

Andrzej Bielski, Wiesław Zymon

## Analiza kinetyki zmian zawartości utleniacza w wodzie na przykładzie chloru

Kinetyka procesu utleniania jest bardzo skomplikowana, ponieważ w procesie tym uczestniczy wiele substancji chemicznych biorących udział w reakcjach równoległych i następczych. Przy zastosowaniu utleniaczy mogących wymieniać różną liczbę elektronów przebieg procesu zależy od zastosowanej dawki danego utleniacza. Potencjał redukcyjno-utleniający większości utleniaczy i reduktorów, a także kinetyka procesów utleniania i redukcji, zależy od wartości pH wody. Z tego względu kinetyka zmian zawartości utleniacza w wodzie podczas procesu redoks jest zadaniem trudnym do jednoznacznego opisu [1–3].

W badaniach testowych procesu utleniania przebiegającego w oczyszczanej wodzie najczęściej stosowanym modelem kinetyki zaniku utleniacza jest pierwszorzędowa reakcja jednocząsteczkowa. Kalibracja takiego modelu możliwa jest po jego uwzględnieniu w modelu opisującym dynamikę przepływu przez elementy układu technologicznego stacji wodociągowej [4–7]. Zastosowanie modelu kinetyki pierwszorzędowej reakcji jednocząsteczkowej zależnej od stężenia utleniacza do opisu procesu utleniania możliwe jest przy założeniach upraszczających mogących budzić pewne zastrzeżenia. Badanie kinetyki utleniania za pomocą takiego modelu możliwe jest albo po odrzuceniu początkowych czasów trwania procesu albo przez wprowadzenie w przebiegu procesu przedziałów czasu, w których wyznaczane są wartości parametrów odrębnych modeli. Do opisu zmian zawartości utleniacza stosuje się również układy równań kinetycznych opisujących reakcje zachodzące w roztworze [4]. Zastosowanie takiej metody wymaga oceny wielu wskaźników jakości wody oraz odpowiedniego oprogramowania do całkowania układu równań i estymacji parametrów tych równań. W praktyce wodociągowej zawartość utleniacza mierzona jest w dwóch miejscach – w punkcie jego dawkowania oraz na odpływie z zakładu wodociągowego. Oznaczone w tych miejscach ilości utleniacza powinny być wartościami początkowymi do określania kinetyki zaniku utleniacza odpowiednio w zbiorniku kontaktowym oraz w sieci wodociągowej.

### Kinetyka procesu utleniania chlorem

Dodanie do uzdatnianej wody chloru lub podchlorynu sodu zapoczątkuje szereg reakcji chemicznych, w tym utlenianie substancji obecnych w wodzie. W zależności od wartości pH wody ustala się równowaga pomiędzy cząsteczkami kwasu podchlorawego (kwasu chlorowego I)

i anionu podchlorynowego (chloranowego I). Potencjał utleniający niezdysoncjowanego kwasu podchlorawego jest większy od jego anionu. W trakcie zachodzących reakcji w roztworze współistnieją dwie formy – HOCl, ClO<sup>-</sup> oraz w bardzo małej ilości chlor rozpuszczony (Cl<sub>2</sub>). Udział kwasu podchlorawego w mieszaninie rośnie wraz ze zmniejszaniem pH wody, prowadząc do zwiększenia skuteczności procesu utleniania. Obie tlenowe formy związków chloru uczestniczą w reakcjach dwucząsteczkowych. W roztworze przebiegają reakcje redoks oraz reakcje podstawiania i przyłączania. Powstałe produkty ulegają dalszym przemianom w reakcjach następczych z utleniaczem. Znaczna część reakcji dwucząsteczkowych, ze względu na dużą energię aktywacji, nie przebiega bezpośrednio między reagującymi cząsteczkami. Energia aktywacji reakcji wolnorodnikowych jest mniejsza od energii aktywacji w przypadku układów zawierających jedynie cząsteczki reagentów. Z tych względów reakcje z udziałem tlenowych form związków chloru będą przebiegać w znacznym stopniu jako reakcje wolnorodnikowe. Źródłem rodników mogą być zarówno substancje utleniające, jak i wytworzone w trakcie utleniania formy przejściowe utlenianego reduktora. Niektóre reakcje cząsteczkowe zachodzące między substancją A oraz związkami B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, ..., B<sub>n</sub> można przedstawić w postaci następujących zależności:



w których:

A – forma związku chloru (Cl<sup>+</sup>)

B<sub>1</sub>, B<sub>2</sub>, B<sub>3</sub> – substancje reagujące (reduktory)

B<sub>1</sub>', B<sub>2</sub>', B<sub>2</sub>'', B<sub>3</sub>' – produkty reakcji

C – produkty reakcji

Z – produkty wymiany lub podstawiania

Zależność (1) opisuje reakcję redoks z wymianą dwóch elektronów, zależność (2) wymianę jednego elektronu na cząsteczkę reduktora, zależność (3) jest reakcją wymiany (tzw. reakcją haloformową), natomiast zależność (4) jest reakcją dwuelektronową między produktem przejściowym a utleniaczem.

Pierwszym etapem reakcji wolnorodnikowej jest rozpad cząsteczki związku A na wolny rodnik tlenowy, który reaguje z substancjami znajdującymi się w wodzie tworząc produkty oraz produkty pośrednie (rodniki), które ulegają dalszym przemianom. Większość reduktorów w wodzie reaguje z tlenowymi formami chloru zgodnie z zależnościami (1) i (2), niezależnie od przyjętego mechanizmu reakcji

(cząsteczkowa lub wolnorodnikowa). Stosunek molowy ( $\alpha$ ) reduktora do utleniacza powinien być bliski jedności. Utlenianie związków redukujących występujących w małych ilościach może przebiegać w postaci reakcji wolnorodnikowej.

W wodach naturalnych występuje wiele związków reagujących z utleniaczem. Zaproponowane w pracy równania kinetyczne zmian zawartości utleniacza w wodzie nie będą się odnosić do jednej reakcji, lecz wielu. Tym samym będą opisywać średnią szybkość zaniku utleniacza w odniesieniu do wielu reakcji. Równanie reakcji dwucząsteczkowej n-tego i m-tego rzędu ma postać [8, 9]:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k'[B]^m[A]^n \quad (5)$$

w której:

$k'$  – stała szybkości,  $(\text{mol}/\text{dm}^3)^{1-m-n}/\text{h}$

$[B]$  – zawartość reduktorów,  $\text{mol}/\text{dm}^3$

$[A]$  – zawartość utleniacza w wodzie,  $\text{mol}/\text{dm}^3$

$m, n$  – stałe (rzędy reakcji)

Ilość zużytych reduktorów można określić na podstawie zmian zawartości utleniacza w czasie z zależności:

$$\Delta[B] = \alpha \Delta[A] \quad (6)$$

w której:

$\Delta[B]$  – zmiana zawartości reduktorów,  $\text{mol}/\text{dm}^3$

$\Delta[A]$  – zmiana zawartości utleniacza do utleniania reduktorów,  $\text{mol}/\text{dm}^3$

$\alpha$  – współczynnik stechiometryczny:

$$\alpha = z/w \quad (7)$$

$z$  – współczynnik stechiometryczny w przypadku reduktora

$w$  – współczynnik stechiometryczny w przypadku utleniacza

Równanie (5) można przedstawić w postaci:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k'([B]_p - \alpha([A]_p - [A]))^m[A]^n \quad (8)$$

w której:

$[A]_p$  – początkowa zawartość utleniacza,  $\text{mol}/\text{dm}^3$

$[B]_p$  – początkowa zawartość reduktorów,  $\text{mol}/\text{dm}^3$

Przy małych ilościach substancji reagujących z utleniaczem szybkość jego rozkładu jest porównywalna z jego zmianami wywołanymi reakcjami redoks, przy czym kinetyka zmian ilości utleniacza zależy dodatkowo od szybkości jego rozkładu. Dwie równoległe zachodzące reakcje można opisać równaniami:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k'[B]^m[A]^n + k_1[A] \quad (9)$$

$$-\frac{d[B]}{dt} = \alpha k'[B]^m[A]^n \quad (10)$$

w których:

$k_1$  – stała szybkość rozkładu utleniacza,  $1/\text{h}$

### Analiza właściwości modeli kinetycznych

W ogólnym przypadku parametrami nieznanymi w modelu (8) są  $k'$ ,  $[B]_p$ ,  $\alpha$ ,  $m$  oraz  $n$ , natomiast w modelach (9) i (10) –  $k'$ ,  $[B]_p$ ,  $\alpha$ ,  $m$ ,  $n$  oraz  $k_1$ . Przy braku dodatkowych założeń dotyczących współczynnika stechiometrycznego ( $\alpha$ ) wyznaczenie jego wartości na podstawie estymacji parametrów modeli (8) lub (9)–(10) nie jest możliwe. Wprowadzając zawartość zastępczą reduktora w postaci ilorazu

początkowej ilości reduktorów i współczynnika stechiometrycznego ( $[B]_p/\alpha$ ), modele (8) oraz (9)–(10) mogą być zapisane następująco:

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \left( \frac{[B]_p}{\alpha} - ([A]_p - [A]) \right)^m [A]^n \quad (11)$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \left( \frac{[B]}{\alpha} \right)^m [A]^n + k_1[A] \quad (12)$$

$$-\frac{d \left( \frac{[B]}{\alpha} \right)}{dt} = k \left( \frac{[B]}{\alpha} \right)^m [A]^n \quad (13)$$

w których:  $k = k' \alpha^m$

Takie przekształcenie zmniejsza o jeden liczbę nieznanymi parametrów modeli (8) oraz (9)–(10). Nieznana początkowa zawartość reduktorów jest teraz reprezentowana przez iloraz  $[B]_p/\alpha$ , którego wymiar jest taki sam jak parametru  $[A]$ .

Wyznaczanie parametrów modeli na podstawie danych pomiarowych może prowadzić do niejednoznacznych rezultatów. Jest to powodowane błędami pomiarowymi i wielominimowością sumy kwadratów odchyłek wartości obliczonych i zmierzonych albo wielominimowością sumy modułów odchyłek względnych wartości i obliczonych od zmierzonych, jak również jakością oprogramowania numerycznego wykorzystywanego w takim przypadku.

