
АВТОМАТИЗАЦІЯ ТЕХНОЛОГІЧНИХ ПРОЦЕСІВ

УДК 658.012:628.315

ЖУЧЕНКО А. І. ¹, ОСПА Р. А. ^{1*}, ОСПА Л. В. ², КОВАЛЮК Д. О. ¹

¹ – Національний технічний університет України «КПІ ім. Ігоря Сікорського»

² – Національний транспортний університет України

МАТЕМАТИЧНА МОДЕЛЬ СТАТИКИ ПРОЦЕСА НЕЙТРАЛІЗАЦІЇ СІРЧАНОКИСЛИХ ЗАЛІЗОВІСНИХ СТІЧНИХ ВОД

Розглянуто особливості процесу нейтралізації сірчаноокислих залізовмісних стічних вод. Виділення етапів процесу нейтралізації стічних вод з даним видом забруднення дозволило отримати математичні залежності рН від дози реагенту і таким чином побудувати математичну модель статички даного процесу, після аналізу якої була розроблена структурно-параметрична схема системи керування процесом нейтралізації сірчаноокислих залізовмісних стічних вод.

Ключові слова: сірчаноокислі залізовмісні стічні води, нейтралізація, структурно-параметрична схема системи керування.

DOI: 10.20535/2617-9741.4.2021.248873

*Corresponding author: ruslanosipa@gmail.com

Received 19 July 2021; Accepted 30 August 2021

Постановка проблеми. Завдання збереження вододжерел і водозабезпечення стає одним з найактуальніших для усіх країн та континентів. У попередні роки система господарювання не сприяла розвитку робіт в області очищення промислових стоків, тому водоймища нашої країни поступово насичувались всіма видами забруднень. Більш того, дрібномасштабні об'єкти взагалі не мали очисних споруд. В результаті відходи отруювали не тільки поверхневі, але й підземні води, і тому забезпечення населення водою, придатною для споживання, стає актуальним у всіх регіонах.

Загальновідомо, що очищення промислових стічних вод – це комплекс методів. Якісне очищення не можна реалізувати без послідовної обробки стічних вод кількома методами. Як показав наш аналіз, а також аналіз провідних фахівців цієї галузі України для очищення стічних вод процес нейтралізації є дуже розповсюдженим і тому науковці приділяють даному процесу значну увагу.

Статична характеристика процесу нейтралізації стічних вод - це залежність величини рН від дози реагенту у сталому режимі і при автоматизації процесу має важливе значення. На основі цієї характеристики визначається парадигма керування процесом та обґрунтовується структурно-параметрична схема системи керування, включаючи зворотний зв'язок та структуру зворотного зв'язку. Також, в технологічних розрахунках за допомогою статичної характеристики цього процесу можна правильно визначити сумарну дозу реагента, яка потрібна для нейтралізації стічних вод [1].

Для розбавлених розчинів сильних кислот та лугів значення рН пов'язане з їх концентрацією, а отже, і з необхідною для нейтралізації дозою реагенту, однозначною залежністю. У цьому випадку величина рН є цілком достовірним параметром керування процесом нейтралізації. Однак при наявності в стічних водах більш ніж одного забруднювача, наприклад, сірчаноокислого заліза в суміші з сильною кислотою, процес нейтралізації має ділянку, коли значення рН практично не змінюється при додаванні реагенту. В останньому випадку традиційні автоматичні системи з якісним регулюванням рН не справляються. У зв'язку із цим, визначення керуючого впливу має вестися на основі більш точних математичних моделей аналітичного характеру. Розробці такої моделі і присвячена представлена робота.

