

Е.А. Самсо́ни-Тодо́рова¹, И.А. Дули́на², Н.А. Климе́нко¹,
Л.А. Савчи́на¹

**ОПРЕДЕЛЕНИЕ РАЦИОНАЛЬНЫХ УСЛОВИЙ
УДАЛЕНИЯ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ
ИЗ ПРИРОДНОЙ ВОДЫ НА ОСНОВЕ
МАТЕМАТИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ**

¹ Институт коллоидной химии и химии воды им. А.В. Думанского
НАН Украины, г. Киев;

² Институт проблем материаловедения
им. И.Н. Францевича НАН Украины, г. Киев
samsoni@online.ua

Исследовано повышение эффективности сочетания озонирования и коагуляции при удалении органических веществ из природных вод. Проведено математическое моделирование процесса путем построения двухфакторных центральных композиционных ортогональных планов второго порядка. Для построения модели были выбраны два основных фактора – объем озон-воздушной смеси и доза коагулянта, содержащего алюминий.

Ключевые слова: коагуляция, математическая модель, общий органический углерод, озонирование, природные воды.

Введение. Для очистки природной воды из поверхностных источников на централизованных станциях водоснабжения одним из наиболее используемых методов является коагуляция, при помощи которой максимально удаляются из воды не только мутность, цветность и микробиологические примеси, но и природные органические соединения (ПОС) [1, 2]. Максимальное удаление ПОС особенно актуально в связи с тем, что эти соединения являются прекурсорами многих токсических вторичных продуктов обеззараживания воды, таких, как галоуксусные кислоты, хлорированные кетоны, галоацетонитрилы и др. [3]. Правильно подобранные рациональные условия осуществления коагуляционной очистки природной воды определяют эффективность последующих процессов обеззараживания воды.

© Е.А. Самсо́ни-Тодо́рова, И.А. Дули́на, Н.А. Климе́нко, Л.А. Савчи́на, 2015

Степень удаления ПОС из природной воды при коагуляции зависит от их состава, который изменяется по сезонам. В отличие от традиционных методов оценки эффективности коагуляции по изменению показателей цветности и мутности, в последние годы чаще для этих целей используют показатели содержания общего органического углерода (ООУ), величины UV_{254} (абсорбция при $\lambda = 254$ нм) и SUVA (specific ultraviolet absorption). Последняя представляет собой величину абсорбции при $\lambda = 254$ нм на единицу концентрации ООУ [4, 5].

В [6] показана возможность повышения степени коагуляционной очистки воды р. Днепр без увеличения дозы коагулянта путем предварительного озонирования воды в диапазоне доз озона 2,9 – 3,2 мг/дм³. Повышение эффективности сочетания процессов озонирования и коагуляции может быть обусловлено образованием некоторого количества гидрофобных и со средней молекулярной массой соединений, которые лучше удаляются при коагуляции [7,8], а также снижением содержания ароматических соединений и увеличением количества карбоксильных кислот [9]. Использование доз озона в диапазоне 2 – 5 мг/дм³ повышает эффективность не только коагуляционного процесса, но и удаления различного рода примесей природных вод при их мембранном фильтровании [10].

При проведении исследований по сочетанию предварительного озонирования с последующей коагуляцией выявлено, что содержание ООУ в природной воде и доля ароматических соединений в нем изменяются в зависимости от времени года. Это обстоятельство требует проведения большего числа опытов для нахождения рациональных условий проведения процесса. Более эффективно использовать процедуру планирования эксперимента, т.е. выбора числа и условий проведения опытов, необходимых и достаточных для решения поставленной задачи с необходимой точностью.

Цель данной работы – определение рациональных условий повышения эффективности очистки природной воды от растворенных органических соединений при сочетании предварительного озонирования и коагуляции путем разработки адекватной математической модели процесса.

Методика эксперимента. В качестве объекта исследования была использована вода р. Днепр в месте водозабора Днепровской водопроводной станции. Исходную воду озонировали, а затем осуществляли ее коагуляционную обработку.

