

Илюнин О.О., Перевертайленко А.Ю., Селяков А.М., Шамраев А.А.

### НЕЧЕТКАЯ ПРОЦЕДУРА ОЦЕНИВАНИЯ ПРЕДЕЛЬНО ДОПУСТИМОЙ КОНЦЕНТРАЦИИ СУЛЬФАТА ЖЕЛЕЗА В ТРАВИЛЬНЫХ РАСТВОРАХ

**Введение.** Устойчивость тепловых химических систем, таких как непрерывные травильные агрегаты (НТА), ограничивается предельно допустимыми концентрациями (ПДК) определенных соединений, которые образуются во время выполнения технологического процесса (ТП). Одной из прогрессивных тенденций в сернокислотном травлении является подогрев травильного раствора в выносных теплообменных аппаратах (ТА). Со временем в растворе образуется моногидрат сульфата железа  $FeSO_4 \cdot H_2O$ , который в случае превышения ПДК при определенных концентрации травильного раствора – с и температуре –  $t$ , выделяется на стенках травильных ванн и поверхностях теплообмена. Это существенно снижает эффективность ТП вплоть до остановки, ведет к сверхнормативным затратам тепловой энергии, электроэнергии на транспортировку раствора к ТА. Появление отложений различного характера ухудшает теплопередачу, увеличивает расходы на перекачивание рабочих сред через аппарат, требует дополнительных затрат на очистку травильных ванн и теплообменников, что особенно убыточно для ТП в целом. Поэтому задача оперативного контроля ПДК солей в травильных растворах является актуальной и имеет практическую ценность.

**Анализ состояния проблемы.** Исследователями достигнут большой прогресс в изучении процессов кристаллизации солей в растворах. Однако многочисленные математические модели зачастую не позволяют с достаточной точностью предсказать развитие процесса. Классические модели рассматривают появление и рост депозита солевой кристаллизации как функцию концентрации солей, умноженную на функцию температурной зависимости Аррениуса. Как правило, в протекании процесса теплообмена кристаллическое загрязнение имеет комбинированную природу – диффузионную и химическую. В зависимости от условий протекания ТП образование кристаллов солей в растворах может иметь диффузионную природу, быть химической реакцией или комбинированной.

Иногда модели включают дополнительные коэффициенты, учитывающие нарастание отложений с увеличением количества центров кристаллообразования отложений [1]. Основным недостатком этих моделей является отсутствие в каждом конкретном случае какой-либо информации о входящих в соотношения значениях постоянных величин.

В большинстве практических приложений для измерения ПДК солей в травильных растворах в настоящее время используют либо химическое титрование прямой пробы, либо методы неразрушающего контроля (НК). Электрический метод НК, обладающий высокой чувствительностью, безинерционностью и относительной простотой приборной реализации, является одним из наиболее информативных. Широкие возможности для оперативного контроля концентрации электролитов в растворах (каковыми является раствор сульфата железа в серной кислоте) открывает использование метода прямой кондуктометрии.

Сущность метода состоит в том, что электролиты в растворе диссоциируют на ионы, концентрация которых определяет его электропроводность. Учитывая линейный характер зависимости удельной электропроводности растворов от концентрации электролитов, производителями рекомендуется для практического использования ряд экспресс-методов, основанных на данном электрохимическом эффекте, разработаны высокопроизводительные анализаторы. Тем не менее они имеют ряд недостатков. Например, прибор измерения концентраций компонент жидкости компании ENCE GmbH [2] создавался для измерений в среде соляной кислоты, являющейся достаточно стабильной трехкомпонентной системой. Ультразвуковой онлайн анализатор предназначен для измерения концентрации и плотности жидкостей. Принцип работы анализатора – измерение прибором скорости звука и сравнение его значения с данными калибровочной кривой зависимости скорости звука в жидкой среде от концентрации.

Использование ионоселективных электродов типа «Эком-SO<sub>4</sub>» [3], кондуктометров типа КП-202 (РБ, «Антех»), «Метран» дают возможность измерить общий рН в температурном диапазоне раствора 5–80 °С, но не позволяет определить концентрацию отдельных компонент в агрессивной сернокислой среде.

