszczą się w obszarze 95% przedziału ufności prostej regresji. Metodą najmniejszych kwadratów dopasowano następującą postać zależności regresyjnej, dla liczebności próby $n = 4$:

$$10^6 \cdot D = 0,6004 \cdot d_{ef} \quad \text{przy} \quad R = 0,9970 \quad (1)$$

Szczegółowe wyniki analizy regresji zamieszczono w tabeli 2.

Tabela 2

Szczegółowe wyniki analizy regresji dla zbadania zależności współczynnika dyfuzji ($10^6 \cdot D$) par węglowodorów w gruncie od średnicy efektywnej jego ziaren d_{ef}

Parametr	Wyraz wolny zawarty w modelu	Bez wyrazu wolnego
Błąd standardowy estymacji S_e	0,0939	0,0844
Wyraz wolny prostej regresji a	0,0549	–
Błąd standardowy (błąd względny) współczynnika a	0,0843 (154%)	–
Iloraz wartości parametru a i błędu jego szacunku Wartość zmiennej testu t -Studenta dla parametru a	0,6506	–
Obliczony poziom istotności dla parametru a	0,5821	–
Współczynnik nachylenia prostej regresji b	0,5713	0,6004
Błąd standardowy (błąd względny) współczynnika b	0,0539 (9,43%)	0,0269 (4,49%)
Iloraz wartości parametru b i błędu jego szacunku Wartość zmiennej testu t -Studenta dla parametru b	10,60	22,27
Obliczony poziom istotności dla parametru b	0,0088	0,0002
Współczynnik regresji R	0,9912	0,9970
Współczynnik determinacji R^2	0,9825	0,9940
Skorygowany współczynnik determinacji R^2	0,9738	0,9920
Współczynnik beta β	0,9912	0,9970
Błąd standardowy β	0,0935	0,0448
Wartość testu F Fishera-Snedecora	112,5	495,9
Obliczony poziom istotności dla zmiennej F	0,0088	0,0002

Odchylenie standardowe reszt zwane błędem standardowym estymacji współczynnika dyfuzji par węglowodorów w gruncie wynosi $S_e = 0,0844 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ – model bez wyrazu wolnego. Informuje on o odchyleniu standardowym empirycznych wartości współczynnika dyfuzji od wartości wyliczonych z modelu regresyjnego i jest stosunkowo mały, co świadczy o dużym stopniu dopasowania modelu do danych empirycznych. W modelu zawierającym wyraz wolny a , jego względny błąd oszacowania stanowi aż 154%. Na podstawie testu t -Studenta określono, że współczynnik a jest istotny dopiero przy poziomie istotności $\alpha = 0,58$, czyli znacznie wyższym, niż standardowo przyjmowany 0,05. Wynika stąd, że wyraz wolny może być pominięty w równaniu regresji, dlatego powtórzono procedurę obliczeniową dla modelu regresji bez wyrazu wolnego. W otrzymanym równaniu błąd względny współczynnika kierunkowego b prostej regresji wynosi 4,49%, co oznacza, że wartość współczynnika jest ponad 22 razy większa od błędu. Na podstawie testu t -Studenta stwierdzono, że współczynnik b jest istotny na poziomie istotności $\alpha = 0,0002$, niższym od standardowo przyjmowanego poziomu 0,05. Na podstawie testu F Fishera-Snedecora zweryfikowano istotność całej zależności regresyjnej na identycznym poziomie istotności $\alpha = 0,0002$, również poniżej standardowo przyjmowanego poziomu 0,05. Otrzymana zależność regresyjna cechuje się bardzo wysokim współczynnikiem regresji $R = 0,997$, co odpowiada współczynnikowi determinacji $R^2 = 0,994$ i oznacza, że otrzymany model regresyjny wyjaśnia ponad 99% zaobserwowanej zmienności parametrów. Z uwagi na niewielką liczebność próby obliczono także poprawiony współczynnik determinacji, który jest równy $R^2 = 0,992$. Aby umożliwić porównywanie wartości współczynników regresji (wyrażane w różnych jednostkach) wprowadzono współczynnik β . Pokazuje on, że zmiana zmiennej niezależnej (średnicy efektywnej ziaren gruntu) o jedno odchylenie standardowe powoduje zmianę zmiennej zależnej (współczynnik dyfuzji par węglowodorów) o 0,997 jej odchylenia standardowego [8, 9].

