

УДК 502.7 : 504.06 : 577.1

© 1991 г.

О НЕКОТОРЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПРИНЦИПАХ ЭКОСИСТЕМ И ИХ ВЫРАЖЕНИИ В ФОРМЕ МАТЕРИАЛЬНЫХ НЕРАВЕНСТВ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УРОВНЯХ ИСХОДНОЙ ИНФОРМАЦИИ

Соколов Н. В.

С помощью принципа пороговости действия химических веществ на продуценты и консументы показана целесообразность оценок содержания различных компонентов экологических систем и подсистем в форме материальных неравенств. Сформулирован принцип сопряженного материально-характеристического дисбаланса, согласно которому неизвестная часть массы экологической системы может быть оценена с помощью неравенств, выражающих соотношения между массами компонентов и их вкладами в значение общей характеристики системы в целом. Показаны возможности использования материальных неравенств при различных уровнях исходной информации для осуществления мониторинга экосистем и планирования физико-химических природоохранных мероприятий.

Библиография -- 40 ссылок.

ОГЛАВЛЕНИЕ

| | |
|--|------|
| I. Введение | 2332 |
| II. Универсальные закономерности составов экологических систем и подсистем в форме неравенств | 2333 |
| III. Специфические закономерности составов гомогенных экологических подсистем | 2340 |
| IV. Специфические закономерности составов гетерогенных экологических подсистем | 2342 |
| V. Анализ отклонений от предельно возможных значений содержания веществ и скоростей химических реакций | 2345 |
| VI. Специфика оценки изменений в дисперсных экологических подсистемах при осуществлении природоохранных мероприятий | 2349 |
| VII. Основная закономерность составов простых и сложных би- и многокомпонентных экологических систем и подсистем | 2355 |
| VIII. Обеспечение непревышения предельно допустимых сбросов и выбросов загрязняющих веществ в окружающую среду при различных уровнях исходной информации | 2357 |

I. ВВЕДЕНИЕ

Для осуществления мониторинга в глобальном и региональном масштабах, прогнозирования изменения состояния экосистем и планирования природоохранных мероприятий необходимо массово и оперативно оценивать содержание различных компонентов, фаз, фракций, частей экологических систем и подсистем, а также устанавливать закономерности их составов.

Экологическая система представляет собой территориально (пространственно) обособленную целостную элементарную единицу биосферы, все компоненты которой тесно связаны друг с другом, или некоторую совокупность таких единиц [2].

Под экологической подсистемой будем понимать мысленно выделяемую или имеющую реальные физические границы часть экосистемы, которая

может содержать или не содержать продуценты, консументы и субстраты. При таком определении к экологическим подсистемам могут относиться сточные воды до и после очистки, жидкости, находящиеся в замкнутых системах водооборота, твердые отходы, складываемые на полигонах и загрязняющие литосферу, различные растворы и гетерогенные смеси, претерпевающие химические изменения в производственных и природных процессах, а также отдельные живые организмы и их части. При этом одной из особенностей экологических подсистем является возможность их взаимодействия в конечном счете с окружающей средой и находящимися в ней живыми организмами. Так, даже из замкнутой системы водооборота в случае ее разгерметизации происходит попадание различных веществ в природные водоемы, а выбросы аэрозолей и сбросы сточных вод промышленности вообще приводят к каждодневному загрязнению атмосферы и гидросферы. Из определения видно, что в отличие от самой экосистемы ее экологическая подсистема может быть как гомогенной, так и гетерогенной, состоять как из одного, так и из очень большого количества компонентов, являться частью природы или искусственно полученной смесью.

Принцип пороговости действия химических веществ на продуценты и консументы [1—14], во-первых, обуславливает целесообразность оценок содержания ряда веществ в окружающей среде и поступающих в нее сточных водах и газовых выбросах в форме материальных неравенств. Во-вторых, сами методы массового контроля состояния атмосферы, гидросферы [15—22] и литосферы не должны способствовать дополнительному антропогенному загрязнению химическими веществами. В-третьих, при их применении нужно добиваться наиболее эффективного использования собираемой со значительными материальными затратами исходной информации. В-четвертых, эти методы не должны приводить к гибели или негативным изменениям биологических объектов.

Трудности сбора детальной информации о состоянии экологических систем и подсистем и ее последующего использования [23, 24] приводят к необходимости установления универсальных закономерностей составов таких систем. Эти закономерности должны быть пригодны для практического использования даже при отсутствии полных данных и наличии различных уровней исходной информации.

Таким образом, для осуществления мониторинга в значительных масштабах, прогнозирования состояния и химической эволюции экологических систем и подсистем, а также планирования природоохранных мероприятий [24—30], требуется найти основную закономерность составов, применимую ко всему многообразию информационных условий, встречающихся на практике. При этом специфика экологических требований (принцип пороговости действия загрязняющих окружающую среду химических веществ) указывает на целесообразность использования неравенств при поиске такой закономерности.

II. УНИВЕРСАЛЬНЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОСТАВОВ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ И ПОДСИСТЕМ В ФОРМЕ НЕРАВЕНСТВ

Химические процессы в экологических подсистемах часто осуществляются при случайных колебаниях температуры, давления, концентрации реагентов, активности катализаторов и ингибиторов, напряженности магнитного поля и других параметров. Кроме того, как уже отмечалось, часто отсутствует исчерпывающая информация об экологической подсистеме. Эти обстоятельства обуславливают необходимость установления новых общих закономерностей, определяющих соотношения между количествами реагирующих веществ и продуктов химических реакций как в гомогенных, так и в гетерогенных экологических подсистемах.

Учитывая специфику экологических подсистем и принцип пороговости действия, попытаемся в условиях неполноты исходных данных сопоставить неизвестное количество компонента системы с легко теоретически вычисляемой или экспериментально определяемой величиной. Поясним идею такого подхода простым примером. Очевидно, что суммарная масса веществ с мольной массой, не меньшей заданной, не может быть больше массы всей системы. Разделив левую и правую части тривиального неравенства, соответствующего этому утверждению, на заданную мольную массу и приняв во внимание то, что слева при этом получится величина, превосходящая суммарное число молей таких веществ, в результате получим новое соотношение, согласно которому суммарное число молей веществ с мольной массой, не меньшей заданной, находящихся в некоторой экологической подсистеме (выделенном объеме), в любой момент времени при протекании химических реакций не может быть больше отношения общей массы системы к заданной мольной массе.

Воспользовавшись определением концентрации и средней плотности с помощью последней закономерности легко доказать, что мольные концентрации веществ, находящихся в некотором объеме пространства, в котором происходят химические превращения, в любой момент времени не могут быть больше отношений средней плотности всей системы в этот момент времени к мольным массам соответствующих веществ.

Проиллюстрировать возможность применения данной закономерности можно на примере промышленного получения серной кислоты контактным методом [31]. Это вещество оказывает сильное негативное действие при попадании его в окружающую среду. Пусть в абсорбционную башню вводится водный раствор серной кислоты плотностью 1841 кг/м^3 . Тогда, согласно установленной закономерности, в поступающем в башню растворе концентрация серной кислоты будет $\leq 18,79 \text{ кмоль/м}^3$. Если после реакции с SO_2 и охлаждения жидкой фазы плотность полученного раствора будет 1838 кг/м^3 , то на основании сформулированного выше утверждения найдем, что концентрация серной кислоты в полученном растворе будет меньше или равна $18,76 \text{ кмоль/м}^3$. Если исходный раствор серной кислоты содержал $98,2\% \text{ H}_2\text{SO}_4$, то концентрация серной кислоты была равна $18,45 \text{ кмоль/м}^3$. Конечный продукт с указанной плотностью при 15°C может представлять из себя $99,3\%$ -ную серную кислоту, причем ее концентрация будет равна $18,62 \text{ кмоль/м}^3$. Результаты, как видно из полученных значений, находятся в полном соответствии с установленной закономерностью.

Таким образом, постулированные выше общие закономерности позволяют оценить в каждый момент времени количества как исходных веществ, так и продуктов, находящихся в любом выделенном объеме даже при минимальной информации о химических реакциях, и влиянии многочисленных случайных факторов и массообменных процессов.

Для получения выражения, оценивающего массовые доли веществ экологических подсистем, запишем

$$\frac{m_k(t)}{M_z(t)} \leq \sum_{i=l(t)}^{i=l(t)} \frac{n_i(t)\mu_k}{M_z(t)} \leq \mu_k n_{\gamma d}(t), \quad (1)$$

где $M_z(t)$ — масса всей экологической подсистемы в момент времени t ; $n_i(t)$ и $m_i(t)$ — число молей и масса i -го вещества, находящегося в экологической подсистеме в момент времени t ; μ_k — мольная масса k -го вещества; $l(t)$ — число веществ, находящихся в подсистеме в момент времени t ; i — индекс суммирования такой, что в фиксированный момент времени t

выполняются неравенства

$$\mu_1 \leq \mu_2 \leq \mu_3 \leq \dots \leq \mu_{i-1} \leq \mu_i \leq \mu_{i+1} \leq \dots \leq \mu_{i(t)}, \quad (2)$$

k — некоторое фиксированное значение i ; $n_{y_d}^*(t) = \left[\sum_{i=1}^{i(t)} n_i(t) \right] / M_z(t) -$

удельное число молей — средняя характеристика экологической подсистемы, равная отношению суммарного числа молей всех веществ, находящихся в экологической подсистеме, к их суммарной массе.

Соотношение (1) позволяет сформулировать следующую теорему.

Теорема 1. При любых химических превращениях в экологических системах и подсистемах в любой момент времени массовая доля данного вещества не может быть больше произведения удельного числа молей в данный момент времени и мольной массы данного вещества.

Умножив члены неравенств (1) на среднюю плотность¹ всей экологической подсистемы $\bar{\rho}(t)$, получим выражение, позволяющее оценить концентрации компонентов экологической подсистемы по минимальному количеству данных. Оно позволяет сформулировать следующее правило.

Массовая концентрация любого из реагирующих веществ не может быть больше произведения удельного числа молей, средней плотности системы в данный момент времени и мольной массы этого вещества.

Используя идею материального дисбаланса применительно к мольным долям компонентов экологической подсистемы, составим последовательность неравенств

$$\frac{n_k(t)}{\sum_{i=1}^{i(t)} n_i(t)} \leq \sum_{i=1}^{i=k} \frac{n_i(t) \mu_i}{\mu_k \sum_{i=1}^{i(t)} n_i(t)} \leq [\mu_k n_{y_d}^*(t)]^{-1}, \quad (3)$$

где $n_i(t)$ — число молей i -го вещества; μ_i — мольная масса (масса одного моля) i -го вещества.

Воспользовавшись выражением (3), сформулируем вторую теорему.

Теорема 2. Мольная доля данного вещества при любых превращениях в экологических системах и подсистемах в любой момент времени не может быть больше величины, обратной произведению удельного числа молей на мольную массу данного вещества.

В связи с тем, что массовые и мольные доли вещества не могут быть больше единицы, их оценки ограничены значениями произведений: для массовых долей $\mu_k n_{y_d}^*(t) \leq 1$, а мольных $\mu_k n_{y_d}^*(t) \geq 1$. Поэтому выражения для их оценок целесообразно объединить в одно универсальное неравенство

$$\begin{aligned} & \frac{|1 - \mu_k n_{y_d}^*(t)| + \mu_k n_{y_d}^*(t) - 1}{2[\mu_k n_{y_d}^*(t) - 1]} \frac{n_k(t)}{\sum_{i=1}^{i(t)} n_i(t)} + \\ & + \frac{|1 - \mu_k n_{y_d}^*(t)| + 1 - \mu_k n_{y_d}^*(t)}{2[1 - \mu_k n_{y_d}^*(t)]} \frac{m_k(t)}{\sum_{i=1}^{i(t)} m_i(t)} \leq \end{aligned}$$

¹ Средняя плотность экологической подсистемы равна отношению массы всей подсистемы к ее объему.

