

В.Ю. ЛАРИН, Н.И. ЧИЧИКАЛО, Н.А.КИКТЕВ Донецкий национальный технический университет

## **АВТОМАТИЗИРОВАННАЯ СИСТЕМА ОБЕСПЕЧЕНИЯ ЭКОЛОГИЧЕСКОЙ БЕЗОПАСНОСТИ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОГО ПРОИЗВОДСТВА УГЛЕКИСЛЫХ СОЛЕЙ**

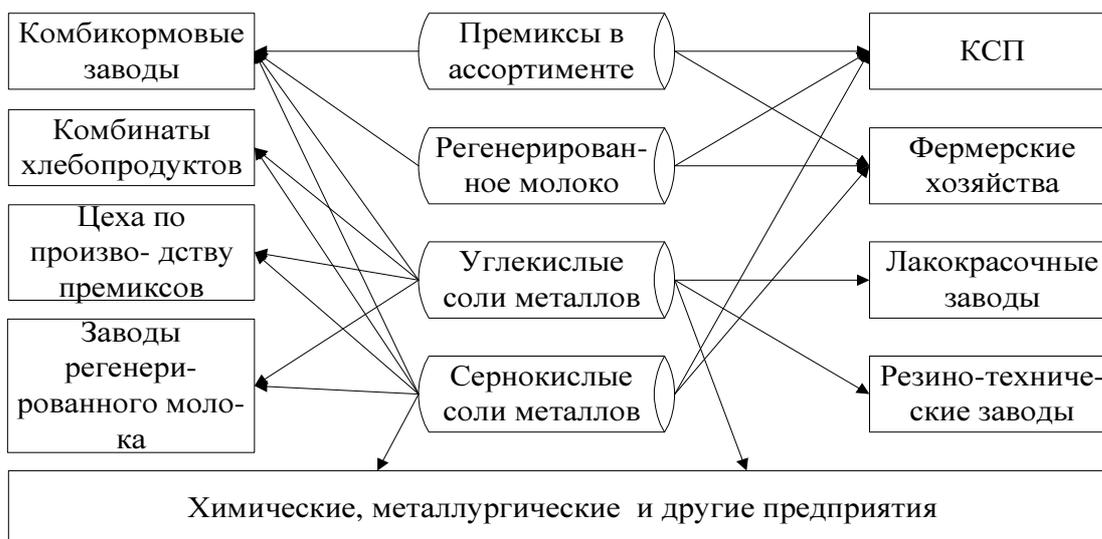
*В статье приведена автоматизированная система управления технологическим процессом получения углекислых солей (карбонатов), как премиксов в комбикорма животных, методом электрохимического растворения анода в растворе солей двууглекислого натрия. Экологическая безопасность производства достигается за счет специальных управляющих процедур, обеспечивающих нейтрализацию вредных веществ методами электрохимической очистки и оптимальной автоматизированной системы управления, обеспечивающей получение карбоната только заданного вида.*

**Актуальность.** Существует множество технологических процессов получения углекислых солей, обеспечить экологическую безопасность которых затруднительно из-за экономических факторов. Разработанная в ДонНТУ новая технология предназначена для получения ряда чистых углекислых солей с помощью унифицированной автоматизированной системы управления и технологии, основанной на электрохимическом растворении (ЭХР) анода. Разработка систем управления процессами получения премиксов основана на строго научных данных о взаимодействии исходных компонентов в ходе технологического процесса. Благодаря предложенной системе управления упрощается конструктивная реализация процесса и повышается экономическая целесообразность реализации мер по экологической безопасности. При этом становятся безопасными условия работы обслуживающего персонала, исключаются профзаболевания, характерные для гальванических цехов, а также загрязнение воздушной и водной сред, что является весьма актуальным для организации новых производств. Углекислые соли находят применение не только в сельскохозяйственной промышленности в качестве кормодобавок (премиксов), но и в химической, металлургической, лакокрасочной и других отраслях (рис.1).

Постановка проблемы в общем виде и ее связь с важными научными и практическими заданиями. В животных и растениях микроэлементы находятся в молекулярном и ионизированном состоянии, а также в составе сложных органических веществ. На микроэлементы приходится менее 1% массы организма, однако роль их в жизнедеятельности организма чрезвычайно велика. Несбалансированный кормовой рацион животных может привести к недостатку отдельных химических элементов в организме и к серьезным заболеваниям [1]. В промышленности Украины и ближнего зарубежья производят вместо карбонатов сульфаты, технология приготовления которых менее требовательна к точности изменения параметров. Сульфаты подвержены гидролизу, в результате чего образуется серная кислота и тем самым ограничивается возможность применения их в составе комбикормов.

