

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНЫХ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ОБРАБОТКИ ВОДЫ ОЗОНОМ

DETERMINATION OF OPTIMAL TECHNOLOGICAL PARAMETERS OF WATER TREATMENT WITH OZONE

*E. Korsa-Vavilova
E. Naumenko
V. Gibalov
V. Bozhko
A. Shmelev*

Summary: The urgency of the problems of drinking water treatment in order to achieve the required regulatory indicators, the expansion of the list of controlled water quality indicators by regulatory authorities with the tightening of existing standards for the preparation of drinking water, the low efficiency of the («traditional») technologies used for water purification in modern environmental conditions, the physical deterioration of existing facilities led to the need to search and develop new technological solutions in areas of water treatment — the use of ozone for its disinfection. However, when designing new or upgrading old water treatment plants, the assessment of the required performance of ozone sources is a fundamental issue. Ozone production is an energy-intensive process; in addition, the hardware design of ozone technologies is also costly. For these reasons, the performance of the ozone source and, accordingly, the cost of its creation and maintenance in many cases is a fundamental point.

Keywords: water treatment, ozone technology, ozone source performance, gross kinetics, reaction efficiency, kinetic parameters.

Корса-Вавилова Елена Викторовна

генеральный директор,
ООО «Московские озонаторы», Россия, Москва
korsa_elena@mail.ru

Науменко Эльвира Вячеславовна

Российский Технологический Университет —
Московский Институт Радиоэлектроники
и Автоматики, доцент, Россия, Москва
Elvira.naumenko@yandex.ru

Гибалов Валентин Иванович

Проф., заместитель генерального директора,
ООО «Московские озонаторы», Россия, Москва
gibalov@medozone.ru

Божко Виктор Иванович

Российский Технологический Университет —
Московский Институт Радиоэлектроники
и Автоматики, доцент, Россия, Москва
stud2010@rambler.ru

Шмелев Алексей Ярославович

ООО «Московские озонаторы»,
главный конструктор, Россия, Москва
shmelev.ay@tozo.ru

Аннотация: Актуальность проблем обработки питьевой воды для достижения требуемых нормативных показателей, расширение перечня контролируемых показателей качества воды со стороны регулирующих органов с ужесточением существующих нормативов подготовки питьевой воды, низкая эффективность применяемых («традиционных») технологий для очистки воды в современных экологических условиях, физический износ существующих сооружений привели к необходимости поиска и разработки новых технологических решений в области водоподготовки — применения озона для ее обеззараживания. Однако, при проектировании новых или модернизации старых станций водоподготовки, принципиальным вопросом является оценка требуемой производительности источников озона. Производство озона является энергоемким процессом; кроме того, аппаратное оформление озонных технологий также затратно. По этим причинам производительность источника озона и, соответственно, стоимость его создания и обслуживания во многих случаях является принципиальным моментом в выборе той или иной технологии обработки воды. Применение озона в технологиях водоподготовки требует расчета производительности генератора озона для каждого конкретного случая, основываясь на серии предварительных экспериментов. Однако, есть и другое решение, которое позволяет использовать математическую модель, в которую входят некоторые кинетические параметры обработки воды озоном, по которым оценивается уровень технологической потребности озона на основе стандартных анализов воды.

Ключевые слова: водоподготовка, озонная технология, производительность источника озона, брутто-кинетика, эффективность реакции, кинетические параметры.

Введение

Сегодня актуальной проблемой для всего человечества является водоподготовка: очистка, с целью получения пригодной для употребления воды. По данным ВОЗ, меньше 1 % источников хозяйственно-водоснабжения не требует дополнительно водоподготовки, а именно очистки. Все остальные источники требуют тщательной очистки и подготовки воды. Отдельным пунктом является обеззараживание, так как в противном случае велик шанс получить всевозможного рода заболевания.

По прогнозам учёных, запасы пресной воды на планете уже заканчиваются. Исследования показали, что к 2025 году практически половина государств Земли начнут ощущать нехватку пресной воды, а к 2050 году приблизительно 75 % населения нашей планеты ее не будет хватать [3].

