

# Symulator kontroli pH z regulacją stężenia kwasu

Mikołaj Kiszka, Katarzyna Jaromirska, Łukasz Grobelny

## 1 Opis symulatora

Zaprojektowany przez nas symulator obejmuje pojemnik z **dwoma dopływami** oraz **jednym odpływem**.

Jeden z dopływów o stałym natężeniu dopływu wprowadza do zbiornika kwas o zmierzonym, stałym bądź oscylującym wokół pewnej wartości stężeniu. Drugim dopływem wlewa się do zbiornika, z regulowanym przez nas natężeniem, kwas o określonym stężeniu. Równocześnie pojemnik posiada otwór przez, który stale następuje wypływ kwasu znajdującego się w pojemniku. Kwas jest wybierany przez użytkownika spośród 10 dostępnych kwasów.

Zaprojektowany symulator ma na celu przez regulację drugiego dopływu dążenie do zadanego pH roztworu w zbiorniku

## 2 Teoria oraz zastosowane równania i przekształcenia

Po określeniu stężeń obu dopływów oraz zakładając całkowite mieszanie z bilansu masy całkowitej można wyprowadzić wzory różnicowe opisujące zmianę objętości cieczy  $V$  oraz jej stężenia w pojemniku  $c$ :

$$\begin{cases} \frac{dV(t)}{dt} = Q_{d1}(t) + Q_{d2}(t) - Q_o(t) \\ \frac{dc(t)}{dt} = \frac{1}{V(t)} \cdot (Q_{d1}(t)(c_{d1}(t) - c(t)) + Q_{d2}(t)(c_{d2}(t) - c(t))) \end{cases} \quad (1)$$

z czego wynikają bezpośrednio rekurencyjne rozwiązania równań różnicowych dla wysokości oraz stężenia cieczy:

$$\begin{cases} h(0) = h_0 \\ h(n+1) = \frac{1}{A} \cdot T_p \cdot (Q_{d1}(n) + Q_{d2}(n) - Q_o(n)) + h(n) \\ c(0) = c_0 \\ c(n+1) = \frac{1}{A \cdot h(n)} \cdot T_p \cdot (Q_{d1}(n)(c_{d1}(n) - c(n)) + Q_{d2}(n)(c_{d2}(n) - c(n))) \end{cases} \quad (2)$$

$V$  - objętość substancji w zbiorniku [ $m^3$ ],  $h$  - poziom substancji w zbiorniku [ $m$ ],  $A$  - pole powierzchni przekroju poprzecznego zbiornika [ $m^2$ ],  $c$  - stężenie kwasu [%],  $Q_{d1}$  - natężenie dopływu regulowanego [ $m^3/s$ ],  $Q_{d2}$  - natężenie dopływu nieregulowanego [ $m^3/s$ ],  $Q_o$  - natężenie odpływu [ $m^3/s$ ] ( $Q_o(t) = \beta \sqrt{h(t)}$ , gdzie  $\beta$  - współczynnik wypływu [ $m^{5/2}/s$ ]),  $c_{d1}$  - stężenie kwasu w dopływie regulowanym [%],  $c_{d2}$  - stężenie kwasu w dopływie nieregulowanym [%],  $T_p$  - okres próbkowania [s]

Przedstawione wzory pozwalają wyznaczyć zmianę wysokości oraz stężenia procentowego kwasu w zależności od zadanych stężeń oraz natężeń dopływów. Z tego powodu zmienną docelową powinno być w tym przypadku stężenie procentowe kwasu w pojemniku.

Jednakże, jak zaznaczyliśmy wyżej, naszym celem jest zaprojektowanie symulatora dążącego do określonego pH, nie stężenia procentowego. Potrzebne jest zatem wyznaczenie stężenia procentowego jako funkcji pH, co wiąże się z kolei z wyznaczeniem wzorów na pH roztworu w zależności od jego stężenia molowego (a także w drugą stronę) oraz znalezienie związku między stężeniem molowym oraz procentowym.