Kolejnym uproszczeniem modeli (11) oraz (12)–(13) jest przyjęcie założenia, że rząd reakcji utleniania ( $n$ ) wynosi 1, co jest zgodne z sugestiami zawartymi w pracy [10], przy czym takie założenie nie musi być prawdziwe z uwagi na złożone reakcje, jakie mogą zachodzić między utleniaczem i reduktorem, np. reakcja haloformowa. Przyjęcie założenia, że  $n=1$  dodatkowo upraszcza modele do postaci:

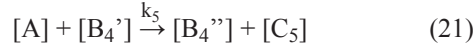
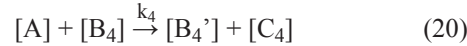
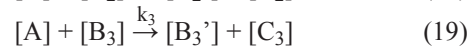
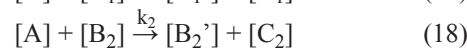
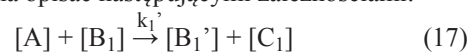
$$-\frac{d[A]}{dt} = k \left( \frac{[B]_p}{\alpha} - ([A]_p - [A]) \right) [A] \quad (14)$$

$$-\frac{d[A]}{dt} = k \left( \frac{[B]}{\alpha} \right) [A] + k_1[A] \quad (15)$$

$$-\frac{d \left( \frac{[B]}{\alpha} \right)}{dt} = k \left( \frac{[B]}{\alpha} \right) [A] \quad (16)$$

Niezanymi parametrami w modelu (14) pozostają  $k$ ,  $[B]_p/\alpha$  oraz  $m$ , natomiast w modelach (15)–(16) nieznanymi są  $k$ ,  $[B]_p/\alpha$ ,  $m$  oraz  $k_1$ .

Właściwości modeli (12)–(13) oraz (15)–(16) przebadano wykorzystując je do opisu procesu złożonego z sekwencji reakcji i reakcji następczej. Taki proces może wystąpić w przypadku reakcji utleniacza z różnymi reduktorami zawartymi w wodzie. Założono, że stechiometrię i kinetykę procesów można opisać następującymi zależnościami:



w których:

[A] – zawartość chloru (Cl<sup>+</sup>), mmol/m<sup>3</sup>

[B<sub>1</sub>], [B<sub>2</sub>], [B<sub>3</sub>], [B<sub>4</sub>] – zawartość reduktorów, mmol/m<sup>3</sup>

[B<sub>1</sub>'], [B<sub>2</sub>'], [B<sub>3</sub>'], [B<sub>4</sub>'], [B<sub>4</sub>''] – zawartość produktów reakcji, mmol/m<sup>3</sup>

[C<sub>1</sub>], [C<sub>2</sub>], [C<sub>3</sub>], [C<sub>4</sub>], [C<sub>5</sub>] – zawartość produktów reakcji, mmol/m<sup>3</sup>

$$-(d[B_1]/dt) = k_1'[B_1][A] \quad (22)$$

$$-(d[B_2]/dt) = k_2[B_2][A] \quad (23)$$

$$-(d[B_3]/dt) = k_3[B_3][A] \quad (24)$$

$$-(d[B_4]/dt) = k_4[B_4][A] \quad (25)$$

$$-(d[B_4']/dt) = k_5[B_4'][A] - k_4[B_4][A] \quad (26)$$

$$-(d[A]/dt) = k_1'[B_1][A] + k_2[B_2][A] + k_3[B_3][A] + k_4[B_4][A] + k_5[B_4'][A] + k_u[A] \quad (27)$$

w których:

k<sub>1</sub>', k<sub>2</sub>, k<sub>3</sub>, k<sub>4</sub>, k<sub>5</sub> – stałe szybkości reakcji utleniacza z reduktorami, m<sup>3</sup>/mmol·h

k<sub>u</sub> – stała szybkości rozkładu utleniacza, 1/h

Przyjęto następujące wartości liczbowe stałych szybkości rozkładu utleniacza:

$$-k_1' = 0,01 \text{ m}^3/(\text{mmol}\cdot\text{h}),$$

$$-k_2 = 0,005 \text{ m}^3/(\text{mmol}\cdot\text{h}),$$

$$-k_3 = 0,001 \text{ m}^3/(\text{mmol}\cdot\text{h}),$$

$$-k_4 = 0,2 \text{ m}^3/(\text{mmol}\cdot\text{h}),$$

$$-k_5 = 0,08 \text{ m}^3/(\text{mmol}\cdot\text{h}),$$

$$-k_u = 0,01 \text{ m}^3/(\text{mmol}\cdot\text{h}),$$

oraz następujące ilości początkowe reduktorów i utleniacza (odpowiednie symbole z indeksem p):

$$-[B_1]_p = [B_2]_p = [B_3]_p = [B_4]_p = 7,05 \text{ mmol/m}^3,$$

$$-[A]_p = 28,2 \text{ mmol/m}^3.$$

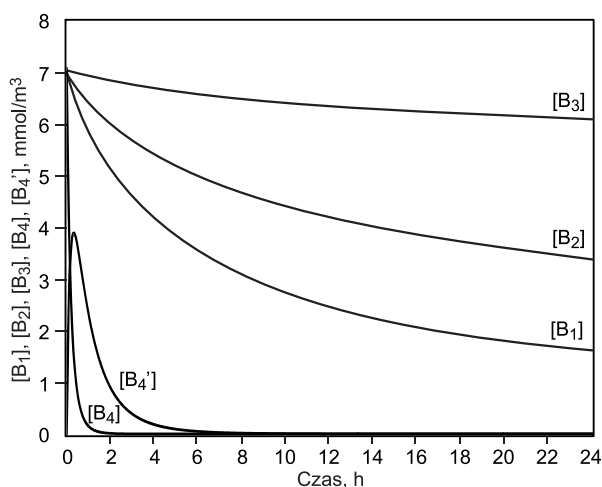
Reduktory reagowały z utleniaczem z różną szybkością (rys. 1). Zawartość utleniacza obliczona za pomocą modelu (15)–(16) precyzyjnie odzwierciedlała wartości obliczone z równania (27), opisującego rzeczywisty przebieg procesu (rys. 2). Parametry modelu opisanego wzorami (15)–(16) były następujące:

$$-k = 10^{-3,04} (\text{mmol/m}^3)^{-m}/\text{h},$$

$$-[B]_p/\alpha = 23,0 \text{ mmol/m}^3,$$

$$-m = 2,44,$$

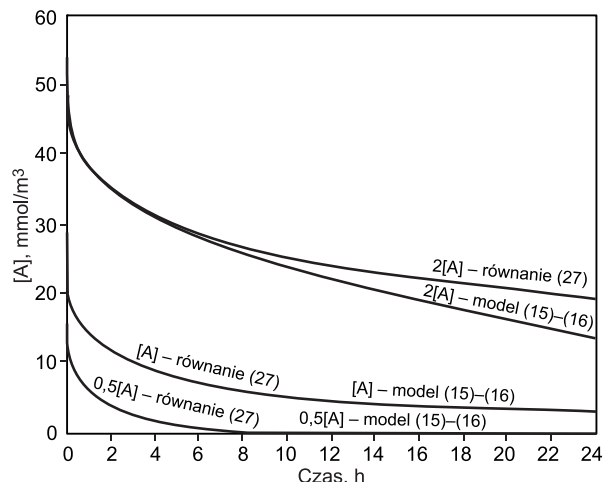
$$-k_1 = 0,0383 \text{ 1/h}.$$



Rys. 1. Zmiana zawartości reduktorów w wodzie podczas procesu chlorowania

Fig. 1. Reducer content variation in water during chlorination

Dwukrotne zmniejszenie początkowej ilości utleniacza (0,5[A]) nie wpłynęło istotnie na dokładność modelu (15)–(16) przy jego niezmiennych parametrach. Większe odchylenia wartości obliczonych za pomocą modelu (15)–(16) od rzeczywistego przebiegu (27), przy czasie procesu powyżej 9 h, obserwowano wówczas, gdy początkowa ilość utleniacza była dwukrotnie większa (2[A]) od tej, która posłużyła do określenia parametrów modelu (rys. 2).



Rys. 2. Zmiana zawartości chloru w wodzie obliczona z równania (27) i modelu (15)–(16) podczas zmiany dawki chloru

Fig. 2. Chlorine content variation in water calculated from the equation (27) and model (15)–(16) when changing chlorine dose

Zbadano również właściwości modelu (12)–(13) w dwóch przypadkach, w których:

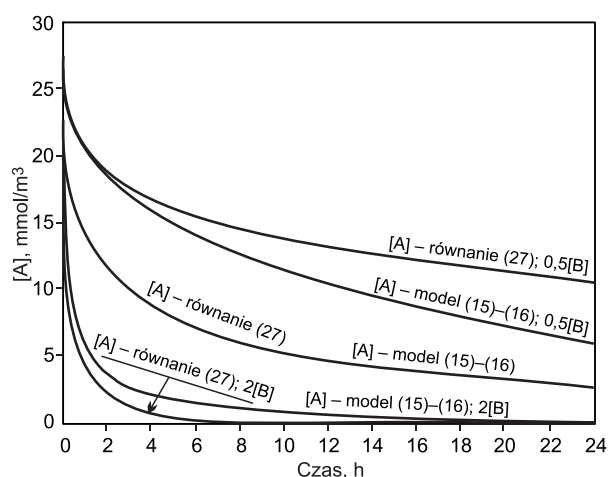
– nieznanne są wszystkie parametry, to jest k, [B]<sub>p</sub>/α, m, n oraz k<sub>1</sub>,

– nieznanne są parametry k, [B]<sub>p</sub>/α, n oraz k<sub>1</sub>, natomiast rząd reakcji w przypadku reduktorów m=1.

W obu przypadkach takie modele dały dobre rezultaty przy określonej początkowej ilości chloru. Dwukrotne zmniejszenie lub zwiększenie tej ilości spowodowało jednak większe odstępstwa wartości obliczonych za pomocą takich modeli od wartości rzeczywistych (27). Trudno jednak przesądzić o nieużyteczności takich modeli. Nie jest wykluczone, że przy innej kinetyce i mechanizmie procesów byłyby one nawet lepsze niż model (15)–(16). Jednak estymacja parametrów modelu (12)–(13) jest trudniejsza niż modelu (15)–(16).

W sytuacji, gdy początkowa zawartość chloru była bez zmian, natomiast wzrastała lub malała dwukrotnie początkowa ilość reduktorów, wartości obliczone za pomocą modelu (15)–(16) wykazały większe odstępstwa od wartości rzeczywistych przy dwukrotnie mniejszej początkowej ilości reduktorów (0,5[B]) niż przy dwukrotnie większej (2[B]) (rys. 3). Była to sytuacja odwrotna niż wówczas, gdy zmianie uległa początkowa zawartość utleniacza.

