

**Филипчук Л. В., к.т.н., доцент, Нагорнюк К. О., студентка**  
(Національний університет водного господарства та природокористування, м. Рівне)

## **СИСТЕМИ КОНТРОЛЮ ТА ВИМІРЮВАННЯ ПАРАМЕТРІВ pH ТА Eh ПІД ЧАС ОЧИЩЕННЯ ВОДИ**

**Досліджено існуючий стан процесів вимірювання параметрів pH та Eh при реагентному очищенні стічних вод. Досліджено залежність цих параметрів один від одного та їх вплив на даний процес. Обґрунтовано необхідність застосування систем автоматичного контролю даних параметрів для забезпечення штатного проходження технологічного процесу та запобігання негативного впливу на працівників через недопустимі відхилення даних параметрів. Запропоновано систему контролю на основі сучасних апаратних засобів. Уточнено дії щодо їх коректної роботи, правильної експлуатації та захисту в умовах високої забрудненості стічних вод.**

**Ключові слова:** системи контролю; очищення стічних вод; автоматизація.

**Вступ.** Величини pH та Eh є важливими комплексними показниками властивостей природних та вод. Ці величини дозволяють оцінити окисно-відновний режим води у водоймах, забруднення її продуктами розкладу органічних речовин, стоками промислових підприємств, стан рідкої та твердої фаз на очисних спорудах.

Ці параметри впливають на самі різноманітні сторони фізико-хімічних і біохімічних процесів, що протікають при очистці води від різних забруднень. Так, процеси окислення, відновлення, дисоціації, комплексоутворення потребують зміни pH та Eh, оскільки цим самим можна змінювати потенціал, напрямок та швидкість хімічних реакцій, окисно-відновну здатність речовин, міцність комплексних сполук [1–4].

Такі методи очистки води, як осадження, флотація, фільтрування, адгезія, сорбція, коагуляція, флокуляція, також в значною мірою залежать від величини цих параметрів. Це

пояснюється тим, що зміна величин рН та Eh дозволяє впливати на величину добутку розчинності малорозчинних величин, електрокінетичного потенціалу поверхні фільтруючого завантаження, колоїдних частинок, пластівців коагулянту, на сорбційну здатність та вибірковість сорбентів, впливати на флотаційну активність мінеральних частинок. Зсув величин рН та Eh змінює швидкість коагуляції та гідролізу гідроксидів важких металів, впливає на величину і форму активних складових флокулянтів.

Таким чином, параметри рН та Eh істотно впливають на різноманітні сторони фізико-хімічних процесів, що відбуваються в гетерогенних и гомогенних водних системах, регулювання яких дозволяє цілеспрямовано здійснювати процеси очистки стічних вод від різноманітних забруднень.

**Існуючий стан.** Найбільше розповсюдження в практиці водоочищення для регулювання рН та Eh отримав реагентний метод. Загальноприйнятими реагентами для підлужування є будівельне вапно, гідроксиди і карбонати натрію та деяких інших реагентів; для підкислення – сірчана та соляна кислоти. Для процесів підвищення окисно-відновного потенціалу (Eh) найчастіше використовують хлорвмісні реагенти (газоподібний хлор, гіпохлорит натрію, хлорне вапно, діоксид хлору), озон, марганцевокислий калій, пероксид водню; для зниження Eh – сірковмісні реагенти (бісульфіт, сульфїт та сульфїд натрію), солі заліза (II) [4].

У більшості випадків під час очищення води зміну рН проводять у межах від 2,5–3,0 од. до 10,5–11,0 од., зміну Eh від  $-(0,4-0,7)$ В до  $+(1,2-1,3)$ В. Криві зміни рН та Eh мають виражений нелінійний характер (рис. 1), що обумовлюється логарифмічною залежністю такої зміни від дози реагенту [5].

Як видно із рис. 1, на кривих можна виділити три ділянки. На першій та третій граничних ділянках зміна рН та Eh протікає незначно, що обумовлюється необхідністю нейтралізації надлишку у воді речовин, які обумовлюють протолітичні та окисно-відновлювальні властивості водного середовища, або накопиченням відповідних реагентів. На другій, біля точки еквівалентності (у перехідній області рН від 3–4 до 10–11 та Eh від  $-(0,3-0,4)$ В до  $+(0,6-0,8)$ В, яка в основному використовується під час очищення води) протікає більш-менш різка зміна цих параметрів при додаванні навіть малої кількості хімічних речовин.

