

## АНАЛІЗ ТА МАТЕМАТИЧНЕ МОДЕЛЮВАННЯ УТВОРЕННЯ ТА ВМІСТУ ХЛОРИТІВ У ВОДІ, ОБРОБЛЕНІЙ ДІОКСИДОМ ХЛОРУ, В СИСТЕМІ ПИТНОГО ВОДОПОСТАЧАННЯ

Євгеній Маврикін<sup>1</sup>, Олеся Зоріна<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Інститут водних проблем і меліорації НААНУ  
37, вул. Васильківська, м. Київ, 03022, Україна

<sup>2</sup> ДУ «Інститут громадського здоров'я ім. О. М. Марзєєва НАМНУ»  
50, вул. Гетьмана Павла Полуботка, м. Київ, 02094, Україна

<sup>1</sup> evgeniy\_mavrikin@ukr.net, orcid.org/0000-0002-6193-8890

<sup>2</sup> докт. біолог. наук, ст. наук. сп., wateramnu@ukr.net, orcid.org/0000-0002-1557-8521

DOI: 10.32347/2524-0021.2023.44.47-62

**Анотація.** На сьогодні є актуальним проведення досліджень щодо впровадження методів знезараження питної води, які характеризуються високою бактерицидною здатністю та не призводять до утворення у питній воді токсичних речовин у небезпечних кількостях. До таких методів відносять обробку питної води діоксидом хлору. Через використання цього реагенту у водопідготовці пріоритетними забруднювачами питної води вважають токсичні хлорити. Метою роботи було провести аналіз та виконати математичне моделювання утворення та вмісту хлоритів у воді, яка виготовлена з води річки Дніпро на водопровідній станції з традиційною технологією водоочищення шляхом обробки діоксидом хлору, для визначення оптимальних технологічних параметрів ведення технологічного процесу за вимогами українського та європейського законодавства. Розроблені математичні моделі дають можливість передбачити хід процесу обробки дніпровської води діоксидом хлору та її подальшого очищення на водопровідній станції, керувати процесом з метою отримання бажаних характеристик якості питної води, а отже сприятимуть оптимізації процесу виробництва питної води.

**Ключові слова:** питна вода, діоксид хлору, хлорити.

### ВСТУП

Забруднення навколишнього природного середовища біологічними та хімічними агентами внаслідок виробничої діяльності людини, недосконале природоохоронне законодавство та кліматичні зміни призводять до екологічної кризи та забруднення екосистем водних басейнів в багатьох країнах світу [1-5]. Зазначене перешкоджає використанню водойм і водотоків у рекреаційній, рибальській діяльності та в якості джерел питного водопостачання [6]. В Україні зазначена проблема загорюється через ведення на її території бойових дій [7]. Недостатнє знезараження питної води може призводити до бактеріальних, вірусних та паразитарних захворювань, що є пріоритетними для здоров'я людини [8]. Отже,

найактуальнішим напрямком розвитку технологій на водопровідних станціях (ВС) передусім з поверхневих джерел питного водопостачання є заходи, що передбачають ефективне знезараження питної води та не призводять до утворення в ній токсичних речовин у небезпечних кількостях. До відповідних технологій відносять знезараження питної води діоксидом хлору (ДХ), який все частіше використовують в країнах ЄС та Україні [9, 10].

Наразі встановлено, що у разі обробки води ДХ у ній виявляються продукти його розпаду – токсичні хлорити, що є пріоритетними забруднювачами у такій воді. Для води з високою концентрацією органічних домішок використання ДХ доцільно у випадку, якщо здійснюється видалення з неї

хлоритів [11, 12]. Досить актуальним є проведення досліджень з утворення та поведінки хлоритів у воді, обробленій ДХ, кожної ВС передусім через різницю у складі вихідної води та застосованих технологічних підходів її очищення та знезараження на ВС [13].

За результатами досліджень італійських науковців, які проводили на ВС (етапи очищення підземної води – аерація, біофільтрація, хімічне окиснення перманганатом калію, фільтрація через пісочну засипку та знезараження ДХ) в місті Кремона Італії, встановлено, що у разі попереднього окиснення води гіпохлоритом натрію потреба в ДХ висока та утворюється найбільша кількість хлоритів, при цьому у разі попереднього окиснення перманганатом калію коагуляція хлоридом заліза чи сульфатом алюмінію знижує потребу в ДХ та кількість хлоритів у питній воді. Активоване вугілля знижує використання ДХ приблизно на 50 % та утворення побічних продуктів приблизно на 20-40 % [14].

За результатами досліджень українських вчених [15], процес обробки природної води ДХ на Дніпровській ВС м. Києва супроводжується утворенням у воді хлоритів, рівні яких залежать від застосовуваних доз ДХ і є найменшими взимку, а найбільшими – влітку. Загалом первинна концентрація діоксиду хлору та утворених хлоритів у воді на

очисних спорудах водопроводу знижується за діоксидом хлору на 89,3-92,0 %, а за хлоритами – на 76,2-85,6 % залежно від сезонів року.

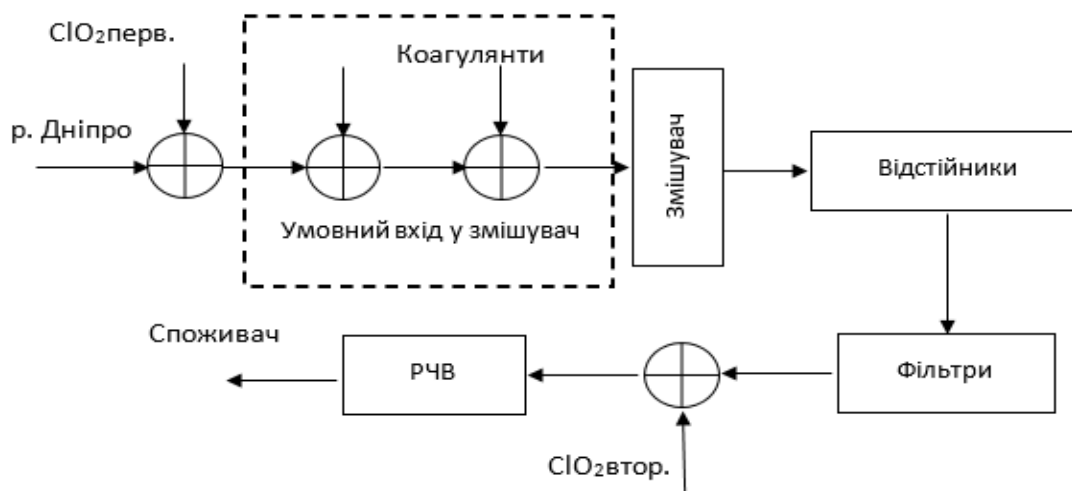
Отже, наразі є досить актуальним проведення досліджень з використанням математичного моделювання щодо утворення та поведінки хлоритів у воді системи питного водопостачання в разі її обробки ДХ.

### МЕТА ДОСЛІДЖЕНЬ

Метою даної статті є провести аналіз і виконати математичне моделювання утворення та вмісту хлоритів у воді, що виготовлена на ВС з води річки Дніпро шляхом її обробки ДХ, для визначення оптимальних технологічних параметрів ведення технологічного процесу за вимогами українського та європейського законодавства.

### МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

Наразі на Дніпровській ВС ПрАТ «АК «Київводоканал» використовується подвійне хлорування ДХ – «Технологія підготовки питної води на очисних спорудах Дніпровської ВС м. Києва діоксидом хлору, отриманим за допомогою генератора Т 70G 4000 виробництва De NORA з використанням соляної кислоти та хлориту натрію марки BioGREEN acticlor виробництва Borman Italiana» (рис. 1).



**Рис. 1.** Спрощена структурна схема очищення та знезараження питної води ДХ ( $\text{ClO}_2$ ) Дніпровської ВС м. Києва

**Fig. 1.** A simplified structural diagram of the purification and disinfection of drinking water with chlorine dioxide ( $\text{ClO}_2$ ) of the Dnipro water supply station in Kyiv

