

гивающей нагрузки // Разработка импортозамещающих технологий и материалов в химико-лесном комплексе: Материалы Междунар. науч.-техн. конф., 27-28 окт. 1997 г. - Минск: РИО БелГТУ, 1997. - С.257-259. [11]. Комаров В.И., Казаков Я.В. Расчет коэффициента Пуассона при испытании на растяжение целлюлозно-бумажных материалов // Лесн. журн. - 1993. - №5-6. - С.133-136.- (Изв. высш. учеб. заведений). [12]. Фудзии Т., Дзако М. Механика разрушения композитных материалов // М.: Мир, 1982. - 232 с.

Поступила 23 марта 1999 г.

УДК 577.472

*О.В. БОГДАНЧИКОВА, К.Г. БОГОЛИЦЫН, В.А. ФОКИНА*

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.



## **ИЗМЕНЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ ВЕЩЕСТВ В ВОДЕ Р. СЕВЕРНАЯ ДВИНА**

Дан анализ временной зависимости концентрации веществ, определяемых в воде р. Северная Двина; разработана модель, основанная на биологических, химических и физических процессах, протекающих в дельте реки; показана возможность прогноза изменения концентрации минеральных веществ на основании сведений о расходе и температуре воды.

The analysis of the time dependence for agents concentration found in water of the Northern Dvina is presented. The model has been developed based on biological, chemical and physical processes taking place in the river delta. Predictability of changing the mineral agents concentration is demonstrated based on the river flow and water temperature.

Изучение гидрохимического режима дельты р. Северная Двина имеет большое значение в связи с тем, что она используется в качестве источника питьевого водоснабжения не только г. Архангельска, но и многих населенных пунктов, в которых отсутствуют станции централизованной водоподготовки. Химический состав воды р. Северная Двина в сопоставлении с нормируемыми показателями ГОСТ 2761–84 приведен в (табл. 1).\*

В результате обработки статистических данных по химическому составу воды устья р. Северная Двина за период с 1988 по 1996 гг. удалось выявить три группы показателей, изменение которых в р. Северная Двина в течение года подчиняется одной общей, установленной нами, закономерности: минеральные вещества (гидрокарбонаты, натрий,

Таблица 1

**Химический состав воды р. Северная Двина (водозабор г. Архангельска, по данным 1988 – 1996 гг.)**

Показатель	Численные значения показателя		
	Максимальное	Минимальное	Нормируемое
Цветность, град	232	55	200
Взвешенные вещества, мг/л	96,6	0,2	–
pH	8,0	6,9	6,5 – 8,5
Кислород, мг/л	13,99	3,06	≥ 4
Углекислый газ, мг/л	15,4	2,9	–
Минерализация, мг/л	408,4	62,7	–
Жесткость, мг-экв/л	5,9	0,7	–
Гидрокарбонаты, мг/л	175,7	30,7	–
Натрий, мг/л	24,2	1,4	–
Калий, мг/л	3,1	1,0	–
Магний, мг/л	16,8	1,5	–
Кальций, мг/л	63,9	12,0	–
Хлор, мг/л	21,1	2,7	–
Сульфаты, мг/л	96,8	9,6	–
Кремний, мг/л	4,1	0,7	–
Фосфаты, мг/л	2,0	0,0	–
Азот, мг/л:			–
нитритный	0,083	0,001	–
нитратный	0,32	0,00	–
аммонийный	2,01	0,01	–
Железо, мг/л	0,97	0,01	ПДК = 0,05
Хром общий, мг/л	0,006	0,001	–
БПК <sub>5</sub> , мг O <sub>2</sub> /л	5,9	0,79	ПДК ≤ 3
Окисляемость бихроматная, мг O <sub>2</sub> /л	66,1	23,8	> 15
Лигносульфонаты, мг/л	10,7	1,9	1,0
Нефтепродукты, мг/л	0,09	0,04	0,05
Формальдегид, мг/л	0,07	0,03	0,05

\* Здесь и далее использованы данные, предоставленные Северным центром мониторинга загрязнения окружающей среды Севгидромета г. Архангельска.

