

Платонов Денис Геннадьевич

**КОНТРОЛЬ КАЧЕСТВА ВОДЫ В ВОДНЫХ ОБЪЕКТАХ
И ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПРОЦЕССАХ ВОДООЧИСТКИ
ОЗОНОХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНТНЫМ МЕТОДОМ**

Специальность 05.23.04 – водоснабжение, канализация,
строительные системы охраны водных ресурсов

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

**Санкт-Петербург
2009**

Работа выполнена в Государственном образовательном учреждении высшего профессионального образования «Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет»

Научный руководитель: - доктор технических наук, профессор

Алексеев Михаил Иванович

Официальные оппоненты: - доктор технических наук, профессор

Лямаев Борис Федорович

кандидат технических наук, доцент

Рукобратский Николай Иванович

Ведущая организация: - ГОУ ВПО «Петербургский государственный университет путей сообщения»,
Санкт-Петербург

Защита диссертации состоится «30» декабря 2009 г. в 14.00 часов на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.223.06 при ГОУ ВПО «Санкт-Петербургский государственный архитектурно-строительный университет» по адресу: 190005, г. Санкт-Петербург, 2-я Красноармейская ул. 4. , зал заседаний, тел/факс (812) 316-58-72.

С диссертацией можно ознакомиться в фундаментальной библиотеке СПбГАСУ.

Автореферат размещен на официальном сайте СПбГАСУ:
www.spbgasu.ru

Автореферат разослан « » ноября 2009 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат технических наук, доцент

В.Ф. Васильев

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Экологическая безопасность – одна из стратегических задач нашего государства. Повышенные антропогенные нагрузки в районах крупных промышленных центров, портов и местах базирования промышленных объектов привели к тому, что проблема своевременного выявления и оценки уровня загрязнения водных объектов для последующей локализации очагов загрязнений и предотвращения негативных экологических последствий приобрела в конце XX – начале XXI века особую актуальность.

Возможности практического решения указанной проблемы были ограничены из-за отсутствия достаточных современных технических средств автоматизированного оперативного контроля экологического состояния водной среды. Контроль ограничивался визуальным наблюдением за загрязнениями водной поверхности, использованием традиционных методов и средств, включающих трудоемкий лабораторный анализ.

Метод определения суммы органических соединений в воде по критерию химического потребления кислорода (ХПК), регламентированный международным стандартом ИСО 6060, находит самое широкое применение при определении общего содержания органических веществ в воде. В различных аналитических лабораториях нашей страны ежегодно выполняется более одного миллиона анализов суммарного содержания органики по критерию ХПК. Однако метод ХПК обладает рядом серьезных недостатков, в частности, связанных с длительностью аналитической процедуры, образованием токсичных отходов и сложностью создания автоматических анализаторов ХПК.

Исключительная важность получения достоверной и оперативной информации об общем содержании органических примесей в питьевых, природных и сточных водах в сочетании с описанными выше недостатками стандартного метода определяет актуальность данного исследования, направленного на изучение экспрессного метода контроля загрязненности вод органическими веществами.

Реализация преимуществ озонохемилюминесцентных (ОХЛ) технологий в составе системы мониторинга качества воды (МКВ) для экологического контроля гидросферы и определяет актуальность данной диссертационной работы.

Цель работы. В соответствии с вышеизложенным, целью работы является исследование ОХЛ метода контроля качества вод и разработка системы МКВ, позволяющей в реальном времени получать информацию о степени общей загрязненности природных и сточных вод органическими соединениями и дающей возможность создавать на ее основе анализаторы с высоким уровнем автоматизации.

Задачи исследования:

- анализ существующих показателей и методов интегральной оценки органических примесей в природных и сточных водах;

- изучение явлений и процессов, позволяющих на их основе создавать методы регистрации растворенных в воде органических соединений;
- разработка и испытание системы МКВ природных и сточных вод в реальном времени при ее базировании «на берегу», «на борту судна», «на трубе»;
- экспериментальные исследования возможностей метода и факторов мешающих ОХЛ анализу водных проб для подготовки программного обеспечения приборов ОХЛ и калибровочных стандартов;
- апробация озонохемилюминесцентного метода и опытных образцов ОХЛ анализатора в натурных условиях в составе системы МКВ.

Научная новизна работы заключается в следующем:

- исследованы процессы возникновения ХЛ органических веществ в природных и сточных водах при окислении их озоном в динамическом режиме и показано, что величина интенсивности ОХЛ пропорциональна общему содержанию растворенного органического вещества в природных и сточных водах;
- определен характер и диапазоны влияния на интенсивность ОХЛ природных и сточных вод различных факторов: мутности, кислотности, содержания поверхностно-активных веществ, неорганических солей, температуры пробы;
- испытан метод ОХЛ определения суммарного содержания органических соединений в природных и сточных водах в реальном времени и проведены непрерывные измерения суммарного органического вещества на выходе из станции биологической очистки сточных вод;
- экспериментально показана принципиальная возможность определения общего содержания растворенного органического вещества по интенсивности ОХЛ не только в пресных водах, но и в сильноминерализованных, включая морские воды;
- экспериментально зарегистрирован эффект химического тушения ОХЛ органического вещества проб воды при добавке тушителей ОХЛ, что позволяет определить места нелегального сброса антропогенных веществ в водные объекты, а также вести экологический мониторинг состояния акваторий с борта патрулирующего судна.

Практическая значимость и реализация результатов работы:

- диссертационная работа ориентирована на испытание ОХЛ метода и создание автоматизированного комплекса оперативного экологического контроля водной среды, обеспечивающего получение информации в реальном масштабе времени;
- ОХЛ прибор в составе системы МКВ был внедрен на канализационных очистных сооружениях п. Шалово, Лужского р-на Ленинградской области на Базе отдыха ФГУП «ЦКБ МТ «Рубин»»;
- с его помощью также был проведен мониторинг качества воды в Невской Губе, в частности в Угольной Гавани морского порта «Большой порт Санкт-Петербург» (в районе причалов № 85, 86, 87), в Суздальских озерах

Санкт-Петербурга, в районе морского пассажирского терминала на Васильевском острове г. Санкт-Петербурга.

