

## **СИСТЕМА АВТОМАТИЧЕСКОГО РЕГУЛИРОВАНИЯ ВЕЛИЧИНЫ pH ВОДНЫХ РАСТВОРОВ В УСЛОВИЯХ ПРОИЗВОДСТВА ХЛОРА И КАУСТИЧЕСКОЙ СОДЫ**

**Хачиков А.А., студент; Жукова Н.В., доц., к.т.н.**

*(ГВУЗ «Донецкий национальный технический университет», г. Донецк)*

Общая постановка проблемы.

Известно, что наилучшие показатели эффективности процесса электролиза: напряжение на электролизере, выход по току и др. в диафрагменных и ртутных электролизерах достигаются при подаче в них подкисленного рассола со значениями pH не выше 3,5 единиц [1].

При диафрагменном электролизе очищенный от примесей и насыщенный по NaCl рассол подается непосредственно в электролизеры. При этом очистка рассола от примесей проводится при pH рассола в интервале 9-11 ед, а рекомендуемое значение pH рассола перед подачей в электролизеры должно быть 2,5-3,0 ед. При ртутном электролизе раствор NaCl (анолит), вытекающий из электролизеров, перед возвратом его на электролиз проходит стадии обесхлоривания, донасыщения NaCl и фильтрации. При этом анолит перед обесхлориванием и рассол, непосредственно подаваемый в электролизеры, должны подкисляться, а перед донасыщением анолит подщелачивается. В частности, анолит с pH 3,5-4,0 перед обесхлориванием должен быть подкислен до pH=1,0-3,0, затем перед донасыщением и фильтрацией значение pH анолита должно составлять 9-11 ед. Значение pH рассола перед подачей в электролизеры должно быть 2,5-3,0 ед.

Таким образом, в производстве хлора и каустической соды необходимо обеспечить автоматическое поддержание pH водных растворов NaCl (анолита и рассола) на стадиях его подготовки и подачи непосредственно на электролиз. Изменение величины pH рассола осуществляется путем изменения расходов кислоты (щелочи), подаваемых на соответствующие узлы технологического процесса (ТП). Как правило, узлы подкисления анолита и рассола и узел подщелачивания анолита так же, как и технологические процессы нейтрализации сточных вод, являются однотипными объектами регулирования. Типовые схемы этих узлов приведены на рис. 1а,б [2].

Узлы включают баки - сборники кислоты или щелочи (поз.1 на рис.1а, б) обеспечивающие непрерывную подачу реагентов в реакторы смесители. В качестве смесителей могут использоваться как специальные аппараты (поз.2, рис.1а), так и, например, откачивающие насосы (поз.2, рис.1б). Автоматические системы регулирования (АСР) этих узлов также однотипны. В качестве регулируемых переменных используется величина pH, измеряемая непосредственно на объекте с помощью pH метра (поз.3 на рис.1а, б), регулируемая величина и задание подаются на вход регулятора величины pH (поз.4 на рис.1а, б), а регулирующими воздействиями являются расходы кислоты ( $F_k$ ) или щелочи ( $F_{щ}$ ).

На некоторых объектах используются каскадные АСР с коррекцией задания регулятору соотношения потоков кислоты (щелочи) и анолита (рассола) по величине pH, измеряемой непосредственно на объекте. Вопросы автоматического контроля и регулирования pH рассола и анолита изложены в [3, 4].

