

П. М. Мазуркин, О. Ю. Евдокимова, Р. А. Халитов

## ЗАГРЯЗНЕНИЕ РЕЧНОЙ ВОДЫ ОТ НЕФТЕПЕРЕРАБАТЫВАЮЩЕГО ЗАВОДА

*Ключевые слова: нефтепродукты, загрязнение, речная вода, закономерности.*

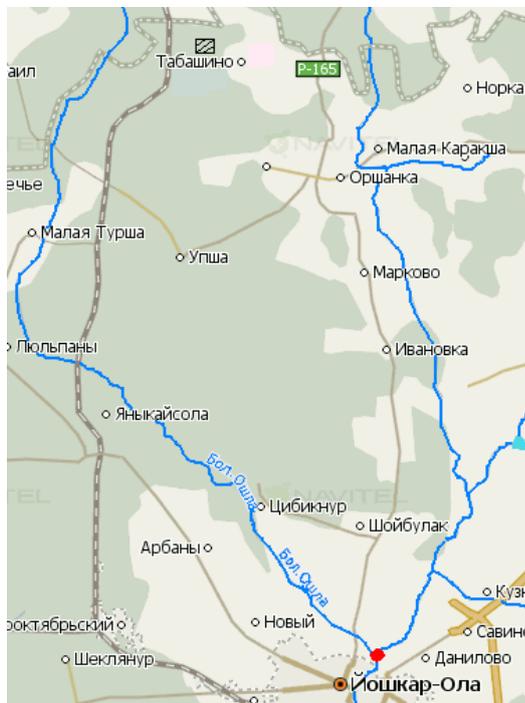
Показан способ определения загрязнения нефтепродуктами речной воды реки Малая Кокшага на водозаборе города Йошкар-Ола. Представлена концепция влияния НПЗ на городской водозабор через приток Большая Ошла. Выявлена многочленная закономерность многолетней волновой динамики концентрации нефтепродуктов от текущего времени в сутках с момента начала измерения с 19.04.2000 по 05.10.2012. Дана характеристика поведения НПЗ по каждой составляющей общей модели.

*Keywords: oil products, pollution, river water, regularity.*

*Method of the oil contaminant analysis of the Malaya Kokshaga River at the urban catchment Yoshkar-Ola is presented. The conception of influence of the oil refinery to municipal water intake through inflow Bolshaya Oshla is introduced. Polynomial pattern of long-term wave dynamics of the oil products concentration at the beginning measurement from 19.04.2000 to 05.10.2012 are revealed. The characteristic behavior of the oil refinery at each component of general model are represented.*

Нефтеперерабатывающий завод сильно влияет на загрязнение речной воды, особенно перед городским водозабором. При этом известны мероприятия по оценке загрязнения нефтепродуктами водных объектов [1, 2]. Однако не изучено влияние динамики загрязнения нефтепродуктами речной воды за многолетний период.

Цель статьи – дать методику волнового анализа динамики содержания нефтепродуктов в створе городского водозабора и выявления закономерностей поведения нефтеперерабатывающего завода (рис. 1) в зависимости от разных шкал времени.



**Рис. 1** - Расположение Марийского нефтеперерабатывающего завода (заштрихованный квадрат) перед городским водозабором (кружок в устье Большой Ошлы)

**Исходные данные.** Динамика нефтепродуктов за 2000-2012 гг. по многолетним данным

измерений, проведенных работниками Маргеомониторинга, дана в таблице 1. Из выборки были исключены четыре точки: одна точка при  $C = 0,55$  мг/л аварийного сброса нефтепродуктов в реку Большая Ошла, намного превышающего ПДК = 0,1 мг/л; три точки с нулевыми значениями нефтепродуктов.