Окрім того, існує взаємовплив між рН і Eh [5]. Так, рівноважний

потенціал для водневої системи визначається рівнянням водневого електрода:

$$E = \frac{RT}{2F} \lg \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}} = \frac{RT}{F} \lg [H^+] - \frac{RT}{2F} \lg P_{H_2} \quad (1)$$

або при нормальних умовах:

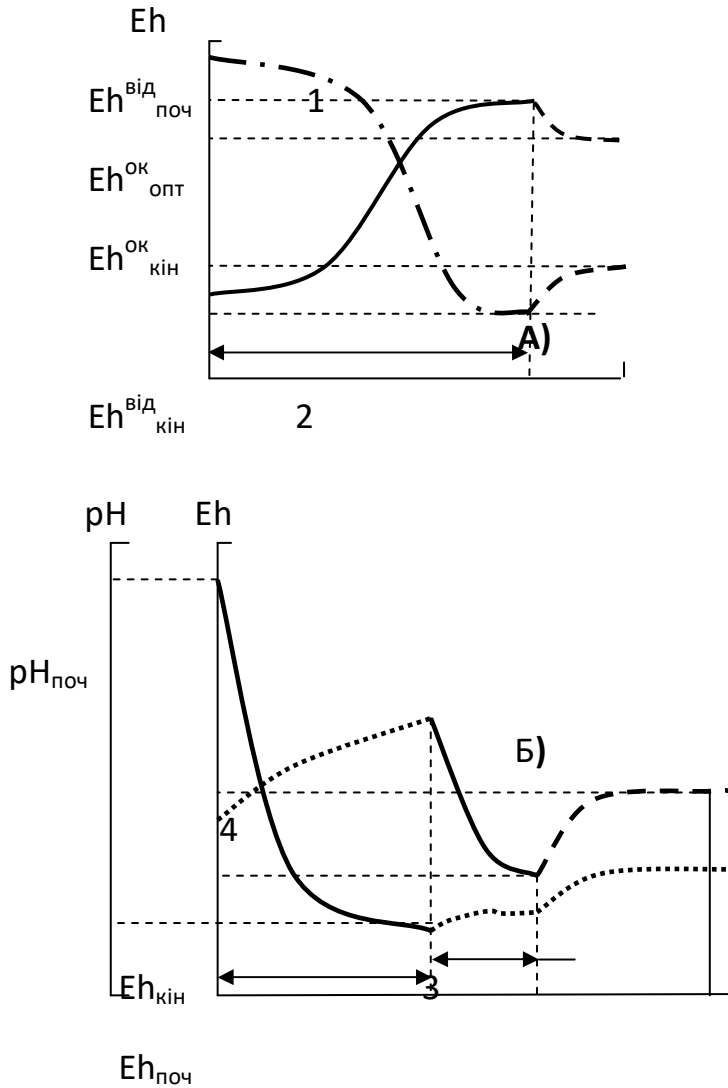


Рис. 1. Зміна величин Eh (1–3) і pH (4) стічної води без регулювання (А) і з регулюванням (Б) pH середовища при окисленні (2, 3) та відновленні (1) забруднень

$$E_h = 0.059 \lg [H^+] = -0,059 \text{ рН}. \quad (2)$$

Відповідно рівноважний потенціал для кисневої системи визначається рівнянням кисневого електрода:

$$E = E_0 + \frac{RT}{4F} \lg \frac{[H^+]^4 P_{O_2}}{[H_2O]^2} = E_0 + \frac{RT}{F} \lg P_{O_2} + \frac{RT}{F} \lg [H^+] \quad (3)$$

або при нормальних умовах:

$$E_h = 1,23 + 0,059 \lg [H^+] = 1,23 - 0,059 \text{ рН}. \quad (4)$$

Як видно з наведених рівнянь, зміна величини рН на одну одиницю призводить до протилежної зміни величини  $E_h$  на 58 мВ, що додатково ускладнює регулювання цих параметрів.

Така складна залежність обумовлює необхідність застосування відповідних автоматичних пристроїв для дозування і контролю параметрів рН та  $E_h$ , а також надійності використання датчиків, які вимірюють значення цих параметрів, в умовах високої забрудненості стічних вод. Суттєвим чинником щодо застосування систем автоматизованого дозування реагентів є також вимоги до безпеки праці обслуговуючого персоналу, оскільки при використанні хімічних реагентів неточне регулювання рН та  $E_h$  може призвести до виділення побічних шкідливих продуктів реакції реагентів із забруднюючими домішками.

