

На правах рукописи

Смирнова Влада Олеговна

Биотестовая система контроля качества воды при электрообработке

05.11.13 – Приборы и методы контроля природной среды,
веществ, материалов и изделий

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Санкт-Петербург – 2012

Работа выполнена на кафедре инженерной защиты окружающей среды Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В.И.Ульянова (Ленина)

Научный руководитель
кандидат технических наук, доцент Пожаров Анатолий Васильевич

Официальные оппоненты.

Доктор технических наук, профессор, Алексеев Владимир Васильевич, Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет «ЛЭТИ» им. В.И. Ульянова (Ленина), профессор кафедры информационно-измерительных систем и технологий

Кандидат технических наук, доцент, Кузнецов Юрий Алексеевич, Санкт-Петербургский государственный университет аэрокосмического приборостроения, доцент кафедры физики

Ведущая организация – Учреждение Российской академии наук Институт аналитического приборостроения РАН

Защита состоится 20 июня 2012 года в 13.00 на заседании совета по защите докторских и кандидатских диссертаций Д 212.238.09 Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В.И.Ульянова (Ленина) по адресу: 197376, Санкт-Петербург, ул. Проф. Попова, д. 5.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» им. В.И.Ульянова (Ленина).

Автореферат разослан 16 мая 2012 года.

Ученый секретарь
совета по защите докторских
и кандидатских диссертаций

Садыкова Е.В.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность. В настоящее время остро стоит проблема качества воды. Ее решение осложняется тем, что вода – это дисперсная система с неограниченной переменной совокупностью свойств; с неопределенностью состава из-за большого числа многокомпонентных ингредиентов. Последние способны изменять свои свойства под влиянием внешних факторов и взаимодействовать друг с другом, создавая токсичные химические соединения. Во многих случаях технологические процессы направлены на очистку лишь от ряда известных, предусмотренных гигиеническими требованиями нормативных документов загрязнителей. Однако не принимается во внимание влияние новых неидентифицируемых химических соединений, а также одновременное воздействие на живой организм нескольких компонентов – нетоксических или умеренно токсических, в совокупности являющихся весьма опасными.

Электрообработка получила широкое распространение и как составляющая, и как основной приём в технологиях разрушения устойчивости дисперсий, представляющих собой питьевые и технологические воды. Воздействие электрического поля на воду – многофакторный, недостаточно изученный процесс, эффекты которого не всегда предсказуемы. При использовании электрообработки применяется система контроля качества воды, основанная на дифференцированном определении концентраций нормируемых компонентов и сопоставлении их с предельно-допустимыми значениями. Однако при подготовке воды для использования живыми организмами и, в конечном счете, человеком предъявляются особые требования к ее качеству. В таком случае на первый план выходит необходимость контроля по биологически значимым показателям, важнейшим из которых является токсичность – интегральный параметр, адекватно оценивающий степень пригодности воды для живого. Он определяется только средствами биологического тестирования по реакции специальных тест-организмов.

В данной работе предлагается применять для контроля качества воды при электрообработке биологические методы анализа, которые позволяют произвести интегральную оценку качества воды, учитывающую многокомпонентность среды и многофакторность воздействия на неё, что позволит оперативно принимать решения об изменении технологических параметров очистки для получения воды требуемого качества.

Целью данной работы является разработка системы методов для биотестового контроля качества воды при электрообработке.

Для достижения поставленной цели определены следующие **задачи**:

- разработка модели снижения токсичности воды при электрообработке, учитывающей пролонгированность процессов в водной среде в течение и по окончании электрического воздействия;
- разработка критериев отбора методов для оценки качества воды, выбор и обоснование биологического тест-объекта и тест-реакций для токсикологического контроля воды;

- разработка методик комплексной оценки качества воды при электрообработке на основе базовых методов;
- исследование возможности применения разработанной системы на водных средах, содержащих основные типы загрязнителей;
- выявление управляющих параметров процесса электрообработки и разработка алгоритма управления ими для качественной подготовки воды.

Объектом исследования является система методов биотестирования для контроля качества воды при настройке параметров электрообработки.

Предметом исследования является информационное обеспечение и аппаратная реализация системы методов биотестирования.

Методы исследования. Исследование базируется на физико-химических, органолептических методах оценки качества воды и методах биотестирования, методах планирования эксперимента, феноменологического и физического моделирования, методах математической статистики.

Новые научные результаты.

1. Модель процесса снижения токсичности водных сред после воздействия электрического поля, учитывающая характер изменения и наличие остаточной токсичности.
2. Критерии выбора методов биологической оценки качества воды, применительно к условиям, требующим сочетание интегральных оперативных и пролонгированных методов контроля.
3. Система методов биотестового контроля качества воды, учитывающая острую и хроническую токсичность воды и пролонгированность процессов очистки, происходящих при электрообработке.
4. Алгоритм управления параметрами процесса электрообработки с целью снижения выявленной остаточной токсичности, основанный на двух подходах – контроле острой и хронической токсичности.

Практическую ценность работы составляют:

1. Рекомендации по формированию структуры биотестовой системы контроля качества воды при электрообработке.
2. Методические рекомендации экспериментального определения токсичности воды, подвергшейся электрообработке.
3. Результаты исследований по снижению токсичности на различных средах, моделирующих основные типы загрязнителей.
4. Рекомендации по настройке режимов при проектировании и эксплуатации методов электрообработки воды, основанные на биотестовом контроле.

Научные положения, выносимые на защиту:

1. Для оценки качества воды при её электрообработке предложено использовать комплекс методов, основанный на двух подходах – оценке острой и хронической токсичности и учитывающий динамику изменения токсичности.
2. Предложено методическое обоснование применения комплексной оценки биологических свойств воды применительно к задаче контроля воды при

электрообработке.

3. Разработана система методов биотестового контроля качества воды, позволяющая оперативно менять настройки процедуры электрообработки для получения воды безопасной для биологических объектов.

4. Представлено экспериментальное подтверждение возможности контроля воздействия на биологические объекты веществ, образующихся в воде при электрообработке, методами биотестирования.

Внедрение результатов исследования. Результаты теоретических и прикладных исследований, полученных в диссертационной работе, использованы при выполнении НИР БЭС-102 «Биотестовая система контроля воздействия электрических полей и токов на качество воды», 2009-2010 г.г., НИР БЭС-102 «Система биотестового контроля качества электроочистки воды» 2010-2011г.г.