Аналіз попередніх досліджень. Наразі, комбіновані системи керування з дозуванням пропорційно електропровідності, були закладені в попередні проекти і впроваджені на низці метизних заводів. Практика експлуатації підтвердила надійність роботи таких систем керування на стічних водах з корельованим вмістом H_2SO_4 і $FeSO_4$ і на стічних водах з малим вмістом заліза. Однак, основним недоліком пропорційного дозування є істотне недоочищення стічних вод з низьким вмістом кислоти і високим вмістом заліза. Для цих стічних водах сигнала, пропорційного показникам кондуктометра, «не вистачає» для виведення системи

керування в зону нейтралізації. Рішенням такого протиріччя може бути включення в канал регулювання по електропровідності (χ) функціонального перетворювача, що забезпечує мажорантне дозування [2], тобто установку дозатора по сигналу кондуктометра в положення, що відповідає максимальному b_{d2} , який можливий при цьому χ :

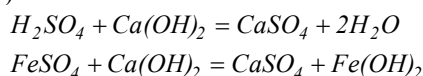
$$b_{d2} = 15,5\chi \text{ для } \chi < 1,8$$
$$\bar{b}_{d2} = 28 + 3,2(\chi - 1,8) \text{ для } \chi \geq 1,8$$

Таким чином, за сигналом кондуктометра дозатор завжди виходив в режим перевитрати реагенту, а маневрений вихід з цього режиму в режим точної нейтралізації забезпечив би рН-метр. У цьому випадку канал регулювання по рН працює у лінійному режимі. Проскоки вапна закономірно наростають і досягають на стічних водах з низьким вмістом заліза значення 900 мг/л. Аналіз систем, що були запропоновані для керування даним процесом [3,4], дозволяє стверджувати, що мажорантне дозування за допомогою функціонального перетворювача в каналі $\chi - b_{d2}$ гарантує зв'язування заліза у всіх експлуатаційних режимах, але призводить до значного проскакування вапна.

Тому нами було поставлене завдання розробки математичної моделі для визначення сумарної дози реагенту, яка необхідна для повного знешкодження сірчаноокислих залізовмісних стічних вод на всьому діапазоні режимних параметрів. У подальшому така модель може бути використана для алгоритма в супервізорному керуванні процесом в рамках функціонування АСК ТП очищення [5]. При такому керуванні стає можливим робити переналаштування параметрів регуляторів при зміні діапазонів забруднення, що дасть покращення якості регулювання (і як наслідок очищення стічних вод) за рахунок скорочення часу регулювання і зменшення відхилення рН від заданого значення.

Метою статті є представлення математичної моделі статички процесу нейтралізації сірчаноокислих залізовмісних стічних вод для технологічного рівня керування сучасним підприємством маловідходної технології.

Виклад основного матеріалу. Основою технологічного процесу нейтралізації сірчаноокислих залізовмісних стічних вод є реакції взаємодії вапна з кислотою (з утворенням води та гіпсу) і сульфатом заліза (з утворенням гідроокису заліза та гіпсу).



Нейтралізація стічних вод проходить у дві стадії. Враховуючи сильні коливання концентрації кислоти і сірчаноокислого заліза на вході технологічної системи, необхідно точно визначати потрібну дозу реагенту з тим, щоб на вході наступного апарата технологічної схеми – змішувача, встановити таку величину рН, яка забезпечувала б оптимальні умови освітлення стічної води.

При моделюванні процесів знешкодження сірчаноокислих залізовмісних стічних вод зроблені наступні припущення:

- 1) при нейтралізації сірчаної кислоти гідроліз іонів Fe^{2+} пригнічений;
- 2) при титруванні 1л сірчаноокислих залізовмісних стічних вод зміна об'єму практично не відбувається.

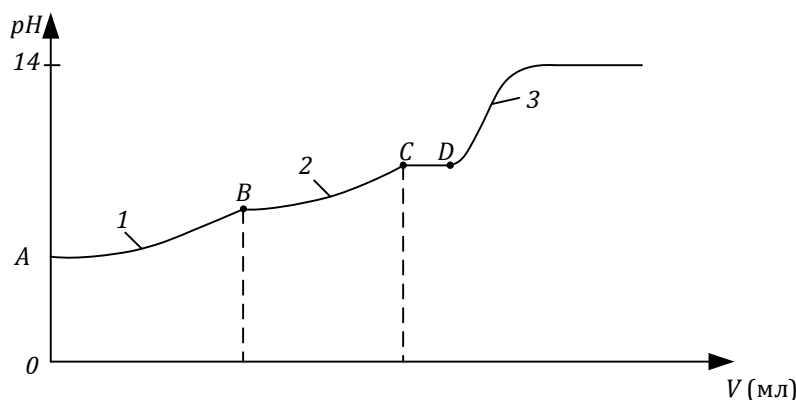


Рис. 1 – Принципові етапи знешкодження сірчаноокислих залізовмісних стічних вод

За визначенням, величина pH обчислюється наступним чином :

$$pH = -\lg a_{H^+} ,$$

де a_{H^+} - активність іонів водню.