Личный вклад автора состоит в следующем:

- постановка задач при выполнении этапов диссертационного исследования;
- определение основных требований при изучении возможностей экспериментальной установки по исследованию ОХЛ в водной среде;
- выполнение лабораторных экспериментов по изучению явления ХЛ, возникающего при озонлизе водной пробы;
- проведение натурных исследований ОХЛ метода;
- обработка результатов экспериментов, получение математических зависимостей величины интенсивности озонхемиллюминесценции от различных факторов: температуры пробы, pH, концентрации взвеси, солености искусственной морской воды, ХПК, концентрации модельного вещества (антраниловой кислоты) для внесения в память ОХЛ прибора;
- разработка системы МКВ, основанной на ОХЛ методе.

Научные положения и результаты, выносимые на защиту:

1. Метод определения общего содержания органических соединений в сточных водах по интенсивности ХЛ при их окислении потоком озонотехнологической смеси.
2. Данные о влиянии на интенсивность ОХЛ состава и свойств природных и сточных вод.
3. Доказательства возможности создания принципиально новых ОХЛ анализаторов качества природных и сточных вод и приборно-методические решения, положенные в их основу.
4. Методология использования созданных средств программного обеспечения для калибровки прибора при решении различных природоохранных задач и результаты экспериментальных исследований, выполненных с использованием ОХЛ метода в составе системы мониторинга качества воды в Санкт-Петербурге и Ленинградской области.

Апробация работы. Основные теоретические положения, результаты и выводы диссертационной работы докладывались и обсуждались на международных и российских научных конференциях и совещаниях: 64-я международная научная конференция профессоров, преподавателей, научных работников инженеров и аспирантов СПбГАСУ (Санкт-Петербург, 2007 г.), 60-я, 61-я научно-технические конференции молодых ученых, инженеров и аспирантов университета СПбГАСУ (Санкт-Петербург, 2007 г., 2008 г.), 66-я научная конференция профессоров, преподавателей, научных работников, инженеров и аспирантов университета (Санкт-Петербург, 2009 г.), Материалы четвертых академических чтений РААСН на тему «Новые достижения в областях водоснабжения, водоотведения, гидравлики и охраны водных ресурсов» (Санкт-Петербург, ПГУПС 2009г.), научно-практическая молодежная конференция «Чистая вода – здоровье нации» (Санкт-Петербург, ГУ ГГИ 2009

г.), 62-я научно-техническая конференция молодых ученых, инженеров и аспирантов университета СПбГАСУ (Санкт-Петербург, 2009 г.)

Публикации по теме диссертационной работы.

Основное содержание работы отражено в 7 печатных работах, в том числе 2 статьи опубликованы в журналах, рекомендованных ВАК.

Структура и объем диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из введения, четырех глав основного текста, выводов, заключения, списка использованных источников, включающего 91 наименование, и 4 приложений. Работа изложена на 145 листах машинописного текста, включая 20 таблиц и 60 рисунков.

КРАТКОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, сформулированы цель и задачи исследования, основные положения, выносимые на защиту, указаны научная новизна и практическая ценность, кратко описана структура диссертации.

В первой главе рассмотрены экологические проблемы водных объектов, источники загрязнения водоемов, эвтрофирование водных объектов, экологические правонарушения, методы и принципиальные схемы технологического контроля, требования к качеству очистки сточных вод. Проведен обзор существующих методов контроля воды в технологических процессах водоочистки и в водных объектах, общих требований к составу и свойствам воды водных объектов.

Во второй главе рассмотрены критерии оценки качества воды и состояния водных экосистем. Валовое количество органических примесей в водной среде оценивается в настоящее время содержанием органического углерода (ОУ) и общего органического углерода (ООУ) в воде и по показателям химического потребления кислорода (ХПК), определяемого методами бихроматной окисляемости (БО) или перманганатной окисляемости (ПО), биохимического потребления кислорода (БПК) и общего потребления кислорода (ОПК). Основными критериями для оценки общей загрязненности питьевых, природных и сточных вод органическими соединениями являются показатели БПК, ХПК и величина ООУ.

Даны обоснования возможности использования показателей общего органического углерода (ООУ), растворенного органического углерода в водной среде, как критериев определения основных факторов загрязненности водных объектов. Определена значимость удельного веса фекальных вод в водной среде. Рассмотрены химические и биологические методы контроля экологических показателей водных объектов. Рассмотрены характеристики автоматических анализаторов ХПК. Рассмотрен перспективный метод анализа – метод скрининга.

Изложен новый подход к эколого-аналитическому контролю по интегральному показателю качества водной среды. Сущность подхода состоит в следующем: определяется интенсивность ОХЛ (в нано или микроамперах), характеризующая суммарное содержание органических веществ в воде, которая также является интегральным показателем.

Предложено осуществлять экспресс-контроль качества воды по общему содержанию в воде органических соединений посредством ОХЛ метода. Рассмотрен ОХЛ метод, как наиболее универсальный для решения поставленных задач исследования.

ОХЛ метод контроля суммарного содержания органики в водной среде по параметру ХПК основан на явлении ХЛ, которая возникает в водной пробе при ее взаимодействии с озоном.

ОХЛ метод был разработан А.М. Воронцовым с сотрудниками в лаборатории гибридных методов контроля СПб НИЦЭБ РАН.

ОХЛ прибор был разработан ЗАО «МЭЛП» для СПб НИЦЭБ РАН на основе ОХЛ метода.

