

РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОГО ПОЛУЧЕНИЯ ФТОРА В АППАРАТАХ СТЭ-20

Ливенцов С.Н.

Томский политехнический университет

На процесс протекания электролиза в аппаратах СТЭ-20 оказывают влияние многие внешние и внутренние факторы. Характеристики каждого аппарата имеют индивидуальные особенности. Анализ опыта эксплуатации аппаратов, технологических переменных, и взаимосвязей между ними [1] позволил составить структурную схему технологического процесса в аппарате СТЭ-20 (Рис. 1).

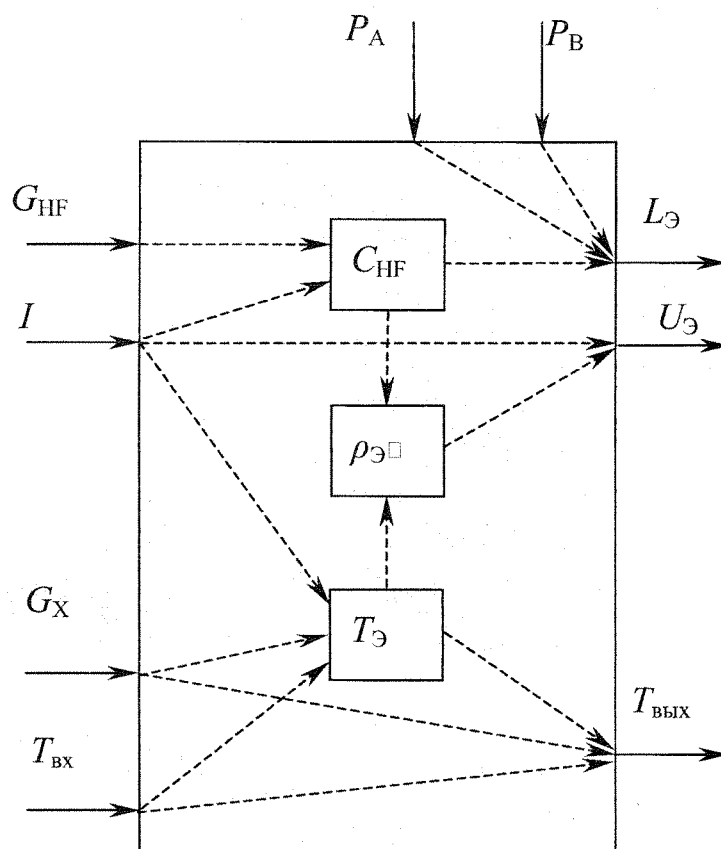


Рис. 1. Структурная схема аппарата СТЭ-20 как объекта управления.

Основные входные и выходные переменные, характеризующие процесс электролиза в аппарате СТЭ-20:

I [кА] – электрический ток, протекающий через аппарат - измеряемое возмущение.

G_{HF} [кг/час] – расход фтористого водорода - не измеряемое управляющее воздействие.

T_{BX} [°C] – входная температура охлаждающей воды - измеряемое возмущение.

G_B [м³/час] – расход охлаждающей воды - измеряемое управляющее воздействие.

$U_Э$ [В] – падение напряжения на электролизере - измеряемая выходная переменная.

$T_{\text{Э}}$ [°C] – температура электролита - измеряемая выходная переменная.

C_{HF} [% массы] – концентрация HF в электролите - измеряемая выходная переменная.

Анализ баланса напряжения позволяет оценить возможность снижения расхода электроэнергии при электролизе. Общее падение напряжения на электролизере складывается из следующих составляющих [3]:

$$U_{\text{Э}} = E_{\text{А}} - E_{\text{К}} + \eta_{\text{А}} + \eta_{\text{К}} + E_{\text{Э-Т}} + E_{\text{Э-Д}} + E_{\text{конт}}, \quad (1)$$

где $E_{\text{А}}$ – обратимый потенциал анода; $E_{\text{К}}$ – обратимый потенциал катода; $\eta_{\text{А}}$ – поляризация анода; $\eta_{\text{К}}$ – поляризация катода; $E_{\text{Э-Т}}$ – падение напряжения на электролите; $E_{\text{Э-Д}}$ – падение напряжения на электродах; $E_{\text{конт}}$ – падение напряжения в контактах.