Для іонів у воді і розбавлених розчинів використовують концентрації замість активностей, оскільки в співвідношенні $pH_A = -\lg C_1^{dp}$, $f \cdot C_1^{np} = a$

Коефіцієнт f приблизно рівний 1. Таким чином координати точки А визначаються як

$$pH_A = -\lg C_1^{dp} , \quad \text{для } V_A = 0$$

де C_1^{dp} -молярна концентрація еквівалентів сірчаної кислоти.

Для кожної точки першої ділянки нейтралізації pH визначиться залишковою кількістю сірчаної кислоти. Зважаючи на друге допущення, на підставі закону еквівалентів залишкова кількість сірчаної кислоти запишеться таким чином:

$$C_{зал} = C_1^{dp} - C_3^{dp} \cdot V^I ,$$

а величина pH визначиться із співвідношення:

$$pH_i^I = -\lg(C_1^{dp} - C_3^{dp} \cdot V_i^I) ,$$

де $0 < V_i^I < V_B$, C_3^{dp} - молярна концентрація еквівалентів реагенту.

У точці B вся кислота прореагувала і pH визначається тільки наявністю сірчаноокислого заліза, яке починає в цей час осідати. Молярна концентрація сірчаноокислого заліза, яка потрібна для виразу константи добутку розчинності дорівнює $\frac{C_2^{dp}}{2}$. За визначенням [6] величина добутку розчинності гідроокису заліза дорівнює:

$$DP = [Fe^{2+}][OH]^{-2} .$$

Тоді величина pOH на початок осадження $Fe(OH)_2$ при відомій концентрації Fe^{2+} , буде дорівнювати

$$pOH = -\lg \sqrt{\frac{DP}{\frac{1}{2} C_2^{dp}}} ,$$

а величина pH в точці B , враховуючи співвідношення $pH + pOH = 14$ прийме вигляд

$$pH_B = 14 - \left(-\lg \sqrt{\frac{DP}{\frac{1}{2} C_2^{dp}}}\right)$$

Величина об'єму титранту, необхідного для досягнення точки B , на підставі закону еквівалентів і зробленого другого припущення визначиться з наступного виразу:

$$V_B = \frac{C_1^{dp}}{C_3^{dp}} \quad (1)$$

На другій ділянці знешкодження відбувається осадження $Fe(OH)_2$ і концентрація Fe^{2+} весь час зменшується. Залишкова кількість гідроокису заліза на підставі закону еквівалентів визначиться як різниця $C_2^{dp} - C_3^{dp} \cdot V_i^{II}$, а величина pOH визначиться з наступного співвідношення:

$$pOH_i^{II} = -\lg \sqrt{\frac{DP}{\frac{1}{2}(C_2^{dp} - C_3^{dp} \cdot V_i^{II})}} .$$

Тоді величина pH обчислюватиметься за формулою:

$$pH = 14 - \left(-\lg \sqrt{\frac{DP}{\frac{1}{2}(C_2^{dp} - C_3^{dp} \cdot V_i^{II})}}\right) .$$

У точці C осадження гідроокису заліза закінчене і залишкова концентрація заліза приймається рівній концентрації Fe^{2+} в насиченому водному розчині гідроокису заліза, яку можна розрахувати із залежності, запропонованої в роботі [6]:

$$P_{Kta} \cdot A_{nb} = a^{a+b} \sqrt{\frac{DP_{Kta} \cdot A_{nb}}{a^a \cdot b^b}}$$