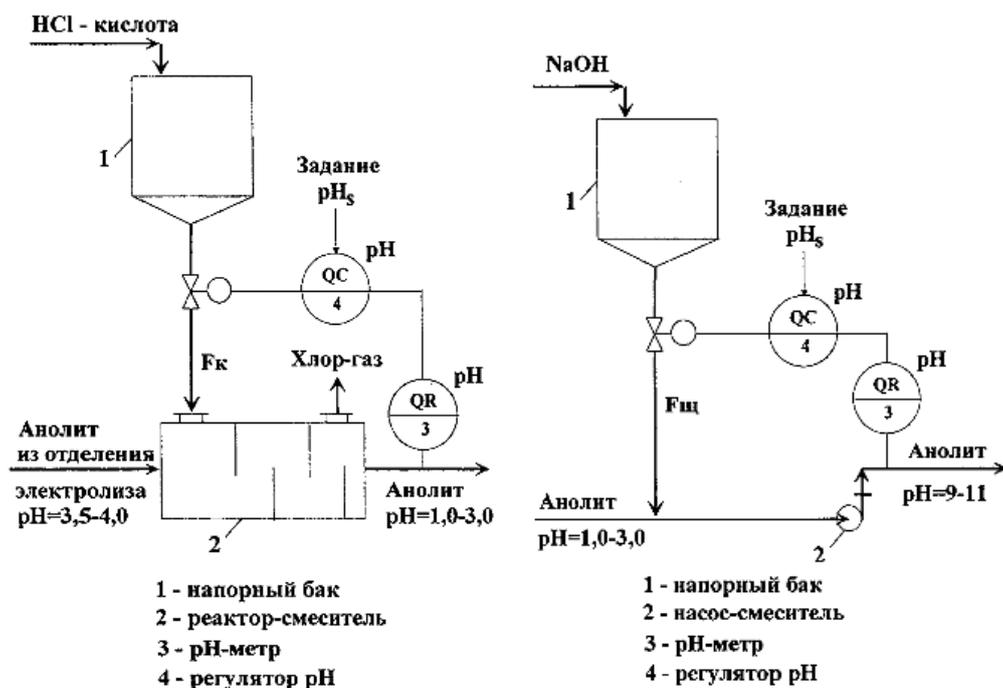


Рисунок 1 - Способ автоматического регулирования величины pH водных растворов: а). САР узла подкисления анолита; б). САР узла подщелачивания анолита

По условиям ведения технологического процесса к системам регулирования pH предъявляются достаточно жесткие требования к точности поддержания величины pH. Обычно эта величина составляет  $\pm(0,10 \div 0,15)$  единиц pH. Однако существующие автоматические системы регулирования не могут обеспечить заданную точность поддержания величины pH и, более того, зачастую работают в режиме автоколебаний с недопустимо большой амплитудой [2]. В связи с неудовлетворительным качеством регулирования на большинстве промышленных предприятий непосредственно на стадию электролиза подается не кислый, а щелочной рассол с  $\text{pH}=11-12$  ед., так как переокисление рассола может привести к аварийной ситуации [2].

Неудовлетворительное качество регулирования величины pH связано с резко нелинейным характером зависимости величины pH от концентрации кислоты или щелочи в растворе. При активности водородных ионов или ионов гидроксила, равных единице, эта зависимость описывается выражением:

$$\text{pH} = -\lg C_{\text{HCl}}, \quad (1)$$

или

$$\text{pH} = 14 + \lg C_{\text{NaOH}}, \quad (2)$$

где  $C_{\text{HCl}}$  - концентрация кислоты в растворе, моль/л;  $C_{\text{NaOH}}$  - концентрация щелочи в растворе, моль/л.

Эта зависимость приведена на рис.2, где для того, чтобы эти два графика совместить на одном рисунке, концентрация кислоты условно принята отрицательной. Из рисунка видно, что изменение pH при изменении концентрации кислоты - щелочи имеет вид S-образной кривой с насыщением, симметричной относительно нейтральной среды, соответствующей  $\text{pH}=7,0$  ед. Заметим, что вся область значений  $\text{pH}=0-14$  соответствует очень небольшим абсолютным значениям концентраций кислоты (щелочи). Поэтому технологические требования, например, поддерживать pH рассола, равным 2-3 ед., соответствует требованию поддерживать концентрацию кислоты в растворе в диапазоне  $\approx(0,04-0,36)$  г/л, т.е. должна обеспечиваться очень высокая абсолютная точность регулирования малых значений концентраций кислоты.