Алгебраическая разность термодинамически обратимых потенциалов составляет теоретическое напряжение разложения:

$$U_{\text{р}} = E_{\text{А}} - E_{\text{К}}. \quad (2)$$

Потенциалы $E_{\text{А}}$ и $E_{\text{К}}$ могут быть рассчитаны по уравнению Нернста [2]:

$$E_{\text{К}} = E_{\text{К}}^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{\text{О}}}{a_{\text{Р}}}, \quad (3)$$

где $E_{\text{К}}^0$ – стандартный электродный потенциал; R – универсальная газовая постоянная; $T_{\text{Э}}$ – температура электролита, °K; z – валентность атомов металла; F – число Фарадея; $a_{\text{О}}$ и $a_{\text{Р}}$ – активности окисленной формы вещества (ионов металла) в растворе и восстановленной формы вещества (атомов металла) в металле, соответственно.

Напряжение разложения является термодинамической характеристикой электрохимической системы и мало зависит от условий электролиза. Полученные в [4] данные показывают, что при температуре электролита в интервале 90÷120 °C, напряжение разложения изменяется в пределах 2,9136÷2,9213 В. Поскольку при изменении температуры электролита на 30 градусов, напряжение разложения изменяется на величину составляющую менее ± 0,2 % от среднего значения, следовательно, этим изменением можно пренебречь.

Падение напряжения в электролите может быть определено по формуле [3]:

$$E_{\text{Э-Т}} = I \cdot R_{\text{Э-Т}} = \frac{I \cdot \rho_{\text{Э}} \cdot l}{S}, \quad (4)$$

где $R_{\text{Э-Т}}$ – сопротивление электролита, Ом; $\rho_{\text{Э}}$ – удельное сопротивление электролита, Ом·м; l – расстояние между электродами, м; S – средняя площадь сечения электролита, между электродами, м².

Падение напряжения в электродах определяется по закону Ома.

$$E_{\text{Э-Д}} = I_{\text{Э-Д}} \cdot \rho_0 (1 + \alpha \cdot t^{\circ}) \cdot \frac{l_0}{S_{\text{Э-Д}}}, \quad (5)$$

где $I_{\text{Э-Д}}$ – сила тока, проходящего через электрод, А; ρ_0 – удельное сопротивление материала электрода, Ом·м; l_0 – расстояние прохождения электрического тока через электрод, м; $S_{\text{Э-Д}}$ – площадь сечения электрода, м²; α_0 – температурный коэффициент сопротивления электрода, Ом/град·м²; t° – температура среды, в которой находится электрод, °C.

Исходя из полученных расчетов, падением напряжения $E_{\text{конт}}$ можно пренебречь, так как его величина составляет около 0,01 % от общего падения напряжения на электролизере.

Падение напряжения в контактах обычно принимается равным 0,05 В [1].

Во время опытов, проведенных в 1942 – 1943 годах Гэмблом, Стивенсом, Андерсоном и Рамеденом [6], была изучена вольтамперная характеристика малой открытой лабораторной ванны. Для этого вплотную к аноду и катоду вводились два вспомогательных угольных электрода-зонда. Electroдами самой ванны были параллельно расположенные угольная и стальная пластины с рабочей поверхностью по 68 см^2 для каждой; они помещались на расстоянии 15 см одна от другой в электролите состава $\text{KF} \cdot 1,8\text{HF}$. Опыты проводились при температуре 110°C . Падение напряжения между анодом и электролитом, электролитом и катодом, анодным зондом и катодным зондом, а также общий перепад напряжения на ванне представлены как функция силы тока на рис. 2 [6].

