



ІНФОРМАТИКА, ОБЧИСЛЮВАЛЬНА ТЕХНІКА ТА АВТОМАТИЗАЦІЯ

УДК 681.54:628.34

<https://doi.org/10.31713/vt1201919>

Филипчук Л. В., к.т.н., доцент (Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне)

МОДЕЛЮВАННЯ ОБ'ЄКТУ КЕРУВАННЯ ПРИ ОЧИЩЕННІ СТІЧНИХ ВОД ВІД ШЕСТИВАЛЕНТНОГО ХРОМУ

Проведено моделювання процесу поетапного дозування відновника та кислоти у змішувач-реактор періодичної дії як об'єкта керування для знешкодження хромвмісних стічних вод. Отримано графіки перехідних процесів зміни величин E_h і pH при відновленні хрому(VI) сульфідом натрію та підкисленні води соляною кислотою. Для автоматизації процесу дозування реагентів найдоцільніше проводити поетапне дозування відновника з супутньою стабілізацією pH стічної води. Граничне значення величини E_h , при якому відбувається повне відновлення хрому(VI), визначається стандартним окисно-відновним потенціалом відновника при заданому значенні pH водного середовища.

Ключові слова: окисно-відновний потенціал, об'єкт керування, математична модель, функції передачі, перехідні характеристики.

Вступ. Найбільш небезпечними для навколишнього середовища і людини є стічні води, в яких є токсичні домішки, такі як ціаніди, шестивалентний хром, феноли, органічні домішки тощо. Особливо небезпечним є шестивалентний хром, який є сильним окисником і має канцерогенні та значні отруйні властивості. Хромвмісні стічні води повинні попередньо знешкоджуватись шляхом відновлення у тривалентний хром, які є значно менш токсичним. Відновлення хрому(VI) в хром(III) проводиться солями заліза(II) та сірковмісними реагентами. Подальше вилучення хрому(III) відбувається шляхом його осадження лугами у вигляді малорозчинного гідроксиду хрому(III) та відділення утвореної зависі відстоюванням або флотацією та фільтруванням.

Для забезпечення повного відновлення шестивалентного хрому застосовують змішувачі-реактори періодичної дії з поточним контролем вмісту хрому(VI) у лабораторних умовах. Оскільки концентрація хрому(VI) у вихідній воді значно коливається, то у стічну воду дозу-

ють значний надлишок реагентів, що призводить до їх перевитрати. Під час дозування реагентів-відновників повинно дотримуватись визначене значення величини активної реакції (рН), що додатково ускладнює технологічний процес відновлення хрому(VI). Внаслідок цього процес періодичного дозування реагентів є складним, займає багато часу, потребує значних об'ємів змішувачів-реакторів. Тому актуальним є розробка систем автоматизованого дозування реагентів з безперервним контролем за процесом відновлення хрому(VI).

Аналіз досліджень. Оскільки процес знешкодження хрому(VI) є окисно-відновним, то для контролю відновлення можна використовувати величину окисно-відновного потенціалу (Eh) водного середовища. При очищенні стічних вод величина Eh застосовується для комплексної оцінки окисно-відновних властивостей стоків під час реагентного знешкодження різних домішок. 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 рН 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 [1-4].

Необхідною умовою для забезпечення відновлення хрому(VI) є стабілізація активної реакції середовища (рН) протягом усього періоду обробки стічної води. Так, для знешкодження хрому(VI) найчастіше застосовуються сірковмісні реагенти, що потребує стабілізації рН води протягом всього циклу обробки у межах 2,5-3,0, оскільки у процесі відновлення рН водного середовища підвищується. При більших рН відбувається неповне відновлення і значна перевитрата реагенту [5].

