МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

том 8 номер 3 год 1996

МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ И ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЙ ЭКСПЕРИМЕНТ

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ТРЕХМЕРНЫХ ВЗАИМОДЕЙСТВУЮЩИХ ФИЗИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ В ПРОМЫШЛЕННЫХ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ АППАРАТАХ

© *С.А. Щербинин*

Башкирский государственный университет
450074, г.Уфа-74, ул.Фрунзе 32, БашГУ, математический факультет
тел.(3472)23-67-18; факс (3472)23-66-35;
E-mail: yavdat&bgua.bashkiria.su

На показатели работы многих электрохимических аппаратов решающее влияние оказывают физические процессы: тепловые, электромагнитные и гидродинамические. Основную сложность при математическом моделировании перечисленных явлений представляет взаимосвязь данных полей. На основе новой модели создан комплекс программ для численного исследования температуры, электрического потенциала, напряженности магнитного поля и поля скоростей. Математическая модель и программы применены для анализа взаимодействующих физических процессов в аппаратах для получения цветных металлов.

MATHEMATICAL SIMULATION OF INTERACTIVE PHYSICAL PROCESSES IN INDUSTRIAL ELECTROCHEMICAL DEVICES IN THREE DIMENSIONS

S.A. Scherbinin

Mathematical Departament of Bashkir State University
450074, Ufa, ul. Frunse 32, Russia

The operating characteristic of many electrochemical devices is greatly affected by physical processes such as thermal, electromagnetic and hydrodynamic ones. The most complicated thing in the mathematical simulation of the phenomena cited is the interaction of the given fields. On the base of this new model a set of programs has been made for numerical analysis of temperature, electric potential, magnetic intensity and velocity fields. The mathematical model and the programs mentioned above have been used for analyzing interactive physical processes in the devices for production non-ferrous metals.

1. Введение

Электрохимические технологии получили широкое распространение [1,2] в таких отраслях промышленности, как глубокая очистка веществ с помощью электролиза (электролитическое рафинирование), получение новых веществ в процессе реакций при прохождении электрического тока (электролиз), получение тонких пленок, контактов (гальванопластика), защитных покрытий (электрохимическая защита металлов от коррозии). Важную роль играет электрохимия в

развитии таких областей техники, как создание химических источников тока и электрохимическая размерная обработка металлов (ЭХРО). Без электрохимии невозможно применение таких методов анализа, как полярография, кондуктометрия, электроанализ, потенциометрия.

Суть любого электрохимического процесса заключается, как известно [2], во взаимодействии двух фаз, имеющих общую границу раздела, в результате чего происходят взаимопревращения химической и электрической энергии. Обмен ионами на границе раздела фаз приводит к возникновению электрических зарядов и образованию двойного электрического слоя. Последний характеризуется величиной скачка электрического потенциала на границе раздела фаз.

Однако только в редких случаях электрическое поле, возникающее при прохождении тока через электрохимическую систему (ЭХС), действует изолированно (или его можно считать таковым). В большинстве случаев электрический ток приводит к появлению целого ряда сопутствующих физических процессов. В основном, это происходит по следующей схеме. В соответствии с законом Джоуля-Ленца в проводниках выделяется тепло. При значительном электросопротивлении материалов это может создать существенные тепловые неравномерности в ЭХС, привести к изменению фазового состояния (например, к кристаллизации электролита). Кроме того, электрическое поле порождает магнитное, а электромагнитная сила вызывает циркуляцию в жидких элементах системы. Движение жидкостей будет, в свою очередь, влиять на тепло- и электроперенос. Таким образом, в электрохимических системах будут протекать взаимосвязанные процессы переноса массы, тепла, электричества. Естественно, что это будет иметь место только в ЭХС с достаточно высокой плотностью тока (порядка 1 А /см^2). В противном случае "побочными" физическими явлениями, скорее всего, можно будет пренебречь.

Известно, что тепловое, электромагнитное поле и поле скоростей оказывают решающее влияние на показатели процесса электролиза цветных металлов. Именно в этих электролизерах возникает ток большой плотности, и взаимодействие физических процессов проявляется особенно характерно. Известно, что процесс электролиза алюминия [3], кальция [4], магния [5] и поваренной соли [6] протекают нормально только в определенном диапазоне температур. При опускании температуры ниже температуры кристаллизации на боковых стенках ванн могут образовываться настыли [3,5], расположение и толщина которых существенно влияют на выход по току алюминия и магния. Магнитное поле и вызываемая им циркуляция электролита интенсифицируют протекание побочных электрохимических реакций и, тем самым, влияют на выход по току. В инженерной практике, как правило, выработаны допустимые пределы изменения тока, температуры, компонент вектора магнитной индукции и поля скоростей для каждого конкретного электролизера. Без изучения закономерностей данных процессов невозможно добиться улучшения технологических показателей.

Экспериментальное исследование перечисленных явлений затруднено по следующим основным причинам [1]:

1) характеристикой, подлежащей исследованию, часто является величина, для определения которой нет надежных измерительных приборов (например, плотность тока на электроде);

2) процессы в ЭХС протекают, как правило, в химически активных средах и при высоких температурах (температура электролиза алюминия достигает 970°С);

3) процессы переноса действуют взаимосвязанно, что затрудняет деталь-

ное исследование каждого поля в отдельности;

4) экспериментальный поиск оптимального параметра требует перебора огромного числа вариантов, серий опытно-промышленных испытаний. Учитывая, что электрохимические производства чрезвычайно энергоемки, становятся очевидными недостатки такого подхода.

Общепризнанным методом решения подобных задач является математическое моделирование (ММ) и вычислительный эксперимент (ВЭ). Основополагающие результаты в использовании ВЭ для решения крупных задач современной физики и техники получены школой, возглавляемой академиком А.А. Самарским [7,8]. В соответствии со схемой ВЭ модель-алгоритм-программа, в настоящей статье будут приведены результаты исследований по математическому моделированию физических процессов в промышленных электрохимических системах.

2. Модель для расчета электромагнитного поля в твердом теле при наличии градиента температуры

Поскольку процессы в большинстве рассматриваемых химико-технологических аппаратов слабо изменяются со временем, мы будем рассматривать только стационарные модели.

Рассмотрим вначале случай протекающих одновременно теплового и электрического процессов. Величины плотностей теплового потока $\mathbf{I}$ и электрического тока $\mathbf{j}$ задаются в этом случае формулами [9]:

$$\mathbf{I}=(\varphi+\alpha T)\mathbf{j}-\lambda\nabla T\ , \tag{1}$$

$$\mathbf{j}=-\sigma\alpha\nabla T-\sigma\nabla\varphi\ , \tag{2}$$

где φ – электрический потенциал, T – температура, λ – коэффициент теплопроводности, σ – коэффициент электропроводности, α – коэффициент термоэдс.

В силу этих определений взаимосвязь теплового и электрического полей будет учтена в уравнениях и в граничных условиях. На внутренних границах области модель будет описывать перекрестные термоэлектрические эффекты Пельтье и Зеебека, а внутри области – эффект Томсона. Анализ и расчеты взаимосвязанных теплового и электрического полей в двумерном случае приведены в [10,11]. В данных работах оценено влияние коэффициента α на теплоэлектроперенос для различных областей расчета, определены знак и величина источников тепла, обусловленных эффектами Пельтье и Томсона.