ООУ определяли методом каталитического сжигания при 800°С на приборе Shimadzu TOC-V CSN (Япония). Наличие соединений ароматической природы, содержащих в своих молекулах хромофорные группы, контролировали по величине ультрафиолетовой абсорбции (UV_{254}), которую определяли на двухлучевом спектрофотометре Unicо 4802 при длине волны $\lambda = 254$ нм, используя кварцевую кювету с $l = 1$ см. Исходная днепровская вода имела такие показатели: ООУ = 15,45 мгС/дм³, $UV_{254} = 0,52$.

Озонирование воды проводили при помощи генератора озона периодического действия [6] следующим образом: 6 дм³ воды обрабатывали озono-воздушной смесью, каждый раз используя разную величину ее объема. Воду озонировали, пропуская 20; 50; 70; 90 и 120 дм³ озono-воздушной смеси, что соответствовало дозам озона 1,7; 3,5; 3,8; 4,0 и 4,4 мг О₃/дм³. Для удобства и облегчения расчетов при получении математической модели процесса озонирования природной воды с последующей коагуляцией в качестве одного из факторов был выбран объем пропущенной озono-воздушной смеси вместо более привычного показателя – дозы озона.

Коагулирование проводили с использованием сульфата алюминия по методике, описанной в [11]. Дозу коагулянта рассчитывали на безводный $Al_2(SO_4)_3$.

Результаты и их обсуждение. Для получения необходимых исходных данных для построения адекватной математической модели было исследовано влияние доз коагулянта и озона на эффективность удаления из воды растворенных органических веществ (по величине ООУ) и органических веществ ароматического характера (по величине UV_{254}). Результаты экспериментов представлены на рис. 1, 2.

Как видно из рис.1, при дозах озона 1,7–3,5 мг О₃/дм³ и дозе коагулянта до 50 мг/дм³ удаление ООУ почти не происходит. При повышении дозы озона до 3,8 – 4,4 мг О₃/дм³ наблюдается практически пропорциональная зависимость степени удаления ООУ от дозы коагулянта. Озонирование воды в диапазоне всех исследованных доз без последующей коагуляции приводит к снижению концентрации ООУ лишь на 1 – 6 %.

В отличие от этого, удаление органических веществ ароматического характера при озонировании без коагуляции находится на уровнях ~ 22 – 25 % и ~ 13 % при дозах озона соответственно 3,5 – 4,4 и 1,7 мг О₃/дм³. Введение коагулянта в дозах 50 – 100 мг/дм³ резко повышает степень удаления ароматических органических соединений до ~ 70 %. При этом наибольший эффект наблюдается для дозы 3,5, наименьший – для 1,7 мг О₃/дм³.

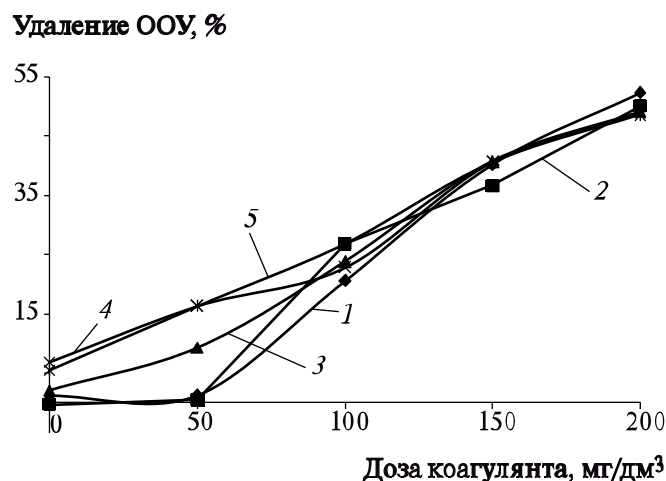


Рис. 1. Зависимость степени удаления ПОС по ООУ от дозы коагулянта: 1,7 (1), 3,5 (2), 3,8 (3), 4,0 (4), 4,4 дм³ озона (5).