W symulatorze wprowadziliśmy do wyboru tylko kwasy jedno, dwu i trzyprotonowe, a więc dla takich zostaną wyprowadzone powyższe zależności:

## 2.1 Zależność pH od stężenia molowego (i wzajemnie)

Stałe kwasowe dysocjacji  $K_a$  są stałymi tabelowymi

### 1. Kwasy jednoprotone - $HX$



$$|H^+| = |X^-| = x \quad |HX| = c - x, \text{ c - stężenie molowe}$$

$$K_{a1} = \frac{x^2}{c - x}$$

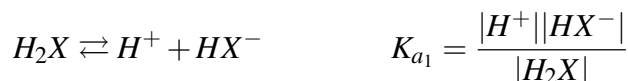
Po przekształceniu otrzymujemy równania:

$$|H^+| = \frac{-K_{a1} + \sqrt{4cK_{a1} + K_{a1}^2}}{2}$$

$$c = \frac{|H^+|^2 + K_{a1}|H^+|}{K_{a1}}$$

$$\text{gdzie } pH = -\log |H^+| \text{ oraz } |H^+| = 10^{-pH}$$

### 2. Kwasy dwuprotonowe - $H_2X$



Korzystając ze stężenia molowego kwasu oraz reguły elektroobojętności można zapisać:

$$\begin{cases} c = |H_2X| + |HX^-| + |X^{2-}| \\ |H^+| = |HX^-| + 2|X^{2-}| + |OH^-| \end{cases}$$

Wykluczenie bardzo małych stężeń (co wprowadziliśmy w postaci ograniczeń do symulatora) pozwala założyć:

$$pH \leq 5 \Rightarrow |H^+| \gg |OH^-| \Rightarrow |H^+| - |OH^-| \approx |H^+|$$

a więc drugie równanie przyjmuje postać:

$$|H^+| = |HX^-| + 2|X^{2-}|$$

Korzystając ze stałych dysocjacji  $K_a$  można wyznaczyć równania:

$$\begin{cases} c = \frac{|H^+||HX^-|}{K_{a1}} + |HX^-| + \frac{K_{a2}|HX^-|}{|H^+|} \\ |H^+| = |HX^-| + \frac{2K_{a2}|HX^-|}{|H^+|} \end{cases}$$

Podzielenie obu równań przez  $|HX^-|$ , następnie podzielenie równań przez siebie oraz przekształcenie równania pozwala otrzymać:

$$|H^+|^3 + K_{a1}|H^+|^2 + (K_{a1}K_{a2} - cK_{a1})|H^+| - 2cK_{a1}K_{a2} = 0$$

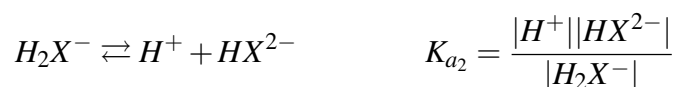
(wystarczy znaleźć dodatni pierwiastek równania)

oraz:

$$c = \frac{|H^+|^3 + K_{a1}|H^+|^2 + K_{a1}K_{a2}|H^+|}{K_{a1}|H^+| + 2K_{a1}K_{a2}}$$

gdzie  $pH = -\log |H^+|$  oraz  $|H^+| = 10^{-pH}$

### 3. Kwasy trzyprotonowe - $H_3X$





Korzystając ze stężenia molowego kwasu oraz reguły elektroodbojności można zapisać:

$$\begin{cases} c = |H_3X| + |H_2X^-| + |HX^{2-}| + |X^{3-}| \\ |H^+| = |H_2X^-| + 2|HX^{2-}| + 3|X^{3-}| + |OH^-| \end{cases}$$

Podobne do obliczeń dla kwasu dwuprotonowego założenie ( $pH \leq 5$ ) oraz podobne przekształcenia pozwalają otrzymać:

$$|H^+|^4 + K_{a1}|H^+|^3 + (K_{a1}K_{a2} - cK_{a1})|H^+|^2 + (K_{a1}K_{a2}K_{a3} - 2cK_{a1}K_{a2})|H^+| - 3cK_{a1}K_{a2}K_{a3} = 0$$