**Мета роботи** полягає в аналізі існуючих систем контролю параметрів рН та  $E_h$  та виборі найбільш надійних методів забезпечення роботи датчиків в умовах високої забрудненості природних та стічних вод.

#### **Результати досліджень**

З відомих способів вимірювання рН та  $E_h$  на даний час у промислових умовах використовують потенціометричний метод. Принцип його полягає в тому, що вимірюється електричний потенціал, що виникає на парі електродів, занурених в розчин. Величина потенціалу залежить від активної концентрації іонів.

При вимірюванні рН електродна пара складається з вимірювального скляного і каломельного чи хлорсрібного електродів порівняння. Важлива особливість скляного електрода, що вигідно відрізняє його від інших, полягає в тому, що окисно-відновні процеси, які часто протікають одночасно з контрольованими, не призводять до виникнення на ньому потенціалу. Така вибірковість дозволяє використовувати скляний електрод для вимірювання величини рН у вельми різноманітних процесах. Потенціал

індикаторного (скляного) електрода можна виміряти лише відносно іншого (порівняльного чи допоміжного) електрода з постійною е.р.с. Тобто складова е.р.с. на зовнішній поверхні скляної мембрани при постійній температурі пропорційна значенню рН розчину. Характерно, що для кожного типу електрода існує так звана ізопотенціальна точка, в якій е.р.с. постійна про всіх температурах. Величина  $E_h$  вимірюється подібним чином за допомогою платинового електрода. У приладах використовують автоматичну чи ручну температурну компенсацію.

При використанні датчика з контрольним приладом (або вторинним вимірювальним та показуючим пристроєм як частиною системи контролю) необхідно провести калібрування показів вимірювання, при якому узгоджуються покази сигналу з датчика з реальним значенням показника стічної води. Для цього застосовуються декілька буферних розчинів з деяким конкретним відомим показником значення рН або  $E_h$ . Якщо при вимірюванні одного з цих параметрів значення не співпадає із відомим показником буферного розчину, проводять підстроювання кривої зміни параметра до повного збігу виміряного та відомого значень рН чи  $E_h$ . Для калібрування датчика рН використовуються буферні розчини зі стандартними значеннями рН та  $E_h$ .

До споживача датчики поставляються як окремо, так і в комплекті з вторинними вимірювальними перетворювачами. Найбільш розповсюдженими є датчики рН та  $E_h$  відомих фірм Etatron, Jumo, Chemitec тощо [5–8].

Сучасні датчики характеризують покращені показники якості та надійності, а саме: стійка до забруднення та дії хімічних реагентів пориста мембрана; подвійна мембрана базового електрода підвищує термін служби у ситуаціях, коли має місце підвищений вміст сульфідів ( $H_2S$ ) та металів, таких як олово, ртуть та срібло; новий тип твердого електроліту забезпечує базовий потенціальний контакт в умовах різних тиску і температури під час вимірювань; для точної компенсації впливу температури на процес вимірювань рН та  $E_h$  використовується температурний датчик нової капілярної конструкції Pt100, який розміщується після чутливої мембрани; механічний захист рівня IP68 захищає високоімпульсний сигнал електродів від вологи, яка може генеруватися в умовах занурення електрода (конденсації).

Дані типи електродів є комбінованими і включають вимірювання та калібрування. Вони не потребують значного технічного обслуговування і класифікуються за конструктивними особливостями, що дозволяє використовувати електроди для багатьох типів вимірювань (рис. 2).

Для захисту датчиків від механічних пошкоджень та зменшення турбулентності потоку, створеного змішуванням стоків із реагентами, використовується захисна занурена арматура. Вона також призначена для встановлення датчиків в важкодоступні глибокі точки змішувачів-реакторів на спеціальних штангах довжиною 2–4 м.

Незалежно від типу датчика, при його постійній експлуатації всередині змішувача-реактора, де протікає процес змішування води з реагентами, його поверхня забруднюється, частково покривається шаром зважених частинок, і через це частково або повністю втрачає здатність об'єктивно вимірювати необхідну величину параметру. Наприклад, в оборотних системах водопостачання підприємств швидкість відкладень карбонату кальцію складає  $2,7\text{г/м}^2 \cdot \text{год}$  для річної води, і  $3,37\text{г/м}^2 \cdot \text{год}$  – для підземних вод. При цьому карбонатні відклади з'являються відразу після перших витків нагрівання і охолодження оборотної води.