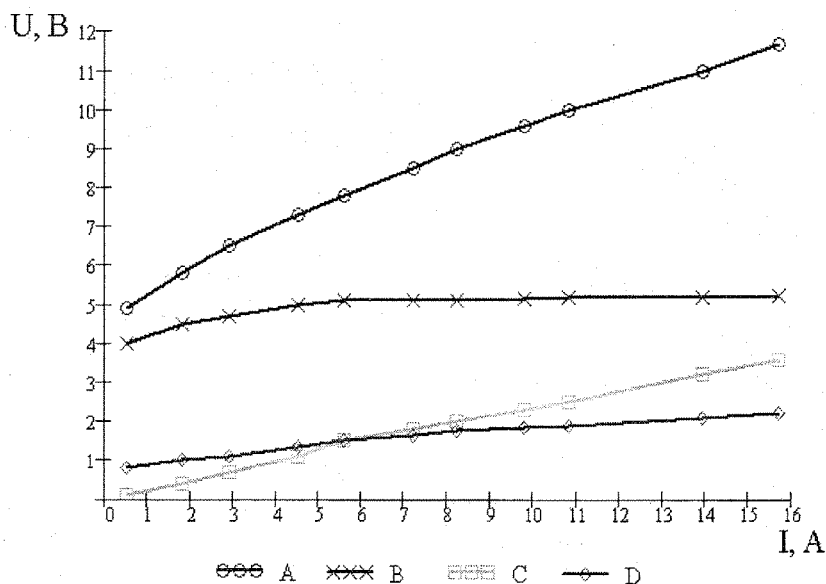


Рис. 2. Характеристика работы электролизера для получения фтора
 А – общее падение напряжения на электролизере;
 В – скачок потенциала на аноде;
 С – падение напряжения между зондом у катода и зондом у анода;
 D – скачок потенциала на катоде.

По представленной вольтамперной характеристике видно, что омическое падение напряжения в электролите (кривая С) возрастает линейно с увеличением плотности тока, а падение напряжения на катоде и аноде при большой плотности тока остается постоянной величиной.

Известно, что напряжение поляризации зависит от большого количества разнообразных причин.

Многочисленные исследования электродной поляризации в солевых расплавах [5] показали одну общую особенность поляризационных кривых: при достаточном перенапряжении логарифмическая зависимость переходит в хорошо выраженную прямую линию (рис. 3). Из рис. 3 также видно, что при увеличении плотности тока напряжение поляризации либо практически не изменяется, либо изменяется по линейному закону. Причем данная закономерность наблюдается для электродов из различных материалов, в том числе и для угля, как показано на рис. 2 для случая общего падения напряжения в электролите.

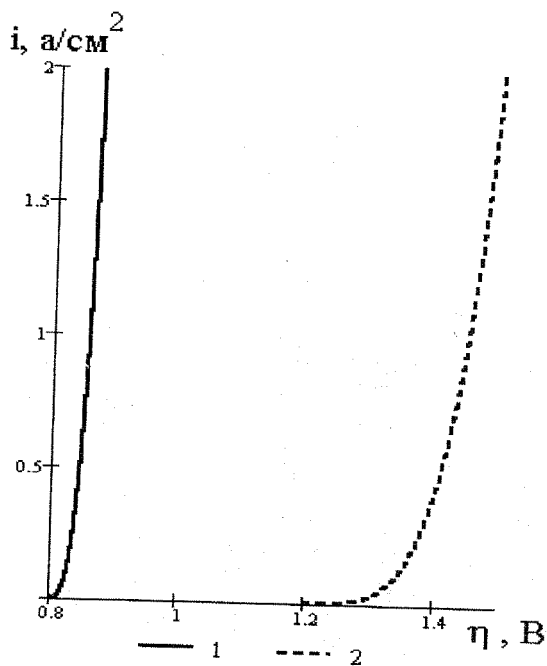


Рис. 3. Катодная поляризация цинка:
1 – в сернокислом цианистом электролите;
2 – в щелочном цианистом электролите.

Теоретически общую поляризацию можно определить по закономерности полученной из уравнения Тафеля [5]:

$$-\eta = \frac{R \cdot T_{\text{э}}}{\alpha \cdot z \cdot F} \ln \frac{i}{n \cdot F \cdot k_c A_0 \left(\frac{B_{\infty}}{A_{\infty}} \right)^{\alpha}}, \quad (6)$$

где η – общая поляризация; i – плотность тока переноса частиц в одном направлении; α – постоянный коэффициент, значение которого не превышает единицы; k_c – константа скорости; A_0 – активность реагирующего вещества у поверхности электрода; A_{∞} – активность реагирующего вещества в глубине электролита; B_{∞} – активность прореагировавшего вещества в глубине электролита.

Общее напряжение поляризации на катоде и аноде, после преобразования и введения новых обозначений ко-

эффициентов, можно представить в виде следующего выражения :

$$-\eta = -(\eta_A + \eta_K) = -T_{\text{э}} \cdot (-a' + b' \cdot \ln i). \quad (7)$$

Из выражения (7) следует, что общая поляризация пропорционально зависит от температуры, а также является функцией логарифма плотности тока, протекающего через электролит.