Окрім того, існує тісний «протилежний» взаємозв'язок між зміною величин рН та Eh в процесі очищення. При збільшенні рН величина Eh зменшується і навпаки. У свою чергу, окисно-відновні та кислотно-лужні реагенти самі впливають на зміну рН та Eh. Тобто, існує суттєвий різнонаправлений взаємовплив між рН та Eh як під час хімічних процесів відновлення, та і при введенні хімічних реагентів. Все це додатково ускладнює контроль за процесом відновлення за величиною Eh. Тому найбільш доцільним є періодичне (ступінчасте) дозування відновника для поступового зниження Eh з підтриманням



величини рН у оптимальних межах для протіканні хімічного процесу відновлення.

В такому випадку контроль за якістю очищення води можливо проводити за величинами Eh та рН. Це потребує застосування декількох паралельно працюючих непроточних змішувачів-реакторів (періодичної дії). В одному протікає процес накопичення стічної води, а у другому – процес дозування реагентів і відновлення хрому(VI) [5]. В цьому випадку існує проблема ідентифікації та аналізу взаємозв'язку параметрів об'єкту керування, яким є змішувач-реактор, з параметрами процесу зміни величин рН та Eh стічної води в процесі дозування реагентів.

Метою дослідження є моделювання зміни параметрів рН та Eh хромвмісних стічних вод в змішувачі-реакторі періодичної дії в процесі дозування хімічних реагентів для забезпечення повного відновлення хрому(VI).

Методика досліджень. Дослідження проводились у змішувачі-реакторі періодичної дії з механічною мішалкою, в якому були розміщені датчики рН та Eh. Вимірювання параметрів рН та Eh проводилось на сертифікованих приладах фірми „Prominent”, зокрема переносного вимірювального пристрою *Portamess*, первинних вимірювальних перетворювачів рН «PHES 112 FE 301 S» (діапазон 1-12 од., робоча температура 0-60° С, максимальний тиск 3 атм.) та Eh «RHES-Pt-FE 301 B» (робоча температура 0-60° С, максимальний тиск 3 атм.), вторинних вимірювальних пристроїв «DULCOMETER Compact». Вимірювання величин рН і Eh проводилось після ступеневого введення реагентів та стабілізації значень цих параметрів. Граничним значенням величини Eh, при якому відбувалось повне відновлення хрому(VI), була прийнята стандартна величина окисно-відновного потенціалу відновника при стабілізації рН середовища в межах 2,8-3,0.

Для вимірювання концентрацій хрому застосовувались стандартні методики проведення хімічних аналізів (колориметричний та потенціометричний) у сертифікованих лабораторіях. Інформаційною основою для розробки системи автоматичного регулювання параметрів рН та Eh слугували результати експериментальних даних, отримані на промислових підприємствах різних країн.

Для моделювання процесу 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, здійснюється блоком *NCD* автоматично. Число блоків *NCD* у вікні моделі *Simulink*, в яких задають межі зміни перехідних процесів у випадку декількох вихідних величин, не обмежувалось.

Основні результати дослідження. Змішувач-реактор періодичної дії, як об'єкт регулювання, є суттєво нелінійним у всьому діапазоні зміни E_h [6]. Протягом часу обробки води параметр E_h змінюється у значних межах від початкових значень, які визначаються хімічним складом води, до кінцевих значень, які визначаються окисно-відновним потенціалом реагенту та супутніми компонентами при повному відновленні хрому(VI). Характер нелінійності та динаміка перехідних процесів визначаються кінетикою хімічних реакцій та залежить як від наявних у воді домішок так і від застосованих реагентів та кислотності середовища.

В умовах багатокомпонентних сумішей, коли кінетика хімічних реакцій є невідомою, об'єкт за експериментальними даними може бути апроксимований як об'єкт із змінною структурою та параметрами, які змінюються на кожному із етапів.

Структурна схема лінеаризованої математичної моделі реактора періодичної дії як об'єкту керування з двома входами та двома виходами для кожного із етапів процесу наведена на рисунку 1.

