

УДК 681.54:628.34

DOI 10.36910/6775-2313-5352-2022-20-16

Филипчук Л.В.

Національний університет водного господарства та природокористування, Рівне

МОДЕЛЮВАННЯ РОБОТИ АВТОМАТИЗОВАНОЇ СИСТЕМИ КЕРУВАННЯ ПРОЦЕСОМ РЕАГЕНТНОГО ВІДНОВЛЕННЯ ТОКСИЧНИХ ДОМІШОК У НЕПРОТОЧНИХ УМОВАХ

Запропоновано спосіб автоматичного регулювання параметрів знешкодження хромвмісних стічних вод у змішувачі-реакторі періодичної дії. Спосіб полягає в поетапному дозуванні реагентів у воду для поступового зниження окисно-відновного потенціалу (E_h) до граничного значення з безперервним підтримання величини активної реакції (рН) у заданих межах. Керування дозуванням реагентів здійснюється локальними регуляторами, параметри настроювання яких визначаються для кожного етапу та періоду регулювання. Розроблено математичну модель змішувача-реактора періодичної дії як об'єкта керування із змінною структурою та методику синтезу локальних систем керування параметрами E_h та рН. Побудовано математичну модель системи керування та виконано імітаційне моделювання процесу вилучення шестивалентного хрому.

Ключові слова: *стічні води, шестивалентний хром, автоматичне регулювання рН та E_h , ступеневе дозування реагентів, змішувач-реактор періодичної дії.*

Вступ та постановка проблеми. Найбільш небезпечними для людини є промислові стічні води, що вміщують токсичні домішки з окисно-відновними властивостями, такі як ціаніди, шестивалентний хром, феноли. Особливо небезпечним є іони з відновлювальними властивостями, зокрема шестивалентного хрому, які мають канцерогенні та загальнотоксичні властивості. Знешкодження хрому(VI) проводиться шляхом його відновлення до хрому(III), який є значно менш токсичним, за допомогою реагентів-відновників у кислому середовищі при рН менше 3,0.

Існуючі технології знешкодження хрому здійснюються шляхом одноразового дозування кислоти та відновників у непроточний змішувач-реактор, в якому знаходиться стічна вода. Недоліком існуючих систем дозування є те, що в процесі реакції відновлення підвищується активна реакція середовища (рН) стічної води, що значно зменшує ефективність відновлення і потребує безперервної підтримки значення рН в заданих межах і дозування надлишкової кількості відновника. Крім того, для оцінки ступеня відновлення хрому необхідно періодично відбирати проби стічної води на наявність шестивалентного хрому, що значно ускладнює технологічний процес очищення стічних вод. Тому актуальним є розробка систем автоматизованого дозування реагентів з безперервним контролем процесу знешкодження хромвмісних стічних вод і мінімізацією кількості введених реагентів в непроточних умовах.

Метою роботи є проведення моделювання системи автоматизованого дозування реагентів для знешкодження шестивалентного хрому в промислових стічних водах у непроточних умовах

Аналіз існуючого стану. Методи керування процесом очищення хромвмісних стічних вод за результатами прямого безперервного аналізу концентрації шестивалентного хрому у воді практично не застосовуються у зв'язку із складністю методики, апаратури і значною тривалістю лабораторного визначення вмісту цього домішку. Оскільки під час відновлення домішок змінюються окисно-відновні властивості стічної води, то оцінку цього процесу можна проводити за допомогою вимірювання рН та окисно-відновного потенціалу водного середовища (E_h) [1 - 4].

При очищенні промислових стічних вод параметр рН застосовують в основному для контролю процесу повноти осадження важких металів та інших домішок. Для цього використовують позиційні та аналогові системи автоматичного дозування реагентів [5 - 10]. Вимірювання параметру E_h є важливим методом фізико-хімічних досліджень в аналітичній хімії, медицині, біології та багатьох галузях промисловості і оцінки напрямку протікання окисно-відновних процесів [10 - 11].

При очищенні стічних вод величина E_h застосовується для якісного аналізу форми існування різних сполук у водному середовищі за допомогою термодинамічних діаграм «потенціал-рН» (діаграм М. Pourbaix) [12]. У експериментально-виробничих умовах параметри

pH та Eh застосовувались для комплексної оцінки кисло-лужних та окисно-відновних властивостей стічних вод під час реагентного знешкодження різних домішок. Зокрема, найбільш відома автоматизована установка для двоканального вимірювання pH та Eh при реагентному знешкодженні ціаністих стічних вод, в якій застосовувались іонселективні електроди для безперервного визначення концентрації ціанідів [13]. Однак такі автоматизовані установки показали низьку надійність у зв'язку із значним впливом на pH та Eh інших окисно-відновних систем водного середовища.