Апробация. Основные положения работы докладывались и обсуждались на втором международном Санкт-Петербургском экологическом форуме 2008 г., на международных научных чтениях «Белые ночи» (Санкт-Петербург, 2008 г; Владикавказ, 2009 г; В.Новгород, 2011г), на международных конференциях «Environmental Engineering» (Литва, Вильнюс, 2005г., 2008г.), «Безопасность жизнедеятельности в третьем тысячелетии» (Челябинск, 2009г.), «Экология. Риск. Безопасность» (Курган, 2010г.), на 6-ом международном конгрессе «Вода: экология и технология. ЭКВАТЭК-2006» (Москва, 2006г.), на всероссийской студенческой конференции (с международным участием) «Безопасность жизнедеятельности глазами молодежи» (Челябинск, 2008г.), на межрегиональном конгрессе «Чистая вода - стратегический ресурс настоящего и будущего» (Пермь, 2009г.), на 4-ой научной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных «Новые технологии – нефтегазовому региону» (Тюмень, 2005г.) и на научно-технических конференциях профессорско-преподавательского состава Санкт-Петербургского государственного электротехнического университета «ЛЭТИ» (Санкт-Петербург, 2010г., 2011г.).

Публикации. Основные научные результаты по теме диссертации опубликованы в 16 научных работах, из них: 3 статьи - в журналах, рекомендованных ВАК РФ [1, 2, 3], 1 статья – в материалах международного экологического форума [12], 5 статей – в материалах международных научно-практических конференций [4, 6, 9, 10, 13, 16]; 1 статья – в сборнике межрегионального конгресса [11]; 2 статья – в материалах всероссийской научно-технической конференции [14, 15], 3 статьи – в сборниках вузовских конференций [5, 8], 1 статья – в сборнике трудов поисковых научных исследований [7], 1 статья – материалы студенческой академии наук [9].

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, 4 глав, и заключения, изложенных на 110 страницах машинописного текста. В работу включены 31 рисунок, 5 таблиц, список литературы из 83 наименований, одно приложение.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы диссертации, дается характеристика работы, приводится краткое содержание работы по главам.

В первой главе представлен обзор методов электрообработки, применяемых в системах водоочистки, проведен анализ процессов происходящих в водных средах под действием электрического поля, показана многофакторность процессов и совокупность механизмов, происходящих при электрообработке.

Приступая к исследованию процессов подготовки воды для ее дальнейшего использования живыми объектами необходимо представлять себе основные свойства объекта воздействия. Модель исходной воды представляет собой сложную дисперсную систему с жидкой дисперсионной средой и твердой или жидкой дисперсной фазой. В водной системе может существовать открытое множество элементов – растворенные и взвешенные вещества, широкий диапазон концентраций вредных примесей от 0 до многих ПДК, жиры, масла, бактерицидная составляющая.

Методы электрообработки воды применяются для кондиционирования и очистки питьевых, сточных бытовых, промышленных и других вод. Перспективно использование электрообработки для оперативного получения чистой воды во время чрезвычайных ситуаций. Вода после электрообработки соответствует нормативным требованиям, значительно улучшается широкий спектр показателей.

Среди методов электрообработки наиболее полно изучено воздействие на водные среды однородного постоянного электрического поля, оно связано с явлениями электрофореза, поляризационного взаимодействия: электрокоагуляцией и гетерокоагуляцией, диполофорезом на краях электродов.

Скорость электрофореза описывается уравнением:

$$u = \frac{2\zeta\varepsilon\varepsilon_0 E}{3\eta} f(\chi a),$$

где ζ - электрокинетический потенциал, ε - диэлектрическая проницаемость, ε_0 – электрическая постоянная, E – напряженность поля, χ - параметр Дебая, a - радиус частицы, η - вязкость жидкости.

Устойчивость дисперсной системы в электрическом поле зависит от знака и величины суммарной энергии взаимодействия (V_d):

$$V_d = -4\varepsilon \left[0,5 - 3 \frac{ch\bar{\varphi}_\sigma/2 - 1}{4ch\bar{\varphi}_\sigma/2 + \chi a} \right]^2 \frac{a^3}{S^3} E^2,$$

где φ_σ - штерновский потенциал; h – расстояние между поверхностями частиц, $S = h/a + 2$.

Воздействие однородного переменного поля менее эффективно и является функцией частоты тока, эффект очистки составляет менее 80-90% и связан, в основном, с поляризационной коагуляцией и частично с растворением электродов. Применение эффекта неоднородного поля изучено наименее полно, но явление диполофореза, как сопутствующее, отмечается во всех исследованиях. Ведутся исследования электрического разряда, причем он способствует не только

выделению растворенных веществ и агрегации, но обладает явно выраженным бактерицидным действием.

Исследование и применение методов электрообработки осложняется тем, что в межэлектродном пространстве происходят разнообразные явления, не все они достаточно изучены и по-разному влияют на составляющие дисперсной системы. Эти явления трудно выделить в чистом виде – например, электрофорез сопровождается электролизом, а электрокоагуляция – электрохимической коагуляцией и т.д. При электрообработке в водных системах происходит множество химических реакций, продукты которых обладают различными свойствами и разным временем существования. Процессы, преобладающие при электрообработке, всегда различны и зависят от состава исходной среды, чаще всего изначально неизвестного. В связи с этим контроль процессов электрообработки и их эффективности для очистки воды является сложной задачей.

Ограничение контроля аналитическими методами не дает возможности оценить комплексное воздействие контролируемых и не учитываемых загрязнителей на биологические объекты, в частности, на организм человека. В результате электрообработки модель конечного продукта представляет собой водную дисперсную систему, очищенную от широкого круга нежелательных элементов, однако количественное снижение содержания отдельных примесей зависит от их исходной концентрации и параметров воздействия.

Состав и свойства воды, как продукта электрообработки, однозначно описать крайне затруднительно в силу:

- априорной многокомпонентности исходного и конечного объекта воздействия;
- неограниченной переменной совокупности свойств;
- неопределенности состава с большим числом многокомпонентных ингредиентов;
- многофакторности воздействия электрического поля;
- изменения свойств элементов водной системы под действием поля;
- взаимодействия элементов друг с другом и с продуктами реакций, происходящих при электрообработке;
- создания непредсказуемых химических соединений;
- разного времени для полного удаления образовавшихся продуктов реакций из воды, зависящего от исходного состава среды и преобладающего механизма очистки.

Таким образом, контроль качества воды на этой стадии может быть обеспечен только интегральными методами, выявляющими биологически значимый параметр – токсичность, что обеспечивается методами биотестирования.

Вторая глава посвящена разработке модели формирования и изменения токсичности воды при электрообработке, разработке критериев выбора биотестового метода контроля качества воды при электрообработке и разработке программы экспериментальных исследований на основе теории планирования

эксперимента.