Przeprowadzone analizy numeryczne wykazały, że model (15)–(16) powinien być właściwy do opisu przebiegu zmian zawartości utleniacza w czasie. W niektórych sytuacjach może się jednak okazać, że konieczne będzie stosowanie modelu (12)–(13). Z przebiegu wykresów na rysunkach 2 i 3 widać, że przy dłuższym czasie procesu model zastępczy (15)–(16) dawał wyniki różniące się od wyników uzyskanych z dokładnego równania (27). W związku z tym w zastosowaniach praktycznych modelu zastępczego jego parametry powinny być zmienione tak, aby zmniejszyć błędy wyników obliczeń, o ile były istotne.



Rys. 3. Zmiana zawartości chloru w wodzie obliczona z równania (27) i modelu (15)–(16) podczas zmiany zawartości reduktorów

Fig. 3. Chlorine content variation in water calculated from the equation (27) and model (15)–(16) when changing reducer content

### Równanie kinetyczne w przypadku krótkiego czasu kontaktu

Przeprowadzono badania testowe utleniania domieszek wody powierzchniowej chlorem. Do badań wykorzystano próbki wody po procesach koagulacji i filtracji. Zastosowano dawki chloru w zakresie  $0,35 \div 2,00 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$ , którego zawartość oznaczano po czasie kontaktu w przedziale  $10 \div 120 \text{ min}$  (tab. 1). Aproksymację wyników badań przeprowadzono z wykorzystaniem różnych modeli kinetycznych. W tabeli 2 zestawiono wyniki wyestymowanych parametrów modelu (14) w przypadku reakcji m-tego rzędu względem reduktora i pierwszego rzędu względem utleniacza oraz parametry powszechnie stosowanych modeli reakcji jednocząsteczkowej pierwszego i n-tego rzędu względem utleniacza. Wartości parametrów modeli wyznaczono stosując metodę minimalizacji sumy modułów błędów względnych między wartościami zmierzonymi i obliczonymi z modelu kinetycznego [11, 12].

Analizowane modele wykazały różny stopień dopasowania do wyników badań testowych. Modele oparte na reakcji jednocząsteczkowej względem utleniacza miały duże średnie względne błędy dopasowania ( $18,8 \div 37,5\%$ ) w stosunku do modelu dwucząsteczkowego (14), którego błędy względne zawierały się w przedziale  $2,5 \div 9,1\%$

(tab. 2). Przyjęty dwucząsteczkowy model przebiegu procesu utleniania ma znaczną przewagę nad jednocząsteczkowym, z uwagi na o wiele większą dokładność modelu kinetycznego. Zarówno modele jednocząsteczkowe, jak i dwucząsteczkowe miały porównywalne wartości odchyłek standardowych średnich błędów względnych z wartościami średnich błędów względnych. W związku z tym zawartość utleniacza obliczona z modelu jednocząsteczkowego może niekiedy znacznie różnić się od rzeczywistej. Zwiększeniu rzędowości reakcji względem reduktora towarzyszyło zmniejszenie rzędowości stałej szybkości procesu opisanego modelem dwucząsteczkowym (14) (tab. 2). Oszacowanie parametrów modelu (14) na podstawie jednej serii pomiarowej nie jest zbyt precyzyjne i może powodować zwiększenie średniego błędu względnego określonego w odniesieniu do wszystkich serii pomiarowych. Z wyjątkiem dwóch przypadków (tab. 2 – próbka I, równanie d/b (1) oraz próbka III, równanie d/b (1)) początkowa zawartość utleniacza nie miała większego wpływu na parametry modelu dwucząsteczkowego (których wartości wyestymowano na podstawie jednej serii) i jakość jego dopasowania do danych pomiarowych w pozostałych seriach. Zbyt mała liczba danych pomiarowych przyczyniła się do wystąpienia większych odchyłek wartości rzędu reakcji reduktora i rzędu stałej szybkości procesu w stosunku do wartości wyznaczonych na podstawie wszystkich serii pomiarowych. Porównując wartości parametrów modelu dwucząsteczkowego (próbka I – serie (1, 2, 3) i seria (1) lub próbka III – serie (1, 2, 3) i seria (1)) obserwowano 3-krotne zwiększenie rzędowości reakcji względem reduktorów i równocześnie (kompensacja wartości liczbowych potęg) zmniejszenie o 3 rzędy stałej szybkości procesu. W różnych seriach badawczych rząd stałych szybkości procesu zmieniał się o około 4,8, natomiast rzędowość względem reduktorów o około 2,5. Zaobserwowana zmiana wartości rzędu stałych szybkości procesu była zgodna z danymi literaturowymi [10], z których wynika, że stałe szybkości reakcji drugiego rzędu mogą zmieniać się o 6 rzędów w przypadku substancji nieorganicznych i nawet o 8 rzędów w przypadku substancji organicznych. Model (13) jest zdecydowanie lepszy od modelu jednocząsteczkowego n-tego rzędu. Przebieg krzywych na rysunku 4, uzyskanych z modelu (14), odzwierciedla bardzo dokładnie przebieg wartości zmierzonych. Model jednocząsteczkowy n-tego rzędu, za pomocą którego uzyskano krzywe przedstawione na rysunku 5, okazał się praktycznie nieprzydatny.

Tabela 1. Zawartość chloru w wodzie podczas procesu utleniania  
Table 1. Chlorine content in water during oxidation process

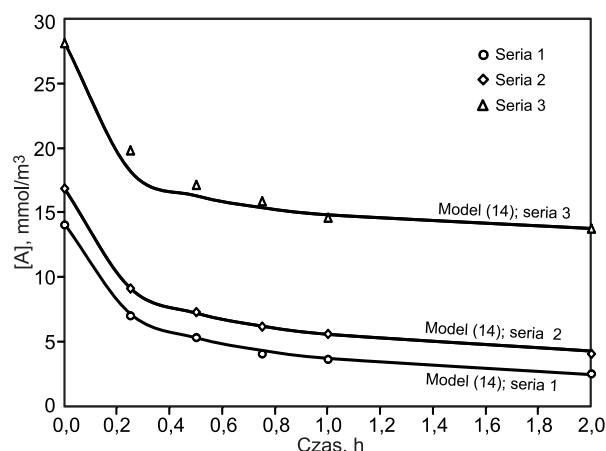
Numer próbki	Seria	Dawka chloru $\text{gCl}_2/\text{m}^3$	Zawartość chloru po czasie reakcji, $\text{gCl}_2/\text{m}^3$				
			10 min	20 min	40 min	60 min	120 min
I	1	0,35	0,23	0,17	0,13	0,11	0,08
	2	0,70	0,54	0,44	0,34	0,27	0,22
	3	1,05	0,88	0,75	0,72	0,64	0,56
Numer próbki	Seria	Dawka chloru $\text{gCl}_2/\text{m}^3$	Zawartość chloru po czasie reakcji, $\text{gCl}_2/\text{m}^3$				
			15 min	30 min	45 min	60 min	120 min
II	1	1,00	0,50	0,38	0,29	0,26	0,18
	2	1,20	0,65	0,52	0,44	0,40	0,29
	3	2,00	1,41	1,22	1,13	1,09	0,98
III	1	1,40	0,58	0,43	0,36	0,29	0,21
	2	1,60	0,71	0,54	0,45	0,36	0,23
	3	2,00	0,92	0,83	0,76	0,63	0,44

Tabela 2. Zestawienie wyestymowanych wartości parametrów modeli kinetycznych obliczonych na podstawie zmiany zawartości chloru w wodzie (t=0÷2h)

Table 2. Estimated parameters of kinetic models calculated on the basis of chlorine water content variation (t=0÷2h)

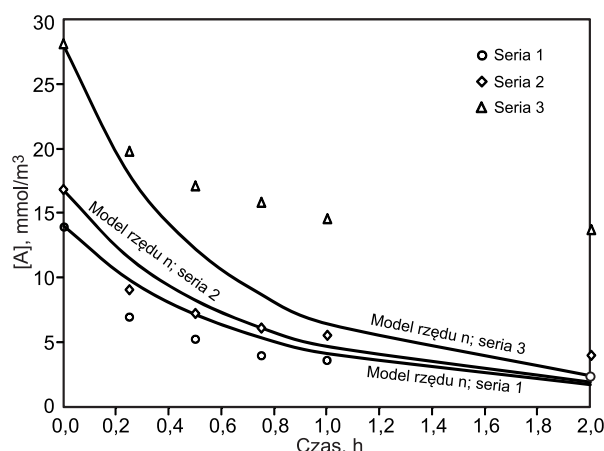
Numer próbki	Rodzaj równania*	k (mmol/m <sup>3</sup> ) <sup>1-n-m</sup> /h	n	m	[B] <sub>p</sub> /α mmol/m <sup>3</sup>	Średni błąd względny %
I	d/b (1, 2, 3)	10 <sup>-3,85</sup>	1,0	4,11	11,5	9,1±9,4
	d/b (1)	10 <sup>-6,95</sup>		7,63	10,6	13,0±17,2
	d/b (2)	10 <sup>-3,03</sup>		3,10	12,9	10,0±10,9
	d/b (3)	10 <sup>-3,37</sup>		3,27	12,3	16,8±14,4
	j/a (1, 2, 3)	0,748	1,13	0	-	26,6±21,3
	j/b (1, 2, 3)	0,953				26,9±20,6
II	d/b (1, 2, 3)	10 <sup>-1,98</sup>	1,0	2,24	16,3	2,5±2,4
	d/b (1)	10 <sup>-1,17</sup>		1,66	13,8	3,3±3,5
	d/b (2)	10 <sup>-3,33</sup>		3,16	19,9	2,9±2,7
	d/b (3)	10 <sup>-1,28</sup>		1,41	15,3	13,5±10,8
	j/a (1, 2, 3)	0,600	1,35	0	-	32,1±20,3
	j/b (1, 2, 3)	1,34				33,2±24,9
III	d/b (1, 2, 3)	10 <sup>-6,79</sup>	1,0	4,75	41,5	6,4±8,2
	d/b (1)	10 <sup>-10,6</sup>		7,46	39,1	12,5±14,4
	d/b (2)	10 <sup>-7,59</sup>		5,32	41,5	7,1±8,8
	d/b (3)	10 <sup>-7,59</sup>		5,06	46,4	7,2±8,8
	j/a (1, 2, 3)	0,0677	2,38	0	-	18,8±15,6
	j/b (1, 2, 3)	1,69	1,0			37,5±26,5

