

РЕГУЛИРОВАНИЕ КАЧЕСТВА ВОДЫ в бассейне для СОДЕРЖАНИЯ КИТООБРАЗНЫХ при помощи **РЕДОКС-ПОТЕНЦИАЛА**

Экспериментальным путем определены статистически значимые факторы, влияющие на изменение редокс-потенциала воды бассейна для содержания дельфинов.

Найдена эмпирическая зависимость концентрации остаточного свободного хлора от редокс-потенциала и рН, позволяющая регулировать качество воды в бассейне в автоматическом режиме. Дано оптимальное значение показателя gH_2 для содержания морских млекопитающих.

Введение

Для комфорта жизнедеятельности морских млекопитающих бассейны дельфинов оборудуются системами водочистки рециркуляционного типа с физико-химической обработкой воды. По данной технологии в воде обеспечивается постоянное содержание остаточного свободного (активного) хлора на уровне $0,1 \div 0,8$ мг/л [1].

Существует множество автоматических анализаторов остаточного хлора в воде. Наиболее удобным для автоматизации является электрохимический метод. Точность измерений и простота поверки (тарировки датчиков) прибора – главные критерии выбора способа контроля качества воды в бассейнах для содержания морских млекопитающих. В связи с этим наибольший интерес представляет контроль качества воды по значению окислительно-восстановительного (редокс) потенциала.

Редокс-потенциал (Eh) – разность потенциалов между измерительным электродом и электродом сравнения, характеризующая бактерицидность воды [2].

Известно, что значения Eh могут меняться при различных концентрациях дезинфицирующего вещества (окислителя), температуре, рН, содержащихся в воде загрязнений и прочих факторах. Эти факторы совместно с огромным количеством химических веществ

Н.С. Серпокрылов*,

доктор технических наук, профессор, заслуженный деятель науки РФ, Ростовский государственный строительный университет

С.В. Кожин,

начальник проектно-технического отдела, ООО «Аква Инжиниринг», г. Ростов-на-Дону



и соединений, имеющих различные стандартные потенциалы Eh_0 , сводят задачу теоретического определения окислительно-восстановительного потенциала воды в бассейне для морских млекопитающих в ряд недостижимых. Таким образом, необходимо проведение экспериментальных исследований на существующем дельфинарии с целью определения статистически значимых показателей качества воды и их влияния на изменение окислительно-восстановительного потенциала. Полученная в ходе экспериментов и обработки данных эмпирическая зависимость потенциала от значимых факторов позволит оперативно следить и управлять качеством воды в бассейне.

Материалы и методы исследования

Для проведения исследований был выбран действующий дельфинарий в Краснодарском крае - Анапский дельфинарий-океанариум.

Водоподготовка бассейна для китообразных в дельфинарии осуществляется по технологии с использованием напорных кварцевых

* Адрес для корреспонденции: serpokrilov@nm.ru

Таблица 1

Характеристики бассейна для содержания китообразных в исследуемом дельфинарии

№ п/п	Показатель	Ед. изм.	Значения
1	Объем воды	м ³	2200
2	Количество животных	шт.	4
3	Качество заполняемой воды	-	морская
4	pH воды в бассейне	-	7,2÷7,4
5	Температура воды в бассейне при проведении исследований	°С	14÷18
6	Концентрация остаточного свободного хлора в чаше бассейна	мг/л	0,2÷0,3
7	Концентрация связанного хлора в чаше бассейна	мг/л	0,2÷0,3
8	Солесодержание	г/л	16

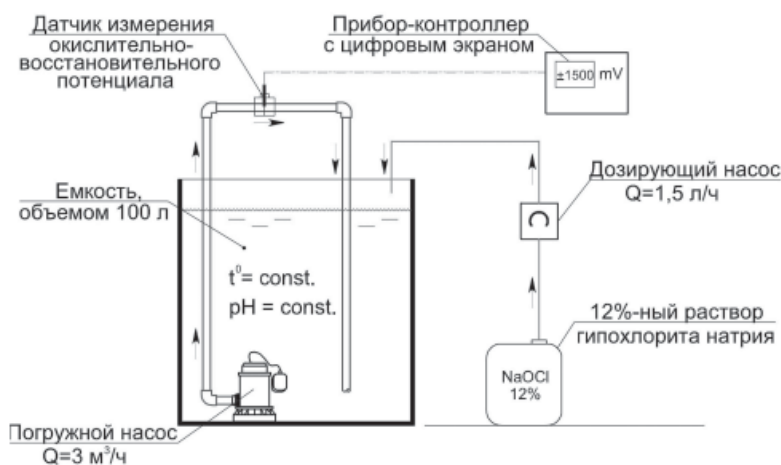


Рис. 1. Схема экспериментальной установки.