Таким чином Fe^{2+} визначимо з виразу:

$$[Fe^{2+}] = \sqrt[3]{\frac{DP}{4}}$$

Отже, величина pOH визначиться як:

$$pOH = -\lg \sqrt{\frac{DP}{\sqrt[3]{\frac{1}{4} DP}}},$$

а значення pH в точці C буде дорівнювати:

$$pH_c = 14 - \left(-\lg \sqrt{\frac{DP}{\sqrt[3]{\frac{1}{4} DP}}}\right)$$

Кількість титранту, необхідне для досягнення точки C можна обчислити з рівняння аналогічно виразу (1) для одного літра стічної води:

$$V_C^{II} = \frac{C_2^{op}}{C_3^{op}}$$

На ділянці CD величина pH постійна, а потім монотонно зростатиме. Для досягнення точки D необхідна наступна кількість титранту:

$$V_D^{фікс} = \frac{10^{pH-14}}{C_3^{op}}$$

На цій ділянці величина pH визначається надмірною кількістю луку:

$$pH_i^{III} = 14 - (-\lg C_3^{op} \cdot V_i^{III})$$

Загальна кількість титранту, що необхідно для знешкодження сірчаноокислих залізовмісних стічних вод визначається як сума: $V_{обц} = V_B + \Delta V_{BC} + \Delta V_{CD}$

Таким чином, математична модель статички даного процесу запишеться наступною системою рівнянь:

$$pH = \begin{cases} -\lg C_1^{op} & \text{для } V = 0 \\ -\lg(C_1^{op} - C_3^{op} \cdot V_i) & \text{для } 0 < V < V_B \\ 14 - (-\lg \sqrt{DP / 0,5 C_2^{op}}) & \text{для } V = V_B; V_B = \frac{C_1^{op}}{C_3^{op}} \\ 14 - (-\lg \sqrt{DP / 0,5(C_2^{op} - C_3^{op} \cdot V_i)}) & \text{для } V_B < V < V_C \\ 14 - (-\lg \sqrt{DP / \sqrt[3]{0,25 DP}}) & \text{для } V = V_C; V_C = \frac{C_2^{op}}{C_3^{op}} \\ 14 - (-\lg C_3^{op} \cdot V_i) & \text{для } V > V_C; \end{cases}$$

Теоретичні результати дослідження використовуються при розрахунку сумарної дози реагенту, що необхідна для нейтралізації сірчаноокислих залізовмісних стічних вод. В подальшому ж результати математичного моделювання будуть використанні для усієї процедури алгоритму регулювання pH .

Сумарний сигнал керування з контурів регулювання по збуренню і відхиленню забезпечує астатизм системи керування:

$$\delta_D = \delta_{D_1} + \delta_{D_2}$$

При неоптимальному керуванні дозатором по каналу електропровідності χ канал регулювання по рН повинен взяти на себе також і функції «дотягування» дозатора до точки нейтралізації.

Вирішуючи задачу розв'язуваності оптимального попереджувального дозування, необхідно передусім оцінити інформаційні можливості каналу регулювання по електропровідності. Широкий комплекс експериментів по виявленню залежності загальної електропровідності сірчаноокисних залізовмісних стічних вод від концентрації компонентів з похибкою, що не перевищує 5% у діапазоні $C_K = 0/2$ мг/л і $C_3 = 0/10$ мг/л, можна узагальнити наступною аналітичною залежністю [3]:

$$\chi = 2,5 + C_K(3,8 - 0,7C_K) + 0,45C_3$$

де: χ - в Ом⁻¹·см⁻¹; C_K, C_3 - в г/л

Наявний сигнал $\chi(C_{вх})$ (в інформаційному плані важна тільки його змінна складова) та регулюючий вплив $\delta_p^0(C_{вх})$, що потрібний для нейтралізації стічних вод, утворюють систему двох рівнянь від двох змінних:

$$\chi(C_K, C_3) = C_K(3,8 - 0,7C_K) + 0,45C_3 \quad (2)$$

$$\delta_p^0 = 0,75C_K + 0,49C_3 \quad (3)$$

У пошуках засобів високоточного виведення дозатора в околицю точки нейтралізації представляється перспективним наступний шлях. Неважко побачити, що спільним рішенням рівнянь (2) і (3) можна перейти до залежності:

$$\delta_p^0 = 1,09\chi - 3,39C_K + 0,76C_K^2$$

Тобто для формування потрібної для нейтралізації дози реагенту досить мати інформацію про χ і C_K (звичайно на кількість дози реагенту впливає також і витрата стічних вод на вході реактора та концентрація реагенту).

