

## Оценка содержания нитратов и сульфатов в снегу окрестностей нефтегазового факела

В. Ф. РАПУТА\*, Б. С. СМОЛЯКОВ\*\*, К. П. КУЦЕНОГИЙ\*\*\*

*\*Институт вычислительной математики и математической геофизики СО РАН  
630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 6*

*\*\*Институт неорганической химии СО РАН  
630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 3*

*\*\*\*Институт химической кинетики и горения СО РАН  
630090 Новосибирск, ул. Институтская, 3*

### АННОТАЦИЯ

Приводятся результаты экспериментальных и теоретических исследований загрязнения снежного покрова вблизи одного из нефтегазовых факелов на севере Тюменской области. Размещение точек пробоотбора снега осуществлялось с использованием методов оптимального планирования эксперимента. При расчетах учитывались среднезимние характеристики повторяемости направления и скорости ветра, а также эффективная высота выброса сжигаемой газоаэрозольной смеси.

Интерпретация полученных данных измерений ионного состава снега проводилась с помощью регрессионной зависимости, полученной на основе решений полуэмпирического уравнения турбулентной диффузии и переноса примеси в приземном слое атмосферы. Сравнение измеренных и восстановленных значений содержания сульфатов и нитратов в снежном покрове показало их удовлетворительное согласие. Получены оценки суммарного выброса этих веществ в течение зимнего сезона.

### ВВЕДЕНИЕ

При добыче и переработке нефти и газа возникают некондиционные газоконденсатные смеси, для дожигания которых используют факельные установки. В атмосферу при этом поступают различные экотоксиканты, включая соединения серы и азота. Для математического описания процессов их распространения в атмосфере и миграции в объектах окружающей среды могут быть использованы различные подходы. В методах, основанных на прямом моделировании переноса и диффузии загрязняющих примесей, как правило, предполагается решение осредненных по времени уравнений движения и массообмена, либо использование

эмпирических соотношений [1–3]. При этом необходимо предварительно задать текущие поля скорости ветра и коэффициентов турбулентной диффузии в приземном слое атмосферы, эффективную высоту выброса и интенсивность эмиссии вредных веществ, а также учесть процессы физико-химической трансформации примесей в атмосфере. На практике вышеперечисленные условия, как правило, трудно выполнимы, что приводит к необходимости привлечения разнообразной дополнительной информации, включая, например, измерения концентраций в ограниченном числе точек наблюдения. При этом возникают определенные противоречия с исходной прямой задачей, которые могут быть сняты с использованием ком-

промиссов в рамках постановки обратных задач переноса примеси в атмосфере [4, 5].

Цель данной работы – восстановление по данным точечных наблюдений полей удельного содержания в снегу сульфатов и нитратов вблизи источника сжигания газоконденсатных отходов в условиях севера Западной Сибири. В основе метода исследования лежат решения обратных задач переноса аэрозольной примеси в приземном слое атмосферы и применение математического аппарата планирования эксперимента [6, 7]. В результате воссоздается картина загрязнения снежного покрова по небольшому числу точек наблюдения, позволяющая проконтролировать точность оценивания и определить суммарное содержание в снегу сульфатов и нитратов, накопленное за зимний период.

Следует отметить, что снежный покров обладает рядом свойств, делающих его удобным индикатором загрязнения не только самих атмосферных осадков, но и атмосферного воздуха, а также последующего загрязнения почвы и воды. При образовании снежного покрова из-за процессов сухого и влажного выпадения примесей концентрация загрязняющих веществ в снегу оказывается на 2–3 порядка выше, чем в атмосферном воздухе. Поэтому измерения их содержания могут производиться более простыми методами с высокой степенью надежности [8, 9].

Загрязнение снежного покрова нитратами и сульфатами, образующимися в нефтегазовых факелах, представляет особый интерес в связи с тем, что эти компоненты могут быть причиной "кислотных выпадений" [10].

#### МЕТОДИКА ОТБОРА И АНАЛИЗА СНЕГОВЫХ ПРОБ

В середине апреля 1998 г. возле одной из факельных установок Западно-Таркосалинского месторождения были проведены маршрутные снегомерные наблюдения. Само месторождение находится на севере Тюменской области. На нем ведется смешанная нефте- и газодобыча.

