

## ОПТИМИЗАЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРА

Н.В. Ливенцова

Томский политехнический университет

E-mail: liv\_nv@phtd.tpu.edu.ru

Разработан обобщенный функционал эффективности технологического процесса получения фтора для определения оптимальных значений температуры и концентрации по методу многопараметрической оптимизации. Получены аналитические зависимости давления пара HF над расплавом KF-HF, энергии активации удельной электропроводности и вязкости в рабочем диапазоне управляемых переменных.

Исследование причин низкой производительности фторных электролизеров и оптимизация процесса получения фтора проводится с момента начала их работы [1–4]. Попытка оптимизации процесса с различных частных позиций: рационального использования ресурсов, качества продукции, конструкции аппарата, увеличения времени межремонтного пробега аппарата, технологии, выхода фтора по энергии и т. д., повышает эффективность работы аппарата, но не решает общей задачи оптимизации процесса.

В связи с этим возникла необходимость сформировать обобщенный критерий оптимальности рабочего режима процесса, выражающий эффективность через основные управляемые технологические переменные.

Известно, что с увеличением содержания фтористого водорода в электролите от 36 до 42 мас. %, в интервале изменения температуры электролита 90...120 °С выход фтора по току может увеличиваться от 86 до 99 %, а содержание HF в продукте от 6 до 18 об. %. Области оптимального состава электролита были получены Кэди в 1934 г. экспериментальным путем [1].

При решении задачи оптимизации в первую очередь необходимо выявить цель оптимизации и степень свободы оптимизируемого объекта – количество управляемых переменных, которые позволяют изменять его состояние в соответствии с требованиями критериев оптимальности.

Основные входные и выходные переменные, характеризующие процесс электролиза в аппарате, рис. 1:  $G_{HF}$  – расход фтористого водорода (управляющее воздействие), м<sup>3</sup>/ч;  $I$  – электрический ток, протекающий через электролит, задается в зависимости от необходимой производительности, кА;  $G_B$  – расход охлаждающей воды (управляющее воздействие), м<sup>3</sup>/ч;  $T_{вх}$ ,  $T_{вых}$  – температура охлаждающей воды на входе и на выходе трубки охлаждения, соответственно, °С;  $C_{HF}$  – концентрация HF в электролите (управляемая переменная), мас. %;  $\alpha$  – концентрация ионных форм в расплаве электролита (или степень диссоциации молекул на ионы), г-ион/л;  $\mu$  – вязкость электролита, мПа·с;  $G_{HF^*}$  – расход HF в газе в анодном и катодном газе, м<sup>3</sup>/ч;  $\sigma$  – удельная проводимость электролита, См/м;  $T_3$  – температура электролита

(управляемая переменная), °С;  $L$  – уровень электролита, мм;  $U$  – общее падение напряжения на электролизере, В;  $B$  – выход фтора по энергии, %.

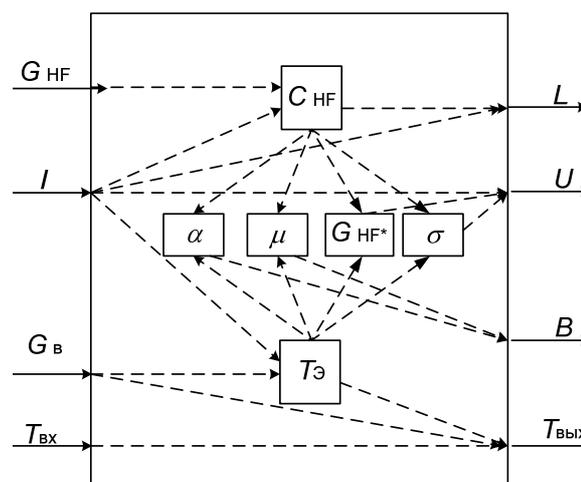


Рис. 1. Структурная схема процесса

В области допустимых значений управляемых переменных, т. е. содержания фтористого водорода в электролите  $C_{HF}$  от 36 до 42 мас. % и изменения температуры электролита  $T_3$  в диапазоне 90...110 °С, выход фтора по току может увеличиваться от 86 до 95 %, а содержание HF в продукте от 6 до 18 %.