**Постановка задачи и цель работы.** Целью настоящей работы является разработка методики нечеткого оценивания концентрации  $FeSO_4$  в травильном растворе для повышения эффективности работы НТА. Реализация такой методики в виде бюджетной микроконтроллерной системы позволит повысить эффективность ТП.

В данном случае альтернативой существующим приборам может служить комбинированный метод компании «SensoTech» [4]. Измерение параметров производится в следующей комбинации: скорость звука, плотность / или проводимость / или рефракционный показатель преломления травильного раствора. LiquiSonic-система обрабатывает сигналы, характеризующие физические свойства различной природы многокомпонентной смеси, отличается низкими эксплуатационными расходами и долговечностью. Такой метод не требует дорогостоящих оборудования, реактивов, электродов из благородных металлов.

Примененный принцип основан на измерении изменений физических свойств растворов, вызываемых изменением концентрации отдельных компонентов. Данные зависимости в виде расчетных моделей помещаются в память контроллера с целью дальнейшей конвертации измеренных физических свойств в базу данных о концентрации. Данные о концентрации доступны пользователю. Конкурентное измерение двух физических отклонений (скорости звука в комбинации с другим параметром) дают возможность определения двух концентраций в одно и то же время.

Применение анализаторов такого типа может заметно снизить расходы на химические реактивы и эксплуатационные расходы. В нашем случае (воздействие серной кислоты на оксиды железа) возможно появление под действием ультразвука большего, до в 1000 раз по сравнению с процессом без «озвучивания», количества зародышей кристаллов [5]. Применение ультразвуковых сенсоров может привести к непрогнозируемому образованию n-гидратов  $FeSO_4$ , излишнее присутствие которых в растворах травильных ванн НТА ускоряет процесс старения раствора, снижает его качество, и, тем самым уменьшает эффективность ТП, нарушает его регламент и режим. Применение ультразвуковых сенсоров в данном случае нежелательно в связи отсутствием экспериментальных данных об их побочном влиянии на ТП.

*Нечеткая процедура оценивания.* Дополнительную сложность создает то, что  $FeSO_4$ , в травильном растворе присутствует в виде трех соединений [6], в зависимости от температуры образования –  $t_f$  (таблица 1):

Таблица 1 – Характеристики n-гидратов сульфата железа

Формула	Цвет кристалла	$t_f, ^\circ C$
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	Светло-зеленый	-20
$FeSO_4 \cdot 4H_2O$	Зеленый	21
$FeSO_4 \cdot H_2O$	Белый	80

На эффективность работы НТА, при прочих постоянных значениях температуры –  $t$  и скорости прокачиваемых сред –  $q$  влияет изменение концентрации  $FeSO_4$  в растворе –  $\Delta c$ . Эти изменения, оцениваемые с помощью нечетких интервалов, являются влиятельным возмущающим фактором неопределенности для ТП.

Данный динамический процесс можно охарактеризовать временной монотонной функцией  $C_{FeSO_4}(t)$ , неубывающей на отрезке  $(0; t_0)$  и ограниченной сверху величиной  $\sup(c(t))=c$ .

При достижении соединением в растворе ПДК  $C_{FeSO_4}(t_0) = c$  система перестает функционировать или становится неэффективной [7]. Управляющее воздействие при таких входных параметрах – освежение раствора (рис. 1) – часть его подается из травильных ванн на регенерацию с замещением свежим раствором до достижения регламентированного  $C_{FeSO_4}(t_0) = c_0$ .