Продолжение табл. 1

Показатель	Численные значения показателя		
	Максимальное	Минимальное	Нормируемое*
Метанол, мг/л	0,75	0,00	0,1
Алюминий, мг/л	0,940	0,005	0,04
Общее количество микроорганизмов (бактерий) ОКМ (ОКБ), ед./л	$4,5 \cdot 10^6$	$2,4 \cdot 10^6$	(1...10) · 10 <sup>1</sup> – чистый; (1...10) · 10 <sup>2</sup> – умеренно загрязненный; (1...10) · 10 <sup>3</sup> – загрязненный; (1...10) · 10 <sup>4</sup> – грязный; > 10 <sup>5</sup> – очень грязный
Индекс клостридий (показатель отсутствия кислорода), ед./л	$25 \cdot 10^3$	537	≤ 500
Индекс бактерий группы кишечной палочки (БГКП), ед./л	$1,1 \cdot 10^3$	–	≤ 100
Индекс кишечной палочки (E coli), ед./л	$34,0 \cdot 10^3$	$2,5 \cdot 10^3$	1000

калий, магний, кальций, хлор, сульфат) и интегральные показатели (общая минерализация, жесткость); загрязняющие вещества неорганического происхождения (сумма азота, нитратный азот, фосфаты, кремний, общий фосфор, общее железо) и биогенные элементы; растворенный кислород, имеющий собственный закон изменения во времени. На рис. 1 представлена статистическая модель изменения содержания натрия, кальция и гидрокарбонатов.

Задача настоящей работы – проанализировать временные зависимости концентрации веществ минеральной (первой) группы и разработать модели, основанные на знаниях о биологических, химических и физических процессах, протекающих в воде дельты р. Северная Двина.

Как известно, основным определяющим фактором гид-

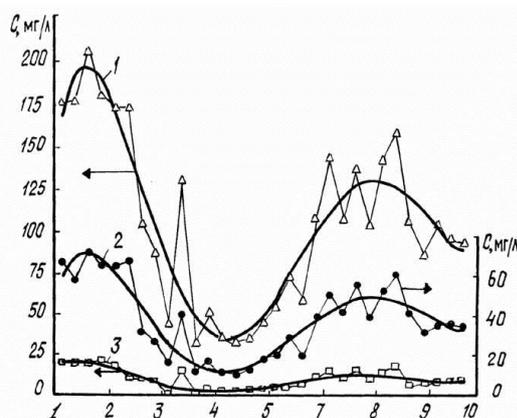


Рис. 1. Изменение содержания в воде устья р. Северная Двина (створ железнодорожного моста) в 1990 – 1995 гг. гидрокарбонатов (1), кальция (2) и натрия (3) (здесь и далее, на рис. 2 – 4, цифры на горизонтальной оси обозначают порядковый номер месяца в году)

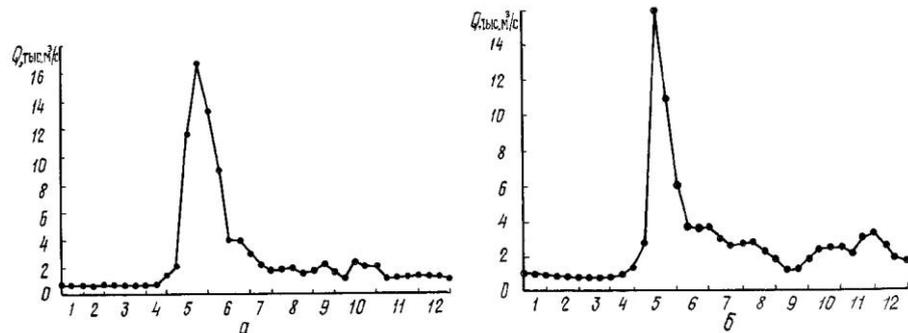


Рис. 2. Изменение расхода р. Северная Двина в месте водозабора г. Архангельска (створ железнодорожного моста): а – 1988 г.; б – 1996 г.