Прибор был апробирован на водопроводной воде и в водоемах с малой мутностью воды, однако для науки и практики представляют интерес возможность применения ОХЛ прибора для сильно загрязненных природных и сточных вод, а также в системе мониторинга качества воды. Система МКВ должна включать в себя следующие основные компоненты:

1. Контролируемый водный объект (объект исследования).
2. ОХЛ прибор (средство исследования).
3. Программное обеспечение (средство обработки информации).
4. Сигнал обратной связи (результат измерения и обработки информации).

На основе этих подходов сформулированы цели и задачи исследований. Общий вид ОХЛ прибора для определения ХПК в составе системы МКВ представлен на рис. 1



Рис.1. Общий вид ОХЛ прибора для определения ХПК в составе системы МКВ

В третьей главе проведено экспериментальное лабораторное исследование влияния возможных мешающих факторов на ОХЛ определение суммарного содержания органических соединений в водной пробе по критерию ХПК. На основе анализа физических и химических свойств питьевых, природных и сточных вод, механизмов возбуждения ХЛ и особенностей взаимодействия озона с органическими соединениями в воде в качестве наиболее существенных мешающих факторов при проведении ОХЛ определения ХПК в водной среде были определены следующие:

- температурный режим;
- кислотность пробы, определяемая водородным показателем (рН);
- содержание поверхностно-активных веществ (ПАВ);
- мутность, обусловленная наличием органических и неорганических взвесей;

- солевой фон, определяемый наличием в воде электролитов, влияющих на степень минерализации (хлориды, сульфаты).

Структурная схема системы регистрации ОХЛ процессов представлена на рис.2

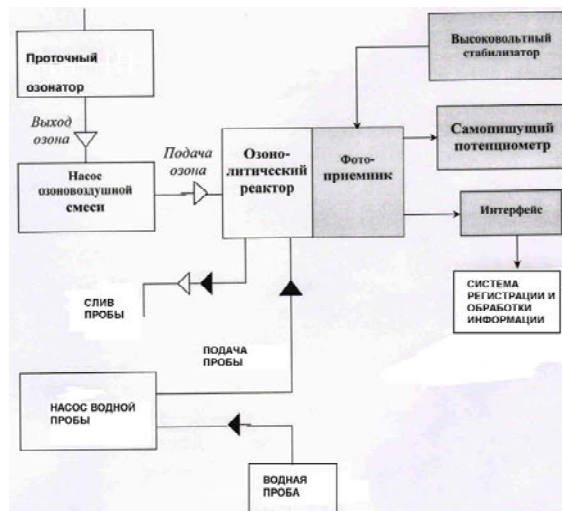


Рис. 2. Структурная схема экспериментальной системы регистрации ОХЛ процессов

Также в данной главе доказана достоверность полученных результатов математическими методами описания графиков зависимостей с построением кривых аппроксимации.

Для всех зависимостей использовали значения R^2 - нормированный средний квадрат отклонения. Чем больше величина R^2 приближена к единице, тем выше показатель аппроксимации (достоверности), значит функция аппроксимации близка к экспериментальной зависимости. R – показатель достоверности экспериментальной зависимости. Сплошными линиями – обозначены кривые аппроксимации. На графиках точками обозначены результаты, полученные при проведении экспериментов. Экспериментальные кривые строились по усредненным значениям, проводилось по 5-7 измерений в каждой точке представленных графиков.

Исследование зависимости ОХЛ от температуры серии проб водопроводной воды, поступившей в реактор, показало, что при повышении температуры от 10 до 80°C интенсивность ОХЛ возрастает на 25%.

Данные по результатам представлены на рис. 3.

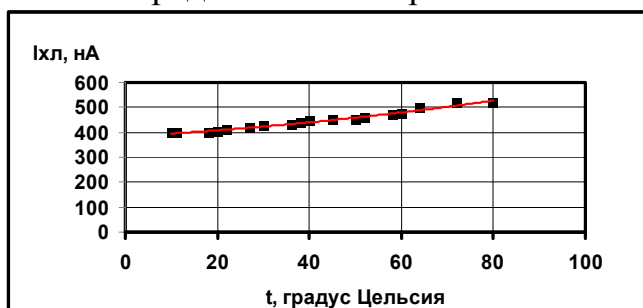


Рис. 3. Зависимость озонохемилуминесценции водопроводной воды от температуры пробы

Экспериментальная зависимость величины интенсивности озонохемилуминесценции от температуры пробы описывается уравнением (1) при ($R^2=0,977$):

$$I_{\text{хл}} = 0,0097t^2 + 1,0094t + 384,3, \quad (1)$$

где $I_{\text{хл}}$ - интенсивность озонохемилуминесценции в наноамперах.

t – температура пробы воды, в градусах Цельсия.

Для экспериментального исследования влияния воздействия рН на озонохемилуминесценцию метод использовали водопроводную воду в объеме 2,5 л со значением рН = 6,44. Для рН 6,5 химическое тушение составило менее 5%. Химическое тушение – это резкий спад интенсивности озонохемилуминесценции, вызванный химическими реакциями. Анализируя весь выбранный диапазон экспериментальных данных можно сделать вывод, что изменение интенсивности хемилуминесценции в зависимости от рН находится в пределах ± 60 %. Однако в диапазоне рН от 6,5 до 8,0, который соответствует природным водам, влияние этого показателя незначительно и не превышает ± 5 %. Данные, полученные при проведении этого эксперимента, представлены на рис. 4.

