

MODELAREA ȘI SIMULAREA UNUI SISTEM CU REZERVOARE FOLOSIT LA NEUTRALIZAREA pH-ULUI APEI UZATE

Delia Mihaela Rădulescu

Universitatea Politehnica București

delia.mihaela2010@gmail.com

Rezumat: În articol se descrie un model al procesului de neutralizare a pH-ului în reactoare cu rezervoare cu agitare continuă. Se prezintă un scurt istoric al modelării procesului, diagrama schematică a procesului de neutralizare a pH-ului și modelul procesului. Modelul procesului este apoi construit și rezolvat cu ajutorul software Matlab, componenta Simulink.

Cuvinte cheie: modelare, simulare, neutralizare pH, reactor

Abstract: The article describes a model of the process of pH neutralization tank reactors with continuous agitation. It presents a brief history of process modeling, schematic diagram of the process of pH neutralization and the process model. The process model is then built and resolved in Simulink /Matlab.

Keywords: Modeling, Simulation, pH neutralization, Reactor

1. Introducere

Controlul nivelului de lichid în rezervoare și a debitului lichidelor care circulă între rezervoare este o problemă de bază în procesele industriale. Procesele industriale au nevoie de lichide ca să fie pompate, depozitate în rezervoare, apoi pompate eventual într-un alt rezervor. De multe ori lichidele vor fi prelucrate prin tratament chimic sau amestecare, dar întotdeauna nivelul de fluid din rezervor trebuie să fie controlat, iar debitul dintre rezervoare trebuie să fie reglementat. De multe ori rezervoarele sunt legate iar nivelurile de lichid interacționează și acest lucru trebuie controlat.

Industrii importante unde nivelul lichidului și controlul debitului sunt esențiale includ:

1. Industriile petro-chimice;
2. Industriile de fabricare a hârtiei;
3. Industriile de tratare a apei.

Un exemplu de utilizare a sistemelor cu rezervoare este în neutralizarea pH-ului apei uzate.

Controlul pH-ului apare într-o gamă largă de industrii, ce includ tratamentul apelor uzate, cum ar fi biotehnologia, procesele farmaceutice și de prelucrare chimică. Obiectivul general în acest control este de a menține valoarea pH-ului dintr-un lichid la un anumit nivel, nivel ce poate fi important comparativ cu cerințe sau standarde de calitate a mediului.

În secțiunea a doua a lucrării se descrie un model al procesului de neutralizare a pH-ului în reactoare cu rezervoare cu agitare continuă. Se prezintă un scurt istoric al modelării procesului, diagrama schematică a procesului de neutralizare a pH-ului, modelul procesului. Modelul este construit în Simulink – Matlab și rezolvat. Sunt prezentate rezultatele simulării realizate.

2. Modelarea și simularea procesului de neutralizare a pH-ului

2.1. Scurt istoric

O metodă riguroasă și general aplicabilă în derivarea ecuațiilor dinamice pentru neutralizarea pH-ului în *reactoare cu rezervoare cu agitare continuă* (CSTR-uri) a fost prezentată în anul 1972 de către McAvoy și Hsu & Lowenthals [5]. Cercetarea efectuată de către McAvoy a fost esențială în dezvoltarea apropierei de modelarea fundamentală a procesului de neutralizare a pH-ului în CSTR-uri.

Dezvoltarea modelului de neutralizare a pH-ului pentru CSTR a fost începută acum 50 de ani de către Kramer (1956) și Geerlings (1957). Aceste studii de început s-au concentrat în mare măsură pe studiul comportamentului dinamic al sistemului de electrozi de pH. Ulterior, în literatura de specialitate, au apărut două idei fundamentale în dezvoltarea unui model al procesului de neutralizare al pH-ului care pun în evidență neliniaritatea procesului de neutralizare. Cele două idei sunt următoarele:

- balanțele de masă pentru concentrațiile de ioni de hidrogen sau ioni de hidroxil sunt dificil de scris. Acest lucru se datorează faptului că ar trebui să fie evaluată disocierea apei și ușoara schimbare a concentrației în apă;

- balanțele de masă sunt realizate pe toate celelalte specii atomice și sunt folosite toate relațiile de echilibru suplimentare. Principiul de electro-negativitate este folosit pentru simplificarea ecuațiilor.