Однако, как известно [9], при описании процессов, протекающих в присутствии внешнего магнитного поля, формулировка принципа симметрии кинетических коэффициентов, положенного в основу формул (1), (2), меняется. Кинетические коэффициенты в этом случае зависят от напряженности магнитного поля $\mathbf{H}$. Если учесть эту зависимость только в линейном виде, то вместо соотношений (1), (2) получим [9]:

$$\mathbf{I}=(\varphi+\alpha T)\mathbf{j}-\lambda\nabla T+NT[\mathbf{H}\mathbf{j}]+L[\mathbf{H}\nabla T]; \tag{3}$$

$$\mathbf{j}+\sigma R[\mathbf{H}\mathbf{j}]=-\sigma\nabla\varphi-\sigma\alpha\nabla T-\sigma N[\mathbf{H}\nabla T]. \tag{4}$$

Слагаемое $R[\mathbf{H}\mathbf{j}]$ описывает эффект Холла (влияние магнитного поля на элект-

рическое); $N[\mathbf{H}\nabla T]$ – эффект Нернста (влияние магнитного поля на термоэдс); $L[\mathbf{H}\nabla T]$ – эффект Ледюка-Риги (влияние магнитного поля на теплопроводность); $NT[\mathbf{H}\mathbf{j}]$ – эффект Эттинсхаузена (влияние магнитного поля на эффект Пельтье). Константы R, N, L носят аналогичные названия.

Подставляя (3),(4) в формулы, выражающие законы сохранения внутренней энергии и заряда

$$\mathrm{div}\mathbf{I} = \mathbf{j}\mathbf{E}, \tag{5}$$

$$\mathrm{div}\mathbf{j} = 0, \tag{6}$$

где $\mathbf{E}$ – напряженность электрического поля, и, аналогично [9], пренебрегая членами второго порядка по $\mathbf{H}$, получим систему уравнений:

$$\mathrm{div}(\sigma(T)\nabla\varphi) = -\mathrm{div}(\sigma(T)\alpha(T)\nabla T) - \sigma R\mathbf{j}^2 + [\mathbf{j}\mathbf{H}]\nabla(\sigma R) - \sigma N\mathbf{j}\nabla T\ , \tag{7}$$

$$\mathrm{div}(\lambda(T)\nabla T) = -\mathbf{j}^2/\sigma(T) + T\mathbf{j}\nabla\alpha\ -\ \frac{1}{\sigma T}\frac{d}{dT}\ (\sigma NT^2)[\mathbf{j}\mathbf{H}]\nabla T + NT\mathbf{j}^2 + L\mathbf{j}\nabla T\ . \tag{8}$$

При выводе соотношений (7),(8) предполагалось выполненным уравнение Максвелла:

$$\mathrm{rot}\mathbf{H} = \mathbf{j}. \tag{9}$$

Таким образом, в предлагаемой модели учитывается только магнитное поле, порожденное протекающим в области током. Напряженность такого магнитного поля рассчитывалась с помощью введения векторного магнитного потенциала $\mathbf{A}$

$$\mathbf{H} = \frac{1}{\mu}\ \mathrm{rot}\mathbf{A}\ , \tag{10}$$

где μ – абсолютная магнитная проницаемость среды, на основе решения уравнения

$$\mathrm{rot}(\frac{1}{\mu}\ \mathrm{rot}\mathbf{A}) = \mathbf{j}\ . \tag{11}$$

Для областей, где $\mathbf{j} \neq 0$, именно введение векторного магнитного потенциала позволяет свести задачу к решению системы уравнений в частных производных.

Система (7),(8),(11) представляет собой модель взаимосвязанных теплового и электромагнитного полей с учетом перекрестных эффектов. Отметим, что на существенное влияние этих эффектов на процессы в электрохимических системах указано в целом ряде работ (например, в [12-14]). Таким образом, априори не учитывать их в модели и ограничиться рассмотрением отдельных уравнений теплового, электрического и магнитного полей (даже связанными посредством коэффициентов и правых частей) было бы преждевременно. Оценить же влияние этих явлений можно только на основе общей математической модели и проведения вычислительного эксперимента. Отметим также, что в силу присутствия в формулах (3),(4) векторного произведения целесообразно рассматривать такую модель только в трехмерном варианте. В отличие от [9], где рассмотрены только выражения для потоков, в данной работе описана законченная модель взаимодействующих теплового и электромагнитного полей применительно к электрохимическим системам в виде системы уравнений в частных

производных с набором граничных условий.

В статье [15] рассмотрен двумерный вариант модели тепловых, электромагнитных и гидродинамических процессов в прямоугольной области, а в работе [16] представлена модель (7),(8),(11), но без учета циркуляции жидкости.

3. Модель для расчета электромагнитного поля в жидкости при наличии градиента температуры

Под воздействием электромагнитной и гравитационной сил жидкие элементы электрохимической системы (электролит или жидкий электрод) начинают циркулировать. Поэтому модель физических процессов в таком аппарате должна включать уравнения гидродинамики. Рассмотрим их в приближении Буссинеска:

$$\rho_0(\mathbf{W}\nabla)\mathbf{W} = -\nabla p + \xi\Delta\mathbf{W} + [\mathbf{jB}] + \rho(T)\mathbf{G}; \tag{12}$$

$$\mathrm{div}\mathbf{W} = 0, \tag{13}$$

где ρ_0 – плотность при некоторой средней температуре процесса T_0, p – давление, ξ – динамическая вязкость, $\mathbf{G}=(0,0,-g)^T$ – вектор ускорения свободного падения, g – величина ускорения свободного падения, $\rho(T)$ – функция зависимости плотности от температуры с учетом теплового объемного расширения жидкости.

Введем вихрь скорости ω и функцию тока ψ по правилам

$$\omega = \mathrm{rot}\mathbf{W}\ ; \tag{14}$$

$$\mathbf{W} = \mathrm{rot}\psi\ , \tag{15}$$

Тогда в переменных $\omega-\psi$ система уравнений гидродинамики примет вид

$$\Delta\psi = \mathrm{grad\ div}\ \psi - \omega\ , \tag{16}$$

$$\xi\Delta\omega = (\mathbf{W}\ \nabla)\omega - (\omega\ \nabla)\mathbf{W} + \beta\ \mathrm{rot}(T\mathbf{G}) - \mathrm{rot}[\mathbf{jB}], \tag{17}$$

где β – коэффициент теплового объемного расширения жидкости при $T=T_0$.

В безразмерных переменных уравнение (12) перепишется в виде

$$(\mathbf{W}\ \nabla)\mathbf{W} = -\nabla p + \Delta\mathbf{W} + \mathrm{Gr}T\mathbf{k} + R_H[\mathbf{H}\ \mathrm{rot}\mathbf{H}], \tag{18}$$

где Gr – число Грасгофа, R_H – число магнитного давления, $\mathbf{k}$ – единичный вектор, направленный по оси (OZ).