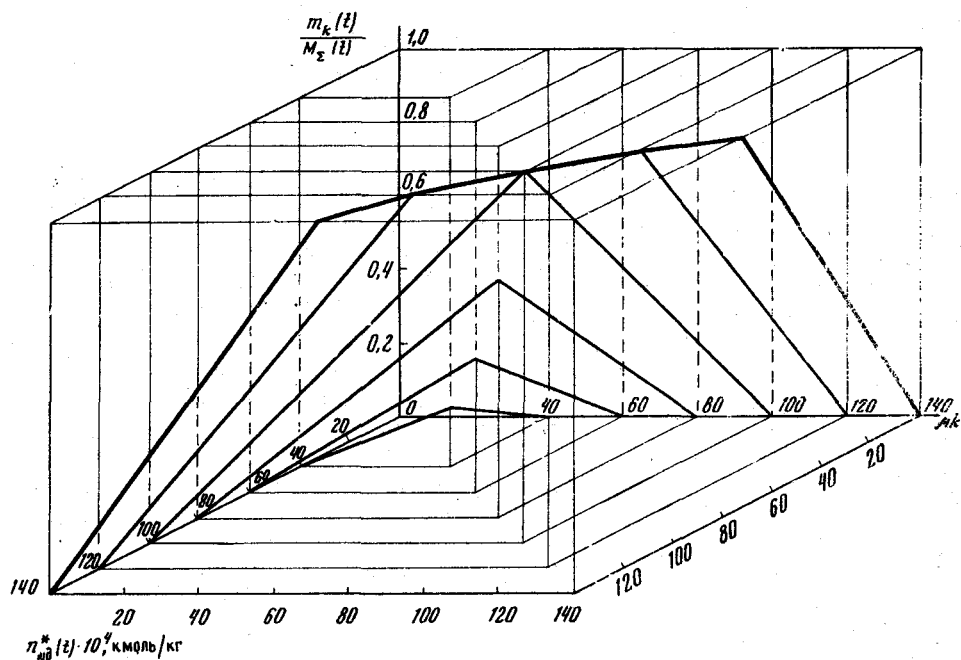


Рис. 1. Пространство возможных значений массовых долей веществ, составляющих экосистемы

Нанесены границы поверхности максимально возможных значений массовых долей веществ и линии пересечения поверхности максимально возможных значений массовых долей веществ с плоскостями, перпендикулярными осям ординат и абсцисс

$$\leq \frac{\mu_k n_{yd}^*(t) [|1 - \mu_k n_{yd}^*(t)| + 1 - \mu_k n_{yd}^*(t)]}{2[1 - \mu_k n_{yd}^*(t)]} +$$

$$+ [\mu_k n_{yd}^*(t)]^{-1} \frac{|1 - \mu_k n_{yd}^*(t)| + \mu_k n_{yd}^*(t) - 1}{2[\mu_k n_{yd}^*(t) - 1]}. \quad (4)$$

Следовательно, можно по минимальным количествам физико-химических данных при известном удельном числе молей системы оценивать содержания компонентов в экологических подсистемах. Новую введенную в работе среднюю характеристику — удельное число молей в случае гомогенных жидких экологических подсистем достаточно легко определить по понижению температуры замерзания раствора или повышению температуры его кипения, или осмометрическим методом; для газовых растворов эта величина однозначно выражается через давление, плотность и температуру.

Ряд практических задач охраны окружающей среды диктует необходимость оценки содержания веществ с большей (меньшей) заданной молекулярной массой. С этой целью аналогичным образом, используя принцип материального дисбаланса, составим последовательность неравенств, заменяя неизвестные нам массы и числа молей компонентов на большие их величины. В результате получим третью и четвертую теоремы, сформулированные следующим образом.

Теорема 3. Сумма массовых долей веществ с мольными массами, меньшими или равными заданной, в любой момент времени в экосистемах и экологических подсистемах не может быть больше произведения удельного числа молей, взятого в этот момент времени, и заданного значения мольной массы.

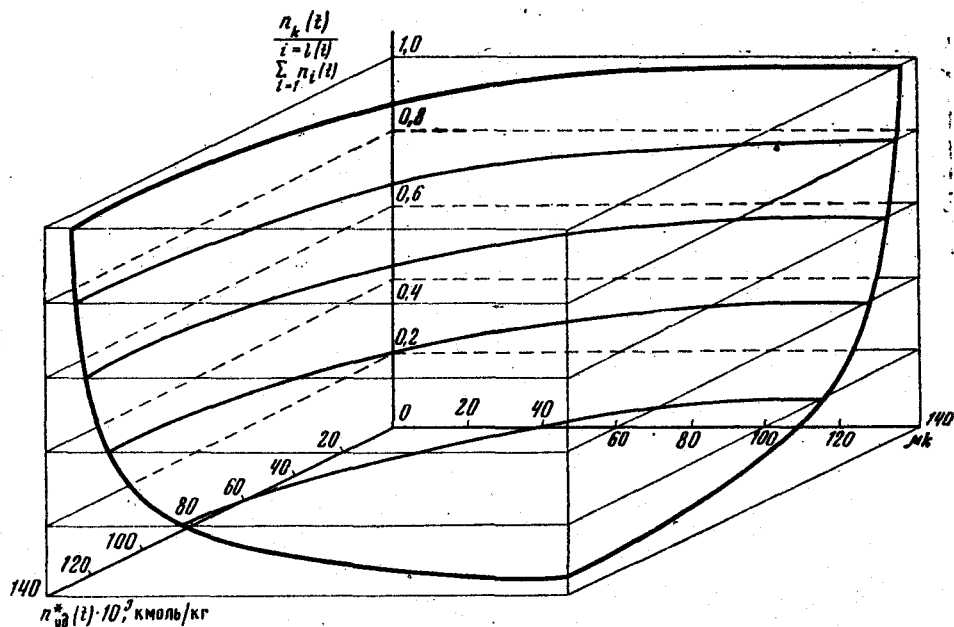


Рис. 2. Пространство возможных значений мольных долей веществ, составляющих экологические системы
Выделена поверхность максимально возможных значений мольных долей веществ экосистем

Теорема 4. Сумма мольных долей веществ с мольной массой, большей или равной заданной, для экологических систем и подсистем в любой момент времени не может быть больше величины, обратной произведению заданного значения мольной массы и удельного числа молей.

Таким образом, установлена объективно существующая взаимосвязь между содержанием компонента в системе, удельным числом молей и мольной массой. Эти закономерности позволяют выделить пространство значений возможных массовых и мольных долей компонентов, составляющих экологические подсистемы (см. рис. 1 и 2).

Довольно часто встречаются ситуации, когда кроме средней характеристики экологической подсистемы — удельного числа молей — известны также данные относительно ее качественного состава в данный момент времени. Для установления общих закономерностей составов многокомпонентных систем, применимых при таком уровне исходных данных, снова воспользуемся неравенствами. Способ достижения этой цели выразим в виде принципа сопряженного материально-характеристического дисбаланса: неизвестная часть массы экологической подсистемы может быть оценена при сопоставлении неравенств, выражающих соотношения между массами компонентов и их вкладов в значение общей характеристики всей подсистемы.

Запишем неравенство, связывающее число молей k -го компонента с общим числом молей в подсистеме

$$m_k(t)/\mu_k + [M_z(t) - m_k(t)]/\mu_{\max} \leq N_z(t), \quad (5)$$

где μ_{\max} — максимальное значение мольной массы компонентов; $N_z(t)$ — суммарное число молей всех веществ, составляющих систему.

Дополним соотношение (5) выражением, связывающим массу компонента с общей массой системы через количества молей остальных ве-

ществ, умноженных на минимальное значение молярной массы, а именно

$$m_k(t) + [N_z(t) - m_k(t)/\mu_k] \mu_{\min} \leq M_z(t). \quad (6)$$

Разделив неравенства (5) и (6) на массу всей системы, получим после алгебраических преобразований соотношения, позволяющие оценивать содержания компонентов в экологических подсистемах по удельному числу молей при известном качественном составе следующим образом:

$$\frac{m_k(t)}{M_z(t)} \leq \begin{cases} \mu_k \frac{n_{yd}^*(t) \mu_{\max} - 1}{\mu_{\max} - \mu_k} & \text{при } \mu_k n_{yd}^*(t) \leq 1, \\ \mu_k \frac{1 - \mu_{\min} n_{yd}^*(t)}{\mu_k - \mu_{\min}} & \text{при } \mu_k n_{yd}^*(t) > 1. \end{cases} \quad (7)$$

Области применения оценочных неравенств, составляющих выражение (7), были определены, исходя из условия $m_k(t)/M_z(t) \leq 1$.

Для вывода соотношений, связывающих молярные доли компонентов со средней физико-химической характеристикой всей системы, будем учитывать, что $n_k(t)/N_z(t) = m_k(t)/[\mu_k n_{yd}^*(t) M_z(t)]$. Тогда из выражения (7) получим

$$\frac{n_k(t)}{N_z(t)} \leq \begin{cases} \frac{n_{yd}^*(t) \mu_{\max} - 1}{n_{yd}^*(t) (\mu_{\max} - \mu_k)} & \text{при } \mu_k n_{yd}^*(t) \leq 1, \\ \frac{1 - \mu_{\min} n_{yd}^*(t)}{n_{yd}^*(t) (\mu_k - \mu_{\min})} & \text{при } \mu_k n_{yd}^*(t) > 1. \end{cases} \quad (8)$$

С помощью неравенств (4), (7), (8) можно оценивать массовые и молярные доли компонентов при двух уровнях неполной информации.

Расчеты по установленным универсальным закономерностям составов экологических подсистем при наличии и в отсутствие данных качественного анализа, выполненные с помощью ЭВМ по специально разработанному алгоритму и составленной в соответствии с ним на языке БЭЙСИК программе, подтвердили возможности их практического использования. Высокая степень обобщения приведенных неравенств позволяет учитывать любые химические, физические (в том числе ядерные) и физико-химические изменения в открытых, закрытых и изолированных экологических системах и подсистемах с учетом эффектов, связанных с массообменными процессами. Еще одной важной их особенностью является малая информационная емкость, т. е. возможность практического применения при малом количестве исходных данных.

В связи с тем, что в некоторых случаях для гомогенных и гетерогенных систем проще экспериментально измерить удельную теплоемкость и удельный объем, чем определить удельное число молей экологической подсистемы, найдем неравенства, связывающие парциальные молярные величины и состав при этих уровнях информации.

С этой целью, применяя принцип сопряженного материально-характеристического дисбаланса, составим неравенство для теплоемкостей, используя парциальную молярную теплоемкость k -го компонента в сле-

дующем виде:

$$C_k^m \frac{m_k(t)}{\mu_k} + [M_z(t) - m_i(t)] \left(\frac{C^m}{\mu} \right)_{\min} \leq C_z(t). \quad (9)$$

Здесь C_k^m — парциальная молярная теплоемкость k -го компонента; $C_z(t)$ — суммарная теплоемкость всей экологической подсистемы в момент времени t ; $(C^m/\mu)_{\min}$ — минимальное значение отношения парциальной молярной теплоемкости к молярной массе (минимальное значение парциальной удельной теплоемкости).

Сопряженное с соотношением (9) неравенство получим, выражая массу компонентов с помощью поглощаемых ими бесконечно малых количеств теплоты при повышении температуры всей экологической подсистемы на бесконечно малую величину. Таким образом,

$$\frac{\mu_k \delta Q_k}{\delta T C_k^m} + \frac{(\delta Q_z - \delta Q_k)}{\delta T} \left(\frac{C^m}{\mu} \right)_{\max}^{-1} \leq M_z(t), \quad (10)$$

где δQ_z — бесконечно малое количество теплоты, поглощенное всей экологической подсистемой; δQ_k — бесконечно малое количество теплоты, поглощенное k -м компонентом; δT — бесконечно малое увеличение температуры системы при поглощении теплоты; $(C^m/\mu)_{\max}$ — максимальное значение отношения парциальной молярной теплоемкости молярной массы для данной системы (максимальное значение парциальной теплоемкости).

Поделив неравенства (9) и (10) на массу системы и учитывая то, что

$$\delta Q_z = M_z(t) \delta T \bar{C}_{yd}(t) \text{ и} \\ \bar{C}_{yd}(t) = C_z(t)/M_z(t),$$

получим соотношение, связывающее удельную теплоемкость всей системы $\bar{C}_{yd}(t)$ с парциальной молярной теплоемкостью и содержанием данного компонента

$$\frac{m_k(t)}{M_z(t)} \leq \begin{cases} \frac{\bar{C}_{yd}(t) - (C^m/\mu)_{\min}}{C_k^m/\mu_k - (C^m/\mu)_{\min}} \\ \text{при } \bar{C}_{yd}(t) \mu_k / C_k^m < 1, \\ (C^m/\mu)_{\max} - \bar{C}_{yd}(t) \\ (C^m/\mu)_{\max} - C_k^m/\mu_k \\ \text{при } \bar{C}_{yd}(t) \mu_k / C_k^m \geq 1, \end{cases} \quad (11)$$

Из выражения (11) вытекает правило

Массовая доля любого компонента, находящегося в выделенной экологической системе (подсистеме) в данный момент времени не может быть больше отношения произведения его молярной массы и удельной теплоемкости всей системы (подсистемы) к его парциальной молярной теплоемкости.