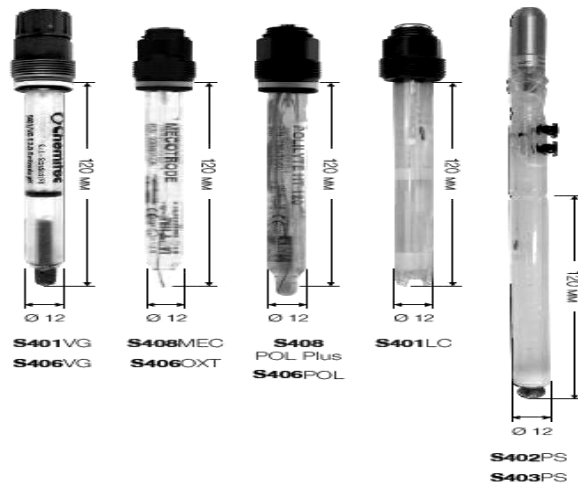


Рис. 2. Загальний вигляд електродів для вимірювання рН та Eh

Навіть при застосуванні систем автоматизованого дозування реагентів зниження чутливості датчиків внаслідок їх забруднення осадом зводить нанівець ефективність регулювання рН та Eh.

Для усунення цього недоліку чутливий елемент датчика необхідно очищати. У світовій практиці застосовують три основні способи очищення електродів. Перший спосіб полягає в періодичній подачі струменя води в нижню частину електрода для змиву відкладеного осаду. Однак цей спосіб практично не відновлює функціональний стан електрода при відкладенні липкого або кристалічного осаду. Другий спосіб полягає в механічному очищенні нижньої частини електрода за допомогою щітки, що обертається. Недоліком цього способу є те, що постійне тертя щітки змінює чутливість електрода, особливо платиного. Позитивною стороною перших двох способів є те, що вони не потребують демонтажу електродної системи. Як показує досвід, найбільш дієвим є третій спосіб, який полягає у зупинці змішувача-реактора, демонтажі і витягуванні штанг з електродами, зняття електродів і відмочування їх у розчині соляної кислоти з наступною промивкою. Однак такий спосіб є достатньо трудомістким, небезпечним і неприйнятним при відсутності резервних змішувачів-реакторів або цілодобової роботи очисних споруд.

Найбільш дієвим способом відновлення чутливості є прокачка спеціальним насосом малої кількості води, яка обробляється у змішувачі-реакторі, через електроди, розміщені ззовні змішувача-реактора у спеціальній прозорій камері, наприклад, безпосередньо на корпусі змішувача (рис. 3). Це дозволяє спостерігати за станом електрода і швидко замінювати його на іншій без зупинки роботи реактора-змішувача і використання громіздких штанг з подальшим відновленням чутливості знятого датчика в лабораторних умовах.

Зовнішня система контролю рН та Eh була впроваджена на підприємствах при очищенні стічних вод гальванічних виробництв від іонів важких металів. Тривала експлуатація такої системи показала її високу надійність та ефективність.

**Висновки.** Системи контролю та регулювання рН та Eh широко використовуються в технології очищення води від різноманітних забруднень. Ефективність функціонування (і, як один із результатів, забезпечення безпеки праці) даних систем значно залежить від ступеня забруднення електродів, які вимірюють параметри, що контролюються під час очищення води.



Рис. 3. Реактор-змішувач із системою контролю рН та Eh (виносні датчики та вторинні вимірювальні прилади, власне фото)

Найбільш дієвим з точки зору відновлення чутливості забруднених електродів рН та Eh є їх зовнішнє розміщення безпосередньо на корпусі змішувача-реактора у спеціальній прозорій камері з прокачкою спеціальним насосом малої витрати стічної води, що обробляється реагентами. Така система дозволяє відмовитись від громіздких конструкцій і періодичної зупинки змішувачів-реакторів та забезпечити надійність та ефективність експлуатації датчиків та системи контролю в цілому.