Багаточисельні спроби використовувати величину Eh для кількісного вимірювання концентрацій окисно-відновних домішок у стічних водах не дали позитивних результатів у зв'язку із багатокомпонентністю водних систем, постійними коливаннями концентрацій компонентів і складним взаємовпливом між параметрами pH та Eh. Зокрема, це було підтверджено під час досліджень вимірювання концентрацій активного хлору у питній воді, окремих забруднюючих домішок у металовмісних стічних водах, оцінки стабільності оборотної води підприємств [3].

В той же час, у зв'язку з розробкою надійних датчиків вимірювання pH та Eh, вторинних перетворювачів перспективним є використання цих параметрів, як непрямих, для більш простого і надійного автоматизованого керування процесами очищення стічних вод від окисно-відновних домішок. В той же час, використання таких автоматизованих систем повинно базуватись на моделюванні процесів реагентного окиснення-відновлення токсичних домішок у змішувачах-реакторах періодичної дії у непроточних умовах.

Методи та прилади. Лабораторні та виробничі дослідження проводились у змішувачі-реакторі періодичної дії з механічною мішалкою, в якому були розміщені датчики pH та Eh. Застосування непроточного змішувача-реактора обумовлювалось необхідністю ступеневого дозуванням реагентів для окремого регулювання pH та Eh і забезпеченням стабілізації цих параметрів у часі після кожного етапу введення реагентів. Вимірювання проводилось на сертифікованих приладах фірми „Prominent”, зокрема переносного вимірювального пристрою Portamess, первинних вимірювальних перетворювачів pH «PHES 112 FE 301 S» (діапазон 1–12 од., робоча температура 0–60 °C, максимальний тиск 3 атм.) та Eh «RHES-Pt-FE 301 B» (робоча температура 0–60 °C, максимальний тиск 3 атм.), вторинних вимірювальних пристроїв «DULCOMETER Compact». Вимірювання величин pH і Eh проводилось після стабілізації значень цих параметрів. Для вимірювання концентрацій важких металів застосовувались стандартні методики проведення хімічних аналізів (колориметричний та потенціометричний) у сертифікованих лабораторіях України та закордонних підприємств. Інформаційною основою для розробки системи автоматичного регулювання параметрів pH та Eh слугували результати експериментальних даних, отримані на промислових підприємствах різних країн, зокрема «Lukasautobrzydu», «Volkswagen» під час експлуатації установок для знешкодження токсичних домішок у стічних водах різноманітного складу.

Для вирішення поставленої задачі застосовувався блок параметричної оптимізації NCD Blockset середовища MatLab-Simulink. Блок призначений для параметричної оптимізації динамічних систем, моделі яких задані в середовищі Simulink. Процедура оптимізації з метою визначення оптимальних параметрів: об'єктів регулювання – у випадку їх параметричної оптимізації, настроювання параметрів регулятора – у випадку оптимізації САР для заданої у вікні Simulink системи вхідних та вихідних величин, а також -графічно допустимих меж зміни перехідних процесів здійснюється блоком NCD автоматично. Число блоків NCD у вікні моделі Simulink, в яких задають межі зміни перехідних процесів у випадку декількох вихідних величин, не обмежується.

Враховуючи взаємну пов'язаність процесів відновлення та підкислення для системи керування, використовувався метод комплексного поетапного регулювання параметрів pH та Eh, який полягає у поетапному, послідовному на кожному із етапів дозуванні реагентів за вимірними значеннями окисно-відновного потенціалу Eh та активної реакції середовища pH з наступною стабілізацією окисно-відновного потенціалу води. Керування процесом, як об'єктом із двома керуючими діями та двома вихідними величинами (рис. 1), здійснюється в наступній послідовності.

