

УДК 577.472

К.Г. БОГОЛИЦЫН, О.В. БОГДАНЧИКОВА

Архангельский государственный технический университет



Боголицын Константин Григорьевич родился в 1949 г., окончил в 1971 г. Архангельский лесотехнический институт, доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой физической и коллоидной химии Архангельского государственного технического университета, директор Научно-исследовательского института химии и химической технологии при АГТУ, член-корреспондент РИА и РАИН. Имеет более 200 научных трудов в области разработки физико-химических основ процессов переработки древесины.

МОДЕЛИРОВАНИЕ СОДЕРЖАНИЯ РАСТВОРЕННОГО КИСЛОРОДА В ВОДЕ УСТЬЯ р. СЕВЕРНАЯ ДВИНА

Предложены математические модели, характеризующие изменение растворенного кислорода и химического потребления кислорода в устье р. Северная Двина; разработаны методики оценки этих показателей.

The mathematical models are offered, specifying the change of solute oxygen and chemical consumption of oxygen in the entry of the Northern Dvina River.

Контроль за содержанием растворенного кислорода в водоемах является одной из наиболее актуальных экологических проблем, в том числе и для вод устья р. Северная Двина. Сточные воды Архангельского ЦБК, оказывающего основное техногенное воздействие на экологическое состояние водной среды в районе г. Архангельска, служат главной причиной загрязнения поверхностных вод дельты легко- и трудноокисляемыми органическими веществами. Нередко их концентрация в устьевой области превышает ПДК в несколько раз. Именно поэтому моделирование и анализ окислительных процессов, протекающих с использованием растворенного кислорода, представляет особый интерес.

Традиционно принято считать, что биохимическое потребление кислорода (БПК) – основная причина уменьшения содержания растворенного кислорода (РК) в воде и, следовательно, ухудшения ее качества. В силу важности взаимосвязи между этими показателями предложено использовать различные РК–БПК модели.

Решающее влияние на изучение взаимосвязи РК и БПК оказало классическое исследование Стритера и Фелпса [5], которые предположили, что

баланс между РК и БПК зависит только от двух процессов – реаэрации потока и потребления РК на биохимическое окисление:

$$S_1 = K_1 (C_s - X_1) - K_2 X_2; \quad (1)$$

$$S_2 = -K_2 X_2.$$

Здесь S_1, S_2 – множество функций производства (потребления) РК и БПК;

K_1 – постоянная скорости реаэрации для РК, сут⁻¹;

K_2 – постоянная скорости распада БПК, сут⁻¹;

X_1 – концентрация РК, мг/л;

X_2 – БПК, мг O₂/л;

C_s – концентрация насыщения РК, мг/л.

Стритер и Фелпс получили эти соотношения как стационарное решение уравнения в частных производных первого порядка [1].

Несмотря на то, что моделированию РК–БПК взаимодействий в литературе уделялось много внимания, но лишь немногие исследователи использовали свои модели в действительно динамическом режиме и проверяли их экспериментально.

Проведенные нами анализ и математическая обработка статистических данных химического состава воды устья р. Северная Двина выявили ряд существенных особенностей, не позволяющих, на первый взгляд, использовать ни одну из известных моделей в качестве основы при моделировании содержания растворенного кислорода в воде устья.

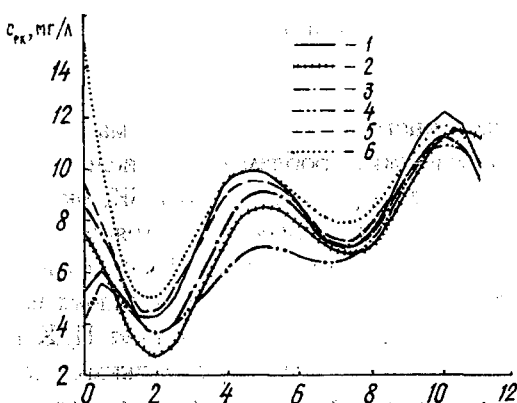
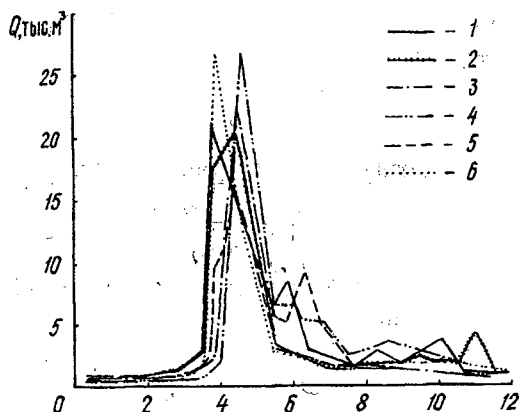