В переменных $\psi-\omega$ данное уравнение примет вид

$$\Delta\psi = \mathrm{grad\ div}\psi - \omega; \tag{19}$$

$$\Delta\omega = (\mathbf{W}\ \nabla)\omega - (\omega\ \nabla)\mathbf{W} + \mathrm{rot}(T\mathbf{k})\mathrm{Gr} - R_H\ \mathrm{rot}[\mathbf{H}\,\mathrm{rot}\mathbf{H}]. \tag{20}$$

В отличие от двумерного случая, в данной задаче замена (14),(15) привела к увеличению числа уравнений. Однако в полученной системе отсутствует давление, и соотношения (19),(20) представляют собой нелинейные уравнения типа Пуассона, что позволяет применить для их решения апробированные алгоритмы. Известно также [17], что в переменных $\psi-\omega$ не рекомендуется рассматривать трехмерные модели турбулентных течений, но в данном случае течение мы счи-

таем ламинарным ($\mathrm{Re} \le 10^4$).

Если учесть влияние циркуляции на перенос тепла и электричества, то уравнения (7),(8) еще более усложнятся:

$$\mathrm{div}(\sigma(T)\nabla\varphi) = \mathrm{div}(\mu\sigma(T)[\mathbf{WH}]) - \mathrm{div}(\sigma(T)\alpha(T)\nabla T) - \sigma R\mathbf{j}^2 + [\mathbf{jH}]\nabla(\sigma R) - \sigma N\mathbf{j}\nabla T, \quad (21)$$

$$\mathrm{div}(\lambda(T)\nabla T) - \rho C_p \mathbf{W}\nabla T = -\mathbf{j}^2/\sigma(\mathbf{T}) + T\mathbf{j}\ \nabla\alpha - \frac{1}{\sigma T}\frac{d}{dT}(\sigma \mathrm{NT})[\mathbf{jH}]\nabla T + NT\mathbf{j} + L\mathbf{j}\nabla T, \quad (22)$$

где C_p – теплоемкость при постоянном давлении.

4. Граничные условия

На каждой границе выбирались граничные условия одного из трех классических типов для теплового и электрического полей. При этом в граничные условия второго и третьего рода входили общие выражения для потоков (3), (4) и данные поля оказывались взаимосвязанными не только внутри области, но и на границе. С учетом эффекта Холла краевые соотношения для электрического поля всегда будут нелинейными. На внешней границе электрод/электролит ставится условие, учитывающее поляризацию – скачок потенциала, зависящий (линейно или нелинейно) от плотности тока:

$$\varphi - \varphi_0 = f(\mathbf{jn}), \quad (23)$$

где φ_0 – известный потенциал внешней обкладки двойного слоя, $\mathbf{n}$ – внешняя нормаль к поверхности электрода.

При решении уравнения магнитного поля задавалось нулевое значение векторного магнитного потенциала $\mathbf{A}$ на некотором удалении от области расчета [18,19].

На границах раздела сред с различной магнитной проницаемостью ставятся условия сопряжения:

$$[\mathbf{A}]|_\gamma = 0, \quad [\mathbf{n}\frac{1}{\mu}\mathrm{rot}\mathbf{A}]|_\gamma = 0. \quad (24)$$

Граничные условия для трехмерных распределений функции тока и завихренности задавались аналогично [17]:

на поверхности $x = \mathrm{const}$

$$\frac{\delta\psi_x}{\delta x} = 0, \quad \psi_y = 0, \quad \psi_z = 0, \quad (25)$$

$$\omega_x = 0, \quad \omega_y = -\frac{\delta \mathbf{W}_z}{\delta x}, \quad \omega_z = \frac{\delta \mathbf{W}_y}{\delta x}; \quad (26)$$

на поверхности $y = \mathrm{const}$

$$\frac{\delta\psi_y}{\delta y} = 0, \quad \psi_x = 0, \quad \psi_z = 0, \quad (27)$$

$$\omega_y = 0, \quad \omega_x = \frac{\delta \mathbf{W}_z}{\delta y}, \quad \omega_z = -\frac{\delta \mathbf{W}_x}{\delta y}; \quad (28)$$

на поверхности $z = \mathrm{const}$

$$\frac{\delta\psi_z}{\delta z} = 0, \quad \psi_y = 0, \quad \psi_x = 0, \tag{29}$$

$$\omega_z = 0, \quad \omega_x = -\frac{\delta \mathbf{W}_y}{\delta z}, \quad \omega_y = \frac{\delta \mathbf{W}_x}{\delta z}. \tag{30}$$

5. Алгоритм решения задачи

Итак, относительно переменных T, φ, $\mathbf{A}$, ψ, ω имеем систему нелинейных уравнений (11), (19)-(22). Нелинейность системы проявляется в зависимости коэффициентов от температуры, а также правых частей от различных компонент вектора-решения. Область расчета состояла из различных зон в форме прямоугольных параллелепипедов, в каждой из которых задавались свои коэффициенты $\lambda, \sigma, \mu, \xi, \alpha, R, N, L$.

На границах между различными зонами ставились условия сопряжения. Внутри каждой зоны магнитная проницаемость считалась константой (т.е. нелинейной зависимостью $\mu(\mathbf{B})$ пренебрегали). Тогда во внутренних точках для расчета $\mathbf{A}$ имеем следующее уравнение:

$$\Delta\mathbf{A} = \mathrm{grad}\ \mathrm{div}\mathbf{A} - \mu\mathbf{j}. \tag{31}$$

При реализации данной модели не накладывалось дополнительное условие $\mathrm{div}\mathbf{A} = 0$ [20], что привело бы к значительному упрощению уравнения (31), из-за затруднений в учете данного соотношения в граничных условиях. По этой же причине отказались и от дополнительного условия $\mathrm{div}\psi = 0$ в уравнении для функции тока (19). На трудности, возникающие при введении этого уравнения в граничные условия, указывается, например, в [21]. Из покомпонентной записи уравнения (31)

$$\frac{\delta^2\mathbf{A}_x}{\delta y^2} + \frac{\delta^2\mathbf{A}_x}{\delta z^2} = \frac{\delta^2\mathbf{A}_y}{\delta x\delta y} + \frac{\delta^2\mathbf{A}_z}{\delta x\delta z} - \mu\mathbf{j}_x, \tag{32}$$

$$\frac{\delta^2\mathbf{A}_y}{\delta x^2} + \frac{\delta^2\mathbf{A}_y}{\delta z^2} = \frac{\delta^2\mathbf{A}_x}{\delta x\delta y} + \frac{\delta^2\mathbf{A}_z}{\delta y\delta z} - \mu\mathbf{j}_y, \tag{33}$$

$$\frac{\delta^2\mathbf{A}_z}{\delta x^2} + \frac{\delta^2\mathbf{A}_z}{\delta y^2} = \frac{\delta^2\mathbf{A}_x}{\delta x\delta z} + \frac{\delta^2\mathbf{A}_y}{\delta y\delta z} - \mu\mathbf{j}_z \tag{34}$$

видно, что мы имеем систему нелинейных двумерных уравнений. Аналогично выглядит и уравнение (19).