Для получения точного физико-химического состава карбоната необходимо строгое соблюдение технологического режима, обеспечиваемое автоматизированной системой управления. Учитывая свойства углекислых и сернокислых солей и их актуальность для различных отраслей, особую важность приобретает факт получения заданного вида солей. Это накладывает ряд ограничений на организацию их производства.

Анализ последних исследований и публикаций, в которых начато разрешение данной проблемы и на которые опирается автор. В настоящее время известен ряд способов получения углекислых солей микроэлементов. Их можно условно разделить на термические, химические и электрохимические (рис.2).



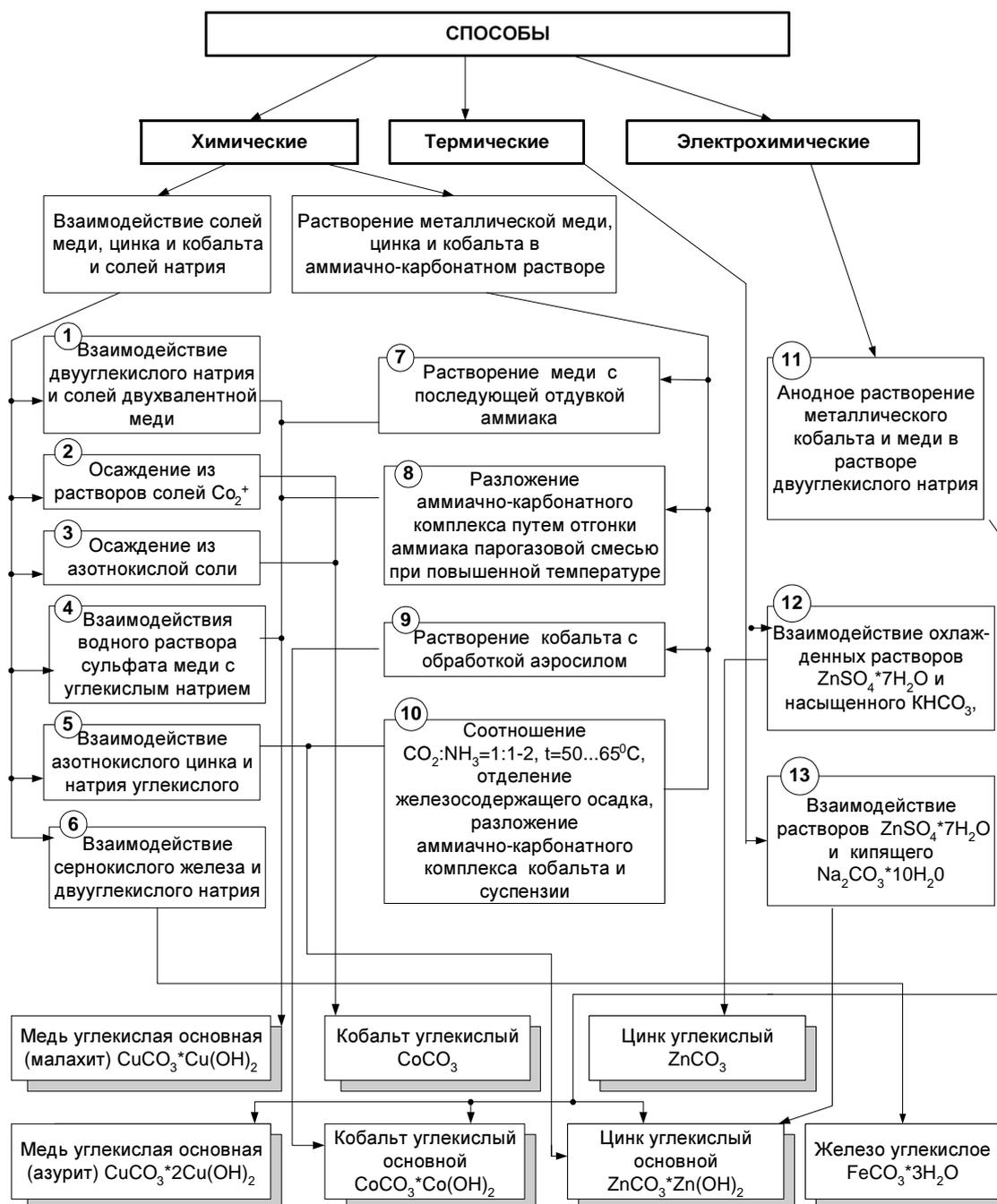
**Рис. 1.** Область потребления углекислых солей и премиксов