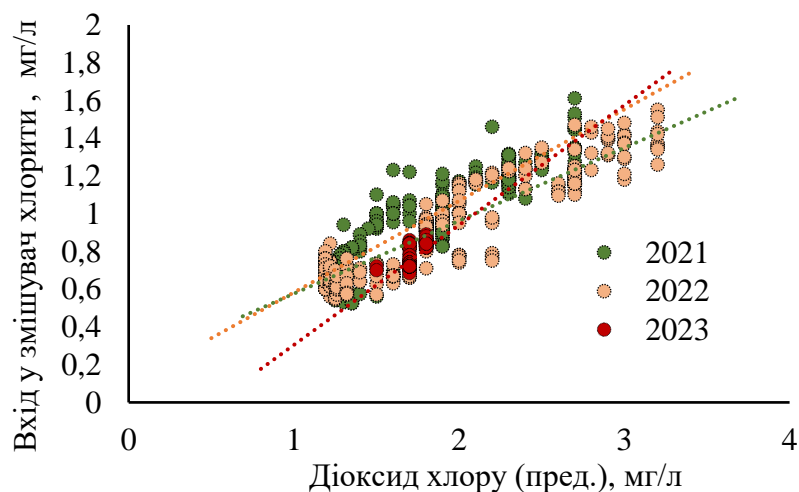
У відповідності до представленої схеми (рис. 1) після надходження дніпровської води у систему здійснюється попереднє її хлорування при цьому додається первинна доза ДХ ( $[\text{ClO}_2]_{\text{перв}}$ ). В цей момент часу на тлі знезараження води відбувається й утворення хлоритів –  $\text{ClO}_2^-$  ( $[\text{ClO}_2^-]$ ). Через певний час (5-7 хв.) для зменшення концентрації  $\text{ClO}_2^-$  додають коагулянт хлорид заліза ( $\text{FeCl}_2$ ), ще через 1-2 хв. – сульфат алюмінію ( $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ). Для математичного моделювання й ідентифікації параметрів моделі місце додавання  $\text{FeCl}_2$  в систему ототожнювали з місцем відбору проб для визначення ДХ та хлориту на вході в змішувач. Надалі вода надходить до змішувача та відстійника, де утворюється та видаляється осад. Характерний час знаходження води у змішувачі становить 1-5 хв., у відстійнику – порядку 10 годин. Час транзиту води через фільтри порядку 1,5 год. Після цього здійснюють заключне на станції знезараження води ДХ ( $[\text{ClO}_2]_{\text{втор}}$ ), але суттєво меншими вторинними дозами, ніж при первинній обробці. Характерний час транзиту води від точки додавання вторинної дози ДХ до точки відбору проб в РЧВ, як буде показано нижче за результатами моделювання складає від 1,2 до 4,8 хв. Для визначення показників якості води проби відбиралися один раз на добу

(2021 р., 2022 р., січень-квітень 2023 рр.): в місці питного водозабору, на вході у змішувач після попереднього хлорування ДХ, на виході із змішувача, з фільтрів перед заключним хлоруванням ДХ на станції, у водоводі біля РЧВ та через 2 км у водорозбірній мережі споживачів. Додатково визначали показники якості води р. Дніпро в місці питного водозабору та питної Дніпровської ВС два рази на місяць у 2021, 2022, (січень-червень) 2023 рр. Обробка даних проводилася математичними методами на основі методів статистики, регресії, взаємного кореляційного аналізу в програмному середовищі Matlab 2018 MS Excel 2010.

### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Встановлено, що максимальна концентрація хлоритів виявляється у воді системи питного водопостачання після попереднього хлорування ДХ, кількість хлоритів, що утворюються у воді на вході у змішувач – 40-60 % від первинної дози ДХ (рис. 2), слід підкреслити, що наведені відсотки майже відповідають літературним даним – 50-70 % [20].

Функціональні залежності динаміки утворення хлоритів на вході у змішувач від первинної ДХ хлору наведені в табл. 1.



**Рис. 2.** Залежність вмісту хлоритів у воді на вході у змішувач та первинною дозою діоксиду хлору

**Fig. 2.** Dependence of the content of chlorites in the water at the inlet to the mixer and the primary dose of chlorine dioxide

**Табл. 1.** Рівняння регресії утворення хлоритів на вході у змішувач  
**Table 1.** Regression equation of chlorite formation at the inlet to the mixer

Рік	Рівняння регресії	Рівняння регресії за умови проходження прямої через початок координат ( $y(0) = 0$ )
2021	$y = 0,3865x + 0.1897$ $R^2 = 0,8763$	$y = 0,4825x$ $R^2 = 0,8161$
2022	$y = 0,485x + 0.0978$ $R^2 = 0,851$	$y = 0,5351x$ $R^2 = 0,8412$
2023	$y = 0,6352x - 0.3309$ $R^2 = 0,2417$	$y = 0,4414x$ $R^2 = 0,2192$

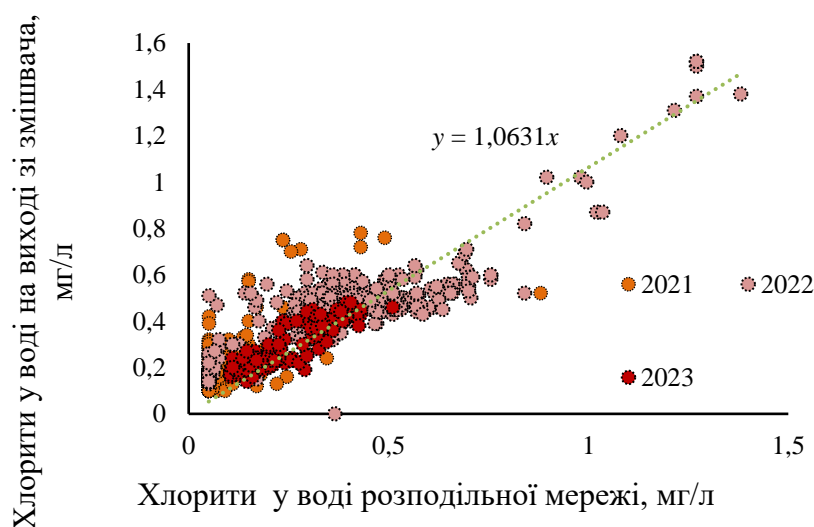
*Примітка:*  $y$  – концентрація хлоритів на вході у змішувач;  $x$  – первинна доза ДХ;  $R$  – коефіцієнт кореляції між даними спостережень та модельними значеннями.

Лінійні закономірності концентрації хлоритів вже у розподільній мережі простежуються й від хлоритів на вході і виході з фільтрів (рис. 2) з  $R^2 = 0,64$  ( $R = 0,8$ ), це свідчить про досить високий внесок залишкових хлоритів після попереднього хлорування води ДХ та послідуною дією  $FeCl_2$  в кінцеву концентрацію хлоритів у воді споживача (розподільної мережі).

Проведені дослідження дозволили встановити, що вміст хлоритів у воді водоводів (ближче до РЧВ) залежить від вторинної дози ДХ (рис. 4).

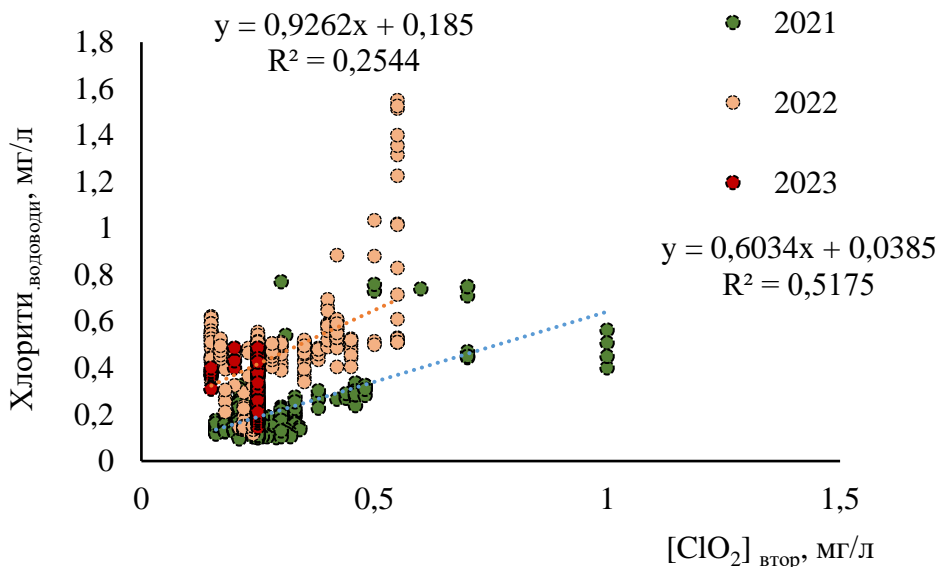
Регресійні рівняння на рис. 4 за 2021 р. та 2022 р. також прямують до лінійних. А втім,

в порівнянні з даними рис. 2, 3 та табл. 1 спостерігається дещо більший розкид даних по відношенню до ліній апроксимації. Це можна пояснити наявною залежністю концентрації хлоритів у водоводі від залишкової концентрації хлоритів у фільтрі. Тобто концентрація хлоритів у водоводі представляє собою суму знов утворених хлоритів від вторинної дози ДХ та залишковою концентрацією від попередньої обробки води. В той же час, слід звернути увагу, що при попередній обробці води дози ДХ значно вище, ніж при заключній обробці й вклад залишкових хлоритів у кінцевий результат досить вагомий.