Структурно-параметрична схема такої комбінованої системи керування процесом нейтралізації сірчаноокисних залізовмісних стічних вод наведена на рис. 2.

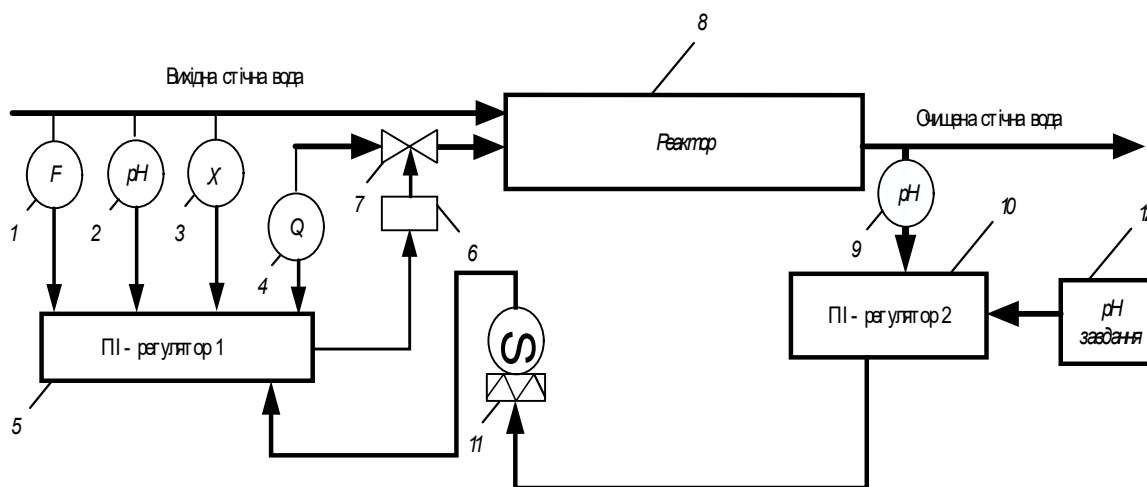


Рис. 2 – Структурно-параметрична схема системи керування процесом нейтралізації сірчаноокисних залізовмісних стічних вод

- | | |
|---|----------------------------------|
| 1- витратомір стічної води на вході в реактор | 7- клапан виконавчого механізму |
| 2- рН-метр на вході в реактор | 8- реактор |
| 3- кондуктометр на вході в реактор | 9- рН-метр на виході з реактора |
| 4- датчик концентрації реагента | 10- ПІ-регулятор 2 по відхиленню |
| 5- ПІ-регулятор 1 по збуренню | 11- сервопривід |
| 6- дозатор | 12- задавач |

Отже, оптимальне керування дозатором може бути організовано за сигналами з п'яти датчиків: витрати стічних вод, електропровідності, рН (на вході і виході з реактора) та концентрації реагента (якщо вона змінюється).

Висновки. Запропонована математична модель статички процесу нейтралізації сірчаноокислих залізовмісних стічних вод дозволила розробити структурно-параметричну схему системи керування процесом і перейти до розробки алгоритмічного забезпечення системи керування. Впровадження системи керування даним процесом дозволить виконувати:

а) безупинну перевірку відповідності поточного значення параметра очищення регламентному і негайну реакцію оператора при виникненні невідповідностей;

б) інформувати оператора про виробничу ситуацію на об'єкті керування в момент неполадки (при залпових викидах стічних вод);

д) обчислювати по виклику оператора деякі показники процесу, які не піддаються безпосередньому виміру і характеризують якість процесу очищення.