Глобальный алгоритм решения поставленной задачи выглядит следующим образом. Задается начальное приближение для температуры $T^0(r)$ и напряженности магнитного поля $\mathbf{H}^0(r)$, плотности тока $\mathbf{j}^0(r) = \mathrm{rot}\mathbf{H}^0(r)$ и поля скоростей $\mathbf{W}^0(r)$. Тогда для расчета электрического потенциала $\varphi^1(r)$ получим эллиптическое уравнение ($r = (x,y,z)^T = (x_1,x_2,x_3)^T$ – радиус-вектор)

$$\mathrm{div}\ (\sigma(r)\nabla\varphi) = -F_\varphi(r), \tag{35}$$

где вид функции $F_\varphi(r)$ определяется из (21).

Следующее приближение для теплового поля $T^1(r)$ находится из решения уравнения (22), которое примет вид

$$\mathrm{div}(\lambda(T)\nabla T)-b(T)\nabla T=-F_T(T). \tag{36}$$

Далее из системы (32)-(34) ищется векторный магнитный потенциал $\mathbf{A}(r)$, а из (19)-(20) – функция тока и завихренность. При этом для расчета i-й компоненты $\omega_i^1(r)$ получим уравнение вида

$$\Delta\omega_\alpha - \sum_{\alpha=1}^{3} C_\alpha(r)\frac{\delta\omega_\alpha}{\delta r_\alpha} - \sum_{\alpha=1}^{3} d_\alpha(r)\omega_\alpha = -\mathbf{F}_\alpha^\omega(r), \qquad \alpha=1,2,3\ . \tag{37}$$

Обычным процессом итерационной линеаризации уравнения (36), (37) приводятся к виду

$$\sum_{\alpha=1}^{3}\left(\frac{\delta}{\delta r_\alpha}\left(P_\alpha(r)\ \frac{\delta u}{\delta r_\alpha}\right)-P_\alpha e_\alpha(r)\ \frac{\delta u}{\delta r_\alpha}\right)-q(r)u(r)=-f(r)\ , \tag{38}$$

а система типа (32)-(34) – к последовательности двумерных уравнений Пуассона.

По описанному выше алгоритму рассчитываются распределения $\varphi^1(r)$, $T^1(r)$, $\mathbf{W}^1(r)$, $\mathbf{H}^1(r)$. Причем вычисления проводятся сначала внутри каждой зоны, а затем уточняются значения на границах. После этого выполняется следующая "внешняя" итерация. Выражение для плотности электрического тока корректируется на каждой такой итерации по правилу

$$\mathbf{j}^n = -\sigma\nabla\varphi-\sigma\alpha\nabla T-\sigma N[\mathbf{H}\nabla T]-\sigma R[\mathbf{H}\mathbf{j}^{n-1}] \tag{39}$$

и уточняется после каждого вычисления функций $\varphi, T, \mathbf{H}$. Таким образом, задача сведена к многократному решению в областях типа прямоугольного параллелепипеда задач типа (38) или двумерных уравнений Пуассона.

Специфика расчетных областей, которые встречаются при численном анализе данных полей в промышленных электролизерах, а именно: отсутствие разномасштабных деталей, наличие, как правило, только прямолинейных границ – заставляет предпочесть для решения возникающих в данном алгоритме краевых задач метод конечных разностей. Для данного класса задач по сравнению с методом конечных элементов он, наряду с относительной простотой и экономией ресурсов компьютера, позволяет применить апробированные и достаточно оптимальные методы аппроксимации и решения сеточных уравнений.

Двумерные уравнения Лапласа аппроксимировались обычной разностной схемой второго порядка, а для ее решения применялся метод быстрого дискретного преобразования Фурье. Уравнение (38) аппроксимировалось консервативной монотонной схемой второго порядка [22]:

$$\sum_{\alpha=1}^{3}(a_\alpha æ_\alpha y_{\bar r_\alpha} - a_\alpha S_\alpha^+ y^{-1} - a_\alpha S_\alpha^- y)_{r_\alpha} - dy = -\varphi, \tag{40}$$

где $æ_\alpha=\dfrac{1}{1+\bar R_\alpha}$; $\bar R_\alpha=\dfrac{1}{2}\,h_\alpha|b_\alpha|$, $a_\alpha=P_\alpha^{(-0.5\alpha)}+O(h^2)$, $S_\alpha=e_\alpha^{(-0.5\alpha)}+O(h^2)$,

$d=q+O(h^2)$, $\varphi=f+O(h^2)$, $S^+=0.5(S+|S|)$; $S^-=0.5(S-|S|)$.

Граничные условия аппроксимировались со вторым порядком с использованием соответствующих уравнений [23].

Полученная система сеточных уравнений решалась методом сопряженных градиентов с различными вариантами предварительного улучшения обусловленности.

6. Примеры расчетов

На основе описанных алгоритмов была разработана и реализована на IBM-совместимых компьютерах программа для расчетов рассматриваемых полей. Сетку строили (или при необходимости измельчали) до выполнения для сеточного числа Рейнольдса [23] условия $\overline{R}_\alpha \leq 4$. В [22] такие сетки считаются допустимыми для решения аналогичных уравнений в двумерном варианте. Отметим, что в большинстве проведенных расчетов ложные вихри не возникали при $\overline{R}_\alpha \leq 10$. В результате типичная расчетная сетка содержала порядка 50000 узлов.

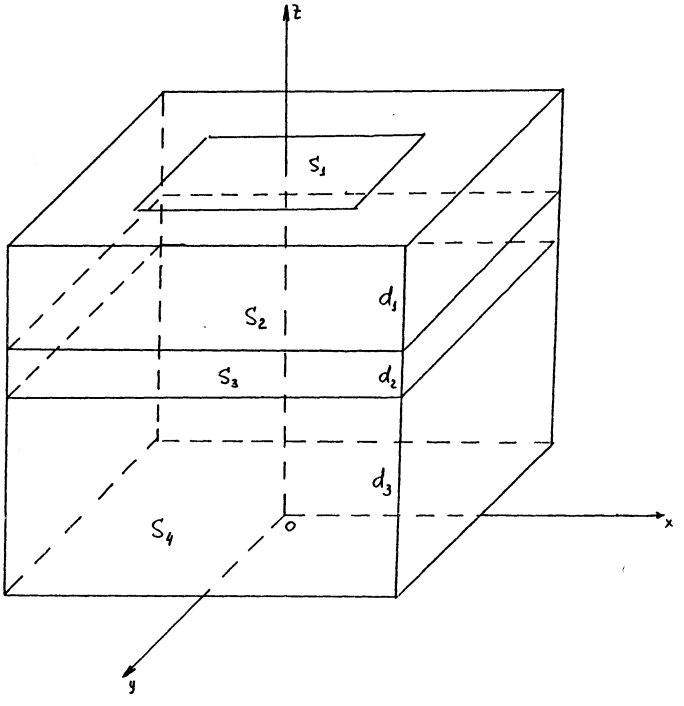

Рис. 1. Область решения модельной задачи.