Особенности применения озона в технологиях водоподготовки разбирались нами ранее, и там же показывалось, что оценка требуемой производительности источника озона в каждом конкретном случае может быть сделана проведением соответствующих экспериментов [1,2].

В то же время, при наличии некоторых кинетических параметров эта задача может быть решена на уровне обработки обычных анализов воды, которую нужно обработать. Точно эту задачу решить затруднительно, так как список загрязнителей воды, их комбинации огромен, технологические особенности обработки воды в каждом случае также вносит свои сложности в попытки решить генеральную задачу расчета кинетики обработки воды озоном. Тем не менее, можно попытаться получить некоторые кинетические параметры обработки воды озоном, которые не претендуют на точное описание этого процесса, но позволяют оценить уровень технологической потребности озона на основе стандартных анализов воды.

Материалы и методы

Для получения некоторых кинетических параметров была создана математическая модель процесса обработки воды, параметры которой определялись на основе обработки результатов экспериментов [1, 2]. Результаты этих экспериментов приведены в цитированных работах. Основой модели были уравнения бруттокинетики — уравнения действующих масс. Под бруттокинетику понимается описание списка реакций и/или физико-химических превращений каждого из показателей качества воды в результате воздействия озона несколькими коэффициентами, а именно: k_i и α_i . Константа k_i описывает общее снижение концентрации озона, ко-

торое может быть вызвано списком реакций, а параметр α_i — эффективность реакции.

Система уравнений созданной модели, в соответствии, с законом действующих масс, выглядит следующим образом:

$$\begin{cases} \frac{dn_i}{dt} = -\alpha_i \cdot k_i \cdot n_i \cdot O_3 \\ \frac{dO_3}{dt} = -\sum k_i \cdot n_i \cdot O_3 \end{cases} \quad (1)$$

где:

α_i — параметр, описывающий сколько молей компонента, окисляется при обработке одним молекул озона;

k_i — константа скорости снижения концентрации озона при реакции с i -ым компонентом.

n_i — значение мольной доли соответствующего компонента

В соответствии с законом действующих масс константы скорости — k_i , являются функциями температуры и не зависят от концентрации компонент.

Система уравнений (1) существенная не линейна, так как неизвестные — (n_i и O_3), входят в уравнения в виде произведений, то есть во второй степени. По этой причине система уравнений аналитического решения не имеет. Аналитическое решение может быть найдено в случае реакции озона только с одной компонентой. Решение системы 1 для одного компонента важно, так как определяет класс аппроксимационных функций, которые могут быть использованы для аппроксимации общего решения системы (1).

Найдем решение указанной системы в одномерном случае; перепишем систему уравнений:

$$\frac{dn}{dt} = -\alpha \cdot k \cdot n \cdot O_3 \quad \frac{dO_3}{dt} = -k \cdot n \cdot O_3, \quad (2)$$

Система (2) имеет интеграл:

$$\frac{n}{\alpha} - O_3 = const = B. \quad (3)$$

Выразим концентрацию компонента, используя интеграл и получим уравнение:

$$\frac{dO_3}{dt} = -\alpha \cdot k \cdot (B + O_3) \cdot O_3 \quad (4)$$

Это уравнение имеет решение, а именно:

$$\frac{O_3}{O_3 + B} = \frac{O_3(0)}{O_3(0) + B} \exp(-\alpha \cdot k \cdot B \cdot t) \quad (5)$$

Или после преобразований:

$$\frac{O_3}{O_3(0)} = \frac{\alpha \cdot B}{n(0) \cdot \exp(\alpha \cdot k \cdot B \cdot t) - \alpha \cdot O_3(0)} \quad (6)$$

Подставляя решение (6) в первое уравнение системы (1), получаем уравнение:

$$\begin{aligned} \frac{dn}{dt} \frac{1}{n} &= -\alpha \cdot k_1 \cdot O_3 = \\ &= -\alpha \cdot k_1 \cdot \frac{\alpha \cdot B \cdot O_3(0)}{n(0) \cdot \exp(\alpha \cdot k \cdot B \cdot t) - \alpha \cdot O_3(0)} = \quad (7) \\ &= -\frac{k_1}{k} \cdot \frac{d}{dt} \ln[n(0) - \alpha \cdot O_3(0) \cdot \exp(-\alpha \cdot k \cdot B \cdot t)] \end{aligned}$$