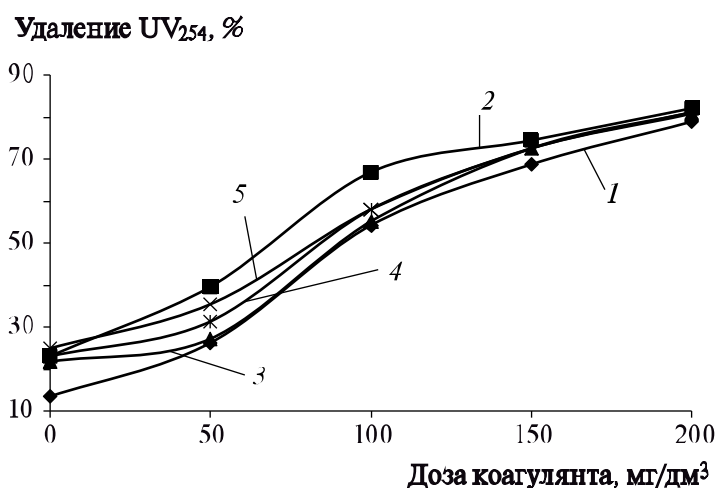


Рис. 2. Зависимость степени удаления ПОС по UV₂₅₄ от дозы коагулянта: 1,7 (1), 3,5 (2), 3,8 (3), 4,0 (4), 4,4 дм³ озона (5).

Таким образом, само по себе предозонирование воды не позволяет существенно снизить концентрацию ароматических ПОС, однако заметно повышает степень их удаления на стадии коагуляции. При этом максимальный эффект предозонирования на коагуляционную очистку воды от ароматических ПОС наблюдается при дозе озона в пределах $3,5 \text{ мг/дм}^3$, а уменьшение и увеличение этой дозы приводит к снижению степени удаления указанных классов веществ. Вероятно, подобный эффект обусловлен тем, что при низких дозах озона удаление гидрофобных ароматических соединений из состава ПОС обусловлено разрушением части бензольных колец в молекулах фульвокислот. Повышение дозы озона способствует началу процесса разрыва алифатических связей между ароматическими фрагментами молекул ПОС, что существенно уменьшает их величину и снижает степень их коагуляционного удаления по сорбционному механизму. Следует отметить, что степень удаления молекул ПОС зависит от их размера: при дозе озона $3,5 \text{ мг/дм}^3$ размер ароматических молекул является, вероятно, наиболее приемлемым, при этом рациональная доза коагулянта составляет 100 мг/дм^3 . Увеличение дозы озона до $3,8 - 4,4 \text{ мг/дм}^3$ приводит к образованию молекул с меньшим размером и более низкой молекулярной массой, и полное их удаление возможно только при увеличении дозы коагулянта до 150 мг/дм^3 . Изменение размера молекул, содержащих ароматические кольца, после озонирования также влияет и на степень удаления ООУ при низких дозах коагулянта (50 мг/дм^3). Это в некоторой степени позволяет селективно удалять из воды именно те органические соединения из воды, которые образуются при дозе озона $3,8 - 4,4 \text{ мг/дм}^3$. Необходимо отметить также, что при обработке воды дозой озона $3,5 \text{ мг/дм}^3$ наблюдается незначительное увеличение общего количества ООУ, что, возможно, связано с частичным разрушением поверхностного слоя полимерного реактора. Отсутствие завышения концентрации ООУ для доз озона $3,8 - 4,4 \text{ мг/дм}^3$, очевидно, происходит из-за частичной минерализации ПОС (до CO_2 и H_2O) при озонировании, что приводит к "маскировке" эффекта повышения концентрации ООУ.

В целом, исходя из полученных данных, можно заключить, что влияние сочетания предварительного озонирования и коагуляции на эффективность очистки природной воды от растворенных органических веществ носит сложный взаимосвязанный характер, и для прогнозирования рациональных условий осуществления процесса

целесообразно применение адекватной математической модели, увязывающей основные технологические параметры.