Им можно воспользоваться, когда неизвестны значения парциальных молярных теплоемкостей составляющих экологическую подсистему других компонентов. Например, средняя удельная теплоемкость человека, представляющего собой сложную экологическую подсистему, составляет 3,59 кДж/(кг·К) [32]. Следовательно, на основании такого значения удельной теплоемкости экологической подсистемы можно прийти к выводу, что воды в человеческом организме будет не более 86%. Такой результат соответствует действительности, так как по данным работы [32] массовая доля воды в человеческом организме составляет 0,75.

Используем понятия парциальных мольных объемов компонентов для получения новых соотношений. Составив неравенство с парциальным мольным объемом, получим соотношение, означающее, что *массовая доля любого компонента в фиксированный момент времени не может быть больше отношения его мольной массы к произведению его парциального мольного объема и средней плотности всей системы в этот момент времени.*

Для случая, когда известен диапазон изменения парциальных мольных объемов, составим два сопряженных соотношения дисбаланса объема и массы и, объединив их, после алгебраических преобразований, получим

$$\frac{m_k(t)}{M_z(t)} \leq \begin{cases} \frac{1/\bar{\rho}(t) - (v^m/\mu)_{\min}}{v_k^m/\mu_k - (v^m/\mu)_{\min}} \\ \text{при } v_k^m/\mu_k > 1/\bar{\rho}(t), \\ \frac{(v^m/\mu)_{\max} - 1/\bar{\rho}(t)}{(v^m/\mu)_{\max} - v_k^m/\mu_k} \\ \text{при } v_k^m/\mu_k \leq 1/\bar{\rho}(t), \end{cases} \quad (12)$$

где $\bar{\rho}(t)$ — средняя плотность экологической подсистемы в момент времени t ; $(v^m/\mu)_{\min}$ и $(v^m/\mu)_{\max}$ — минимальное и максимальное значения отношений парциального мольного объема к мольной массе; v_k^m — парциальный мольный объем k -го компонента.

Аналогично были составлены неравенства, позволяющие в условиях неполных данных выражать соотношение между количествами компонентов, их удельными теплотами сгорания и удельной теплотой сгорания всей экологической подсистемы путем составления материальных неравенств дисбалансов массы компонентов и теплоты сгорания. При этом, в частности, удалось показать, что *массовая доля любого вещества экологической подсистемы в данный момент времени не может быть больше произведения удельной теплоты сгорания системы и отношения мольной массы к мольной теплоте сгорания данного вещества.*

Для выявления связи между удельной радиоактивностью физико-химических систем с содержанием в них радиоактивных изотопов при неполных данных были составлены неравенства, выражающие дисбалансы общей радиоактивности через массовые доли веществ и массы. При этом показано, что *массовая доля радиоактивных изотопов не может быть больше отношения удельной радиоактивности физико-химической системы в данный момент времени к удельной радиоактивности этих изотопов.*

III. СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОСТАВОВ ГОМОГЕННЫХ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПОДСИСТЕМ

Найдем общие взаимосвязи ряда легко определяемых среднестатистических характеристик гомогенных систем, таких как показатель преломления, кратность ослабления излучения и т. п., с содержанием в них компонентов.

С помощью обобщенного уравнения Дебая удалось найти соотношение между показателем преломления гомогенной системы n и содержанием k -го компонента

$$\frac{m_k(t)}{M_x(t)} \leq \begin{cases} \left[r_{\max} - \frac{n^2-1}{(n^2+2)\bar{\rho}(t)} \right] / (r_{\max}-r_k) \\ \text{при } r_k \leq (n^2-1)/[(n^2+2)\bar{\rho}(t)] \\ \left[\frac{n^2-1}{(n^2+1)\bar{\rho}(t)} - r_{\min} \right] / (r_k-r_{\min}) \\ \text{при } r_k > (n^2-1)/[(n^2+2)\bar{\rho}(t)], \end{cases} \quad (13)$$

где r_k — удельная рефракция k -го компонента; r_{\max} и r_{\min} — максимальное и минимальное значения удельной рефракции веществ, составляющих гомогенную систему.

С помощью составленных соотношений дисбаланса молекулярной рефракции и числа атомов удалось в условиях неполной информации по значениям относительного показателя преломления оценивать максимально возможное число атомов в молекулах.

Тот факт, что для гомогенных систем легко измерить долю поглощенного излучения, позволяет сопоставить ее с содержанием веществ в многокомпонентных системах в условиях неполной информации. Исходя из закона Ламберта — Бугера — Бэра, получим соотношение, которое позволяет сформулировать следующее правило.

Мольная концентрация каждого компонента в растворе не может превышать отношения натурального логарифма кратности ослабления падающего излучения слоем раствора единичной толщины к коэффициенту мольной экстинкции.

Применяя принцип материально-характеристического дисбаланса к случаям поглощения излучения, можно установить следующее соотношение:

$$\frac{m_k(t)}{M_x(t)} \leq \begin{cases} \left[\frac{1}{\rho(t)L} \ln \frac{I_0}{I} - \epsilon_{\min}^{\text{уд}} \right] / (\epsilon_k^{\text{уд}} - \epsilon_{\min}^{\text{уд}}) \\ \text{при } \epsilon_k^{\text{уд}} \geq [\bar{\rho}(t)L]^{-1} \ln I_0/I, \\ \left[\epsilon_{\max}^{\text{уд}} - \frac{1}{\bar{\rho}(t)L} \ln \frac{I_0}{I} \right] / (\epsilon_{\max}^{\text{уд}} - \epsilon_k^{\text{уд}}) \\ \text{при } \epsilon_k^{\text{уд}} < [\bar{\rho}(t)L]^{-1} \ln I_0/I. \end{cases} \quad (14)$$

Здесь L — толщина слоя, через который проходит излучение; I_0 и I — интенсивность падающего и проходящего излучения; $\epsilon_{\max}^{\text{уд}}$ и $\epsilon_{\min}^{\text{уд}}$ — максимальная и минимальная удельные экстинкции; $\epsilon_k^{\text{уд}}$ — удельная экстинкция k -го компонента.

Составив аналогичным образом неравенство для электропроводности, заметим, что число эквивалентов в единичном объеме любого вещества, диссоциирующего на ионы в растворе, не может быть больше отношения удельной электропроводности гомогенной системы к эквивалентной электропроводности данного вещества при бесконечном разбавлении.

Для систем, содержащих высокомолекулярные соединения, на основе составления материальных неравенств дисбаланса найдем взаимосвязь средневязкостной, среднечисловой и средневесовой молекулярных масс с распределением фракций макромолекул. Удалось показать, что массовая доля макромолекул с молекулярной массой больше или равной заданной не может быть больше отношения средневязкостной молекулярной массы к заданной, возведенного в степень, показатель которой равен параметру уравнения Марка — Хувинка, а числовая доля

макромолекул с молекулярной массой больше или равной заданной не может быть больше отношения средневязкостной молекулярной массы к заданной.

IV. СПЕЦИФИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ СОСТАВОВ ГЕТЕРОГЕННЫХ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПОДСИСТЕМ

При рассмотрении гетерогенных систем возникают новые задачи, связанные с определением их фазового и фракционного состава, а также меры раздробленности фаз. В связи с этим для установления общих закономерностей фазового состава гетерогенных систем составим соотношения дисбаланса объема и массы, выражая их с помощью средней плотности всей системы, минимальной и максимальной плотностей составляющих ее фаз. В результате получим соотношение, связывающее объемную долю той или иной фракции со средней плотностью гетерогенной системы в следующем виде:

$$\frac{V_k^\Phi(t)}{V_z(t)} \leq \begin{cases} [\bar{\rho}(t) - \rho_{\min}] / (\rho_k - \rho_{\min}) & \text{при } \rho_k > \bar{\rho}(t), \\ [\rho_{\max} - \bar{\rho}(t)] / (\rho_{\max} - \rho_k) & \text{при } \rho_k \leq \bar{\rho}(t), \end{cases} \quad (15)$$

где $V_k^\Phi(t)$ — объем k -й фазы (фракции); $V_z(t)$ — объем всей гетерогенной системы; ρ_k — плотность k -й фазы.

Следовательно, объемная доля фазы (фракции) гетерогенной системы не может быть больше отношения отклонений средней плотности всей гетерогенной системы и плотности этой фазы (фракции) от минимального или максимального значения плотности гетерогенной системы.

Из неравенств, выражающих материально-объемный дисбаланс, получим

$$\frac{m_k^\Phi(t)}{M_z(t)} \leq \begin{cases} \frac{1/\bar{\rho}(t) - 1/\rho_{\max}}{1/\rho_k - 1/\rho_{\max}} & \text{при } \rho_k < \bar{\rho}(t), \\ \frac{1/\rho_{\min} - 1/\bar{\rho}(t)}{1/\rho_{\min} - 1/\rho_k} & \text{при } \rho_k \geq \bar{\rho}(t), \end{cases} \quad (15a)$$

позволяющее сформулировать следующее правило.

Массовая доля фазы (фракции) экологической гетерогенной подсистемы не может быть больше отношения отклонений среднего удельного объема всей экологической гетерогенной подсистемы и удельного объема данной фазы (фракции) от минимального или максимального значения удельного объема подсистемы.

В качестве примера рассмотрим применение этого правила для определения массовой доли одного из компонентов ДНК краба *Cancer Borealis*. Средняя плотность этой ДНК в растворе CsCl составляет $\bar{\rho}(t) = 1694 \text{ кг/м}^3$, а ее максимальная плотность равна 1700 кг/м^3 , а плотность сателлитной полосы составляет 1681 кг/м^3 . Исходя из соотношения (15a), оценим массовую долю сателлитной полосы. При этом $m_k^\Phi(t)/M_z(t) \leq 0,313$, что соответствует действительности (по экспериментальным данным центрифугирования в градиенте плотности [32] относительное количество минорного компонента ДНК краба *Cancer Borealis*

Таблица 1

**Экспресс-оценки влажности экологической подсистемы (активного ила),
полученные в условиях неполной информации, и значения влажности,
найденные с помощью высушивания ***

| Средняя плотность активного ила, кг/м ³ | Плотность воды, кг/м ³ | Найденная влажность активного ила, % | Экспресс-оценка влажности активного ила, % | Относительная погрешность экспресс-оценки, % |
|--|-----------------------------------|--------------------------------------|--|--|
| 1000,8 | 996,3 | 99,12 | ≤99,52 | 0,40 |
| 1009,2 | 1002,3 | 99,13 | ≤99,32 | 0,19 |
| 1002,4 | 993,8 | 99,29 | ≤99,14 | -0,15 |
| 1002,4 | 994,3 | 99,24 | ≤99,19 | -0,05 |
| 1001,24 | 998,8 | 99,24 | ≤99,76 | 0,52 |
| 998,72 | 998,62 | 99,06 | ≤99,99 | 0,93 |
| 1001,43 | 998,80 | 99,15 | ≤99,74 | 0,59 |
| 1000,57 | 998,23 | 99,35 | ≤99,77 | 0,42 |
| 1002,27 | 998,80 | 98,65 | ≤99,65 | 1,01 |
| 1003,33 | 998,71 | 98,35 | ≤99,54 | 1,21 |
| 1000,94 | 994,76 | 99,23 | ≤99,38 | 0,15 |
| 998,96 | 994,70 | 99,25 | ≤99,57 | 0,32 |
| 997,9 | 994,62 | 99,02 | ≤99,67 | 0,65 |
| 999,48 | 995,78 | 98,94 | ≤99,63 | 0,69 |
| 1001,72 | 992,88 | 99,01 | ≤99,12 | 0,11 |
| 999,48 | 996,40 | 99,25 | ≤99,69 | 0,44 |
| 996,93 | 995,84 | 99,40 | ≤99,96 | 0,56 |
| 997,38 | 996,86 | 99,34 | ≤99,94 | 0,60 |
| 999,11 | 996,11 | 99,30 | ≤99,70 | 0,40 |

* Опыты проведены под руководством автора в Академии коммунального хозяйства.

равно 0,3). Для ДНК мыши средняя плотность 1700 кг/м³, а максимальная 1701 кг/м³. Тогда для части с плотностью, равной 1690 кг/м³, массовая доля, согласно правилу, будет ≤0,09, причем по опытным данным работы [33] она приблизительно равна 0,08. Таким образом, результаты экспериментов свидетельствуют о практических возможностях применения установленных соотношений к гетерогенным экологическим подсистемам.