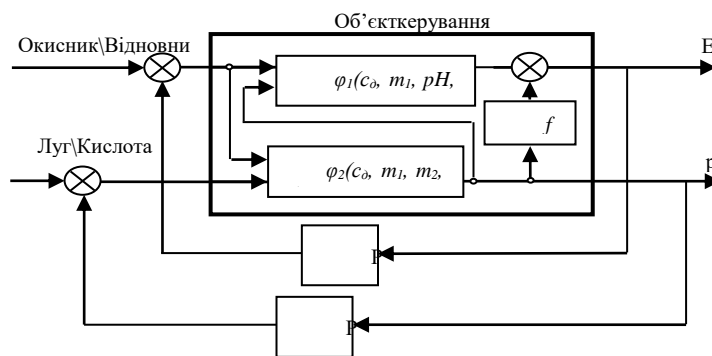


Рис. 1. Структурна схема двоканальної системи керування дозуванням реагентів: P_1 – регулятор Eh; P_2 – регулятор рН; φ_1 – функція перетворення процесу окиснення\відновлення; φ_2 – функція перетворення процесу підкислення\підлужування; $f(pH)$ – залежність Eh від рН; c_0 – концентрація домішок; m_1 – маса доданого окисника\відновника; m_2 – маса доданої кислоти\лугу; t – час

Спочатку у стічну воду дозується соляна кислота для доведення рН стічної води до рН нижче 3,0. Надалі вводиться деяка кількість відновника Na_2SO_3 до зниження Eh першого проміжного значення для часткового відновлення домішок. Після цього протягом визначеного часу протікає процес відновлення домішок без введення реагентів, внаслідок чого стабілізується величина Eh та супутньо протікає підвищення рН. Після стабілізації Eh знову проводиться дозування кислоти для зниження рН. Потім знову дозується відновник до меншого проміжного значення Eh і проводиться стабілізація хімічного процесу. Таке послідовне періодичне дозування реагентів проводиться до досягнення кінцевого значення величини Eh, при якому забезпечується повне окиснення-відновлення токсичних домішок при встановленому значенні рН водного середовища.

Параметри системи керування (кількість етапів n та проміжні значення $Eh_{зад\ i}$) визначають в лабораторних умовах на реальній стічній воді і при необхідності коригують при пусконаладжувальних роботах.

Вихідними даними для методики вибору параметрів є загальний час обробки стоків T , початкове значення окисно-відновного потенціалу $Eh_{поч}$ стічної води, значення потенціалу застосованого реагенту Eh_p , значення активної реакції середовища $pH_{зад}$ для забезпечення необхідних умов протікання реакцій відновлення та період стабілізації процесу відновлення. Методика передбачає встановлення початкової кількості етапів $n=4$, визначення проміжних значень $Eh_{завд\ i}$, шляхом проведення лабораторного дослідження.

Результати досліджень. Результати експериментальних досліджень okazuyut наступне. Незалежно від витрати реагенту та початкових концентрацій домішкою об'єкт досягає при однакових значеннях активної реакції середовища рН, одного і того ж стану рівноваги Eh, який настає при повному вилученні домішок. Це є експериментальним підтвердженням можливості оцінки наявності окисно-відновних домішок за відомим значенням потенціалу реагенту та вимірними значеннями Eh та рН середовища в системах автоматизованого керування процесом очищення.

Об'єкт керування за каналом "витрата відновника – величина Eh" має тільки один стан рівноваги, який залежить від типу реагенту та значення рН середовища і від витрати реагенту не залежить. Тобто об'єкт керування за каналом "витрата відновника – величина Eh" статичної характеристики як такої не має. Керуюча дія – витрата реагенту (відновника) впливає тільки на динаміку перехідних процесів. Такі об'єкти за означенням є нелінійними [14].

Статичні характеристики процесу очищення як об'єкта керування можуть бути визначені тільки за каналом "маса реагенту – параметр стану" в стані рівноваги, який настає після його взаємодії з домішкою (надлишкова концентрація реагенту прямує до нуля). Для отримання стану рівноваги потрібно надати окисно-відновній системі час для її стабілізації. Час стабілізації визначається ефективністю змішування в реакторі-змішувачі та кінетикою реакції відновлення. У стані рівноваги параметр Eh може бути застосований для оцінки ступеня очищення. Для чистих розчинів ця оцінка буде кількісною, а для багатокомпонентних модельних та реальних розчинів – якісною. Залежність концентрації хрому(VI) від окисно-відновного потенціалу у чистому розчині наведена на рисунку 2.