**Рис. 3.** Залежність концентрації хлоритів у воді на виході із змішувача від його концентрації у воді на його вході

**Fig. 3.** Dependence of the concentration of chlorites in the water at the outlet of the mixer from its concentration in the water at its inlet

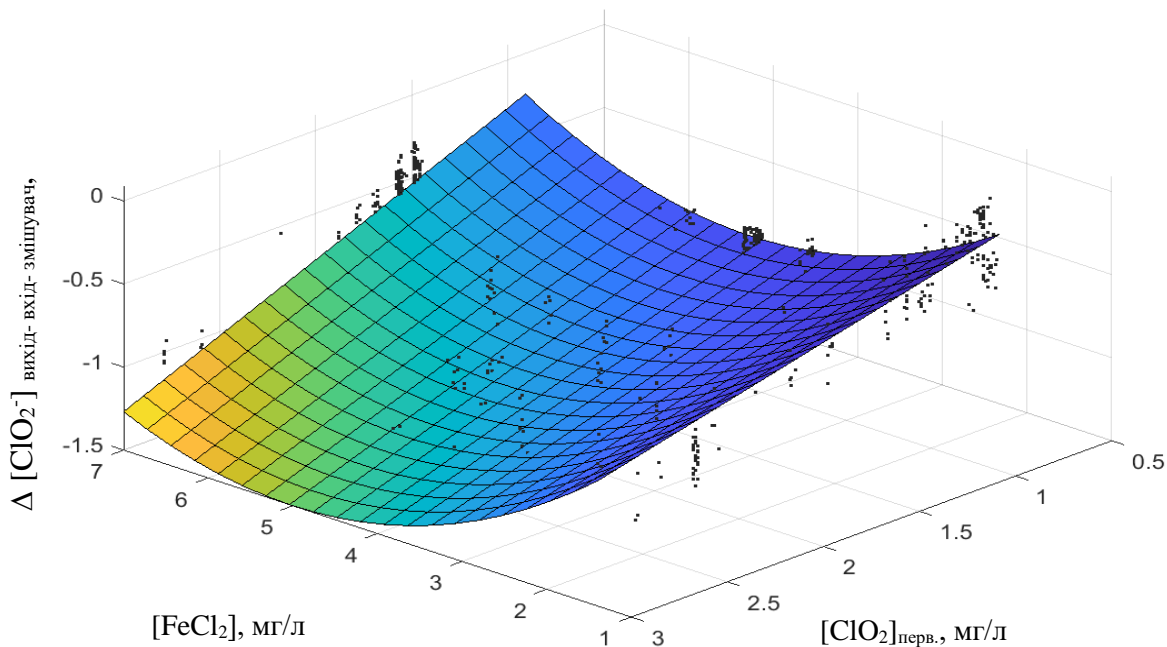


**Рис. 4.** Залежність концентрації хлоритів у воді водоводів від вторинної дози діоксиду хлору

**Fig. 4.** Dependence of the concentration of chlorites in tap water on the secondary dose of chlorine dioxide

Це обумовлює дослідити зміну концентрації хлоритів між точками додавання первинної дози ДХ з послідуочим додаванням

$\text{FeCl}_2$  та виходом зі змішувача. В цьому випадку концентрація хлоритів залежить щонайменше від двох змінних (рис. 5).



**Рис 5.** Поліноміальна апроксимація зміни хлоритів за 2021-2023 рр. у змішувачі в залежності від дози попереднього знезараження води ДХ та від наступного додавання  $\text{FeCl}_2$

**Fig. 5.** Polynomial approximation of the change of chlorites for 2021-2023 in the mixer depending on the dose of preliminary water disinfection with chlorine dioxide and the subsequent addition of  $\text{FeCl}_2$

Рівняння апроксимації даних на рис. 5 має вигляд:

$$f(x, y) = p_{00} + p_{10} \cdot x + p_{01} \cdot y + p_{20} \cdot x^2 + p_{11} \cdot x \cdot y, \quad (1)$$

де:  $x$  – дозова концентрація  $\text{FeCl}_2$ ;  $y$  – дозова концентрація первинного знезараження води  $\text{ClO}_2$ ;  $f(x, y)$  – модельна зміна концентрації хлоритів.

$$\Delta[\text{ClO}_2^-] = [\text{ClO}_2^-]_{\text{вихід з змішувача}} - [\text{ClO}_2^-]_{\text{вхід у змішувач}}$$

$p_{00}, p_{10}, p_{01}, p_{20}, p_{11}$  – коефіцієнти рівняння апроксимації. Значення коефіцієнтів апроксимації в межах довірчого інтервалу 95 % мали значення:

$$\begin{aligned} p_{00} &= 0.6535 \quad (0.5663, 0.7408); \\ p_{10} &= -0.47 \quad (-0.5032, -0.4369); \\ p_{01} &= -0.2347 \quad (-0.2779, -0.1916); \\ p_{20} &= 0.0579 \quad (0.05462, 0.06118); \\ p_{11} &= -0.03643 \quad (-0.04802, -0.02485). \end{aligned}$$

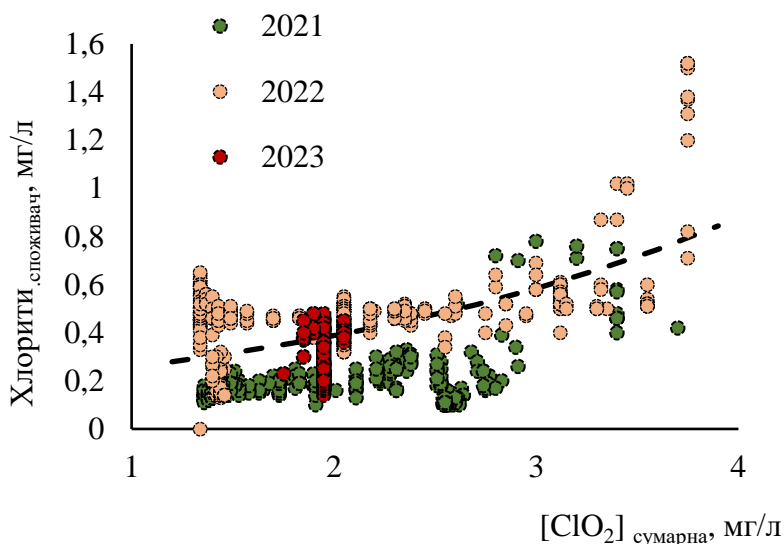
Параметри якості апроксимації становили: сума квадратів відхилення:  $SSE = 16.9$ ;

квадрат коефіцієнту кореляції:  $R^2 = 0.7428$ ; середньоквадратичне відхилення:  $RMSE = 0.1538$  (мг/л).

Вказані значення якості апроксимації свідчать про достатньо високу прогностичну значимість функції (1). Аналіз поведінки поверхні апроксимації на рис. 5 показує підвищенні значення концентрації хлоритів на виході зі змішувача при низьких та високих значеннях  $\text{FeCl}_2$ .

Таким чином, ефективність дії  $\text{FeCl}_2$  щодо зниження хлоритів у воді в умовах спостереження за 2021-2023 рр. була найбільшою при дозах 3-5 мг/л; підвищення дози  $\text{FeCl}_2$  до 7 мг/л не призводило до необхідного зниження хлоритів. Зазвичай знижена ефективність  $\text{FeCl}_2$  при дозах 7 мг/л спостерігалася в період жовтень-грудень за 2021-2022 р та за перші місяці 2023 р.

Виходячи з наведених даних, доцільно оцінити вміст хлоритів у воді водорозбірної мережі в залежності від сумарної дози ДХ (рис. 6).



**Рис. 6.** Залежність концентрації хлоритів у воді розподільної мережі від сумарної дози ДХ

**Fig. 6.** Dependence of the concentration of chlorites in the water of the distribution network on the total dose of chlorine dioxide

Аналіз даних утворення хлоритів у воді розподільної мережі в залежності від сумарної дози ДХ, що використовувалась при обробці води на Дніпровській ВС показує

прямування функції до експоненційного закону. Так, для функції апроксимації:

$$H = ae^{\lambda D}, \quad (2)$$

де:  $H$  – концентрація хлоритів в воді у споживача (мг/л);  $D$  – сумарна доза ДХ, коефіцієнти функції апроксимації ( $a, \lambda$ ) даних спостережень становили:

для 2021 р. –  $a = 0,086, \lambda = 0,371$  ( $R^2 = 0,37$ );

для 2022 р. –  $a = 0,171, \lambda = 0,410$  ( $R^2 = 0,42$ );

для 2021-2023 рр. –  $a = 0,121, \lambda = 0,416$  ( $R^2 = 0,30$ ).

Крім цього, виходячи з апроксимації даних спостережень за 2021-2023 рр. щодо зміни концентрації хлоритів на виході зі змішувача (рис. 2 та формули (1)), можна оцінити максимальну ефективність дії  $FeCl_2$  по відношенню до хлоритів. Таку оцінку можливо зробити, взявши похідну (1) за змінною, що відповідає хлориту залізу, тобто за  $x$  й прирівняти результат до нуля. Отримуємо:

$$p10 + 2 \cdot p20 \cdot x + p11 \cdot y = 0. \quad (3)$$

З цього рівняння випливає, що максимальна ефективність дії  $FeCl_2$  по відношенню до зміни хлоритів в залежності від дози ДХ підпорядковується рівнянню:

$$x_{max\text{ еф.}} = 1/(2 \cdot p20) \cdot (-p10 + p11 \cdot y), \quad (4)$$

де:  $x_{max\text{ еф.}}$  – концентрація  $FeCl_2$ , що відповідає максимальній ефективності, щодо зменшення хлоритів в залежності від концентрації ДХ ( $y$ ).