(wystarczy znaleźć dodatni pierwiastek równania)

$$c = \frac{|H^+|^4 + K_{a1}|H^+|^3 + K_{a1}K_{a2}|H^+|^2 + K_{a1}K_{a2}K_{a3}|H^+|}{K_{a1}|H^+|^2 + 2K_{a1}K_{a2}|H^+| + 3K_{a1}K_{a2}K_{a3}}$$

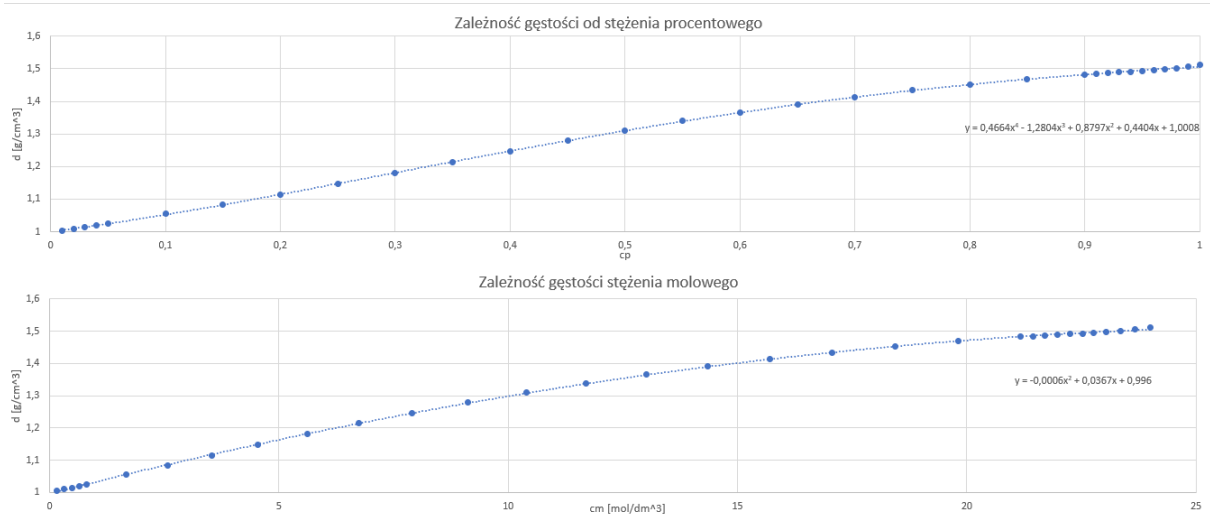
$$\text{gdzie } pH = -\log |H^+| \text{ oraz } |H^+| = 10^{-pH}$$

## 2.2 Zależność między stężeniem procentowym i stężeniem molowym

Zadane w obu dopływach stężenia, a także stężenie w opisanym wyżej równaniu różnicowym, jest stężeniem procentowym. Natomiast opisywane w poprzednim podpunkcie zależności wymagają użycia stężenia molowego.

Wymagana jest więc w chwili wyboru zadanego pH, zamiana stężenia molowego na procentowe oraz w każdej iteracji zamiana stężenia procentowego na molowe w celu wyznaczenia aktualnego pH roztworu.

Wyliczenie stężenia molowego z procentowego oraz w drugą stronę wymaga znajomości wartości gęstości roztworu. Niestety nie istnieje prosta zależność między tymi wartościami. Korzystając jednak ze źródeł "Preparatyka Organiczna", A.I. Vogel oraz "The Engineering ToolBox (2017), Densities of Aqueous Solutions of Organic Acids" znaleźliśmy gęstości roztworów wodnych kwasów dla danych stężeń procentowych oraz dla danego stężenia molowego (bezpośrednio lub wyliczonego z rozpuszczalności). Przybliżyliśmy więc te wartości do funkcji wielomianowych odpowiednich rzędów, aby jak najbardziej przybliżyć gęstość dla dowolnej wartości stężenia procentowego lub molowego, co pokazano na poniższym przykładzie dla kwasu azotowego (V) -  $HNO_3$ .



Z wyznaczonych funkcji wielomianowych można wyliczyć gęstość substancji dla dowolnego stężenia procentowego i molowego.