В 30 км от района отбора проб снега находится метеостанция. Согласно данным этой станции, средняя продолжительность снежно-

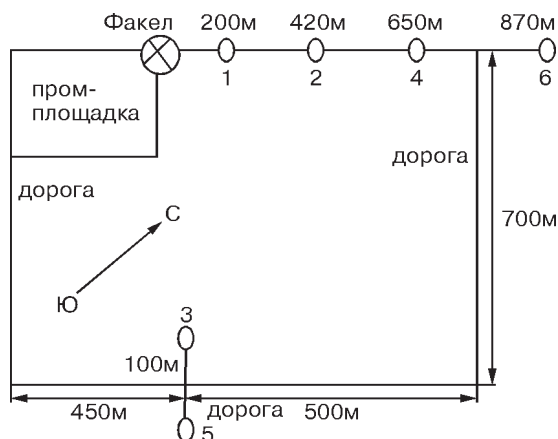


Рис. 1. Схема пробоотбора в районе нефтегазового факела.

го покрова в данной местности составляет более 7 мес. Он появляется преимущественно в начале октября, а начинает разрушаться в середине мая. Среднегодовая роза ветров не является слишком контрастной. В зимнее время преобладают ветра южного и юго-западного направлений.

Местность в районе факела довольно ровная, покрыта невысокими деревьями. Глубина снега в точках отбора достигала 1 м. Высота факельной трубы 30 м. Температура выбрасываемой газоаэрозольной смеси около 700 °С, что приводит к существенному дополнительному увеличению высоты выброса, особенно при слабом ветре.

Отбор проб снега проводился по двум маршрутам в радиальных от источника направлениях и с достаточно высокими среднезимними повторяемостями направления ветра. При размещении точек пробоотбора учитывали взаимное положение промплощадки и факельной установки, систему подъездных путей, информативность точек измерения. Схема пробоотбора приведена на рис. 1. После отбора проб снег растапливали и в снеготалой воде определяли концентрацию нитратов и сульфатов методом ионной хроматографии (сорбент ХИКС – 1, карбонат-бикарбонатный элюент, кондуктометрическое детектирование) [11]. Предел обнаружения нитратов составлял 0,1, сульфатов – 0,2 мг/кг.

В табл. 1 содержатся основные сведения о проведенных измерениях и данные химического анализа.

Т а б л и ц а 1

## Данные снегосъемки и химического анализа

Номер пункта отбора (см. рис. 1)	Расстояние, м	Масса пробы, кг	Удельное содержание, мг/кг	
			SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>
1	200	12	0,43	1,4
2	420	11	0,57	1,77
3	600	7	0,61	1,53
4	650	7	0,34	0,54
5	800	8	0,49	1,04
6	870	7,5	0,57	0,89

П р и м е ч а н и е. Площадь пробоотбора для всех точек составляла 0,05 м<sup>2</sup>.

### ВОССТАНОВЛЕНИЕ АЭРОЗОЛЬНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ СНЕГА ПО ДАННЫМ НАБЛЮДЕНИЙ

Интерпретацию данных измерений ионного состава проведем с помощью регрессионной зависимости [4, 5]

$$q(r, \vec{\theta}) = q_0 + \theta_1 \cdot p(\cdot) \cdot r^{\theta_2} \cdot e^{-\frac{2r_{\max}}{r}}, \quad (1)$$

где  $q(r, \vec{\theta})$  – удельное содержание примеси в снегу;  $r, \vec{\theta}$  – полярные координаты, начало которых совпадает с положением источника;  $\vec{\theta} = (\theta_1, \theta_2)$  – вектор оцениваемых параметров;  $q_0$  – фоновое содержание в снегу исследуемого компонента (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> или NO<sub>3</sub><sup>-</sup>);  $p(\cdot)$  – среднезимняя вероятность противоположного

направления ветра;  $r_{\max}$  – расстояние от источника, на котором достигается максимальная приземная концентрация для невесомой примеси. Значение  $r_{\max}$  определяется параметрами выброса: высотой, диаметром трубы, температурой и скоростью истечения газоаэрозольной смеси, среднезимней скоростью ветра [2]. В данном случае  $r_{\max}$  составляет около 400 м. Зависимость (1) получена с использованием аналитических решений полуэмпирического уравнения турбулентной диффузии в приземном слое атмосферы для оседающей примеси. Параметр  $\theta_1$  пропорционален мощности эмиссии, скорости оседания аэрозольных частиц, климатических характеристик ветра и турбулентного обмена в приземном слое атмосферы.