Токсичность T в первом приближении определяется совокупностью всех вредных веществ, содержащихся в обрабатываемом объеме воды $T = f(\sum_i C_i)$. В данном случае рассматривается случай фиксированного объема. Взаимодействие веществ, появившихся в результате электрообработки, подчиняется общим физико-химическим законам, в том числе, уменьшению концентрации исходных веществ при их взаимодействии в замкнутом объеме. Можно положить, что скорость изменения токсичности (как функции суммарной концентрации токсических веществ) должна быть пропорциональна исходной токсичности, что выражается формулой:

$$\frac{dT}{dt} = -\frac{1}{\tau}T$$

Решение имеет вид:

$$T(t) = T_0 e^{-t/\tau}$$

Временная константа τ является сложной функцией концентрации токсических агентов, температуры, вязкости среды, параметров электрического воздействия. Для конкретной ситуации τ - величина постоянная. Параметр τ может быть определен экспериментально для каждого конкретного случая.

Дифференцируя $T(t)$, получаем выражение для скорости (u) изменения токсичности после электрообработки:

$$u(t) = -\frac{d}{dt}(T_0 e^{-t/\tau}) = u_0 e^{-t/\tau}$$

Таким образом, завершающая стадия процесса электрообработки характеризуется постепенным снижением концентрации вредных веществ, при этом токсичность должна уменьшаться по экспоненциальному закону. Отсюда возникает необходимость контроля токсичности сразу по окончании процесса электрического воздействия на обрабатываемую воду, периодическому оперативному контролю и, что важно, контролю итоговой токсичности за время воздействия пробы на тест-объект, кратное превышающее τ . В то же время большая продолжительность во времени завершающих процессов требует контроля по критериям продолжительного воздействия на тест-объект. Такие задачи решают методы оценки хронической токсичности. Целесообразно использовать в обоих случаях один тест-организм. При выборе методики следует ориентироваться на приборные средства оценки параметра, например по количеству тест-объектов в контролируемой пробе.

Вышесказанное позволяет сформулировать критерии выбора методов биотестового контроля по тест-объекту и тест-реакции:

- чувствительность к широкому кругу поллютантов;
- экспрессность получения результата;
- возможность оценки совокупности продуктов реакций, происходящих в воде при электрообработке;
- возможность использования одного тест-организма для оперативного и

продолженного контроля;

- апробированность;
- низкая трудоемкость процедур биотестирования;
- безопасность культуры для исследователя;
- экономичность;
- возможность использования надежных приемов снятия параметров

приборными средствами.

В качестве тест-объектов используется широкий круг организмов, охватывающий все группы биологического сообщества: млекопитающие, рыбы, ракообразные моллюски, простейшие, бактерии. На практике наиболее распространены методы биотестирования, в которых фиксируются такие параметры, как показатели выживаемости, роста, плодовитости тест-организмов.

Важной характеристикой методик биотестирования является оперативность получения ответа. Наиболее быстрые реакции на токсическое воздействие удается регистрировать у простых организмов — кишечной палочки, флюоресцирующих бактерий, водорослей и инфузорий. Наступление таких реакций ограничивается минутами или несколькими часами. Однако бактериальные методы обладают потенциальной опасностью для исследователя. Сутками измеряется проявление ответных реакций более крупных объектов (например, у ракообразных — дафний), а хроническая токсичность оценивается в течение многих суток и даже недель. Каждый метод характеризуется и своими техническими способами реализации.

В результате сравнительного анализа методов в качестве тест-объекта для контроля биологических свойств воды после электрообработки была выбрана инфузория-туфелька (*Paramecium Caudatum*), как наиболее соответствующая разработанным критериям. В качестве тест-реакций были выбраны показатели выживаемости и реакция хемотаксиса, самая чувствительная реакция, измерение которой автоматизировано.

Для экспериментального исследования использовался макет установки, реализующий метод электрохимической коагуляции, с характеристиками, предложенными в предыдущих исследованиях с некоторым участием автора. Анод — алюминий, катод — нержавеющая сталь, напряженность электрического поля $E=4,8 \cdot 10^3$ В/м, напряжение на электродах $U=24$ В, расстояние между электродами $h=5 \cdot 10^{-3}$ м, время обработки $t=7$ минут, время отстаивания $t=20$ минут.

При подаче напряжения на электроды в межэлектродном пространстве происходит электролиз, одновременно — электрофлотация, то есть генерирование заряженных и поляризованных пузырьков газа, на которые адсорбируются частицы загрязнений и транспортируются на поверхность. Так же наблюдается электрофоретическое концентрирование, сопровождающееся поляризационной коагуляцией; затем концентрационная и нейтрализационная коагуляция с участием продуктов электролиза и в завершение — необратимая электрокоагуляция под действием электрического поля. Наряду с типичными электрокинетическими явлениями: электрофоретическим концентрированием и электрокоагуляцией — имеет место анодное растворение материала электрода. По мере накопления частиц

гидроокиси алюминия, происходит упаковка первичных агрегатов и седиментация агрегатов.

Процесс седиментации сопровождается появлением потенциала седиментации $U_{\text{сед}}$:

$$U_{\text{сед}} = \frac{\zeta \varepsilon_0 \varphi (\rho - \rho_0) g}{\eta \chi_v},$$

где φ — объемная доля дисперсной фазы, равная для сферических частиц радиуса $a \frac{4}{3} \pi a^3 n$; n — число частиц в единице объема; ρ и ρ_0 — плотности дисперсной фазы и дисперсионной среды; g — ускорение свободного падения.

В межэлектродном зазоре взаимодействие носит дипольный характер, однако и в свободном объеме имеет место взаимодействие частиц; при этом существует релаксационное время, в течение которого образуются цепочечные и другие агрегаты. После снятия внешнего электрического поля требуется время для завершения протекающих реакций и удаление образовавшегося шлама.

Оценка токсичности воды проводилась по хемотаксической реакции инфузории тифельки *Paramecium Caudatum*. Токсичность определяется по относительной разнице количества клеток в контрольной и анализируемой пробе. Критерием токсичности является индекс токсичности, определяемый по формуле:

$$T = \frac{I_{\text{ср.к.}} - I_{\text{ср.а.}}}{I_{\text{ср.к.}}},$$

где $I_{\text{ср.к.}}$, $I_{\text{ср.а.}}$ — средние показания прибора для контрольных и анализируемых проб соответственно.

Индекс токсичности T — безразмерная величина и может принимать значения от 0 до 1 в соответствии со степенью токсичности анализируемой пробы.