Решением которого является функция:

$$\begin{aligned} \ln \left[\frac{n(t)}{n(0)} \right] &= \\ &= -\frac{k_1}{k} \cdot \ln \left[\frac{n(0) - \alpha \cdot O_3(0) \cdot \exp(-\alpha \cdot k \cdot B \cdot t)}{n(0) - \alpha \cdot O_3(0)} \right] \quad (8) \end{aligned}$$

В одномерном случае отношение констант перед логарифмом равно единице; это отношение введено для обобщения решения на многомерную задачу. Из одномерного решения следует, что аппроксимационную функцию решения системы 1 следует искать в классе функций, типа 8.

В многомерном случае интеграл (3) также существует и выглядит как:

$$\sum \frac{n_i}{\alpha_i} - O_3 = const = B \quad (9)$$

Второе уравнение в системе (1) в многомерном случае выглядит как:

$$\frac{dO_3}{dt} = -\sum k_i \cdot n_i \cdot O_3 \quad (10)$$

Введем эффективный коэффициент разложения озона, «К»

$$K \cdot \sum \frac{n_i}{\alpha_i} = \sum k_i \cdot n_i \quad (11)$$

и обозначения

$$S = \sum \frac{n_i}{\alpha_i}, \quad (12, a)$$

и

$$S - O_3 = const = B \quad (12, б)$$

Решение системы уравнений (1) аппроксимировалось функциями (6) и (8) с введенными обозначениями в виде:

$$\begin{cases} \frac{O_3}{O_3(0)} = \frac{B}{S(0) \cdot \exp(k \cdot B \cdot t) - O_3(0)} \\ \ln \left[\frac{n_i(t)}{n(0)} \right] = -\frac{k_i}{k} \cdot \ln \left[\frac{S - O_3(0) \cdot \exp(-k \cdot B \cdot t)}{S - O_3(0)} \right] \end{cases} \quad (13)$$

Необходимо отметить, что во втором соотношении (13) в правой части для любого компонента находится значение одной и той же функции, неизвестными переменными которой являются параметры **k** и **S**. Кроме того, в соотношении (13) неизвестными являются переменные **k_i**.

Важно отметить, что в экспериментальных данных кинетика озона не приводится. Кинетика окисления отдельных компонент, которая и является содержанием экспериментальных данных, является неполной в том смысле, что помимо измеряемых компонент озон может «тратиться» в реакциях с не измеряемыми компонентами. Введение обобщенной переменной **S** в аппроксимационную функцию позволяет парировать эту неопределенность в каналах разложения озона.

Результаты исследования

В качестве экспериментальной базы для нахождения параметров аппроксимационных функций были взяты результаты обработки воды реки Тура, [1, 2], пример которых приведен в Таблице 1. В результатах Таблицы 1 необходимо отметить несколько особенностей:

Первая: после дозы 3–5 рост концентрации озона не приводит к изменению выходных данных показателей воды. Такое поведение не может быть объяснено только кинетикой реакций. По этой причине, при определении аппроксимационных параметров, нужно будет стараться получить лучшее совпадение на результатах, полученных при низких дозах озона.

Таблица 1.

Кинетика загрязнителей в процессе обработки воды озоном

Показатели	Значения							
	1		2		3		4	
Доза озона, мг/л	1		2		3		4	
Время контакта, мин.	10		10		10		10	
	до Ф	после Ф	до Ф	после Ф	до Ф	после Ф	до Ф	после Ф
Мутность	12,7	7,5	13,9	5,5	12,5	4,7	12	5
Цветность	77,6	60,6	93,7	57,3	86,7	50,8	75,7	48,2
ПО	19		16		14,1		13,3	
Железо	1,84	1,5	1,89	1,2	1,85	1,15	1,83	1
Марганец	0,61	0,55	0,6	0,53	0,59	0,52	0,59	0,52
pH		7,5		7,7		7,69		7,55