Себестоимость фтора в основном определяется затратами на HF 58 % и энергоресурсы 16 %, а при использовании более 40 аппаратов их экономия является актуальной задачей.

Исходя из вышеизложенного, формулируются требования и ограничения для области оптимальных значений рабочего режима. Границы этой области определяют: парциальное давление насыщенного пара HF над расплавом электролита, характеризующее качество продукта и расход сырья; падение напряжения на электролите, как показатель расхода электроэнергии; степень диссоциации и вязкость электролита, как показатели выхода фтора по энергии.

## Критерий эффективности энергозатрат

Потери электрической мощности зависят в основном от величины падения напряжения на электролите и поляризации [1]. Уменьшение температу-

ры электролита приводит к повышению расходов на электроэнергию. Снижение концентрации HF в расплаве приводит к уменьшению удельной проводимости электролита, т. е., увеличению энергозатрат.

Функционал эффективности энергозатрат  $f_1$  составляем таким образом, чтобы в заданных пределах изменения управляемых переменных его максимальное значение стремилось к единице, а минимальное – к нулю.

$$f_1 = 1 - \frac{U - U_{\min}}{U_{\max} - U_{\min}}, \quad (1)$$

где  $U_{\min}$  и  $U_{\max}$  – падения напряжения при минимальных управляемых параметрах, температуре электролита и концентрации HF, и максимальных, соответственно.

Для определения падения напряжения на электролите нами разработана статическая математическая модель объекта [5], согласно которой концентрация HF в электролите определяется по выражению:

$$C_{\text{HF}} = 0,65 \cdot \frac{I \cdot l}{(U - U_0) \cdot S} + 50,34 - 0,22 \cdot T_3,$$

где:  $U_0$  – начальное значение напряжения на электролизере, В;  $I$  – ток, А;  $l$  – расстояние между электродами, м;  $S$  – площадь сечения электролита между электродами,  $\text{m}^2$ .

Тогда из (1) падение напряжения на электролите:

$$U = U_0 + \frac{0,65 \cdot I \cdot l}{(C_{\text{HF}} - 50,33 + 0,22 \cdot T_3) \cdot S}.$$

#### Критерий оптимальности качества

Качество получаемого фтора характеризуется содержанием примесей. Основным компонентом примеси является фтороводород (до 95 %), уносимый из анодного пространства электролизера с готовым продуктом. Концентрация HF над поверхностью электролита, определяется давлением насыщенных паров фтороводорода  $P_{\text{HF}}$ . Тогда, критерий оптимальности качества  $f_2$  имеет вид:

$$f_2 = \frac{A \cdot P_{\text{атм}}}{P_{\text{HF}}},$$

где  $A$  – коэффициент, подобранный таким образом, чтобы максимальное значение  $f_2$  равнялось единице,  $P_{\text{атм}}$  – атмосферное давление;  $P_{\text{HF}}$  – давление насыщенных паров HF.

Результаты измерений давления пара HF над расплавом KF-HF [1], в рабочем диапазоне управляемых переменных, позволили получить аналитическое выражение зависимости от температуры и концентрации HF в электролите. Данные, приведенные в [1], аппроксимированы с погрешностью 6 % уравнением вида:

$$P_{\text{HF}} = 4 + \left( \frac{C_{\text{HF}} - 36,5}{2,4} + \frac{T_3 - 70}{13,5} \right)^3. \quad (2)$$

#### Критерий эффективности расхода HF

Необходимо, чтобы расход фтористого водорода был минимальным, при условии нормального протекания процесса. Тогда, по аналогии с функционалом эффективности энергозатрат, критерий эффективности расхода HF  $f_3$  описывается следующим уравнением:

$$f_3 = 1 - \left( \frac{G_{\text{HF}} - G_{\text{HFmin}}}{G_{\text{HFmax}} - G_{\text{HFmin}}} \right),$$