Таким образом, из приведенных зависимостей и сделанных выводов следует, что при известном общем падении напряжения на электролизере можно выразить падение напряжения на электролите и использовать его для нахождения удельной проводимости:

$$E_{\text{э-т}} = U_{\text{э}} + T_{\text{э}} \cdot (-a' + b' \cdot \ln i) - 2,966 \quad (8)$$

Наиболее перспективным является способ определения концентрации через удельную проводимость электролита с учетом зависимости от температуры [1].

На рис. 4 представлена зависимость удельной проводимости от концентрации электролита для трех значений температур – 90, 95 и 100 °С [6]. Данная зависимость имеет линейный характер, а также проводимость увеличивается пропорционально увеличению температуры. В этом случае можно получить уравнение зависимости удельной проводимости электролита от концентрации и температуры [1]:

$$\sigma_t = -78,05 + 1,55 \cdot C + 0,34 \cdot T_{\text{э}} \quad (9)$$

Из выражения (9) выразим концентрацию электролита:

$$C = 49,87 + 0,65 \cdot \sigma_t - 0,22 \cdot T_{\text{э}} \quad (10)$$

В свою очередь удельную проводимость можно выразить через падение напряжения на электролите и конструктивные параметры аппарата:

$$\sigma_t = \frac{I}{E_{\text{э-т}}} \cdot \frac{l}{S}, \quad (11)$$

где l – расстояние между электродами, $l = 0,047$ м.; S – средняя площадь сечения электролита между электродами, $S=12,93$ м²;

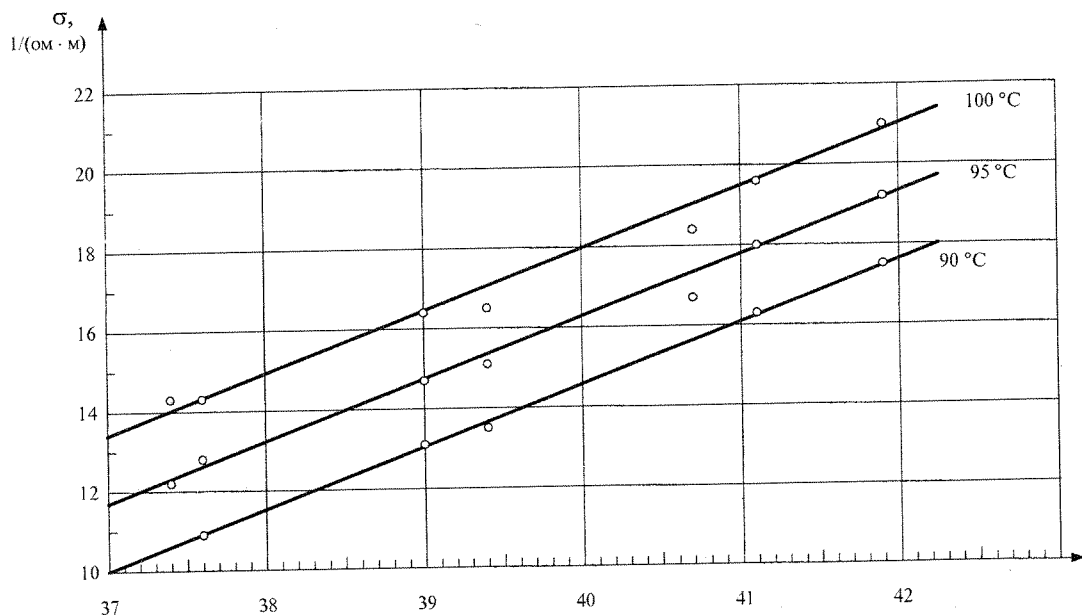


Рис. 4. Зависимость удельной проводимости от концентрации электролита для значений температуры: 90, 95, 100 гр. С.

Подставив выражения (8) и (11) в (10), получим:

$$C = 49,87 + 2,36 \cdot 10^{-3} \frac{I}{U_{\text{э}} + T_{\text{э}} \cdot (-a' + b' \cdot \ln i) - 2,966} - 0,22 \cdot T_{\text{э}} \quad (12)$$

Коэффициенты a' и b' в выражении (12) были найдены с помощью метода наименьших квадратов, по экспериментальным значениям тока, напряжения, температуры и концентрации электролита.

Чтобы учесть динамические характеристики электролизера также были использованы экспериментальные данные полученные на работающем электролизере.