Рис. 1. Изменение концентрации растворенного кислорода c_{PK} в р. Северная Двина в течение года: 1 – 1990 г.; 2 – 1991; 3 – 1992; 4 – 1993; 5 – 1994; 6 – 1995 (здесь и далее, на рис. 2 – 5, цифры на горизонтальной оси обозначают порядковый номер месяца в году)

Полиномы, описывающие изменение концентрации РК в течение года, для разных лет имеют один и тот же вид, differing только коэффициентами. На рис. 1 приведены результаты обработки экспериментальных значений концентрации РК за шесть лет (использована полиномиальная регрессия).

Вид полученных функций позволяет сделать вывод о наличии закономерности в изменении содержания кислорода в течение года, обусловленной, главным образом, природными процессами, протекающими в воде устья. В случае преобладания факторов техногенного воздействия в формировании характеристики РК получение стабильных зависимостей невозможно.

Рис. 2. Изменение расхода Q р. Северная Двина в месте водозабора (створ железнодорожного моста) г. Архангельска (обозначения кривых приведены на рис. 1)



Поступление кислорода за счет реэрации является одним из основных факторов, определяющих содержание кислорода в воде в безледный период. Сопоставляя графики расхода реки за 1990–1995 гг. (рис. 1, 2), отмечаем, что начало процесса реэрации существенным образом зависит от даты начала ледохода (вскрытия реки).

Согласно [4], максимально возможная концентрация РК в воде при нулевой температуре составляет 14,65 мг/л. Эта величина представляет собой концентрацию насыщения, т.е. то значение, к достижению которого асимптотически стремится характеристика РК. Обозначив за c концентрацию РК в момент времени t , за $c_{0.1}$ — концентрацию насыщения РК, для описания процессов реэрации получим следующую формулу:

$$\frac{dc}{dt} = k_1(c_0 - c), \quad (2)$$

где k_1 — коэффициент реэрации, зависящий от скорости течения реки, сут⁻¹

Для устья р. Северная Двина можно принять $k_1 = 0,35$.

Хотя предложенная формула — первый член уравнения Стритера-Фелпса (1), смысл, который вкладывается в нее нами, несколько другой. Стритер и Фелпс рассматривают достаточно небольшие временные интервалы, задавая каждый раз концентрацию насыщения РК, зависящую от температуры воды в данный период времени. На самом деле начало процесса реэрации четко связано с моментом вскрытия реки, далее он идет по нарастающей (экспоненте) в течение всего безледного периода, достигая максимума в конце октября (10 мес.).

Минимальное значение концентрации РК, наблюдаемое в летние месяцы, связано с уменьшением растворимости кислорода при повышении температуры воды. Понижение концентрации РК вследствие увеличения температуры не происходит мгновенно, именно поэтому минимум концентрации РК отмечен почти в середине августа (7,3...7,5 мес.), в то время как температура воды достигает максимального значения в середине июля (6,5...6,8 мес.). Характер изменения температуры воды в устье р. Северная Двина позволяет использовать кусочно-линейную функцию для описания зависимости темпе-

ратуры воды от времени. Обозначив эту функцию через $T(t)$, получим для описания изменения концентрации РК с учетом изменения T следующее уравнение:

$$\frac{dc}{dt} = k_1(c_0 - c) - k_2T(t), \quad (3)$$

где k_2 – коэффициент, характеризующий зависимость концентрации РК от температуры, $\frac{\text{мг}}{\text{л} \cdot \text{сут} \cdot ^\circ\text{C}}$.

С учетом результатов измерений в 1990 г. уравнение (3) имеет следующий вид:

$$\frac{dc}{dt} = 0,35(14,65 - c) - 0,22T(t), \quad (4)$$

$$\text{где } T(t) = \begin{cases} 0; & 0 \leq t < 3,8; \\ 8,0t - 32,0; & 3,8 \leq t < 6,5; \\ -8,7t + 76,5; & 6,5 \leq t < 10,0; \\ 0; & t \geq 10,0. \end{cases}$$

Графическая интерпретация уравнения (4) представлена на рис. 3. Здесь же пунктирной линией изображена статистическая модель.