Якщо довіряти експериментальним даним та математичній апроксимації даних, мінімальна концентрація  $FeCl_2$  ( $[FeCl_2]_{min}$ ) повинна задовольняти співвідношенню:

$$[FeCl_2]_{min} \geq 1/(2 \cdot p20) \cdot (-p10 + p11 \cdot [ClO_2]_{перв}), \quad (5)$$

До співвідношення (5) слід відноситись як до нижньої границі концентрації  $FeCl_2$ . Верхня границя потребує подальших досліджень. Однак, враховуючі, що при дозах  $FeCl_2$  близьких до 7 мг/л зміна концентрації хлоритів зменшується, то цю границю можна обмежити величиною  $2 \cdot p20$ :

$$[FeCl_2]_{min} + 2 \cdot p20 \cdot [FeCl_2]_{min} \geq [FeCl_2]_{max},$$

чи

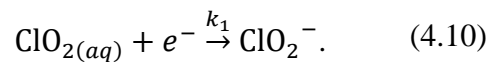
$$[FeCl_2]_{min} + 0,12 \cdot [FeCl_2]_{min} \geq [FeCl_2]_{max}. \quad (6)$$

Узагальнюючи наведені дані та опираючись на гігієнічні нормативи хлоритів в розподільній системі, максимальна допустима доза ДХ при вторинній обробці повинна визначатися формулою:

$$[ClO_2]_{max\text{ втор.}} = \frac{1}{0,6} ([ClO_2^-]_{гиг.норм.} - [ClO_2^-]_{зал.перв.}) \quad (7)$$

Для математичного моделювання процесу утворення хлоритів при знезараженні питної води ДХ Дніпровської ВС будемо розглядати спрощену структурну схему (рис. 1).

Утворення хлоритів  $ClO_2^-$  з ДХ у водному середовищі можна представити стехіометричним рівнянням:



Крім цього, виходячи з регресійних рівнянь утворення хлоритів в залежності від концентрації ДХ (рис. 2-4, табл. 1) та отриманих нами даних щодо кількості утворення хлоритів від первинної дози ДХ (40-60 %), а отже утворення у воді також інших продуктів (альдегідів, кетонів, хінонів тощо) [16], цей процес можна представити системою диференціальних рівнянь:

$$\begin{cases} \frac{d[ClO_2^-]}{dt} = k_1 [ClO_2] \\ \frac{d[ClO_2]}{dt} = -k_1 [ClO_2] - k_{1,0} [ClO_2] \end{cases}, \quad (9)$$

де:  $k_{1,0}$  – константа швидкості утворення інших продуктів реакцій з  $ClO_2$ , окрім  $ClO_2^-$ .

Фактично в чистому вигляді процесу, що описуються рівнянням (9), слід очікувати після фільтрів при додаванні вторинної дози ДХ: в цій «точці» властивості розчинника більш-менш стабільні та стаціонарні, які суттєво менш залежать від інших хімічних реагентів та вихідних особливостей води р. Дніпро. Для порівняння основних характеристик водного середовища на вході та виході з системи знезараження за 2022 р. (дані за цей рік найповніші, тому використовувались для ідентифікації параметрів моделі) наведена табл. 2.

**Табл. 2.** Порівняння основних показників якості води (2022 р.)  
**Table 2.** Comparison of the main indicators of water quality (2022)

Показник, одиниці виміру	Значення (M±σ)	
	річка Дніпро	РЧВ
Кольоровість, град.	67,77±19,54	15,57±3,70
Каламутність, мг/л	2,27±1,37	0,36±0,08
Загальна лужність, ммоль/л	2,91±0,39	1,72±0,62
Алюміній, мг/л	0,04±0,00	0,11±0,01
Залізо загальне, мг/л	0,69±0,23	0,18±0,04
Водневий показник, одиниці рН	8,12±0,24	6,92±0,27
Аміак, мг/л	0,33±0,13	0,15±0,05
ПО, мгО/л	13,00±3,26	4,75±0,32

Аналіз даних табл. 2 показує, що на виході системи знезараження майже всі показники, що досліджувалися, мають суттєво нижчі значення, ніж у вихідній воді р. Дніпро, крім алюмінію. Тим не менш, слід відмітити, що на фоні зниження лужності (у 1,7 разів), водневого показника (у 1,2 рази) та ПО (у 2,7 разів) діапазон коливання цих показників не змінився, навпаки, спостерігається тенденція збільшення середньоквадратичного відхилення від середніх значень. Це потенційно також може впливати на якість ідентифікації параметрів моделі.

На жаль, з точки зору математичного моделювання й пошуку невідомих параметрів диференціальних рівнянь в нашому випадку неможливо використати якісний аналіз, тобто математичний аналіз в стаціонарних точках (точках рівноваги). Це обумовлено тим, що між місцями виміру концентрації речовин не встигають досягти своїх стаціонарних значень. Тому, для ідентифікації параметрів  $k_1$  і  $k_{1,0}$  використовувались чисельні методи оптимізації, які виконувались в програмному середовищі *Matlab* 2018.

В якості цільової функції для мінімізації використовувалось квадратичне відхилення результатів моделювання утворення хлоритів від концентрації за результатами фізичного їх вимірювання в РЧВ:

$$dx = \sqrt{\sum_{i=1}^n (x_{mi} - x_{oi})^2} \rightarrow \min, \quad (10)$$

де  $x_m, x_o$  – модельне та вимірне значення хлоритів;  $dx$  – квадратичне відхилення;  $i$  –

порядковий номер доби року;  $n$  – кількість днів в році, де присутні результати виміру  $ClO_2^-$  і ДХ.

Початкові значення концентрації  $ClO_2^-$  і ДХ системи рівнянь (9) приймалися у відповідності до результатів вимірювання на виході з блоку «фільтр» (рис. 1).

Оскільки максимальний характерний час перебування води в РЧВ порядку 10 годин, то швидкість реакцій нормувались на годину. Характерний час транзиту води від точки додавання вторинної дози ДХ до точки виміру в РЧВ коливається від 0,02 до 0,08 год (від 1,2 до 4,8 хв.). Тому кінетика хімічної реакції (9) математично досліджувалась протягом часу від 0 до 0,08 год. Зазначене коливання часу транзиту води (швидкості потоку) досить суттєво впливає на результати моделювання. По суті час транзиту ( $\tau'$ ) є третьою змінною для (9), що потребує визначення. Тому, після отримання кінетичних кривих при фіксованих значеннях  $k_1$  і  $k_{1,0}$  й часу інтегрування 0,08 годин шукався момент часу ( $\tau$ ) коли концентрація ДХ в РЧВ дорівнювала концентрації  $ClO_2^-$  за результатами моделювання; до цільової функції (10) підставлялись модельні концентрації  $ClO_2^-$  в момент часу  $\tau$  (що за ідеєю повинен прямувати до  $\tau'$ ).

Відносна похибка вирішення диференціальних рівнянь та функції оптимізації становила  $10^{-8}$ .

В результаті мінімізації функції (10) при оптимізації невідомих параметрів в (11)  $k_1$  і

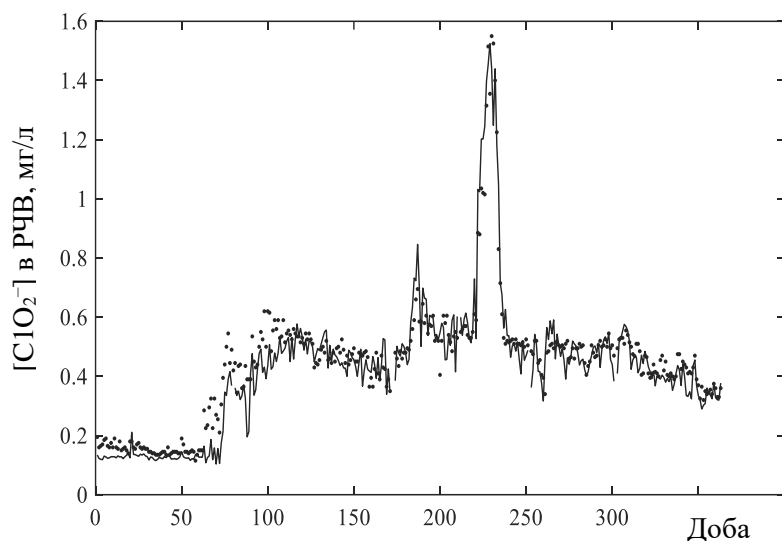


$k_{1,0}$  приймали значення:  $k_1 = 9,8$  (год<sup>-1</sup>);  $k_{1,0} = 7,1$  (год<sup>-1</sup>). Графічно результат оптимізації характеризує рис. 7.