Статическая зависимость представленная выражением (12) отражает характеристики объекта с сосредоточенными параметрами. Учет распределенности объекта приводит к необходимости использования динамической модели. Упрощенная структура динамической модели полученная на основании аналитических методов [1], может быть представлена в виде дифференциального уравнения связывающего динамические значения концентрации C_d с рассчитанными по статической модели C :

$$T_d \frac{dC_d(t)}{dt} + C_d(t) = C(t - \tau) \quad (13)$$

В цифровом виде решение данного уравнения будет иметь следующий вид:

$$C_{di} = e^{-\frac{T_d}{T_0}} \cdot C_{di-1} + (1 - e^{-\frac{T_d}{T_0}}) \cdot C_{i-\frac{\tau}{T_d}} \quad (14)$$

где: T_d – интервал дискретизации по времени; T_0 – постоянная времени объекта управления; τ – время запаздывания объекта управления.

Для аппарата СТЭ-20 в среде пакета EXCEL-2000, используя экспериментальные зависимости I , $U_{\text{э}}$, $T_{\text{э}}$ и $C_{\text{э}}$ значения T_0 и τ определены методом минимизации невязок значений рассчитанных по выражению (14) и полученных экспериментально. При этом задавались вариации значений:

$$T_0 = (0 \div 50 \text{ мин.});$$

$$\tau = (0 \div 20 \text{ мин.}).$$

В качестве критерия оценки была выбрана величина среднего значения квадрата ошибки.

В результате были получены параметры динамической модели, $T_0=10$ мин., $\tau=2$ мин., при минимальном значении среднего квадрата ошибки 0,8 % [1].

Полученные результаты позволяют использовать для описания динамических характеристик по каналу концентрации при изменении входных переменных передаточную функцию:

$$W_0(s) = \frac{e^{-\tau s}}{T_0 \cdot s + 1}. \quad (15)$$

Для определения взаимосвязи концентрации с величиной расхода HF. рассмотрим соотношение баланса концентрации HF для объема аппарата. Концентрация фтороводорода в электролите может быть получена из выражения:

$$C_{\text{HF}} = \frac{m_{\text{HF}}}{m_{\text{KF}} + m_{\text{HF}}}, \quad (16)$$

где m_{HF} – масса HF [кг]; m_{KF} – масса KF [кг].

В соответствии с суммарной реакцией и законом Фарадея, количество фтора F_2 , выделяющегося на аноде можно рассчитать с помощью выражения [2]:

$$m_F = k_{\text{эF}} \cdot I \cdot t \quad (17)$$

где t [час] – время в течение которого пропускают электрический ток ; $k_{\text{эF}} = 0,709$ кг/кА·час – электрохимический эквивалент вещества [7].

Тогда изменение m_{HF} в результате выделения фтора:

$$\Delta m_{\text{HF}} = 0,746 \cdot I \cdot t, [\text{кг}] \quad (18)$$

Изменение m_{HF} в результате добавления HF:

$$\Delta m_{\text{HF}} = G_{\text{HF}} \cdot t, [\text{кг}]. \quad (19)$$

Общее значение массы HF в электролите:

$$m_{\text{HF}} = m_{\text{HF}_0} + \int_0^t (G_{\text{HF}} - 0,746 \cdot I) dt. \quad (20)$$

Значение концентрации HF в электролите в результате электрохимической реакции и добавления HF

$$C_{\text{HF}} = \frac{m_{\text{HF}_0} + \int_0^t (G_{\text{HF}} - 0,746 \cdot I) dt}{m_{\text{KF}} + m_{\text{HF}_0} + \int_0^t (G_{\text{HF}} - 0,746 \cdot I) dt}. \quad (21)$$

При малых значениях t и небольшом изменении массы HF в результате электрохимической реакции, а также в результате добавления HF, значение интеграла в знаменателе много меньше значения $m_{\text{KF}} + m_{\text{HF}_0}$ и им можно пренебречь:

$$C_{\text{HF}} = \frac{m_{\text{HF}_0}}{m_{\text{KF}} + m_{\text{HF}_0}} + \frac{\int_0^t G_{\text{HF}} dt}{m_{\text{KF}} + m_{\text{HF}_0}} - \frac{\int_0^t 0,746 \cdot I dt}{m_{\text{KF}} + m_{\text{HF}_0}}. \quad (22)$$

Перейдем к приращениям:

$$\Delta C_{\text{HF}} = \frac{\int_0^t \Delta G_{\text{HF}} dt}{m_{\text{KF}} + m_{\text{HF}_0}} - \frac{0,746 \int_0^t \Delta I dt}{m_{\text{KF}} + m_{\text{HF}_0}}. \quad (23)$$