Правильность решения задачи гидродинамики проверялась на классическом тесте стационарного конвективного движения жидкости при нагреве сбоку [24]. Однако область считалась не единичным квадратом, а прямоугольным параллелепипедом. Температура на вертикальных гранях $x=0$ и $x=1$ считалась постоянной и линейно распределялась на всех остальных гранях. Аналогично [25] боковые стенки в трехмерной задаче располагались на таком расстоянии от плоскости симметрии, чтобы течение вблизи плоскости симметрии было двумерным. При этих условиях результаты расчетов T и $\mathbf{W}$ удовлетворительно сов-

падали с данными двумерных тестов [24]. При тестировании задачи магнитной динамики граничные условия на электрическое поле ставили таким образом, что электрический ток имел только одну ненулевую вертикальную компоненту. В этом случае напряженность магнитного поля может быть вычислена по аналитической формуле [18], а циркуляция имеет место только в плоскости (XOY). Кроме того, для уравнений теплового и электрического полей контролировалось выполнение законов сохранения внутренней энергии и заряда соответственно. Для решения всех практических задач проводилась идентификация параметров и имело место совпадение результатов с данными измерений. Адекватность расчета термоэлектромагнитных эффектов проверялась путем сравнения результатов расчетов с данными измерений для полупроводников, приведенными в [26].

В качестве другой модельной области расчетов рассмотрим систему, состоящую из n слоев жидкости (на рис.1 изображены три таких слоя). Электрический ток подводится сверху, через поверхность S_1, а отводится через нижнюю горизонтальную плоскость. Электропроводность нижнего слоя считалась достаточно высокой для того, чтобы поверхность S_4 можно было принять за эквипотенциальную и положить там $\varphi=0$. Через все остальные участки ток не протекает. Предполагалось, что на всех внешних поверхностях параллелепипеда осуществляется теплообмен по закону Ньютона. При этом коэффициенты теплообмена на разных границах могут отличаться и зависят, например, от конструкции теплоизоляции. Допускается, что в результате охлаждения жидкостей у границ они могут изменить фазовое состояние. При этом, естественно, образовавшийся в результате кристаллизации материал имеет собственнные физические характеристики. Принималось, что все жидкости имеют одинаковую температуру кристаллизации и не являются ферромагнетикамии. Границы раздела считались неподвижными и непроницаемыми. Для данной области рассматриваемая модель описывает процессы в трехслойной системе сплав-электролит-металл электролизера для рафинирования алюминия (при $n=3$) или процессы в системе электролит-жидкий катод электролизера для получения алюминия и кальция (при $n=2$). В дальнейшем в этом параграфе мы будем предполагать, что расчеты проводятся при исходных данных, соответствующих алюминиевому электролизеру ($n=2$):

Площадь поверхности S_1: 5×3 (м^2)

Площадь поверхности S_i: 6×4 (м^2); $i=2,3$

Сила тока $I=100$ (kA)

Высота нижнего слоя (катода) $d_2=0.30$ (м)

Высота верхнего слоя (электролита) $d_1=0.05$ (м).

В этой области решалась общая система уравнений (11), (19)-(22).

Поскольку задача является нелинейной и, возможно, имеет неединственное решение, актуальным становится вопрос о выборе начального приближения для итерационного процесса. Начальное приближение для температуры строилось на основе интегральных законов сохранения [27] и получалось максимально приближенным к реальному. Поскольку из постановки задачи ясно, что преобладающим направлением тока будет вертикальное, в начальном приближении весь ток считался текущим вдоль оси (OZ). При расчетах с произвольным (особенно разрывным) начальным приближением вследствие учитываемых пере-

крестных эффектов рассчитываемые функции неограниченно возрастали и итерационный процесс расходился.

Таблица 1

Результаты расчета физических процессов при различных значениях перекрестных коэффициентов

Рассчитанные характеристики	$N=0$ $L=0$ $R=0$	$N=10^{-9}$ $L=0$ $R=0$	$N=0$ $L=10^{-5}$ $R=0$	$N=0$ $L=0$ $R=10^{-8}$
Макс.разность потенциалов, mB	1420	1406	1420	1402
Макс.значение $\lvert j_x \rvert, A/m^2$	530	486	530	825
Макс.значение $\lvert j_y \rvert, A/m^2$	342	353	342	519
Макс.значение $\lvert j_z \rvert, A/m^2$	6164	6101	6164	6327
Температура катода, $^{\circ}C$	949	950	952	950
Температура эл-та, $^{\circ}C$	956	958	962	958
Диапазон изменения B_x, G	[-25,2,28,6]	[-25,1,28,5]	[-25,2,28,6]	[-24,8,28,4]
Диапазон изменения B_y, G	[-23,7,27,5]	[-23,7,27,3]	[-23,7,27,5]	[-23,1,27,7]
Диапазон изменения B_z, G	[-1,4,1,4]	[-1,4,1,4]	[-1,4,1,4]	[-1,6,1,5]
Максимальная скорость в катоде, см/с	11.4	11.3	11.5	12.1
Максимальная скорость в электролите, см/с	6.1	6.0	6.1	6.4

Таблица 1 показывает реакцию модели на изменение параметров N, L, R. В данной таблице (с точностью до порядка) приведены "пороговые" значения этих коэффициентов, т.е. те, при которых возникают более или менее заметные (порядка 1%) отклонения результатов. Коэффициент L входит только в правую часть уравнения теплового поля и поэтому влияет только на $T(r)$, а парметры N и R изменяют, в основном, разность потенциалов. Во всех случаях при отклонениях электрического тока меняется магнитное поле. Отметим, что приведенные в таблице 1 максимальные значения рассчитанных полей отражают не все изменения в распределениях $T(r)$, $\varphi(r)$, $\mathbf{B}(r)$, $\mathbf{W}(r)$. Наибольшие отклонения имеют место у боковых граней области, где имеется сильное магнитное поле. Наоборот, в центре, где $\mathbf{B}(r) \sim 0$, заметной реакции модели на изменения N, L, R не наблюдалось. На рис. 2-4 приведены результаты расчетов магнитного поля: (a) – при нулевых значениях коэффициентов N, L, R, α; (b) – при "пороговых" значениях данных коэффициентов; (c) – при "пороговых" значениях коэффициентов и увеличенной на 10% силе тока.