Соли меди, цинка, кобальта получают методом прямой химической реакции либо с подогревом. Возможно получение как нормального ( $\text{CoCO}_3$ ,  $\text{ZnCO}_3$ ), так и основного карбоната  $\text{CoCO}_3 \cdot \text{Co}(\text{OH})_2$ ,  $\text{ZnCO}_3 \cdot \text{Zn}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ . Преимущество этих способов состоит в их хорошей изученности, точно установленной рецептуре реагентов. Недостаток - в том, что каждый способ предполагает получение только одного из необходимых веществ, а это требует при производстве углекислых солей в ассортименте наличия нескольких технологических линий. Следующая группа способов получения углекислых солей меди, цинка и кобальта предполагает их растворение в аммиачно-карбонатном растворе. В отличие от классических, рассматриваемые способы имеют опыт реализации в промышленных условиях. Однако, единого способа, универсального для меди, цинка и кобальта, создано не было. Кроме того, способы характеризуются сложными химическими реакциями, множеством лабораторных измерений, сложностью управления параметрами процессов при реализации АСУ, вредными отходами производства.

Технологическая линия по производству цинка углекислого [2] реализована на основе химического способа взаимодействия растворов цинка азотнокислого и соды. Сырьем для получения цинка углекислого служит: цинк азотнокислый (удельный вес 1,6) и сода кальцинированная (95%). Технологический процесс получения цинка углекислого основного состоит из следующих стадий: приготовление раствора цинка азотнокислого необходимой концентрации, приготовление раствора соды концентрации 100 г/л и фильтрации раствора, получение цинка углекислого основного и отжим пасты, промывка пасты от водорастворимых примесей, сушка пасты с получением готового продукта. Выход цинка углекислого основного с одной операции ~5,8 кг. Отходами производства являются маточные щелока натрия азотнокислого с концентрацией 30 г/л в промышленные воды, которые выводятся из цикла. Анализ методов контроля существующих технологических процессов получения карбонатов меди и цинка химическим способом показал, что количество контролируемых параметров достигает порядка 10. Средствами измерения служат показывающие приборы, контроль процесса осуществляется дискретно в статическом режиме, система отображения - визуальная. Таким образом, для получения вещества заданного вида, создание системы управления химическими способами являются сложно реализуемой задачей.

Положительные результаты при производстве карбонатов получены на Донецком заводе химреактивов. Технологическая линия по производству меди углекислой основной включает пять технологических стадий: растворение и отстаивание соды кальцинированной, растворение и отстаивание меди сернокислой, получение основной углекислой меди, промывка и отжим пасты углекислой меди, сушка пасты, фасовка готовой продукции. Оборудование выполнено из нержавеющей стали. Получение углекислой меди происходит согласно реакции:





**Рис. 2.** Классификация известных способов получения карбонатов

Сырье должно соответствовать ГОСТ 4167-78 (медь сернокислая), ГОСТ 8300-78 (сода кальцинированная), ГОСТ 6709-72 (вода дистиллированная).

Аналогичные технологии используются при производстве сульфата меди на Одесском суперфосфатном заводе. Все перечисленные выше способы обладают следующими недостатками. Для производства углекислых солей металлов d-элементов по указанным выше методикам требуются большие затраты энергоносителей. Для потребностей сельскохозяйственной промышленности необходимы все указанные соли в комплексе, что требует большого числа технологических линий для получения каждой из солей. Анализ стоимости сырья для производства углекислых солей металлов различными способами по данным концерна «Нафтохим», г. Киев и магазина «Химреактивы», г. Донецк, показал, что при производстве в частности меди углекислой основной электрохимическим способом стоимость сырья в 3 раза ниже, чем химическим способом.

Таким образом, все технологии различны как по свойствам исходного сырья, так и по типу узлов технологического оборудования. Технологии требуют множество разнотипных параметров, которые необходимо контролировать и поддерживать, что усложняет

автоматизацию этих процессов. Существующие технологии не содержат каких-либо средств автоматизации. Рассмотренные способы являются энергоемкими (например, на Одесском суперфосфатном заводе стоимость энергоносителей составляет 16,82% к стоимости сырья).