**Таблица 1** – Концентрация  $C$  нефтепродуктов в створе городского водозабора за 12 лет с 2000 по 2012 гг.

№ п/п	Дата	$t_c$ , лет	$t_m$ , мес.	$t_c$ , сутки	$C$ , мг/л
1	19.04.2000	1	4	110	0.0091
2	18.10.2000	1	10	292	0.035
3	17.04.2001	2	16	473	0.023
4	29.05.2002	3	29	880	0.037
5	20.05.2003	4	41	1236	0.01
6	26.05.2004	5	53	1608	0.037
7	20.10.2004	5	58	1755	0.025
8	18.05.2005	6	65	1965	0.007
9	19.07.2005	6	67	2027	0.02
10	12.07.2006	7	79	2385	0.02
11	19.09.2006	7	81	2454	0.013
12	22.05.2007	8	89	2699	0.031
13	11.07.2007	8	91	2749	0.005
14	24.10.2007	8	94	2854	0.004
15	07.08.2008	9	104	3142	0.047
16	25.05.2009	10	113	3433	0.014
17	17.06.2010	11	126	3821	0.001
18	03.03.2011	12	135	4080	0.039
19	31.05.2011	12	137	4169	0.005
20	09.08.2011	12	140	4239	0.004
21	26.10.2011	12	142	4317	0.027
22	20.06.2012	13	150	4555	0.02
23	15.08.2012	13	152	4611	0.03
24	05.10.2012	13	154	4662	0.017

В таблице 1 приняты следующие условные обозначения:  $t_c$  - текущее время в годах;  $t_m$  - текущее время в месяцах;  $t_c$  - текущее время с момента начала измерений 01.01.2000 в сутках.

**Годичная динамика.** Статистическим моделированием [3, 4] по данным таблицы 1 была вы-

явлена закономерность изменения в годах концентрации нефтепродуктов в виде уравнения

$$C = C_1 + C_2 + C_3, \quad (1)$$

$$C_1 = 0,021744 \exp(0,089938t_2),$$

$$C_2 = -0,00020702t_2^{2,90788} \exp(-0,15044t_2^{0,99430}),$$

$$C_3 = A \cos(\pi_2 / p + 1,92499),$$

$$A = 6,30268 \cdot 10^{-15} t_2^{23,36999} \exp(-2,48846t_2),$$

$$p = 3,59829 - 0,099693t_2^{0,99898},$$

где  $C$  - концентрация нефтепродуктов, мг/л;  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$  - составляющие (члены) закономерности, мг/л;  $t_2$  - время в годах ( $t_2=0$  для 2000 г.);  $A$  - амплитуда (половина) колебания поведения Марийского НПЗ, построенного в 1998 г., мг/л;  $p$  - полу-период колебания в многолетнем процессе поведения Марийского НПЗ.

Первая и вторая составляющая являются трендом и показывают, что на деятельность Марийского НПЗ влияют две силы: *во-первых*, естественное стремление к росту концентрации нефтепродуктов в очищенных сточных водах (физическое старение оборудования); *во-вторых*, кризисное влияние (отрицательный знак перед вторым членом) мирового нефтяного кризиса на снижение производства и, как следствие, уменьшение концентрации нефтепродуктов в речной воде.

Третий член формулы (1) показывает противодействие по амплитуде мировому кризису. Но при этом период колебания снижается с  $2 \times 3,59829 \approx 7,2$  лет в 1999 г. до 4,6 лет в 2012 г.

Однако коэффициент корреляции формулы (1) равен 0,5650 (средняя теснота связи между факторами) и поэтому годичная динамика не годится.

**Помесячная динамика.** По данным таблицы 1 выявлена пятичленная биотехническая закономерность поведения Марийского НПЗ вида

$$C = C_1 + C_2 + C_3 + C_4 + C_5, \quad (2)$$

$$C_1 = 0,023962 \exp(0,0054431t_m),$$

$$C_2 = -1,24448t_m^{1,65164},$$

$$C_3 = A_1 \cos(\pi_m / p_1 - 1,37428),$$

$$A_1 = -0,014242t_m^{0,0043642},$$

$$p_1 = 7,70035 + 0,035368t_m^{1,00279},$$

$$C_4 = A_2 \cos(\pi_m / p_2 - 1,13391),$$

$$A_2 = 1,85057 \cdot 10^{-8} t_m^{3,07440} \exp(-0,0069504t_m^{1,00710}),$$

$$p_2 = 13,41541 + 0,022816t_m^{1,00312},$$

$$C_5 = A_3 \cos(\pi_m / p_3 - 5,76465),$$

$$A_3 = -1,57464 \cdot 10^{-20} t_m^{11,02377} \exp(-0,080639t_m^{1,02057}),$$

$$p_3 = 5,05040 + 0,019961t_m^{1,00495}.$$

Первая составляющая снова показывает естественную тенденцию к экспоненциальному росту загрязнения речной воды нефтепродуктами, а вторая – положительное (кризисное для вида загрязнения) поведение персонала Марийского НПЗ.