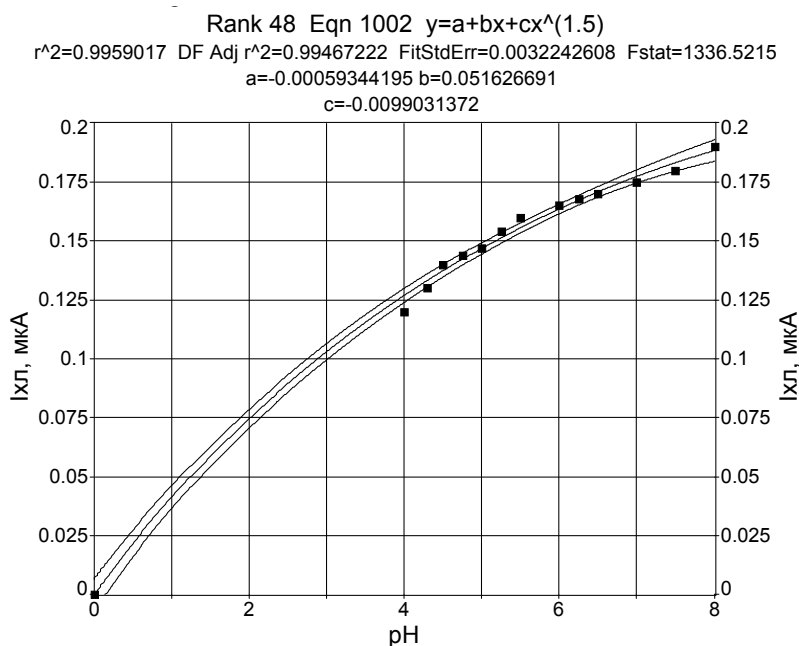


Рис. 4. Влияние величины рН водного раствора на интенсивность хемилуминесценции $I_{\text{хл}}$ растворенного органического вещества в воде.

Зависимость величины интенсивности озонохемилуминесценции от рН (водородного показателя) водного раствора описывается уравнением (2) при ($R^2=0,995$):

$$I_{\text{хл}} = 0,05(\text{pH}) - 0,0099(\text{pH})^{1,5} - 0,0005, \quad (2)$$

где $I_{\text{хл}}$ – интенсивность озонохемилуминесценции в микроамперах;

рН – водородный показатель.

Для приготовления раствора, моделирующего загрязнение природных вод ПАВ, была использована природная вода, отобранная в Суздальских озерах г. Санкт-Петербурга, в которую добавляли определенное количество

достаточно широко распространенного поверхностно-активного вещества — додецилсульфата натрия (в зарубежных классификациях ПАВ имеет название SDS). Результаты этих измерений показали, что собственная интенсивность озонохемилуминесценции не превышает $\pm 1,5$ % от интенсивности озонохемилуминесценции пробы природной воды, используемой для создания модельных растворов. Для всего диапазона концентраций SDS в природной воде относительное уменьшение интенсивности ХЛ не превышает ± 3 %. Данные по результатам представлены на рис. 5.

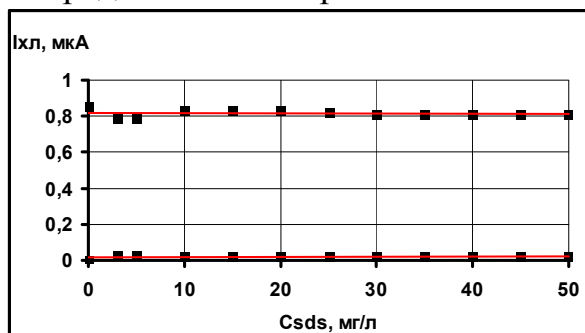


Рис. 5. Зависимость озонохемилуминесценции природной воды от содержания поверхностно-активных веществ

верхняя линия — кривая аппроксимации природной воды, отобранной в Суздальских озерах с добавлением SDS;

нижняя линия — кривая аппроксимации дистиллированной воды с добавлением SDS.

Для исследования влияния мутности как мешающего фактора были приготовлены модельные растворы на основе порошкового микросферического силикагеля. В качестве основы для растворов использовали водопроводную воду, в которую добавляли силикагель с размером частиц 10 мкм. Таким образом, получили водные суспензии силикагеля в диапазоне концентраций от 10 мг/л до 1000 мг/л. Графическая зависимость интенсивности озонохемилуминесценции органических веществ, содержащихся в пробе водопроводной воды, от мутности этой пробы, смоделированной добавками силикагеля, отображена на рис. 6.

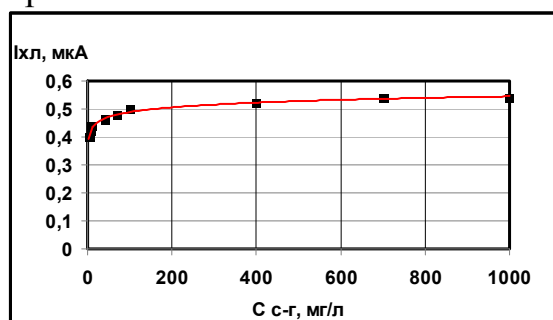


Рис. 6. Влияние неорганической взвеси на интенсивность ХЛ органических веществ в воде

Зависимость величины интенсивности озонохемилуминесценции и концентрации силикагеля описывается уравнением (3) при ($R^2=0,98$):

$$I_{\text{ХЛ}} = 0,0245 \ln(C_{\text{с-г}}) + 0,376, \quad (3)$$

где $I_{\text{ХЛ}}$ — интенсивность озонохемилуминесценции;

$C_{\text{с-г}}$ — концентрация силикагеля в мг/л.

Анализ полученной зависимости позволяет говорить о том, что при концентрациях силикагеля в водных растворах до 1000 мг/л существенного изменения интенсивности озонохемилюминесценции не наблюдается (изменение менее $\pm 5\%$). Таким образом, на основании результатов модельного эксперимента можно сделать важный вывод о незначительном влиянии мутности на озонохемилюминесцентный анализ, что принципиально при контроле ХПК природных и сточных вод.