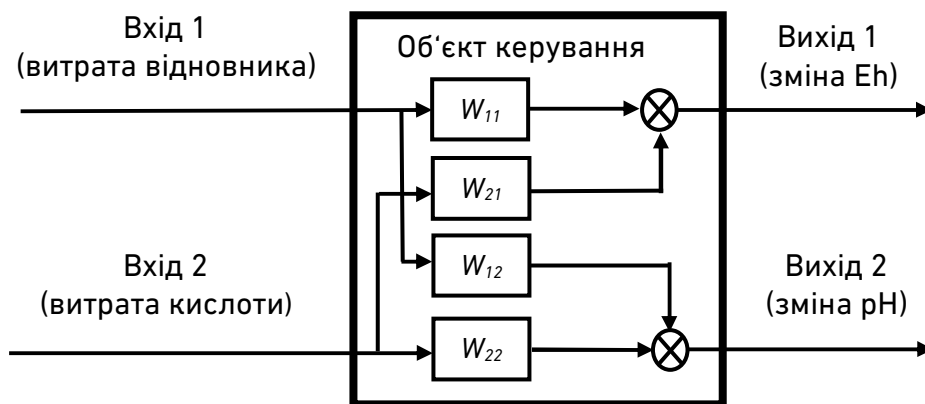


Рис. 1. Структурна схема лінеаризованого об'єкту керування: структура та параметри функцій передачі W_{ij} , де i – номер виходу (1 – зміна E_h , 2 – зміна pH); j – номер входу (1 – витрата відновника, 2 – витрата кислоти)

Експериментальні криві розгону для технологічного процесу відновлення хрому (VI), зняті для кожного входу та виходу об'єкту, що



відповідають структурній схемі, наведені на рис. 2. Дозування лужного сульфїту натрію здійснювалось до досягнення заданих проміжних значень Eh_i для кожного із піддіапазонів зміни Eh : $Eh_1 = 460$ мВ, $Eh_2 = 380$ мВ, $Eh_3 = 290$ мВ, $Eh_4 = Eh_{кін} = 195$ мВ.

Параметри функцій передачі W_{ij} отримано з експериментальних даних для кожного із етапів технологічного процесу шляхом параметричної ідентифікації [7].

Побудову математичної моделі для кожного входу-виходу виконано в наступній послідовності:

1. За характером кривої розгону задаємо структуру функції передачі об'єкту.

2. Шляхом параметричної оптимізації визначаємо параметри вибраної функції передачі.

3. Визначаємо похибку апроксимації та перевіряємо її на відповідність допустимому значенню. Абсолютна похибка апроксимації не повинна перевищувати 20 мВ – для кривих розгону за параметром Eh та 0,1 од. – для кривих розгону за параметром pH . Якщо похибка апроксимації перевищує допустиме значення, то змінюємо структуру функції передачі і повертаємось на п. 1.

Параметричну оптимізацію виконуємо в середовищі *MatLab* із застосуванням функції *fminsearch* для інтегрального критерію:

$$I(p_1, p_2, \dots, p_i) = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N [y(t_k, p_1, p_2, \dots, p_i) - y^e(t_k)]^n, k = \overline{1, N}, \quad (1)$$

де p_1, p_2, \dots, p_i – параметри моделі (параметри оптимізації);

$y^e(t_k)$ – експериментальні значення кривої розгону у моменти часу t_k ;

$y(t_k, p_1, p_2, \dots, p_n)$ – апроксимовані значення у моменти часу t_k ;

N – число експериментів в кривій розгону.

n – порядок інтегрального критерію, із збільшенням якого чутливість критерію до великих відхилень зростає.