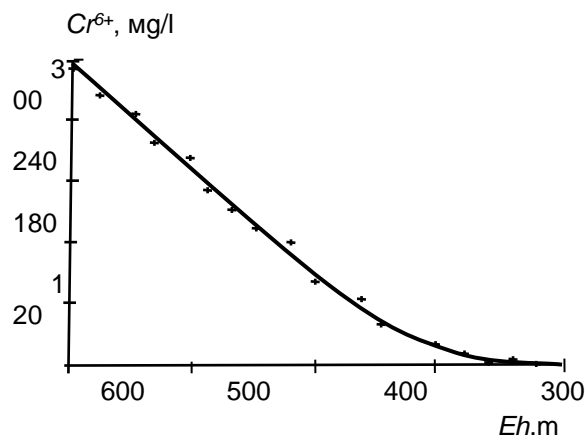


Рис. 2. Експериментальна залежність концентрації хрому(VI) від окисно-відновного потенціалу (Eh) при відновленні хрому(VI) у чистому розчині реагентом Na_2SO_3 при початковій концентрації хрому(VI) 300 мг/л та рН = 2,4

Реактор періодичної дії як об'єкт керування є суттєво нелінійним у всьому діапазоні зміни Eh протягом часу реакції очищення від початкового значення, яке залежить від хімічного складу стічної води, до кінцевого значення, яке залежить від застосованого відновника та величини рН. В умовах багатокомпонентних сумішей, коли кінетика хімічних реакцій є невідомою, аналітичні методи побудови математичної моделі та дослідження процесу очищення не можуть бути застосовані. Однак, отримані експериментальні дані дають можливість побудови моделі методами апроксимації.

Перехідні процеси на кожному етапі та періоді обробки мають аперіодичний характер і можуть бути апроксимовані лінійними диференціальними рівняннями, порядок та параметри яких для кожного етапу є різними. Отже, об'єкт керування може бути апроксимований як об'єкт із змінною структурою та параметрами, які змінюються протягом часу повної обробки стоків.

Математична модель процесу очищення як об'єкта керування із змінними параметрами по періодах регулювання витрати реагентів та стабілізації для кожного із етапів регулювання для k -того етапу має вигляд:

$$\begin{aligned}
 & \text{Етап } k \\
 & \text{(період дозування кислоти)} \\
 & \begin{cases} T_{12}^{(k)} \frac{dy_1(t)}{dt} + y_1(t) = k_{21}^{(k)} u_2(t), y_1(t_{k1}) = y_{1k1} \\ T_{22}^{(k)} \frac{dy_2(t)}{dt} + y_2(t) = k_{22}^{(k)} u_2(t), y_2(t_{k1}) = y_{2k1} \end{cases}, \quad t_{k1} \leq t < t_{k2}, \\
 & \text{Етап } k \\
 & \text{(період дозування відновника)} \\
 & \begin{cases} T_{11}^{(k)} \frac{dy_1(t)}{dt} + y_1(t) = k_{11}^{(k)} u_1(t), y_1(t_{k2}) = y_{1k2} \\ T_{21}^{(k)} \frac{dy_2(t)}{dt} + y_2(t) = k_{12}^{(k)} u_1(t), y_2(t_{k2}) = y_{2k2} \end{cases}, \quad t_{k2} \leq t < t_{k3} \\
 & \text{Етап } k \\
 & \text{(період стабілізації)} \\
 & \begin{cases} y_1(t) = y_1(t_{k3}) + C_1^{(k)} \left(1 - e^{-\frac{t}{T_1^{(k)}}}\right) \\ y_2(t) = y_2(t_{k3}) + C_2^{(k)} \left(1 - e^{-\frac{t}{T_2^{(k)}}}\right) \end{cases}, \quad t_{k3} \leq t < t_{k4}
 \end{aligned} \tag{1}$$

де $y_1(t)$, $y_2(t)$ – зміна параметра Eh та рН; $u_1(t)$, $u_2(t)$ – витрати відновника та кислоти відповідно; $T_{11}^{(k)}$, $T_{12}^{(k)}$, $T_{21}^{(k)}$, $T_{22}^{(k)}$ та $k_{11}^{(k)}$, $k_{12}^{(k)}$, $k_{21}^{(k)}$, $k_{22}^{(k)}$ – сталі часу та коефіцієнти передачі об'єкта на періодах регулювання; $T_1^{(k)}$, $T_2^{(k)}$ – сталі часу на періоді стабілізації; $C_1^{(k)}$, $C_2^{(k)}$ – константи (фізично це різниці між значеннями параметрів в кінці та на початку періодів стабілізації).

Модель (1) є апроксимацією нелінійного нестационарного об'єкта з двома входами та двома виходами лінійним стаціонарним об'єктом із змінною структурою по діапазонах. Моделювання виконане за розробленим алгоритмом керування для параметрів моделі та параметрів настроювання локальних ПІ-регуляторів, визначених для експериментальних даних перехідного процесу поетапного відновлення хрому(VI) для початкового значення Eh=790 мВ. Графіки перехідного процесу зміни Eh наведено на рис. 3.