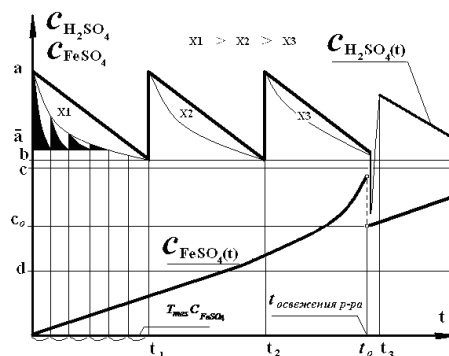


Рисунок 1 – Освежение травильного раствора

Травильный раствор, являясь электролитом, в связи с накоплением ионов п-гидратов  $FeSO_4$  в оборотном цикле, изменяет сопротивление со временем, что можно представить монотонной функцией  $\Delta R(t)$ . Эти изменения, оцениваемые с помощью нечетких интервалов, являются значимым возмущающим фактором неопределенности.

В связи с невозможностью точных оперативных измерений концентрации солевых соединений  $c(t)$  в травильном растворе НТА, предложен проекционный подход нечеткой оценки этих значений в виде лингвистической переменной, которая задается набором из 3-х компонент:

$$\langle Id, X, R(Y, x) \rangle, \tag{1}$$

где  $Id$  – имя признака < концентрация >,  $X$  – множество допустимых значений признака,  $R(X, y)$  – нечеткое множество, определенное на множестве  $X$  и представляющее собой нечеткое ограничение на числовую оценку значения признака  $x$ , обусловленное интервальной оценкой  $Y$  < значение измеряемого параметра в серии из  $m$  измерений >.

Суть предлагаемой методики состоит в следующем. В НТА, согласно патенту [8], в циркуляционной ветви «травильная ванна – фильтр с автоматической промывкой – ТА» фильтр оснащается автоматизированным мультиметром с каналом передачи данных (USB, RS-232), измеряющим изменение сопротивления  $\Delta R$  на фильтре, электрически изолированном от всей НТА.

С периодом  $T_{mes} C_{FeSO_4}$  (около 2 ч) производятся замеры сопротивления, автоматически включается чистовая промывка фильтра обратным ходом и взвесь из фильтра подается в отстойник-анализатор, просушивается и с помощью оптического микроскопа Neofot-21 или МБС-9 и цифрового фотоаппарата типа Olimpus C-370 формируются графические файлы JPG и BMP. Далее файлы обрабатываются в системе компьютерного распознавания изображений. Изначально система, разработанная специалистами ХНУРЭ, предназначалась для идентификации состава клинкер-цемента. Также в качестве экспресс-методов возможно использование рефракционного анализа, ультразвуковой локации, весового анализа зольности сухого остатка и т.д. В данной работе предложен метод оптической селективной сегментирующей цветовой идентификации, приведенный в [9].

Система распознавания изображений п-гидратов сульфата железа по площади и цвету предназначена (см. рис. 2) для автоматического анализа изображений, классификации каждого пикселя изображения на 4 объекта ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ,  $FeSO_4 \cdot 4H_2O$ ,  $FeSO_4 \cdot H_2O$ , раствор-фон) и автоматического расчета: объемной доли объектов анализа в %, массовой доли объектов анализа в %, поверхности на единицу объема,  $cm^2/cm^3$ .

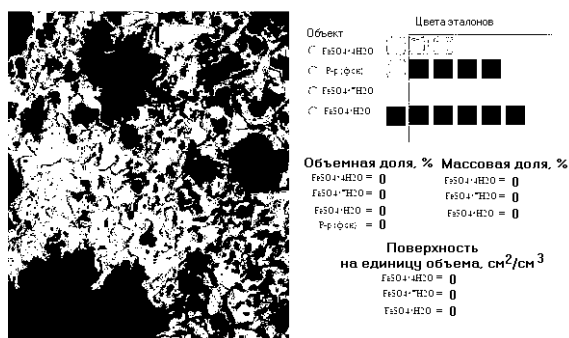


Рисунок 2 – Форма представления результатов анализа системы

Каждому из  $m$  измерений серии (снимку, что эквивалентно состоянию НТА с наличием определенных количеств гидратов железа) соответствует определенная количественная оценка  $\Delta V$  наличия  $k$ -того гидрата: площадь определенного цвета (см.табл.1) подсчитывается по пикселям с учетом  $V_k(RGB)$  – числа кода цвета:

$$\Delta V_k = S_k \times V_k(RGB). \tag{2}$$

Система может последовательно анализировать до 256 изображений, запоминать их в отдельной таблице и представлять накопленные данные (если их более 5) в форме графиков дисперсии, является обучающейся системой эталонов цветов

Одновременно в ТП производится тестовое титрование для замера  $C_{FeSO_4}(t_i)$  эталонными приборами, и, оперативные измерения  $\Delta R(t_i)$ .