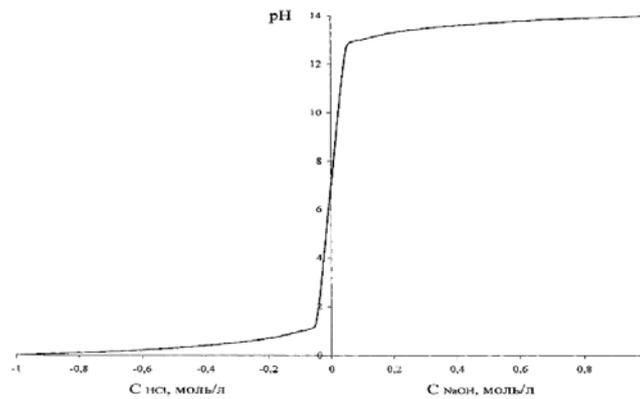


Рисунок 2 - Зависимость pH раствора от концентрации кислоты (щелочи)

Такие же зависимости характерны для щелочных растворов. Поскольку расход кислоты или щелочи на несколько порядков меньше расхода рассола или анолита, концентрация анолита или щелочи в потоке линейно зависит от управляющего воздействия - расхода кислоты или щелочи. Следовательно, такой же нелинейный характер имеют зависимости величины pH от управляющего воздействия - расходов кислоты или щелочи, чем и определяется низкое качество процессов регулирования pH. Таким образом, разработка способа автоматического регулирования величины pH, обеспечивающего высокую статическую и динамическую точность поддержания заданной величины pH, а также повышение показателей эффективности процесса электролиза является актуальной задачей.

Методика решения задачи.

Для обеспечения поставленной цели в АСР pH необходимо линеаризовать нелинейную зависимость величины pH от концентрации кислоты или щелочи (рис. 2), т.е. фактически линеаризовать нелинейную характеристику датчика pH-метра [2]. Линейность системы будет обеспечена, если в качестве регулируемой величины использовать не величину pH, а преобразованное значение этой величины, а именно обратную функцию зависимости величины pH от концентрации кислоты или щелочи.

Для кислых растворов преобразование осуществляется по выражению:

$$C_{HCl} = 10^{-pH} \quad (3)$$

для щелочных по выражению:

$$C_{NaOH} = 10^{pH-14} \quad (4)$$

Вид этой зависимости приведен на рис.3, где также концентрация кислоты условно принята отрицательной.

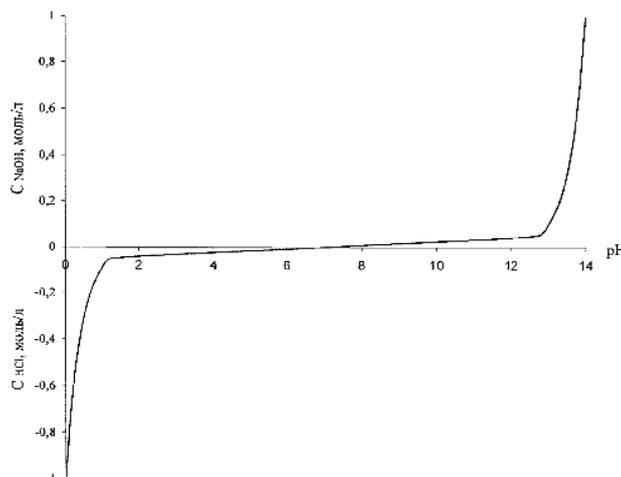


Рисунок 3 - Зависимость концентрации кислоты (щелочи) от pH раствора

Задание регулятору должно быть представлено в тех же единицах, что и регулируемая величина. Поэтому сигнал задания перед подачей на регулятор также должен быть преобразован по вышеприведенным выражениям (3), (4).

Рассмотрим пример реализации предлагаемого способа автоматического регулирования величины pH водных растворов для различных технологических процессов. На рис.4а.б изображены схемы реализации способа на примере АСР подкисления анолита и подщелачивания, соответственно.