1. Красавцев Г. Н., Ильичев Ю. М., Кашуба А. И. Рациональное использование и защита водных ресурсов в черной металлургии. М. : Металлургия, 1989. 288 с.
2. Смирнов Д. Н., Генкин В. Е. Очистка сточных вод в процессах обработки металлов. М. : Металлургия, 1989. 224 с.
3. Мацнев А. И. Водоотведение на промышленных предприятиях. Львов : «Вища школа», 1986. 200 с.
4. Филипчук В. Л. Очищення багатоконпонентних металовміщуючих стічних вод промислових підприємств. Рівне : УДУВГП, 2004. 232 с.
5. Природоохоронні системи очищення металовмісних стічних вод та автоматизоване регулювання їх параметрів : монографія / Филипчук В. Л., Древецький В. В., Филипчук Л. В., Клепач М. І. Рівне : НУВГП, 2016. 288 с.
6. URL: [http://www.jumo.ru/catalog/detail.php?IBLOCK\\_ID=4&SECTION\\_ID=22&ID=73](http://www.jumo.ru/catalog/detail.php?IBLOCK_ID=4&SECTION_ID=22&ID=73)
7. URL: (дата звернення: 02.02.2022).



<http://www.etatron.com.ua/pumps/sensor/> (дата звернення: 02.02.2022).  
**8.** URL: <http://envitec.com.ua/ua/analizatori-ridkikh-seredovishch/290-tsfrovye-elektrody-datchiki-izmereniya-rn-i-ovp-2> (дата звернення: 02.02.2022).

## REFERENCES:

1. Krasavtsev G. N., Ilichev Yu. M., Kashuba A. I. Ratsionalnoe ispolzovanie i zaschita vodnih resursov v chernoy metalurji. M. : Metalurgiya, 1989. 288 s.
2. Smirnov D. N., Genkin V. E. Ochistka stochnyih vod v protsessah obrabotki metallov. M. : Metallurgiya, 1989. 224 s.
3. Matsnev A. I. Vodootvedenie na promyshlenniyh predpriyatiyah. Lvov : «Vyshcha shkola», 1986. 200 s.
4. Fylypchuk V. L. Ochyshchennia bahatokomponentnykh metalovmishchiuchykh stichnykh vod promyslovykh pidpriemstv. Rivne : UDUVHP, 2004. 232 s.
5. Pryrodookhoronni systemy ochyshchennia metalovmisnykh stichnykh vod ta avtomatyzovane rehuliuвання yikh parametriv : monohrafiia / Fylypchuk V. L., Drevetskyi V. V., Fylypchuk L. V., Klepach M. I. Rivne : NUVHP, 2016. 288 s.
6. URL: [http://www.jumo.ru/catalog/detail.php?IBLOCK\\_ID=4&SECTION\\_ID=22&ID=73](http://www.jumo.ru/catalog/detail.php?IBLOCK_ID=4&SECTION_ID=22&ID=73) (дата зvernennia: 02.02.2022).
7. URL: <http://www.etatron.com.ua/pumps/sensor/> (дата зvernennia: 02.02.2022).
8. URL: <http://envitec.com.ua/ua/analizatori-ridkikh-seredovishch/290-tsfrovye-elektrody-datchiki-izmereniya-rn-i-ovp-2> (дата зvernennia: 02.02.2022).

---

**Fylypchuk L. V., Candidate of Engineering (Ph.D.), Nahorniuk K. O., Senior Student** (National University of Water and Environmental Engineering, Rivne)

## CONTROL AND MEASUREMENT SYSTEMS OF pH AND Eh PARAMETERS DURING WASTEWATER PURIFICATION

The current state of the processes of measuring pH and Eh parameters during reagent wastewater purification has been analyzed. These parameters affect a variety of aspects of physicochemical and biochemical processes that occur during water purification from various contaminants. Thus, the processes of oxidation, reduction, dissociation, complexation require changes in pH and Eh, because this can change the potential, direction and rate of chemical reactions, redox capacity of substances, strength of complex

**compounds. Water treatment methods such as precipitation, flotation, filtration, adhesion, sorption, coagulation, flocculation, also largely depend on the value of these parameters. The dependence of these parameters on each other and their influence on this process are researched. The necessity of application of automatic control of the given parameters for maintenance of regular passing of technological process and prevention of negative influence on workers because of inadmissible deviations of the given parameters is proved. An important factor in the use of automated reagent dosing systems is also the requirements for occupational safety, because when using chemical reagents inaccurate pH and Eh regulation, can lead to the release of harmful by-products of the reaction of reagents with contaminants. The control system on the basis of modern hardware is offered. The actions concerning their correct work, correct operation and protection in the conditions of high pollution of sewage are specified. pH and Eh control and regulation systems are widely used in water purification technology from various contaminants. The efficiency of operation (and, as one of the results, occupational safety) of these systems significantly depends on the degree of contamination of the electrodes, which measure the parameters monitored during water treatment.**

***Keywords:* control systems; wastewater purification; automation.**

---