где  $G_{\text{HF}}$  – расход фтористого водорода, определяемый в соответствии с реакцией и давлением HF в газе (2) над поверхностью электролита:

$$G_{\text{HF}} = \frac{P_{\text{HF}}}{P_{\text{атм}} - P_{\text{HF}}} \cdot 2G_{\text{F}_2}.$$

где  $G_{\text{F}_2}$  – расход продукта в свою очередь определяется по формуле:

$$G_{\text{F}_2} = \frac{\left( 22,4 \frac{m_{\text{F}}}{M(\text{F}_2)} \right)}{1000 \cdot t},$$

где  $M(\text{F}_2)$  – молярная масса фтора;  $m_{\text{F}}$  – количество  $\text{F}_2$ , выделяющегося на аноде, определяется в соответствии с суммарной реакцией и законом Фарадея [6]:

$$m_{\text{F}} = k_{\text{F}} \cdot I \cdot t,$$

где  $t$  – время пропускания электрического тока, с;  $k_{\text{F}} = 0,709$  г/А·ч – электрохимический эквивалент фтора.

#### Критерий эффективности процесса по степени диссоциации

Одной из важных характеристик расплава KF-HF является концентрация ионных форм (или степень диссоциации молекул на ионы) [7]:

$$\alpha = \exp \left( \frac{W_0 - W_\eta}{R \cdot (T_3 + 273)} \right) \cdot 100 \%, \quad (3)$$

где  $W_0$ ,  $W_\eta$  – энергия активации удельной электропроводности и, соответственно, вязкости, кДж/моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная.

На основании данных по удельной электропроводности и вязкости расплава KF-HF [7] в ходе настоящих исследований получены эмпирические уравнения для энергии активации удельной электропроводности и вязкости в области составов 38...46 мас. % HF:

$$W_0 = 73,78 - 1,23 \cdot C_{\text{HF}}, \quad (4)$$

$$W_\eta = 85,77 - 1,68 \cdot C_{\text{HF}}. \quad (5)$$

Таким образом, при подстановке (4) и (5) в (3), критерий эффективности процесса по степени диссоциации  $f_4$  описывается выражением:

$$f_4 = \exp \left( \frac{11990 - 450 \cdot C_{\text{HF}}}{R \cdot (273 + T_3)} \right).$$

### Критерий эффективности процесса по вязкости

Поскольку вязкость расплава определяет выход готового продукта по энергии, рассчитывается через основные управляемые переменные и отражает эффективность процесса, можно составить критерий эффективности по вязкости электролита  $f_5$ :

$$f_5 = 1 - \left( \frac{K - K_{\min}}{K_{\max} - K_{\min}} \right),$$

где  $K$  – вязкость жидкости, определяемая из характера теплового движения молекул в жидкостях [7]. Вязкость расплава KF-NF уменьшается с ростом температуры по линейной зависимости; с ростом концентрации NF также уменьшается, но зависимости носят более сложный S-образный характер с перегибом в точках, соответствующих стехиометрическому составу соединения KF-NF. С учетом выражения (5) получим:

$$K = A_1 \cdot \exp \left( \frac{8577 - 1680 \cdot C_{\text{NF}}}{R \cdot (273 + T_3)} \right).$$

где  $A_1$  получен варьированием параметров с минимизацией среднего значения квадрата ошибки до 5 %.

По методу многопараметрической оптимизации обобщенный функционал эффективности  $F$  с весовыми коэффициентами имеет вид [8]:

$$F = \sum_{i=1}^5 k_i \cdot f_i.$$

Для определения весовых коэффициентов обобщенного функционала эффективности процесса с разных позиций использован метод экспертных оценок [9]. Поскольку в нашем случае нет возможности выразить обобщенный функционал эффективности процесса в ценовом эквиваленте, разделим все критерии на экономические и технологические, тогда критерии экономической эффективности:  $f_1$  и  $f_3$  занимают половину суммы всех весов, как и критерии, определяющие технологическую эффективность:  $f_2$ ,  $f_4$  и  $f_5$ .