Моделі є апроксимацією нелінійного нестационарного об'єкту з двома входами та двома виходами лінійним стаціонарним об'єктом із змінною структурою по діапазонах зміни Eh при $k=1, 2, \dots, n$. Розглянемо побудову математичної моделі на прикладі кривої розгону для періоду дозування реагенту етапу 1:

а) виходячи з графіка експериментальної кривої розгону задаємо функцією передачі

$$W_{11}(s) = \frac{k}{Ts + 1}; \quad (2)$$

N – число експериментів в кривій розгону.

n – порядок інтегрального критерію, із збільшенням якого чутливість критерію до великих відхилень зростає.

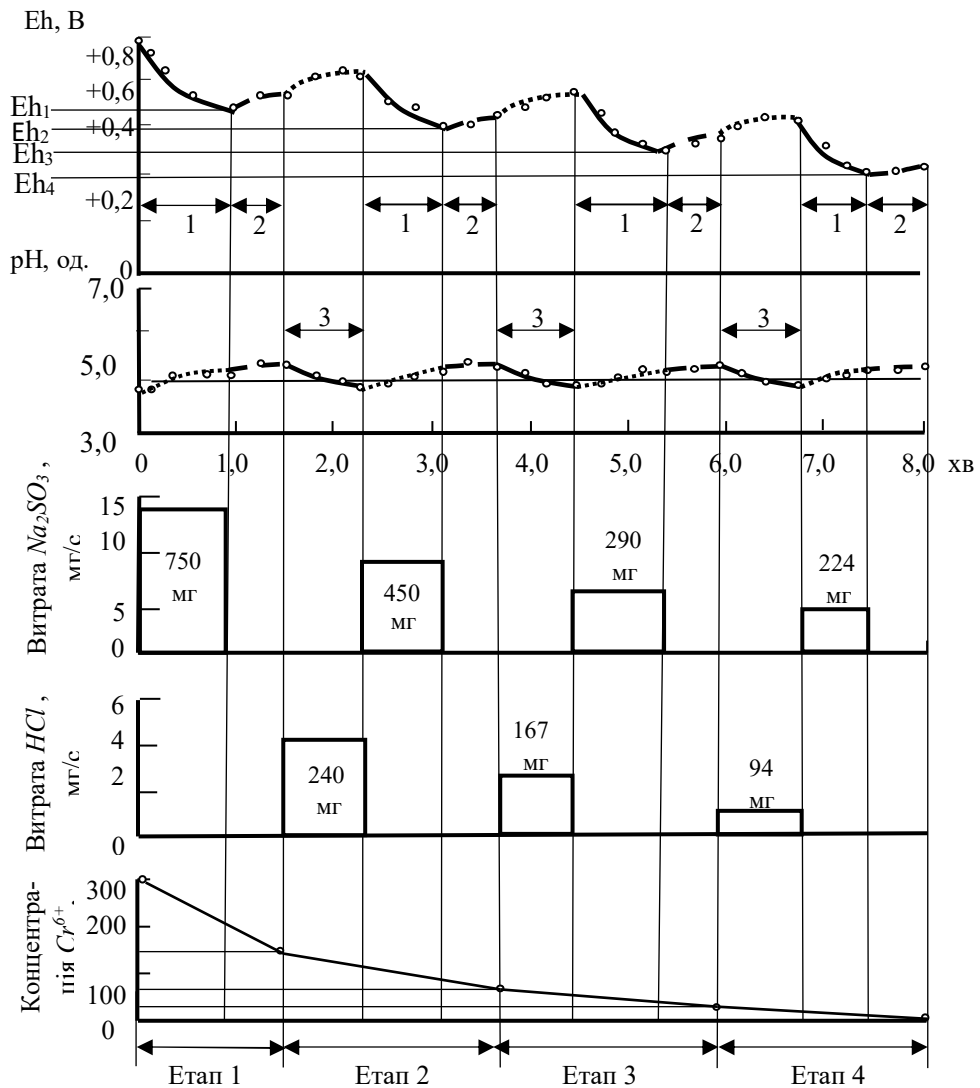


Рис. 2. Графіки перехідних процесів зміни величин Eh і рН при поетапному відновленні хрому(VI) лужним сульфітом натрію та підкисленні середовища соляною кислотою: 1 – період дозування відновника, 2 – період стабілізації Eh, 3 – період дозування кислоти