Далее обратимся к способу электрохимического получения карбонатов. Например, кобальт углекислый получают путем анодного растворения металла в 2-8%-ном растворе двууглекислого натрия при плотности тока 200-800 А/м<sup>2</sup>, водородном показателе рН 7,0 и температуре 20-22<sup>o</sup>С. Медь углекислую получают при следующих параметрах: концентрация двууглекислого натрия 1,52%, углекислого натрия - 9,52%, сернокислого натрия - 0,42%, плотность тока 200 А/м<sup>2</sup>, рН 8,6 и температуре 50<sup>o</sup>С.

Основными недостатками данного способа являются: проведение электролиза в едином анодно-катодном пространстве приводит к снижению скорости реакции и потере металлического сырья, которое осаждается на катоде и, таким образом, к низкому выходу по веществу; низкая концентрация двууглекислого натрия (2-8%) приводит к быстрому пассивированию анода, что замедляет реакцию; электролит, состоящий только из двууглекислого натрия, обуславливает невысокое значение величины рН, низкую электропроводность, что замедляет реакцию и приводит к низкому выходу по веществу; низкая температура электролита при электролизе (20-22<sup>o</sup>С) снижает скорость анодного растворения металлов при получении различных солей, что требует дополнительных энергозатрат (электроэнергии, трудовых ресурсов).

В связи с этим возникает задача усовершенствования способа электрохимического получения углекислых солей металлов d-элементов (меди, цинка, кобальта), в котором за счет изменения технологических параметров обеспечивается увеличение скорости реакции анодного растворения этого металла в растворе солей натрия, что позволяет повысить выход по веществу при сокращении энергозатрат.

Рассмотренные технологии по производству углекислых солей реализованы на Донецком заводе химреактивов и усовершенствованы в ДонНТУ. Последующее совершенствование технологического процесса и разработка системы управления выполнено в Донецком национальном техническом университете на кафедре электронных систем [3].

Цель дальнейших исследований сводится к созданию автоматизированной системы обеспечения экологической безопасности электрохимического производства углекислых солей на базе новой промышленной технологии, универсальной для большинства металлов, соли которых необходимо получить. Разработка АСУ ТП получения карбонатов должна произвести вещество заданной химической формулы и заданного качества.

Электролиз в общем случае включает две стадии - анодное растворение и катодное осаждение. Часть растворенного металла  $m_1$  осаждается на катод, другая часть  $m_2$ , взаимодействуя с электролитом, образует неорганическое соединение. Если принять допущение, что анод массой  $m$  полностью растворился, то справедливо соотношение

$$m = m_1 + m_2 \quad (1)$$

При получении гальванических покрытий  $m_2$  характеризует потери металлического сырья, тогда как при растворении металла с целью синтеза неорганических соединений (например, при получении карбонатов) вредной составляющей соотношения (1) является  $m_1$ .

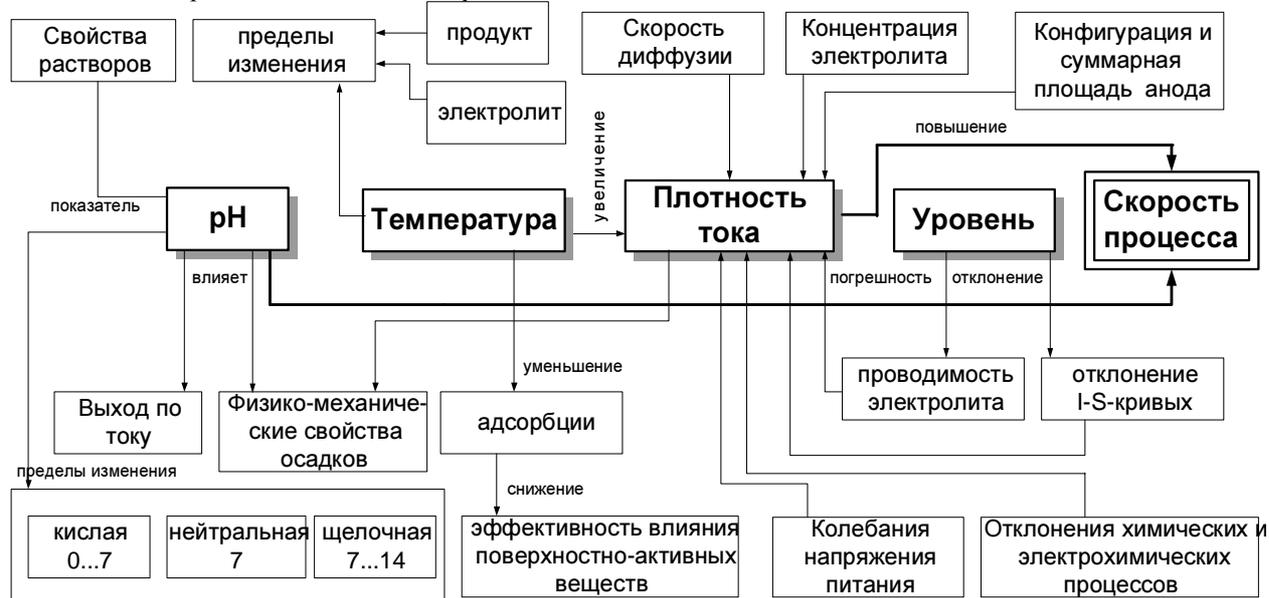
Процессы электрохимического растворения и гальванического покрытия отличаются минимаксным состоянием катода на период от начала и до конца процесса: при покрытии решается задача достижения максимально возможного покрытия катода  $m_1 \rightarrow \max$ ; при растворении - задача минимально возможного осаждения ионов анода на катод  $m_1 \rightarrow \min$ . Критерием процесса электрохимического растворения является скорость  $v$  анодного растворения, которая будет максимальной при условии:

$$v = \frac{dm}{d\tau} \rightarrow \max, \eta \rightarrow \max, \quad (2)$$

где  $\eta$  - выход по току,  $m$  - выход вещества,  $\tau$  - время электролиза.

Задача дальнейших исследований сводится к выявлению факторов, влияющих на ход электрохимического процесса [4]. Как видно из характеристик гальванических линий, такими факторами являются: кислотность, концентрация, температура и уровень электролита, ток процесса, время электролиза. С целью обоснования влияния этих параметров на ход электрохимического процесса рассмотрим их физико-химические особенности. Активная кислотность, характеризующаяся величиной рН (концентрация водородных ионов в водных растворах кислот и щелочей), в ряде электролитов оказывает значительное влияние на качество осадков и на выход по току, поэтому возникает задача ее контроля и поддержания

на заданном уровне (рис. 3). Для обеспечения заданного качества протекания электрохимического процесса требуется поддержание температуры в заданных пределах, изменяющихся в зависимости от вида получаемого продукта и выбора электролита. Существенное изменение теплового баланса ванны обусловлено периодической загрузкой и выгрузкой анода и катода, барботажным перемешиванием электролита, теплоотдачей за счет зеркала электролита и стенок ванны. Регулирование температуры является достаточно сложной задачей, так как они обладают свойствами отрицательного самовыравнивания.



**Рис. 3.** Выбор информативных параметров контроля и управления процессом ЭХР

При отклонении температуры от заданной получаем другой вид соли. Одновременно осаждаясь, он загрязняет основной продукт. Скорость экзотермической реакции увеличивается с температурой, поэтому для того, чтобы реакция началась, необходимо подвести тепло, а затем по мере протекания реакции, выделяющееся тепло следует отводить. Следовательно, система теплопередачи реактора должна обеспечивать перенос тепла в двух противоположных направлениях. Это представляет некоторые трудности. Существует два пути решения этой задачи: применение охлаждающей системы, способной работать также в качестве нагревающей и разделение этих функций путем предварительного подогрева реагентов в одном аппарате и последующего охлаждения в реакторе.

*В тоже время в процессе управления имеет место неопределенность, которая может быть ликвидирована только с помощью имитационной модели. При производстве карбонатов основной проблемой является то, что за счет инерционности измерительных средств и исполнительных механизмов параметры процесса могут превысить установленные границы, при которых будет получен другой вид карбоната. Однако вследствие инерционности объекта управления, средств измерения, времени затрачиваемого на вычислительные, преобразовательные и коммуникационные операции, в расчет рН включается время запаздывания*

*$\tau_{зан}$ , составляющими которого являются указанные задержки:*

**Изложение основного материала исследования с обоснованием полученных научных результатов.**

Технологический процесс электрохимического получения карбонатов представляет собой ряд последовательных операций, количество которых зависит от вида получаемого продукта и предъявляемых к ним требований. На концентрацию воздуха рабочей зоны влияют:

- температурный режим ванны, который зависит от вида получаемого продукта и площади анода;
- активная поверхность ванны;
- токовый режим;
- концентрация химических элементов в растворе электролита;
- длительность процесса.

