

УДК 628.312.5

О.М. Розенталь¹, В.И. Дмитрук²

КОРПОРАТИВНАЯ КВАЛИМЕТРИЯ ВОДЫ ДЛЯ АНАЛИЗА УСТОЙЧИВОСТИ ПРОИЗВОДСТВЕННОГО ВОДОПОЛЬЗОВАНИЯ И ДОСТОВЕРНОСТИ ВОДНОГО КОНТРОЛЯ

¹Институт водных проблем РАН, г. Москва;

² ОАО "АЗОТ", г Кемерово, Россия

osental@rambler.ru dmitrukvi@azot.kuzbass.net

Рассмотрены возможности повышения устойчивости промышленных технологий и надежности водохозяйственных решений путем использования предложенных методов корпоративной квалиметрии сточных вод.

Ключевые слова: водопользование, качество воды, квалиметрия, статистические методы.

Введение. Промышленное водопользование нередко оказывает заметное влияние на природные водные объекты [1], вследствие чего правила забора и отведения вод постепенно ужесточаются [2]. Соответственно, ужесточаются и правила локального водопользования внутри предприятия [3]. Часто требуется в равной степени тщательный контроль качества не только выпускаемой продукции, но и сточных вод. Для этого необходимо обеспечить стабильность работы каждого внутрипроизводственного водопользователя, фиксировать и прогнозировать локальные "сверхнормативные эффекты" для своевременного исправления ситуации [4]. Такова задача корпоративной квалиметрии воды – оценки количественных показателей ее качества на уровне допустимого риска ошибок. Этот термин авторы предлагают использовать для описания системы контроля качества воды на предприятии.

Актуальность данной задачи определяется важностью представительной информации для принятия безошибочных водохозяйственных решений, а возникающие трудности – потерей достоверности результатов измерений контролируемых показателей вследствие погрешности измерений и ошибок, обусловленных недостаточной частотой контроля. В [1, 4] используется термин "методы оценки

© О.М. Розенталь, В.И. Дмитрук, 2014

соответствия". Оценка соответствия (conformity assessment) означает прямое или косвенное определение соблюдения требований, предъявляемых к объекту. В русской версии стандарта ИСО/МЭК 17000 термин "оценка соответствия" определен как доказательство того, что заданные требования к продукции, процессу, системе, лицу или органу выполнены. Методы оценки соответствия – это методы контроля, измерений и др.

Оценка достоверности результатов анализа воды. Обсуждаемые проблемы рассмотрены на примере системы контроля качества сточных вод Кемеровского ОАО "АЗОТ". План-график предприятия предусматривает периодические измерения концентрации аммонийного азота, хлоридов, величин pH и ХПК два раза в сутки, нефтепродуктов и сульфидов – три раза в месяц, а металлов – ежемесячно. Представленные в табл. 1 результаты измерений показали, что концентрация аммонийного азота в сточной воде очень изменчива; дисперсия изменяется в 3 – 20 раз. Кроме того, полученные данные также указывают на возможность выхода концентрации загрязняющих веществ за трехсигмовый предел, что свидетельствует о их статистической нестабильности и является предметом анализа устойчивости производства. Для обеспечения соблюдения норм на сброс вод санитарная лаборатория проводит их многоступенчатый контроль, позволяющий осуществить результативные корректирующие действия в цехах, пруде-усреднителе, а затем в так называемом буферном пруде.

Таблица 1. Дисперсия контролируемых показателей в 2011 г.

Показатель	Максимальная дисперсия		Минимальная дисперсия	
	м-ц	σ^2	м-ц	σ^2
Аммонийный азот, мг/дм ³	Апрель	23,6	Февраль	1,6
ХПК, мг О/дм ³	Октябрь	37,4	Декабрь	10,8
Хлориды, мг/дм ³	Сентябрь	1738	Февраль	95,6

Контролируемые в разные моменты времени t дискретные значения величин $y(t_i)$ отличаются от истинных $x(t_i)$ из-за погрешности измерений $\Delta(y(t_i))$, так что с доверительной вероятностью P $x(t_i) = y(t_i) \pm \Delta(y(t_i))$. Непрерывная же функция $y(t)$ является ступенчатой, поскольку измеренное в момент времени t значение предполагается постоянным

вплоть до следующего измерения. Вследствие этого истинная и измеренная концентрации не совпадают, и происходит потеря достоверности получаемых результатов.