Предварительные эксперименты с водопроводной водой и средой Лозина-Лозинского выявили ранее неизвестный эффект остаточной токсичности. Через рекомендуемые 20 минут после обработки индекс токсичности водопроводной воды все ещё оставался высоким и снизился до допустимого уровня только через 2 часа. После электрообработки изначально нетоксичной среды Лозина-Лозинского индекс токсичности значительно повысился и снижался до допустимого уровня в течение четырех суток.

Было выдвинуто предположение, что для низкоконцентрированных сред количество поступивших в воду ионов Al^{3+} при стандартном режиме избыточно, для их нейтрализации и связывания в химические соединения требуется время. На суммарную токсичность могли повлиять и множество других факторов, оценить это с точки зрения влияния на живое возможно только методами биотестирования.

Впервые выявленный эффект повышения токсичности сразу после электрообработки и сохранения её на высоком уровне в течение времени потребовал разработки системы контроля с комплексным подходом к оценке качества воды после электроочистки. В связи с длительностью выявленного эффекта целесообразно оценивать хроническое воздействие на живое воды после

электрообработки по показателям жизнедеятельности инфузорий. Разработанный метод определения хронической токсичности основан на установлении разницы между количеством инфузорий в опытной пробе и контрольной пробе. Токсическое действие оценивают по показателям статистически достоверного снижения прироста численности инфузорий в опыте по сравнению с контролем за 96 ч. На основе данных по численности простейших рассчитывается индекс хронической токсичности.

$$T_{xp} = \frac{N_K - N_0}{N_K},$$

где N_0 - количество инфузорий в опыте, N_K - количество инфузорий в контроле.

Критерием хронического воздействия является гибель 50 % и более особей за 96 час. То есть при $T_{xp} > 0,5$ – пробу следует признать токсичной; при $T_{xp} \leq 0,5$ – проба не оказывает хронического действия.

Согласно закону Фарадея масса m вещества, выделившегося на электроде, прямо пропорциональна электрическому заряду Q , прошедшему через электролит.

$$m = kQ = kIt,$$

где k – электрохимический эквивалент вещества.

Электрическим управляющим параметром является сила тока I , однако с конструкторско-технической точки зрения удобнее регулировать напряжение на электродах.

На основе теории планирования эксперимента был выбран минимальный набор параметров электрообработки, который позволяет качественно оценить её эффективность применительно к разным средам. В двухфакторном эксперименте изменялись напряжение и экспозиция. В каждом классе загрязнителей был выбран наиболее распространенный типичный представитель, чувствительность к которому инфузорий была установлена экспериментально. Модельные растворы токсикантов и реальные среды обрабатывались при четырех режимах:

I режим: напряженность $E = 4,8 \cdot 10^3$ В/м, напряжение $U = 24$ В, время обработки $t = 7$ минут;

II режим: напряженность $E = 2,4 \cdot 10^3$ В/м, напряжение $U = 24$ В, время обработки $t = 3$ минуты;

III режим: напряженность $E = 4,8 \cdot 10^3$ В/м, напряжение $U = 12$ В, время обработки $t = 7$ минуты;

IV режим: напряженность $E = 2,4 \cdot 10^3$ В/м, напряжение $U = 12$ В, время обработки $t = 3$ минуты.

После электрообработки производился контроль изменения токсичности сред в течение времени по пяти точкам. Помимо этого контролировалось изменение токсичности исходных сред с течением времени.

Третья глава посвящена экспериментальному исследованию особенностей электроочистки от нескольких классов загрязнителей – нефтепродуктов, солей тяжелых металлов и пестицидов.

Эксперименты проводились на растворах, моделирующих загрязнение воды нефтепродуктами (бензин АИ-92), пестицидами (препарат «Актара») и солями тяжелых металлов (сульфат меди). Была выдвинута гипотеза, что при очистке от поллютантов с разными физико-химическими свойствами будут действовать различные механизмы очистки. При обработке эмульсий, содержащих нефтепродукты, преобладающими механизмами очистки предполагаются

электрокоалесценция и электрофлотация; при обработке коллоидных систем и растворов – электрокоагуляция и седиментация. Соответственно, потребуются различные режимы для интенсификации именно этих процессов.

В главе приводятся общие сведения об исследуемых загрязнителях, пути их поступления в воду, токсикологические характеристики, информация о воздействии на организм человека, современные методы очистки водных сред от данных токсикантов и представлены результаты экспериментальных исследований.

Эксперимент с каждым загрязнителем состоял из двух этапов. В процессе исследования влияния электрообработки на воду, содержащую бензин возникла необходимость разработки методических указаний для пробоподготовки. Бензин растворялся в сольвенте с последующим разведением полученной смеси в дистиллированной воде. На первом этапе проводился предварительный эксперимент для выявления вклада сольвента в токсичность исследуемого раствора. Токсичность раствора сольвента в воде до и после электрообработки пренебрежимо мала, поэтому показано, что основной вклад в токсичность раствора модельного токсиканта вносит бензин.

На втором этапе растворы обрабатывались при четырех выбранных режимах и каждый час производилась оценка их токсичности по реакции хемотаксиса инфузорий. Результаты исследования показали, что обработка при II и IV режиме не дает стабильных результатов. Можно предположить, что за время обработки 3 минуты выделяется количество пузырьков газа, недостаточное для того, чтобы транспортировать все, включая электрокоалесцированные, капли бензина на поверхность.

Наиболее эффективным оказался режим I (рис. 1).

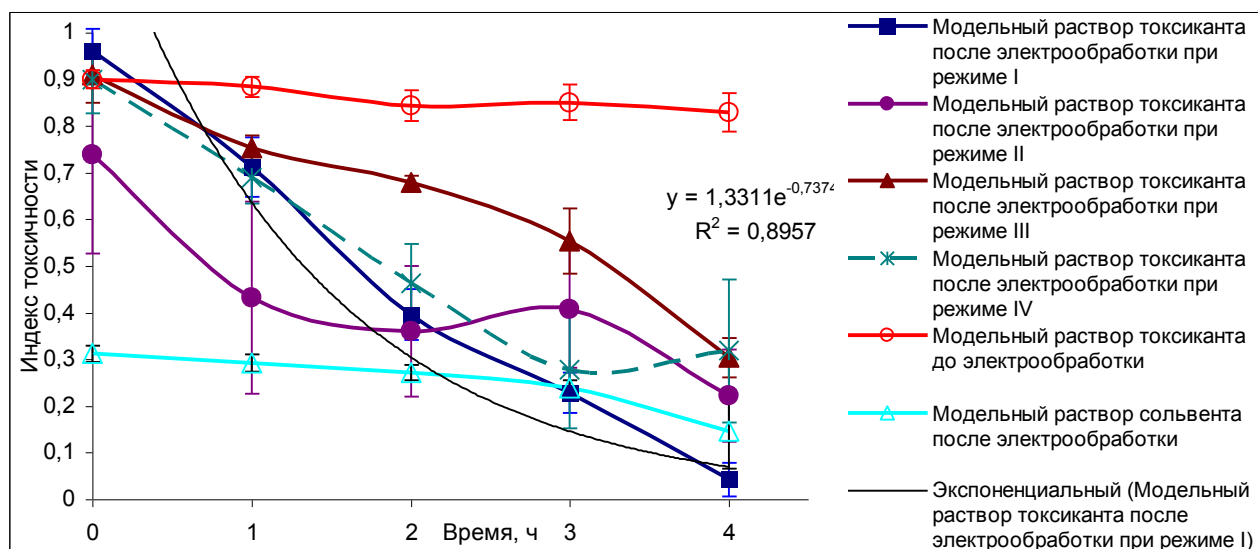


Рисунок 1 - Изменение индекса токсичности модельных растворов бензина до и после электрообработки с течением времени