С учетом себестоимости, а также максимально возможной экономии энергозатрат на уменьшении падения напряжения, при определенном токе, и расхода NF, доля  $d_1$  критерия  $f_1$  и доля  $d_3$  критерия  $f_3$  определяются соответственно:

$$d_1 = 0,16(U_{\max} - U_{\min}),$$

$$d_3 = 0,59(G_{\text{NFmax}} - G_{\text{NFmin}}).$$

Тогда весовые коэффициенты для  $f_1$  и  $f_3$ :

$$k_1 = \frac{0,5d_1}{d_1 + d_3},$$

$$k_3 = \frac{0,5d_3}{d_1 + d_3}.$$

Степень диссоциации и вязкость определяют выход готового продукта по энергии и являются показателями технологической эффективности процесса, т. к. нет возможности выразить их через

экономический показатель в силу недоступности некоторых данных и ограничений измеряемых переменных процесса. Степень диссоциации оказывает влияние на процесс вплоть до снижения общей производительности, в то же время вязкость имеет существенное значение, поскольку при её увеличении возрастает внутреннее трение при движении ионов. Поэтому соотношение между весовыми коэффициентами, определяющими эффективность в зависимости от степени диссоциации и вязкости, составляет 2:1. Хотя изменение вязкости может происходить до момента замерзания электролита и полного прекращения процесса, эффективность рассматривается в границах рабочего диапазона управляемых переменных, поэтому вязкость электролита будет вносить свой вклад в процесс поляризации.

Критерий по качеству относим к технологической эффективности, поскольку в данном случае качество продукции влияет на технологию последующего производственного цикла, использующего технический фтор. Поэтому ухудшение качества технического фтора за счет увеличения содержания в нем NF не влечет за собой значительных увеличений затрат, а снижение концентрации NF во фторе не приводит к сколько-нибудь значительной экономии ресурсов. Данный критерий мог бы играть значительную роль в случае продажи технического фтора, как готового продукта с получением прибыли, или при известной его стоимости. В этом случае при повышении «чистоты» производимого продукта стоимость возрастает по экспоненциальному закону. В данном случае на долю эффективности за счет качества приходится десятая часть от всех технологических критериев. Таким образом, критерии технологической эффективности имеют соответствующий вес:  $k_2=5$ ,  $k_4=30$  и  $k_5=15$ .

Исследование на экстремум функционала качества  $F$  выполнено по методу градиентного спуска [9] в пакете Mathematica 6.0.

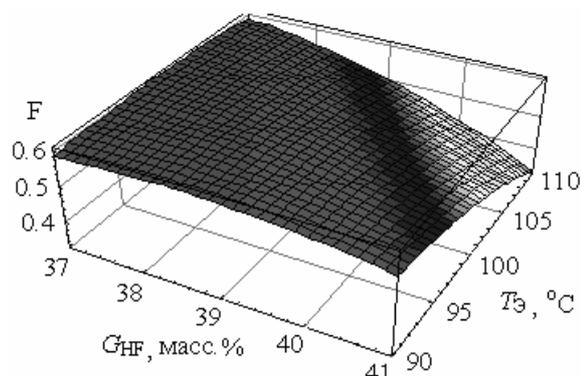


Рис. 2. Зависимость обобщенного функционала  $F$  от управляемых переменных процесса

Исследования обобщенного критерия эффективности в зоне рабочих значений управляемых переменных показали, что разработанный функционал имеет максимум в области значений 36...39 мас. % концентрации NF и 99...103 °C температуры электро-

лита (рис. 2); положение максимума зависит и от других измеряемых переменных процесса.

На данном этапе разработан обобщенный функционал эффективности, который может применяться для определения оптимальных значений температуры и концентрации с точки зрения тех-