В частном случае, когда неизвестны максимальные и минимальные значения удельных объемов составляющих систему фаз, из соотношения (15а) вытекает, что *массовая доля фазы (фракции) экологической гетерогенной подсистемы не может быть больше отношения ее плотности к средней плотности всей экологической гетерогенной подсистемы.*

Используем последнее положение для прогнозирования содержания воды в экологической подсистеме — активном иле, представляющем собой сложную гетерогенную систему, содержащую микроорганизмы и твердые дисперсные частицы с окружающей их водной дисперсионной средой. При сравнении экспресс-оценок влажности активного ила с величинами водосодержания, найденными в результате высушивания (табл. 1), видно, что во всех случаях отклонение экспресс-оценок влажности активного ила от ее точного значения практически не превышает 1,21%. Незначительное превышение значения влажности, определенного после высушивания, над максимально возможной величиной, задаваемой экспресс-оценками в двух случаях из 19, объясняется погрешностями измерений.

Следовательно, можно считать, что установленное соотношение между массовой долей фазы (фракции) экологической гетерогенной системы и отношением ее плотности к средней плотности всей системы действительно выполняется на практике и позволяет осуществлять экспресс-

оценки влажности активного ила — специфической экологической подсистемы, применяемой на очистных станциях для охраны окружающей среды от растворенных в сточных водах веществ.

Составим неравенство дисбаланса удельных теплоемкостей

$$m_k^\Phi(t)C_{\Phi_k} + [M_\Sigma(t) - m_k^\Phi(t)]C_{\Phi_{\min}} \leq M_\Sigma(t)\bar{C}_{\text{уд}}(t). \quad (16)$$

Здесь $m_k^\Phi(t)$ — масса k -й фазы; $C_{\Phi_k}^{\text{уд}}$ — удельная теплоемкость k -й фазы; $C_{\Phi_{\min}}^{\text{уд}}$ — минимальное значение удельной теплоемкости фаз. Массовый дисбаланс с помощью теплоемкостей запишем следующим образом:

$$m_k^\Phi(t) + [M_\Sigma(t)\bar{C}_{\text{уд}}(t) - m_k^\Phi(t)C_{\Phi_k}^{\text{уд}}]/C_{\Phi_{\max}} \leq M_\Sigma(t). \quad (17)$$

После преобразований и объединения выражений (16) и (17) приходим к следующему положению.

Массовая доля данной фазы, находящейся в гетерогенной системе, не может быть больше отношения отклонений удельной теплоемкости всей гетерогенной системы и парциальной удельной теплоемкости этой фазы от минимального или максимального значения удельных теплоемкостей фаз гетерогенной системы.

Используя принцип материально-характеристического дисбаланса, установим общие закономерности раздробленности фаз и распределения частиц по размерам. Решая такую задачу, с помощью последовательности неравенств получим соотношения, эквивалентные таким утверждениям.

Массовая доля фракции частиц гетерогенной системы не может быть больше одной трети произведения удельной поверхности всей системы, плотности дисперсной фазы и максимального значения радиуса частиц этой фракции; массовая доля любой фракции частиц раздробленной фазы не может быть больше произведения удельного числа частиц на массу частицы максимального размера в этой фракции.

Анализ процесса адсорбции многокомпонентной смеси можно также осуществить в условиях неполной информации с помощью идеи материального дисбаланса. При этом оказалось, что

$$\Gamma_k(t) \leq \begin{cases} (V_\Sigma(0)\bar{\rho}(0) - \bar{\rho}(t)V_\Sigma(t))/(\mu_k S_{\text{уд}} M_\Gamma), & \text{если неизвестен качественный состав смеси адсорбатов;} \\ \frac{[N_\Sigma(0) - N_\Sigma(t)]\mu_{\max} - [V_\Sigma(0)\bar{\rho}(0) - V_\Sigma(t)\bar{\rho}(t)]}{M_\Gamma S_{\text{уд}}(\mu_{\max} - \mu_k)} & \text{при известном качественном составе смеси адсорбатов,} \\ \frac{\bar{\rho}(0)V_\Sigma(0) - \bar{\rho}(t)V_\Sigma(t) - \mu_{\min}[N_\Sigma(0) - N_\Sigma(t)]}{M_\Gamma S_{\text{уд}}(\mu_k - \mu_{\min})} & \text{если } \mu_k < [V_\Sigma(0)\bar{\rho}(0) - V_\Sigma(t)\bar{\rho}(t)]/[N_\Sigma(0) - N_\Sigma(t)]; \\ \text{при известном качественном составе смеси адсорбатов,} & \\ \text{если } \mu_k \geq [V_\Sigma(0)\bar{\rho}(0) - V_\Sigma(t)\bar{\rho}(t)]/[N_\Sigma(0) - N_\Sigma(t)]. & \end{cases} \quad (18)$$

Здесь M_Γ и $S_{\text{уд}}$ — масса и удельная поверхность адсорбента; $\Gamma_k(t)$ — адсорбция k -го компонента из смеси адсорбтивов в момент времени t . Таким образом, удается проанализировать адсорбцию в условиях малого количества исходных данных.

V. АНАЛИЗ ОТКЛОНЕНИЙ ОТ ПРЕДЕЛЬНО ВОЗМОЖНЫХ ЗНАЧЕНИЙ СОДЕРЖАНИЯ ВЕЩЕСТВ И СКОРОСТЕЙ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Для ряда задач охраны окружающей среды требуется не только указывать интервалы возможных значений содержаний веществ, но и осуществлять точечные прогнозы этих величин, оценивать возможные отклонения. В результате теоретического анализа были выведены формулы, показавшие, что для любого наперед заданного абсолютного или относительного отклонения содержания компонента от его максимально возможного значения могут существовать такие экологические подсистемы, у которых реальное отклонение равно заданному. Это означает, что точки, соответствующие различным экологическим подсистемам, могут сплошь заполнить пространство возможных значений содержания компонентов, определяемое соотношением средней характеристики системы и однотипной ей меры свойств компонентов.

Используем универсальные закономерности составов для точечных оценок содержания компонентов в экологических подсистемах. При минимальном объеме исходных данных в качестве $x_{\text{оц}}$ — точечной оценки массовой доли компонентов с $\mu_i > \mu_k$ целесообразно положить

$$x_{\text{оц}} = 1 - n_{\text{уд}}^*(t) \mu_k / 2. \quad (19)$$

Относительная погрешность такой оценки

$$\frac{\left| x_{\text{оц}} - \sum_{\mu_i > \mu_k} m_i(t) / M_{\Sigma}(t) \right|}{\sum_{\mu_i > \mu_k} m_i(t) / M_{\Sigma}(t)} \leq \frac{n_{\text{уд}}^*(t) \mu_k}{2[1 - n_{\text{уд}}^*(t) \mu_k]}. \quad (20)$$

В случае, когда имеются также данные качественного анализа, точечные прогнозы уточняются. В такой ситуации, как вытекает из установленных соотношений, точечную оценку массовой доли веществ с удельными теплоемкостями, большими или равными заданному значению $C_k^{\text{уд}}$, можно осуществить с помощью формулы

$$x_{\text{оц}}^c = 1 - (1/2) [\bar{C}_{\text{уд}}(t) - C_{\text{min}}^{\text{уд}}] / (C_k^{\text{уд}} - C_{\text{min}}^{\text{уд}}) \quad (21)$$

при относительной погрешности

$$\frac{\left| x_{\text{оц}}^c - \sum_{\substack{C_i^{\text{уд}} \geq C_k^{\text{уд}} \\ C_i^{\text{уд}} \gg C_k^{\text{уд}}}} m_i(t) / M_{\Sigma}(t) \right|}{\sum_{\substack{C_i^{\text{уд}} \geq C_k^{\text{уд}} \\ C_i^{\text{уд}} \gg C_k^{\text{уд}}}} m_i(t) / M_{\Sigma}(t)} \leq \frac{\bar{C}_{\text{уд}}(t) - C_{\text{min}}^{\text{уд}}}{2[C_k^{\text{уд}} - \bar{C}_{\text{уд}}(t)]}. \quad (22)$$

Неравновесные концентрации реагентов и продуктов систем можно также оценить с помощью констант равновесия для закрытых гомогенных систем. Для этого из решения уравнения, содержащего константу равновесия и исходные концентрации продуктов и реагентов химической реакции, определяется равновесное значение химической переменной [33], с помощью которой находятся точечные прогнозы значений концентраций реагентов и продуктов и априорные оценки их погрешностей.

Априорные оценки абсолютных погрешностей точечных оценок скоростей химических реакций при неизвестном отношении концентраций реагентов

| Реакция | Порядок реакции | Константа скорости реакции | Суммарная концентрация реагентов, кг/м ³ | Абсолютная погрешность точечного прогноза скорости реакции, кмоль/м ³ ·с | Априорная абсолютная оценка погрешности прогноза скорости реакции, кмоль/м ³ ·с |
|--|-----------------|---|---|---|--|
| Взаимодействие трифенилметилхлорида с метиловым спиртом | 3 | $4,48 \cdot 10^{-3}$ (кмоль/м ³) ⁻¹ ·с ⁻¹ | 31,281 | $3,407 \cdot 10^5$ | $\leq 3,545 \cdot 10^{-5}$ |
| $\text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + (1/2) \text{O}_2$ | 2 | 100,6 (кмоль/м ³) ⁻¹ ·с ⁻¹ | $1,84 \cdot 10^{-3}$ | $7,9 \cdot 10^{-8}$ | $\leq 8 \cdot 10^{-8}$ |
| $\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}=\text{C}-\text{COOH} + \text{I}_2 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5-\text{Cl}=\text{Cl}-\text{COOH}$ | 2 | $1,02 \cdot 10^{-3}$ (кмоль/м ³) ⁻¹ ·с ⁻¹ | 10,039 | $2,965 \cdot 10^{-7}$ | $\leq 3,465 \cdot 10^{-7}$ |
| Термический распад диоксана | 1,5 | $5,8 \cdot 10^{-3}$ (кмоль/м ³) ^{-0,5} ·с ⁻¹ | 1,45 | $1,23 \cdot 10^{-5}$ | $\leq 1,23 \cdot 10^{-5}$ |
| $\text{CH}_3\text{CHBrCOO}^- + \text{OH}^- \rightarrow \text{Br}^- + \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COO}^-$ | 2 | $5,73 \cdot 10^{-4}$ (кмоль/м ³) ⁻¹ ·с ⁻¹ | 77,786 | $6,069 \cdot 10^{-5}$ | $\leq 6,193 \cdot 10^{-5}$ |

Для прогнозирования результатов изменения составов экологических систем и подсистем в условиях неполной информации необходимо проанализировать возможные отклонения скоростей химических реакций от своих максимальных значений. В результате теоретического исследования было показано, что в реальных условиях в силу существования ограничений плотности растворов и общего давления смеси газов скорости химических превращений имеют относительный максимум. Скорость химической реакции при учете первого ограничения, как оказалось, достигает своего относительного максимального значения при мольных концентрациях реагирующих веществ, прямо пропорциональных отношениям кинетических порядков по этим веществам к их мольным массам, а при ограниченном значении максимального общего давления газовой смеси в реакторе скорость химической газофазной реакции достигает своего максимального значения в случае, если парциальные давления реагентов относятся друг к другу так же, как и кинетические порядки по этим веществам.

Установленные возможные интервалы изменения скоростей химических реакций позволили осуществлять точечные прогнозы их значений и оценивать абсолютные погрешности таких прогнозов в условиях неполной информации. В табл. 2 приведены результаты таких прогнозов. Значения констант скоростей для расчетов были взяты из работы [34]. Во всех проанализированных случаях такие прогнозы оправдывались.

С помощью максимально возможных значений скоростей химических реакций были выведены формулы для оценок концентраций и массы продуктов, образующихся в результате превращений в экологических подсистемах, а также неравенства для априорной оценки их точности.

Во многих практически важных случаях при осуществлении природоохранных мероприятий, дыхании, пищеварении и других процессах взаимодействия организмов с компонентами окружающей среды протекают параллельные химические реакции. При этом для оценки массовой доли реагентов, образующих монотонно не убывающую последовательность реакционной способности, можно записать последовательность не-

равенств

$$\begin{aligned}
 \sum_{i=1}^{l_s} m_i(t) &\leq \sum_{i=1}^{j-1} m_i(0) + [1 - \kappa_j(t)] \sum_{i=j}^{l_s} m_i(0) \leq \\
 &\leq [1 - \kappa_j(t)] \sum_{i=1}^{l_s} m_i(0) + \kappa_j(t) \mu_{j-1} \sum_{i=1}^{j-1} m_i(0) \mu_i^{-1} \leq \\
 &\leq \left\{ 1 - \kappa_j(t) \left[1 - \mu_{j-1} \sum_{i=1}^{l_s} n_i(0) / \sum_{i=1}^{l_s} m_i(0) \right] \right\} \sum_{i=1}^{l_s} m_i(0). \quad (23)
 \end{aligned}$$

Здесь $\kappa_j(t)$ — степень превращения j -го вещества в момент времени t ; $1 \leq j \leq l_s$; l_s — число реагентов, образующих последовательность реакционной способности.