Коэффициент $k_2 = 0,22$ установлен в ходе уточнения модели. При этом коэффициент k_2 , рассчитанный из теоретической зависимости концентрации РК от температуры [4], оказался равен 0,23.

Таким образом, наблюдается преобладающая роль природных процессов в формировании характеристики РК. Так, для безледного периода в 1990 г. суточный расход РК на окисление органических веществ относительно невелик и может быть оценен в пределах 1... 2 мг.

Для оценки содержания РК в устье Северной Двины в течение безледного периода можно предложить следующую методику: 31 марта (3 мес) необходимо измерить концентрацию РК в воде устья и данные подставить в следующие формулы, полученные как решения уравнения (3) при различных начальных условиях.

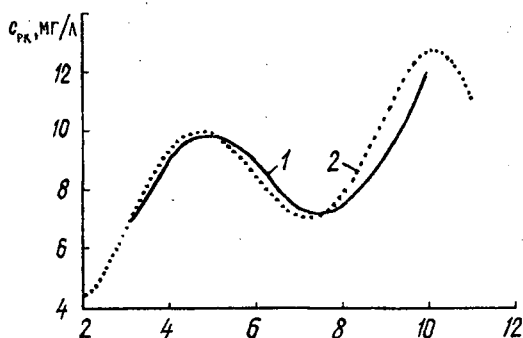


Рис. 3. Интегральная кривая (1) уравнения (4) и статистическая модель (2), характеризующая изменение $c_{\text{РК}}$ в устье р. Северная Двина (1990 г.)

Если измеренная концентрация РК $c \geq 6$ мг/л:

$$\begin{aligned} \text{при } 3,0 \leq t < 3,8 & \quad c = 14,65 - 23,004 e^{-0,35t}; \\ \text{при } 3,8 \leq t < 6,5 & \quad c = 49,13 - 5,028 t - 81,120 e^{-0,35t}; \\ \text{при } 6,5 \leq t < 10,0 & \quad c = -49,057 + 5,468 t + 210,370 e^{-0,35t} \end{aligned} \quad (5)$$

Если $c < 6$ мг/л:

$$\begin{aligned} \text{при } 3,0 \leq t < 3,8 & \quad c = 14,65 - 26,830 e^{-0,35t}; \\ \text{при } 3,8 \leq t < 6,5 & \quad c = 49,13 - 5,028 t - 84,962 e^{-0,35t}; \\ \text{при } 6,5 \leq t < 10,0 & \quad c = -49,057 + 5,468 t + 206,495 e^{-0,35t} \end{aligned} \quad (6)$$

Результаты расчета концентрации РК по данным 1992 г. и 1994 г., а также ее измеренные значения представлены в табл. 1, 2.

Несмотря на то, что приведенные формулы дают лишь приближенный результат, можно утверждать, что существенное отклонение измеряемых значений от прогнозируемых (расчетных) будет свидетельствовать об увеличении потребления РК на окислительные процессы, т.е. о возрастании техногенной нагрузки.

При анализе результатов измерений концентраций РК и БПК₅ (БПК₂₀) в воде устья р. Северная Двина нам не удалось выявить взаимосвязи между ними. Вероятно, это связано с тем, что показатель БПК не эквивалентен общей концентрации органического вещества (легко- и трудноокисляемого), присутствующего в воде. Такой концентрации эквивалентен показатель ХПК и только в том случае, если данное вещество способно окисляться бихроматом. БПК₅ составляет лишь часть от ХПК, для одних веществ

Таблица 1

Сравнение расчетных и измеренных концентраций РК (данные 1992 г.)

Время отбора пробы	Концентрация РК, мг/л		Погрешность определения, %	
	измеренная	расчетная	относительная	средняя
3,83	7,37	7,64	3,6	5,0
4,70	9,48	9,10	4,0	
4,80	9,67	9,16	5,3	
5,53	8,06	9,06	12,4	
5,83	8,06	8,78	8,9	
6,23	8,51	8,21	3,6	
6,50	8,21	7,71	6,0	
6,87	7,12	7,16	0,5	
8,50	8,19	7,96	2,8	
8,60	8,48	8,15	3,9	
8,90	8,67	8,77	1,2	
9,43	9,99	10,10	10,3	
9,83	12,00	11,30	6,1	

* Здесь и далее, в табл. 2, 3, время отбора указано в месяцах.