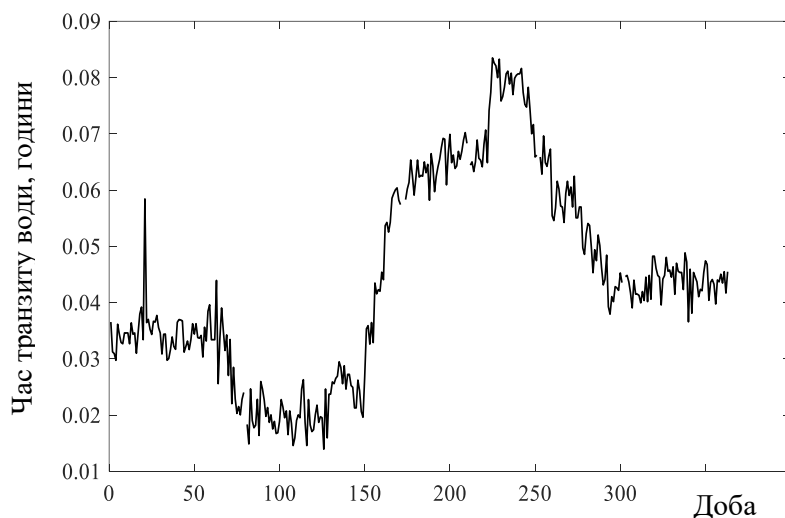
Аналізуючи криві на рис. 9 можна стверджувати про адекватність моделі (11) й знайдених параметрів її параметрів  $k_1$  і  $k_{1,0}$ : середньоквадратичне відхилення модельних даних концентрації хлоритів від вимірної складала  $3,6 \cdot 10^{-3}$  мг/л; час транзиту становив

від 0,02 до 0,08 години (від 1,2 до 4,8 хв), що знаходиться в діапазоні реальних значень часу.

Застосування знайдених параметрів  $k_1$  і  $k_{1,0}$  системи (9) до даних 2021р. та 2023 р. також показали достатньо високу ступінь збіжності між модельними та реальними значеннями, що ілюструють рис. 8 та 9.



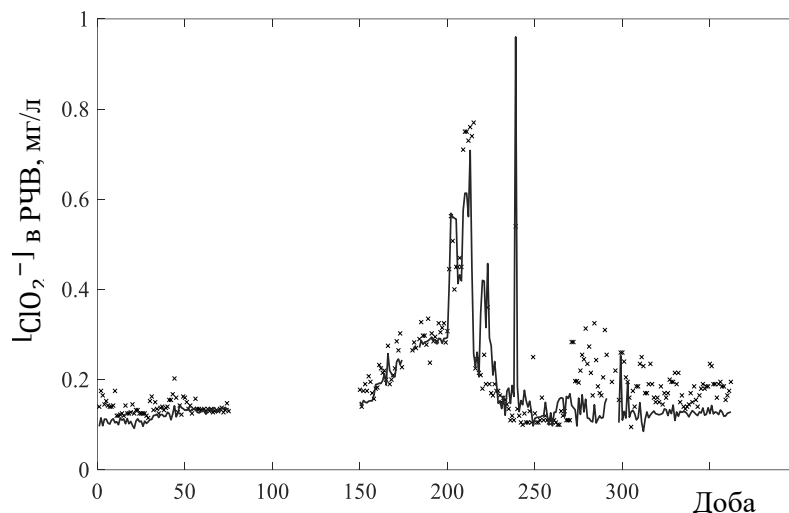
**a**



**b**

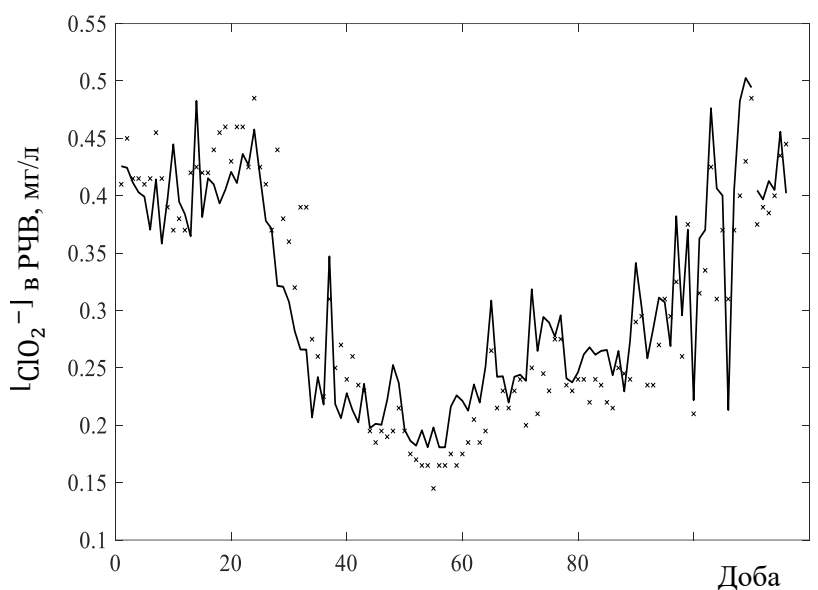
**Рис. 7.** Результати моделювання концентрації хлоритів в РЧВ за даними 2022 р.: **a** – концентрація  $\text{ClO}_2^-$ , **b** – модельний час транзиту води від виходу фільтра до точки виміру в РЧВ (суцільна лінія – результати моделювання, крапки – дані вимірювань)

**Fig. 7.** Results of simulation of the chlorite concentration in pure water reservoirs according to the data of 2022: **a** –  $\text{ClO}_2^-$  concentration, **b** – model water transit time from the filter outlet to the measurement point in the RFW (solid line – simulation results, dots – measurement data)



**Рис. 8.** Результати моделювання концентрації хлоритів в РЧВ за даними 2021 р. (суцільна лінія – результати моделювання, крапки – дані вимірювань)

**Fig. 8.** Simulation results of chlorite concentration in pure water reservoirs according to 2021 data (solid line – simulation results, dots – measurement data)



**Рис. 9.** Результати моделювання концентрації хлоритів в РЧВ за даними 2023 р. (січень-квітень) (суцільна лінія – результати моделювання, крапки – дані вимірювань)

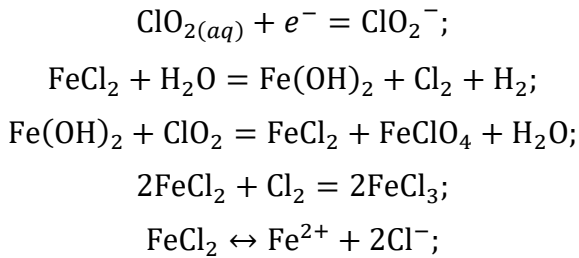
**Fig. 9.** Simulation results of chlorite concentration in pure water reservoirs according to 2021 data (January-April) (solid line – simulation results, dots – measurement data)

Середньоквадратичне відхилення модельних даних концентрації хлоритів від вимірюваної становила: за 2021 р. –  $4,5 \times 10^{-3}$  мг/л; за січень-квітень 2023 р –  $3,9 \times 10^{-3}$  мг/л.

Моделювання хімічних процесів при первинному знезараженні води, на вході в систему суттєво складніше, оскільки хімічні

реакції за участю  $\text{ClO}_2^-$ , ДХ,  $\text{FeCl}_2$  є достатньо розгалужені, мають різні шляхи протікання [16, 18, 19], не говорячи про інші хімічні реагенти для утворення осаду, змінні властивості вихідної води р. Дніпро та суттєво більші коливання температури.

На даному етапі досліджень при моделюванні утворення хлоритів на вході й виході змішувача (рис. 1) розглядались наступні хімічні реакції:

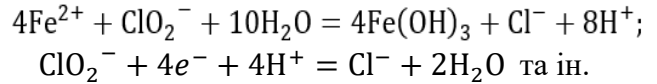


$$\left\{ \begin{aligned} \frac{d[\text{ClO}_2^-]}{dt} &= k_1[\text{ClO}_2] - k_2[\text{ClO}_2^-][\text{FeCl}_2]; \\ \frac{d[\text{ClO}_2]}{dt} &= -k_1[\text{ClO}_2] - k_{1,0}[\text{ClO}_2] - k_3[\text{ClO}_2][\text{FeCl}_2]; \\ \frac{d[\text{FeCl}_2]}{dt} &= -k_2[\text{ClO}_2^-][\text{FeCl}_2] - k_3[\text{ClO}_2][\text{FeCl}_2] - k_4[\text{FeCl}_2]. \end{aligned} \right. \quad (11)$$

Параметри  $k_1$  і  $k_{1,0}$  вважались відомими, виходячи з результатів моделювання хлоритів в РЧВ. Невідомими вважались константи швидкості реакцій:  $k_2$ ,  $k_3$  й час транзиту води з моменту додавання в систему первинної дози ДХ до входу до змішувача, де за моделлю додавали  $\text{FeCl}_2$  та час транзиту води від входу змішувача до виходу з нього. Систему рівнянь (11) не слід розглядати як фізичну, а, скоріше, як первинне наближення для подальшого уточнення параметрів більш досконалих моделей.

До входу у змішувач використовувалась модель (9), після нього до виходу з змішувача – (11). Початкові умовами (9) були: концентрація ДХ – первинна доза знезараження води,  $\text{ClO}_2^-$  – нульова концентрація. Початковими умовами моделі (11) були результати моделювання за системою (9), окрім концентрації  $\text{FeCl}_2$ : вона становила дозу, що використовувалась у певний день.