Электрообработка при напряжении 24 В и времени воздействия поля 7 минут интенсифицирует процесс электрофлотации, который, предположительно, должен быть основным механизмом очистки водных систем от частиц жиров и масел. Эксперименты подтвердили, что именно эти параметры электрообработки

наиболее эффективны при очистке модельных растворов, содержащих бензин. При исследовании с пестицидом «Актара» на первом этапе проводился предварительный эксперимент, позволяющий определить диапазон концентраций загрязнителей для окончательного эксперимента. Для этого была измерена токсичность растворов «Актара» в дистиллированной воде со следующими концентрациями: 100 мг/л, 10 мг/л, 1 мг/л, 0,1 мг/л. В качестве рабочей концентрации была выбрана 100 мг/л.

Далее растворы обрабатывались при четырех выбранных режимах и каждый час производилась оценка их токсичности по реакции хемотаксиса инфузорий. Результаты исследования показали, что обработка при II и IV режиме так же не дает стабильных результатов детоксикации. Возможно, это связано с временем воздействия поля, недостаточным для формирования необратимой коагуляции.

Обработка при режиме III позволила достичь допустимого уровня токсичности в растворе пестицида Актара уже через 3 часа отстаивания (рис.2).

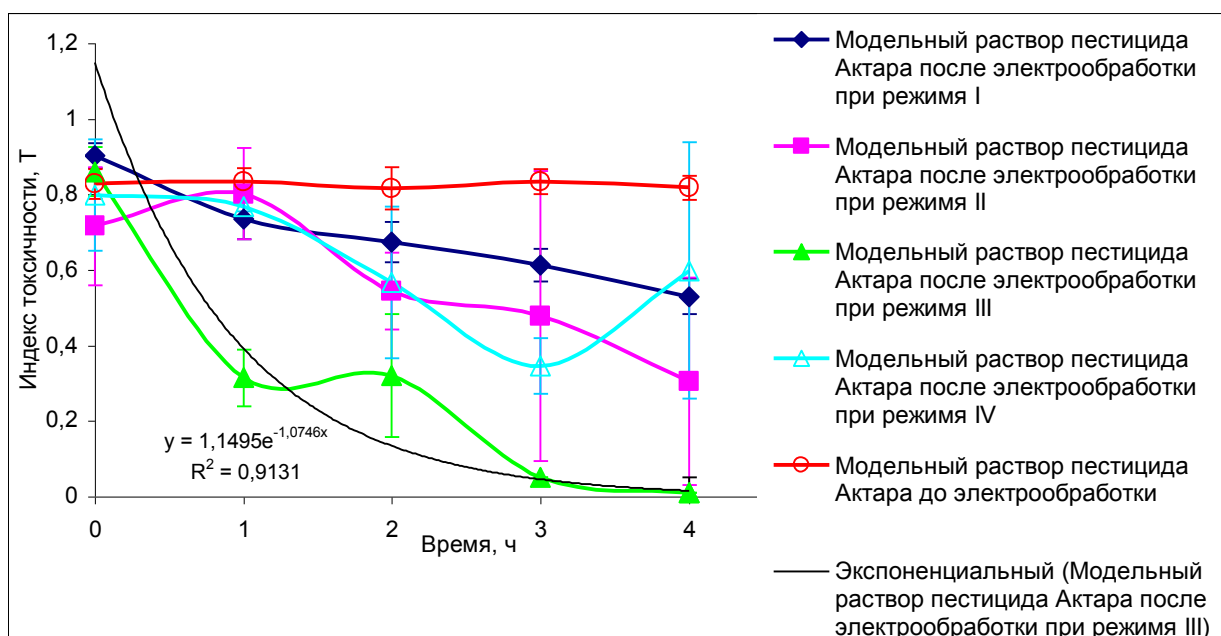


Рисунок 2 - Изменение индекса токсичности растворов пестицида «Актара» до и после электрообработки с течением времени

В экспериментах с солями тяжелых металлов (рис. 3) исследовались растворы с различной концентрацией сульфата меди CuSO_4 , модельного токсиканта для инфузорий.

Была выявлена зависимость эффективности режимов от концентрации исходного раствора. Так, для растворов с высокой концентрацией (20 мг/л, 100 мг/л) быстрее снижался уровень токсичности после обработки при режиме I. При низких концентрациях (0,1 мг/л; 1 мг/л) после обработки при этом режиме наблюдалась длительная остаточная токсичность, а режим III позволял добиться низкой токсичности за 4 часа.

Режим I оказался неэффективным при обработке растворов с низкой концентрацией (0,1 мг/л, 1 мг/л), а режим III оказался недостаточно эффективным при обработке растворов с высокой концентрацией сульфата меди (10 мг/л, 100 мг/л).