Лаборатории обязаны применять аттестованные методики измерений с установленными в них погрешностями. Поэтому реальным способом ограничения риска потери достоверности результатов измерений является оптимизация их количества n путем обеспечения условия [5]

$$n \geq \left\lceil \left(\frac{2 \cdot 1,96 \cdot \sigma}{\Delta_{\text{ши}} \cdot \delta} \right)^2 \right\rceil \text{ при } P=0,95 \text{ для нормального распределения контролируемого показателя.}$$

Здесь σ – среднеквадратичное отклонение, истинное значение которого приближенно заменяется оцененной величиной. Фактическое (n_{ϕ}) и рассчитанное (достаточное) количества (n_p) измерений (при ширине доверительного интервала 10 %) аммонийного азота, хлоридов и ХПК в 2011 г. приведены в табл. 2. Видно, что фактический объем избыточен, особенно для ХПК, и потеря достоверности результатов измерений здесь имеет логичное следствие.

Таблица 2. Результаты расчета необходимой периодичности контроля

Показатель	ПДК, мг/дм ³	\bar{C} , мг/дм ³	S_r	n_{ϕ}	n_p
Аммонийный азот, мг/дм ³	2,87	6,4	0,64	730	637
ХПК, мг О/дм ³	30,0	16,8	0,278	730	117
Хлориды, мг/дм ³	143	38,78	0,69	730	725

Примечание. \bar{C} – среднее значение показателя; S_r – относительное стандартное отклонение.

Количественное исследование потери достоверности результатов измерений требует оценки относительных вероятностей принятия ошибочных решений о соответствии и несоответствии воды установленным требованиям: $\alpha = \frac{P_2}{P_1 + P_2}$ и $\beta = \frac{P_3}{P_3 + P_4}$, т.е. ошибок 1-го и

2-го рода по результатам измерений [6, 7]. Введены вероятности: P_1 – признания "соответствия" для воды согласно установленным требованиям, P_2 – ошибочного непризнания "несоответствия", P_3 – ошиб-

бочного признания "соответствия", P_4 – правильного признания "несоответствия". Результаты численного расчета на примере аммонийного азота (ПДК – 2,87 мг/дм³) приведены в табл. 3.

Как видно, в феврале вероятность признать очищенную воду загрязненной, а также загрязненную воду очищенной достигает 10%, а в августе первая величина заметно возрастает, вторая же становится незначительной. В других случаях (для хлорид-ионов и ХПК) ошибки, отражающие потерю достоверности результатов измерений, достигают 25 %. Принятие управленческих решений с учетом этого обсуждено ниже с использованием методов корпоративной квалиметрии воды.

Таблица 3. Результаты расчета ошибок 1-го и 2-го рода

М-ц	μ , мг/дм ³	$\mu/\text{ПДК}$	σ_x	σ_y	α	β
			ед. ПДК	% %		
Январь	3,10	1,1	0,4	0,10	10	8,5
Февраль	2,83	0,98	0,45	0,10	10	10
Июнь	5,02	1,75	0,50	0,10	11	2,5
Август	5,00	1,75	0,34	0,10	16,7	3
Сентябрь	2,51	7,21	0,49	0,10	9	2

Примечание. μ – математическое ожидание, σ_x и σ_y – стандартные отклонения.