фильтров, циркуляционных насосов, оборудования дезинфекции воды. Дезинфекция воды производится раствором гипохлорита натрия марки «А» заводского изготовления. Характеристики бассейна для содержания китообразных в исследуемом дельфинарии приведены в табл. 1.

Схема экспериментальной установки представлена на рис. 1, фотография установки - на рис. 2.

Описание проведения экспериментов: В чистую, обработанную дезинфицирующим раствором емкость объемом 0,1 м³ набиралась вода из бассейна китообразных, после чего включался погружной насос, который, прокачивая воду через трубопровод с установленным измерительным электродом Eh, возвращал её назад в емкость, тем самым обеспечивая постоянное перемешивание воды. Производился замер значения Eh, после чего в работу включался дозирующий насос производительностью 1,5 л/час. При

использовании для дезинфекции 12 % раствора гипохлорита натрия марки А (Препарат «Эмовекс» производства «Маркопул-Кемиклс», Россия) увеличение значения концентрации активного хлора в емкости на 0,1 мг/л происходило через каждые 2 мин 50 с. Время работы дозирующего насоса измерялось секундомером, через каждые 2 мин. 50 с работы снимались показатели с цифрового табло прибора-контроллера Eh. Концентрация хлора в емкости повышалась до 1 мг/л. При проведении экспериментов кроме изменения концентрации остаточного свободного хлора варьировали следующими факторами: pH, температура, солесодержание, концентрация связанного хлора. Водородный показатель повышали после наполнения емкости добавлением препарата на основе щелочи согласно инструкции по применению. Для изменения температуры исходную воду нагревали водонагревателем до требуемой температуры, после чего проводили эксперимент. Солесодержание увеличивали путем добавления нейодированной соли «Экстра». Связанный хлор увеличивали следующим образом: вначале увеличивали концентрацию свободного хлора, после чего вносили препарат на основе аммиака, производили замер связанного и свободного хлора, только после этого проводили эксперимент.

Измерения концентраций остаточного свободного и связанного хлора проводились тест-прибором по методу Пейлина [3]. Измерения pH также проводились тест-прибором с использованием таблеток Phenol Red.

Был проведен дробный факторный эксперимент (ДФЭ) для нахождения статистически значимых факторов, после чего была определена эмпирическая зависимость Eh.

ДФЭ по изучению факторов, влияющих на Eh воды бассейна

В связи с тем, что на окислительно-восстановительный потенциал воды влияет множество факторов, изучение их влияния на Eh



Рис. 2. Вид экспериментальной установки.

Таблица 2

Уровни факторов и интервалы варьирования

Фактор	Размерность	Уровни			Интервал варьирования
		Нижний -1	Основной (нулевой) 0	Верхний +1	
x_1	г/л	16	17	18	0,4
x_2	ОС	14	17	20	3
x_3	-	7,2	7,4	7,6	0,2
x_4	мг/л	0,2	0,6	1	0,4
x_5	мг/л	0,1	0,3	0,5	0,2

и определение функциональных зависимостей сводится к необходимости проведения большого количества экспериментов. С целью сокращения необходимого объема работ была выдвинута гипотеза о том, что некоторые факторы, которые изменяются в бассейне дельфинария, могут оказывать на Eh незначительное влияние, следовательно, при расчетах потенциала ими можно пренебречь. Кроме того, предположили, что эффекты взаимодействия факторов на объекте маловероятны и пренебрежимо малы.

Цель проводимого эксперимента - определение статистически значимых факторов, влияющих на изменение окислительно-восстановительного потенциала воды бассейна для содержания дельфинов.

Была реализована $\frac{1}{4}$ реплика от полного факторного эксперимента (ПФЭ) 25, т.е.ДФЭ 25-2 [4], проводили 3 параллельных эксперимента для каждого опыта.

Варьируемые факторы:

x_1 – солесодержание, г/л;

x_2 – температура воды, ОС;

x_3 – водородный показатель, рН;

x_4 – концентрация остаточного свободного (активного) хлора, мг/л;

x_5 – концентрация связанного хлора, мг/л.