Ecuațiile de bază care descriu chimia procesului de neutralizare a pH-ului au fost testate de către McAvoy și apoi validate prin lucrări experimentale care au implicat procese de tip bench-top la scară mică. În cercetările lui McAvoy rezervorul agitat a avut un volum de 1 L și debitul de curgere total pentru soluțiile acide și alcaline a fost menținut constant la 600 cc/min. Transformarea acestor modele simple în modele care să reprezinte procesele la scară reală sau pe cele dintr-o fabrică pilot reprezintă o temă de cercetare pentru viitor. Probleme pot să apară datorită eficienței procesului de amestecare, întârzierilor de transport, zgomotelor nedorite din cadrul semnalelor, acuratețea măsurătorilor sau din alte cauze neașteptate.

În 1983 Gustafsson și Waller [1], [2] au completat principiile de modelare pentru procesul de neutralizare a pH-ului ale lui McAvoy și au arătat că balanțele de masă ale speciilor invariante sunt independente de vitezele de reacție. În lucrare se observă că „speciile invariante” sunt speciile care rămân neschimbate din punct de vedere chimic în urma reacțiilor din cadrul procesului de neutralizare în timp ce „speciile variabile” sunt speciile care se schimbă în cursul proceselor de neutralizare (cum ar fi ionii de hidrogen).

Contribuția principală a acestei lucrări a lui Gustafsson și Waller a fost formularea matricială care a generalizat modul de abordare a problemelor. Modelul Gustafsson-Waller precum și rezultatele cercetărilor lor au stat la baza configurării CSTR.

O altă lucrare interesantă legată de modelarea procesului de neutralizare a pH-ului este [10]. Lucrarea amintită a oferit o nouă abordare la proiectarea controalelor neliniare pentru procesele de neutralizare a pH-ului prin definirea unui obiectiv de control echivalent. Această nouă abordare conduce la o problemă de control liniară. Un nou model a fost elaborat prin introducerea ipotezei că viteza de curgere a titrantului, necesară pentru funcționarea reactorului, este neglijabilă în comparație cu viteza de curgere a fluxurilor din cadrul procesului.

Există multe lucrări utile [3], [4], [9], [10] în care au fost studiate probleme legate de proiectarea unui controler bun pentru procesul de neutralizare a pH-ului (care folosește modelul fundamental al pH-ului). În publicațiile menționate au fost elaborate mai multe ipoteze care au ca scop reducerea complexității modelului. Fără aceste ipoteze în modele pot apărea dificultăți computaționale precum și probleme serioase în ceea ce privește validarea.

2.2. Modelarea procesului de neutralizare pH

Principalele ipoteze care stau la baza modelării procesului de neutralizare a pH-ului sunt următoarele:

1. Soluțiile acide și alcaline în rezervorul reactor sunt perfect amestecate în orice moment;
2. Procesul de reacție acid-bază din rezervorul reactorului este instantaneu și izoterm;
3. Disocierea reacției acid-bază este completă și realizarea de echilibru este rapidă;
4. Nici o altă reacție nu se produce în rezervorul reactorului;
5. Constantele de timp pentru controlul valvelor și instrumentele de măsurare sunt

neglijabile în comparație cu cele ale procesului;

6. Volumul soluției în rezervor este constant.

În general majoritatea ipotezelor menționate mai sus sunt potrivite pentru o configurare a reactorului la scară de laborator. Aceste ipoteze vor fi folosite și aplicate ca un pas inițial în abordarea modelării.

Teoretic un volum mic al rezervorului reactor agitat ar trebui să ofere mai multă eficiență și un proces de amestecare perfect. Cu un volum mare în rezervorul reactorului agitat este mult mai dificil de îndepărtat influența incertitudinilor asupra răspunsului dinamic al procesului, în special în ceea ce privește procesul de amestecare.

În figura 1 este prezentată diagrama schematică a rezervorului de amestecare.

În această diagramă schematică volumul rezervorului de reactor este 80 L.

Debitul curent pentru acid și alcalinitate sunt F_1 și respectiv F_2 . Debit-metrele produc o rată de debit între 0-300L/h și 0-350L/h pentru fluxul de acid și respectiv fluxul de alcalinitate.

Concentrația acidului în rezervor VE100 este C_1 și concentrația alcalinității în rezervor VE110 este C_2 .