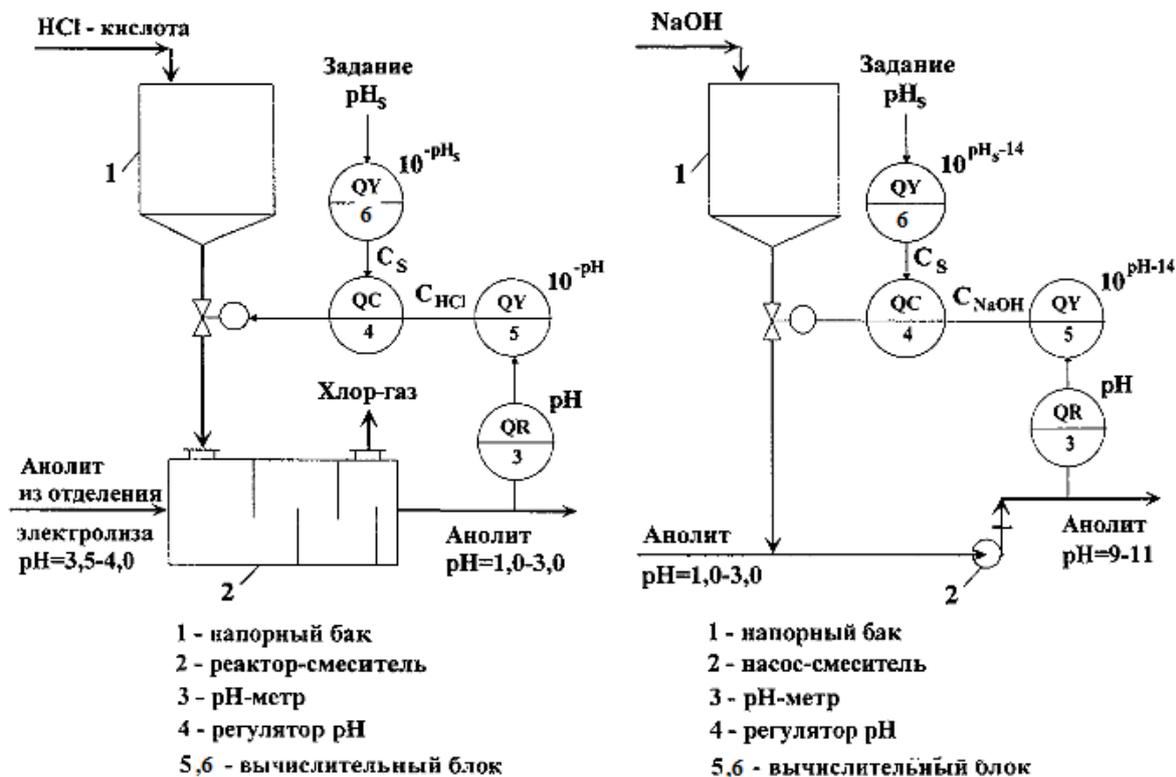


Рисунок 4 - Схема реализации способа на примере: а) АСР подкисления анолита; б) АСР подщелачивания анолита

Сигнал величины pH после pH-метра QR-3 поступает на вход вычислительного блока QY-5, где по выражениям (3), (4) пересчитывается в величину концентрации соляной кислоты (щелочи) в растворе HCl (NaOH). По аналогичному выражению в вычислительном блоке QY-6 осуществляется пересчет задания pH<sub>с</sub> в заданное значение концентрации соляной кислоты (щелочи) - C<sub>с</sub>. Эти величины подаются на вход регулятора QC-4, который путем изменения расхода соляной кислоты (щелочи) на вход смесителя (насоса, являющегося также реактором-смесителем) обеспечивает поддержание заданного значения pH анолита с высокой динамической точностью ±0,05 ед. pH. Диапазон измерения pH-метра в случае АСР подкисления анолита составляет 0-5 ед. pH., а в случае АСР подщелачивания анолита - 7-12 ед. pH.