Po przekształceniu średnicy efektywnej według równania:

$$X' = \frac{1}{S_0} \quad (2)$$

otrzymano następującą postać zależności regresyjnej ($n = 4$), wiążącej współczynnik dyfuzji par węglowodorów w gruncie z oszacowaną powierzchnią właściwą:

$$10^6 \cdot D = \frac{1925}{S_0} \quad \text{dla } R = 0,9913 \quad (3)$$

Szczegółowe wyniki analizy regresji zamieszczono w tabeli 3.

Odchylenie standardowe reszt zwane błędem standardowym estymacji współczynnika dyfuzji par węglowodorów w gruncie wynosi tym razem $S_e = 0,1432 \cdot 10^{-6} \text{ m}^2/\text{s}$ – model bez wyrazu wolnego. Przeciętna wartość odchyień standardowych współczynnika dyfuzji od wartości wyliczonych z modelu regresyjnego jest więc stosunkowo mała i świadczy o dobrym stopniu dopasowania modelu do danych empirycznych.

Tabela 3

Szczegółowe wyniki analizy regresji dla zbadania zależności współczynnika dyfuzji ($10^6 \cdot D$) par węglowodorów w gruncie od oszacowanej powierzchni właściwej S_o

Parametr	Wyraz wolny zawarty w modelu	Bez wyrazu wolnego
Błąd standardowy estymacji S_e	0,1334	0,1432
Wyraz wolny prostej regresji a	0,135	–
Błąd standardowy (błąd względny) współczynnika a	0,1117 (82,7%)	–
Iloraz wartości parametru a i błędu jego szacunku Wartość zmiennej testu t -Studenta dla parametru a	1,205	–
Obliczony poziom istotności dla parametru a	0,3513	–
Współczynnik nachylenia prostej regresji b	1703	1925
Błąd standardowy (błąd względny) współczynnika b	230,2 (13,52%)	147,5 (7,66%)
Iloraz wartości parametru b i błędu jego szacunku Wartość zmiennej testu t -Studenta dla parametru b	7,396	13,05
Obliczony poziom istotności dla parametru b	0,0178	0,0010
Współczynnik regresji R	0,9822	0,9913
Współczynnik determinacji R^2	0,9647	0,9827
Skorygowany współczynnik determinacji R^2	0,9471	0,9769
Współczynnik beta β	0,9822	0,9913
Błąd standardowy β	0,1328	0,0759
Wartość testu F Fishera-Snedecora	54,70	170,4
Obliczony poziom istotności dla zmiennej F	0,0178	0,0010

W modelu zawierającym wyraz wolny a , jego względny błąd oszacowania wynosi 82,7%. Na podstawie testu t -Studenta określono, że współczynnik a jest istotny dopiero przy poziomie istotności $\alpha = 0,35$, czyli znacznie wyższym, niż standardowo przyjmowany 0,05. Wynika stąd, że wyraz wolny może być pominięty w równaniu regresji, dlatego powtórzono obliczenia dla modelu bez wyrazu wolnego. W otrzymanym równaniu względny błąd współczynnika kierunkowego b wynosi 7,66%, co oznacza, że wartość współczynnika jest ponad 13 razy większa od błędu. Na podstawie testu t -Studenta określono, że współczynnik b jest istotny przy poziomie istotności $\alpha = 0,001$, niższym od standardowo przyjmowanego poziomu 0,05. Na podstawie testu F Fishera-Snedecora zweryfikowano istotność całej zależności regresyjnej przy identycznym poziomie istotności $\alpha = 0,001$, również poniżej standardowo przyjmowanego poziomu 0,05. Otrzymana zależność regresyjna cechuje się bardzo wysokim współczynnikiem regresji $R = 0,991$, co odpowiada współczynnikowi determinacji $R^2 = 0,983$ i oznacza, że otrzymany model regresyjny wyjaśnia ponad 98% zaobserwo-

wanej zmienności badanych parametrów. Z uwagi na niewielką liczebność próby obliczono także poprawiony współczynnik determinacji, który jest równy $R^2 = 0,997$. Wartość współczynnika β pokazuje, że zmiana zmiennej niezależnej (powierzchni właściwej gruntu) o jedno odchylenie standardowe spowoduje zmianę zmiennej zależnej (współczynnik dyfuzji par węglowodorów) o 0,997 jej odchylenia standardowego [8, 9]. Generalnie adekwatność dopasowania modelu (3) jest nieznacznie gorsza od modelu (1), co oznacza, że w praktyce powinno być wykorzystywane równanie (1), odnoszące się do średnicy efektywnej, parametru bezpośrednio oznaczanego w analizie granulometrycznej.