Для построения математической модели очистки днепровской воды от ПОС при последовательном применении предозонирования и коагуляции были выбраны два основных фактора – объем озono-воздушной смеси и доза коагулянта, содержащего алюминий. Математическое моделирование процессов удаления ООУ и соединений ароматической природы из воды проводили при объеме озono-воздушной смеси 20 – 120 дм³ (что соответствовало дозам озона 1,7 – 4,4 мг/дм³) и соответственно доз коагулянта – 50 – 150 мг/дм³. В качестве функций отклика были выбраны параметры: степень очистки воды от ООУ и UV_{254} . Исходя из того, что зависимости степени очистки воды от ООУ и UV_{254} от доз коагулянта и озона (рис. 1, 2) имели нелинейный вид и не могли быть описаны полиномом первого порядка, математическое моделирование проводили путем построения двухфакторных центральных композиционных ортогональных планов второго порядка [12, 13]. Уровни изменения факторов в натуральных и приведенных величинах представлены в табл. 1 – 4.

Полученные полиномиальные модели имели следующий вид:

– для зависимости степени удаления ООУ от доз озона и коагулянта

в приведенных величинах

$$\begin{aligned} \text{ООУ} &= 24,256 + 3,602 \cdot D(\text{O}_3) + 15,753 \cdot D(\text{коаг}) - 3,645 \cdot D(\text{O}_3) \cdot D(\text{коаг}), \\ D(\text{O}_3) &\in -1 \dots + 1, \\ D(\text{коаг}) &\in -1 \dots + 1, \end{aligned}$$

в натуральных величинах

$$\begin{aligned} \text{ООУ} &= 0,21784 \cdot D(\text{O}_3) + 0,41712 \cdot D(\text{коаг}) - 0,001458 \cdot D(\text{O}_3) \cdot D(\text{коаг}) - 22,4988, \\ D(\text{O}_3) &\in 20 - 120, \\ D(\text{коаг}) &\in 50 - 150, \end{aligned}$$

где $D(\text{O}_3)$ – доза озона, $D(\text{коаг})$ – доза коагулянта, содержащего алюминий;

– для зависимости степени удаления UV_{254} от доз озона и коагулянта

в приведенных величинах

$$UV_{254} = 56,447 + 2,083 \cdot D(O_3) + 21,158 \cdot D(\text{коаг}) - 6,232 (D(\text{коаг}))^2,$$

$$D(O_3) \in -1 \dots + 1,$$

$$D(\text{коаг}) \in -1 \dots + 1,$$

в натуральных величинах

$$UV_{254} = 0,04166 \cdot D(O_3) + 0,92172 \cdot D(\text{коаг}) - 0,0024928 (D(\text{коаг}))^2 - 13,7132,$$

$$D(O_3) \in 20 - 120,$$

$$D(\text{коаг}) \in 50 - 150.$$

Согласно проведенным расчетам обе модели адекватно описывают экспериментальные данные, использованные при построении планов.

Качественная оценка способности полученных моделей описывать экспериментальные данные внутри и за пределами построения планов показала, что внутри плана оба полинома описывают большинство экспериментальных данных в пределах 4 %-ной погрешности. Существенное повышение погрешности определения расчетных данных относительно экспериментальных наблюдается при подаче 50 и 90 дм^3 озono-воздушной смеси (дозы озона 3,5 и 4,0 $\text{мг}/\text{дм}^3$) при дозах коагулянта 50 и 100 $\text{мг}/\text{дм}^3$, а также для объема озono-воздушной смеси 70 м^3 (доза озона 3,8 $\text{мг}/\text{дм}^3$) при дозе коагулянта 50 $\text{мг}/\text{дм}^3$. Подобная тенденция связана с тем, что выбранный метод получения модели основан на принципе "черного ящика", когда расчет модели не учитывает возможных изменений свойств системы под действием определенных факторов, которые приводят к существенному изменению функции отклика.

В контексте данной работы, полученные модели не могут учесть изменение размера ароматических молекул после озонирования и, соответственно, достаточность той или иной дозы коагулянта для их удаления. Следует также отметить, что полученная модель зависимости степени удаления UV_{254} от доз озона и коагулянта может быть использована для экстраполяционной оценки влияния дозы коагулянта, составляющей 200 $\text{мг}/\text{дм}^3$, на степень удаления ароматических соединений в пределах 10 %-ной погрешности.