Intervalul selectat pentru conductivitatea electrică este de la 0 la 200mS.

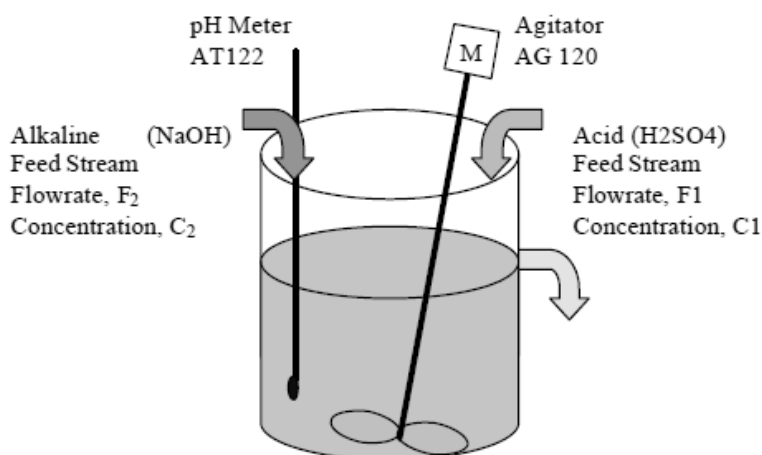


Figura 1. Diagrama schematică a procesului de neutralizare a pH-ului

Formularea modelului dinamic al procesului se bazează pe câteva principii fundamentale. Primul principiu aplicat este cel cunoscut sub numele de principiu de conservare. Ecuațiile de conservare care sunt frecvent utilizate în controlul procesului sunt ecuațiile de conservare ale masei, energiei și impulsului. Variabilele implicate se referă la masa totală de lichid din rezervorul reactorului. Principiul de conservare al masei este folosit la stabilirea ecuațiilor de bază ale procesului. Ecuația generală pentru conservarea masei pentru procesul pH-ului poate fi scrisă după cum urmează:

$$R = D_1 - D_2$$

Unde:

R = Rata de acumulare a speciilor care nu reacționează din interiorul elementului de volum

D_1 = Debitul speciilor care nu reacționează în elementul de volum

D_2 = Debitul speciilor care nu reacționează din afara elementului de volum

Bazată pe această ecuație generală, au fost formulate două ecuații pentru a modela procesul

pH-ului în sistemul CSTR.

Formularea acestor ecuații urmează o abordare generală adoptată de către cercetătorii din acest domeniu cf. [5-8].

$$V \frac{d\alpha}{dt} = F_1 C_1 - (F_1 + F_2) \alpha \quad (1)$$

$$V \frac{d\beta}{dt} = F_2 C_2 - (F_1 + F_2) \beta \quad (2)$$

Volumul V reprezintă o constantă (corespunzătoare unui volum de 80L al rezervorului reactorului). Ratele de debit pentru fluxurile soluțiilor acide și alcaline sunt F_1 și respectiv F_2 . Concentrația acidului în rezervor este C_1 și concentrația alcalinității în rezervor este C_2 .

Componentele non-reactante din sistem sunt α pentru acid și β pentru alcalinitate. Aceste variabile sunt definite în ecuația (3) și în ecuația (4).

$$\alpha = [\text{H}_2\text{SO}_4] + [\text{HSO}_4^-] + [\text{SO}_4^{2-}] \quad (3)$$

$$\beta = [\text{Na}^+] \quad (4)$$

Următorul pas este să se identifice și să se formuleze condiția de electro-neutralitate a componentelor ne-reactante. Bazat pe principiul de electro-neutralitate toate soluțiile sunt neutre din punct de vedere electric. Nu există nicio soluție care să conțină un exces detectabil de sarcină pozitivă sau negativă deoarece suma sarcinilor pozitive este egală cu suma sarcinilor negative.