Оскільки концентрація  $\text{FeCl}_2$  та проміжних реагентів на виході зі змішувача не досліджувалася, а час транзиту як й в попередньому випадку визначається при рівності даних вимірювання та моделювання, то цільовою функцією мінімізації приймалась формула (10).



Як можна побачити, навіть при розгляданні достатньо грубих хімічних шляхів утворення хлоритів система є багатопараметричною, що при обмеженій кількості результатів виміру реагентів зводить задачу оптимізації до вкрай складної. Тому було прийнято рішення розглянути простіший випадок, що описується наступною системою диференціальних рівнянь:

Як і в попередньому випадку в якості вихідних даних приймалися результати вимірювання за 2022 р.

В системі (11) приймають участь реагенти з різними полярними масами, тому для її застосування вихідні дані з масової концентрації переводилися в мольну: молярні маси  $\text{ClO}_2^-$  і  $\text{ClO}_2$  вважались рівними 67,45 г/моль,  $\text{FeCl}_2$  – 125,751 г/моль. Для відповідного переходу масова концентрація ділилася на малярну масу.

За результатами оптимізації системи (4) й (3) коефіцієнти швидкості реакцій приймали значення:  $k_2 = 6633.21 \text{ ((ммоль/л)}^{-1} \text{ (год)}^{-1})$ ;  $k_3 = 4379.14 \text{ ((ммоль/л)}^{-1} \text{ (год)}^{-1})$ ;  $k_4 = 4.8 \cdot 10^{-5} \text{ (год)}^{-1}$ .

Графічно, результат оптимізації характеризують рис. 10, 11.

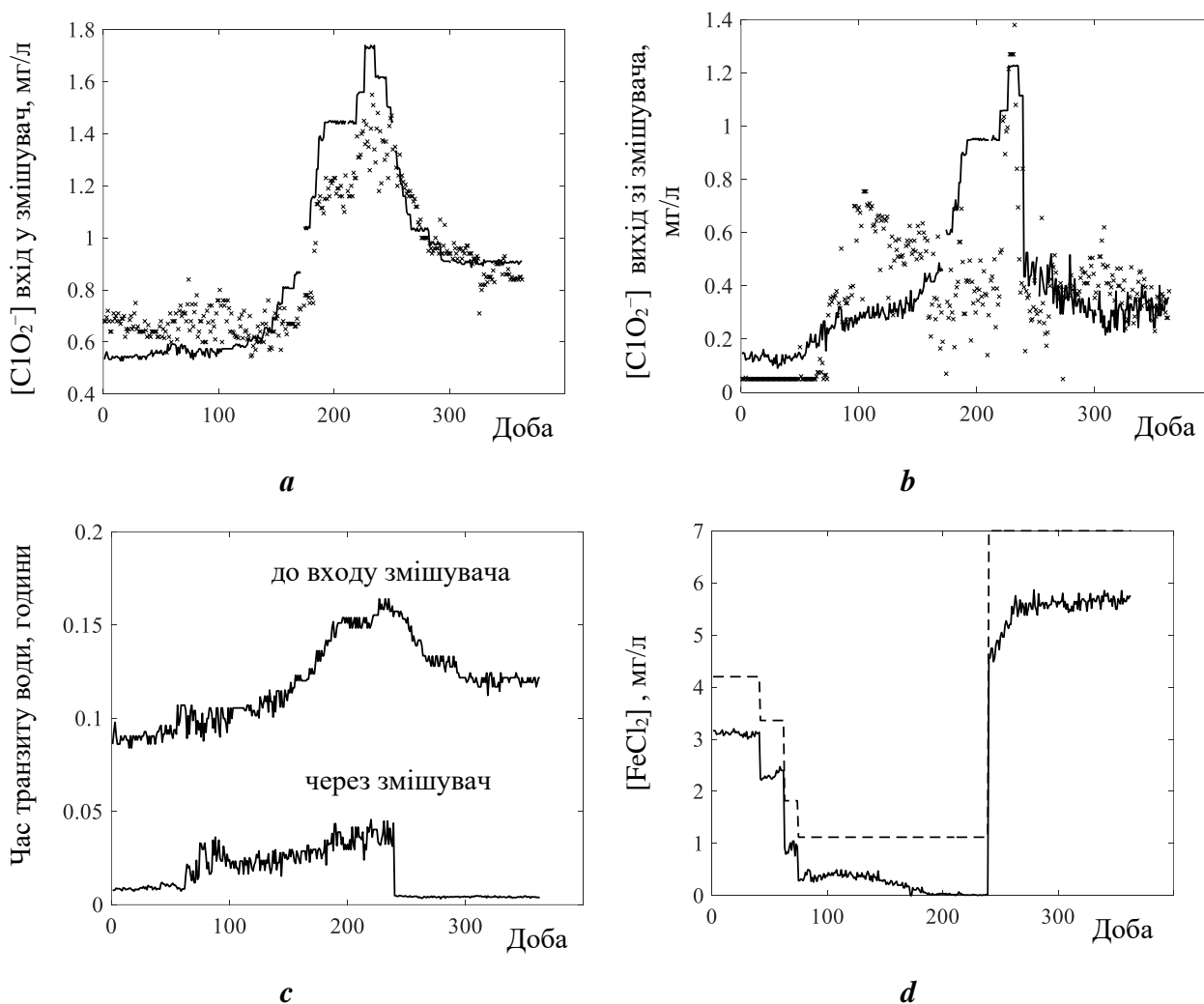
Аналіз наведених даних показує достатньо високу якість апроксимації даних вимірювання хлоритів до входу у змішувач (рис. 10 а, рис. 11 а, г). Середньоквадратична похибка результатів моделювання утворення хлоритів від даних вимірювання складала: за 2022 р –  $8,0 \cdot 10^{-3}$  мг/л; за 2021 р. –  $9,2 \cdot 10^{-3}$  мг/л; за 2023 р. (січень-квітень) –  $10,9 \cdot 10^{-3}$  мг/л.

На виході зі змішувача середньоквадратична похибка розрахунків концентрації хлоритів, які моделювались рівняннями (11),

була на порядок вищою й становила: за 2022 р. –  $22,7 \cdot 10^{-3}$  мг/л; за 2021 р. –  $21,1 \cdot 10^{-3}$  мг/л; за 2023 р (січень-квітень) –  $22,5 \cdot 10^{-3}$  мг/л.

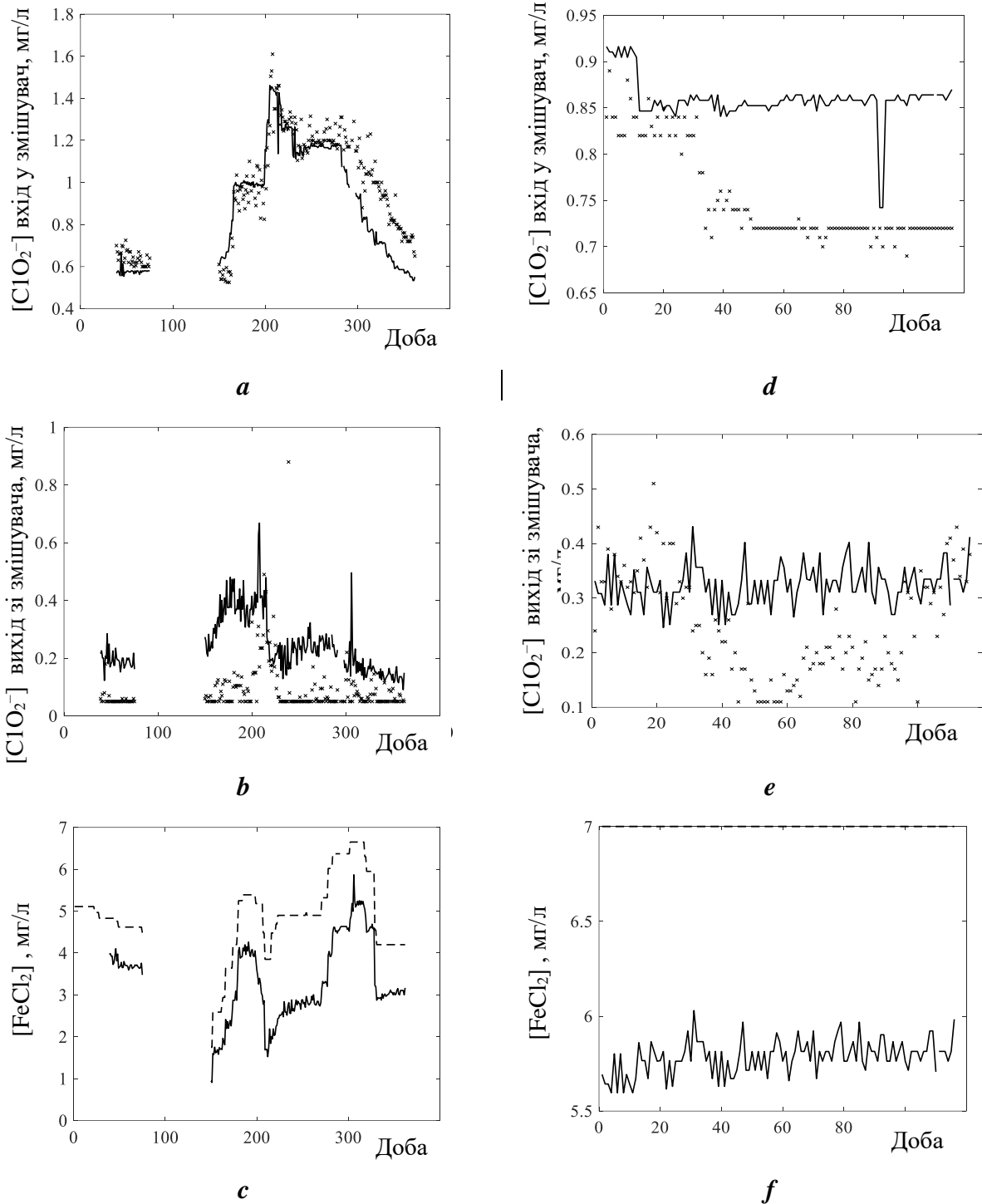
Найбільша похибка моделювання утворення хлоритів за даними 2022 р (рік, за яким вирішувалась задача оптимізації й вишукувались константи швидкості реакції) спостерігалась в період, коли давалась мінімальна доза  $\text{FeCl}_2$  (близько 200 доби року – середина липня), після чого надавалися