Первая волна показывает затухающее влияние загрязнения нефтепродуктами после введения Маргеомониторинга. Остальные две волны возму-

щения характеризуют только поведение Марийского НПЗ, которое проявилось в кризисные 2006-2011 гг.

Коэффициент корреляции 0,8658 относит закономерность (2) к сильным факторным связям. После неё были получены еще три волны долговременного на будущее колебания. Однако их точнее всего нужно пояснить на посуточной динамике.

**Посуточная динамика.** После структурно-параметрической идентификации [3, 4] была получена пятичленная формула (рис. 2) вида

$$C = C_1 + C_2 + C_3 + C_4 + C_5, \quad (3)$$

$$C_1 = 0,022946 \exp(0,00036599t_c),$$

$$C_2 = -4,15140 \cdot 10^{-7} t_c^{1,45203},$$

$$C_3 = A_1 \cos(\pi_c / p_1 - 0,60677),$$

$$A_1 = -0,016740 \exp(-0,00027925t_c^{0,00989}),$$

$$p_1 = 255,98027 + 0,41833t_c^{0,65127},$$

$$C_4 = A_2 \cos(\pi_c / p_2 + 0,24270),$$

$$A_2 = 5,20482 \cdot 10^{-14} t_c^{3,67163} \exp(-0,00089204t_c^{1,00147}),$$

$$p_2 = 290,00111 - 0,0095902t_c^{1,00166},$$

$$C_5 = A_3 \cos(\pi_c / p_3 + 2,56537),$$

$$A_3 = 0,00081622 \exp(0,00047906t_c),$$

$$p_3 = 50,51946 - 1,28917t_c,$$

где  $C$  - концентрация нефтепродуктов в речной воде;  $C_1$  - первая составляющая, показывающая по закону экспоненциального роста естественную часть динамического процесса;  $C_2$  - вторая составляющая динамики загрязнения речной воды, показывает антропогенное воздействие (кризис для загрязнителя) на концентрацию загрязнителя со временем;  $C_3$  - третья составляющая колебательного возмущения, показывающая кризисное изменение концентрации нефтепродуктов;  $C_4$  - четвертая составляющая колебательного возмущения, показывающее стрессовое возбуждение загрязнителя в период мирового нефтяного кризиса 2006-2011 гг.;  $C_5$  - пятая составляющая колебания, показывающее экспоненциальный рост на будущее концентрации загрязнителя;  $A_1, A_2, A_3$  - половина амплитуды колебательного возмущения;  $p_1, p_2, p_3$  - половина периода волнового изменения содержания нефтепродуктов в речной воде;  $t_c$  - текущее время с момента начала измерений 01.01.2000 в периодах обращения Земли, сутки.

Как и при ежемесячной динамике, непосредственное влияние на загрязнение нефтепродуктами Марийского НПЗ проявляется в виде четвертой и пятой составляющих модели (2). При этом первая волна возмущения показывает предысторию загрязнения до 2000 г., то есть до момента становления экологического мониторинга речной воды.

Особенно заметно влияние пятого члена, когда на будущее прогнозируется (рис. 3, 4) увеличение содержания нефтепродуктов в речной воде перед городским водозабором.

Коэффициент корреляции 0,9509 относит модель (3) к сильнейшим факторным связям. Однако программная среда CurveExpert-1.40 не позволяет

выявлять (<http://www.curveexpert.net>) более сложные по конструкции закономерности.

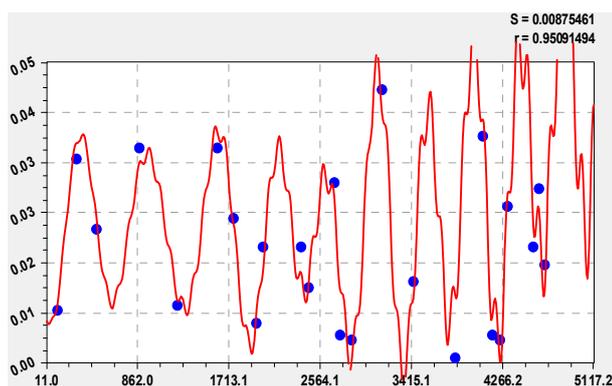


Рис. 2 – Посуточная динамика концентрации нефтепродуктов в реке на городском водозаборе по модели (3)

Поэтому идентифицировали асимметричные вейвлет-сигналы [4], как это показано графически на рисунках 3 и 4.