Перспективи подальших досліджень. Враховуючи специфіку роботи очисних споруд, керування типовими процесами очищення доцільно реалізовувати в супервізорному режимі, при якому керуючий вплив на виконавчі механізми буде здійснюватися через системи автоматичного регулювання. Визначення ж цього керуючого впливу буде проводитися на мікроЕОМ, яка функціонує в рамках розподіленої системи керування. Математична модель, що представлена у даній роботі, може використовуватися як складова алгоритма керування процесом у розподіленій системі керування процесами водозбереження сучасного підприємства. Однією з особливостей РСК є територіальний розподіл мікрокомп'ютерів за рахунок чого здійснюється наближення засобів обробки інформації до їх джерел і споживачів, тобто в даному випадку до типових процесів очищення.

В якості координуючої ЕОМ може використовуватися міні-комп'ютер. Він має здійснювати взаємозв'язок окремих частин процесів очищення, оптимальне керування цими процесами в цілому, втручатися в керування при виникненні передаварійних та аварійних ситуацій. Крім того, на нього буде покладено функції контролю за мікрокомп'ютерами, а також підготовки, збереження і підживлення програмами мікроЕОМ. При відмові мікроЕОМ координуюча ЕОМ може взяти на себе частину його функцій. Це має підвищувати живучість системи в цілому.

Розробку РСК починають з визначення мережевої структури. З цією метою необхідно провести аналіз системи зв'язків мікрокомп'ютерів з типовими процесами очищення стічних вод. В подальшому мають бути розроблені алгоритмічне та програмне забезпечення системи керування іншими типовими процесами очищення, що не були розглянуті у проведеному дослідженні.

Список використаної літератури

1. Ruslan A. Osipa, Statics Simulation of the Buffer Wastewater Neutralization Process. International Journal of Engineering and Manufacturing, Vol. 4, No. 9, pp. 1-14, July 2019, DOI: 10.5815/ijem.2019.04.01.
2. Долина Л.Ф. Современная техника и технологии для очистки сточных вод от солей тяжелых металлов: Монография. – Дн-вск.: Континент, 2008. 254 с. ISBN 966-8737-53-7
3. Гордин И.В., Манусова Н.Б., Смирнов Д.Н. Оптимизация химико-технологических систем очистки промышленных сточных вод. Ленинград: Химия, 1977. 177 с.
4. Смирнов Д.Н., Манусова Н.Б. Автоматическое регулирование процессов нейтрализации сточных вод травильных отделений металлургических заводов. Москва: Химия, 1971. 120 с.
5. Anatolii I. Zhuchenko, Liudmyla V. Osipa, Evgeniy S. Cheropkin, Design Database for an Automated Control System of Typical Wastewater Treatment Processes. International Journal of Engineering and Manufacturing (IJEM), Vol.7, No.4, pp.36-50, 2017. DOI: 10.5815/ijem.2017.04.04.
6. Запольський А. К. Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод [Текст] : підручник для студ. хіміко-технол. і екол. спец. ВЗО / Укл. А. К. Запольський, Н. А. Мішкова-Клименко, І. М. Астрелін, М. Т. Брик. – К.: «Лібра», 2000. – 552 с. – ISBN 966-7035-28-X

Anatolii Zhuchenko, Ruslan Osipa, Liudmyla Osipa, Dmytro Kovaliuk

STATICS SIMULATION OF THE SULPHATE IRON-CONTAINING WASTEWATER NEUTRALIZATION PROCESS

At the present stage of technical progress, all industries face an extremely complex problem of creating reliable barriers that prevent the penetration of industrial emissions into the environment. Currently, the issues of stabilizing

the quality of wastewater treatment have become especially important in connection with the task of developing wastewater-free industrial complexes. Among the complex scientific and technical problems associated with this task, the problem of stable and reliable maintenance of water quality parameters at the outlet of technological systems is crucial, as leakage of pollutants immediately affects the state of basic production, disrupting its technology and infecting ecosystems.

The focus of industry on a sharp reduction in emissions and on the creation of industrial cycles with circulating water supply requires intensive efforts to improve the wastewater treatment technology, the introduction of high-performance processes and devices, as well as the synthesis of control systems for typical wastewater treatment processes.