рологического режима дельты р. Северная Двина является речной сток. Максимальный водопоток наблюдается в период весеннего половодья (до 80 % общего стока), небольшое его увеличение отмечается в осенний период (рис. 2).

Не менее важным климатическим фактором при рассмотрении химических процессов в природном водоеме является температура воды. Динамика ее изменения в весенне-летне-осенний период приведена на рис. 3.

Анализ изменения указанных факторов в течение года и их влияние на характер изменения компонентного состава воды свидетельствует, что учет только одного из них не позволяет с достаточной степенью надежности оценивать процессы, происходящие в природном водоеме. Так, достаточно сопоставить рис. 1–3, чтобы сделать вывод, что минимум концентрации в мае–июне вызван увеличением расхода реки в период весеннего половодья, а последующее увеличение концентрации связано с влиянием температуры, так как ее повышение приводит к росту растворимости веществ первой группы.

Предлагаемое нами линейное дифференциальное уравнение дает достаточно хорошее описание изменения концентрации веществ первой группы в течение года:

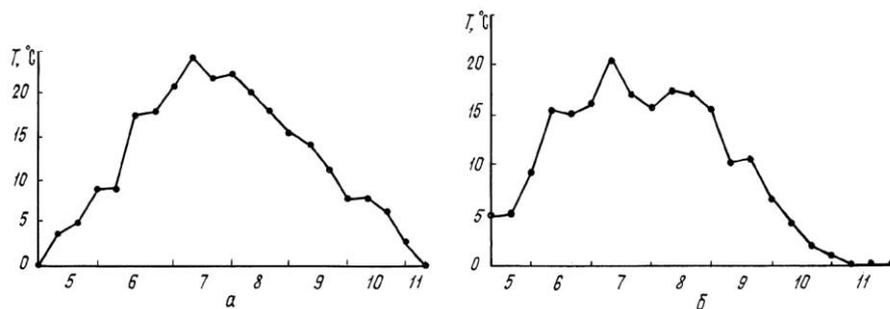


Рис. 3. Изменение температуры воды р. Северная Двина в месте водозабора г. Архангельска (створ железнодорожного моста): а – 1988 г.; б – 1996 г.

$$\frac{dC}{dt} = -k_1(C - C_0)G(t) + k_2T(t), \quad (1)$$

где  $C$  – концентрация вещества, мг/л;  
 $C_0$  – константа, характеризующая уровень грунтового питания реки, мг/л;  
 $G(t)$  – кусочно-линейная функция, моделирующая влияние расхода реки на концентрацию, м<sup>3</sup>/с;  
 $T(t)$  – кусочно-линейная функция, моделирующая влияние температуры на концентрацию, °С;  
 $k_1$  и  $k_2$  – константы, характеризующие степень зависимости концентрации рассматриваемого вещества от расхода реки и температуры

$$k_1 = \left[ \frac{\text{с}}{\text{л} \cdot \text{сут} \cdot \text{м}^3} \right], \quad k_2 = \left[ \frac{\text{мг}}{\text{л} \cdot \text{сут} \cdot ^\circ\text{С}} \right].$$

Обстоятельство, что Северная Двина – река с ярко выраженным пиком половодья весной, позволяет моделировать расход с помощью кусочно-линейной функции (описывающей отдельно передний и задний фронты «импульса», изображающего всплеск расхода в период весеннего половодья). Для описания влияния температуры воды в течение года также можно использовать этот подход.

При решении уравнения (1) для всех компонентов первой группы хорошие результаты получены при значении коэффициента  $k_1 = 0,2$  (т.е. все они в одинаковой степени зависят от расхода реки), однако каждый из них обладает собственным температурным коэффициентом  $k_2$ . Значения  $k_2$  и  $C_0$  для данных 1990–1995 гг. приведены в табл. 2.