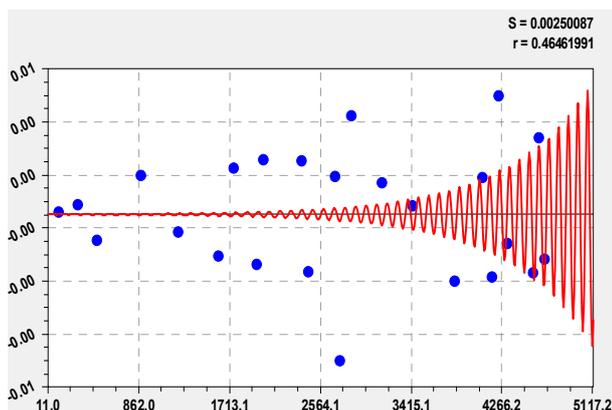


Рис. 3 – График 11-й составляющей посуточной динамики концентрации нефтепродуктов в реке Маоя Кокшага

При этом обобщенная формула асимметричного вейвлет-сигнала имеет вид

$$y_i = A_i \cos(\pi x / p_i - a_{8i}),$$

$$A_i = a_{1i} x^{a_{2i}} \exp(-a_{3i} x^{a_{4i}}), \quad p_i = a_{5i} + a_{6i} x^{a_{7i}}, \quad (4)$$

где  $A_i$  – амплитуда (половина) вейвлета (ось  $y$ ),  $p_i$  – полупериод колебания (ось  $x$ ).

Все четыре дополнительные волны колебательного возмущения переходят на будущее время. И это дает возможность инерционного прогнозирования концентрации нефтепродуктов на створе измерений городского водозабора.

Особенно на будущее опасна 11-ая составляющая, резко возрастающая со временем. Прогноз по графику на рисунке 3 дает резкое увеличение влияния НПЗ на содержание нефтепродуктов в реке.

Последняя волна возмущения (рис. 4) дает остатки концентрации нефтепродуктов  $<0,01$  мг/л.

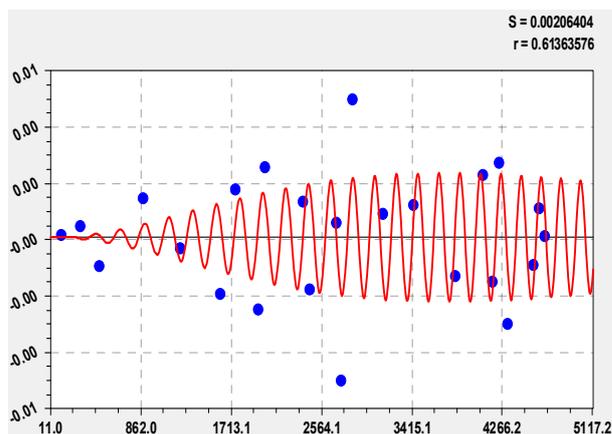


Рис. 4 – График последней 13-ой составляющей посуточной динамики концентрации нефтепродуктов

**Погрешности моделирования.** В таблице 2 показаны погрешности моделирования по двум шкалам времени – по месячному и суточному.

Здесь использованы зависимости: абсолютной погрешности  $\varepsilon = \hat{C} - C$ ; относительной погрешности  $\Delta = 100\varepsilon / \hat{C}$ , где  $\hat{C}$  – фактические значения концентрации нефтепродуктов по таблице 1,  $C$  – расчетные по (2) и (3) значения показателя.

Таблица 2 – Динамика погрешности моделирования концентрации нефтепродуктов по моделям