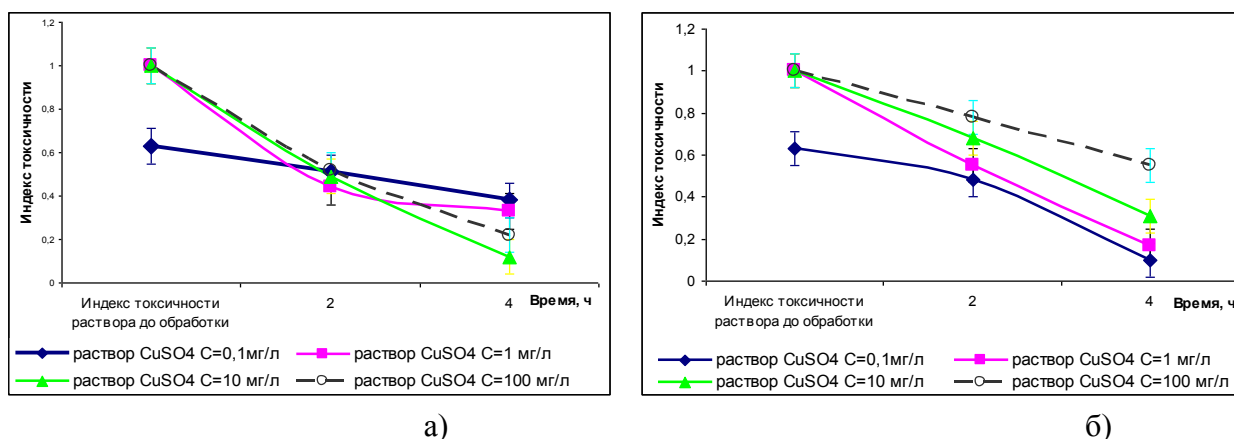


Рисунок 3 - Изменение индекса токсичности модельного раствора сульфата меди с различными концентрациями до и после электрообработки при а) режиме I; б) режиме III

Некоторые результаты исследования хронической токсичности представлены на рисунке 4. Исследование показало, что независимо от режима, вода, подвергшаяся электрообработке, не оказывает хронического действия на инфузории, в то время, как необработанные среды токсичны. Из этого можно сделать вывод, что вода после электрообработки приемлема для употребления живыми организмами.

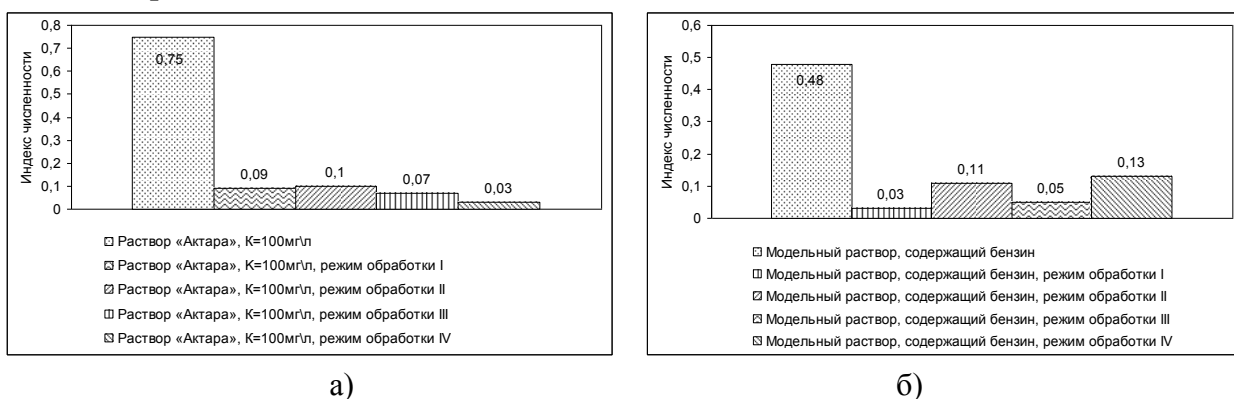


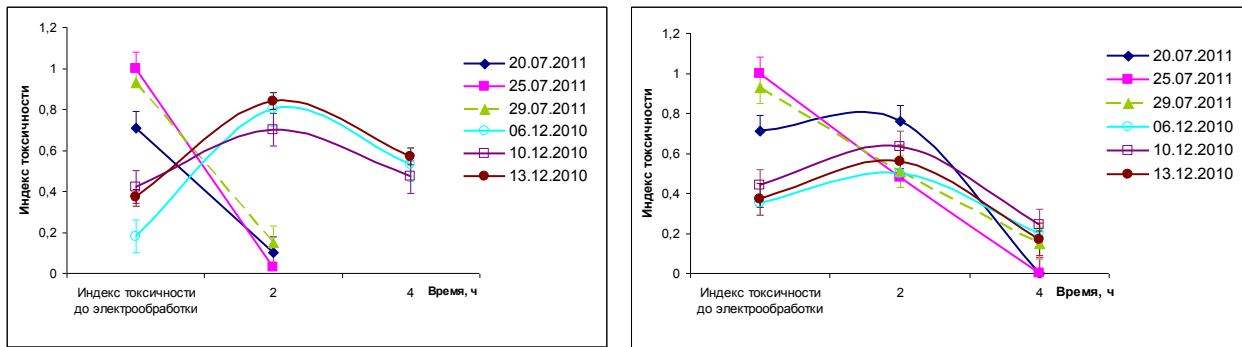
Рисунок 4 - Индексы численности инфузорий в обработанных при разных режимах модельных растворах а) препарата «Актара» и б) бензина АИ-92

В четвертой главе приведены результаты апробации выбранных ранее режимов электрообработки на реальных водных средах. Разработаны рекомендации по проектированию технологических схем электрообработки и систем контроля, настройке режимов электрообработки воды.

Так как режим обработки I ($U=24$ В, $t=7$ мин) на основе предыдущих исследований рекомендован для применения в случаях доочистки водопроводной воды в бытовых условиях, проводились анализы воды из водопровода г. Санкт-Петербурга. Результаты показали, что обработка при данном режиме оказывает различный эффект на биологические свойства воды в зависимости от сезона. Уровень токсичности исходной воды так же был различным. Так, в декабре 2010 года токсичность воды из водопровода г. Санкт-Петербурга была допустимого уровня, через 4 часа после обработки индекс показывал средний уровень токсичности. В июле 2011 года исходная токсичность была высокой, после обработки при том же режиме токсичность достигала низкого уровня уже через 2

часа после отстаивания (рис.5).

Известно, что водопроводная вода обладает переменным составом, зависящем от времени года, состояния водопроводных труб, свойств исходной воды, поступающей на водозабор, наличия аварийных антропогенных и техногенных выбросов в районе водозабора. Таким образом, можно предположить, что в случае низкой эффективности электрообработки, исходная вода содержала и меньше токсичных примесей, и в данном случае следует применять электрообработку при режиме III.