Продолжение Таблицы 1.
Кинетика загрязнителей
в процессе обработки воды озоном

Показатели	Значения							
	5		6		7		8	
Доза озона, мг/л	5		6		7		8	
Время контакта, мин.	10		10		10		10	
	до Ф	после Ф	до Ф	после Ф	до Ф	после Ф	до Ф	после Ф
Мутность	11,7	4,7	11,5	3,8	16,2	3,3	12,7	3,7
Цветность	79,9	41,6	72,4	34,1	83,9	34,1	73,7	33,3
ПО	12,5		12,2		11,76		11,4	
Железо	1,83	1	1,74	0,74	1,66	0,51	1,39	0,57
Марганец	0,54	0,52	0,54	0,53	0,53	0,49	0,79	0,52
pH		7,5		7,54		7,56		7,48

Второе: содержание марганца в условиях эксперимента не изменяется обработкой воды озоном.

Третье: результаты экспериментов свидетельствуют о росте концентрации окисляемой органики. То есть, помимо отмеченных в Таблице 1 компонентах, озон тратится в реакциях с неконтролируемой органикой, результаты которых не фиксировались в экспериментах.

Кроме того, так как компоненты входят в аппроксимационную функцию в виде отношения текущего значения к начальному (левая часть второго уравнения системы 13), абсолютные значения этих параметров значения не имеют. По этой причине процедура аппроксимации решения системы 1 по данным таблицы 1 может применяться ко всем компонентам несмотря на то, что абсолютные значения этих параметров отличаются на 2 порядка.

Параметры аппроксимационных функций (13) находились методом минимизации функционала

$$\sum_{\text{дозы}} \sum_{i=1}^N \left[\ln \left[\frac{n_i(t)}{n(0)} \right] - \left(-\frac{k_i}{k} \cdot \ln \left[\frac{S - O_3(0) \cdot \exp(-k \cdot B \cdot t)}{S - O_3(0)} \right] \right) \right]^2 \quad (14)$$

В котором двойное суммирование проводится как по компонентам в воде, так и по дозе озона. Искался минимум указанной функции; так как функция существенно не линейна, в качестве метода минимизации был выбран метод деформации многоугольника. Для чего была соз-

дана программа в средствах стандартного приложения «Эксель». В качестве примера, на Рисунке 1 приведены результаты такой обработки данных Таблицы 1.

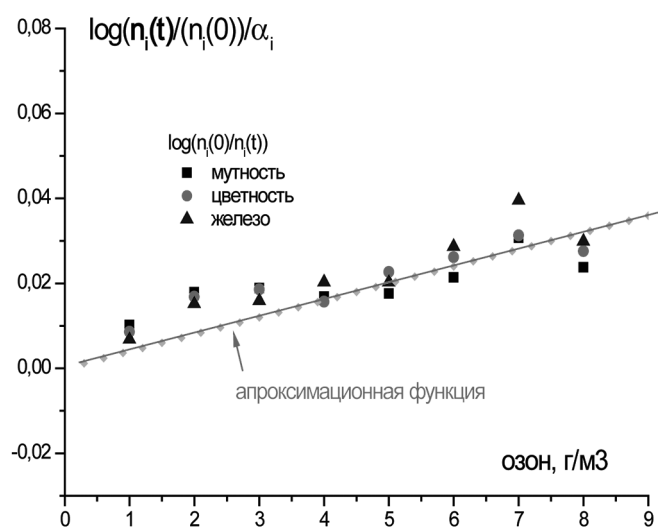


Рис. 1. Аппроксимация результатов обработки воды озоном, представленных в Таблице 1

На Рисунке 1 данные приведены в представлении (13); данные по марганцу не нанесены, так как в условиях Таблицы 1 обработка озоном не привела к изменению на концентрации марганца. В соответствии с представленными в 8–14 соотношениями логарифм отношений концентраций, деленный на коэффициенты скорости этих компонент с озоном является универсальной функцией (13), которая зависит, в основном, только от начальной концентрации озона, что и демонстрирует Рисунок 1: Результаты на Рисунке 1 в графическом виде представляют результаты минимизации функционала (14). Все данные по обрабатываемым компонентам с удовлетворительной точностью группируются вокруг аппроксимационной функции. Параметры этой функции, определенные минимизацией функционала (14) приведены в Таблице 2.