Condiția de electro-neutralitate totală este

$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{OH}^-] + [\text{HSO}_4^-] + 2[\text{SO}_4^{2-}] \quad (5)$$

Constantele de echilibru din sistemul acid-bază sunt

1. Apă (H_2O)

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] \quad (6)$$

2. Acid sulfuric (H_2SO_4)

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HSO}_4^-]}{[\text{H}_2\text{SO}_4]} \quad (7)$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{SO}_4^{2-}]}{[\text{HSO}_4^-]} \quad (8)$$

Cantitatea K_w (valoarea constantei pentru producția ionică a apei) este egală cu $1.0 \cdot 10^{-14}$. Există două constante de disociere pentru acidul sulfuric $K_1 = 1.0 \cdot 10^3$ și $K_2 = 1.2 \cdot 10^{-2}$ deoarece acidul sulfuric este un acid din categoria acizilor diprotici, el are două puncte de echilibru sau puncte de disociere. În acest caz, primul punct este neglijabil deoarece prima constantă de disociere, K_1 este foarte mare. Teoretic curba de titrare pentru procesul de reacție acid-bază va prezenta numai un punct de rupere sau punct de echilibru.

Scala pH-ului este o măsură a concentrației ionilor de hidrogen, astfel valoarea pH-ului poate fi calculată folosind ecuația de mai jos.

$$\text{pH} = -\log_{10}[\text{H}^+] \quad (9)$$

Ecuația (5) trebuie să fie rezolvată cu scopul de a găsi valoarea ionului de hidrogen $[\text{H}^+]$.

În cele din urmă după substituirea ecuațiilor (3), (4), (6), (7) și (8) în (5), rezultă:

$$[\text{H}^+]^4 + a_1[\text{H}^+]^3 + a_2[\text{H}^+]^2 + a_3[\text{H}^+] + a_4 \quad (10)$$

Aceasta este cunoscută în literatură sub denumirea de **ecuația pH-ului**.

Coefficienții de la a_1 la a_4 sunt definiți mai jos:

$$a_1 = K_1 + \beta \quad (11)$$

$$a_2 = \beta K_1 + K_1 K_2 - K_w - \alpha K_1 \quad (12)$$

$$a_3 = \beta K_1 K_2 - K_1 K_w - 2 \alpha K_1 K_2 \quad (13)$$

$$a_4 = -K_1 K_2 K_w \quad (14)$$

Acest model al procesului de neutralizare a pH a fost transpus în Simulink / Matlab. În figura 2 se prezintă modelul Simulink / Matlab. Există trei părți principale care influențează comportarea modelului. Primul bloc este partea dinamică care implică ecuațiile diferențiale (1) și (2).

Neliniaritatea modelului este influențată de ecuația (10) care formează al doilea bloc principal. Blocul final implică calculul valorii pH, bazată pe ecuația (9).

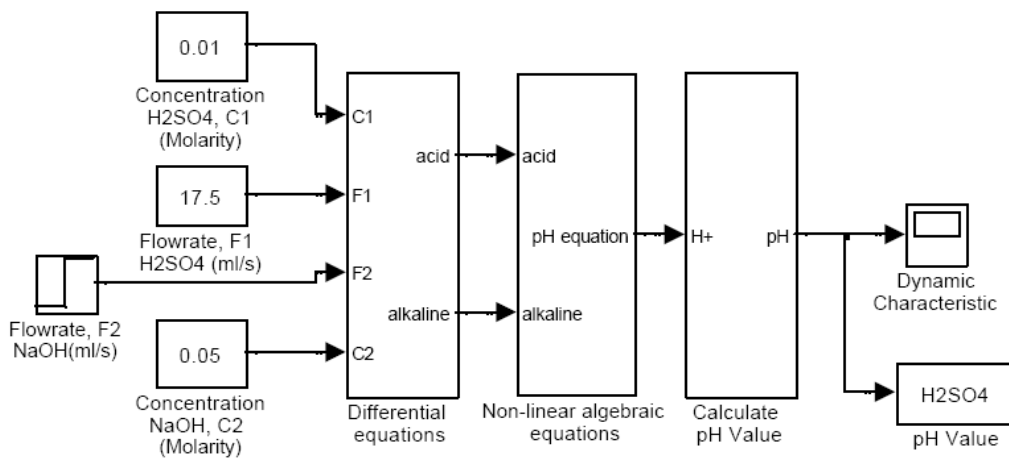


Figura 2. Modelul procesului de neutralizare a pH în Simulink/Matlab

Obiectivul principal al simulării este este acela de a analiza și a evalua răspunsul dinamic al modelului dezvoltat. Figura 3 arată răspunsul dinamic al procesului de neutralizare pH-ul pentru modelul dezvoltat, simulat cu ajutorul Simulink / Matlab.

pH-ul inițial este setat la cea mai mică valoare posibilă - 7. Figura 3 arată variația valorii pH-ului în raport cu parametrul timp.