Таблица 3

Матрица планирования ДФЭ 25-2 и результаты эксперимента

№ опыта п/п	Варьируемые факторы										Отклик Y – Eh, В		
	x_1		x_2		x_3		x_4		x_5		Опыт 1	Опыт 2	Опыт 3
	код	г/л	код	°С	код	-	код	мг/л	код	мг/л			
1	-	16	-	14	+	7,6	+	1	-	0,1	0,710	0,725	0,720
2	+	18	-	14	+	7,6	-	0,2	+	0,5	0,580	0,550	0,520
3	-	16	+	20	+	7,6	-	0,2	-	0,1	0,545	0,530	0,532
4	+	18	+	20	+	7,6	+	1	+	0,5	0,755	0,7350	0,740
5	-	16	-	14	-	7,2	+	1	+	0,5	0,760	0,762	0,770
6	+	18	-	14	-	7,2	-	0,2	-	0,1	0,550	0,610	0,620
7	-	16	+	20	-	7,2	-	0,2	+	0,5	0,620	0,610	0,580

Параметром, для которого определялась функция отклика, являлся окислительно-восстановительный потенциал.

Последовательность проведения эксперимента: в чистую, обработанную дезинфицирующим раствором емкость объемом 0,1 м³ набирали воду из бассейна для содержания дельфинов. В воде изменялись варьируемые факторы x_1, x_2, x_3, x_5 до требуемых значений, после чего проводилось измерение окислительно-восстановительного потенциала.

Уровни факторов и интервалы варьирования приведены в табл. 2.

В табл. 3 приведена матрица планирования ДФЭ 25-2 и результаты эксперимента.

Для исключения систематических ошибок порядок проведения экспериментов определялся по таблицам случайных чисел.

При обработке результатов эксперимента был проведен расчет построчных средних, определены построчные выборочные дисперсии, однородности дисперсий по критерию Кохрена, после чего для отрезка ряда Тейлора определены коэффициенты в уравнении регрессии:

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_3x_3 + b_4x_4 + b_5x_5, \quad (1)$$

где b_0 – свободный член уравнения;

b_i – коэффициенты уравнения регрессии;

x_i – факторы уравнения регрессии.

Результаты вычислений:

$$\begin{aligned} b_0 &= 0,6568 & b_1 &= 0,0015 \\ b_2 &= 0,0004 & b_3 &= -0,0200 \\ b_4 &= 0,0862 & b_5 &= 0,0083 \end{aligned}$$

После этого была проверена значимость коэффициентов регрессии с использованием критерия Стьюдента. Для этого был определен доверительный интервал $\Delta b = 0,00857$.

Те коэффициенты, абсолютные значения которых больше доверительного интервала,

статистически значимы. Если абсолютное значение меньше доверительного интервала, коэффициент считался статистически незначимым. Таким образом, уравнение регрессии приняло вид:

$$Y_{\text{расч.}} = 0,6568 - 0,02x_3 + 0,0862x_4. \quad (2)$$

Проверка адекватности полученной модели с использованием критерия Фишера показала, что модель (2) адекватна при уровне значимости $\alpha=0,05$.

После перехода от кодированных переменных к натуральным окончательное уравнение регрессии приняло вид:

$$Eh = 1,268 - 0,1pH + 0,215C_{Cl}, \text{ В} \quad (3)$$

где

Eh – окислительно-восстановительный потенциал воды бассейна для дельфинов, В;
 pH – водородный показатель;

C_{Cl} – концентрация остаточного свободного хлора, мг/л.

Уравнение (3) показывает, что с увеличением pH окислительно-восстановительный потенциал снижается; с увеличением концентрации свободного хлора потенциал воды увеличивается. Остальные исследуемые факторы при определении окислительно-восстановительного потенциала воды бассейна для содержания дельфинов являются статистически незначимыми, их влиянием на потенциал можно пренебречь.

Определение эмпирической зависимости редокс-потенциала от концентрации остаточного (активного) хлора и pH

Для определения характера изменения кривой зависимости окислительно-восстановительного потенциала от концентрации остаточного (активного) хлора и pH были проведены дополнительные эксперименты. Цель проводимых исследований - определение эмпирической зависимости Eh от C_{Cl} и pH для возможности регулирования концен-