Из выражения (23) вытекает следующая закономерность.

Массовая доля веществ смеси, образующих ряд с монотонно неубывающей реакционной способностью, не вступивших в параллельные химические реакции, не может быть больше суммы величины, дополняющей степень превращения какого-либо вещества, входящего в эту смесь, до единицы, и произведения этой степени превращения на мольный вес предыдущего в ряде реакционной способности вещества и удельного числа молей исходной смеси веществ, образующих данный ряд.

В случае, если имеет место монотонное невозрастание реакционной способности, будет справедлива другая последовательность неравенств:

$$\begin{aligned}
 \sum_{i=1}^{l_s} n_i(t) &\leq [1 - \kappa_j(t)] \sum_{i=1}^j n_i(0) + \sum_{i=j+1}^{l_s} n_i(0) \leq \\
 &\leq \sum_{i=1}^{l_s} n_i(0) [1 - \kappa_j(t)] + \kappa_j(t) \sum_{i=j+1}^{l_s} n_i(0) \leq \\
 &\leq \left\{ 1 - \kappa_j(t) \left[1 - \sum_{i=j+1}^{l_s} n_i(0) \mu_i / \left(\mu_{j+1} \sum_{i=1}^{l_s} n_i(0) \right) \right] \right\} \sum_{i=1}^{l_s} n_i(0) \leq \\
 &\leq \left\{ 1 - \kappa_j(t) \left[1 - \sum_{i=1}^{l_s} m_i(0) / \left(\mu_{j+1} \sum_{i=1}^{l_s} n_i(0) \right) \right] \right\} \sum_{i=1}^{l_s} n_i(0). \quad (24)
 \end{aligned}$$

На основании соотношений (24) сформулируем новую закономерность:

Суммарная мольная доля не вступивших к моменту времени t в параллельные химические реакции веществ, образующих ряд с монотонно не возрастающей реакционной способностью, не может быть больше суммы величины, дополняющей до единицы степень превращения любого из веществ, составляющих ряд реакционной способности, и отношения этой степени превращения к произведению мольной массы следующего после выбранного вещества на удельное число молей исходной смеси веществ, составляющих ряд реакционной способности.

Используем установленные закономерности протекания параллельных химических реакций для точечных оценок результатов химических

превращений такого типа. При этом можно записать

$$\frac{m_{\text{пр}}^{\text{он}}(t)}{\sum_{i=1}^{l_s} m_i(0)} = 1 - \frac{1}{2} [1 - \kappa_j(t) [1 - \mu_{j-1} n_{\text{уд}}^*(0)]], \quad (25)$$

где $m_{\text{пр}}^{\text{он}}(t)$ — точечная оценка суммарной массы веществ, составляющих ряд реакционной способности и вступивших в химические превращения, $n_{\text{уд}}^*(0)$ — удельное число молей этих веществ при $t=0$.

Как следует из соотношений (23) и (25), относительная погрешность такой точечной оценки должна удовлетворять неравенству

$$\frac{\left| m_{\text{пр}}^{\text{он}}(t) / \sum_{i=1}^{l_s} m_i(0) - \sum_{i=1}^{l_s} [m_i(0) - m_i(t)] / \sum_{i=1}^{l_s} m_i(0) \right|}{\sum_{i=1}^{l_s} [m_i(0) - m_i(t)] / \sum_{i=1}^{l_s} m_i(0)} \leq \frac{1 - \kappa_j(t) (1 - \mu_{j-1} n_{\text{уд}}^*(0))}{2 [\kappa_j(t) (1 - \mu_{j-1} n_{\text{уд}}^*(0))]} \quad (26)$$

Аналогичным образом осуществляется точечная оценка мольной доли прореагировавших веществ с использованием соотношения (24).

К совокупности веществ, образующих ряды с монотонно не возрастающей или монотонно не убывающей реакционной способностью в параллельных химических реакциях, относятся различные смеси нефтепродуктов, членов генетических и гомологических рядов и т. п., попадающие в окружающую среду и присутствующие в различных экологических подсистемах.

Точечные оценки результатов параллельных химических реакций в экологических системах можно уточнить, если имеются данные о μ_{min}^* и μ_{max}^* — минимальных и максимальных мольных массах веществ, составляющих последовательности с монотонно не убывающей или монотонно не возрастающей реакционной способностью. Так как

$$\sum_{i=1}^{j-1} m_i(0) \leq \mu_{j-1} \sum_{i=1}^{j-1} n_i(0),$$

то, исходя из дисбаланса числа молей смеси, получим

$$\sum_{i=1}^{j-1} m_i(0) / \mu_{j-1} + \left[\sum_{i=1}^{l_s} m_i(0) - \sum_{i=1}^{j-1} m_i(0) \right] / \mu_{\text{max}}^* \leq n_{\text{уд}}^*(0) \sum_{i=1}^{l_s} m_i(0).$$

Следовательно,

$$\sum_{i=1}^{j-1} m_i(0) / \sum_{i=1}^{l_s} m_i(0) \leq \frac{n_{\text{уд}}^*(0) - 1 / \mu_{\text{max}}^*}{1 / \mu_{j-1} - 1 / \mu_{\text{max}}^*}.$$

На основании последнего выражения найдем соотношение для случая монотонно не убывающей реакционной способности смеси с известными значениями μ_{max}^* и μ_{min}^*

$$\sum_{i=1}^{l_s} [m_i(0) - m_i(t)] / \sum_{i=1}^{l_s} m_i(0) \geq \kappa_j(t) \left[1 - \frac{n_{\text{уд}}^*(0) - 1 / \mu_{\text{max}}^*}{1 / \mu_{j-1} - 1 / \mu_{\text{max}}^*} \right].$$

Это позволяет осуществить точечную оценку

$$m_{\text{нр}}^{\text{оц}}(t) / \sum_{i=1}^{i_s} m_i(0) = 1 - \frac{1}{2} \left\{ 1 - \kappa_j(t) \left[1 - \frac{n_{\text{гд}}^*(0) - 1/\mu_{\text{max}}^*}{1/\mu_{j-1} - 1/\mu_{\text{max}}^*} \right] \right\}$$

и априорную оценку модуля относительной погрешности

$$\frac{\left| m_{\text{нр}}^{\text{оц}}(t) - \sum_{i=1}^{i_s} [m_i(0) - m_i(t)] \right|}{\sum_{i=1}^{i_s} [m_i(0) - m_i(t)]} \leq \left\{ 1 - \kappa_j(t) \left[1 - \frac{n_{\text{гд}}^*(0) - 1/\mu_{\text{max}}^*}{1/\mu_{j-1} - 1/\mu_{\text{max}}^*} \right] \right\} / 2$$

$$/ 2\kappa_j(t) \left[1 - \frac{n_{\text{гд}}^*(0) - 1/\mu_{\text{max}}^*}{1/\mu_{j-1} - 1/\mu_{\text{max}}^*} \right].$$

Для случая монотонно не возрастающей реакционной способности смеси после аналогичных выкладок получим

$$\sum_{i=1}^{i_s} [n_i(0) - n_i(t)] / \sum_{i=1}^{i_s} n_i(0) \geq \kappa_j(t) \left(1 - \frac{1/n_{\text{гд}}^*(0) - \mu_{\text{min}}^*}{\mu_{j+1} - \mu_{\text{min}}^*} \right).$$

Следовательно, число молей прореагировавших веществ, составляющих смесь с монотонно не возрастающей реакционной способностью, можно оценить с помощью выражения

$$n_{\text{нр}}^{\text{оц}}(t) / \sum_{i=1}^{i_s} n_i(0) = 1 - \frac{1}{2} \left\{ 1 - \kappa_j(t) \left[1 - \frac{1/n_{\text{гд}}^*(0) - \mu_{\text{min}}^*}{\mu_{j+1} - \mu_{\text{min}}^*} \right] \right\}$$

при гарантированной относительной погрешности

$$\frac{\left| n_{\text{нр}}^{\text{оц}}(t) - \sum_{i=1}^{i_s} [n_i(0) - n_i(t)] \right|}{\sum_{i=1}^{i_s} n_i(0)} \leq \left\{ 1 - \kappa_j(t) \left(1 - \frac{1/n_{\text{гд}}^*(0) - \mu_{\text{min}}^*}{\mu_{j+1} - \mu_{\text{min}}^*} \right) \right\} / 2$$

$$/ 2\kappa_j(t) \left(1 - \frac{1/n_{\text{гд}}^*(0) - \mu_{\text{min}}^*}{\mu_{j+1} - \mu_{\text{min}}^*} \right).$$

VI. СПЕЦИФИКА ОЦЕНКИ ИЗМЕНЕНИЙ В ДИСПЕРСНЫХ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ ПОДСИСТЕМАХ ПРИ ОСУЩЕСТВЛЕНИИ ПРИРОДООХРАННЫХ МЕРОПРИЯТИЙ

Попадающие в окружающую среду дисперсные частицы, образующиеся в результате промышленной деятельности человека, оказывают значительное негативное воздействие на консументы и продуценты. Для прогнозирования количества дисперсных загрязнителей, поступающих в гидросферу и атмосферу вместе со сточными водами и газовыми выбросами, необходимо оценить эффективность очистки сточных вод и газовых выбросов в результате природоохранных мероприятий. Характе-

ристикой процесса удаления дисперсных частиц из экологической подсистемы является степень разделения (очистки) κ_p — величина, показывающая массовую долю дисперсной фазы уловленной техническими средствами защиты природы. Другой параметр — относительный унос ϵ равен массовой доле оставшихся в жидкости или газе частиц дисперсной фазы после очистки. Между степенью разделения (очистки) и относительным уносом существует очень простая зависимость:

$$\kappa_p = 1 - \epsilon.$$

Если после завершения природоохранных мероприятий не произошло сжатия или разрежения очищаемых жидких и газообразных сред, то относительный унос будет равен отношению выходной и входной массовых концентраций дисперсной фазы.

Учитывая специфику дисперсных систем и используя вероятностную трактовку процессов разделения, запишем выражение для степени разделения κ_p в виде

$$\kappa_p = \int_0^{\infty} P_{11}(r, t|B) dF_1(r), \quad (27)$$

где $F_1(r)$ — интегральная функция распределения частиц дисперсной фазы по размерам в момент времени ввода дисперсной системы в аппарат для разделения; $P_{11}(r, t|B)$ — условная вероятность отделения (попадания в сборник, предназначенный для дисперсной фазы) к моменту времени t молекулы, находившейся в частице, имевшей при вводе в аппарат радиус r , при условии попадания всех частиц и молекул дисперсной среды в сборники разделяемых фаз.

При разделении гетерогенных систем в аппаратах непрерывного действия может происходить диспергирование частиц, вызванное наличием градиентов скоростей в потоках, ударов частиц о внутренние поверхности аппаратов и друг о друга. Образующиеся мелкие осколки частиц (при неизменных других характеристиках: плотности, значениях заряда) в большинстве случаев отделяются труднее, чем целые частицы. Если измельчение происходит только в момент ввода частиц в аппарат, то эффективность сепарации будет меньше, чем при постепенном диспергировании до такой же степени. Поэтому

$$\kappa_p \geq \int_0^{\infty} P_{11}(r, t|B \cap \text{Con}) dF_{1,p}(r), \quad (28)$$

где $F_{1,p}(r)$ — интегральная функция распределения частиц по размерам после измельчения; $P_{11}(r, t|B \cap \text{Con})$ — условная вероятность отделения частиц, сохранивших свои первоначальные размеры, при условии их попадания в одну из зон разделения (в один из сборников).

Для дальнейших выкладок введем понятие квазикрупности разделения порядка α . Эту величину r_{α} определим как такой радиус частицы, что для $r \geq r_{\alpha}$ справедливо

$$P_{11}(r, t|B \cap \text{Con}) \geq 1 - \alpha.$$

Из такого определения следует, что в общем случае r_{α} зависит от текущего времени t . Применение понятия квазикрупности разделения позволяет учесть экспериментально наблюдавшиеся эффекты уноса отдельных крупных частиц из-за случайных воздействий, вихрей в потоках дисперсионных сред, при полном отделении более мелких.