Таблица 2

Константы уравнения (1)

Загрязняющий компонент	$k_2$	$C_0$
Кальций	$1,5 \pm 0,2$	10,0
Калий	$0,025 \pm 0,005$	1,0
Магний	$0,35 \pm 0,03$	1,5
Натрий	$4,5 \pm 0,2$	2,0
Гидрокарбонаты	$4,2 \pm 0,3$	30,0
Хлориды	$0,35 \pm 0,03$	1,5
Сульфаты	$2,0 \pm 0,2$	12,0
Минерализация	$8,0 \pm 0,5$	70,0
Жесткость	$0,11 \pm 0,05$	0,7

Например, для общей минерализации уравнение (1) имеет следующий вид:

$$\frac{dC}{dt} = -0,2(C - 70)G(t) + 8T(t), \quad (2)$$

$$\text{где } G(t) = \begin{cases} 1 & \text{при } 2 \leq t < 3,5, \\ 26,5t - 91,75 & \text{при } 3,5 \leq t < 4,3, \\ -16,83t + 94,58 & \text{при } 4,3 \leq t < 5,5, \\ 2 & \text{при } 5,5 \leq t < 10; \end{cases}$$

$$T(t) = \begin{cases} 0 & \text{при } 2 \leq t < 4, \\ 8t - 32 & \text{при } 4 \leq t < 6,5, \\ -6,67t + 63,33 & \text{при } 6,5 \leq t < 9,5, \\ 0 & \text{при } t \geq 9,5; \end{cases}$$

$t$  – время.

При сравнении интегральной кривой, полученной для общей минерализации по уравнению (2), и статистической модели (рис. 4) видно, что они достаточно удовлетворительно совпадают.

Корректность предлагаемого подхода была проверена при обработке экспериментальных данных изменения концентрации веществ первой группы в 1988 и 1996 гг. (табл. 3, 4). Погрешность определения расчетных значений не превышала 20 %.

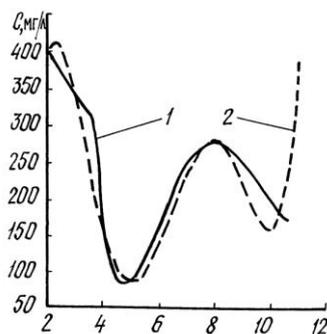


Рис. 4. Изменение минерализации воды р. Северная Двина: 1 – интегральная кривая, полученная по уравнению (2); 2 – статистическая модель (данные 1990 – 1995 гг.)

Таблица 3

**Сравнение данных, полученных экспериментально (числитель) в 1988 г. и при решении дифференциального уравнения (1) (знаменатель)**

Показатель	Численные значения показателя в течение года							δ, %
	3	4	4	6	8	9	10	
Температура, °С	0,0	0,0	3,9	8,9	20	14,1	7,2	–
Расход, м <sup>3</sup> /с	685	476	11 600	9 000	1 850	2 110	2 290	–
Минерализация, мг/л	<u>465,5</u>	<u>475,5</u>	<u>110,2</u>	<u>87,7</u>	<u>293,0</u>	<u>276,4</u>	<u>269,5</u>	13,6
	465,5	418,7	111,9	97,0	168,2	225,1	295,7	