На основе набранных статистик строятся классификаторы и лингвистические функции принадлежности  $\pi(\Delta R(t))$  и  $\pi(\Delta V_k(t))$ .

Функция  $\pi(x)$  устанавливает нечеткую меру соответствия значений фактически измеряемых величин ( $\Delta R$ ,  $\Delta V$ ) – значениям параметров  $c(t)$ , подлежащих оперативному контролю и управлению (частичное освежение или сброс травильного раствора на регенерацию с полной заменой, переключение на резервный ПТА и регламентная очистка рабочего ПТА). Оцениваются они в виде:

$$c(t) = \pi(\Delta R(t)) \cdot \sup(c(t)), \quad (3)$$

и

$$c(t) = \pi(\Delta V_k(t)) \cdot \sup(c_k(t)). \quad (4)$$

Фазификация состояний НТА, выраженных изменением концентрации солевых соединений в травильном растворе, решена путем построения нечетких LR-интервалов, вырожденных до стандартных S-функций принадлежности с областью значения на интервале [0,1]. Состояния нечетко описаны с помощью функции возможности  $\pi_n(z_m)$  с областью значений на интервале [0,1], определяющей степень возможности отнесения состояния НТА к n-му классу по значению признака  $z_m = \Delta Y$  (в зависимости от технической реализации в качестве значения  $\Delta Y$  выступает, либо  $\Delta V$ , либо  $\Delta R$ ) в сформированном классификаторе состояний НТА. Функция  $\pi_n(z_m)$  определяет степень соответствия (возможности отнесения) m-го значения измерения  $z_m$ , лежащего в нечетком LR-интервале  $\Delta Y_m = [Y_m - y_m; Y_m + y_m]$  к n-му классу по значению признака, характеризующего закономерности количественного проявления изменений состояния НТА.

**Выводы.** Данная процедура позволяет при известных характеристиках травильного раствора нечетко определять концентрацию гидратов железа по изменению электрической проводимости объекта «фильтр–рабочая среда». Метод оптической селективной сегментирующей цветовой идентификации сложен в реализации, но более чувствителен к различимости состояний НТА по сравнению с потенциометрическим измерением изменения сопротивления. Конкурентное измерение двух отклонений системы различной физической природы (электрического сопротивления в комбинации с другим, например – изменением удельной площади продуктов реакции) дают возможность более точного определения концентраций двух веществ в одно и то же время. Полученные зависимости при фиксации временных значений (наработке экспериментальной базы измерений) можно использовать для дальнейшей конвертации измеренных физических свойств в данные о концентрации раствора, оценки эффективности, устойчивости и надежности НТА. Получаемые адаптивные расчетные модели можно реализовать в виде микроконтроллера с целью повышения степени автоматизации измерений ТП.

#### Литература

1. Bansal, B. Analysis of “classical” deposition rate low for crystallization fouling / B. Bansal, X.D. Cheng, H. Muller-Steinhagen // Chemical Engineering and Processing.– 2008 .– Vol. 47.– P. 1201–1210.
2. <[http://www.ence.ch/rus/picking\\_fluid\\_analyzer](http://www.ence.ch/rus/picking_fluid_analyzer)>.
3. Шведене Н.В. Ионоселективные электроды // Соросовский Образовательный Журнал. 1999. №5. С. 60–65.
4. <<http://www.sensotech.com>>.
5. <<http://beznakipi.com/akustik-t>>.
6. Ледков В.Г. Непрерывные травильные линии.– М:Металлургиздат, 1961, 158 с.
7. Капустенко П.О. До питання автоматизації процесу безперервного травлення листової вуглецевої сталі за умов невизначеності / П.О. Капустенко, О.О. Ілюнін, О.Ю. Перевертайленко, Самер Лага // Міжвузівський збірник «Комп'ютерно-інтегровані технології: освіта, наука, виробництво», Луцьк, 2011, вип. 5, С. 100–107.