Posiadając wartość gęstości można wyliczyć stężenie procentowe oraz molowe ze wzorów:

$$c_p = \frac{c_m M}{1000 \cdot d}$$

$$c_m = \frac{1000 \cdot c_p d}{M}$$

$c_p$  - stężenie procentowe [%],  $c_m$  - stężenie molowe [mol/dm³],  $M$  - masa molowa substancji [g/mol],  $d$  - gęstość [g/cm³]

### 3 Algorytm sterowania

W symulacji zastosowaliśmy dwa rodzaje regulatorów do wyboru przez użytkownika:

1. Regulator typu PI

$$u(n) = k_p \left[ e(n) + \frac{T_p}{T_i} \sum_{k=0}^n e(k) \right]$$

2. Regulator typu PID

$$u(n) = k_p \left[ e(n) + \frac{T_p}{T_i} \sum_{k=0}^n e(k) + \frac{T_d}{T_p} \Delta e(n) \right]$$

(Regulator typu PI można więc otrzymać, gdy  $T_d = 0$ )

$u$  - sygnał sterowania (napięcie) [V],  $k_p$  - wzmacnienie regulatora,  $T_p$  - okres próbkowania [s],  $T_i$  - czas zdwojenia [s],  $T_d$  - czas wyprzedzenia [s],  $e$  - uchyb regulacji

Wyliczony sygnał sterowania pozwala wyznaczyć natężenie dopływu, którym sterujemy w tym symulatorze, zgodnie ze wzorem:

$$Q_{d1}(n) = \frac{Q_{d1max} - Q_{d1min}}{u_{max} - u_{min}} (u(n) - u_{min}) + Q_{d1min}$$