Модель є апроксимацією нелінійного нестационарного об'єкту з двома входами та двома виходами лінійним стаціонарним об'єктом із змінною структурою по діапазонах зміни Eh при $k=1, 2, \dots, n$. Розглянемо побудову математичної моделі на прикладі кривої розгону для періоду дозування реагенту етапу 1:

а) виходячи з графіка експериментальної кривої розгону задаємо функцією передачі

$$W_{11}(s) = \frac{k}{Ts + 1}; \quad (3)$$

б) виконаємо параметричну оптимізацію критерію

$$\min_{k,T} I(k,T) = \frac{1}{N} \sum_{k=1}^N [y(t_k, k, T) - y^e(t_k)]^2, k = \overline{1, N}. \quad (4)$$

в) отримуємо функцію передачі

$$W_{11}(s) = \frac{25.4}{20.9s + 1}, \quad (5)$$

яка апроксимує експериментальні дані з максимальною абсолютною похибкою 8,7 мВ.

Графік порівняння експериментальної та апроксимованої кривих розгону наведений на рис. 3.

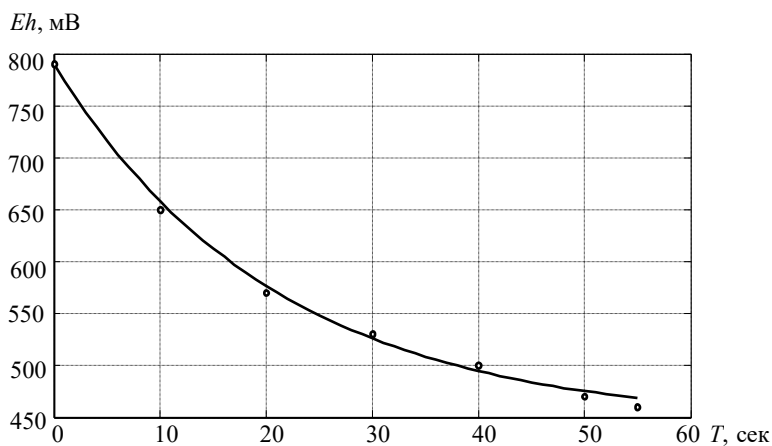


Рис. 3. Графік порівняння експериментальної та апроксимованої кривих розгону

Аналогічно визначимо функції передачі для усіх чотирьох етапів обробки. На підставі графіків перехідних процесів (див. рис. 2) можна отримати функції передачі та максимальні абсолютні похиб-

ки відхилення апроксимованих значень від експериментальних δ (див. табл.)

На підставі функцій передачі можна отримати графіки перехідних характеристик об'єкта регулювання за каналами витрат реагентів – зміни параметрів рН та Eh. Графіки показують, що при зменшенні концентрації забруднення з кожним наступним етапом, збільшується зміна параметру Eh. Це пояснюється тим, що згідно теоретичної кривої зміни Eh, чим ближче значення даного параметру до перехідної області, тим швидше проходить його зміна [5].