Применение корпоративной квалиметрии в условиях промышленного производства. Любое промышленное предприятие заинтересовано в устойчивой работе производственных звеньев, в том числе связанных с водопользованием. Поэтому необходим внутрипроизводственный контроль качества воды и показателей водопользования, чаще всего по результатам анализа объединенных массивов выборочных сведений, полученных от отдельных цехов, участков, других подразделений. Это позволяет сформировать большой объем выборки, но не обязательно повышает точность заключений, поскольку нет уверенности в том, что объединяемые данные принадлежат одной генеральной совокупности. Показатели, предоставляемые локальными водопользователями предприятия, могут быть статистически неоднородны, вследствие чего результаты контроля являются некорректными. Из-за неоднородности данных усредненные требования, установленные на основе анализа объединенной выборки, оказываются или слишком жесткими, или, наоборот, слишком мягкими для составляющих ее частей.

Кроме того, аномальные данные, резко отличающиеся по величине от основного массива, при объединении исключаются из рассмотрения, хотя они могут иметь особый интерес как индикаторы "сверхнормативных эффектов". Указанные проблемы можно частично преодолеть при использовании не объединенной выборки, а смеси распределений, представляющей собой некоторое среднее распределение.

Рассмотрим предлагаемую методику на примере квалиметрии воды водооборотных циклов (ВОЦ). Важное значение имеет поддерживание стабильности солевого состава и уменьшение коррозионной активности оборотной воды, для чего проводят ее контроль и частичную замену [8]. Показателем пригодности воды ВОЦ служит удельная электропроводность, ограниченная предельным уровнем (на Кемеровском ОАО "АЗОТ" – 1113 мкСм/см), соответствующим наиболее высокой допустимой скорости коррозии (табл. 4).

Таблица 4. Удельная электропроводность воды водооборотных циклов в 2004 – 2005 гг.

Номер измерения	Номер цикла	\bar{X}_i , отн. ед.	S_r
1	23	0,6	0,6
2	12	1,1	0,6
3	17	0,9	0,5
4	15	0,95	0,65
5	19	0,8	1,5
6	24	0,7	0,6
7	14	0,6	0,4

На первом этапе проверки статистической однородности представленных данных в соответствии с требованиями [9] и в предположении о нормальности распределения контролируемого показателя выявлено, что при принятии гипотезы об однородности сравниваемые дисперсии с вероятностью 0,1 могут различаться в $K = 3,67$ раза, а среднеквадратичные отклонения – в ~ 1,9 раз. На практике лицо, принимающее решения, должно установить, достаточно ли такой точности для вывода об устойчивости работы ВОЦ.

Вторым этапом проверки статистической однородности является оценка равенства математических ожиданий. В соответствии со второй частью стандарта [9] такая проверка проведена с использованием

математического аппарата однофакторного дисперсионного анализа. Предельно допустимую погрешность определили путем сравнения максимальной и минимальной оценок математического ожидания. Для ВОЦ Кемеровского ОАО "АЗОТ" погрешность оказалась равной $\Delta = 0,3$ (это половина от минимальной оценки, 40% от общей средней и 30% от максимальной). И снова лицо, принимающее решения, должно установить, удовлетворительны ли такие риски работы ВОЦ.

В отличие от случая объединенной выборки, когда суммарное распределение совпадает с составляющими распределениями одного вида, при использовании смеси распределений суммарное распределение отличается от составляющих распределений. В результате анализа на однородность, предполагая, что все данные, кроме "аномальных" по дисперсии и математическому ожиданию, признаны однородными, получаем статистически однородные выборки, представленные в табл. 4, из которой исключены данные по ВОЦ №12 и №19.

По объединенной выборке имеем: $\bar{x}_i = 0,75$; $\sigma = 0,557$ и считаем ее нормально распределенной. Тогда 10 %-ному риску соответствует максимально допустимое значение $x = \bar{x}_i + u_{0,9} \sigma = 0,75 + 1,28 \cdot 0,557 = 1,46$, где $u_{0,9}$ – квантиль стандартного нормального распределения, соответствующий вероятности 0,9 (при большом объеме выборок статистическим разбросом оценок \bar{x}_i и S можно пренебречь).