8. Арсеньєва О.П., Ілюнін О.О., Перевертайленко О.Ю., Подпружников П.М., Селяков О.М., Тімофєєв В.О. Патент України на винахід № 104710 «Пристрій для безперервного травлення прокату листової вуглецевої сталі», опублік.25.02.2014, бюл. №4 – 5 с.

9. Ілюнін О.О. Идентификация несистемных дефектов в непрерывном технологическом процессе травления стального проката (статья) Вісник Херсонського національного технічного університету. – 2013. – №1(46). –С. 394–396.

Bibliography (transliterated)

1. Bansal, B. Analysis of “classical” deposition rate low for crystallization fouling / B. Bansal, X.D. Cheng, H. Muller-Steinhagen // Chemical Engineering and Processing.– 2008 .– Vol. 47.– P. 1201–1210.

2. <[http://www.ence.ch/rus/picking\\_fluid\\_analyzer](http://www.ence.ch/rus/picking_fluid_analyzer)>.

3. Shvedene N.V. Ionoselektivnyie elektrodyi. Sorosovskiy Obrazovatelnyiy Zhurnal. 1999. #5. P. 60–65.

4. < <http://www.sensotech.com> >.

5. < <http://beznakipi.com/akustik-t> >.

6. Ledkov V.G. Nepreryivnyie travilnyie linii.– M:Metallurgizdat, 1961, 158 p.

7. Kapustenko P.O. Do pitannya avtomatizatsiyi protsesu bezperernogo travlennya listovoyi vugletsevoyi stalli za umov neviznachenosti. P.O. Kapustenko, O.O. Ilyunin, O.Yu. Perevertaylenko, Samer Laga. Mizhvuzivskiy zbirnik «Komp`yuterno-integrovani tehnologiyi: osvita, nauka, virobnitstvo», Lutsk, 2011, vip. 5, P. 100–107.

8. Arseneva O.P., Ilyunin O.O., Perevertaylenko O.Yu., Podpruzhnikov P.M., Selyakov O.M., Timofeev V.O. Patent Ukrayini na vinahid # 104710 «Pristriy dlya bezperernogo travlennya prokату listovoyi vugletsevoyi stali», opublik.25.02.2014, byul. #4–5 p.

9. Ilyunin O.O. Identifikatsiya nesistemnyih defektov v nepreryivnom tehnologicheskom protsesse travleniya stalnogo prokату (stattiya) Visnik Hersonskogo natsionalnogo tehnicnogo universitetu. – 2013. – #1(46). –P. 394–396.

УДК 621.565.954

Ілюнін О.О., Перевертайленко О.Ю., Селяков О.М., Шамраєв А.А.

**НЕЧІТКА ПРОЦЕДУРА ОЦІНЮВАННЯ ГРАНИЧНОЇ КОНЦЕНТРАЦІЇ СУЛЬФАТА ЗАЛІЗА  
У ТРАВІЛЬНИХ РОЗЧИНАХ**

Запропоновано методику визначення концентрації гідратів сульфату заліза у травільному розчині. Отримані залежності можна використати для формування інформації щодо концентрації розчину, оцінити ефективність та надійність технологічної лінії безперервного травління.

Ilyunin O.O., Perevertaylenko O.Yu., Selyakov O.M., Shamraev A.A.

**FUZZY PROCEDURE OF FERROUS SULFATE ULTIMATE PERMISSIBLE CONCENTRATION IN  
PICKLING LIQUOR**

The methods of ferrous sulfate concentration definition in pickling liquor are proposed. The obtained correlations may be used to clarify the data that characterize the condition of liquor, to estimate the effectiveness and reliability of continuous pickling line duty.