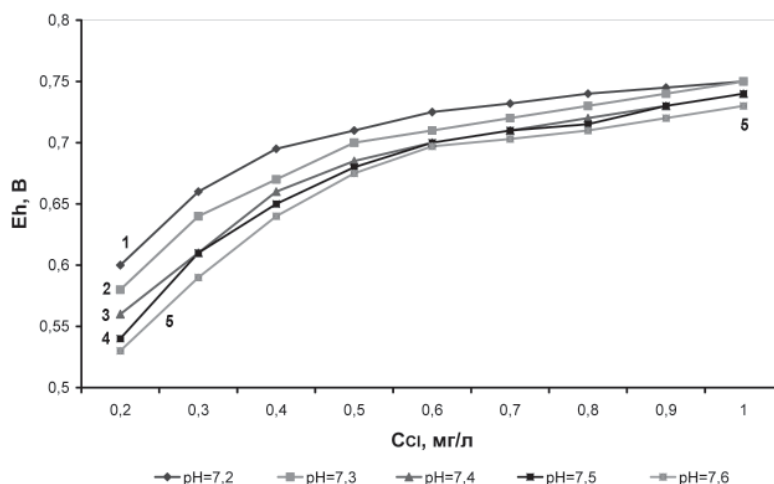


Рис. 3. Экспериментальные значения редокс-потенциала при увеличении концентрации хлора и pH воды.

трации остаточного хлора по измерению Eh при различном pH.

Исследования проводились в Анапском дельфинарии-океанариуме.

Параметры воды при проведении эксперимента:

Температура – 18 °С;

pH - 7,2, 7,3, 7,4, 7,5, 7,6.

Солесодержание - 16 г/л

Концентрация связанного хлора - 0,2 мг/л

Концентрации свободного хлора - 0,2±1 мг/л

Варьируемыми факторами являлись концентрация свободного хлора и pH, определяемый параметр – окислительно-восстановительный потенциал Eh , В. В каждом последующем опыте pH воды повышали на 0,1 единицы, после чего повторяли эксперимент по изучению зависимости Eh от C_{Cl} .

При проведении экспериментов были получены данные, представленные в табл. 4 и на рис. 3.

Определение эмпирической зависимости Eh от C_{Cl} произвели по методу наименьших квадратов [5]. При исследовании функций для определения эмпирической зависимости рассматривались степенная, показательная,

Таблица 4

Значения окислительно-восстановительного потенциала (Eh В) при различных pH и концентрации свободного хлора

№ эксп.	pH	Концентрация остаточного свободного хлора C_{Cl} , мг/л								
		0,2	0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	0,9	1,0
		Окислительно-восстановительный потенциал Eh , В								
1	7,2	0,600	0,660	0,695	0,710	0,725	0,732	0,740	0,745	0,750
2	7,3	0,580	0,640	0,670	0,700	0,710	0,720	0,730	0,740	0,750
3	7,4	0,560	0,610	0,660	0,685	0,700	0,710	0,720	0,730	0,740
4	7,5	0,540	0,610	0,650	0,680	0,700	0,710	0,715	0,730	0,740
5	7,6	0,530	0,590	0,640	0,675	0,697	0,703	0,710	0,720	0,730

дробно-линейная, логарифмическая, гиперболическая и дробно-рациональная функции. Наименьшая сумма квадратов отклонений вычисленных значений функции от опытных данных составила дробно-рациональная функция:

$$Eh = \frac{C_{Cl}}{a + b \cdot C_{Cl}}, \quad (4)$$

где a, b – эмпирические коэффициенты уравнения.

Значения эмпирических коэффициентов определяли способом, описанным ниже.

Ставим гипотезу, что дробно-рациональная зависимость применима к найденной экспериментальной зависимости Eh от C_{Cl} . По методу выравнивания [5] проверяем возможность использования эмпирической формулы. Для этого заменяем переменную Eh новой переменной $Y = C_{Cl}/Eh$.

Линейное уравнение, полученное при выравнивании, имеет вид:

$$Y = a + b \cdot C_{Cl}, \quad (5)$$

Коэффициенты уравнения (5) находим способом построчных средних. Для этого определим все известные варианты уравнения (5), после чего просуммируем первые пять уравнений и последние четыре, после чего решим систему двух уравнений с двумя неизвестными.

Для определения эмпирической зависимости $Eh = f(C_{Cl}; pH)$ вначале были найдены эмпирические коэффициенты a и b формулы (4) для всех исследуемых значений pH . Результаты вычислений представлены в *табл. 5*.

Коэффициенты a и b являются функциями от pH . Графики зависимости a от pH и b от pH представлены на *рис. 4, 5*.