Величина  $\theta_2$  имеет вид

$$\theta_2 = -2 - \frac{w}{k(n+1)}, \quad \theta_2 = -2 \quad (2)$$

где  $w$  – скорость седиментации частиц аэрозоля;  $k$  – коэффициент вертикальной турбулентной диффузии на высоте 1 м;  $n$  – показатель степени в аппроксимации вертикального профиля горизонтальной компоненты скорости ветра степенным законом. Случай  $\theta_2 = -2$  соответствует невесомой примеси.

Соотношение (2) может быть использовано для определения относительных эффективных скоростей оседания при изучении различных аэрозольных примесей.

Оценка вектора неизвестных параметров  $\vec{\theta}$  может быть получена по данным измерений удельного содержания примеси в снегу не менее чем в двух определенных точках местности,

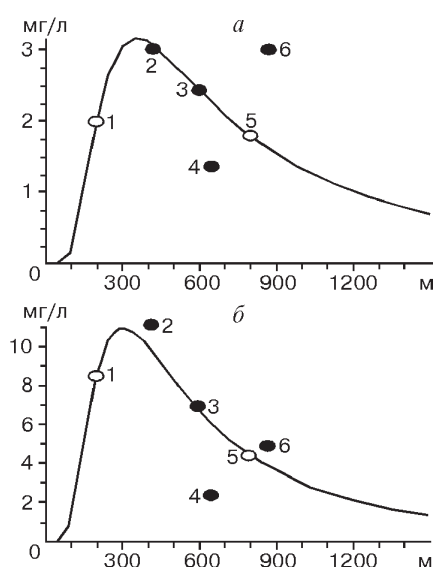


Рис. 2. Удельное содержание SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (а) и NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (б) в снегу, нормированное на среднезимнюю повторяемость направлений ветра.

Кривая – расчет, 1–6 – опорные и контрольные точки наблюдения.

Т а б л и ц а 2  
Оценки параметров регрессии (1) и суммарного содержания в снегу сульфатов и нитратов

Анион	Фон, мг/кг	$\theta_1$	$\theta_2$	Суммарное содержание, кг
$\text{SO}_4^{2-}$	0,15	3,35	-2,27	310
$\text{NO}_3^-$	0,2	6,8	-2,63	570

например, методом наименьших квадратов [6]. Выбор оптимальной пары точек наблюдений производился в соответствии с рекомендациями работы [7].

Соотношение (1) позволяет провести также приближенную оценку суммарного содержания  $M$  аэрозольной примеси в снежном покрове по формуле

$$M = \int_0^{2\pi} \int_0^R (r, \theta) \cdot q(r, l, \vec{\theta}) r dr d\theta \quad (3)$$

где  $(r, \theta)$  – влагозапас в точке  $(r, \theta)$ ;  $R$  – расстояние, до которого проявляется влияние аэрозольного источника.

Данные табл. 1 позволяют провести оценки вектора параметров  $\theta$  для  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{NO}_3^-$ . Результаты восстановления нормированного на повторяемость ветра удельного содержания этих веществ приведены на рис. 2. Точки 1 и 5, обозначенные светлыми кружочками, использовались для определения параметров регрессии (1). Темные кружочки являются контрольными и

характеризуют вполне удовлетворительную степень соответствия расчета наблюдениям. Большая часть контрольных точек находится вблизи от расчетных кривых, что указывает на тесную связь отложений в снегу сульфатов и нитратов с выбросами нефтегазового факела.

В табл. 2 приведены оценки параметров  $\theta_1$  и  $\theta_2$  с учетом небольших поправок на фоновое содержание сульфатов и нитратов. Согласно (2), оценки  $\theta_2$  указывают на сравнительно невысокую скорость аэрозольных выпадений  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{NO}_3^-$ . Следует отметить при этом, что скорость седиментации аэрозолей, содержащих  $\text{SO}_4^{2-}$ , приблизительно в 2 раза ниже, чем для  $\text{NO}_3^-$ .