Используя $r_{s\alpha}$, запишем следующее неравенство:

$$\int_0^{\infty} P_{11}(r, t | B \cap \text{Con}) dF_1^{\text{др}}(r) \geq (1 - \alpha) \int_{r_{s\alpha}}^{\infty} dF_1^{\text{др}}(r). \quad (29)$$

Тогда

$$\kappa_p \geq (1 - \alpha) [1 - F_1^{\text{др}}(r_{s\alpha})]. \quad (30)$$

В свою очередь

$$\int_0^{r_{s\alpha}} dF_1^{\text{др}}(r) \leq r_{s\alpha}^n \int_0^{r_{s\alpha}} r^{-n} dF_1^{\text{др}}(r) \leq r_{s\alpha}^n \int_0^{\infty} r^{-n} dF_1^{\text{др}}(r), \quad (31)$$

при этом

$$\overline{r_{\text{др}}^{-n}} = \int_0^{\infty} r^n dF_1^{\text{др}}(r) \quad \text{и} \quad \int_0^{r_{s\alpha}} dF_1^{\text{др}}(r) = F_1^{\text{др}}(r_{s\alpha}). \quad (32)$$

В итоге имеем

$$F_1^{\text{др}}(r_{s\alpha}) \leq \overline{r_{\text{др}}^{-n}} r_{s\alpha}^n. \quad (33)$$

Следовательно,

$$\kappa_p \geq (1 - \alpha) (1 - \overline{r_{\text{др}}^{-n}} r_{s\alpha}^n). \quad (34)$$

Доказанное универсальное соотношение для степени разделения справедливо при любом виде функции распределения частиц по размерам. Это неравенство применимо как к непрерывным, так и к периодическим процессам разделения гетерогенных систем. Для его практического использования необходимо определить при каком-либо положительном значении n величину $\overline{r_{\text{др}}^{-n}}$. С этой целью выразим $\overline{r_{\text{др}}^{-3}}$ через частичную концентрацию $v_{\text{др}}$ после дробления. В случае частиц произвольной формы частичная концентрация равна

$$v = \frac{C_0}{\beta_{\phi} \rho_1} \int_0^{\infty} \frac{dF_1(r)}{r^3} = \frac{C_0 \overline{r^{-3}}}{\beta_{\phi} \rho_1}. \quad (35)$$

Здесь β_{ϕ} — коэффициент, равный отношению объема частицы к кубу ее характерного размера (для частиц сферической формы $\beta_{\phi} = (4/3\pi)$; C_0 — концентрация частиц дисперсной фазы.

Если частицы дисперсной фазы нерастворимы в дисперсионной среде, то частичную концентрацию после дробления можно найти по формуле

$$v_{\text{др}} = \beta_{\text{ч}} C_0 \overline{r^{-3}} / (\beta_{\phi} \rho_1), \quad (36)$$

где $\beta_{\text{ч}}$ — коэффициент дробления, показывающий, во сколько раз увеличилось число частиц при диспергировании.

Из равенства (36) следует, что $v_{\text{др}} = \beta_{\text{ч}} v$. С другой стороны,

$$v_{\text{др}} = C_0 \overline{r_{\text{др}}^{-3}} / (\beta_{\phi} \rho_1).$$

Следовательно,

$$\overline{r_{\text{др}}^{-3}} = \beta_{\text{ч}} \beta_{\phi} \rho_1 v / C_0. \quad (37)$$

Отношение v/C_0 будем называть удельным числом частиц и обозначим через $n_{\text{уд}}$. Заметим, что произведение $\beta_{\phi} \rho_1 |r_{s\alpha}^3$ есть не что иное, как $m_{\text{ч}}(r_{s\alpha})$ — масса частицы, с радиусом, равным квазикрупности разделения.

Тогда, подставив выражение (37) в неравенство (34), получим

$$\kappa_p \geq (1-\alpha)[1-\beta_n m_n(r_{*a})v/C_0]. \quad (38)$$

Выразим $\overline{r^{-1}}$ с помощью удельной поверхности. Для частиц произвольной формы

$$S_{уд} \geq 3\rho_1^{-1} \int_0^\infty r^{-1} dF_1(r). \quad (39)$$

Это неравенство переходит в равенство в случае сферических частиц с идеально гладкой поверхностью. Поэтому

$$\overline{r^{-1}} \leq S_{уд}\rho_1/3. \quad (40)$$

Для $\overline{r_{др}^{-1}}$ также можно записать

$$\overline{r_{др}^{-1}} \leq S_{уд}^{др}\rho_1/3 \text{ или } \overline{r_{др}^{-1}} \leq \beta_n S_{уд}\rho_1/3,$$

где $S_{уд}^{др}$ — удельная поверхность после диспергирования; β_n — коэффициент, показывающий, на сколько увеличилась удельная поверхность за счет дробления частиц. С помощью последнего неравенства из соотношения (34) получим

$$\kappa_p \geq (1-\alpha)[1-\beta_n S_{уд}\rho_1 r_{*a}/3]. \quad (41)$$

При осуществлении процесса разделения за счет работы, совершаемой внешними силами A , может происходить деформация частиц, их дробление и выделение тепла Q . Обозначим через $m_1^+(t)$ массу дисперсной фазы, поступившей в аппарат к моменту времени t ; $\Delta H_{деф}$ — изменение внутренней энергии гетерогенной системы при деформации частиц. Для систем, не содержащих высокодисперсных фракций, при стационарном осуществлении процесса разделения можно записать

$$A = \Delta U_{деф} + Q + m_1^+(t)[S_{уд}^{др} - S_{уд}]\sigma. \quad (42)$$

Откуда

$$S_{уд}^{др} = (A - \Delta U_{деф} - Q)/[\sigma m_1^+(t)] + S_{уд}. \quad (43)$$

Следовательно,

$$\beta_n = (A - \Delta U_{деф} - Q)/[\sigma S_{уд} m_1^+(t)] + 1. \quad (44)$$

Так из простых энергетических соотношений находится коэффициент β_n , учитывающий явление диспергирования при разделении. Из формулы (44) видно, что при прочих равных условиях с ростом удельной поверхности поступающей в аппарат гетерогенной системы значение коэффициента β_n уменьшается, т.е. с увеличением дисперсности уменьшается интенсивность измельчения.

В отсутствие диспергирования коэффициент $\beta_n = \beta_n = 1$, а соотношения (38) и (41) принимают вид

$$\kappa_p \geq (1-\alpha)[1-n_{уд}m_n(r_{*a})], \quad (45)$$

$$\kappa_p \geq (1-\alpha)(1-S_{уд}r_{*a}\rho_1/3). \quad (46)$$

Значения r_{*a} можно определить не только теоретическим, но и опытным путем. При этом для эксперимента нужно использовать агрегативно устойчивую суспензию (эмульсию или аэрозоль) с известным гранулометрическим составом.

При пренебрежимо малом влиянии случайных воздействий, например при осаждении грубодисперсных частиц в гравитационном поле, можно считать, что все частицы крупнее некоторого радиуса r_{*a} , называемого крупностью разделения, полностью отделяются. При выполнении этого

условия из неравенств (45) и (46), положив в них $\alpha=0$, найдем

$$\kappa_p \geq 1 - n_{yd} m_n(r_{*0}), \quad (47)$$

$$\kappa_p \geq 1 - S_{yd} r_{*0} \rho_1 / 3. \quad (48)$$

При анализе процессов разделения часто пользуются понятием относительного уноса (проскока) ε . По определению $\varepsilon = 1 - \kappa_p$. Из неравенств (47) и (48) получим

$$\varepsilon \leq n_{yd} m_n(r_{*0}), \quad (49)$$

$$\varepsilon \leq S_{yd} \rho_1 r_{*0} / 3. \quad (50)$$

Результаты теоретического исследования, выражаемые неравенствами (45) и (46) целесообразно сформулировать в виде следующих теорем.

Теорема 5. *Относительный унос (отношение выходной и входной массовых концентраций) дисперсной фазы не может быть больше суммы заданной вероятности и произведения величины, дополняющей до единицы заданную вероятность, удельного числа частиц и массы не отделяемой с заданной вероятностью частицы.*

Теорема 6. *Относительный унос (отношение выходной и входной массовых концентраций) дисперсной фазы не может быть больше суммы заданной вероятности и одной трети произведения удельной поверхности, величины, дополняющей до единицы заданную вероятность, плотности дисперсной фазы и радиуса частицы, не отделяемой с заданной вероятностью.*

Для оценки максимально возможной степени разделения введем понятие квазикрупности уноса $r_{e\alpha}$ порядка α . Величину $r_{e\alpha}$ определим как такой радиус частиц, что для $r < r_{e\alpha}$ вероятность $P_{11}(r, t | B \cap \text{Con}) \leq \alpha$.

С помощью $r_{e\alpha}$, учитывая возможность дробления частиц, получим

$$\begin{aligned} \kappa_p &\leq \int_0^\infty P_{11}(r, t | B \cap \text{Con}) dF_1(r) \leq \\ &\leq \alpha \int_0^{r_{e\alpha}} dF_1(r) + \int_{r_{e\alpha}}^\infty P_{11}(r, t | B \cap \text{Con}) dF_1(r). \end{aligned} \quad (51)$$

Так как $P_{11}(r, t | B \cap \text{Con}) \leq 1$, то

$$\int_{r_{e\alpha}}^\infty P_{11}(r, t | B \cap \text{Con}) dF_1(r) \leq \int_{r_{e\alpha}}^\infty dF_1(r). \quad (52)$$

В связи с этим

$$\int_0^\infty P_{11}(r, t | B \cap \text{Con}) dF_1(r) \leq 1 - F_1(r_{e\alpha}) + \alpha F_1(r_{e\alpha}). \quad (53)$$

Так как

$$F_1(r_{e\alpha}) \geq 1 - \int_{r_{e\alpha}}^\infty (r/r_{e\alpha})^n dF_1(r) \geq 1 - r_{e\alpha}^{-n} \int_0^\infty r^n dF_1(r). \quad (54)$$

то

$$F_1(r_{e\alpha}) \geq 1 - \overline{r^n} / r_{e\alpha}^n. \quad (55)$$

Следовательно,

$$\kappa_p \leq \alpha + (1 - \alpha) \overline{r^n} / r_{e\alpha}^n. \quad (56)$$

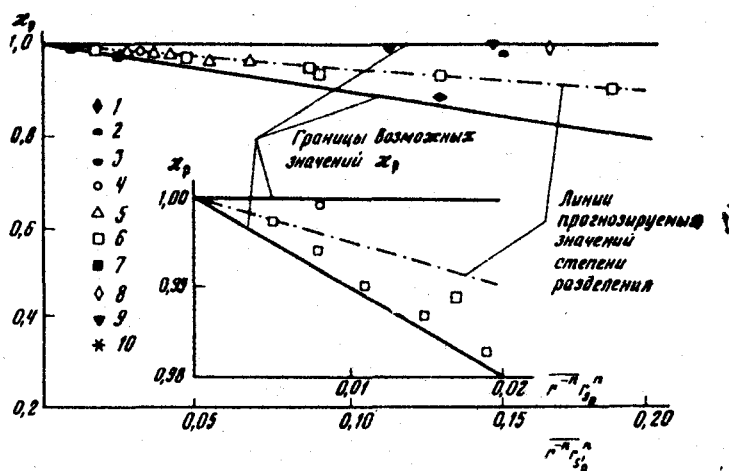


Рис. 3. Точечные оценки степени разделения (очистки) дисперсных систем

| Точка | Разделяемая (очищаемая) система | Аппарат для разделения |
|-------|---------------------------------|--------------------------------------|
| 1 | Водная эмульсия масла | Ультрацентрифуга |
| 2 | Табачная пыль | Рукавный фильтр, ткань сукно № 2 |
| 3 | Табачная пыль | Рукавный фильтр, ткань нитрон № 5114 |
| 4 | Водяные капли | Циклон |
| 5 | Суспензия каолина | Центробежный сепаратор «Плава-Э» |
| 6 | Суспензия поливинилхлорида | Трубчатая центрифуга |
| 7 | Суспензия каолина | Трубчатая центрифуга |
| 8 | Суспензия кварцевого стекла | Стаканчиковая центрифуга |
| 9 | Суспензия шлама аммофоса | Отстойник |
| 10 | Угольный порошок | Грохот |

На основании полученного результата сформулируем теорему.

Теорема 7. Степень разделения дисперсной системы не может быть больше суммы порядка квазикрупности уноса и произведения величины, дополняющей до единицы порядок квазикрупности, и отношения начального момента n -го порядка случайной величины радиуса частицы к квазикрупности уноса, возведенной в n -ю степень.