Теперь перейдем к операторному виду, вследствие чего получим:

$$\Delta C_{\text{HF}}(s) = \frac{\Delta G_{\text{HF}}(s)}{s \cdot (m_{\text{KF}} + m_{\text{HF}_0})} - \frac{0,746 \cdot \Delta I(s)}{s \cdot (m_{\text{KF}} + m_{\text{HF}_0})}. \quad (24)$$

Таким образом, учитывая полученное ранее выражение (15), можно записать передаточные функции по каналам изменения тока и расхода HF:

$$\frac{\Delta C^I(s)}{\Delta I(s)} = \frac{0,746 \cdot e^{-\tau \cdot s}}{m \cdot s \cdot (T_0 \cdot s + 1)}, \quad (25)$$

$$\frac{\Delta C^G(s)}{\Delta G_{\text{HF}}(s)} = \frac{e^{-\tau \cdot s}}{m \cdot s \cdot (T_0 \cdot s + 1)}. \quad (26)$$

где $m = m_{\text{KF}} + m_{\text{HF}_0}$ — масса всего электролита [кг].

Следует отметить, что значение концентрации не зависит от температурных условий процесса.

В соответствии с полученными выше передаточными функциями (25), (26), можно составить структурную схему аппарата СТЭ-20 как объекта управления по каналу концентрации (рис. 5).

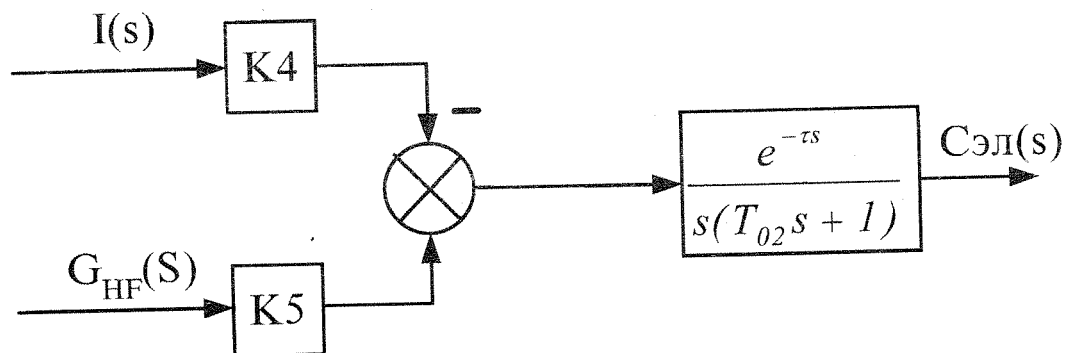


Рис. 5. Структурная схема объекта управления.

Значения коэффициентов определены в работе [1] по конструктивным характеристикам аппарата и экспериментальным данным.

Структурная схема приведенная на рис. 5. отражает взаимосвязь технологических параметров аппарата СТЭ – 20, по каналу концентрации с учетом динамических характеристик и может быть использована как модель объекта для синтеза закона управления.

Литература

1. С.Н. Ливенцов, Т. Г. Шумилова, А. А. Лысенко и др. "Разработка математической модели технологического процесса получения фтора в аппарате СТЭ-20 как объекте управления". Отчет по НИР по теме: "Разработка алгоритмов управления технологическими процессами производств трифлатов, гексафторида урана, фтора и фтористого водорода". (№ 0/22-2054 от 13.04.2001). Томск: 2001.
2. Стромберг А.Г., Семченко Д.П. "Физическая химия". М.: Высшая школа, 1988.
3. Томилов А.П. "Прикладная электрохимия". М.: Химия, 1984.
4. Шапкин Б.Ф. "Методические указания по выполнению "Термодинамического расчета теоретического напряжения разложения вещества в электрохимическом процессе". Томск: 1990.

5. "Физическая химия и электрохимия расплавленных солей и шлаков". \Труды 3-го Всесоюзного совещания по физической химии и электрохимии расплавленных солей и шлаков. Ленинград: Химия, 1968.
6. "Химия фтора". Сборник статей. \Перевод с английского под редакцией Кнуиянца Н.Л. М.: 1948.
7. Галкин Н.П. и др. "Химия и технология фтористых соединений урана". М.: Атомиздат, 1961.