Для предварительной оценки агрегатного состояния микропримесей в воздухе необходимо располагать сведениями об их летучести. Она характеризуется максимальной концентрацией паров, выраженной в единицах массы на объем при данной температуре. Летучесть  $L$  (в мг/л) можно рассчитать по формуле:

$$L = \frac{pM}{RT} = \frac{pM \cdot 1000}{760 \cdot 0,082 \cdot (273+t)} = \frac{16pM}{273+t},$$

где  $p$  - давление насыщенного пара при данной температуре, Па;

$M$  - молекулярная масса вещества;

$t$  - температура, °С.

В условиях производства температура окружающего воздуха может колебаться. С изменением температуры среды изменяется давление насыщенного пара и, следовательно, летучесть вещества. Ориентировочно давление насыщенного пара при различных температурах может быть вычислено по формуле:

$$\lg p_t = 2,763 - 0,019 \cdot t_{\text{кип}} + 0,024 \cdot t,$$

где  $t_{\text{кип}}$  - температура кипения вещества;

$t$  - температура окружающей среды.

Таким образом, зная температуру кипения вещества, можно рассчитать давление насыщенного пара при различных температурах воздуха, а по отношению насыщающей воздух концентрации и ПДК - оценивать потенциальную опасность загрязнения воздушной среды.

Для анализа вредных веществ в воздухе рабочей зоны применяют информационно-измерительные газоанализаторы. К основным недостаткам относится то, что они не производят замера концентрации вещества, постоянно изменяющейся во времени, а работают в фиксированном режиме. Или представляют собой особо точные лабораторные приборы, которые невозможно использовать в условиях гальванического цеха. Поэтому нами разработана автоматизированная система управления с адаптивным контуром управления скоростью воздуха рабочей зоны. В качестве датчиков применен разработанный комплекс быстродействующих ион-чувствительных измерительных средств, обеспечивающих контроль процессов в реальном времени.

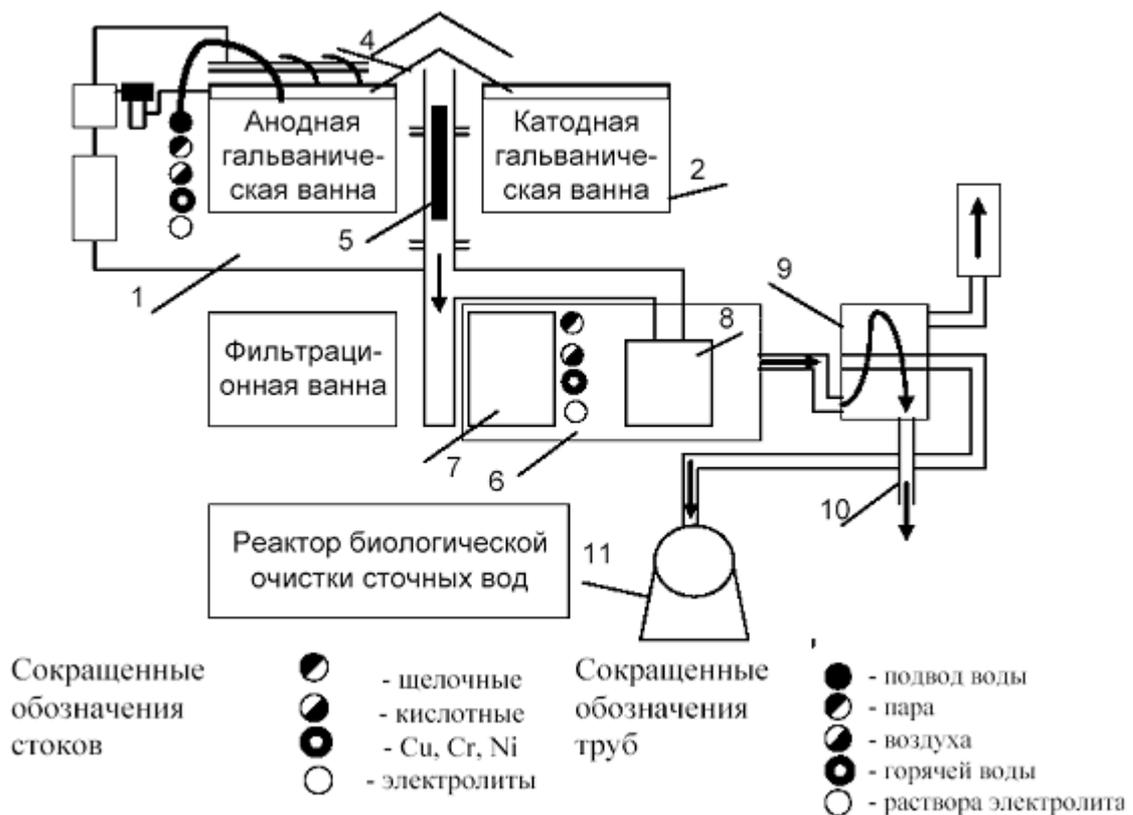
Функциональная схема, обеспечивающая экологическую безопасность технологического процесса электрохимического получения карбонатов, приведена на рис. 4.