С помощью доказанных соотношений можно также осуществить точечные оценки степени разделения дисперсных систем повышенной точности. Учитывая, что при $\alpha=0$ относительный унос $\varepsilon \leq r_s^{-n} r_{s_0}^n$, запишем выражения для точечной оценки степени разделения

$$x_{\text{оц.}} = 1 - \overline{r_s^{-n} r_{s_0}^n} / 2 \quad (57)$$

и априорной оценки модуля ее относительной погрешности

$$\frac{|x_p - x_{\text{оц.}}|}{x_p} \leq \frac{r_{s_0}^n \overline{r^{-n}}}{2x_p} \leq \frac{r_{s_0}^n \overline{r^{-n}}}{2(1 - r_{s_0}^n \overline{r^{-n}})} \quad (58)$$

При $n=1$ из двух последних соотношений найдем

$$\begin{aligned} x_{\text{оц.}} &= 1 - S_{\text{уд}} \rho_1 r_{s_0} / 6 \text{ и} \\ \frac{|x_p - x_{\text{оц.}}|}{x_p} &\leq \frac{S_{\text{уд}} \rho_1 r_{s_0}}{6 - 2S_{\text{уд}} \rho_1 r_{s_0}} \end{aligned} \quad (59)$$

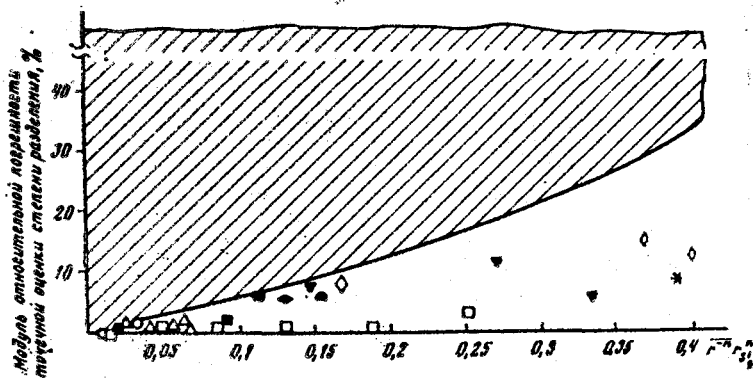


Рис. 4. Область возможных значений модуля относительной погрешности точечных оценок степени разделения дисперсных систем повышенной точности. Обозначения точек см. рис. 3. Заштрихована область невозможных значений модуля относительной погрешности (точечной оценки степени разделения повышенной точности)

а при $n=3$ они примут следующий вид:

$$\kappa_{оп.} = 1 - n_{уд} m_n(r_{so})/2 \text{ и}$$

$$\frac{|\kappa_p - \kappa_{оп.}|}{\kappa_p} \leq \frac{n_{уд} m_n(r_{so})}{2[1 - n_{уд} m_n(r_{so})]} \quad (60)$$

Как и следовало ожидать, все экспериментальные точки, полученные различными авторами [35–38], оказались вблизи линии прогнозируемых значений степени разделения, и ни одна из них не попала в заштрихованную область невозможных значений (рис. 3, 4). При этом чем ближе оказывались на рис. 4 точки, построенные по опытным значениям к оси абсцисс, тем точнее осуществлялась априорная точечная оценка степени разделения дисперсных систем [38].

VII. ОСНОВНАЯ ЗАКОНОМЕРНОСТЬ СОСТАВОВ ПРОСТЫХ И СЛОЖНЫХ БИ- И МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ ЭКОЛОГИЧЕСКИХ СИСТЕМ И ПОДСИСТЕМ

Сопоставление установленных выше закономерностей составов гомогенных и гетерогенных экологических подсистем позволяет выявить общие черты, свойственные им, и перейти к решению задачи по выявлению и формулированию основной закономерности составов экологических систем и подсистем, обобщающей полученные результаты теоретического исследования.

Все неравенства содержаний веществ, доказанные как для гомогенных, так и для гетерогенных систем, при известных данных качественного анализа оказалось возможным свести к виду:

$$\mathfrak{D}_i(t) \leq (\bar{S}(t) - S_r)/(S_i - S_r). \quad (61)$$

Здесь $\mathfrak{D}_i(t)$ — доля (массовая или мольная, или объемная) компонента, фазы, фракции, составляющей экологическую подсистему; $\bar{S}(t)$ — некоторая средняя физико-химическая характеристика системы; S_r — граничное (минимальное или максимальное) значение однотипной с ней меры свойства вещества системы; S_i — мера свойств i -го компонента.

Неравенство (61) эквивалентно следующей формулировке теоремы.

Теорема 8. Доля любого компонента (фазы, фракции) экологических систем и подсистем не может быть больше отношения отклонений средней

характеристики всей системы (подсистемы) в целом и однотипной ей меры свойства компонента, фазы, фракции от своего максимального или минимального значения.

Разновидности выражения доли однозначно связаны со способом усреднения физико-химической характеристики экологической системы (подсистемы). Например, если это удельное число молей, то $\mathcal{D}_i(t)$ будет являться массовой долей, а если $\bar{S}(t)$ — средняя плотность, то $\mathcal{D}_i(t)$ — уже объемная доля.

Объединив всю совокупность установленных соотношений, получим следующее равенство:

$$\mathcal{D}_i(t) = K_i(t) \bar{S}(t) / S_i, \quad (62)$$

отражающее основную закономерность составов многокомпонентных экологических подсистем и экосистем.

Относительные количества (содержания) веществ, фаз, фракций, частей, подсистем, находящихся в любых экологических системах (подсистемах), в каждый момент времени могут быть численно оценены путем сопоставления с отношениями средней (общей) характеристики системы (подсистемы) к однотипным мерам свойств веществ, фаз, фракций, частей, подсистем, умноженных на коэффициенты, всегда меньше или равные единице, дискретно не увеличивающиеся вместе с неопределенностью оценки при росте уровня достоверной исходной информации.

Для практического использования основной закономерности составов экологических подсистем и систем оказалось необходимым вычислять значения коэффициентов, входящих в равенство (62). В связи с этим был разработан алгоритм расчета этих коэффициентов при различных уровнях исходных данных и составлена его блок-схема. Для случаев неполной информации удалось вывести формулы, позволяющие вычислять значения коэффициентов основной закономерности. Показаны возможности определения величин коэффициентов $K_i(t)$ по термодинамическим и кинетическим параметрам при более высоких уровнях исходных данных.

На основании установленной основной закономерности составов оказалось возможным графически изображать изменения составов многокомпонентных экологических систем и подсистем в координатах $\bar{S}(t)$, S_i , $\mathcal{D}_i(t)$.

Таблица 3

Коэффициенты основной закономерности составов экологических систем и подсистем при нулевой неопределенности оценок содержаний компонентов

| Экологическая подсистема | Компоненты | Средняя характеристика | Содержание, мас. доля | $K_i(t)$ |
|-------------------------------|--|--------------------------------|-----------------------|----------|
| Трехкомпонентный порошок | KNO_3 | Удельная теплота растворения | 50,0 | 0,64 |
| | $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | | 33,3 | 0,07 |
| | KCl | | 16,7 | 0,17 |
| Двухкомпонентный порошок | KNO_3 | То же | 33,3 | 0,94 |
| | $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ | | 66,7 | 0,31 |
| Водный раствор метанола | H_2O | Удельный объем раствора | 45,8 | 0,40 |
| | CH_3OH | | 54,2 | 0,60 |
| Водный раствор HNO_3 | H_2O | Удельная теплоемкость раствора | 80,0 | 0,95 |
| | HNO_3 | | 20,0 | 0,05 |
| Газовая смесь | $\text{H}_2 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}$ | Удельное число молей | 3,0 | 0,29 |
| | | | 47,0 | 0,28 |
| | | | 50,0 | 0,55 |
| Человек | H_2O | Удельная теплоемкость | 75 | 0,87 |
| Активный ил | H_2O | Удельный объем | 99,12 | 0,996 |
| | H_2O | | 98,35 | 0,988 |

С помощью установленной основной закономерности составов показано, что *общая (средняя) характеристика всей системы (удельная теплоемкость, удельное число молей, плотность, удельный объем, удельная теплота сгорания и т. д.) равна произведению однотипных характеристик компонентов на их массовые доли и на величины, обратные коэффициентам основной закономерности составов.*

Основная закономерность составов экологических систем и подсистем может быть использована не только для определения составов экосистем, но и для решения некоторых проблем охраны окружающей среды, включая организацию мониторинга и обеспечение непревышения предельно допустимых концентраций токсичных веществ.

Воспользовавшись собственными экспериментальными данными по определению удельной теплоты растворения двух- и трехкомпонентных порошков и удельного объема специфической экологической подсистемы (активного ила) и описанными в литературе [39, 40] сведениями, найдем значения коэффициентов основной закономерности составов экосистем и экологических подсистем при нулевой неопределенности оценок содержаний компонентов. Результаты расчетов представлены в табл. 3, из которой видно, что в соответствии с установленной основной закономерностью составов все коэффициенты оказались не больше единицы.

VIII. ОБЕСПЕЧЕНИЕ НЕПРЕВЫШЕНИЯ ПРЕДЕЛЬНО ДОПУСТИМЫХ СБРОСОВ И ВЫБРОСОВ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ ПРИ РАЗЛИЧНЫХ УРОВНЯХ ИСХОДНОЙ ИНФОРМАЦИИ

Обострение экологического кризиса диктует в настоящее время необходимость неукоснительного соблюдения требования: не превышать предельно допустимые нормы выбросов и сбросов [2, 12], загрязняющих веществ в гидросферу и атмосферу. Выполнение этого требования на практике значительно осложняется наличием различных уровней исходной информации.

Согласно определению предельно допустимых сбросов и выбросов, условием непревышения предельно допустимой концентрации i -го токсичного вещества в экосистеме будет соотношение

$$C_i^-(t) \leq (\text{ПДС}_i \text{ или ПДВ}_i) / Q(t), \quad (63)$$

где $Q(t)$ — производительность аппарата для обезвреживания (очистки) сточных вод или газовых выбросов; $C_i^-(t)$ — концентрация на выходе из аппарата для обезвреживания в окружающую среду токсичного i -го компонента; ПДС _{i} и ПДВ _{i} — предельно допустимые сброс и выброс i -го токсичного компонента; t — текущий момент времени.

Для дальнейших выкладок воспользуемся понятием кратности защиты КЗ, окружающей среды, введенным в работе [12]. По определению, эта величина показывает, во сколько раз в процессе обезвреживания уменьшилась за счет разделения и химических превращений массовая доля i -го токсичного компонента.

Концентрацию i -го токсичного компонента на входе в аппарат для обезвреживания с помощью основной закономерности составов можно представить в виде

$$C_i^+(t) = K_i(t) \bar{p}_+(t) \bar{S}_{i, \text{уд}}(t) / S_{i, \text{уд}}^0, \quad (64)$$

где $\bar{p}_+(t)$ — средняя плотность в текущий момент времени t поступающей на обезвреживание жидкой или газообразной смеси.

Используя понятие кратности защиты, представим условие непревышения предельно допустимой концентрации следующим образом:

$$\frac{K_i(t)\bar{\rho}_-(t+t_n)S_{y\lambda}(t)}{S_i^{y\lambda}K\bar{Z}_i} \leq \frac{(\text{ПДС}_i \text{ или ПДВ}_i)}{Q(t+t_n)} \quad (65)$$

Здесь $\bar{\rho}_-(t+t_n)$ — средняя плотность попадающей после обезвреживания в момент времени $t+t_n$ в окружающую среду смеси (например, очищаемой воды или воздуха); t_n — время пребывания смеси в аппарате для обезвреживания.

Отношение $\text{ПДС}_i/[Q(t+t_n)\bar{\rho}_-(t+t_n)]$ назовем безразмерным предельно допустимым сбросом, а $\text{ПДВ}_i/[Q(t+t_n)\bar{\rho}_-(t+t_n)]$ — безразмерным предельно допустимым выбросом. Обозначим их через БПДС_i и БПДВ_i. Физический смысл введенных величин достаточно прост: они показывают максимально допустимую массовую долю токсичного вещества в поступающих в окружающую среду после обезвреживания (очистки) жидкостях и газах.

На основании выражения (65), используя понятия БПДС_i и БПДВ_i, можно записать

$$K\bar{Z}_i \geq \frac{K_i(t)\bar{S}_{y\lambda}(t)}{(\text{БПДС}_i \text{ или БПДВ}_i)S_i^{y\lambda}} \quad (66)$$

Последнее соотношение доказывает следующую теорему.

Теорема 9. *Непревышение предельно допустимой концентрации (ПДК) гарантировано при кратности защиты окружающей среды, не меньшей произведения величины, обратной безразмерному предельно допустимому сбросу (выбросу), коэффициента основной закономерности составов и отношения средней удельной характеристики повергаемой обезвреживанию гомогенной или гетерогенной смеси к однотипной ей мере свойств токсичного компонента.*

Таким образом, на основании сформулированной теоремы можно определять значения кратности защиты окружающей среды, априорно гарантирующие непревышения предельно допустимой концентрации при различных уровнях исходной информации.