\* d – dwucząsteczkowe, j – jednocząsteczkowe; /typ (seria wykorzystana do estymacji parametrów)



Rys. 4. Zmiana zawartości chloru w wodzie (zmierzona oraz obliczona z modelu (14), próbka II, serie (1, 2, 3), tab. 2)

Fig. 4. Chlorine content variation in water (experimental and computed on the basis of the model (14), sample II, series (1, 2, 3), Tab. 2)



Rys. 5. Zmiana zawartości chloru w wodzie (zmierzona oraz obliczona z modelu jednocząsteczkowego n-tego rzędu, próbka II, serie (1, 2, 3), tab. 2)

Fig. 5. Chlorine content variation in water (experimental and computed on the basis of the unimolecular model of n-th order, sample II, series (1, 2, 3), Tab. 2)

### Równanie kinetyczne w przypadku długiego czasu kontaktu

W badaniach przebiegu chlorowania wykorzystano dwie próbki wody powierzchniowej (z różnych ujęć) po procesie koagulacji i filtracji. Zawartość chloru w wodzie oznaczano po czasie kontaktu w przedziale 2÷24 h (tab. 3). Aproxymację wyników badań przeprowadzono z wykorzystaniem różnych modeli kinetycznych. W tabeli 4 zestawiono wyestymowane parametry modelu (15)–(16) oraz parametry powszechnie stosowanych modeli reakcji jednocząsteczkowej pierwszego i n-tego rzędu względem utleniacza. Wartości parametrów modeli wyznaczono stosując

metodę minimalizacji sumy modułów błędów względnych między wartościami zmierzonymi i obliczonymi z modelu kinetycznego [11, 12].

Model dwucząsteczkowy (15)–(16) charakteryzował się zmiennymi rzędami reakcji m (0,265, 5,56) względem reduktora w zależności od wersji modelu (tab. 4). Dodatkowy mechanizm w postaci rozkładu utleniacza uwzględniony w modelu (15)–(16) przyczynił się do poprawy jego jakości, przez zmniejszenie wartości średnich błędów względnych dopasowania i odchyłeń standardowych tych błędów (tab. 4). Dalszą poprawę jakości modelu (15)–(16) można uzyskać, jeżeli poszukiwanym parametrem będzie również rząd reakcji (n) utleniacza.

Tabela 3. Zestawienie wyników badań zmiany zawartości chloru w wodzie (t=2÷24 h)  
Table 3. Summary of results from studies on chlorine water content variation (t=2÷24 h)

Numer próbki	Seria	Dawka chloru gCl <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>	Zawartość chloru po czasie reakcji, gCl <sub>2</sub> /m <sup>3</sup>				
			2h	3h i 40 min	5h i 40 min	8h	24h
I	1	1,5	0,284	0,200	0,136	0,098	0,049
	2	2,0	0,763	0,613	0,511	0,380	0,143
II	1	2,0	0,441	0,307	0,280	0,196	0,084
	2	2,5	0,784	0,683	0,567	0,413	0,143

Tabela 4. Zestawienie wyestymowanych wartości parametrów modeli kinetycznych obliczonych na podstawie zmiany zawartości chloru w wodzie (t=2÷24 h)

Table 4. Estimated parameters of kinetic models calculated on the basis of chlorine water content variation (t=2÷24 h)

Numer próbki	Seria	Rodzaj równania*	k (mmol/m <sup>3</sup> ) <sup>1-n-m/h</sup>	k <sub>1</sub> 1/h	n	m	[B] <sub>p</sub> /α mmol/m <sup>3</sup>	Średni błąd względny, %
I	1	d/a (1,2)	10 <sup>-2,49</sup>	0,0527	1,0	2,63	5,26	10,6±20,6
	2						4,84	
	1	d/b (1,2)	10 <sup>-1,42</sup>	0,0	1,0	0,597	14,9	13,0±27,3
	2						9,85	
	1	d/c (1,2)	10 <sup>-5,95</sup>	0,0663	2,89	5,42	7,09	8,7±10,9
	2						4,25	
1,2	j/a (1,2)	0,0711	0,0	1,24	0	-	21,9±23,7	
	j/b (1,2)	0,110	0,0	1,0			27,0±21,3	
II	1	d/a (1,2)	10 <sup>-2,70</sup>	0,0495	1,0	2,16	6,21	9,7±9,8
	2						6,21	
	1	d/b (1,2)	10 <sup>-1,31</sup>	0,0	1,0	0,265	11,8	10,3±12,1
	2						11,8	
	1	d/c (1,2)	10 <sup>-2,27</sup>	0,0691	2,95	5,56	2,06	7,7±5,4
	2						2,06	
1,2	j/a (1,2)	0,0558	0,0	1,31	0	-	12,0±10,3	
	j/b (1,2)	0,0773	0,0	1,0			14,4±13,8	

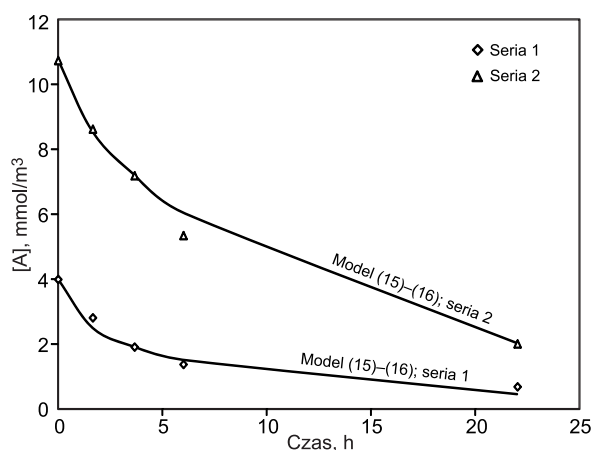
\* d – dwucząsteczkowe, j – jednocząsteczkowe; /typ (seria wykorzystana do estymacji parametrów)

Modele oparte na reakcji jednocząsteczkowej względem utleniacza miały większe średnie względne błędy dopasowania (12,0÷27,0%) w stosunku do różnych wersji modelu dwucząsteczkowego (15)–(16), w przypadku którego średnie błędy względne zawierały się w przedziale 7,7÷13,0% (tab. 4). Przyjęty dwucząsteczkowy model przebiegu procesu utleniania z uwzględnieniem rozkładu utleniacza miał znaczną przewagę nad modelem jednocząsteczkowym, z uwagi na większą dokładność modelu kinetycznego (rys. 6 i 7). W przypadku długiego czasu procesu różnice średnich błędów względnych modelu dwucząsteczkowego i jednocząsteczkowego były mniejsze od różnic w przypadku krótkiego czasu trwania procesu. W niektórych sytuacjach model jednocząsteczkowy mógłby być wystarczająco dokładny do oszacowania zmian ilości utleniacza w czasie, przy czym należy pamiętać o ograniczonej stosowności tego modelu, ponieważ opisuje on proces utleniania z pominięciem zawartości reduktora.

### Równanie kinetyczne z pięcioma niewiadomymi

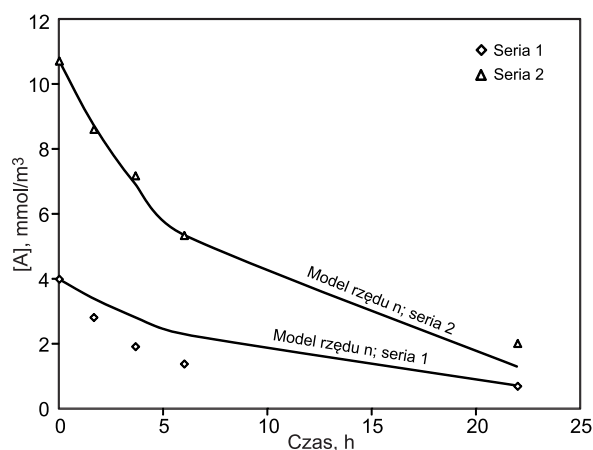
W testach chlorowania wykorzystano cztery próbki wody powierzchniowej (z różnych ujęć) po koagulacji i filtracji (tab. 5). Eksperymenty numeryczne wykazały, że ani model jednocząsteczkowy, ani dwucząsteczkowy nie powinny być, z uwagi na jakość dopasowania do danych

pomiarowych, wykorzystywane do opisu kinetyki utleniania zarówno przy krótkim, jak i długim czasie kontaktu, bez zmiany ich parametrów. W modelu dwucząsteczkowym wartości stałej szybkości k zmieniały się w zakresie od 10<sup>-3</sup> do 10<sup>-6</sup>, rzędowość względem utleniacza od 0,4 do 0,8, a względem reduktora od 3 do 5 w przypadku krótkich czasów (tab. 6), natomiast w przypadku długich czasów wartości stałej szybkości zmieniały się w zakresie od 10<sup>-2</sup> do 10<sup>-4</sup>, rzędowość względem utleniacza od 2 do 4, a względem reduktora od 0,4 do 5 (tab. 7). W badaniach kinetyki utleniania przy długich czasach procesu również różnice średnich błędów względnych modelu dwucząsteczkowego i jednocząsteczkowego były mniejsze od różnic w przypadku krótkich czasów trwania procesu. W związku z tym w niektórych sytuacjach model jednocząsteczkowy może być wystarczająco dokładny do oszacowania zmian zawartości utleniacza w czasie. Średni błąd względny dopasowania modelu dwucząsteczkowego do danych pomiarowych (2,4÷6,2%) był zdecydowanie mniejszy od średniego błędu w przypadku modelu jednocząsteczkowego (19÷58%) przy krótkich czasach procesu utleniania (tab. 5, rys. 8 i 9). W przypadku długich czasów procesu zdecydowanie najgorsze dopasowanie do danych pomiarowych miał model jednocząsteczkowy pierwszego rzędu względem utleniacza (średni błąd 56÷67%) (tab. 7). Modele dwucząsteczkowy i jednocząsteczkowy ułamkowego rzędu



Rys. 6. Zmiana zawartości chloru w wodzie (zmierzona oraz obliczona z modelu (15)–(16) ( $k=10^{-5,95}$ ), próbka I, serie (1, 2), tab. 4)

Fig. 6. Chlorine content variation in water (experimental and computed on the basis of the model (15)–(16) ( $k=10^{-5,95}$ ), sample I, series (1, 2), Tab. 4)