На рис. 3 представлены изолинии удельного содержания  $\text{NO}_3^-$  в окрестности факела. Эта картина получена с использованием среднезимней розы ветров, данных табл. 2 и регрессионной зависимости (1). Анализ рис. 3 показывает существование зоны повышенной концентрации к северу от факела, что связано с наиболее высокой повторяемостью ветров южного направления. Определяя с помощью табл. 1 среднюю величину влагозапаса и интегрируя соотношение (3), приходим к оценкам суммарного содержания  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{NO}_3^-$  в окрестностях газонефтяного факела, представленным в последнем столбце табл. 2.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Применение методов анализа и планирования маршрутных наблюдений за содержанием примесей в снежном покрове в окрестности газового факела позволило восстановить картину загрязнения местности сульфатами и нитратами, провести контроль точности восстановления, оценить суммарные выбросы  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{NO}_3^-$  за зимний сезон. Этот подход является достаточно экономичным, поскольку допускает на основе 2–3 точек наблюдения определять с высокой точностью уровни загрязнения снега. В дальнейших исследованиях техногенной нагрузки на окружающую среду в зимний период представляется перспективным проведение регулярного мониторинга закисления снежного

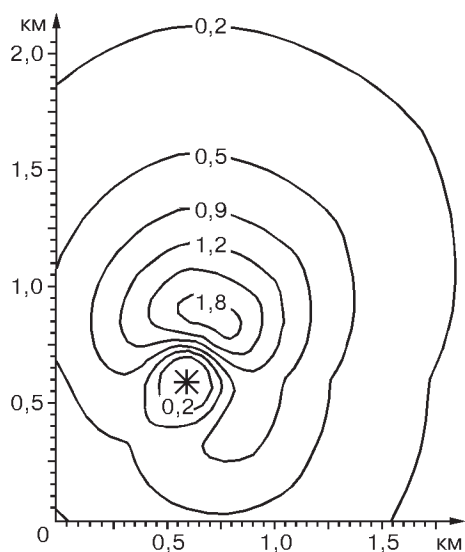


Рис. 3. Поле удельного содержания  $\text{NO}_3^-$  (мг/кг) в снегу в окрестности факела.

Звездочкой отмечено положение источника.

покрова выбросами отдельных источников и промышленных площадок.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Атмосферная турбулентность и моделирование распространения примесей. Под ред. Ф. Т. М. Ньстада и Х. ван Допа, Л., Гидрометеоздат, 1985.
2. М.Е. Берлянд, Современные проблемы атмосферной диффузии и загрязнения атмосферы, Л., Гидрометеоздат, 1975.
3. Учет дисперсионных параметров атмосферы при выбросе площадок для атомных электростанций. Руководство по безопасности АЭС. Международное агентство по атомной энергии, Вена, 1980.
4. В. Ф. Рапута, А. П. Садовский, С. Е. Олькин, *Метеорология и гидрология*, 1997, 2, 33–41.
5. В. Ф. Рапута, А. П. Садовский, С. Е. Олькин, *Оптика атмосферы и океана*, 1997, 10, 616–622.
6. В. В. Федоров, Теория оптимального эксперимента, М., Наука, 1971.
7. А. Н. Крылова, В. Ф. Рапута, И. А. Суторихин, *Метеорология и гидрология*, 1993, 5, 5–13.
8. В. Н. Василенко, И. М. Назаров, Ш. Д. Фридман, Мониторинг загрязнения снежного покрова, Л., Гидрометеоздат, 1985.
9. А. П. Бояркина, В. В. Байковский и др., Аэрозоли в природных планшетах Сибири, Томск, Издательство Том. ун-та, 1993.
10. Ю. А. Израэль, Н. М. Назаров, А. Я. Прессман, А. Я. Рябошапка, Кислотные дожди, Л., Гидрометеоздат, 1989.
11. Б. С. Смоляков, Л. А. Павлюк, К. П. Куценогий и др., *Химия в интересах устойчивого развития*, 1997, 5, 193.

### **Estimation of Nitrate and Sulphate Concentrations in the Snow of Neighborhood of an Oil-Gas Flame**

V. F. RAPUTA, B. S. SMOLYAKOV, K. P. KUTSENOGII

Results of experimental and theoretical studies of snow cover pollution in the neighborhood of one of oil-gas flames in the north of the Tyumen oblast are presented. The lay-out of snow sampling probe points was performed using the optimal experiment design methods. In calculations, winter average characteristics of wind direction and velocity repetition, and the effective emission height of the burnt gas-aerosol mixture were taken into account.

Interpretation of the ionic composition measurement data was performed with the help of regression obtained on the basis of solving the semi-empiric equation of turbulent diffusion and pollution transport in the atmospheric surface layer. A comparison of the measured and reconstructed snow cover sulphate and nitrate content has demonstrated their satisfactory concordance.

Estimates of the total emission of these compounds throughout winter have been obtained.