Также экспериментально исследована возможность ОХЛ определения ХПК в пробах морской воды. Исследование возможности применения ОХЛ метода для определения ХПК морских вод проводилось двумя путями. Первый: к исходному раствору искусственной морской воды добавляли одно и тоже количество растворенной антраниловой кислоты (АК) и дистиллированную воду разного объема. Второй: добавка АК в различных концентрациях в пробы природной морской воды, отобранной в акваториях, соленость которых изменяется в широких пределах: Карское море – 27‰; Обская Губа – 17,9‰; устье Оби – 3,4‰. Пробы были отобраны сотрудниками СПб НИЦЭБ РАН и доставлены на самолете в течение 24 часов, поэтому пробы не консервировались. Для работы по второму варианту были приготовлены растворы морской воды, пробы которой отобраны в различных акваториях (Карское море, устье Оби, Обская губа), с добавлением антраниловой кислоты (АК), так чтобы в пробах сохранялся фиксированный уровень солености, а менялось содержание контрольного вещества вплоть до 50 мг/л для всех образцов воды, соленость которых изначально была различна.

Для расчета солености морской воды с известной хлорностью использовалось уравнение Кнудсена:

$$\text{Соленость (S‰)} = 0,030 + 1,805(\text{Cl‰}) \quad (4)$$

Результаты исследования представлены на рис. 7 и 8.

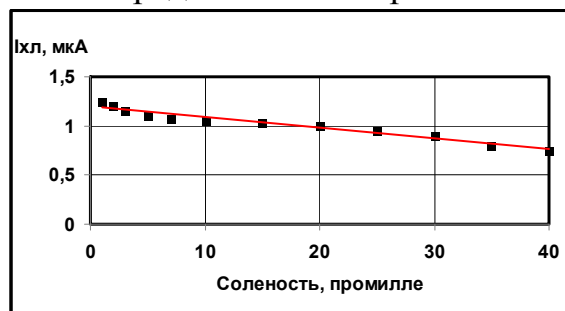


Рис. 7 Зависимость интенсивности ХЛ от солености искусственной соленой воды.

Зависимость интенсивности озонохемилюминесценции от солености искусственной морской воды описывается уравнением (5) при ($R^2=0,948$):

$$I_{\text{хл}} = -0,0108(S‰) + 1,194, \quad (5)$$

где $I_{\text{хл}}$ – интенсивность озонохемилюминесценции в микроамперах;
 $S‰$ – соленость искусственной морской воды в промилле.

Анализ зависимости, приведенной на рис. 7, позволяет сделать вывод, что в диапазоне солености 25...35‰, характерной для большей части вод Мирового океана, изменение уровня интенсивности ХЛ, вызванного изменением солености, составляет $\pm 6\%$. Если учесть, что стандартные методы определения

ХПК имеют погрешность $\pm 20\%$, становится очевидным вывод о пригодности ОХЛ метода для определения суммы органики в соленой воде.

В реальной морской (соленой) воде химическое тушение может значительно отличаться от данных, показанных на рис. 7 из-за присутствия различных тушителей озонохемилуминесценции.

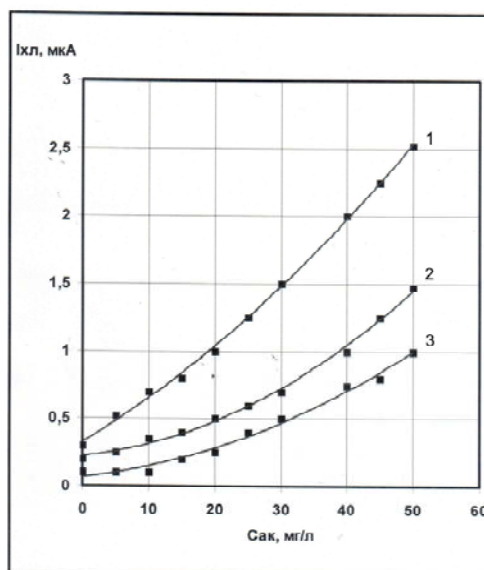


Рис. 8. Зависимость интенсивности ХЛ в морской воде от концентрации антраниловой кислоты (АК):

- 1 – кривая аппроксимации пробы, отобранная в устье Оби;
- 2 – кривая аппроксимации пробы, отобранной в Обской Губе;
- 3 – кривая аппроксимации пробы, отобранной в Карском море.

Зависимость интенсивности озонохемилуминесценции от концентрации органики, в данном случае, от концентрации антраниловой кислоты описывается уравнением (6) при ($R^2=0,998$) для пробы, отобранной в устье Оби:

$$I_{\text{хл}} = 0,0003(C_{\text{ак}})^2 + 0,0268(C_{\text{ак}}) + 0,367, \quad (6)$$

где $I_{\text{хл}}$ – интенсивность озонохемилуминесценции пробы в мкА;

$C_{\text{ак}}$ – концентрация антраниловой кислоты в мг/л.

Для других акваторий аналогичные формулы зависимостей приведены в диссертационной работе.

Различные значения интенсивности ОХЛ для трех акваторий связаны с неодинаковым фоновым содержанием органического вещества в природной воде: наибольшие концентрации отмечались в устье Оби, наименьшие – в Карском море. Эти результаты подтверждают ранее сделанный вывод о применимости метода ОХЛ для определения ХПК проб морской воды.

Антраниловая кислота взята в качестве модельного вещества потому что, вещество является органическим соединением, хорошим индикатором, т.к. обладает голубой флуоресценцией, соли антраниловой кислоты со щелочными металлами, а также минеральными кислотами хорошо растворимы в воде.

Также проведено исследование влияния тушителей на интенсивность ОХЛ.

К числу наиболее интенсивных тушителей люминесценции принадлежат: ионы металлов (Cu, Fe, Pb, Co, Cd, Ni, Hg, Mn, Ag и т.п.), многие анионы (NO_3^- , Cl^- , Br^- , I^- , BrO_4^- и т.д.),

органические нитро, amino, галоген и серусодержащие соединения, металлоорганические соединения — практически все они являются факторами негативного антропогенного воздействия на водные экосистемы. На рис. 9 показан пример записи антропогенных веществ (ксенобиотиков), попадающих в водную среду и влияние их на интенсивность ОХЛ процесса.