Rys. 7. Zmiana zawartości chloru w wodzie (zmierzona oraz obliczona z modelu jednocząsteczkowego n-tego rzędu ( $k=0,0711$ ), próbka I, serie (1, 2), tab. 4)

Fig. 7. Chlorine content variation in water (experimental and computed on the basis of the unimolecular model of n-th order ( $k=0.0711$ ), sample I, series (1, 2), Tab. 4)

Tabela 5. Zestawienie wyników badań zmiany zawartości chloru w wodzie ( $t=0+24$  h)  
Table 5. Summary of results from studies on chlorine water content variation ( $t=0+24$  h)

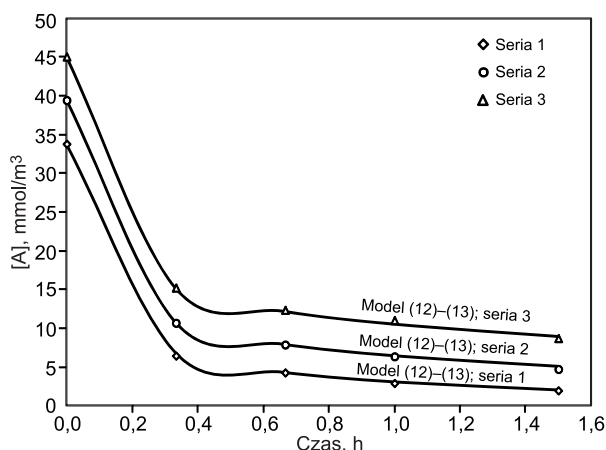
Nr próbki	Seria	Zawartość chloru po czasie reakcji, $\text{gCl}_2/\text{m}^3$						
		0 min	20 min	40 min	1 h	1,5 h	6 h	24 h
I	1	2,4	0,392	0,322	0,220	0,157	0,080	0,045
	2	2,8	0,808	0,637	0,504	0,371	0,105	0,050
	3	3,2	1,120	0,973	0,843	0,653	0,175	0,070
II	1	2,4	0,462	0,282	0,196	0,112	0,061	0,052
	2	2,8	0,805	0,574	0,482	0,336	0,102	0,063
	3	3,2	1,123	0,906	0,812	0,605	0,206	0,072
III	1	2,4	0,458	0,304	0,207	0,140	0,076	0,045
	2	2,8	0,759	0,560	0,452	0,336	0,128	0,052
	3	3,2	1,082	0,878	0,784	0,619	0,195	0,115
IV	1	2,0	0,808	0,689	0,654	0,549	0,125	0,042
	2	2,4	1,263	1,060	1,032	0,910	0,374	0,107

Tabela 6. Zestawienie wyestymowanych wartości parametrów modeli kinetycznych obliczonych na podstawie zmiany zawartości chloru w wodzie ( $t=0+1,5$  h)

Table 6. Estimated parameters of kinetic models calculated on the basis of chlorine water content variation ( $t=0+1.5$  h)

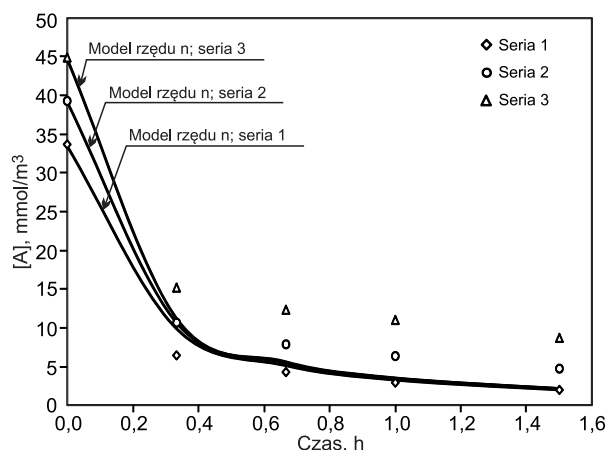
Numer próbki	Rodzaj równania*	$k$ ( $\text{mmol}/\text{m}^3$ ) $^{1-n-m}/\text{h}$	$k_1$ 1/h	n	m	$[B]_p/\alpha$ $\text{mmol}/\text{m}^3$	Średni błąd względny %
I	d/c (1, 2, 3)	$10^{-3,45}$	0,00153	0,780	3,20	43,0	6,24 ±8,35
	j/a (1, 2, 3)	$10^{-0,316}$	–	1,68	–	–	41,1 ±28,4
	j/b (1, 2, 3)	$10^{0,378}$	–	1,0	–	–	57,8 ±43,2
II	d/c (1, 2, 3)	$10^{-6,43}$	0,0159	0,685	4,84	54,4	3,29 ±3,04
	j/a (1, 2, 3)	$10^{-0,077}$	–	1,50	–	–	39,9 ±27,7
	j/b (1, 2, 3)	$10^{0,399}$	–	1,0	–	–	53,4 ±33,6
III	d/c (1, 2, 3)	$10^{-3,97}$	0,0107	0,827	3,56	43,1	2,47 ±2,23
	j/a (1, 2, 3)	$10^{-0,266}$	–	1,67	–	–	37,5 ±25,1
	j/b (1, 2, 3)	$10^{0,389}$	–	1,0	–	–	53,7 ±35,0
IV	d/c (1, 2, 3)	$10^{-2,95}$	0,00968	0,373	3,55	26,3	2,42 ±2,28
	j/a (1, 2, 3)	$10^{-3,16}$	–	3,80	–	–	19,4 ±13,5
	j/b (1, 2, 3)	$10^{0,0483}$	–	1,0	–	–	31,7 ±21,1

\* d – dwucząsteczkowe, j – jednocząsteczkowe; /typ (seria wykorzystana do estymacji parametrów)



Rys. 8. Zmiana zawartości chloru w wodzie (zmierzona oraz obliczona z modelu (12)-(13) ( $k=10^{-3,97}$ ), próbka III, serie (1, 2, 3), tab. 6)

Fig. 8. Chlorine content variation in water (experimental and computed on the basis of the model (12)-(13) ( $k=10^{-3,97}$ ), sample III, series (1, 2, 3), Tab. 6)



Rys. 9. Zmiana zawartości chloru w wodzie (zmierzona oraz obliczona z modelu jednocząsteczkowego n-tego rzędu ( $k=10^{-0,266}$ ), próbka III, serie (1, 2, 3), tab. 6)

Fig. 9. Chlorine content variation in water (experimental and computed on the basis of the unimolecular model of n-th order ( $k=10^{-0,266}$ ), sample III, series (1, 2, 3), Tab. 6)

względem utleniacza miały zbliżone właściwości aproksymujące, chociaż model dwucząsteczkowy był nieco lepszy (tab. 7, rys. 10 i 11).

W obliczeniach w zakresie długich czasów procesu wartość ilorazu początkowej ilości reduktora i współczynnika  $\alpha$  była równa wartości ilorazu w chwili 1,5 h, otrzymanej jako wynik całkowania modelu w przypadku czasów krótkich (w każdej serii różne wartości początkowe, tab. 7).

### Czułość modelu dwucząsteczkowego

Analiza czułości modelu polega na badaniu wpływu zmian wartości parametrów modelu na jego właściwości. Wpływ zmian wartości parametrów lub niedokładności oszacowania ich wartości na jakość dopasowania modelu dwucząsteczkowego do danych pomiarowych lub na obliczoną zawartość utleniacza można wyznaczyć m.in. za

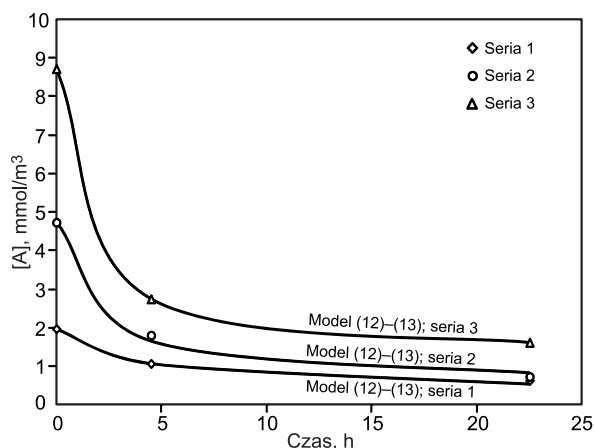
Tabela 7. Zestawienie wyestymowanych wartości parametrów modeli kinetycznych obliczonych na podstawie zmiany zawartości chloru w wodzie ( $t=1,5\pm 24$  h)

Table 7. Estimated parameters of kinetic models calculated on the basis of chlorine water content variation ( $t=1.5\pm 24$  h)

Numer próbki	Seria	Rodzaj równania*	k (mmol/m <sup>3</sup> ) <sup>1-n-m</sup> /h	k <sub>1</sub> 1/h	n	m	[B] <sub>p</sub> /α mmol/m <sup>3</sup>	Średni błąd względny, %
I	1	d/c (1, 2, 3)	10 <sup>-1,82</sup>	0,0105	3,34	0,428	11,4	5,97±8,92
	2						9,46	
	3						8,28	
	1, 2, 3	j/a (1, 2, 3)	10 <sup>-1,36</sup>	-	3,09	-	-	14,6±14,4
		j/b (1, 2, 3)	10 <sup>-0,825</sup>	-	1,0	-	-	66,8±30,8
II	1	d/c (1, 2, 3)	10 <sup>-3,61</sup>	0,00384	4,20	1,55	22,3	12,9±17,5
	2						20,1	
	3						18,8	
	1, 2, 3	j/a (1, 2, 3)	10 <sup>-1,49</sup>	-	2,52	-	-	19,9±19,8
		j/b (1, 2, 3)	10 <sup>-1,02</sup>	-	1,0	-	-	56,3±40,7
III	1	d/c (1, 2, 3)	10 <sup>-2,97</sup>	0,00595	3,03	1,67	12,1	5,83±6,00
	2						10,2	
	3						9,06	
	1, 2, 3	j/a (1, 2, 3)	10 <sup>-1,30</sup>	-	2,07	-	-	17,2±18,6
		j/b (1, 2, 3)	10 <sup>-1,08</sup>	-	1,0	-	-	49,1±40,4
IV	1	d/c (1, 2)	10 <sup>-2,16</sup>	0,0679	1,95	5,43	5,97	10,6±20,6
	2						5,63	
	1, 2	j/a (1, 2)	10 <sup>-1,19</sup>	-	2,37	-	-	31,3±31,3
		j/b (1, 2)	10 <sup>-0,943</sup>	-	1,0	-	-	60,8±61,2