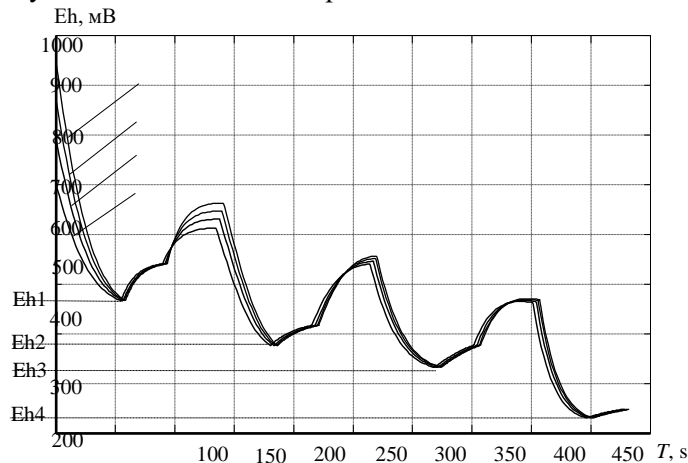


Рис. 3. Графіки перехідних процесів зміни величини Eh в системі керування процесом відновлення хрому(VI) при збуреннях зміною початкової концентрації домішок, що відповідають початковим значенням $Eh_{поч}$: 1 – $Eh_{поч} = 700$ мВ; 2 – $Eh_{поч} = 790$ мВ; 3 – $Eh_{поч} = 850$ мВ; 4 – $Eh_{поч} = 950$ мВ

Результати моделювання показують, що перехідний процес при $Eh_{поч}=790$ мВ відповідає перехідному процесу поетапного відновлення, а зміна початкових умов від номінального значення до 950 мВ призводить до максимального зростання величини рН до 4,05, що є в допустимих межах для даного процесу.

Методика визначення параметрів регулятора в системі керування із зворотнім зв'язком для реакторів періодичної дії з поетапним періодичним регулюванням параметрів полягає в постановці задачі синтезу системи керування та визначення шляхів її розв'язку. Вихідними даними для синтезу системи є параметри об'єкта, початковий стан об'єкта $y(t_0)$, час регулювання t_f , завдання регулятора y_z (кінцевий стан об'єкта $y(t_f)$), кількість реагенту M , необхідна для такої зміни стану, та бажаний характер перехідного процесу $y_e(t)$. Вихідні дані отримують шляхом проведення експериментів.

Ставиться задача знаходження таких параметрів регулятора, при яких об'єкт із стану $y(t_0)$ за час t_f буде переведений у стан y_z , затративши для цього кількість реагенту M , відтворивши при цьому характер перехідного процесу $y_e(t)$.

Завдання може бути вирішене шляхом розв'язку наступної задачі оптимізації: знайти такі параметри регулятора K та Ki , при яких критерій досягне мінімального значення.

$$\min_{K, Ki} I(K, Ki) = R_1 |(y(t_f, K, Ki) - y_z)| + R_2 \left(\int_0^{t_f} |y(t, K, Ki) - y_e(t)|^n dt \right) + R_3 \left(\int_0^{t_f} |u(t, K, Ki)| dt - M \right) \quad (2)$$

Класичним аналітичними методами така задача не розв'язується. Застосування оптимізаційних процедур вимагає задання значень штрафних коефіцієнтів R_1 , R_2 , та R_3 , які наперед невідомі. В роботі задача розв'язана в середовищі MatLab-Simulink із застосуванням блоків параметричної оптимізації NCD Blockset – програмного засобу для вирішення задач параметричної оптимізації динамічних систем.

За подібним алгоритмом можна виконувати моделювання процесу знешкодження інших токсичних домішок з різними окисно-відновними властивостями при очищенні стічної води у непроточних умовах у змішувачі-реакторі непроточної дії.

Висновки. Розроблено систему комплексного багатоступінчастого керування процесом очищення шляхом поетапного регулювання параметрів Eh та рН. Кожен із етапів керування складається із послідовності періодів дозування реагентів та періоду стабілізації. Керування дозуванням реагентів здійснюється локальними регуляторами, параметри настроювання яких визначаються для кожного етапу та періоду регулювання.

Також розроблено математичну модель змішувача-реактора періодичної дії як об'єкта керування із змінною структурою та методику синтезу локальних систем керування параметрами Eh та рН при їх поетапному періодичному регулюванні.