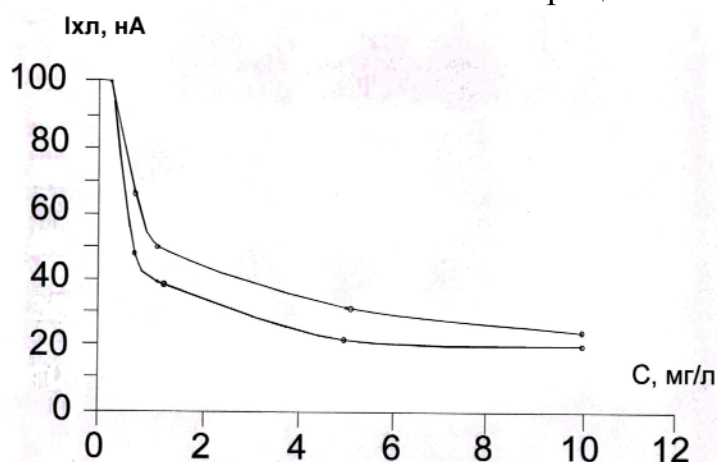


Рис. 9. Зависимость степени тушения озонохемилюминесценции контрольного вещества (Родамин В) от концентрации тушителей: KJ — нижняя кривая, C5H10NS2Na — (диэтилдитил карбамат натрия) верхняя кривая.

Третья глава также посвящена лабораторным и натурным исследованиям качества воды посредством ОХЛ прибора в Суздальских озерах Санкт-Петербурга, в акватории Невской Губы (Угольная Гавань морского порта «Большой порт Санкт-Петербург», в районе причалов № 85, 86, 87) и в акватории морского пассажирского терминала на Васильевском острове Санкт-Петербурга.

Отобранные пробы исследовали двумя методами: ОХЛ методом и затем пробы воды Суздальских озер передавали в аттестованную и аккредитованную санэпидлабораторию г. Санкт-Петербург, где методом бихроматной окисляемости по международному стандарту ISO 6060 определяли значения ХПК в единицах мгОг/л. Результаты измерений представлены на рис. 10.

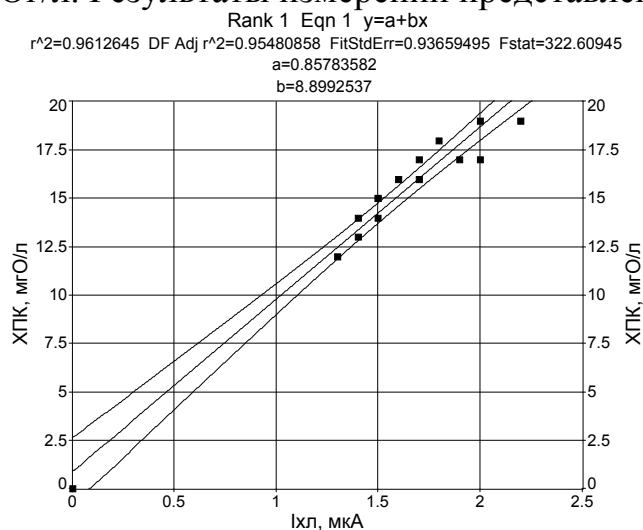


Рис. 10. Зависимость величины бихроматной окисляемости проб (ХПК) от интенсивности ОХЛ $I_{хл}$ для природных вод, в частности Суздальских озер

Зависимость величины бихроматной окисляемости проб (ХПК) от интенсивности $I_{хл}$ для природных вод, в частности Суздальских озер описывается уравнением (7) при $R^2=0,961$:

:

$$\text{ХПК} = 0,85 + 8,89 I_{хл}, \quad (7)$$

где $I_{хл}$ - интенсивность озонохемилуминесценции, в мкА;

ХПК – химическое потребление кислорода.

Исследования в морском порту «Большой порт Санкт-Петербург» проводились с борта патрулирующего судна посредством ОХЛ прибора, а также пробы передавались в аттестованную и аккредитованную санэпидлабораторию г. Санкт-Петербург, где методом бихроматной окисляемости по международному стандарту ISO 6060 определяли значения ХПК в единицах мгОг/л. Сопоставление лабораторных анализов и измерений прибора показала хорошую сходимость результатов (расхождение не превысило $\pm 6 \%$). Исследования проведены для контроля экологической безопасности акватории порта «Большой порт Санкт-Петербург» (контролировались несанкционированные сбросы антропогенных веществ и неочищенных стоков с судов в акваторию морского порта). Результаты измерений показали значения, не превышающие предельно-допустимые показатели качества воды по критерию ХПК, о чем свидетельствует Акт внедрения ОХЛ прибора в морском порту «Большой порт Санкт-Петербург». Результаты экспериментов представлены на рис.11.

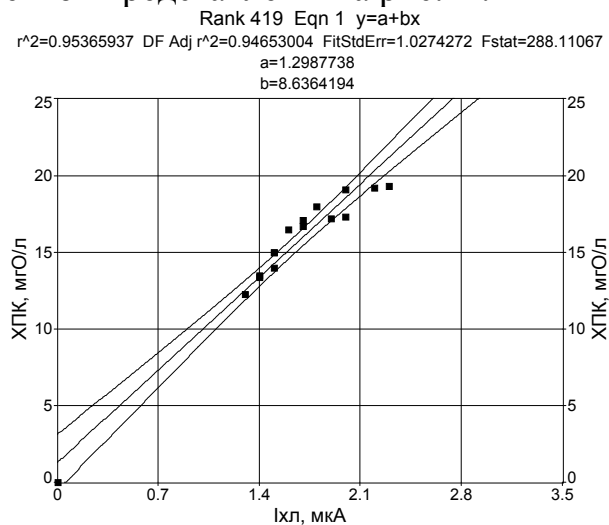


Рис. 11. Зависимость величины бихроматной окисляемости проб (ХПК) от интенсивности ОХЛ $I_{хл}$ для природных вод, в частности Угольной Гавани и акватории Невской Губы в районе морского пассажирского терминала на Васильевском острове г. Санкт-Петербурга.