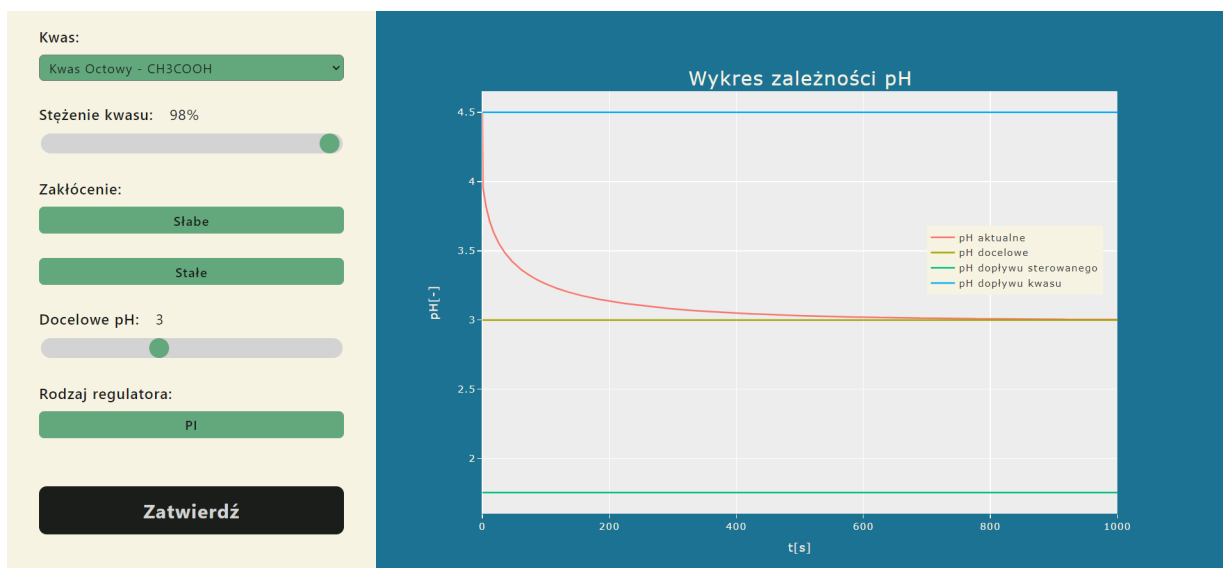
## 4 Nieuwzględnione zakłócenia i błędy

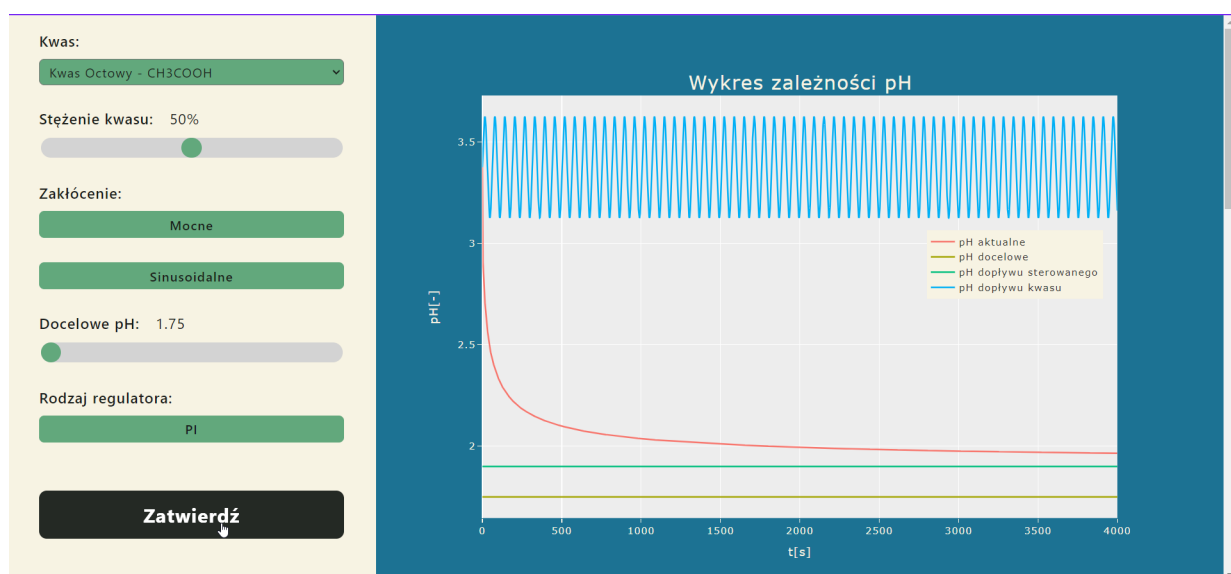
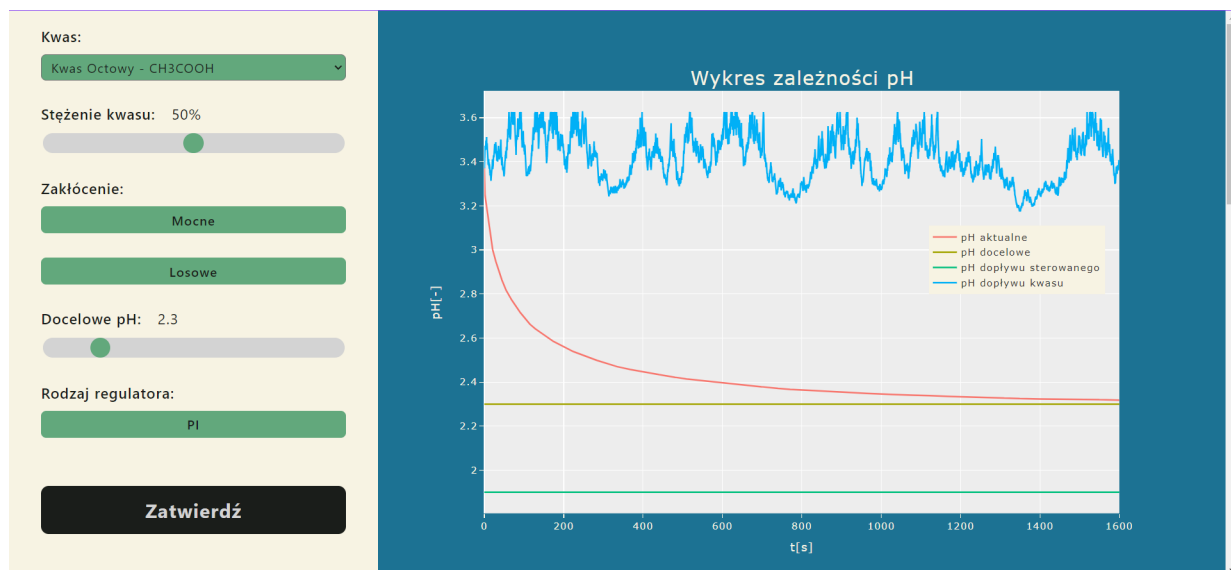
Zaprojektowany regulator nie jest skomplikowany, co wynika z wielu założonych uproszczeń, między innymi:

- założenie całkowitego wymieszania roztworu w pojemniku
- założenie stałej temperatury (a więc założenie, że rozcieńczaniu i zateżaniu kwasu nie towarzyszy zmiana temperatury oraz że stałe dysocjacji  $K_a$  są stałe)
- założenie, że wysokoprocentowe kwasy są nieżrące a pojemnik niezniszczalny
- założenie natychmiastowego wyrównania się wysokości roztworu
- założenie stałego ciśnienia w pojemniku oraz dopływach

## 5 Przykładowe wykresy

Pierwsze trzy wykresy przedstawiają wpływ rodzaju zakłócenia (mocnego i słabego) na wyniki.



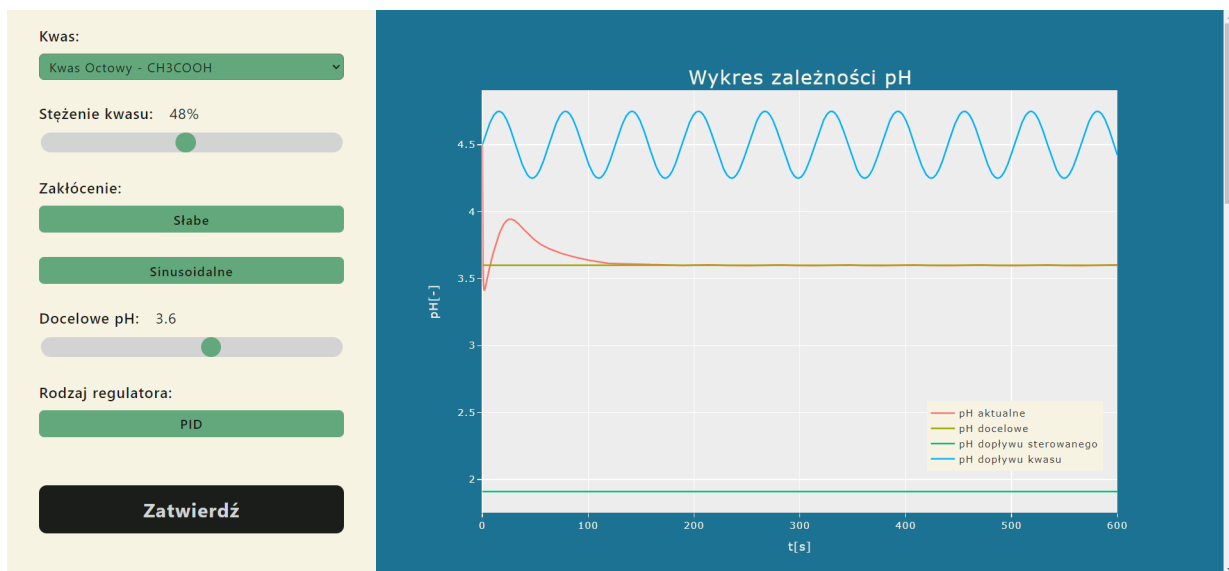


Kolejne dwa wykresy obrazują przypadek, gdy docelowe pH znajduje się poza zakresem tworzonym przez pH dopływu sterowanego oraz zakłócenia i nie może być osiągnięte.