Производственная линия состоит из двух реакционных ванн (анодная и катодная) и одной фильтрационной ванны. Вдоль всей линии движется автооператор 1, который обеспечивает фиксированную остановку у рабочих позиций, подъем и опускание консоли автооператора, задержку консоли автооператора в крайнем нижнем положении. Каждая из реакционных гальванических ванн 2 крепится на системах 3, которые обеспечивают изолированность ванн. Ванны заполнены электролитом, содержание которого определяется видом производимого карбоната и соответствующей реакцией, которая протекает непосредственно в этой ванне.

К каждой из ванн подведен механизм вытяжки 4, который обеспечивает вытяжку паров вредных веществ с зеркала ванны. Внутри этого механизма расположена заслонка 5, которая реализует тягу. Пары электролита перемещаются со скоростью  $V1=0,7$  м/с, они попадают в механизм вытяжки, а затем в вентиляционный короб 6.

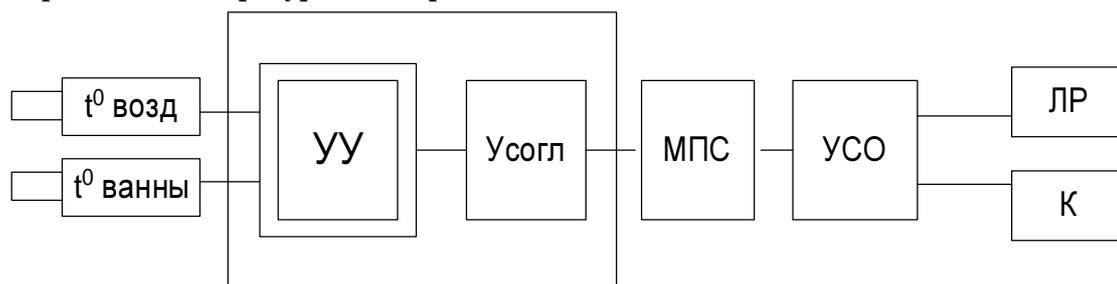
В вентиляционном коробе имеются трубы для стоков электролита.

Стоки разбиты на группы в зависимости от того, какой химический раствор попадает в них (щелочная и кислотная среда). В эти трубы попадает раствор электролита, который уже потерял свои ценные свойства, необходимые для протекания химической реакции внутри ванн. В основном вентиляционном коробе находятся еще два короба. Один из них - это вентиляционный короб с группами стоков 7, в другой 8 из механизма вытяжки попадают пары вредных веществ. Из вентиляционного короба 8 пары вредных веществ попадают в пенный фильтр 9. В нем находится раствор типа «шампунь», в основу которого входит вода и пена. В пенном фильтре происходит фильтрация паров вредных веществ. Часть веществ из пенного фильтра поступает в атмосферу в виде очищенного воздуха, другие вещества - как слабые растворы кислот сливаются в очистные сооружения 10 ( $H_2O$  + кислота). Трубы делятся на подвод воды, воздуха, пара, горячей воды, раствора электролита. Процесс вытяжки паров вредных веществ с поверхности зеркала ванны происходит за счет двигателя вентилятора, который подключен к улитке вентилятора 11. Скорость отсоса в вентиляционном коробе  $V3 = 0,3...0,15$  м/с. Вдоль ванн линии находятся трубы, которые подводят химические вещества в раствор электролита.



**Рис. 4.** Функциональная схема системы экологической безопасности электрохимического производства.

Для исключения влияния температуры на загрязнение основного продукта контроль и регулирование температуры в ТП ЭХР выполнено по схеме, представленной на рис. 5, где УУ – устройство управления, УСогл – устройство согласования, МПС – микропроцессорная система, УСО – устройство связи с объектом, ЛР – локальный регулятор температуры электролита в ваннах, К – кондиционер, уставка на поддерживаемый диапазон температур которого задается от МПС. Для обеспечения температуры электролита, соответствующей технологическому регламенту, и уменьшения времени переходного процесса при установлении требуемого значения температуры принята двухконтурная схема регулирования температурой электролита



**Рис. 5.** Структурная схема подсистемы управления температурой электролита

Внешний контур обеспечивает в помещении, где расположена гальваническая ванна, температуру согласно технологическому регламенту. Внутренний контур обеспечивает требуемую температуру электролита непосредственно в ванне. Температура воздуха в помещении обеспечивается установкой двух устройств кондиционирования типа SHARP AE-A099E (производство Малайзия), рассчитанных на площадь помещения 30м<sup>2</sup> каждый, что удовлетворяет площади помещения цеха. Управление работой кондиционирующего устройства осуществляется от ЭВМ путем выдачи установки на требуемую температуру, выбираемую из базы данных для производимого в этот момент продукта. Выключение устройства осуществляется автоматически при достижении требуемой температуры воздуха.