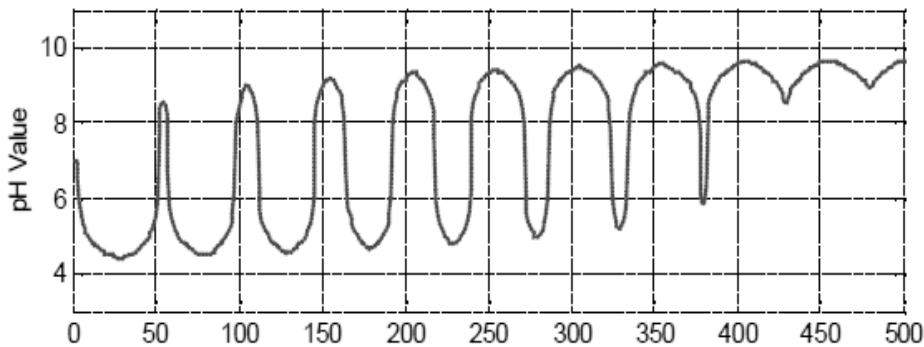


Figura 3. Rezultatul simulării modelului procesului de neutralizare a pH-ului

3. Concluzii

Problema modelării procesului de neutralizare a pH-ului în reactoare cu rezervoare cu agitare continuă este o problemă importantă, de actualitate în special în domeniul poluării mediului. O dezvoltare durabilă presupune controlul poluării mediului relativ la o creștere economică. Folosirea unor instrumente software complexe cum este Simulink componentă a Matlab este de un real ajutor în validarea comportării procesului simulat, obținerii de grafice ale variației nivelului de pH. Modelul prezentat este pentru un volum mic al rezervorului reactor agitat. Problema este deschisă atunci când volumul crește și este mult mai dificil de îndepărtat influența incertitudinilor asupra răspunsului dinamic al procesului.

BIBLIOGRAFIE

1. **GUSTAFSSON, T. K.; K. V. WALLER.** Dynamic modeling and reaction invariant control of pH, *Chemical Engineering Science*, Vol. 38, No. 3, 1983, pp. 389-398.
2. **GUSTAFSSON, T. K.** Calculation of the pH value of a mixture solutions - an illustration of the use of chemical reaction invariants, *Chemical Engineering Science*, Vol. 37, No. 9, 1982, pp. 1419-1421.
3. **HENSON, M. A.; D. E. SEBORG.** Adaptive nonlinear control of a pH neutralization process, *Control Systems Technology, IEEE Transactions*, Vol. 2, No. 3, 1994, pp. 169-182.
4. **KELKAR, B.; B. POSTLETHWAITE.** Fuzzy-model based pH control, *IEEE International Conference on Fuzzy Systems*, Vol. 1, 1994, pp. 661-666.
5. **MCAVOY, T. J.; E. HSU; S. LOWENTHALS.** Dynamics of pH in controlled stirred tank reactor, *Ind. Eng. Chem. Process Des Develop*, Vol. 11, No. 1, 1972, pp. 68-78.
6. **MWEMBESHI, M. M.; C. A. KENT; S. SALHI.** An approach to robust and flexible modelling and control of pH in reactors, *Chemical Engineering Research and Design*, Vol. 79, No. 3, 2001, pp. 323-334.
7. **MWEMBESHI, M. M.; C. A. KENT; S. SALHI.** Flexible on-line Modeling and Control of pH in Waste Neutralization Reactors, *Chemical Engineering & Technology*, Volume 27, Issue 2, 2004, pp. 130-138.
8. **NIE, J.; A. P. LOH; C. C. HANG.** Modeling pH neutralization processes using fuzzy-neural approaches, *Fuzzy Sets and Systems*, Vol. 78, No. 1, 1996, pp. 5-22.
9. **SHINSKEY, F. G.** pH and pIon Control in Process and Waste Streams, *John Wiley & Sons*, New York, 1973.
10. **WRIGHT, R. A.; C. KRAVARIS.** Nonlinear control of pH processes using the strong acid equivalent, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, Vol. 30, No. 7, 1991, pp. 1561-1572.