Таблица 2.

Параметры функций 13, минимизирующие функционал 14

S, г/м³	Константы скорости, м³/(грамм*сек)			
	«К»	Мутность	Цветность	Железо
4,7	4,17·10 ⁻⁶	9,4·10 ⁻⁵	5,2·10 ⁻⁵	5,4·10 ⁻⁵

Необходимо отметить, что «частные» константы скорости, то есть константы скорости реакции с озоном для каждого компонента, заметно выше константы скорости разложения озона — «К». Так как они определяются с коэффициентом эффективности реакции — α_i.

Определение параметров аппроксимационной функции (13) и коэффициентов скорости процессов окисления некоторых компонент, содержащихся в воде, по-

звояет рассчитать количество озона, необходимого для селективного изменения содержания данного компонента в необходимой степени. Эти кривые для некоторых компонент из Таблицы 1 приведены на Рисунке 2.

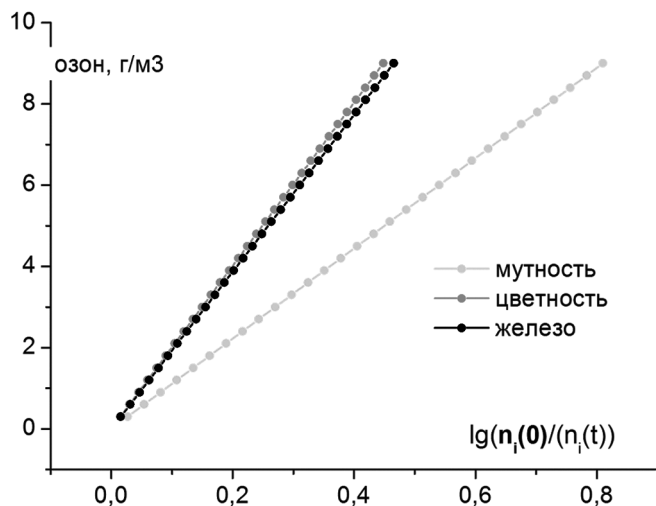


Рис. 2. Зависимость потребной дозы озона от логарифма степени окисления загрязнителей в воде

На Рисунке 1 представлены селективные дозы озона, то есть дозы озона, которые должны быть «затрачены» на снижения содержания компонента до определенной степени. При наличии нескольких компонент в воде общая потребность озона является суммой доз озона для каждой из компонент.

Обсуждения

На базе экспериментальных данных создана математическая модель кинетики обработки воды озоном. Решение дифференциальных уравнений модели находилось методом аппроксимации. Полученные параметры аппроксимационных функций позволяют оценить дозы озона для снижения содержания загрязнителей в питьевой воде до нормативных уровней.

Проведенные исследования процесса озонирования на различных водоисточниках, содержащих загрязнения природного и антропогенного характера, подтверждают эффективность метода озонирования для доведения качества загрязненной воды до норм СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания».

ЛИТЕРАТУРА

1. Корса-Вавилова Е.В., Науменко Э.В., Божко В.И., Шмелев А.Я. Особенности применения озона в обработке воды в экспериментальной установке УЛ-2, *Chemikal Bulletin*, том 6 №1, 2023, 21–29 с.
2. Корса-Вавилова Э.В., Науменко Э.В., Шмелев А.Я., Макеев А.Е. Экспериментальные исследования влияния озонирования на процесс водоподготовки при проектировании генератора озона, *Chemikal Bulletin*, том 6 №1, 2023, 30–40 с.
3. Богомолов В., Головня Е. Качество питьевой воды — повышенное внимание. — *Комбикорма*. 2012. № 6, 86 с.

© Корса-Вавилова Елена Викторовна (korsa_elena@mail.ru); Науменко Эльвира Вячеславовна (Elvira.naumenko@yandex.ru); Гибалов Валентин Иванович (gibalov@medozone.ru); Божко Виктор Иванович (stud2010@rambler.ru); Шмелев Алексей Ярославович (shmelev.ay@mozo.ru)
Журнал «Современная наука: актуальные проблемы теории и практики»