Зависимость коэффициента a от pH описывается полиномиальной функцией:

$$a = -0,225pH^2 + 3,452pH - 13,114 \quad (6)$$

Квадрат коэффициента корреляции Пирсона для полиномиальной зависимости a от pH

Таблица 5

Результаты вычислений эмпирических коэффициентов функциональной зависимости (4)

№ эксперимента	Эмпирические коэффициенты	
	a	b
1	0,0781	1,2539
2	0,0979	1,2420
3	0,1115	1,2444
4	0,1216	1,2341

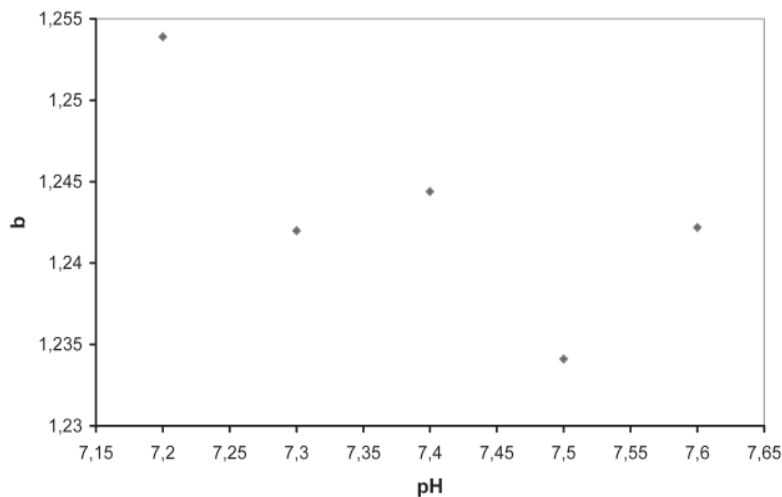


Рис. 4. Изменение коэффициента a при увеличении pH .

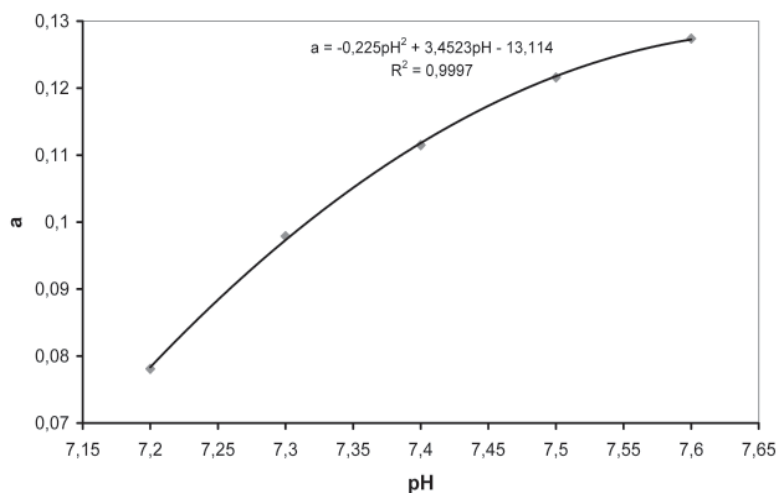


Рис. 5. Изменение коэффициента b при увеличении pH .

составляет $R^2 = 0,997$, что свидетельствует о высоком соответствии вычисленных значений функции и опытных данных.

Изменение коэффициента b не превысило 1,6 %, что свидетельствует о низком влиянии pH на данный коэффициент. Среднеарифметическое значение коэффициента составило:

$$b_{cp} = 1,243 \quad (7)$$

Подставив полученные значения (6) и (7) в формулу (4) получили:

$$Eh = \frac{C_{Cl}}{1,243 \cdot C_{Cl} - 0,225 \cdot pH^2 + 3,452 \cdot pH - 13,114}, \text{ В} \quad (8)$$

Отсюда:

$$C_{Cl} = \frac{Eh \cdot (-0,225 \cdot pH^2 + 3,452 \cdot pH - 13,114)}{1 - 1,2433 \cdot Eh}, \text{ мг/л} \quad (9)$$

Сравнение значений окислительно-восстановительного потенциала, полученных экспериментальным путем в опытах ДФЭ, а также расчетные значения, полученные при

использовании формулы (8), показали, что значения Eh совпадают в пределах уровня значимости 0,05.

rH₂ как критерий качества воды в бассейне для содержания дельфинов

Окислительно-восстановительный потенциал воды бассейна позволяет судить о количестве свободного (активного) хлора в чаше, однако не дает полного представления о качестве дезинфекции, качестве воды, реальных окислительных свойствах, которые несмотря на одинаковую концентрацию активного хлора изменяются при различных температуре воды и pH. Таким образом, Eh не может служить надежной характеристикой санитарного состояния воды в бассейне. Более объективным показателем процессов, проходящих в воде, является rH₂.