Продолжение табл. 3

Показатель	Численные значения показателя в течение года							δ, %
	3	4	4	6	8	9	10	
Жесткость, мг-экв/л	<u>5,0</u>	<u>5,0</u>	<u>1,2</u>	<u>1,0</u>	<u>3,5</u>	<u>3,2</u>	<u>3,1</u>	12,3
	5,0	4,5	2,3	1,2	1,0	2,0	2,8	
Гидрокарбонаты, мг/л	<u>216,6</u>	<u>209,9</u>	<u>47,6</u>	<u>39,0</u>	<u>129,4</u>	<u>126,9</u>	<u>130,6</u>	12,4
	216,6	194,5	97,3	50,0	43,6	81,3	110,6	
Калий, мг/л	<u>3</u>	<u>2,8</u>	<u>1,7</u>	<u>1,0</u>	<u>1,7</u>	<u>1,4</u>	<u>1,3</u>	14,5
	3	2,8	31,1	1,2	1,1	1,3	1,5	
Магний, мг/л	<u>18,2</u>	<u>17,8</u>	<u>4,9</u>	<u>3,4</u>	<u>13,6</u>	<u>11,0</u>	<u>10,3</u>	22,3
	18,2	16,2	7,5	3,3	2,7	5,8	8,23	
Кальций, мг/л	<u>70,5</u>	<u>70,1</u>	<u>16,8</u>	<u>14,0</u>	<u>48,3</u>	<u>46,4</u>	<u>46,4</u>	12,4
	70,5	63,3	16,6	14,7	28,3	38,7	52,1	
Сульфаты, мг/л	<u>114,9</u>	<u>110,0</u>	<u>31,1</u>	<u>19,0</u>	<u>70,2</u>	<u>68,2</u>	<u>62,1</u>	16,8
	114,9	102,7	49,1	22,9	18,9	36,6	50,5	

Примечание. Цифры в головке табл. 3, 4 обозначают порядковый номер месяца в году, когда отбирали пробы.

Таблица 4

**Сравнение данных, полученных экспериментально (числитель) в 1996 г. и при решении дифференциального уравнения (1) (знаменатель)**

Показатель	Численные значения показателя в течение года							δ, %
	3	5	6	8	9	10	12	
Температура, °С	0,0	0,0	15,3	17,2	10,5	20,0	0,0	–
Расход, м <sup>3</sup> /с	852	2780	3710	2750	1170	2430	2550	–
Минерализация, мг/л	<u>389,4</u>	<u>336,0</u>	<u>143,0</u>	<u>167,2</u>	<u>236,3</u>	<u>215,0</u>	<u>182,3</u>	10,8
	389,5	322,8	149,1	131,6	173,9	240,3	197,1	
Жесткость, мг-экв/л	<u>4,8</u>	<u>3,8</u>	<u>1,7</u>	<u>2,0</u>	<u>2,8</u>	<u>2,5</u>	<u>2,2</u>	13,5
	4,8	4,0	1,8	1,7	2,4	3,4	2,7	
Гидрокарбонаты, мг/л	<u>176,7</u>	<u>161,3</u>	<u>65,6</u>	<u>80,4</u>	<u>108,9</u>	<u>111,3</u>	<u>78,6</u>	19,8
	176,7	146,3	67,4	38,7	70,8	119,7	103,1	
Калий, мг/л	<u>1,7</u>	<u>2,1</u>	<u>1,7</u>	<u>1,2</u>	<u>1,9</u>	<u>1,1</u>	<u>1,5</u>	17,9
	1,7	1,6	1,4	1,2	1,4	1,6	1,4	
Магний, мг/л	<u>16,4</u>	<u>13,4</u>	<u>6,6</u>	<u>7,1</u>	<u>9,9</u>	<u>8,9</u>	<u>9,6</u>	14,2
	16,4	13,3	6,7	4,7	6,8	10,0	7,9	
Кальций, мг/л	<u>69,6</u>	<u>54,6</u>	<u>23,2</u>	<u>27,8</u>	<u>38,9</u>	<u>36,3</u>	<u>28,8</u>	17,9
	69,6	55,4	17,2	24,5	33,7	48,2	39,1	
Сульфаты, мг/л	<u>95,4</u>	<u>73,3</u>	<u>36,6</u>	<u>37,6</u>	<u>53,1</u>	<u>42,4</u>	<u>48,2</u>	14,8
	95,4	78,0	32,7	29,5	41,6	60,6	48,3	

Итак, предложенный подход и использование уравнения (1) позволяют адекватно описывать процесс изменения концентрации веществ первой группы в течение года; дают возможность прогнозировать поведение этих веществ на основании знаний о расходе реки и температуре; позволяют вводить в уравнение (1) функцию, характеризующую поступление веществ в результате техногенного воздействия.

Поступила 6 октября 1998 г.