Таблица 1. Данные, используемые для получения математической модели процесса удаления ООУ из природной воды

Объем озонородной смеси, дм ³	Доза коагулянта, мг/дм ³		Степень очистки по ООУ, %				Результаты, полученные по модели	Погрешность, %	
	единицы	приведенные	натуральные	приведенные	1	2			3
20	–1	50	–1	–1	1,26	1,32	1,29	1,26	2,53
20	–1	100	0	0	20,23	20,99	20,62	20,65	0,17
20	–1	150	1	1	39,25	41,13	40,14	40,05	0,22
70	0	50	–1	–1	9,08	9,52	9,29	8,50	8,37
70	0	100	0	0	23,35	24,30	23,84	24,26	1,85
70	0	150	1	1	39,83	41,48	40,66	40,01	1,67
120	1	50	–1	–1	15,92	16,37	16,27	8,46	3,19
120	1	100	0	0	26,31	27,35	26,85	20,57	3,73
120	1	150	1	1	39,53	41,54	40,54	47,26	1,42

Таблица 2. Данные, используемые для получения математической модели процесса удаления UV_{254} из природной воды

Объем озонно-воздушной смеси, дм ³	Доза коагулянта, мг/дм ³		Степень очистки по ООУ, %				Результаты, полученные по модели	Погрешность, %		
	единицы	приведенные	натуральные	приведенные	1	2			3	Среднее
20	-1	50	50	-1	25,74	26,78	26,32	26,28	26,97	2,66
20	-1	100	100	0	53,05	55,40	54,30	54,25	54,36	0,20
20	-1	150	150	1	67,96	70,10	68,94	69,0	69,29	0,42
70	0	50	50	-1	27,05	28,11	27,19	27,45	29,06	6,20
70	0	100	100	0	54,13	56,45	54,99	55,19	56,45	2,43
70	0	150	150	1	69,89	71,42	70,61	70,64	71,37	1,74
120	1	50	50	-1	30,75	32,25	31,53	31,51	31,14	1,07
120	1	100	100	0	56,92	59,33	57,66	57,97	58,53	0,97
120	1	150	150	1	71,54	73,94	72,17	72,55	73,46	1,25

Таблица 3. Результаты применения математической модели процесса удаления ООУ для значений факторов, которые не были использованы при моделировании

Объем озон-воздушной смеси, дм ³		Доза коагулянта, мг/дм ³		Степень очистки по UV ₂₅₄ , %	Результаты, полученные по модели	Погрешность, %
единицы						
натуральные	приведенные	натуральные	приведенные			
20	-1	200	2	52,32	59,45	13,63
50	-0,4	50	-1	0,52	5,60	970,40
50	-0,4	100	0	26,83	22,82	14,97
50	-0,4	150	1	36,58	40,03	9,41
50	-0,4	200	2	50,06	57,24	14,32
70	0	200	2	49,06	55,76	13,66
90	0,4	50	-1	16,27	11,40	29,91
90	0,4	100	0	22,85	25,70	12,44
90	0,4	150	1	40,54	40,0	1,36
90	0,4	200	2	48,87	54,29	11,08
120	1	200	2	48,55	52,07	7,26

Таблица 4. Результаты применения математической модели процесса удаления UV₂₅₄ для значений факторов, которые не были использованы при моделировании

Объем озон-воздушной смеси, дм ³		Доза коагулянта, мг/дм ³		Степень очистки по UV ₂₅₄ , %	Результаты, полученные по модели	Погрешность, %
единицы						
натуральные	приведенные	натуральные	приведенные			
20	-1	200	2	79,02	71,75	9,19
50	-0,4	50	-1	39,77	28,22	29,02
50	-0,4	100	0	66,86	55,62	16,82
50	-0,4	150	1	74,66	70,54	5,52
50	-0,4	200	2	82,26	73,0	11,26
70	0	200	2	81,12	73,83	8,98

Продолжение таблицы 4.