В другой серии расчетов оценивалось влияние гравитационной составляющей сил, действующих на жидкость (числа Грасгофа Gr), и конвективной составляющей плотности электрического тока

$$\mathbf{j}_k = \sigma(T)[\mathbf{WB}]. \tag{41}$$

При этом все перекрестные коэффициенты полагались равными нулю. Данные результаты продемонстрированы в табл.2. Результаты расчетов показывают, что

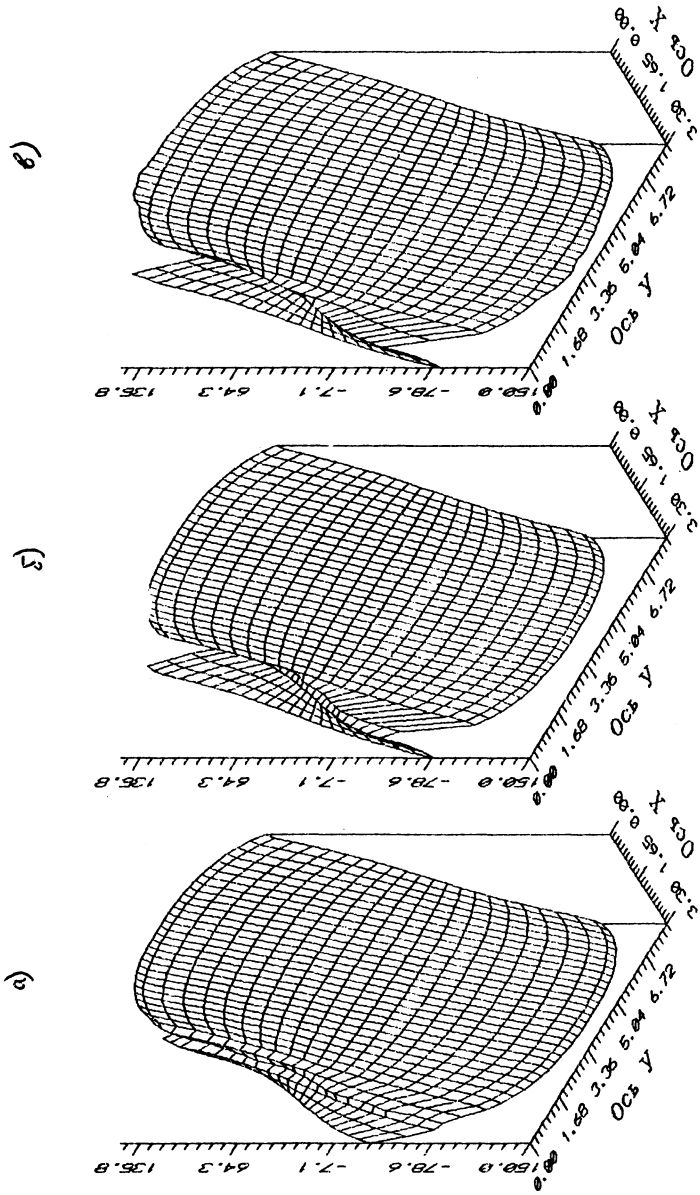

Рис. 2. Результаты расчета напряженности магнитного поля B_x для модельной задачи

преобладающее влияние на циркуляцию (и, следовательно, на остальные поля) оказывает электромагнитная сила. По сравнению с ней гравитационная конвекция незначительна. Конвективной же составляющей плотности тока при этих условиях вряд ли можно пренебречь, тем более, что, как и в предыдущем случае, максимальные и минимальные значения не полностью характеризуют изме-

нения в распределении полей (соответствующие графики приведены в [15]).

Как уже отмечалось, подробное исследование термоэлектрических эффектов на двумерной модели проведено в [12,13]. Отметим здесь лишь особенности, замеченные при проведении расчетов в трехмерной области. "Пороговое" значение коэффициента термоэдс α равно 10^{-4}. На границе S_1 имеет место дополнительный сток тепла, обусловленный эффектом Пельтье и присутствующий

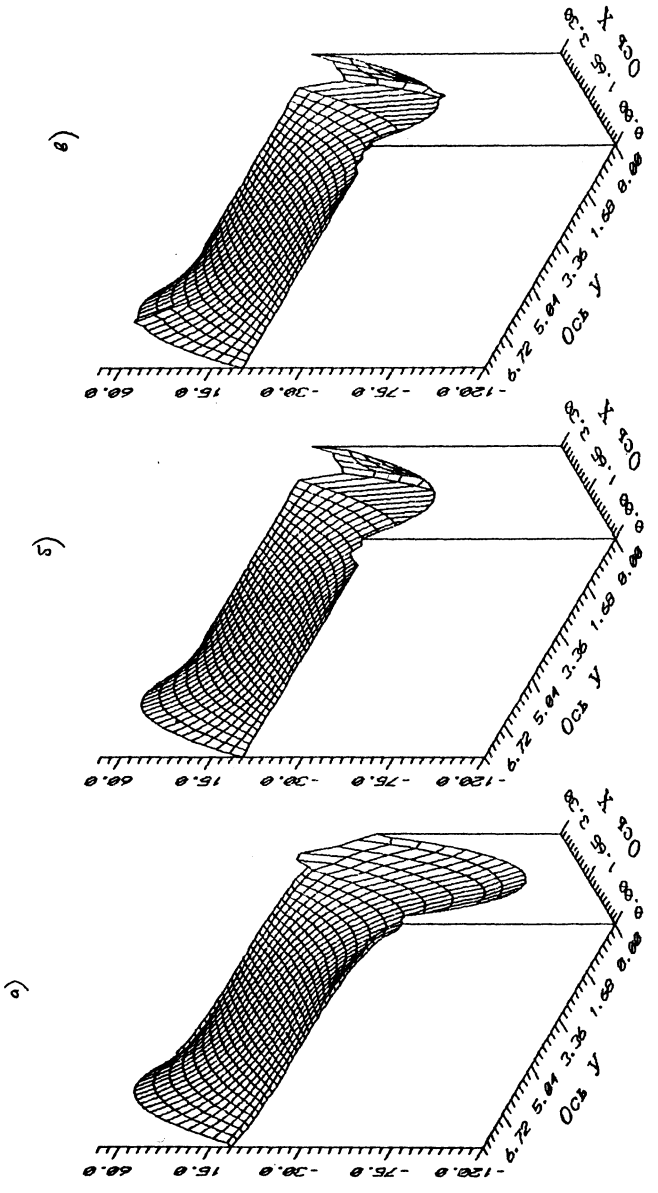

Рис. 3. Результаты расчета напряженности магнитного поля B_y для модельной задачи

в данной модели посредством учета теплового и электрического потоков в виде (3),(4) во внешнем граничном условии. По аналогичным причинам на границе S_2 локализован дополнительный источник тепла. Это полностью совпадает с данными экспериментальных измерений [14]. При реальных значениях напряженности магнитного поля (табл.1,2) возникающая скорость циркуляции 5-10 см/с нивелирует возникающий перепад температур в электролите. Проведенные