На рис.5 приведена схема реализации способа на примере подкисления рассола. Фильтрация рассола осуществляется в щелочной среде при pH=9-11 ед. Однако перед подачей в электролизеры он подкисляется соляной кислотой до величин pH=2,5-3,5 ед. Поскольку при передозировке соляной кислоты в рассол на электролизерах возможно возникновение взрывоопасной ситуации, система регулирования pH рассола является каскадной. Она предусматривает контроль и стабилизацию расхода соляной кислоты с помощью регулятора расхода соляной кислоты FRC-6, задание которому корректируется регулятором величины pH-QC-4. Структура корректирующего регулятора аналогична приведенному на рис. 4. Точность поддержания регулируемой величины ±0,15 ед. pH, что соответствует требованиям технологического регламента. Реализованная ранее по известному способу АСР этого узла не обеспечивала требуемой точности [2]. Поэтому, в

связи с возможностью возникновения аварийных ситуаций при переокислении рассола, эта АСР была отключена, и на электролиз подавался щелочной рассол, что приводило к ухудшению технико-экономических показателей процесса.

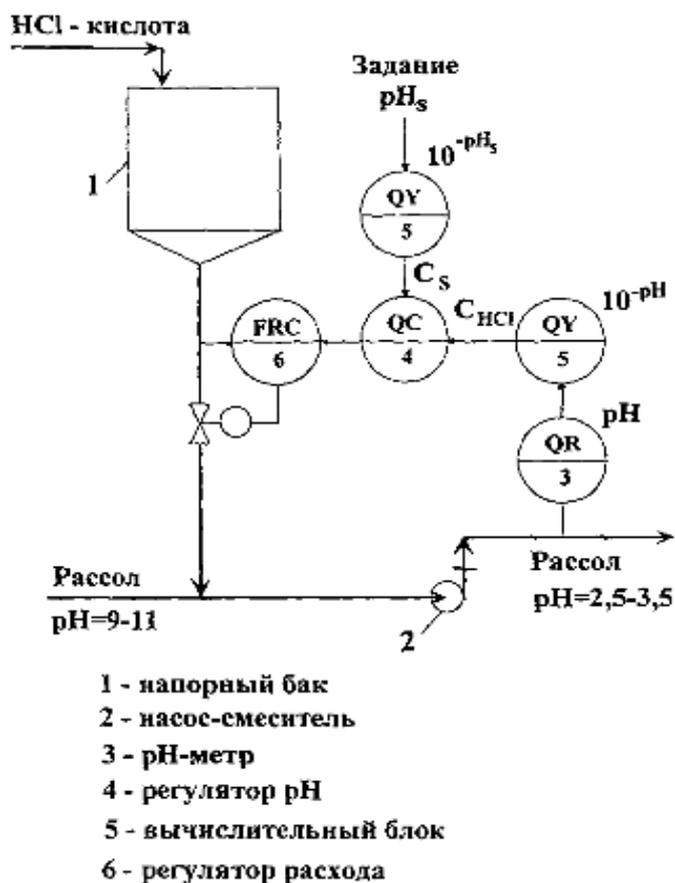


Рисунок 5 - Схема реализации способа на примере АСР подкисления рассола

#### Выводы.

1. Рассмотренный способ автоматического регулирования pH водных растворов в условиях получения хлора и каустической соды путем изменения подачи кислоты или щелочи в реакторы - смесители включает использование в структуре САР в качестве регулируемой величины и величины задания линеаризованной обратной функции нелинейной зависимости величины pH от концентрации кислоты или щелочи.

2. Способ обеспечивает высокую статическую и динамическую устойчивость и точность поддержания заданной величины pH. Кроме того, улучшаются технико-экономические показатели процесса, например, при электролизе раствора NaCl уменьшается напряжение на ваннах, увеличивается выход по току, увеличивается длительность межремонтного пробега ванн.

#### Перечень ссылок

1. Кубасов В.Л., Банников В.В. Электрохимическая технология неорганических веществ. М., «Химия», 1989, 55 с.
2. Способ автоматического регулирования величины pH водных растворов: Патент RU 2284048.
3. Ломакин И.Л. и др. Автоматизация хлорных производств. М., «Химия», 1967, с.126.
4. Ломакин И.Л. и др. Автоматизация хлорных производств. М., «Химия», 1975, с.155.