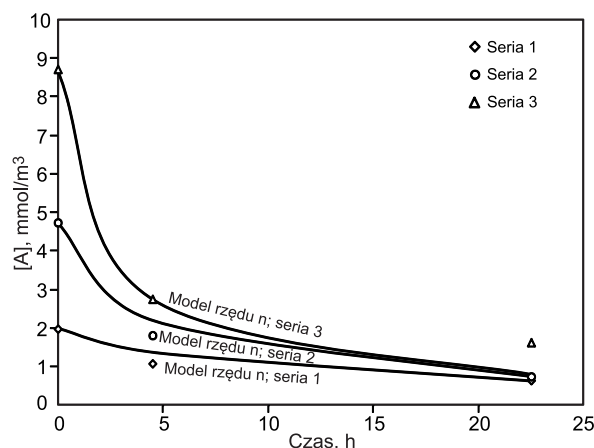
\* d – dwucząsteczkowe, j – jednocząsteczkowe; /typ (seria wykorzystana do estymacji parametrów)





Rys. 10. Zmiana zawartości chloru w wodzie (zmierzona oraz obliczona z modelu (12)–(13) ( $k=10^{-2.97}$ ), próbka III, serie (1, 2, 3), tab. 7)

Fig. 10. Chlorine content variation in water (experimental and computed on the basis of the model (12)–(13) ( $k=10^{-2.97}$ ), sample III, series (1, 2, 3), Tab. 7)



Rys. 11. Zmiana zawartości chloru w wodzie (zmierzona oraz obliczona z modelu jednocząsteczkowego n-tego rzędu ( $k=10^{-1.30}$ ), próbka III, serie (1, 2, 3), tab. 7)

Fig. 11. Chlorine content variation in water (experimental and computed on the basis of the unimolecular model of n-th order ( $k=10^{-1.30}$ ), sample III, series (1, 2, 3), Tab. 7)

pomocą różniczki funkcji  $\Phi$ , wyrażającej sumę modułów błędów względnych modelu w odniesieniu do wszystkich danych pomiarowych. Różniczkę funkcji  $\Phi$  względem poszukiwanych wartości parametrów można zapisać następująco:

$$d\Phi = \frac{\partial\Phi}{\partial k} dk + \frac{\partial\Phi}{\partial k_1} dk_1 + \frac{\partial\Phi}{\partial n} dn + \frac{\partial\Phi}{\partial m} dm + \frac{\partial\Phi}{\partial B_p} dB_p \quad (28)$$

Dzieląc formułę (28) przez zmianę  $d\Phi$  otrzymuje się równanie wyrażające sumę udziałów względnych zmian wartości  $d\Phi$  spowodowanych zmianą wartości każdej z pięciu zmiennych:

$$1 = \frac{\partial\Phi}{\partial k} \frac{dk}{d\Phi} + \frac{\partial\Phi}{\partial k_1} \frac{dk_1}{d\Phi} + \frac{\partial\Phi}{\partial n} \frac{dn}{d\Phi} + \frac{\partial\Phi}{\partial m} \frac{dm}{d\Phi} + \frac{\partial\Phi}{\partial B_p} \frac{dB_p}{d\Phi} \quad (29)$$

Zestawienie tych udziałów w przypadku modelu dwucząsteczkowego zawarto w tabelach 8 i 9. W przedziale czasu trwania procesu  $0 \div 1,5$  h dominujący wpływ na jakość dopasowania modelu do danych pomiarowych i obliczoną zawartość utleniacza miał (większy od jeden) rząd reakcji  $m$  (reduktora) oraz iloraz początkowej ilości reduktora i współczynnika  $\alpha$  (tab. 8). Udział współczynnika  $k_1$  był niewielki, co oznaczało, że w tym przedziale czasu

Tabela 8. Moduły udziałów zmian względnych błędów dopasowania modelu do danych pomiarowych (spowodowanych zmianą wartości jednego z pięciu parametrów modelu dwucząsteczkowego) w sumarycznej zmianie modułów pięciu względnych błędów dopasowania modelu do zawartości chloru w wodzie ( $t=0 \div 1,5$  h)

Table 8. Modules of variance contributions of relative fitting errors between the model and experimental data (due to a change in one of five bimolecular model parameters) in a total variance in modules of five relative fitting errors between the model and chlorine water content ( $t=0 \div 1.5$  h)

Numer próbki	Udział względny, %				
	k	$k_1$	n	m	$[B]_p/\alpha$
I	2,67	0,00415	5,83	45,7	45,8
II	2,04	0,0263	2,68	63,3	32,0
III	2,21	0,745	3,25	47,6	46,2
IV	4,41	0,169	4,25	35,9	55,3

Tabela 9. Moduły udziałów zmian względnych błędów dopasowania modelu do danych pomiarowych (spowodowanych zmianą wartości jednego z czterech parametrów modelu dwucząsteczkowego) w sumarycznej zmianie modułów czterech względnych błędów dopasowania modelu do zawartości chloru w wodzie ( $t=1,5 \div 24$  h)

Table 9. Modules of variance contributions of relative fitting errors between the model and experimental data (due to a change in one of four bimolecular model parameters) in a total variance in modules of four relative fitting errors between the model and chlorine water content ( $t=1.5 \div 24$  h)

Numer próbki	Udział względny, %			
	k	$k_1$	n	m
I	30,2	9,89	43,7	16,2
II	10,6	0,74	24,1	64,6
III	13,0	1,53	33,5	51,9
IV	5,95	14,5	22,2	57,4

szybkość rozkładu utleniacza nie miała istotnego wpływu na oszacowanie zawartości utleniacza w wodzie. Wniosek ten jest prawdziwy w zakresie początkowych zawartości utleniacza uwzględnionych w badaniach. Wraz z upływem czasu, ilości utleniacza i reduktora zmniejszają się i wówczas stałe  $k$  oraz  $k_1$  zaczynają mieć istotniejsze znaczenie we względnych zmianach wartości  $d\Phi$  (tab. 9). Szybkość zużycia utleniacza w reakcji z reduktorem i szybkość rozkładu utleniacza zaczynają być porównywalne. Jednak udział rzędu reakcji  $m$  reduktora pozostaje nadal istotny. Zaczyna również dominować rząd reakcji  $n$  utleniacza. W przypadku długich czasów reakcji nie badano wpływu ilorazu początkowej ilości reduktora i współczynnika  $\alpha$ , ponieważ wielkość ta była określana na podstawie wyników całkowania modelu odpowiedniego w zakresie krótkiego czasu, tj. do 1,5 h.

### Ocena porównawcza jakości modeli

Ocenę porównawczą jakości modeli dwucząsteczkowego i jednocząsteczkowego przeprowadzono za pomocą parametrycznego testu statystycznego, który polegał na weryfikacji hipotezy  $H_0$  o równości wartości przeciętnych [14]. Porównywane były wartości średnich błędów względnych dopasowania modeli do danych pomiarowych.

W tabelach 10–13 podano wartości statystyki U, umożliwiające testowanie hipotezy H w przypadku różnych kombinacji porównywanych modeli. Zbiór krytyczny modułu U, na poziomie istotności  $\lambda=0,05$ , umożliwiające odrzucenie hipotezy H, obejmował przedział  $\langle 1,96, +\infty \rangle$ , (przy  $\lambda=0,1 \rightarrow \langle 1,65, +\infty \rangle$ ; przy  $\lambda=0,2 \rightarrow \langle 1,28, +\infty \rangle$ ).

Już na poziomie istotności  $\lambda=0,05$ , w przedziale krótkich czasów reakcji utleniacza, model dwucząsteczkowy był statystycznie lepszy od modelu jednocząsteczkowego

(tab. 10 i 12). W przypadku długich czasów procesu odrzucenie hipotezy H rzadko było możliwe. Model dwucząsteczkowy dawał podobne efekty aproksymacyjne co model jednocząsteczkowy (tab. 11). Dalsze badania jakości modeli wykazały jednak, że model jednocząsteczkowy pierwszego rzędu był jakościowo najgorszy spośród modeli wykorzystanych do opisu procesów w zakresie długich czasów reakcji i statystycznie odbiegał znacznie od pozostałych modeli (tab. 13).

Tabela 10. Wartości statystyki U w odniesieniu do wszystkich serii, w zależności od typu równania kinetycznego (tab. 2,  $t=0+2h$ )

Table 10. U-statistics for all series according to the kinetic equation type (Tab. 2,  $t=0+2h$ )

Numer próbki	Rodzaj równania*	Hipoteza H: $X_1=X_2$ , statystyka: $U = (X_1 - X_2) / \sqrt{\frac{\sigma_1^2}{N_1} + \frac{\sigma_2^2}{N_2}}$					Średni błąd względny, %
		d/b (1, 2, 3)	d/b (1)	d/b (2)	d/b (3)	j/a (1, 2, 3)	
I	d/b (1, 2, 3)	0	–	–	–	–	9,1±9,4
	d/b (1)	0,484	0	–	–	–	13,0±17,2
	d/b (2)	0,165	0,329	0	–	–	10,0±10,9
	d/b (3)	1,12	0,379	0,842	0	–	16,8±14,4
	j/a (1, 2, 3)	2,91**	1,44	2,26**	1,16	0	26,6±21,3
	j/b (1, 2, 3)	3,04**	1,49	2,34**	1,21	0,0392	26,9±20,6
II	d/b (1, 2, 3)	0	–	–	–	–	2,5±2,4
	d/b (1)	0,475	0	–	–	–	3,3±3,5
	d/b (2)	0,295	0,202	0	–	–	2,9±2,7
	d/b (3)	2,26**	2,01**	3,49**	0	–	13,5±10,8
	j/a (1, 2, 3)	5,61**	3,41**	5,43**	2,61**	0	32,1±20,3
	j/b (1, 2, 3)	4,75**	4,52**	4,63**	2,45**	0,133	33,2±24,9
III	d/b (1, 2, 3)	0	–	–	–	–	6,4±8,2
	d/b (1)	0,900	0	–	–	–	12,5±14,5
	d/b (2)	0,157	0,715	0	–	–	7,1±8,8
	d/b (3)	0,179	0,702	0,018	0	–	7,2±8,8
	j/a (1, 2, 3)	2,73**	0,829	2,08**	2,06**	0	18,8±15,6
	j/b (1, 2, 3)	4,34**	2,66**	3,85**	3,84**	2,36**	37,5±26,5