rH₂ – условный показатель качества воды. Для определения rH₂ не существует методов измерения, эта величина вычисляется по формуле Нернста [6]:

$$rH_2 = \frac{Eh}{0,0001 \cdot (273 + t^{\circ})} + 2 \cdot pH \quad (10)$$

Окислительно-восстановительный потенциал Eh зависит от концентрации ионов водорода в воде, с его помощью можно характеризовать окислительно-восстановительные условия только при постоянном значении pH. В противоположность этому rH₂ зависит только от концентрации восстановителя, поэтому rH₂ уже непосредственно характеризует окислительно-восстановительные условия.

Ключевые слова:

дельфинарий,
морская вода,
редокс-потенциал,
анализ воды,
регулирование

«Нейтральным» пунктом для окислительно-восстановительных реакций принимается rH₂ = 28. В случае, если rH₂ > 28, в воде преобладают окислительные процессы.

Оптимальными условиями качества воды в бассейне для содержания морских млекопитающих являются:

Температура –25 °С;

pH - 7,2;

Солесодержание - 16-20 г/л

Концентрация связанного хлора - 0,2 мг/л

Концентрации свободного хлора - 0,3 мг/л

Окислительно-восстановительный потенциал - 0,66 В

Рассчитаем значение показателя rH₂ для этих условий:

$$rH_2 = \frac{0,66}{0,0001 \cdot (273 + 25)} + 2 \cdot 7,2 = 36,6$$

Таким образом, оптимальным для содержания китообразных является rH₂ = 36,6. Отклонение в значении данного показателя свидетельствуют о снижении качества воды. Регулирование величины rH₂ может проводиться корректировкой концентрации остаточного свободного хлора в допустимых пределах и, следовательно, Eh, снижением pH до оптимального значения 7,2, а также изменением температуры воды. Следует учитывать, что при снижении температуры замедляется не только скорость размножения микроорганизмов, но и активность дезинфицирующего вещества, к тому же морские животные весьма болезненно реагируют на изменение температурного режима. Поэтому





к изменению температуры воды следует прибегать в крайних случаях. Значения rH_2 ниже 32,9, а также выше 40,5 свидетельствуют о возникновении аварийной ситуации – один или несколько параметров находятся за пределами допустимых значений для содержания морских млекопитающих.

Заключение

В заключение следует отметить, что регулирование остаточной концентрации хлора по величине rH_2 недопустимо, т.к. при компенсировании температуры воды и pH возможно повышение концентрации остаточного хлора выше максимально-

допустимых значений. Контроль остаточной концентрации хлора и регулирование его концентрации в автоматическом режиме должен производиться по показателю Eh.

Литература

1. Серпокрьлов Н.С. Водоподготовка бассейнов рециркуляционного типа для содержания морских млекопитающих / Н.С. Серпокрьлов, С.В. Кожин // Водоснабжение и канализация 2011. № 1-2. С. 48-58.
2. ГОСТ Р 53491.1-2009. Бассейны. Подготовка воды. Часть 1. Общие требования. М.: Стандартинформ, 2009. 47 с.
3. ГОСТ 18190. Вода питьевая. Методы определения содержания остаточного активного хлора. М.: ИПК Изд-во стандартов, 1974. 7 с.
4. Спиринов Н.А. Методы планирования и обработки результатов инженерного эксперимента. / Н.А. Спиринов, В.В. Лавров. Екатеринбург: ГОУ ВПО УГТУ-УПИ, 2004. 257 с.
5. Батунов Л.М. Математические методы в химической технике. / Л.М. Батунов, М.Е. Позин. Л.: Изд-во Химия, 1971. 824 с.
6. Возная Н.Ф. Химия воды и микробиология: Учеб. пособие для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Высш. школа, 1979. – 340 с.



N.S. Serpokrylov, S.V. Kozhin

REGULATION OF WATER QUALITY IN DOLPHIN POOLS BY REDOX POTENTIAL

Statistically significant factors of water redox potential influence on dolphins have been experimentally determined. Empirical dependence of free chlorine residual concentration,

redox potential and pH was found. That allows to regulate the quality of water in the pool automatically. The optimal value of the index rH_2 for the content of marine mammals was given.

Key words: dolphinarium, sea-water, redox-potential, water analysis, regulation