Модель смеси позволяет не отбрасывать аномальные результаты измерения, а включать их в смесь с соответствующими "весами". В нашей работе для ВОЦ включение "аномальных" результатов измерений увеличивает суммарный риск ошибочной диагностики качества воды в $\sim 1,5$ раза. При оценке качества воды ВОЦ отбрасывать такие результаты нецелесообразно, особенно при принятии решений о необходимости "продувки".

В то же время задание малого среднего риска не обеспечивает малые риски в отдельных составляющих смесь распределениях. Этот эффект усилится, если рассматривать не только перечисленные ВОЦ, но и все их на Кемеровском ОАО "АЗОТ". При этом, однако, корпоративная квалиметрия воды позволит в значительной степени оптимизировать систему водопользования, поскольку именно ВОЦ потребляют до 80% свежей воды в промышленности.

В заключение отметим, что массивы данных, накопленных производственными лабораториями, могут быть использованы не только для фиксации фактов превышения ПДК. Анализ этих данных также

позволяет водопользователю оптимизировать периодичность измерений; установить риск "невыгодных" для него ошибок 1-го рода; оценить уровень сезонной нестабильности производства; исследовать стабильность производства, в простейшем случае – на основе построения и анализа контрольных карт Шухарта.

Выводы. Показано, что корпоративная квалиметрия воды необходима, в первую очередь, для прогноза нарушений установленных требований в среде локальных водопользователей внутри предприятия, а также упорядочивания вкладов локальных участников водных отношений в общую систему водопользования, гарантирующую с заданной вероятностью соблюдение предприятием установленных правил. Ограничение потери достоверности результатов контроля качества вод путем систематизации массивов данных аналитического контроля требует оптимизации работы аналитической службы. Проверка статистической однородности данных на основе "модели смеси" позволяет своевременно фиксировать выход системы корпоративного водопользования из стабильного состояния, и на этой основе принимать управленческие решения, касающиеся источника нестабильности – локального участника водных отношений внутри предприятия.

Резюме. Розглянуті можливості підвищення стійкості промислових технологій і надійності водогосподарських рішень шляхом використання запропонованих методів корпоративної кваліметрії стічних вод.

O.M. Rosental, V.I. Dmitruk

CORPORATE WATER QUALITY MEASUREMENT FOR THE ANALYSIS OF INDUSTRIAL WATER USE STABILITY AND RELIABILITY OF THE WATER CONTROL

Summary

The possibilities to increase the stability of industrial technologies and reliability of decisions made in hydroeconomic sphere using the offered methods of corporate water quality measurements are considered.

Список использованной литературы

- [1] Степановская И.А., О.П. Авандеева, Г.М. Баренбойм // Методы оценки соответствия. – 2012. – №3. – С. 22 – 29.
- [2] Розенталь О.М., Черешнев В.А. //Инженер. экология. – 2010. – №4. – С. 39 – 51.
- [3] Стандарт организации "План-график экоаналитического контроля качества сточных вод на КОАО "АЗОТ". – Кемерово, 2011. – 18 с.
- [4] Булдакова Т.В., Розенталь О.М., Шпер В.Л. // Методы оценки соответствия. – 2012. – № 3. – С. 16 – 21.
- [5] ГОСТ РФ 51592-2000. Вода. Общие требования к отбору проб. – 31 с.
- [6] Александровская Л.Н., Круглов В.И., Кузнецов А.Г. и др. //Теоретические основы испытаний и экспериментальная отработка сложных технических систем. – М.: Логос, 2003. – С. 664 – 701.
- [7] Александровская Л.Н., Розенталь О.М. //Водн. ресурсы. – 2011. – 38, №1. – С. 108 – 119.
- [8] Алферова Л.А., Нечаев А.П. Замкнутые системы водного хозяйства промышленных предприятий, комплексов и районов. – М., 1984. – 272 с.
- [9] ГОСТ РФ ИСО 5725-2-2002. Точность (правильность и прецизионность) методов и результатов измерений. Ч.2. Основной метод определения повторяемости и воспроизводимости стандартного метода измерений. – 42 с.

Поступила в редакцию 04.10.2012 г.