Таблица 2

Сравнение расчетных и измеренных концентраций РК (данные 1994 г.)

Время отбора пробы	Концентрация РК, мг/л		Погрешность определения, %	
	измеренная	расчетная	относительная	средняя
3,60	9,90	8,13	17,9	8,9
3,83	9,34	8,64	7,5	
3,87	7,59	8,73	15,0	
4,53	10,00	9,73	12,4	
5,00	9,71	9,89	1,7	
5,87	7,94	9,22	16,1	
6,60	8,009	7,91	2,2	
7,50	7,92	7,19	9,2	
7,57	7,45	7,20	3,3	
7,87	8,55	7,36	13,9	
8,73	10,20	8,59	15,8	
9,57	11,43	10,66	6,8	

большую, для других – меньшую. Для веществ, не способных к биохимическому окислению (биохимически жестких), показатель БПК вообще равен нулю при достаточно больших значениях ХПК [3].

В результате статистической обработки данных удалось выяснить, что кривая, описывающая изменение ХПК, по форме очень напоминает характеристику РК, но формируется с некоторым запаздыванием по отношению к ней (рис. 4). Это свидетельствует о том, что интенсивность процессов окисления напрямую зависит от концентрации РК в данный момент (интервал) времени.

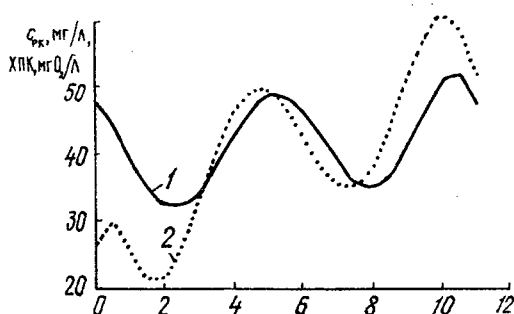


Рис. 4. Изменение ХПК (1) и c_{PK} (2) в устье р. Северная Двина (1990 г.)

С увеличением (уменьшением) концентрации РК соответственно увеличивается (уменьшается) интенсивность процессов окисления. Обозначив за B значение параметра ХПК (мг O_2 /л), можно записать следующее уравнение:

$$\frac{dB}{dt} = k_3c - k_4B, \quad (7)$$

где k_3 – постоянная скорости изменения ХПК, зависящая от интенсивности процессов реэрации, сут⁻¹;

k_4 – постоянная скорости окислительных процессов, характеризующаяся ХПК, сут⁻¹.

Таким образом, изменение ХПК в безледный период описывается системой уравнений

$$\begin{cases} \frac{dc}{dt} = k_1(c_0 - c) - k_2T(t); \\ \frac{dB}{dt} = k_3c - k_4B. \end{cases} \quad (8)$$

В ходе исследования системы (8) выяснилось, что для воды устья р. Северная Двина можно принять $k_3 = 20 \text{ сут}^{-1}$, $k_4 = 4 \text{ сут}^{-1}$.

Решая систему (8) для данных 1990 г., получим интегральную кривую, представленную на рис. 5. Здесь же пунктирной линией изображена статистическая модель для ХПК.

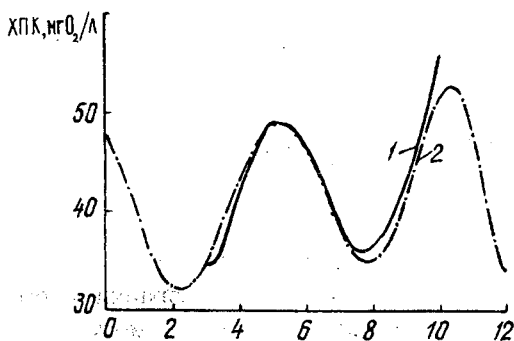


Рис. 5. Интегральная кривая (1) системы (8) и статистическая модель (2), характеризующая изменение ХПК (1990 г.)

Конечно, изложенный подход к оценке ХПК будет справедлив при отсутствии аномального воздействия техногенного характера. В случае существенного отклонения измеряемых значений ХПК от расчетных можно сделать вывод о наличии такого воздействия.