Зависимость величины бихроматной окисляемости проб (ХПК) от интенсивности $I_{хл}$ для природных вод, в частности акватории Угольной Гавани и Невской Губы в районе морского пассажирского терминала на Васильевском острове г. Санкт-Петербурга описывается уравнением (8) (при $R^2=0,953$):

$$\text{ХПК} = 1,29 + 8,63 I_{хл}, \quad (8)$$

Рассматривая полученные линейные зависимости 7 и 8 можно сделать вывод о сходимости этих результатов и судить о примерно одинаковом содержании

органических веществ в водах Суздальских озер и акваторий Невской Губы в районе морского пассажирского терминала на Васильевском острове г. Санкт-Петербурга и Угольной Гавани в районе причалов 85, 86, 87 морского порта «Большой порт Санкт-Петербург».

В четвертой главе представлены экспериментальные исследования контроля качества сточных вод. Макетный образец озонохемилюминесцентного (ОХЛ) прибора в составе системы мониторинга качества природных и очищенных сточных вод (МКВ), предназначенный для непрерывного контроля в потоке пробы суммарного содержания растворенных органических соединений, его отображения в реальном времени на экране монитора и документирования информации был присоединен и испытан совместно с комплексом очистки сточной воды (КОС) типа «БРИЗ», расположенной на территории базы отдыха ФГУП «ЦКБ МТ «Рубин»» на берегу Шаловского озера (Лужский район Ленинградской области).

В качестве места отбора при стыковке ОХЛ прибора в составе системы МКВ с установкой очистки сточных вод типа «Бриз» выбран сливной патрубок системы обеззараживания воды ультрафиолетовым излучением.

Схема подсоединения представлена на рис.12.

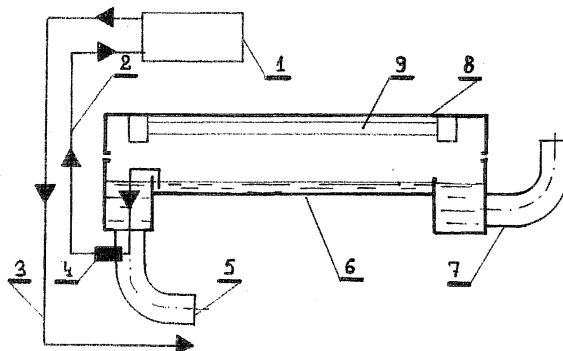


Рис. 12. Схема подсоединения ОХЛ прибора к установке очистки сточных вод на базе отдыха ФГУП «ЦКБ МТ Рубин»: 1 — прибор; 2 — гибкий полимерный входной трубопровод (Ду 4); 3 — трубопровод отвода отработанной пробы (Ду 8); 4 — штуцер (Ду 4); 5 — стенка сливного патрубка; 6 — плоский поддон; 7 — входной патрубок для очищенной воды; 8 — откидная крышка; 9 — серия бактерицидных ламп.

В ходе экспедиционных работ проводилось сопоставление результатов, полученных средствами ОХЛ прибора в составе системы МКВ и методами отбора проб и лабораторных измерений. Для полного массива данных на рис. 13 представлена корреляция показателей определения ХПК по методу бихроматной окисляемости и озонохемилюминесцентным методом.

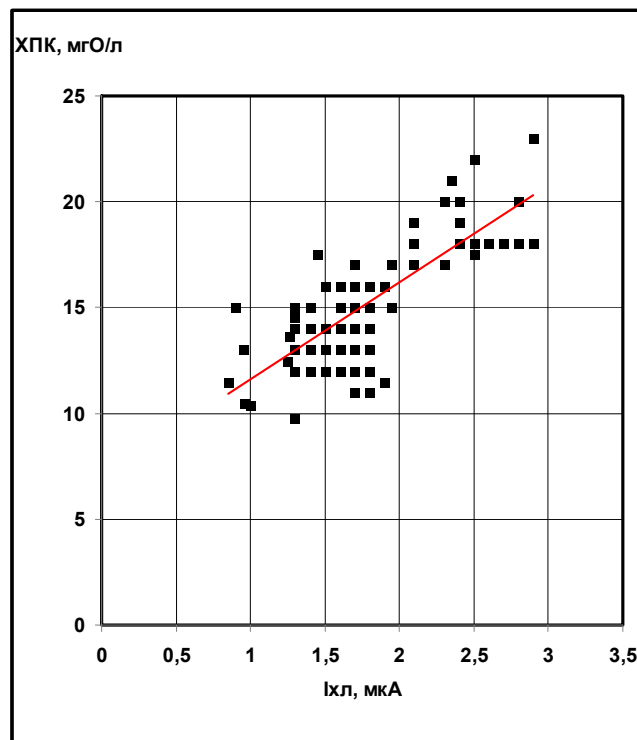


Рис. 13. Взаимосвязь величины бихроматной окисляемости проб (ХПК) от интенсивности озохемилюминесценции $I_{\text{хл}}$ для полного массива данных

Интенсивность ОХЛ линейно зависит от концентрации растворенного органического вещества и аппроксимируется зависимостью (9) (при $R^2 = 0,62$):

$$\text{ХПК} = 7,02 + 4,58 I_{\text{хл}} \quad (9)$$

Подтверждена в натуральных условиях обоснованность предложенных научно-технических решений, представительность и достоверность результатов измерений МКВ путем их интеркалибрации с результатами, получаемыми традиционными методами и средствами измерений. Показана принципиальная возможность как дискретного, так и непрерывного в реальном времени контроля природной воды и очищенной сточной воды по критерию ХПК в единицах мгО/л, причем дискретный контроль может быть проведен вручную оператором, не имеющим специальной химико-аналитической подготовки, а непрерывный контроль в реальном времени проводится автоматически в течение продолжительного времени - от нескольких суток и более. Регистрация и документирование результатов контроля чистоты воды, выходящей из очистных сооружений, не только обеспечивают контроль хода технологического процесса, но и могут служить основанием для непринятия необоснованных претензий со стороны природоохранных контрольных служб.