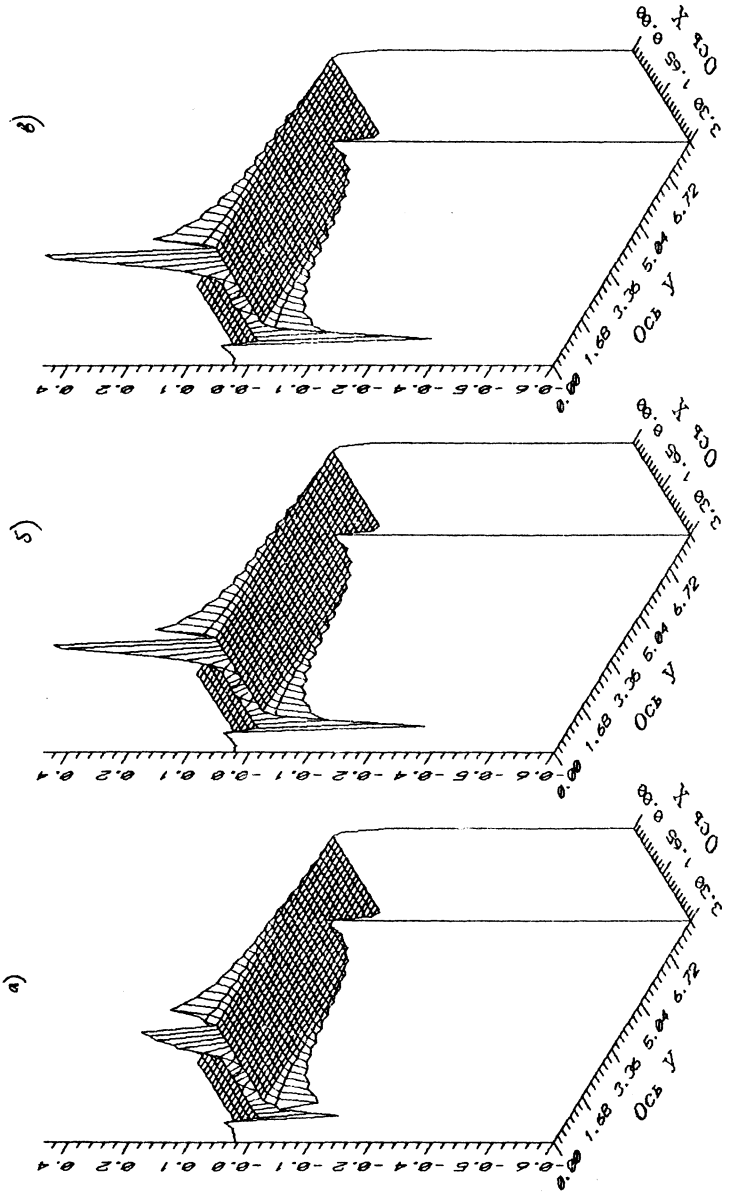

Рис. 4. Результаты расчета напряженности магнитного поля B_z для модельной задачи

расчеты при уменьшенной электромагнитной силе (например, при установке ферромагнитных экранов), когда скорости составляли 0.5-1 мм/с, показали перепад температуры в вертикальном сечении электролита 8-11°С.

Таблица 2

Результаты расчета физических процессов без учета параметров Gr и J_k

Рассчитанные характеристики	$Gr \neq 0$ $J_k \neq 0$	$Gr = 0$ $J_k \neq 0$	$Gr \neq 0$ $J_k = 0$
Макс. разность потенциалов, mB	1420	1420	1420
Макс. значение $\lvert J_x \rvert$, A/m^2	530	517	394
Макс. значение $\lvert J_y \rvert$, A/m^2	342	331	276
Макс. значение $\lvert J_z \rvert$, A/m^2	6164	6192	6257
Температура катода, °С	949	948	945
Температура электролита, °С	956	955	951
Диапазон изменения B_x, G	[-24.2,28.6]	[-25.1,28.7]	[-24.9,29.0]
Диапазон изменения B_y, G	[-23.7,27.5]	[-23.9,27.6]	[-23.9,27.8]
Диапазон изменения B_z, G	[-1,4,1,4]	[-1.4,1.4]	[-1.2,1.3]
Макс. скорость в катоде, см/с	11.4	11.6	11.9
Макс.скорость в электролите, см/с	6.1	6.2	6.4

Таким образом, пренебречь в модели перекрестными эффектами можно, когда их значения меньше приведенных выше пороговых величин. Для данной задачи влияние гравитационной силы на циркуляцию можно не учитывать. После этих упрощений модель рассматриваемых процессов примет вид

$$\mathrm{rot}\left(\frac{1}{\mu}\,\mathrm{rot}\,\mathbf{A}\right)=\mathbf{j}, \tag{42}$$

$$\mathbf{j}=-\sigma(T)\nabla\varphi+\sigma(T)[\mathbf{WH}], \tag{43}$$

$$\rho(\mathbf{W}\ \nabla)\mathbf{W}=-\nabla p+\xi\Delta\mathbf{W}+[\mathbf{jB}], \tag{44}$$

$$\mathbf{B}=\mathrm{rot}\ \mathbf{A}\ , \tag{45}$$

$$\mathrm{div}\ \mathbf{W}=0\ , \tag{46}$$

$$\mathrm{div}(\lambda(T)\nabla T)-\rho C_p\mathbf{W}\nabla T=-\mathbf{j}^2/\sigma(T). \tag{47}$$

7. Промышленнные приложения

Промышленные электролизеры для производства и рафинирования различных материалов можно условно разделить на две большие группы. Первая – это электролизеры с горизонтально расположенными электродами (и, как правило, жидким катодом) и, соответственно, с преобладающей вертикальной компонен-

той электрического тока. К таким аппаратам относятся электролизеры для производства и рафинирования алюминия, получения кальция и другие. Вторая группа - это системы с вертикально расположенными электродами. В этом случае направление тока в различных точках может быть произвольным в зависимости от конфигурации электродов и токоподвода. К таким аппаратам относятся электролизеры для получения магния, лития, электролиза поваренной соли, различные биполярные электрохимические системы. С точки зрения математического моделирования электролизеры первого вида допускают проведение расчетов в вертикальных двумерных разрезах, так как в любое такое сечение попадут и анод, и катод, и, следовательно, могут быть корректно поставлены граничные условия для электрического поля. Аппараты второго сорта могут быть исследованы только на основе трехмерных моделей. Описанный выше подход был применен для численного исследования физических процессов в большинстве перечисленных промышленных аппаратов.

7.1. Электролизер для получения алюминия. Постановка задачи в вертикальных разрезах, результаты расчетов, а также выработанные на их основе технические решения изложены в [27-32].

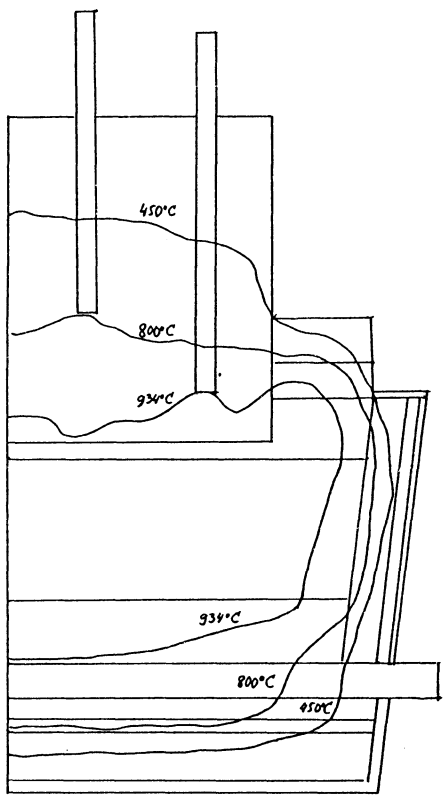

Рис. 5. Электролизер для получения алюминия с наклонными бортами и результаты расчета теплового поля.