максимальні дози ДХ. Зазначимо, що в період серпень-вересень спостерігається максимальна біологічна активність води, що обумовлює використання високих доз ДХ та  $\text{FeCl}_2$ . Але така майже аномальна, пікова біологічна активність може вимагати від оператора водопостачання відхилитися від технології знезараження та очистки води, застосовуючи додаткові заходи. В свою чергу це суттєво впливає на якість ідентифікації параметрів моделі.



**Рис. 10.** Результати моделювання за даними 2022 р.: **a** – концентрація  $\text{ClO}_2^-$  до входу до змішувача; **b** – концентрація  $\text{ClO}_2^-$  на виході зі змішувача; **c** – модельний час транзити води; **d** – доза  $\text{FeCl}_2$  на вході змішувача (пунктирна лінія) та на виході зі змішувача (суцільна лінія – модельні дані, крапки – результати вимірювання)

**Fig. 10.** Simulation results based on 2022 data: **a** – concentration of  $\text{ClO}_2^-$  before entering the mixer; **b** – concentration of  $\text{ClO}_2^-$  at the outlet of the mixer; **c** – model water transit time; **d** – dose of  $\text{FeCl}_2$  at the inlet of the mixer (dashed line) and at the outlet of the mixer (solid line – model data, dots – measurement results)



**Рис. 11.** Результати моделювання за даними 2021 р. та 2023 р.: *a, b, c* – за 2021р., *d, e, f* – 2023 р.; *a, d* – концентрація  $\text{ClO}_2^-$  до входу змішувача; *b, e* – концентрація  $\text{ClO}_2^-$  на виході зі змішувача; *c, f* – доза  $\text{FeCl}_2$  на вході змішувача (пунктирна лінія) та на виході зі змішувача (суцільна лінія – модельні дані); крапки – результати вимірювання

**Fig. 11.** Simulation results based on the data of 2021 and 2023: *a, b, c* – for 2021, *d, e, f* – for 2023; *a, d* – concentration of  $\text{ClO}_2^-$  before the inlet of the mixer; *b, e* – concentration of  $\text{ClO}_2^-$  at the outlet of the mixer; *c, f* – dose of  $\text{FeCl}_2$  at the inlet of the mixer (dashed line) and at the outlet of the mixer (solid line – model data); dots – measurement results

Так чи інакше, модель (11) показує хоч й не високу прогностичну здатність, але може бути використана як перше грубе наближення. Функціональну здатність (11) підтверджують адекватність даних щодо часу транзиту води з моменту додавання ДХ до входу у змішувач і через нього (рис. 10 *c*), а також динаміка за рік  $\text{FeCl}_2$  (рис. 10 *d* та рис. 11 *c, f*). Динаміка  $\text{FeCl}_2$  показує, що велика кількість молекул хлориду заліза не встигає прореагувати зі своїми субстратами у змішувачі й потрапляє у відстійник. Об'єм води у відстійнику набагато більший ніж ефективні об'єми, де відбуваються попередні реакції. Повинен спостерігатися ефект розведення. В першу чергу це суттєво для хлориду заліза  $\text{FeCl}_2$ , для якого характерно розгалужені реакції з різними швидкостями. Це може бути поясненням зниження ефективності дії  $\text{FeCl}_2$  при дозах, які наближаються до 7 мг/л, та при помірних первинних дозах ДХ, що характерно для спостережень 2021-2023 рр. (рис. 5). Суттєву роль при цьому може відігравати швидкість потоку води: збільшення забору води з річки зменшує час перемішування реагентів й відповідну ймовірність зіткнення молекул хімічних реагентів.

## ВИСНОВКИ

1. Розроблені математичні моделі дають можливість передбачити хід процесу обробки дніпровської води ДХ та її подальшого очищення на ВС, керувати процесом з метою отримання бажаних характеристик якості питної води, а отже сприятимуть оптимізації процесу виробництва питної води. Концентрація хлоритів у воді розподільної мережі визначається хлоритами, що утворюються в результаті перетворень вторинної дози ДХ та залишками хлоритів від первинної дози й дією хлориду заліза ( $\text{FeCl}_2$ ).

2. Встановлено, якщо сумарна доза ДХ не перевищує близько 3 мг/л, то вміст хлоритів у воді розподільної мережі не повинен перевищувати гігієнічний норматив –  $\leq 0,7$  мг/л (зазначений у Директиві 2020/2184/ЄС та прийнятий у більшості країн ЄС, а в Україні лише на період надзвичайних ситуацій), якщо

сумарна доза діоксиду хлору менше 1,5 мг/л, вторинна – менше 0,18 мг/л, а доза  $\text{FeCl}_2$  більше 3 мг/л, то вміст хлоритів у питній воді розподільної мережі не повинен перевищувати гігієнічний норматив –  $\leq 0,2$  мг/л (норматив згідно з ДСанПіН 2.2.4-171-10 «Гігієнічні вимоги до вод питної, призначеної для споживання людиною»).

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. **Malaj E., von der Ohe P.C., Grote M., et al.** Organic chemicals jeopardize the health of freshwater ecosystems on the continental scale // PNAS., 2014, 111(26), 9549-9554.
2. **Fezzi C., Harwood A. R., Lovett A. A., Bateman I. J.** The environmental impact of climate change adaptation on land use and water quality // Nature Climate Change, 2015, 3(5). 255-260.
3. **Vieira J., Cunha M. C.** Nested Optimization Approach for the Capacity Expansion of Multiquality Water Supply Systems under Uncertainty // Water Resour. Manag., 2017, 31(4), 1381–1395.
4. **Zdeb M., Zamorska J., Papciak, D., Sly's D.** The Quality of Rainwater Collected from Roofs and the Possibility of Its Economic Use // Resources, 2020, 9(2), 12.
5. **Kubiak-Wójcicka K.** Variability of Air Temperature, Precipitation and Outflows in the Vistula Basin (Poland) // Resources, 2020, 9, 103.
6. **Zorina O., Mavrykin Y., Polishchuk O.** Modern Technologies Used in Compact Installations of Complex Treatment of Household Wastewater, and Their Sanitary Protection Zone // Ukrainian Journal of Ecology, 2022, 12(2), 68-73.
7. **Іванько О. М., Зоріна О. В., Депутат Ю. М.** Аналіз перспектив імплементації в Україні АМЕРП-4.9 «Вимоги до придатності питної води під час польових операцій і в разі виникнення надзвичайних ситуацій» // Український журнал військової медицини, 2022, 3, 31-33.
8. **Мокієнко А. В., Ковальчук Л. Й.** Українське Придунав'я: гігієнічні та медико-екологічні основи впливу води як фактора ризику на здоров'я населення. Одеса, 2017. 352.
9. **Мокієнко А. В.** Знезараження води: гігієнічні та медико-екологічні аспекти. Курс лекцій. Одеса, 2022. 288.
10. **Özdemir K.** Chlorine and chlorine dioxide oxidation of natural organic matter in water treatment plants // Environment Protection Engineering, 2020, 46 (4), 87-97.