Таблиця

Функції передачі для етапів 1-4

Параметр регулювання	Зміна Eh	Зміна рН
Функції передачі для етапу 1		
вхід (Eh)/ вихід (рН)	$W_{11}(s) = \frac{-25.4}{21s+1}, \delta = 2 \text{ мВ}$	$W_{12}(s) = \frac{0.063}{32.7s+1}, \delta=0.03 \text{ од}$
Функції передачі для етапу 2		
вхід (Eh)/ вихід (рН)	$W_{11}(s) = \frac{-30.9}{23.2s+1}, \delta = 5.4 \text{ мВ}$	$W_{12}(s) = \frac{0.12}{57.9s+1}, \delta=0.03 \text{ од}$
вхід (рН)/ вихід (Eh)	$W_{21}(s) = \frac{-20.1}{14.7s+1}, \delta = 5.3 \text{ мВ}$	$W_{22}(s) = \frac{-0.22}{21.1s+1}, \delta=0.04 \text{ од}$
Функції передачі для етапу 3		
вхід (Eh)/ вихід (рН)	$W_{11}(s) = \frac{-48.26}{27.6s+1}, \delta = 6 \text{ мВ}$	$W_{12}(s) = \frac{1.1}{489s+1}, \delta=0.02 \text{ од}$
вхід (рН)/ вихід (Eh)	$W_{21}(s) = \frac{-39.9}{17.1s+1}, \delta = 7.5 \text{ мВ}$	$W_{22}(s) = \frac{-0.33}{26.2s+1}, \delta=0.03 \text{ од}$
Функції передачі для етапу 4		
вхід (Eh)/ вихід (рН)	$W_{11}(s) = \frac{-46.5}{17.8s+1}, \delta = 16 \text{ мВ}$	$W_{12}(s) = \frac{0.21}{48.6s+1}, \delta=0.03 \text{ од}$
вхід (рН)/ вихід (Eh)	$W_{21}(s) = \frac{-48.5}{11.8s+1}, \delta = 5 \text{ мВ}$	$W_{22}(s) = \frac{-0.68}{43.9s+1}, \delta=0.04 \text{ од}$

В результаті проведеного дослідження показано, що контроль за процесом відновлення хрому(VI) можна вести за допомогою окисно-відновного потенціалу при сталому значенні рН. Для автоматизації процесу дозування реагентів найдоцільніше проводити поетапне



дозування сульфату натрію з супутнім додаванням кислоти для стабілізації рН стічної води. Граничне значення величини Eh, при якому відбувається повне відновлення хрому(VI), є стандартний окисно-відновний потенціал відновника при заданому значенні рН середовища.

1. Application of ORP and pH as controlling factors in sequencing batch reactor / H. T. Kim, G. S. Kim, S. W. Shin, S. H. Oh, K. H. Kim. *KSCE, Journal of Civil Engineering*, 2005. Vol. 9(2). P. 73–79. **2.** Dynamic control of disinfection for wastewater reuse applying ORP/pH monitoring and artificial neural networks / Yu R.–F., H.–W. Chen, W.–P. Cheng, Y.–C. Shen. *Resources, Conservation and Recycling*, July 2008. Vol. 52, is. 8–9. P. 1015–1021. **3.** Филипчук В. Л. Про можливість використання окислювально-відновного потенціалу для контролю та регулювання процесами фізико-хімічної очистки води. *Гідромеліорація та гідротехнічне будівництво* : зб. наук. праць. Спецвипуск. Рівне, 1999. С. 305–310. **4.** Zipper T., Fleischmann N., Haberl R. Development of a new system for control and optimization of small wastewater treatment plants using oxidation-reduction potential. *Water science and technology*. 1998. Vol. 38.3. P. 307–314. **5.** Филипчук В. Л. Очищення багатокомпонентних металовміщуючих стічних вод промислових підприємств. Рівне : УДУВГП, 2004. 232 с. **6.** Bhaskar D. Kulkarni, Sanjeev S. Tambe. Nonlinear pH control. *Chemical Engineering Division, National Chemical Laboratory*. India, October 2001. **7.** Fares Alariqi, Adel Abdurrahman. Optimum tuning of the PID controller for stable and unstable systems using nonlinear optimization technique. *Journal of Science and Technology, Mechanical Engineering Department, Sana'a University*. Yemen, 2014. Vol. 19. No 1.