For the performance of automated control systems for typical cleaning processes, it is necessary to develop a software package on the basis of appropriate mathematical models of typical processes. To obtain them, methods of mathematical and simulation modeling and variance analysis were used.

In order to assess the quality of modeling, the presented mathematical model describing the statics of the neutralization process for ferrous sulfate water was tested for compliance. To do this, two experiments were performed (the first at an initial concentration of sulfuric acid of 800 [mg/l] and ferrous sulfate of 4000 [mg/l] and the second at an initial concentration of sulfuric acid of 800 [mg/l] and ferrous sulfate of 2000 [mg/l]). First of all, a precondition for the reproducibility of experimental results was verified using the Cochran test. The mathematical model was verified for adequacy on the basis of Fisher's criterion for the significance level $q = 0.05$ with degrees of freedom $j_1 = 16$ and $j_2 = 17$.

For the first experiment, $G_{rozr} = 0.50557$ and $G_{mab} = 0.73$; i.e., $G_{rozr} < G_{mab}$ and dispersions are homogeneous. $F_{rozr} = 1.0225$ and $F_{mab} = 2.4$ and thus $F_{rozr} < F_{mab}$, and there is no reason to say that the model is inadequate.

For the second experiment, $G_{rozr} = 0.50308$ and $G_{mab} = 0.73$; i.e., $G_{rozr} < G_{mab}$ and dispersions are also homogeneous. $F_{rozr} = 1.0005$ and $F_{mab} = 2.4$ and thus $F_{rozr} < F_{mab}$, which also indicates that the model is adequate.

The issue related to the performance of technological systems for wastewater treatment in non-stationary modes is directly dictated by the specific operating conditions of treatment facilities, which are expressed by the instability of parameters at their inlet. The inability to apply the necessary technological action to the flow in time is a serious obstacle to the implementation of the cleaning depth, which is guaranteed by the physicochemical basis of the methods incorporated in technological systems and requiring cleaning standards. The operator cannot handle this complex task manually. On the basis of the proposed mathematical model, a structural-parametric diagram of the automated process control system has been developed, which makes it possible to proceed to the elaboration of algorithms and software for the control system necessary for automated control of the wastewater treatment process.

Keywords: *sulphate iron-containing wastewater, neutralization, structural-parametric diagram of the automated process control system*

References

1. Ruslan A. Osipa, Statics Simulation of the Buffer Wastewater Neutralization Process. International Journal of Engineering and Manufacturing, Vol. 4, No. 9, pp. 1-14, July 2019, DOI: 10.5815/ijem.2019.04.01.
2. Dolina L.F. *Sovremennaia tehnika i tehnologii dlia ochistki stochnux vod ot solei tiazhelux metallov: Monografiia.* – Dn-vsk: Kontinent, 2008. 254 p. ISBN 966-8737-53-7
3. Gordin I.V., Manusova N.B., Smirnov D.N. *Optimizacija ximiko-texnologicheskix system ochistki promuschlenux stochnux vod.* Leningrad: Ximija, 1977. 177 p.
4. Smirnov D.N., Manusova N.B. *Avtomaticheskoe regulirovanie processov neitralizacii stochnux vod travilnux otdelenii metallurgicheskix zavodov.* Moscow: Ximiia, 1971. 120 p.
5. Anatolii I. Zhuchenko, Liudmyla V. Osipa, Evgeniy S. Cheropkin, Design Database for an Automated Control System of Typical Wastewater Treatment Processes. International Journal of Engineering and Manufacturing (IJEM), Vol.7, No.4, pp. 36-50, 2017. DOI: 10.5815/ijem.2017.04.04.
6. Zapolskii A.K. *Fizuko-ximichni osnovu texnologii ochuschennia stichnux vod [Text] : pidruchnik dlia stud. ximiko-texnol. i ecol. spec. VZO / Ukl. A. K. Zapolskii, N. A. Mishkova-Klumenko, I. M. Astrelin, M. T. Bruk. – K.: «Libra», 2000. – 552 p. – ISBN 966-7035-28-X*