Для измерения температуры электролита процесса анодного растворения (а она не превышает 100°C), рациональнее всего использовать медные термометры сопротивления (градуировки 2°), которые позволяют замерять температуру в пределах от -50 до +100 °С. Для гальванических ванн лучше всего использовать термометры сопротивления, имеющие защитные кожуха из нержавеющей стали 1Х18Н9Т. В качестве нагревателя устанавливаются стандартные локальные регуляторы с электрическими трубчатыми нагревателями (ТЭН) которые позволяют контролировать и регулировать температуру в трех ваннах, причем в каждой ванне может быть установлен свой температурный режим. Для измерения и контроля температуры окружающей среды (помещения, где расположена гальваническая ванна, она не превышает 70°C) обеспечивается с помощью внешнего контура, рациональнее использовать терморезисторы, которые позволяют замерять температуру в пределах от -60 до 120°C.

Заданная плотность тока обеспечивается подачей на объект управляющего воздействия, технически реализуемого реверсивным тиристорным преобразователем, включающим датчик тока. При рассогласовании текущего значения плотности тока  $D_a = I_{изм} / S_a$  ( $I_{изм}$  – измеренное значение тока,  $S_a$  - площадь анода) с заданным по технологическому режиму, рассчитывается требуемое значения тока  $I_3$ , которое устанавливается тиристорным преобразователем в цепи анода.

Определение площади анодной массы в мерной ванне предполагает управление токовым режимом ванны непосредственно от ЭВМ. Для управления выпрямительным агрегатом типа ВАКР используется выход на дистанционное управление. При переключении переключателя «дистанционное-местное» в положение «дистанционное» вместо переменного резистора задатчика тока подключается ступенчато изменяющий величину сопротивления резистор с управлением величиной сопротивления от ЭВМ.

Одним из важнейших параметров, подлежащих регулированию в АСУ ТП ЭХР, является плотность тока, которая наряду с составом электролита, его кислотностью рН и температурой определяет скорость анодного растворения. Согласно разработанной модели выход по току зависит от средней плотности тока, задаваемой технологическими условиями процесса, а максимальная скорость процесса обеспечивается при условии оптимальной плотности тока.

## Выводы

1. Разработана автоматизированная система управления процессом получения углекислых солей методом ЭХР. Отличается от известных разделением анодного и катодного пространств. Система управления обеспечивает экологическую безопасность условий работы обслуживающего персонала, исключает характерные для гальванических цехов загрязнения воздушной и водной сред.

2. Полученные углекислые соли - карбонаты, которые используются как премиксы, вводимые в комбикорма сельскохозяйственным животным, также являются экологически чистым продуктом, так как автоматизированная система их производства строго соблюдает невыход параметров процесса за допустимые граничные значения по каждому виду карбоната, чем исключается возможность загрязнения продукта другим образовавшимся видом соли.

3. Графическая программная оболочка, созданная при помощи средств visual-программирования, представляет собой windows-приложение, позволяющее комфортно отслеживать за ходом множества параметров технологического процесса из кабинета оператора, не подвергаясь возможным вредным остаточным воздействиям технологического процесса.

## Библиографический список

1. ГОСТ 26573.0-85. Премиксы.
2. **Современные проблемы электрохимии.** Под ред. Дж. Бокриса. М., Мир, 1971. - 450 с.
3. **Отчет ДонГТУ по НИР № Г15\_94.** «Разработка экологически чистого технологического процесса получения карбонатов для премиксов в комбикорма животных». 1998. – 270 с. Номер госрегистрации 80023714.
4. **Чичикало Н.И., Киктев М.О.** Математична постановка задачі керування технологічним процесом електрохімічного одержання вуглекислих солей. / Наукові праці ДонДТУ, вип. 20. – Д., ДонНТУ, 2004. – 114-121.

© В.Ю. Ларин, Н.И. Чичикало, Н.А. Киктев 2004