№ П/П	Помесячная динамика (2)			Посуточная динамика (3)		
	$t_m$ , мес.	$\varepsilon$ , мг/л	$\Delta$ , %	$t_c$ , сутки	$\varepsilon$ , мг/л	$\Delta$ , %
1	4	-0,00130105	-14,30	110	9,83288e-005	1,08
2	10	-0,00158496	-4,53	292	0,000469539	1,34
3	16	-0,0017385	-7,56	473	-0,00106681	-4,64
4	29	-0,00200614	-5,42	880	0,000949314	2,57
5	41	-0,0004671	-4,67	1236	0,000445567	4,46
6	53	0,00253497	6,85	1608	-0,00262265	-7,09
7	58	-0,00192041	-7,68	1755	0,00100489	4,02
8	65	-0,0020053	-28,65	1965	-0,0030433	-43,48
9	67	-0,00104688	-5,23	2027	0,0011259	5,63
10	79	-0,00194143	-9,71	2385	0,00122458	6,12
11	81	0,00187205	14,40	2454	-0,00355269	-27,33
12	89	0,00178915	5,77	2699	0,000471423	1,52
13	91	-0,00656485	-131,30	2749	-0,00302494	-60,50
14	94	0,0082154	205,39	2854	0,00280011	70,00
15	104	-0,0002721	-0,58	3142	0,00256596	5,46
16	113	-0,0054113	-38,65	3433	4,78162e-005	0,34
17	126	-0,0026268	<b>-262,68</b>	3821	-0,00193547	<b>-193,55</b>
18	135	0,00755201	19,36	4080	0,000573945	1,47
19	137	-0,00087632	-17,53	4169	0,000415686	8,31
20	140	-0,00286008	-71,50	4239	0,00055781	13,95
21	142	0,00206315	7,64	4317	-0,00172812	-6,40
22	150	-0,0003135	-1,57	4555	0,000690351	3,45
23	152	0,000551376	1,84	4611	-0,00080962	-2,70
24	154	-0,00240789	-14,16	4662	-0,0008245	-4,85

В обоих случаях максимальная относительная погрешность наблюдается при очень малых значениях концентрации нефтепродуктов. По данным таблицы 1 это –  $\hat{C}_{\min} = 0,001$  мг/л, что в 100 раз меньше ПДК. Оказалось, что концентрация нефтепродуктов менее 0,01 мг/л плохо описывается волновыми уравнениями. Это показывает, что нужно на

порядок повысить точность измерений. Но там, где концентрация нефтепродуктов больше 0,1ПДК, можно применять предложенную в статье методику посуточного моделирования. Это позволяет известными методами анализа колебаний выявлять амплитудно-частотные характеристики (АЧХ) функционирования любого нефтяного предприятия по суточной динамике загрязнения природной воды.

Если мониторинг речной воды проводить силами самого нефтяного предприятия, то измерения концентрации нефтепродуктов нужно будет проводить чаще, хотя бы один раз в месяц.

Тогда повысится точность статистического моделирования измеренных данных идентификацией асимметричных вейвлет-сигналов.

### Выводы

Приведенные методики физико-математического анализа могут быть использованы для мониторинга загрязнения нефтепродуктами любых рек и других водных объектов, если пробы воды берутся ниже по течению, причем от любого нефтяного промысла или предприятия.

Сравнение таблиц 1 и 2 показывает, что моделирование поведения нефтеперерабатывающего завода возможно при концентрации нефтепродуктов

в речной воде  $[C] \geq 0,01$  мг/л. Поэтому при 0,1 ПДК уже возможно изучение влияния нефтяных предприятий на загрязнение речной воды или других водных объектов.

Сравнительный анализ волновых закономерностей поведения Марийского НПЗ за период 2000-2012 гг. показал рост концентрации нефтепродуктов в речной воде перед городским водозабором. Постепенно этот показатель экологического качества речной воды питьевого назначения приближается к уровню ПДК = 0,1 мг/л. И этот рост с годами в будущем будет усиливаться, и возможно в будущем во много раз будет превышать уровень ПДК.

### Литература

1. В.А. Алексеев, С.В. Алексеев, А.Н. Миннегалеев, Р.Р. Ахметов, Вестник Казанского технол. ун-та, №8, 172-176 (2011).
2. Т.А. Кондратьева, И.Б. Выборнова, Р.Н. Исмаилова, Вестник Казанского технол. ун-та, 16, 3, 151-155 (2013).
3. Кайнов П.А., Мазуркин П.М., Мухаметзянов Ш.Р., Вестник Казанского технол. ун-та, 16, 2, 61-63 (2013).
4. Мазуркин П.М., Блинова К.С., Хазиев А.В., Вестник Казанского технол. ун-та, 16, 15, 148-151 (2013).

---

© П. М. Мазуркин - д-р техн. наук, проф., зав. каф. природообустройства Поволжского государственного технологического университета, kaf\_po@mail.ru; О. Ю. Евдокимова - ст. препод. той же кафедры, engineer\_87\_87@mail.ru; Р. А. Халитов - д-р техн. наук, проф. каф. оборудования химических заводов КНИТУ, halitovra@mail.ru.