Приведенные данные свидетельствуют, что внедрение в практику работы природоохранных органов судов, оснащенных ОХЛ приборами в составе системы МКВ, позволит существенно улучшить организацию и эффективность выполнения работ, связанных с экологическим контролем и мониторингом.

Результаты исследований свидетельствуют о том, что ОХЛ метод может применяться при контроле качества сточной воды практически на любом этапе технологического процесса (до и после первичных отстойников, вторичных отстойников, фильтров доочистки, блока обеззараживания и т. д.)

ОХЛ метод также может использоваться при контроле качества воды на водозаборных сооружениях, при контроле питьевых вод (в резервуарах чистой воды, водохранилищах и т. д.)

В настоящее время не решен вопрос определения с помощью ОХЛ метода минерализованного азота и фосфора (содержащихся в очищенных сточных водах), ведутся исследования в этом направлении.

В заключении сформулированы основные результаты данной диссертационной работы и приведены следующие выводы:

ВЫВОДЫ:

1. Рассмотрены, проанализированы и систематизированы основные виды техногенных воздействий на водные объекты; оценена эффективность существующих методов экологического контроля, базирующихся на дискретном проботборе и последующем лабораторном анализе, отмечена невозможность решения задач оперативного экологического контроля на их основе.

2. Исследована возможность применения ОХЛ метода контроля общего содержания органических соединений в природных, морских и сточных водах, основанного на окислении органических молекул в потоке водной пробы потоком озонородной смеси и регистрации возникающей ХЛ в реальном масштабе времени.

3. Показано, что между критерием ХПК и интенсивностью ОХЛ показатель аппроксимации составляет 0,62 для проб с содержанием органических соединений в диапазоне значений ХПК 9,7...30 мгО/л. Интенсивность ОХЛ линейно зависит от концентрации растворенного вещества и аппроксимируется зависимостью:

$$\text{ХПК} = 7,02 + 4,58 I_{\text{ХЛ}}$$
 (Данная формула применима для контроля качества сточных вод).

4. Изучена зависимость интенсивности ОХЛ природных и сточных вод от ряда мешающих факторов и показано, что в пределах изменения этих факторов, наблюдаемая интенсивность ОХЛ изменяется под действием: кислотности пробы – не более $\pm 5\%$ (в диапазоне значений рН от 6,5 до 8,0); мутности пробы – не более $\pm 5\%$; добавки поверхностно-активных веществ – не более $\pm 3\%$; температуры анализируемой пробы – не более $\pm 6\%$; общей концентрации минеральных солей – не более $\pm 10\%$.

5. Показана принципиальная возможность ОХЛ определения суммарного содержания органических соединений в морской воде с соленостью в диапазоне значений 25...35‰.

6. Разработана, испытана в лабораторных и натурных условиях система МКВ природных и сточных вод в реальном времени при ее базировании «на берегу», «на борту судна», «на трубе».

7. Впервые произведены измерения общего содержания органических примесей в реальном времени на выходе из станции биологической очистки сточных вод в Лужском районе Ленинградской области.

8. Полученные результаты могут быть использованы в общей базе данных по оценке экологического состояния водных объектов Санкт-Петербурга и Ленинградской области.

9. Показана практическая значимость и эффективность ОХЛ прибора в составе разработанной системы МКВ.

10. Выведены математические формулы зависимости величины интенсивности озонохемилюминесценции от температуры пробы, pH, мутности, солености искусственной морской воды, концентрации антрахилоновой кислоты, ХПК, которые были внесены в память ОХЛ прибора для определения таких параметров как ХПК, pH, температура, соленость и мутность воды.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Платонов, Д. Г. Развитие тест-методов в системе экологического контроля водной среды [Текст] / Д. Г. Платонов, Н. В. Новикова, А. В. Медимнов, Т. В. Деева // Сб. докл. 64-й науч. конф. ч. 2. – СПб.: СПбГАСУ, 2007.

2. Платонов, Д. Г. Связь между содержанием растворенного органического вещества и состоянием водной системы [Текст] / Д. Г. Платонов, Н. В. Новикова, А. В. Медимнов // Сб. докл. 62-й междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых ч. 2 – СПб.: СПбГАСУ, 2009.

3. Алексеев, М. И. Применение методологии скрининга при контроле качества воды в водных объектах с использованием озонохемилюминесцентных датчиков [Текст] / М. И. Алексеев, Д. Г. Платонов // Новые исследования в областях водоснабжения, водоотведения, гидравлики и охраны водных ресурсов: Материалы четвертых академических чтений – СПб: ПГУПС, 2009.

4. Платонов, Д. Г. Контроль качества очистки сточных вод озонохемилюминесцентным методом [Текст] / Д. Г. Платонов // Вестник гражданских инженеров. 2009 – №2(19). **(из списка ВАК)**

5. Платонов, Д.Г. Применение озонохемилюминесцентного метода для выявления экологических правонарушений [Текст] /Д.Г. Платонов // Сб. докл. 66-й науч. конф. ч. 2 – СПб.: СПбГАСУ 2009.

6. Платонов, Д. Г. Применение озонохемилюминесцентного метода при хемилюминесцентном анализе контроля качества воды в водных объектах [Текст] /Д.Г. Платонов // Сб. тез. науч.-практич. молодежной конференции «Чистая вода – здоровье нации» – СПб.:2008 - 2009.

7. Платонов, Д. Г. Оценка влияния некоторых факторов на интенсивность озонохемилюминесценции в водной среде [Текст] / Д. Г. Платонов, Н. В. Новикова, А. В. Медимнов // Вестник гражданских инженеров. 2009. – №3(20). **(из списка ВАК)**