REFERENCES:

1. Application of ORP and pH as controlling factors in sequencing batch reactor / H. T. Kim, G. S. Kim, S. W. Shin, S. H. Oh, K. H. Kim. *KSCE, Journal of Civil Engineering*, 2005. Vol. 9(2). P. 73–79. **2.** Dynamic control of disinfection for wastewater reuse applying ORP/pH monitoring and artificial neural networks / Yu R.–F., H.–W. Chen, W.–P. Cheng, Y.–C. Shen. *Resources, Conservation and Recycling*, July 2008. Vol. 52, is. 8–9. P. 1015–1021. **3.** Fylypchuk V. L. Pro mozhlyvist vykorystannia okysliuvalno-vidnovnoho potentsialu dlia kontroliu ta rehuliuвання protsesamy fizyko-khimichnoi ochystky vody. *Hidromelioratsiia ta hidrotekhnichne budivnytstvo* : zb. nauk. prats. Spetsvypusk. Rivne, 1999. С. 305–310. **4.** Zipper T., Fleischmann N., Haberl R. Development of a new system for control and optimization of small wastewater treatment plants using oxidation-reduction potential. *Water science and technology*. 1998. Vol. 38.3. P.

307–314. **5.** Fylypchuk V. L. Ochyshchennia bahatokomponentnykh metalovmishchuiuchykh stichnykh vod promyslovykh pidpriumstv. Rivne : UDUVHP, 2004. 232 s. **6.** Bhaskar D. Kulkarni, Sanjeev S. Tambe. Nonlinear pH control. *Chemical Engineering Division, National Chemical Laboratory*. India, October 2001. **7.** Fares Alariqi, Adel Abdurrahman. Optimum tuning of the PID control-ler for stable and unstable systems using nonlinear optimization technique. *Journal of Science and Technology, Mechanical Engineering Department, Sanaa University*. Yemen, 2014. Vol. 19. No 1.

Рецензент: д.т.н., професор Древецький В. В. (НУВГП)

Fylypchuk L. V., Candidate of Engineering (Ph.D.), Associate Professor
(National University of Water and Environmental Engineering, Rivne)

MODELLING OBJECT OF REGULATION UNDER TREATMENT OF WASTE WATER FROM SIX VALENCY CHROMIUM

The modelling is carried out of the process of stage-by-stage dosing of reducer and acid in a mixer-reactor of periodical action as an object of regulation for making harmless chromium containing wastewaters. Graphs are obtained of transient processes of changing the value of Eh and pH during the reduction of chromium (VI) by sodium sulphate and acidification of water by hydrochloric acid. To make automatic the process of dosing reagents it is expedient to carry out the stage-by-stage dosing of reducer with accompanying stabilization of pH of waste water. The limiting value of Eh under which takes place the complete reduction of chromium (VI) is determined by standard oxidation-reduction potential of reducer under given value of pH of aqueous medium.

Keywords: oxidation-reduction potential, object of regulation, mathematical model, function of transfer, transient characteristics.

Филипчук Л. В., к.т.н., доцент (Национальный университет водного хозяйства и природопользования, г. Ровно)

МОДЕЛИРОВАНИЕ ОБЪЕКТА УПРАВЛЕНИЯ ПРИ ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД ОТ ШЕСТИВАЛЕНТНОГО ХРОМА



Проведено моделювання процесу поетапного дозування восстановителя и кислоты в смеситель-реактор периодического действия как объекта управления для обезвреживания хромсодержащих сточных вод. Получены графики переходных процессов изменения величин E_h и pH при восстановлении хрома (VI) сульфидом натрия и подкислении воды соляной кислотой. Для автоматизации процесса дозирования реагентов целесообразно проводить поетапное дозирования восстановителя с сопутствующей стабилизацией pH сточной воды. Предельное значение величины E_h , при котором происходит полное восстановление хрома (VI), определяется стандартным окислительно-восстановительным потенциалом восстановителя при заданном значении pH водной среды.

***Ключевые слова:* окислительно-восстановительный потенциал, объект управления, математическая модель, функции передачи, переходные характеристики.**