\*d – dwucząsteczkowe, j – jednocząsteczkowe; /typ (seria wykorzystana do estymacji parametrów)

\*\*hipoteza H odrzucona na poziomie  $\lambda=0,05$

Tabela 11. Wartości statystyki U w odniesieniu do wszystkich serii, w zależności od typu równania kinetycznego (tab. 4,  $t=2+24h$ )

Table 11. U-statistics for all series according to the kinetic equation type (Tab. 4,  $t=2+24h$ )

Numer próbki	Rodzaj równania*	Hipoteza H: $X_1=X_2$ , statystyka: $U = (X_1 - X_2) / \sqrt{\frac{\sigma_1^2}{N_1} + \frac{\sigma_2^2}{N_2}}$				Średni błąd względny, %
		d/a (1, 2)	d/b (1, 2)	d/c (1, 2)	j/a (1, 2)	
I	d/a (1, 2)	0	–	–	–	10,6±20,6
	d/b (1, 2)	0,198	0	–	–	13,0±27,3
	d/c (1, 2)	0,234	0,417	0	–	8,67±10,9
	j/a (1, 2)	1,02	0,696	1,43	0	21,9±23,7
	j/b (1, 2)	1,57	1,14	2,17**	0,453	27,0±21,3
II	d/b (1, 2)	0	–	–	–	9,71±9,80
	d/b (1, 2)	1,07	0	–	–	10,3±12,1
	d/c (1, 2)	0,509	0,556	0	–	7,70±5,36
	j/a (1, 2)	0,456	0,303	1,05	0	10,0±10,3
	j/b (1, 2)	0,784	0,732	1,28	0,394	14,4±13,8

\*d – dwucząsteczkowe, j – jednocząsteczkowe; /typ (seria wykorzystana do estymacji parametrów)

\*\*hipoteza H odrzucona na poziomie  $\lambda=0,05$

Tabela 12. Wartości statystyki U w odniesieniu do wszystkich serii, w zależności od typu równania kinetycznego (tab. 6, t=0÷1,5 h)

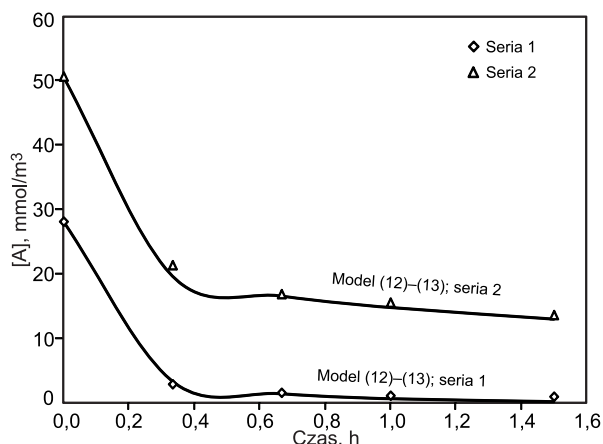
Table 12. U-statistics for all series according to the kinetic equation type (Tab. 6, t=0÷1.5h)

Numer próbeki	Rodzaj równania*	Hipoteza H: $X_1=X_2$ , statystyka:		Średni błąd względny, %
		$U = (X_1 - X_2) / \sqrt{\frac{\sigma_1^2}{N_1} + \frac{\sigma_2^2}{N_2}}$		
		d/c (1, 2, 3)	j/a (1, 2, 3)	
I	d/c (1, 2, 3)	0	–	6,24±8,35
	j/a (1, 2, 3)	4,08**	0	41,1±28,4
	j/b (1, 2, 3)	4,06**	1,12	58,8±43,2
II	d/c (1, 2, 3)	0	–	3,29±3,04
	j/a (1, 2, 3)	4,55**	0	39,9±27,7
	j/b (1, 2, 3)	5,15**	1,07	53,4±33,6
III	d/c (1, 2, 3)	0	–	2,47±2,23
	j/a (1, 2, 3)	4,82**	0	37,5±25,1
	j/b (1, 2, 3)	5,06**	1,30	53,7±35,0
IV	d/c (1, 2)	0	–	2,42±2,28
	j/a (1, 2)	4,30**	0	19,4±13,5
	j/b (1, 2)	4,78**	1,70	31,7±21,1

\* d – dwucząsteczkowe, j – jednocząsteczkowe /typ (seria wykorzystana do estymacji parametrów)  
\*\* hipoteza H odrzucona na poziomie  $\lambda=0,05$

### Weryfikacja modeli

Weryfikację modeli dwucząsteczkowego i jednocząsteczkowego przeprowadzono wykorzystując do tego celu wyniki dodatkowych badań (tab. 14) tych samych czterech próbek wody powierzchniowej. Początkowa zawartość utleniacza w dwóch seriach (tab. 14, próbki I, II, III) była poza zakresem przedziału przyjętego w testach wykorzystanych do estymacji parametrów modeli. W przypadku próbki IV początkowa ilość utleniacza (tab. 14) były większa od wartości przyjętych w seriach wykorzystanych do estymacji parametrów modeli. W zakresie krótkich czasów procesu (do 1,5 h) model dwucząsteczkowy sprawdził się pod względem jakości odzwierciedlenia wyników pomiarów (tab. 15, rys. 12 i 13). Błędy względne tego modelu przyjmowały wartości z przedziału (4,24%, 33,7%).



Rys. 12. Zmiana zawartości chloru w wodzie (zmierzona oraz obliczona z modelu (12)–(13) ( $k=10^{-3,97}$ ), próbka III, serie (1, 2), tab. 14)

Fig. 12. Chlorine content variation in water (experimental and computed on the basis of the model (12)–(13) ( $k=10^{-3,97}$ ), sample III, series (1, 2), Tab. 14)

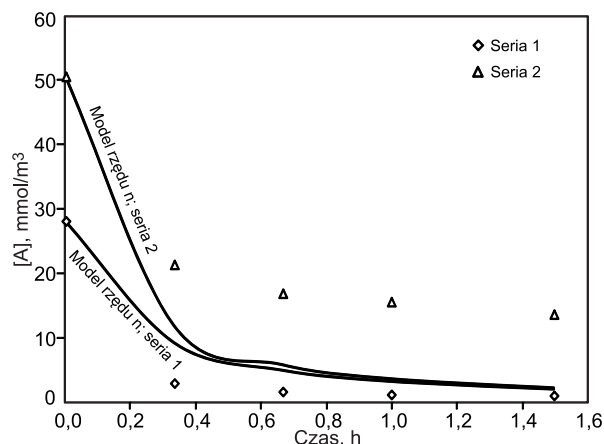
Tabela 13. Wartości statystyki U w odniesieniu do wszystkich serii, w zależności od typu równania kinetycznego (tab. 7, t=1,5÷24 h)

Table 13. U-statistics for all series according to the kinetic equation type (Tab. 7, t=1.5÷24 h)

Numer próbeki	Rodzaj równania*	Hipoteza H: $X_1=X_2$ , statystyka:		Średni błąd względny, %
		$U = (X_1 - X_2) / \sqrt{\frac{\sigma_1^2}{N_1} + \frac{\sigma_2^2}{N_2}}$		
		d/c (1, 2, 3)	j/a (1, 2, 3)	
I	d/c (1, 2, 3)	0	–	5,97±8,92
	j/a (1, 2, 3)	1,25	0	14,6±14,4
	j/b (1, 2, 3)	4,65**	3,76**	66,8±30,8
II	d/c (1, 2, 3)	0	–	12,9±17,5
	j/a (1, 2, 3)	0,649	0	19,9±19,8
	j/b (1, 2, 3)	2,40**	1,97**	56,3±40,7
III	d/c (1, 2, 3)	0	–	5,83±6,00
	j/a (1, 2, 3)	1,43	0	17,2±18,6
	j/b (1, 2, 3)	2,60**	1,76	49,1±40,4
IV	d/c (1, 2)	0	–	10,6±20,6
	j/a (1, 2)	1,10	0	31,3±31,3
	j/b (1, 2)	1,55	0,858	60,8±61,2

\* d – dwucząsteczkowe, j – jednocząsteczkowe /typ (seria wykorzystana do estymacji parametrów)  
\*\* hipoteza H odrzucona na poziomie  $\lambda=0,05$

Zwiększenie wartości średniego błędu aproksymacji modelu dwucząsteczkowego podczas weryfikacji, w porównaniu z wartościami błędu względnego, jakie wystąpiły w trakcie estymacji parametrów, było spowodowane większymi błędami względnymi w odniesieniu do najmniejszych ilości chloru w seriach 1 próbek I, II i III (tab. 14). W serii 1 średnie wartości względnego błędu aproksymacji w przypadku próbek I, II i III wyniosły odpowiednio 54,0%, 50,2% i 36,7%, natomiast w serii 2 odpowiednio 5,79%, 17,1% i 4,87%. W przypadku próbki IV średnia wartość względnego błędu aproksymacji w serii 1 wyniosła 2,49%, a w serii 2 – 5,99%. Z praktycznego punktu widzenia gorsza aproksymacja małych ilości utleniacza nie ma istotnego znaczenia, ponieważ jego zawartość końcowa, po zbiornikach kontaktowych, nie powinna przekraczać  $0,3 \text{ gCl}_2/\text{m}^3$ .