Побудовано математичну модель системи керування та виконано імітаційне моделювання процесу вилучення шестивалентного хрому. Результати моделювання показують, що розроблену систему керування, включаючи методику вибору її параметрів та алгоритм роботи, можна застосовувати для автоматизації процесів очищення багатокомпонентних металовмісних стічних вод від окисно-відновних токсичних домішок на очисних станціях промислових підприємств.

Інформаційні джерела

1. H. T. Kim H, G. S. Kim, S. W. Shin, S. H. Oh, K. H. Kim., "Application of ORP and pH as controlling factors in sequencing batch reactor", KSCE, Journal of Civil Engineering, Vol. 9(2), pp. 73–79, 2005.
2. R.–F. Yu, H.–W. Chen, W.–P. Cheng, Y.–C. Shen, "Dynamic control of disinfection for wastewater reuse applying ORP/pH monitoring and artificial neural networks", Resources, Conservation and Recycling, Vol. 52, Is. 8–9, pp. 1015–1021, July 2008.
3. V. Fylypchuk, R. Salghi, L. Fylypchuk, "Catalytic oxidation of phenol waste waters by hydrogen peroxide with the help of step-type regulation by redox-potential", Appl. J. Envir. Eng. Sci., 4 N°2, pp. 189–197, 2018.
4. T. Zipper, N. Fleischmann, R.Haberl, "Development of a new system for control and optimization of small wastewater treatment plants using oxidation–reduction potential", Water science and technology, Vol 38.3, pp. 307–314, 1998.
5. F. Fu, Q. Wang, "Removal of heavy metal ions from wastewaters. A review", Journal of Environmental Management, Vol. 92, Is 3, pp. 407 – 418, March 2011.
6. R.Kurniawan, T.Agustiono, "Physico–chemical treatment techniques for wastewater laden with heavy metals", Chemical Engineering Journal, Vol .118.1, pp. 83–98, 2006.
7. J. W. Patterson, "Industrial Wastewater Treatment Technology", London: Butterworth Publishers, 1995, 420 p.
8. H. Hosono, W.Satoh, M. Toya, K. Morimoto, J. Fukuda, H. Suzuki, "Microanalysis system with automatic valve operation, pH regulation, and detection functions", Sensors and Actuators B: Chemical, Vol.132, Is. 2, pp. 614–628, 16 June 2008.
9. F. Fenglian, Q. Wang, "Removal of heavy metal ions from wastewaters", Journal of Environmental Management, Vol. 92, Is. 3, pp. 407–418, 2011.
10. A. Fosten, "Control of chemical dosing in wastewater treatment", World Pumps, Vol 2007, is.490, pp. 16–19, July 2007.
11. J. Serralta, A. Seco, J. Ferrer, D. Aguad, "Real–time control strategy for nitrogen removal via nitrite in a SHARON reactor using pH and ORP sensors", Process Biochemistry, Vol. 47, Is. 10, pp. 1510–1515, October 2012.
12. M. Pouerbaix, "Lectures on electrochemical corrosion", New York-London, Plenum Press, 1973, 487 p.
13. В.Л. Филипчук, В. В. Древецький, Л.В. Филипчук, М.І. Клепач. Природоохоронні системи очищення металовмісних стічних вод та автоматизоване регулювання їх параметрів. – Рівне : НУВГП, 2016. – 288 с.
14. Bhaskar D.Kulkarni, Sanjeev S.Tambe "Nonlinear pH control", Chemical Engineering Division, National Chemical Laboratory, India, October 2001.

L. Filipchuk

SIMULATION OF THE OPERATION OF THE AUTOMATED SYSTEM FOR CONTROLLING THE REAGENT RECOVERY OF TOXIC IMPURITIES IN NON-FLOW CONDITIONS

A method of automatic control of chromium-containing wastewater disposal parameters in a batch reactor mixer is proposed. The method consists in stepwise dosing of reagents into water to gradually reduce the redox potential (Eh) to the limit value with continuous maintenance of the value of the active reaction (pH) within specified limits. Reagent dosing is controlled by local regulators, the settings of which are determined for each stage and period of regulation. A mathematical model of a batch reactor-reactor as a control object with a variable structure and a method for the synthesis of local control systems for the parameters of Eh and pH have been developed. A mathematical model of the control system is constructed and simulation modeling of the hexavalent chromium extraction process is performed.

Key words: wastewater, hexavalent chromium, automatic pH and Eh adjustment, stepwise dosing of reagents, batch-reactor mixer.