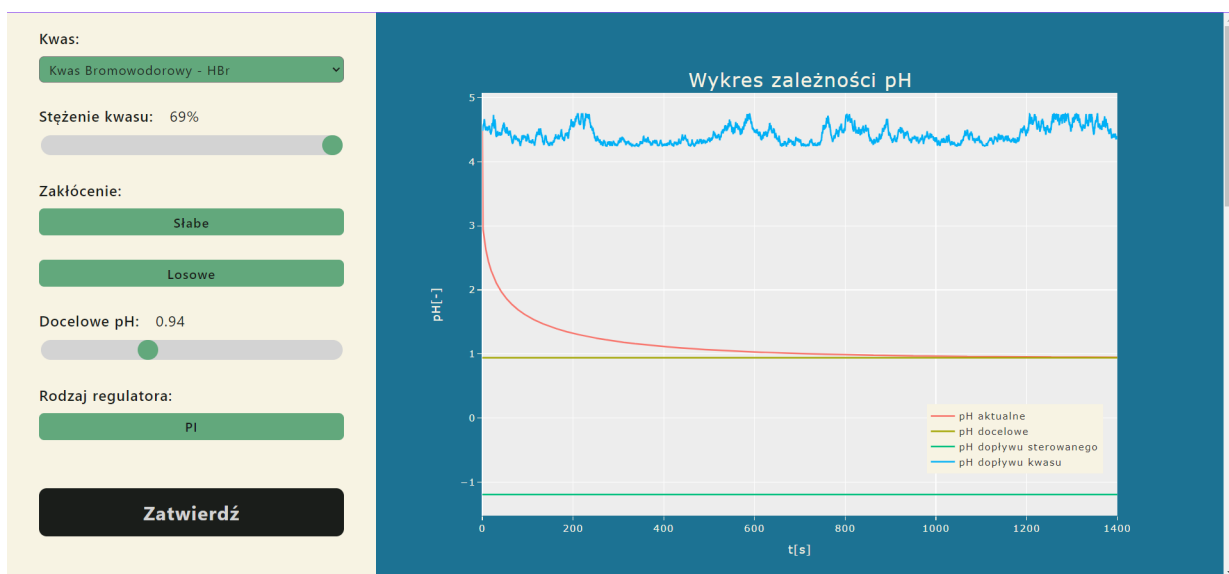




Następny wykres przedstawia wyniki dla zastosowania regulatora typu PID zamiast, jak w poprzednich przykładach, PI.



Następnie pokazane są wykresy dla trzech innych kwasów z wybraną kombinacją ustawień.



Kwas:

Kwas Mlekowy -  $\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$

Stężenie kwasu: 88%

Zakłócenie:

Mocne

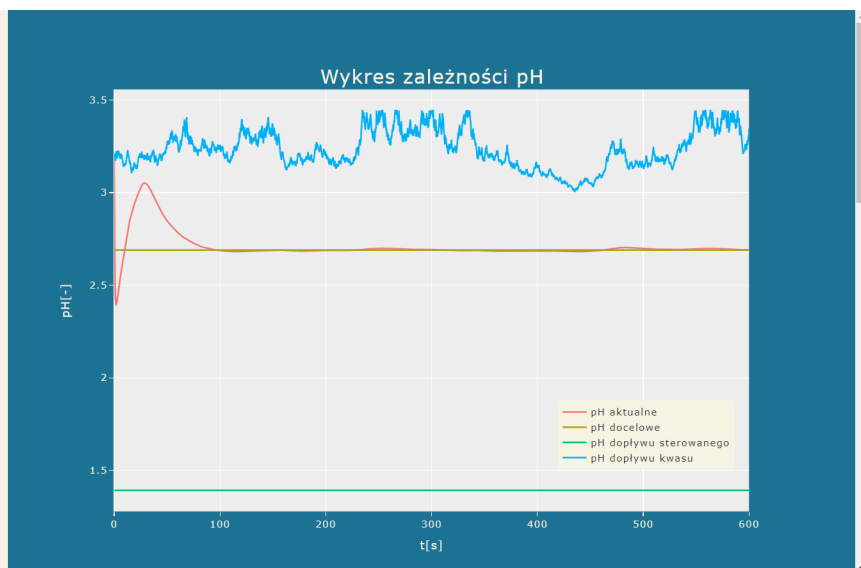
Losowe

Docelowe pH: 2.69

Rodzaj regulatora:

PID

Zatwierdź



Kwas:

Kwas Fosforowy (V) -  $\text{H}_3\text{PO}_4$

Stężenie kwasu: 3%

Zakłócenie:

Słabe

Losowe

Docelowe pH: 2.18

Rodzaj regulatora:

PI

Zatwierdź