Rys. 13. Zmiana zawartości chloru w wodzie (zmierzona oraz obliczona z modelu jednocząsteczkowego n-tego rzędu ( $k=10^{-0,266}$ ), próbka III, serie (1, 2), tab. 14)

Fig. 13. Chlorine content variation in water (experimental and computed on the basis of the unimolecular model of n-th order ( $k=10^{-0,266}$ ), sample III, series (1, 2), Tab. 14)

Tabela 14. Zestawienie wyników badań zmiany zawartości chloru w wodzie ( $t=0+1,5$  h)  
Table 14. Summary of results from studies on chlorine water content variation ( $t=0+1.5$  h)

Numer próbki	Seria	Zawartość chloru po czasie reakcji, $\text{gCl}_2/\text{m}^3$				
		0 min	20 min	40 min	1 h	1,5 h
I	1	2,0	0,195	0,190	0,098	0,090
	2	3,6	1,474	1,323	1,144	0,972
II	1	2,0	0,213	0,108	0,077	0,049
	2	3,6	1,750	1,532	1,310	1,132
III	1	2,0	0,206	0,112	0,080	0,069
	2	3,6	1,519	1,200	1,107	0,969
IV	1	2,8	1,585	1,473	1,438	1,330
	2	3,2	2,110	1,921	1,886	1,760

Tabela 15. Weryfikacja modeli kinetycznych (tab. 6,  $t=0+1,5$  h)  
Table 15. Kinetic models verification (Tab. 6,  $t=0+1.5$  h)

Numer próbki	Rodzaj równania*	$[\text{B}]_p/\alpha$ $\text{mmol}/\text{m}^3$	Średni błąd względny, %
I	d/c (1, 2)	43,0	29,9±28,3
	j/a (1, 2)	–	104±64,3
	j/b (1, 2)		102±103
II	d/c (1, 2, 3)	54,4	33,7±29,0
	j/a (1, 2)	–	123±57,5
	j/b (1, 2)		114±102
III	d/c (1, 2)	43,1	20,8±25,2
	j/a (1, 2)	–	122±63,9
	j/b (1, 2)		116±107
IV	d/c (1, 2)	26,3	4,24±2,31
	j/a (1, 2)	–	55,6±8,53
	j/b (1, 2)		33,0±21,3

\* d – dwucząsteczkowe, j – jednocząsteczkowe /typ (seria wykorzystana do estymacji parametrów)

Modele jednocząsteczkowe pierwszego oraz n-tego rzędu wykazały bardzo duże błędy względne reprezentacji danych pomiarowych, przekraczające 100% (tab. 15). W związku z tym żadna wersja modelu jednocząsteczkowego nie nadaje się do opisu kinetyki procesu utleniania w krótkim czasie. Teza ta jest zgodna z oczekiwaniami wynikającymi z analizy statystycznej jakości modeli.

## Podsumowanie

Na podstawie wykonanych testów wykazano, że do tychczas stosowane proste (jednocząsteczkowe n-tego i pierwszego rzędu) modele kinetyki utleniania domieszki wody chlorem nie opisują wystarczająco dokładnie przebiegu tego procesu w czasie (w szerokim zakresie zawartości utleniacza). Modele jednocząsteczkowe nie odzwierciedlają mechanizmów zachodzących reakcji chemicznych. Na podstawie teorii kinetyki reakcji chemicznych zaproponowano model dwucząsteczkowy w dwóch wersjach – pierwszego i n-tego rzędu względem utleniacza. Model ten pozwolił na oszacowanie wartości ilorazu początkowej zawartości reduktora i współczynnika stechiometrycznego  $\alpha$ . Iloraz ten reprezentuje reduktor zastępczy wyrażony w jednostkach utleniacza. Przyjęty model umożliwił określenie

zmian zawartości utleniacza i reduktora zastępczego w czasie trwania procesu. Uzyskane za pomocą tego modelu wartości są w znacznym stopniu zgodne z wynikami badań doświadczalnych. Model dwucząsteczkowy bardzo dobrze opisuje zmiany ilości utleniacza w początkowej fazie procesu i może być wykorzystany do modelowania, projektowania i eksploatacji zbiorników kontaktowych w zakładach wodociągowych. Model jednocząsteczkowy w początkowej fazie procesu utleniania nie sprawdził się i nie powinien być stosowany, ponieważ charakteryzuje się znacznymi błędami względnymi w stosunku do danych pomiarowych (ponad 100%). Analiza czułości wykazała, że największy wpływ na wyniki uzyskane za pomocą modelu dwucząsteczkowego ma zawartość reduktorów w wodzie i rząd reakcji względem reduktorów. Przy krótkich czasach procesu i dostatecznie wysokich dawkach utleniacza możliwe jest pominięcie w modelu składnika opisującego rozkład utleniacza.

Przy długich czasach kontaktu utleniacza z zanieczyszczeniami wody model dwucząsteczkowy pierwszego lub n-tego rzędu względem utleniacza oraz model jednocząsteczkowy n-tego rzędu względem utleniacza wykazują podobne właściwości aproksymacyjne. Przy małej zawartości substancji redukujących przebiegające reakcje utleniania mają charakter wolnorodnikowy, którym towarzyszy rozkład środka utleniającego z rekombinacją rodników. Rozkład ten opisano mechanizmem jednocząsteczkowym pierwszego rzędu, którego uwzględnienie w równaniu kinetycznym zwiększyło dokładność modelu dwucząsteczkowego. Szybkość zmian zawartości utleniacza w wyniku jego rozkładu zależy od fizykochemicznych właściwości wody (obecność katalizatorów). Jest wskazane, aby model dwucząsteczkowy uwzględniający rozkład utleniacza, przy długich czasach procesu, był wykorzystywany do opisu zmian zawartości chloru w zbiornikach i w sieci wodociągowej. Model jednocząsteczkowy n-tego rzędu względem utleniacza jest matematycznie dość dobrze zgodny z danymi pomiarowymi podczas estymacji jego parametrów. O ile to możliwe, nie powinno się stosować modelu jednocząsteczkowego pierwszego rzędu względem utleniacza, mimo jego prostoty i łatwości wyznaczenia jego parametrów. Model jednocząsteczkowy n-tego rzędu względem utleniacza jest statystycznie podobny do modelu dwucząsteczkowego. Model dwucząsteczkowy nie ma ograniczenia w zastosowaniu z uwagi na zakres zawartości substancji redukujących. Tej cechy nie ma żaden model jednocząsteczkowy.

W przypadku krótkiego czasu kontaktu utleniacza z zanieczyszczeniami wody, w modelu dwucząsteczkowym logarytm dziesiętny stałej szybkości procesu zmienił się w zakresie od  $-6,4$  do  $-3,0$ , rząd reakcji względem reduktora w zakresie  $3,2$  do  $4,8$ , rząd reakcji względem utleniacza w zakresie  $0,4$  do  $0,8$ , a stała szybkości rozkładu utleniacza w zakresie od  $0,001$  1/h do  $0,0015$  1/h. W przypadku długiego czasu trwania procesu, w modelu dwucząsteczkowym logarytm dziesiętny stałej szybkości procesu zmienił się w zakresie od  $-3,6$  do  $-1,8$ , rząd reakcji względem reduktora w zakresie od  $0,4$  do  $1,7$  (jednokrotnie  $5,4$ ), rząd reakcji względem utleniacza w zakresie  $2,0$  do  $4,2$ , a stała szybkości rozkładu utleniacza w zakresie od  $0,0038$  1/h do  $0,010$  1/h (jednokrotnie  $0,068$  1/h). Znaczne zmiany w wartościach parametrów uniemożliwiają prowadzenie obliczeń zarówno w zakresie krótkich, jak i długich czasów reakcji za pomocą jednej formuły modelowej, co jest zgodne z hipotezą sformułowaną podczas teoretycznej analizy modelu zastępczego.

## LITERATURA

1. Water Treatment Manual: Disinfection. Environmental Protection Agency, Wexford 2011.
2. J. NAWROCKI [red.]: Uzdatnianie wody. Procesy fizyczne, chemiczne i biologiczne. Cz. 2. Państwowe Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2010.
3. W. ADAMSKI: Modelowanie systemów oczyszczania wód. Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa 2002.
4. J.N. McCLELLAN, D.A. RECKHOW, J.E. TOBIASON, J.K. EDZWALD: A comprehensive kinetic model for chlorine decay and chlorination by-product formation. In: S.E. BARRETT, S.W. KRASNER, G.L. AMY [Eds.]: Natural Organic Matter and Disinfection Byproducts: Characterization and Control in Drinking Water. American Chemical Society, Washington DC 2000.
5. X. LI, D.-M. GU, J.-Y. QI, M. UKITA, H.-B. ZHAO: Modeling of residual chlorine in water distribution system. *Journal of Environmental Sciences* 2003, Vol. 15, No. 1, pp. 136–144.
6. D.C. GANG, T.E. CLEVINGER, S.K. BANERJI: Modeling chlorine decay in surface water. *Journal of Environmental Informatics* 2003, Vol. 1, No. 1, pp. 21–27.
7. S.H. MAIER, R.S. POWELL, C.A. WOODWARD: Calibration and comparison of chlorine decay models for test water distribution system. *Water Research* 2000, Vol. 34, No. 8, pp. 2301–2309.
8. B. TABIŚ: Zasady inżynierii reaktorów chemicznych. Wydawnictwa Naukowo Techniczne, Warszawa 2000.
9. COULSON & RICHARDSON: Chemical Engineering, Volume 3. Elsevier, 3<sup>rd</sup> Ed., 1994, Reprinted 2007.
10. M. DEBORDE, U. von GUNTEN: Reactions of chlorine with inorganic and organic compounds during water treatment – kinetics and mechanisms: A critical review. *Water Research* 2008, Vol. 42, pp. 13–51.
11. W.W. KAFAROW: Metody cybernetyki w chemii i technologii chemicznej. Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa 1979.
12. A. STRZAŁKOWSKI, A. ŚLIŻYŃSKI: Matematyczne metody opracowania wyników pomiarów. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 1978.
13. W. KRYSICKI, J. BARTOS, W. DYCZKA, K. KRÓLIKOWSKA, M. WASILEWSKI: Rachunek prawdopodobieństwa i statystyka matematyczna w zadaniach. Państwowe Wydawnictwo Naukowe, Warszawa 2004.

**Bielski, A., Zymon, W. Kinetics Analysis of Oxidant Content Variations in Water with Chlorine as an Example. *Ochrona Srodowiska* 2015, Vol. 37, No. 1, pp. 11–23.**

**Abstract:** Simple models based on unimolecular reactions of the first or n-th order currently used to describe redox kinetics may lead to serious errors. More sophisticated kinetic models require solving differential equation systems, which is only possible with an appropriate software to determine multiple parameters. Here, the authors examined the applicability of a bimolecular model of m-th order to a reducer and n-th order to an oxidant to analyze the laboratory results of water chlorination. The obtained model described well the process of water contaminant oxidation with chlorine. It allowed for determination of

a constant defining the reducer content in water, calculated as equivalent of an oxidant. Chlorine decomposition rate, accompanying the oxidation process, was comparable to the rate of chlorine decay from water. Therefore, oxidant decomposition rate should be included in kinetic equation describing oxidant decay rate. Finally, another kinetic model was proposed, represented by a two-equation system describing oxidation based on a bimolecular mechanism of m-th and n-th order, taking into consideration oxidant decomposition according to the first order unimolecular mechanism. A model of this kind could be applied to designing water treatment system and during water supply system operation.

**Keywords:** Chlorination, oxidant decay, contact chambers, water supply system.