90	0,4	50	-1	35,51	29,89	15,82
90	0,4	100	0	57,97	57,28	1,18
90	0,4	150	1	72,55	72,21	0,48
90	0,4	200	2	81,0	74,67	7,82
120	1	200	2	81,38	75,92	6,71

Выводы. Итак, для повышения эффективности удаления ПОС из днепровской природной воды целесообразно применять предозонирование с последующей коагуляцией. Рациональные дозы озона и коагулянта, содержащего алюминий, составляют соответственно 3,5 и 100 мг/дм³. Полученные методом математического моделирования полиномиальные модели описывают большинство экспериментальных данных в пределах 4 %-ной погрешности.

Резюме. Досліджено підвищення ефективності поєднання процесів озонування та коагуляції при видаленні органічних речовин із природних вод. Проведено математичне моделювання процесу шляхом побудови двофакторних центральних композиційних ортогональних планів другого порядку. Для побудови моделі були обрані два основні чинники – об'єм озono-повітряної суміші та доза алюмінієвмісного коагулянту.

O.O. Samsoni-Todorova, I.O. Dulina, N.A. Klymenko, L.A. Savchyna

**DETERMINATION OF RATIONAL CONDITIONS
FOR THE REMOVAL OF ORGANIC SUBSTANCES
FROM NATURAL WATER BASED
ON MATHEMATICAL MODELING**

Summary

The efficiency of combining ozonation and coagulation processes in removing organic matter from natural waters is investigated. Mathematical modeling of the process by constructing a two-factor central composite orthogonal plans 2nd order was carried out. To construct the model we have chosen two main factors – the amount of ozone-air mixture and aluminum coagulant dose.

Список использованной литературы

- [1] *Matilainen A., Vepsalainen M., Sillanpaa M.* // *Adv. in Colloid and Interface Sci.* – 2000. – **159**, N 2. – P. 189–197.
- [2] *Chow C.W.K., van Leeuwen J.A., Fabris R., Drikas M.* // *Desalination.* – 2009. – **245**, N1/3. – P. 120–134.
- [3] *Black K.E., Berube P.R.* // *Water Res.* – 2014. – **52**. – P.40–50.
- [4] *Sharp E.L., Parsons S.A., Jefferson B.* // *Sci. Total Environ.* – 2006. – **363**, N 1/3. – P. 183–194.
- [5] *Wong H., Mok K.M., Fan X.J.* // *Desalination.* – 2007. – **210**, N1/3. – P. 44–51.
- [6] *Klimenko N.A., Samsoni-Todorova O.O., Savchina L.A.* // *J. Water Chem. and Technol.* – 2014. – **36**, N5. – P. 428–440.
- [7] *Liu H., Cheng F., Wang D.* // *Desalination.* – 2009. – **249**, N2. – P. 596–601.
- [8] *Yan M., Wang D., Shi B., Wang M., You Uan* // *Chemosphere.* – 2007. – **69**, N11. – P. 1695–1702.
- [9] *Toor R., Mosheni M.* // *Ibid.* – 2007. – **69**, N11. – P. 2087–2095.
- [10] *Xiaojiang Fan, Yi Tao, Lingyun Wang, Xihui Zhang, Ying Lei, Zhuo Wang, Hiroshi Noguchi* // *Desalination.* – 2014. – **335**, N1. – P. 47–54.
- [11] *Строкач И.И., Кульский Л.А.* Практикум по технологии очистки природных вод. – Минск: Выш. шк., 1980. – 320 с.
- [12] *Бондарь А.Г., Статюха Г.А.* Планирование эксперимента в химической технологии (основные положения, примеры и задачи). – К.: Вища школа, 1976. – 184 с.
- [13] *Вершинин В.И., Перцев Н.В.* Планирование и математическая обработка результатов химического эксперимента. – Омск: Издание ОмГУ, 2005. – 218 с.

Поступила в редакцию 19.06.2014 г.