В частности, при наличии минимальных данных, когда известны только значения $\bar{S}_{y\lambda}(t)$ и $S_i^{y\lambda}$, учитывая то, что $K_i(t)$ всегда ≤ 1 , согласно последовательности неравенств для обезвреживания сточных вод

$$C_i^-(t) \leq \frac{K_i(t)\bar{\rho}_-(t+t_n)\bar{S}_{y\lambda}(t)}{S_i^{y\lambda}K\bar{Z}_i} \leq \frac{\bar{\rho}_-(t+t_n)\bar{S}_{y\lambda}(t)}{S_i^{y\lambda}K\bar{Z}_i} \leq \frac{\text{ПДС}_i}{Q(t+t_n)} \quad (67)$$

и аналогичной ей для обезвреживания газовых выбросов, получим соотношение для оценки кратности защиты при минимальной информации, гарантирующей непревышение предельно допустимой концентрации

$$K\bar{Z}_i \geq \frac{\bar{S}_{y\lambda}(t)\bar{\rho}_-(t+t_n)Q(t+t_n)}{(\text{ПДС}_i \text{ или ПДВ}_i)S_i^{y\lambda}} \quad (68)$$

Если известны $S_{\max}^{y\lambda}$ и $S_{\min}^{y\lambda}$ — максимальное и минимальное значения удельных парциальных мер свойств (характеристик) компонентов, коэффициент основной закономерности составов ($K_i(t)$), как вытекает из выражений (61) и (62), может быть оценен следующим образом:

$$K_i(t) \leq \begin{cases} \frac{\bar{S}_{y\lambda}(t) - S_{\min}^{y\lambda}}{S_i^{y\lambda} - S_{\min}^{y\lambda}} \frac{S_i^{y\lambda}}{\bar{S}_{y\lambda}(t)} & \text{при } S_i^{y\lambda} \geq \bar{S}_{y\lambda}(t), \\ \frac{S_{\max}^{y\lambda} - \bar{S}_{y\lambda}(t)}{S_{\max}^{y\lambda} - S_i^{y\lambda}} \frac{S_i^{y\lambda}}{\bar{S}_{y\lambda}(t)} & \text{при } S_i^{y\lambda} < \bar{S}_{y\lambda}(t). \end{cases} \quad (69)$$

Для такого уровня информации на основании выражения (69) получим соотношение, обеспечивающее безусловное выполнение условия непревышения ПДК

$$KЗ_i \geq \begin{cases} \frac{\bar{p}_-(t+t_n)Q(t+t_n)[\bar{S}_{yd}(t) - S_{min}^{yd}]}{(ПДC_i \text{ или } ПДВ_i)(S_i^{yd} - S_{min}^{yd})} & \text{при } S_i^{yd} \geq \bar{S}_{yd}(t) \\ \frac{\bar{p}_-(t+t_n)Q(t+t_n)[S_{max}^{yd} - \bar{S}_{yd}(t)]}{(ПДC_i \text{ или } ПДВ_i)(S_{max}^{yd} - S_i^{yd})} & \text{при } S_i^{yd} < \bar{S}_{yd}(t). \end{cases} \quad (70)$$

Выражения (69) и (70) являются частными случаями более общего соотношения (66).

Кратность защиты можно представить как функцию температуры, концентрации вводимых реагентов, времени пребывания, длины аппарата и других технологических и конструкционных параметров процесса и аппаратов для обезвреживания. Поэтому на основании неравенства (66), выражая одну из таких величин как обратную функцию кратности защиты, можно определять значения технологического или конструкционного параметра, гарантирующие выполнение экологического требования непревышения предельно допустимого сброса или выброса.

Например, если обезвреживание i -го токсичного компонента описывается уравнением химической реакции первого порядка, то для кратности защиты будет справедливо следующее выражение:

$$KЗ_i = \varphi(T) = \exp[At_n \exp(-E_a/RT)], \quad (71)$$

где A — предэкспоненциальный множитель, E_a — энергия активации; R — универсальная газовая постоянная; T — температура; $\varphi(T)$ — функция от температуры.

Выразив температуру T как обратную функцию кратности защиты $\varphi^{обр}(KЗ_i)$ и воспользовавшись затем неравенством (66), получим соотношение для нахождения абсолютных температур, которые следует поддерживать при химической реакции обезвреживания сточных вод для гарантированного непревышения предельно допустимого сброса

$$T \geq -E_a/R \ln \left[\frac{1}{At_n} \ln \frac{K_i(t) \bar{S}_{yd}(t)}{БПДC_i S_i^{yd}} \right]. \quad (72)$$

В другом частном случае при обезвреживании дисперсных загрязнений неизвестного гранулометрического состава (путем отделения дисперсных частиц), используя установленное неравенство

$$\epsilon \leq \alpha + (1 - \alpha) \bar{r}_{др}^{-n} s_{\alpha}^n$$

и теорему 9, запишем последовательность неравенств, гарантирующих непревышение предельно допустимой концентрации дисперсной фазы

$$\begin{aligned} \frac{1}{KЗ_{i_d}} &\leq \alpha + (1 - \alpha) \bar{r}_{др}^{-n} s_{\alpha}^n \leq \frac{ПДВ_{i_d} \text{ или } ПДC_{i_d}}{Q(t+t_n) C_{i_d}^+(t)} \leq \\ &\leq [(БПДВ_{i_d} \text{ или } БПДC_{i_d}) S_{i_d}] / [K_{i_d}(t) \bar{S}_{yd}(t)]. \end{aligned} \quad (73)$$

Здесь нижний индекс d указывает на принадлежность соответствующих характеристик к дисперсной фазе. Следовательно,

$$r_{s_{\alpha}} \leq \sqrt[n]{\left[\frac{(БПДВ_{i_d} \text{ или } БПДC_{i_d}) S_{i_d}^{yd}}{K_{i_d}(t) \bar{S}_{yd}(t)} - \alpha \right] / [(1 - \alpha) \bar{r}_{др}^{-n}]} \quad (74)$$

Выражение (74) позволяет найти значения квазикрупности разделения, при которых будет гарантировано непревышение предельно допу-

стимой концентрации дисперсной фазы. После этого остается только подобрать аппарат для очистки сточных вод или пылеуловитель с r_{α} , удовлетворяющий этому выражению.

При известных значениях входных (массовой и частичной) концентраций дисперсной фазы и отсутствии эффектов, связанных с дроблением частиц, неравенство (74) (при $n=3$) примет следующий вид:

$$r_{\alpha} \leq \sqrt[3]{\left[\frac{\text{ПДВ}_{i_d} \text{ (или ПДС}_{i_d})}{Q(t+t_d)C_{i_d}^+} - \alpha \right] / [(1-\alpha)\beta_{\phi} n_{уд}]}. \quad (75)$$

Таким образом, последовательное использование принципа сопряженного материально-характеристического дисбаланса позволило получить ряд неравенств для оценок содержаний веществ в экологических системах и подсистемах при различных уровнях исходной информации и сформулировать основную закономерность составов таких систем. Полученные результаты можно применять как для экспресс-мониторинга в массовых масштабах, так и для планирования технических мер по охране окружающей среды, направленных на снижение поступающих в гидросферу, атмосферу и литосферу количеств различных токсичных веществ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Волошин В. П. Охрана морской среды. Л.: Судостроение, 1987. 208 с.
2. Никитин Д. П., Новиков Ю. В. Окружающая среда и человек. М.: Высш. шк., 1986. 415 с.
3. Стадницкий Г. В., Родионов А. И. Экология. М.: Высш. шк., 1988. 272 с.
4. Сидоренко Г. И., Можжев Е. А. Санитарное состояние окружающей среды и здоровье населения. М.: Медицина, 1987. 128 с.
5. Михеев А. В., Галушин В. М., Гладков Н. А. и др. Охрана природы. М.: Просвещение, 1987. 256 с.
6. Румянцев Г. И. Научно-технический процесс и методические вопросы гигиенического регламентирования вредных факторов окружающей среды. М.: ИММИ, 1984. 46 с.
7. Михеев А. В., Константинов В. М. Охрана природы. М.: Высш. шк., 1986. 256 с.
8. Беспамятов Г. П., Кротов Ю. А. Предельно допустимые концентрации химических веществ в окружающей среде: Справочник. Л.: Химия, 1985. 528 с.
9. Ершов Ю. А., Плетенева Т. В. Механизмы токсичного действия неорганических соединений. М.: Медицина, 1989. 272 с.
10. Лиачак И. Ф., Воронов Ю. В. Охрана окружающей среды. М.: Стройиздат, 1988. 191 с.
11. Анцыпович И. С., Попенко Л. Я. Охрана окружающей среды на предприятиях мясной и молочной промышленности. М.: Агропромиздат, 1986. 255 с.
12. Соколов Н. В. // Докл. ВАСХНИЛ, 1990. № 3. С. 31.
13. Петросян Л. А., Захаров В. В. Введение в математическую экологию. Л.: ЛГУ, 1986. 224 с.
14. Рейн П., Эверт Р., Айкхорн С. Современная ботаника. В 2 т. М.: Мир, 1990. Т. 2. 344 с.
15. Гигиена окружающей среды в СССР / Ежегодные публикации об исследованиях советских авторов. М.: Медицина, 1987. 288 с.
16. Родзиллер И. Д. Прогноз качества воды водоемов — приемников сточных вод. М.: Стройиздат, 1984. 263 с.
17. Эльтерман В. М. Охрана воздушной среды на химических и нефтехимических предприятиях. М.: Химия, 1985. 160 с.
18. Елишин И. М. Строителю об охране окружающей среды. М.: 1986. 136 с.
19. Другов Ю. С., Беликов А. Б., Дьякова Г. А., Тульчинский В. М. Методы анализа загрязнений воздуха. М.: Химия, 1984. 384 с.
20. Грушко Я. М. Вредные органические соединения в промышленных выбросах в атмосферу. Л.: Химия, 1986. 207 с.
21. Иохельсон С. Б., Ровинский Ф. Я. Река Москва: чистая вода. Л.: Гидрометеоздат, 1985. 152 с.
22. Уильямс Дж. Основы контроля морских загрязнений. Л.: Судостроение, 1984. 136 с.
23. Марчук Г. И. Математическое моделирование в проблеме окружающей среды. М.: Наука, 1982. 320 с.

24. *Вавилин В. А.* Нелинейные модели биологической очистки и процессов самоочищения в реках. М., Наука, 1983. 158 с.
25. *Кульский Л. А.* Теоретическое обоснование технологии очистки воды. Киев: Наук. думка, 1968. 127 с.
26. *Разумовский З. С., Медриш Г. Л., Казарян В. А.* Очистка и обеззараживание сточных вод малых населенных пунктов. М.: Стройиздат, 1986. 173 с.
27. *Бабенков Е. Д.* Очистка воды коагулянтами. М.: Наука, 1977. 356 с.
28. *Яковлев С. В., Карелин Я. А., Ласков Ю. М., Воронов Ю. В.* Очистка производственных сточных вод. М.: Стройиздат, 1985. 335 с.
29. *Экологическая биотехнология.* Л.: Химия, 1990. 384 с.
30. *Аграновик Р. Я.* Технология обработки осадков сточных вод с применением центрифуг и ленточных фильтр-прессов. М.: Стройиздат, 1985. 144 с.
31. *Амелик А. Г., Мелехов А. И., Зубова И. Е., Зайцев В. Н.* Общая химическая технология. М.: Химия, 1977. 400 с.
32. *Лайтфут Э.* Явление переноса в живых системах. М.: Мир, 1977. 520 с.
33. *Фрайфелдер Д.* Физическая биохимия. М.: Мир, 1980. 583 с.
34. *Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г.* Курс химической кинетики. М.: Высш. шк., 1984. 463 с.
35. *Измельчение и классификация.* М.; Л.: ГНТ изд. лит. по черной и цветной металлургии, 1950. 82 с.
36. *Штокман Е. А.* Очистка воздуха от пыли на предприятиях пищевой промышленности. М.: Пищевая промышленность, 1977. 304 с.
37. *A Surface and colloid science.* N. Y.: Plenum Press, 1978. V. 10.
38. *Соколов Н. В.* Хим. пром-сть, 1987. № 1. С. 39.
39. *Гетман Ф., Даниельс Ф.* Основы физической химии. М., 1941, 628 с.
40. *Соколов Н. В.* Докл. АН СССР. 1990. Т. 315. № 6. С. 1423.

Институт водных проблем
АН СССР