нологии, рационального использования ресурсов и качества продукции для технологического процесса получения технического фтора. Проведенные исследования позволят перейти к динамической оптимизации, т. е. автоматическому поддержанию процесса в оптимальном режиме.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Галкин Н.П., Крутиков А.Б. Технология фтора. – М.: Атомиздат, 1968. – 188 с.
2. Беляев В.М. Механизм и кинетика электродных процессов при электролизе расплава KF-NHF // Технология и автоматизация атомной энергетики: Сб. статей отраслевой научно-техн. конф. – Северск: СГТИ, 20–23 мая 2003. – С. 37–41.
3. Groult H. Electrochimie en milieu extreme. Electrochimie preparative du fluor. [Электронный ресурс]: Unite Mixte de Recherches. – Paris, 2003. – P. 48–50. – Режим доступа: <http://www.li2c.upmc.fr>, свободный.
4. Tressaud A. L'importance des produits fluores dans notre vie quotidienne, cent ans apres le prix Nobel de chimie attribue a Henri Moissan // L'actualite chimique. – 2006. – № 301. – P. 4–7.
5. Ливенцов С.Н., Ливенцова Н.В. Косвенное определение концентрации HF в электролите аппарата СТЭ // Технология и ав-

- томатизация атомной энергетики: Сб. статей отраслевой научно-техн. конф. – Северск: СГТИ, 20–23 мая 2003. – С. 58–61.
6. Прикладная электрохимия / Под ред. д.т.н. проф. А.П. Томилова. – 3-е изд., перераб. – М.: Химия, 1984. – 520 с., ил
7. Курин Н.П., Шашкин Б.Ф. Концентрация ионных форм в расплавленной системе KF-NF // VII Всес. симп. по химии неорганических фторидов: Тез. докл. – М.: Наука, 1987. – С. 222.
8. Курицкий Б.Я. Поиск оптимальных решений средствами Excel 7.0. – СПб.: ВHV – Санкт-Петербург, 1997. – 384 с., ил.
9. Бояринов А.И., Кафаров В.В. Методы оптимизация в химической технологии. – М.: Химия, 1969. – 556 с.

Поступила 07.12.2006 г.

УДК 544.344

### ФАЗОВОЕ РАВНОВЕСИЕ ЖИДКОСТЬ – ПАР В ТРЁХКОМПОНЕНТНОЙ СИСТЕМЕ $UF_6$ - $IF_5$ - $BrF_3$ ПРИ ПОЛНОЙ ВЗАИМНОЙ РАСТВОРИМОСТИ КОМПОНЕНТОВ

И.И. Жерин, В.Ф. Усов, Р.В. Оствальд, В.В. Шагалов, И.В. Гайдай, З.М. Тюлюбаев

Томский политехнический университет  
Email: ostvald@phtd.tpu.edu.ru

*Представлены результаты исследования фазового равновесия жидкость – пар при 353,15 К в системе гексафторид урана, пентафторид йода, трифторид брома. Приведены зависимости давления насыщенного пара от состава конденсированной фазы, результаты анализа отклонения изучаемой системы от идеального поведения, данные о равновесной паровой фазе.*

Применение галогенфторидов в переработке материалов ядерной энергетики имеет важное значение. Весьма актуальным является использование смеси галогенфторидов для фторирования урансодержащих соединений. Применение газообразной смеси  $BrF_3$ - $IF_5$  для этих целей позволяет осуществлять процесс фторирования соединений урана при низких температурах и давлениях в отличие от элементного фтора [1]. При этом образуются многокомпонентные системы, содержащие гексафторид урана и галогенфториды, которые необходимо разделять с целью выделения чистого  $UF_6$  и регенерации фторирующих агентов. Кроме этого, использование галогенфторидов и их смесей при переработке ядерного топлива, значительно улучшает технологические параметры и даёт сокращение технологической цепочки и существенное уменьшение объёмов отходов.

Нами исследована термодинамика фазового равновесия жидкость – пар трёхкомпонентной системы  $UF_6$ - $IF_5$ - $BrF_3$  при температуре 353,15 К. Поскольку данная система при указанной температуре имеет неограниченную взаимную растворимость компонентов [2, 3], изучалось гетерогенное равновесие между жидкостью и паром.

Для исследования фазовых равновесий в тройных системах важную роль играет выбор способа изменения состава тройной смеси [4, 5]. Нами был выбран способ изменения состава по секущим плоскостям, проходящим через вершину, отвечающую гексафториду урана. На рис. 1 представлен треугольник составов Гиббса-Розебума трехкомпонентной системы  $UF_6$ - $IF_5$ - $BrF_3$  с указанием секущих, по которым осуществлялось изменение составов конденсированной системы.