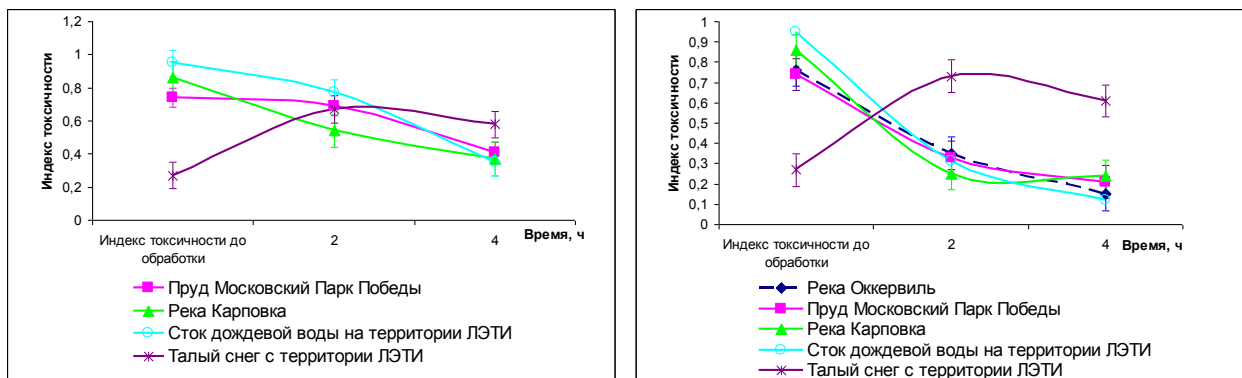


а)

б)

Рисунок 5 - Изменение значения индекса токсичности водопроводной воды после электрообработки при а) режиме I; б) режиме III

Были проведены эксперименты на природных поверхностных водах и ливневых стоках. Результаты исследований приведены на рисунке 6.



а)

б)

Рисунок 6 - Изменение значения индекса токсичности природной воды после электрообработки при а) режиме I; б) режиме III

После обработки реальных вод в некоторых случаях индекс токсичности достигал допустимого уровня уже через 2 часа. Это говорит о сильном загрязнении воды поллютантами разной природы. Чем интенсивнее загрязнение, тем эффективнее метод электрообработки дисперсной системы в целях её очистки от примесей. Эксперименты показали качественное снижение токсичности в пределах четырех часов после обработки при режиме I в случаях, когда исходная вода была высокотоксична. В случае низкой токсичности исходной воды токсичность, вызванная электрообработкой, не снижалась за это же время до допустимого уровня. Таким образом, методы электрообработки нецелесообразно применять для кондиционирования слаботоксичных сред.

Экспериментальное исследование позволило разработать и предложить

последовательность действий (рис. 7) для контроля качества воды после электрообработки, основанную на двух подходах – контроль по самой чувствительной реакции хемотаксиса инфузорий для оперативного контроля качества очистки и контроль по хронической токсичности для оценки долговременного действия воды. Методику оценки качества воды после электрообработки по интегральному биологическому значимому показателю токсичности можно применять для оценки различных способов очистки водных сред, для настройки установок электрообработки в конкретных условиях, мониторинга качества их работы и оперативного изменения параметров очистки в случае изменения состава исходной среды.

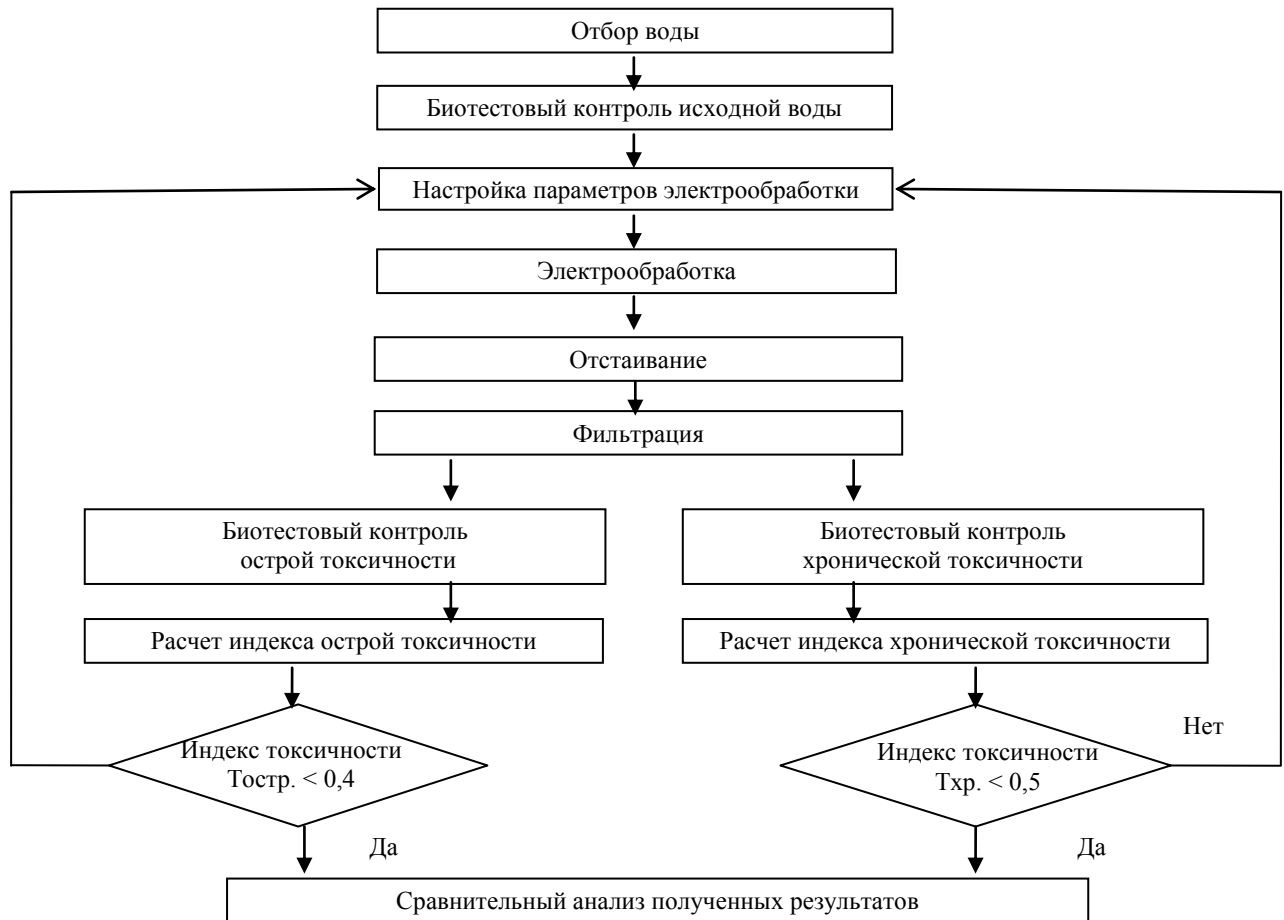


Рисунок 7 - Последовательность действий при токсикологической оценке качества воды при электрообработке

Система биотестового контроля электрообработки воды в положительных случаях (когда контроль не выявляет токсичности проб) позволяет полностью отказаться от дорогостоящих и длительных химических анализов.