Для оценки величины ХПК в воде устья р. Северная Двина в течение безледного периода можно предложить следующую методику:

31 марта (3 мес) необходимо измерить значение бихроматной окисляемости в воде и данные подставить в следующие формулы.

Если измеренная ХПК $\geq 30 \text{ мг О}_2/\text{л}$:

$$\begin{aligned} \text{при } 3,0 \leq t < 3,8 \quad B &= 73,25 - 126,03 e^{-0,35t} - 1,342 \cdot 10^7 e^{-4t}; \\ \text{при } 3,8 \leq t < 6,5 \quad B &= 251,935 - 25,14 t - 444,56 e^{-0,35t} + 5,275 \cdot 10^6 e^{-4t}; \\ \text{при } 6,5 \leq t < 10,0 \quad B &= -252,120 + 27,34 t + 1152,48 e^{-0,35t} - 2,417 \cdot 10^{11} e^{-4t}. \end{aligned} \quad (9)$$

Если ХПК $< 30 \text{ мг О}_2/\text{л}$:

$$\begin{aligned} \text{при } 3,0 \leq t < 3,8 \quad B &= 73,25 - 147,01 e^{-0,35t} + 1,008 \cdot 10^6 e^{-4t}; \\ \text{при } 3,8 \leq t < 6,5 \quad B &= 251,935 - 25,14 t - 465,54 e^{-0,35t} + 6,013 \cdot 10^6 e^{-4t}; \\ \text{при } 6,5 \leq t < 10,0 \quad B &= -252,120 + 27,34 t + 1131,48 e^{-0,35t} - 8,189 \cdot 10^{11} e^{-4t}. \end{aligned} \quad (10)$$

Результаты расчетов по (9) и (10) для 1994 г. сведены в табл. 3.

Таблица 3

Сравнение расчетных и измеренных значений ХПК (данные 1994 г.)

Время отбора пробы	ХПК, мг О ₂ /л		Погрешность определения, %	
	измеренная	расчетная	относительная	средняя
3,60	31,00	30,00	3,2	7,9
3,87	45,70	40,90	10,5	
4,53	46,10	47,10	20,1	
4,77	44,00	48,30	9,8	
5,50	49,10	48,80	0,6	
5,87	41,70	47,40	13,7	
6,60	48,80	41,90	14,2	
6,80	46,50	40,10	13,8	
7,50	34,80	36,40	4,6	
7,83	35,50	36,30	2,3	
8,50	33,20	39,10	17,8	
9,43	49,40	48,18	6,8	

Выводы

1. Двумя основными факторами, влияющими на формирование характеристики РК в воде устья р. Северная Двина, являются реаэрация и температура воды. Искажения формы кривой содержания кислорода могут быть обусловлены значительным расходом кислорода на процессы окисления при увеличении техногенного воздействия, однако общая закономерность формирования характеристики РК сохраняется.

2. Для воды устья р. Северная Двина не выявлено взаимосвязи между концентрацией РК и показателем БПК₅ (БПК₂₀), но установлена взаимосвязь с показателем ХПК.

3. Для оценки в безледный период таких интегральных показателей качества воды, как содержание РК и ХПК, могут быть использованы предлагаемые нами методики расчета. Средняя погрешность их определения не превышает 8,0 %.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- [1]. Лурье Ю.Ю. Унифицированные методы анализа вод. - М.: Химия, 1971. - 368 с. [2]. Математические модели контроля загрязнения воды / Под ред. А. Джеймса. - М.: Мир, 1981. - 471 с. [3]. Родзиллер И. Д. Прогноз качества воды водоемов-приемников сточных вод. - М.: Стройиздат, 1984. - 27 с. [4]. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. А.Д. Семенова. - Л.: Гидрометеоиздат, 1977. - 540 с. [5]. Streeter H.W., Phelps E.B. A study of the pollution and natural purification of Ohio River. - Bulletin N 146, U. S. Public Health Service, 1925.

К СВЕДЕНИЮ АВТОРОВ !

Во втором полугодии 2000 г. ИВУЗ «Лесной журнал» планирует издание специализированного номера по подпрограмме «Комплексное использование древесного сырья» приоритетного направления «Новые материалы и химические продукты».

Ожидаем от Вас статьи по результатам исследований, выполненных в 1998–2000 гг. по I–V направлениям данной подпрограммы, для опубликования в тематическом номере.

Статьи в тематический номер принимаются до 1 июля 2000 г.