4. WNIOSKI

1. Wykonane badania laboratoryjne pokazały, że wartość współczynnika dyfuzji par węglowodorów w gruncie może zmieniać się w bardzo szerokim zakresie, w zależności od jego składu granulometrycznego. Dla przygotowanych, specjalnie wyselekcjonowanych modeli gruntu żwirowo-piaszczystego w stanie fizycznym powietrzno-suchym otrzymano następujący przedział zmienności parametru D : $0,19 \cdot 10^{-6} \pm 1,54 \cdot 10^{-6} \frac{\text{m}^2}{\text{s}}$ [2].
2. Przeprowadzona analiza korelacji potwierdziła fakt silnej zależności wartości współczynnika dyfuzji par węglowodorów w gruncie od wartości parametrów opisujących jego skład granulometryczny (średnica efektywna ziaren i oszacowana powierzchnia właściwa gruntu), co pozwala na opracowanie stosownego modelu regresyjnego.
3. Przeprowadzona analiza regresji umożliwiła określenie modelu regresyjnego do oceny współczynnika dyfuzji par węglowodorów w gruncie w oparciu o średnicę efektywną ziaren – równanie (1), oraz w oparciu o oszacowaną powierzchnię właściwą gruntu – równanie (3). Opracowane zależności cechują się bardzo dobrym dopasowaniem do danych empirycznych. Wartości współczynników korelacji R znacznie powyżej 0,99 uprawniają do traktowania tych równań, praktycznie jako modele matematyczne.
4. Równanie (1), wykorzystujące średnicę efektywną ziaren gruntu, parametr bezpośrednio oznaczany w analizie granulometrycznej, posiada praktyczne znaczenie dla szacowania wartości współczynnika D w odniesieniu do powietrzno-suchych gruntów żwirowo-piaszczystych.
5. Wykorzystanie podczas numerycznej symulacji procesu migracji węglowodorów w gruncie równania (1) do oceny parametrów modelu matematycznego powinno pozwolić na uzyskanie znacznie bardziej wiarygodnych wyników, w porównaniu z przypadkami wykorzystywania uśrednionych danych literaturowych.

LITERATURA

- [1] Fąfara Z.: *Badanie procesu migracji substancji ropopochodnych w ośrodku grunto-wo-wodnym*. Rozprawy i monografie nr 168, UWND AGH, Kraków 2007
- [2] Fąfara Z., Mirkiewicz P.: *Badania laboratoryjne dyfuzji par węglowodorów w ośrodku gruntowym*. Wiertnictwo, Nafta, Gaz (kwartalnik AGH), t. 26, z. 3, 2009, 517–525

- [3] Fąfara Z., Szufliata S.: *Badania laboratoryjne współczynnika adsorpcji węglowodorów na fazie stałej gruntu*. Wiertnictwo, Nafta, Gaz (kwartalnik AGH), t. 26, z. 4, 2009
- [4] Gawdzik J., Żygadło W.: *Teoretyczny model dyfuzyjnej migracji krytycznej węglowodorów ropopochodnych w gruntach*. Gaz, Woda i Technika Sanitarna, 3/2003, Warszawa 2003, 99–101
- [5] Guarancia J., Pinder G. *et al.*: *NAPL: simulator documentation*. CR-820499, University of Vermont, Burlington 2000
- [6] Pope G.A., Sepehrnoori K. *et al.*: *Three-Dimensional NAPL Fate and Transport Model*. EPA/600/R-99/011, Austin, Texas 1999
- [7] Schuth F., Sing K., Weitkamp J.: *Handbook of Porous Solids*. Vol. 4. WILEY-VCH Weinheim, Niemcy 2002
- [8] Stanisław A.: *Przystępny kurs statystyki z zastosowaniem STATISTICA PL. Tom 1. Statystyki podstawowe*. Wydawnictwo StatSoft Polska, Kraków 2006
- [9] Stanisław A.: *Przystępny kurs statystyki z zastosowaniem STATISTICA PL. Tom 2. Modele liniowe i nieliniowe*. Wydawnictwo StatSoft Polska, Kraków 2007