11. **Xu M.-Y., Lin Y.-L., Zhang T.-Y., Hu C.-Y., Tang Y.-L., Deng J., Xu B.** Chlorine dioxide-based oxidation processes for water purification: A review // *Journal of Hazardous Materials*, 2022, 436.
  12. **Петренко Н. Ф.** Наукове обґрунтування комбінованих методів знезараження питної води : автореф. дис. ... д-ра біолог. наук, Київ, 2012. 36.
  13. **Lasocka-Gomula, I., Świetlik, J.** Impact of the modernized technology on the quality of water supplied to the extended distribution system of the city of Poznań // *Appl Water Sci.*, 2022, 12, 109. <https://doi.org/10.1007/s13201-022-01658-8>.
  14. **Sorlini S., Gialdini F., Biasibetti M., Collivignarelli C.** Influence of drinking water treatments on chlorine dioxide consumption and chlorite/chlorate formation // *Water Research*. 2014, 1, 44-52.
  15. **Прокопов В. О., Липовецька О. Б., Куліш Т. В. та ін.** Небезпечні хлорити у питній воді: утворення та видалення з використанням діоксиду хлору у технології водопідготовки. *Довкілля та здоров'я*, 2023, 1 (106), 43-50.
  16. **Петренко Н. Ф., Мокієнко А. В.** Диоксид хлора: применение в технологиях водоподготовки. Одесса, 2005, 486.
  17. **Мокієнко А.В., Петренко Н. Ф., Гоженко А. И.** Обеззараживание воды. Гигиенические и медико-экологические аспекты. Том 2, Диоксид хлора. 2012, Одеса, 605.
  18. **Moore E. R., Bourne A. E., Hoppe T. J., et al.** Kinetics and mechanism of the oxidation of iron(II) ion by chlorine dioxide in aqueous solution. *International Journal of Chemical Kinetics*, 2004, 36(10), 554–564, doi:10.1002/kin.20023.
  19. **Katz A. Narkis N.** Removal of chlorine dioxide disinfection byproducts by ferrous salts. *Wat. Res.*, 2001, 35(1), 101-108.
- REFERENCES**
1. **Malaj, E., von der Ohe, P. C., Grote, M., Kühne, R., Mondy, C. P., Usseglio-Polatera, P., Brack, W., & Schäfer, R. B. (2014).** Organic chemicals jeopardize the health of freshwater ecosystems on the continental scale. *PNAS*, 111(26), 9549-9554. <https://doi.org/10.1073/pnas.1321082111>
  2. **Fezzi, C., Harwood, A. R., Lovett, A. A., & Bateman, I. J. (2015).** The environmental impact of climate change adaptation on land use and water quality. *Nature Climate Change*, 3(5). 255-260. <https://doi.org/10.1038/nclimate2525>
  3. **Vieira, J., & Cunha, M. C. (2017).** Nested Optimization Approach for the Capacity Expansion of Multiquality Water Supply Systems under Uncertainty. *Water Resour. Manag.*, 31(4), 1381–1395. <https://doi.org/10.1007/s11269-017-1584-y>
  4. **Zdeb, M., Zamorska, J., Papciak, D., & Sły's, D. (2020).** The Quality of Rainwater Collected from Roofs and the Possibility of Its Economic Use. *Resources*, 9(2), 12. <https://doi.org/10.3390/resources9020012>
  5. **Kubiak-Wójcicka, K. (2020).** Variability of Air Temperature, Precipitation and Outflows in the Vistula Basin (Poland). *Resources*, 9(9), 103. <https://doi.org/10.3390/resources9090103>
  6. **Zorina, O., Mavrykin, Y., & Polishchuk, O. (2022).** Modern Technologies Used in Compact Installations of Complex Treatment of Household Wastewater, and Their Sanitary Protection Zone. *Ukrainian Journal of Ecology*, 12(2), 68-73, Retrieved from <https://www.ujecology.com/articles/modern-technologies-used-in-compact-installations-of-complex-treatment-of-household-wastewater-and-their-sanitary-protection-zone-90215.html>
  7. **Ivan'ko, O. M., Zorina, O. V., & Deputat, Yu. M. (2022).** Analiz perspektiv implementatsiyi v Ukrayini AMEDP-4.9 «Vymogi do pridatnosti pytniyi vidi pid chas poliovykh operatsiy i v razi vynyknennia nadzvychaynykh sytuatsiyi [Analysis of prospects for implementation in Ukraine AMEDP-4.9 "Requirements for the suitability of drinking water during field operations and in case of emergency situations"]. *Ukrainian Journal of Military Medicine*, 3, 31-33. Retrieved from <http://ir.nuozu.edu.ua:8080/bit-stream/lib/4174/1/25-137-PB.pdf> [in Ukrainian].
  8. **Mokienko, A. V., & Kovalchuk, L. I. (2017).** Ukrainiske Pridunavie: gigenicheskie i mediko-ekologicheskie osnovy vplyvu vody iak faktora ryzyku na zdorovia naselenia [Ukrainian Danube: hygiene and medical and ecological bases of water influence as a risk factor for public health]. Odessa : Press Courier. [in Ukrainian].
  9. **Mokienko A. V. (2022).** Znezarazhenia vody: gigenichni ta mediko-ekologichni aspekty. Kurs lektsiy. [Water disinfection: hygienic and medical-ecological aspects. Course of lectures]. Odessa, 288 [in Ukrainian].
  10. **Özdemir K. (2020).** Chlorine and chlorine dioxide oxidation of natural organic matter in water treatment plants. *Environment Protection Engineering.*, 46 (4), 87-97. <https://doi.org/10.37190/epe200407>
  11. **Xu, M.-Y., Lin, Y.-L., Zhang, T.-Y., Hu, C.-Y., Tang, Y.-L., Deng, J., & Xu, B. (2022).** Chlorine dioxide-based oxidation processes for water purification: A review. *Journal of Hazardous*

*Materials*, 436, 129195.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129195>

12. **Petrenko, N. F. (2012).** Naukove obgruntuvania kombinovanykh metodin znezarazhenia pitnoyi vody [Scientific substantiation of combined methods of drinking water disinfection]. Abstract of the dissertation of the Doctor of Biological Sciences: 14.02.01 / State University "IGME NAMNU". Kyiv, 36 [in Ukrainian].

13. **Lasocka-Gomula, I., & Świetlik, J. (2022).** Impact of the modernized technology on the quality of water supplied to the extended distribution system of the city of Poznań. *Appl Water Sci.*, 12, 109. <https://doi.org/10.1007/s13201-022-01658-8>

14. **Sorlini, S., Gialdini, F., Biasibetti, M., & Collivignarelli, C. (2014).** Influence of drinking water treatments on chlorine dioxide consumption and chlorite/chlorate formation. *Wat. Research.*, 48, 44-52. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2014.01.038>

15. **Prokopov, V. O., Lypovetskaia, O. B., Kulish, T. B., Kostyuk, V. A., & Avramenko, L. P. (2023).** Nebezpechni khlорity u pytniy vodi: utvorenia ta vydalenia z vykorystaniem dioksidu khlору u tekhnologiyi vofopidgotovky [Hazardous chlorites in drinking water: formation and removal

using chlorine dioxide in water treatment technology]. *Dovkilia ta zdorov'ia* [Environment and health], 1 (106), 43-50  
<https://doi.org/10.32402/dovkil2023.01.043>

16. **Petrenko, N. F., & Mokienko, A. V. (2005).** Dioksid khlора: primenenie v tekhnologiyakh vodopidgotovki. [Chlorine dioxide: application in water treatment technologies], Odessa, 486 [in Russian].

17. **Mokienko, A. V., Petrenko, N. F., & Gozhenko, A. I. (2012).** Obezrazhivanie vody. Gigienicheskie i medico-ekologicheskie aspekty. Tom 2. Dioksid khlора. [Water disinfection. Hygienic and medical-ecological aspects. Volume 2, Chlorine Dioxide]. 2012. Odessa, 605 [in Russian].

18. **Moore, E. R., Bourne, A. E., Hoppe, T. J., Abode, P. J., Boone, S. R., & Purser, G. H. (2004).** Kinetics and mechanism of the oxidation of iron(II) ion by chlorine dioxide in aqueous solution. *International Journal of Chemical Kinetics*, 36(10), 554–564. <https://doi.org/10.1002/kin.20023>

19. **Katz, A., & Narkis, N. (2001).** Removal of chlorine dioxide disinfection byproducts by ferrous salts. *Wat. Res.*, 35(1), 101-108. [https://doi.org/10.1016/s0043-1354\(00\)00250-5](https://doi.org/10.1016/s0043-1354(00)00250-5)

### **Analysis and mathematical modeling of chlorite formation and content in water treated with chlorine dioxide in the drinking water supply system**

*Yevhenii Mavrykin, Olesia Zorina*

**Abstract.** Today, at the present time, a study of methods of introduction of uncontaminated drinking water, which are characterized by high bactericidal ability and do not lead to the detection of toxic substances in drinking water in unsafe quantities, has been carried out. With the help of such methods, it is necessary to treat drinking water with chlorine dioxide. Through the use of this reagent in water treatment, toxic chlorites become the priority raw materials for drinking water. I have to conduct an analysis and apply mathematical modeling of the solution and amount of chlorites in water, which are developed from the water environment of the Dnieper at water supply stations with traditional technology of water purification by treatment with chlorine dioxide, to determine the optimal technological parameters for carrying out the technological process with the advantages of Ukrainian and European legislation. The developed mathematical models show the possibility of transferring the process of treatment of Dnieper water with chlorine dioxide and deeper purification at water supply stations, performing processes using the method of determining the characteristics of drinking water, as well as conveniently optimizing the process of preparing drinking water.

**Key words:** drinking water, chlorine dioxide, chlorites.

*Стаття надійшла до редакції 12.09.2023*