В случаях, когда после электрообработки при разных режимах токсичность сохраняется, требуется уточнение преобладающего загрязнителя с помощью химико-аналитических средств, и, на основе этого, корректировка режимов электрообработки, дополнение очистного комплекса блоками других видов очистки или увеличением времени отстаивания для завершения реакций коагуляции и седиментации.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ РАБОТЫ

1. Разработана модель снижения токсичности воды при электрообработке, учитывающей пролонгированность процессов в водной среде в течение и по окончании электрического воздействия.

2. Разработаны критерии отбора методов для оценки качества воды, выбран и обоснован биологический тест-объект для токсикологического контроля воды при электрообработке.

3. Разработана методика комплексной оценки качества воды после электрообработки, учитывающая пролонгированность процесса очистки.

4. Исследована возможность применения разработанной системы на водных средах, содержащих основные типы загрязнителей.

5. Впервые экспериментально подтвержден эффект повышения токсичности воды после электрообработки. Показано, что остаточная токсичность сохраняется разное время, в зависимости от состава исходной среды и параметров обработки.

6. Выявлены управляющие параметры процесса электрообработки и разработан алгоритм управления ими для качественной подготовки воды.

Публикации автора в журналах, рекомендованных ВАК

1. Смирнова В.О., Воробьева С.В. Машины, агрегаты и процессы для предотвращения, перехвата, концентрирования и удаления отложений на контактных поверхностях [Текст]//Известия высших учебных заведений. Нефть и Газ. – Тюмень: ТюмГНГУ, 2007, № 3.– С. 58-66.

2. Смирнова В.О., Пожаров А.В., Смирнов О.В. и др. Биотестирование в экологических и природоохранных электротехнологиях [Текст]//Известия высших учебных заведений. Нефть и Газ. – Тюмень: ТюмГНГУ, 2012, № 3.– С. 121-126.

3. Смирнова В.О., Пожаров А.В. Биотестирование как приборный принцип в обеспечении экологической безопасности [Текст]//Вестник Международной академии наук экологии и безопасности жизнедеятельности (МАНЭБ). – СПб: Изд-во МАНЭБ. Том 14, №5, 2009г. – С. 459-461.

Публикации автора в других изданиях

4. Смирнова В.О., Воробьева С.В., Смирнов О.В. Перспективные здоровьесберегающие направления в области гидросферной безопасности [Текст]//Научные чтения «Белые ночи-2011». Мат. Междунар. научн.-практ. конф. «Экологические и социально-экономические аспекты безопасности жизни, охраны окружающей среды, сохранения и восстановления биоразнообразия в регионах» МАНЭБ. – В. Новгород: Изд-во ИПЦ НовГУ, 2011. - С. 87-93.

5. Смирнова В.О., Иванова С.С, Васильева М.В. Исследование изменения токсичности воды после её электрообработки [Текст]//64-я Научн.-техн. конф. профессорско-преподавательского состава университета: Сборник докладов студентов, аспирантов и молодых ученых. – Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2011г. - С. 214-219.

6. Смирнова В.О. Интегральная оценка качества воды после ее электрообработки [Текст]//Экология. Риск. Безопасность: Мат. Междунар. научн.-

практ. конф.: Сб. научн. тр.: В 2 Т. – Курган: Изд-во Курганского гос. ун-та, 2010.- Т.1.- С. 111-112.

7. Смирнова В.О., Малышкин Н.Г., Ковалевская А.С. и др. Исследование воздействия воды после электроочистки на жизнеспособность пресноводных и растительности [Текст]//Сборник научных трудов «Поисковые научные исследования молодых ученых по техническим наукам в научно-образовательных центрах СПбГЭТУ» - СПб, 2010 г.- С. 14-20.

8. Смирнова В.О., Пожаров А.В. Применение метода биотестирования для контроля качества электрообработки воды [Текст]//63-я Научн.-техн. конф. профессорско-преподавательского состава университета: Сборник докладов студентов, аспирантов и молодых ученых. – Изд-во СПбГЭТУ «ЛЭТИ», 2010г.- С. 261-263.

9. Смирнова В.О. Применение метода биотестирования для контроля качества электрообработки воды [Текст]// Кристаллы творчества: мат. докл. студенческой академии наук/под ред. С. К. Туренко. – Тюмень: ТюмГНГУ, 2010. - С.256-259.

10. Смирнова В.О., Пожаров А.В., Смирнов О.В. Биотестирование как основа экологической безопасности среды обитания и здоровья [Текст]//Безопасность жизнедеятельности в третьем тысячелетии: сб. мат. IV Междунар. научн.-практ. конф.: в 2 т. – Челябинск: издательский центр ЮУрГУ, 2009. – Т. 2 – С. 319-321.

11. Смирнова В.О., Смирнов О.В., Воробьева С.В. и др. Инновационные технологии электрообработки в водоснабжении и водоотведении [Текст]//Межрегиональный конгресс «Чистая вода - стратегический ресурс настоящего и будущего»: Сб. межрегион. конгр. «Чистая вода» Пермь: Пермская ярмарка, 2009.-С.187-189.

12. Смирнова В.О., Смирнов О.В., Воробьева С.В. и др. Электрообработка в технологии очистки воды и здоровье [Текст]//Окружающая среда и здоровье человека. Второй Санкт-Петербургский международный экологический форум/Вестник Российской военно-медицинской академии. Приложение 2 (часть 2). 2008, № 3 (23).- С. 419.

13. Smirnova V. O., Smirnov O. V., Vorobjeva S. V. Some problems of ecological safety of urbanized Siberia and arctic Russia//7-th International Conference «Environmental Engineering», May 22-23, 2008, Vilnius, Lithuania [электронный ресурс] (628 файл, 275 Mb)-Вильнюс, 2008. ISBN 978-9955-28-256-3.

14. Смирнова В.О. Возможности улучшения качества очистки воды путем использования электрообработки [Текст]//Новые технологии – нефтегазовому делу. Мат. всерос. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых.- Тюмень: «Вектор Бук», 2008.- С.184-186.

15. Смирнова В.О., Воробьева С.В., Телушкина Т.Ю. и др. Разработка систем санитарно-гигиенической безопасности при электроводоочистке [Текст]//Нефть и Газ Западной Сибири: Мат. всерос. научн.-техн. конф. Т. 2.-Тюмень: Изд-во ТюмГНГУ, 2007.- С. -218-220.

16. Smirnova V. O., Smirnov O. V., Vorobjeva S. V. Electrotreatment in technology purification of water [Текст]//The 6th International Conference «Environmental Engineering» Selected Papers, 26-27 May 2005. Vilnius, Lithuania. – Vilnius: VGTU Press «Technika». 2005. P. 473-477.