Постановка трехмерной задачи в зоне расплавов описана в п.6 настоящей статьи. Ниже будут приведены результаты новых расчетов и выводы из них.

Одной из перспективных конструкций алюминиевых электролизеров является ванна с наклонными бортами (рис.5). Однако экспериментальный подбор технологических параметров, обеспечивающих оптимальный режим работы, чрезвычайно неэффективен. Поэтому для определения этих параметров и применялся вычислительный эксперимент (табл.3). Расчет электролизера при номинальных

Таблица 3.

Результаты расчета физических полей алюминиевого электролизера с наклонными бортами

Параметры электролизера: 1-4 задаваемые 5-11 рассчитанные	варианты								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Сила тока, кА	156	156	156	153	156	156	156	153	153
Уровень металла, см	38	38	38	38	38	38	40	40	40
Межэлектродное расстояние, см	6.5	6.5	6.5	6.5	6.33	6.16	6.5	6.5	6.16
Толщина бортовой изоляции, см	5	2.8	2	5	5	5	5	5	5
Максимальная толщина настыли, см	0	4.4	25.9	8.3	5.2	12.0	0	0	10.5
Минимальная толщина настыли, см	0	4.4	22.9	8.3	5.2	10.9	0	0	0
Рабочее напряжение, В	4.375	4.375	4.375	4.328	4.323	4.271	4.374	4.326	4.231
Среднее значение поперечного тока	738	735	560	698	677	679	707	684	335
Максимальная скорость в металле, см/с	40.7	9.4	5.3	8.4	13.9	7.9	26.7	38.8	37.8
Максимальная скорость в электролите, см/с	6.2	8.4	10.0	8.1	7.7	8.5	7.4	3.2	4.76
Температура электролита,	957.9	960.2	946.6	954.3	958.9	955.3	959.1	958.7	950.4

параметрах (сила тока 156 *kA*, межэлектродное расстояние 6.5см, высота слоя алюминия (жидкого катода) 38 см, удельное электросопротивление электролита 0.47 ом•см) показал, что рассчитанные тепловые и электрические характеристики (температура электролита 957.9°С, рабочее напряжение 4.375 В) близки к реальным значениям. При этом в электролизере практически отсутствует настыль (кристаллизовавшийся расплав), что отрицательно сказывается на показателях работы и сроке службы. Одной из причин этого явилось использование такой же толщины бортовой теплоизоляции, что и на ванне с прямыми бортами, хотя за счет наклона фактическое тепловое сопротивление стенок возросло. При уменьшении толщины засыпки с 35 мм до 28 мм расчеты предсказали формирование удовлетворительной настыли. При сокращении этого параметра до 20 мм обеспечится формирование мощной настыли толщиной не менее 20 см. Форма рабочего пространства (область жидкого расплава) может быть также улучшена за счет уменьшения прихода тепла. Например, снижение силы тока

с 156 до 153 *kA* приводит к уменьшению температуры электролита на 3.6°С и увеличению толщины настыли на 8 см. Аналогичных результатов можно добиться и снижением рабочего напряжения (за счет межэлектродного расстояния или состава электролита) на 0.05-0.1В.

В процессе эксплуатации теплопроводность футеровки электролизера вследствие пропитки ее фторсолями, натрием и алюминием существенно возрастает. Согласно расчетам, увеличение теплопроводности катодных угольных блоков и бортовых плит к концу эксплуатации в 2.0 и 1.8 раза соответственно приводят к существенным изменениям ФРП и теплового режима электролизеров. Если при этом произошла и пропитка шамотного кирпича, т.е. его теплопроводность повышалась в 2 раза, то температура электролита понижается до 953.6°С и образуется хорошая настыль.

Сравнение тепловых балансов электролизеров с наклонными и прямыми бортами показало, что теплопотери первых через катодное устройство ниже на 4квт. Эти потери могут быть скомпенсированы уменьшением рабочего напряжения на 0.07В.

В обсуждении результатов, изложенных в данном параграфе, принимали участие Ю.А.Курашев, Г.Д.Козьмин.

Результаты проведенных расчетов использованы при технической реконструкции одного из предприятий алюминиевой промышленности.

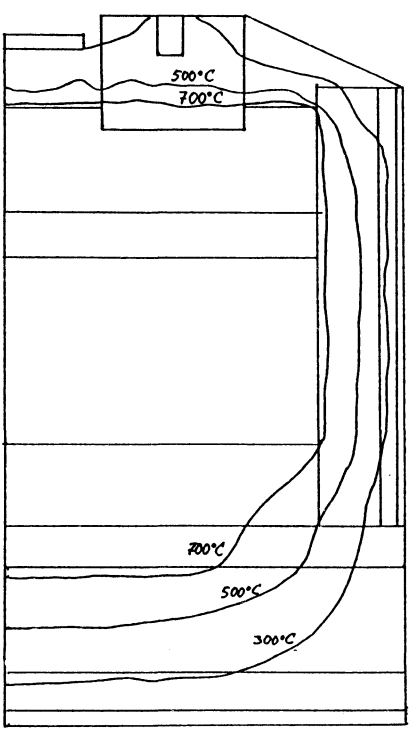

Рис. 6. Электролизер для рафинирования алюминия и результаты расчета теплового поля.

7.2. Электролизер для рафинирования алюминия. Постановка задачи и результаты расчетов теплового и электрического полей опубликованы в [33,34]. Ниже приводятся результаты численного исследования физических процессов в данном аппарате на основе общей модели. Областью расчета являлись либо поперечный вертикальный разрез электролизера (рис.6), либо трехмерная область расплавов. Отклонение рассчитанных и измеренных параметров для действующей проектной конструкции было удовлетворительным.

Таблица 4

Результаты расчета физических процессов электролизера для рафинирования алюминия при различных технологических параметрах

Конструктивное или технологическое изменение	Темп. эл-та °C	Рабочее напряжение, В	Сред. скор. алюмин см/с	Сред. скор. эл-та. см/с	Сред. скор. сплава см/с	Индукция магн. поля B_x, G	Темп. борта °C
Проектный вариант (высота свода 200 мм, МПР 14.5см, Ткр 700° борт. изоляция асбест 10мм шамот 130мм засыпка 10мм магнезит 75мм	782	4.74	6.5	1.4	11.2	84	103
Бортовая изоляция без засыпки	779	4.74	6.5	1.4	11.2	84	113
Бортовая изоляция без засыпки и с уменьшенным в 2р. слоем шам.	779	4.74	5.2	1.3	11.5	84	114
Вариант 2 и высота свода 50мм	778	4.74	6.5	1.4	11.2	84	113
Вариант 2 и сила тока 75кА	785	4.85	7.0	1.5	11.8	87	117
Вариант 2 и сила тока 73кА	774	4.63	5.7	1.3	10.2	82	108
Вариант 2 и МПР 12см	768	4.06	3.9	0.6	8.2	68	94
Вариант 2 и Ткр 730	785	4.74	4.3	1.2	11.2	84	88

В табл. 4 приведены результаты расчетов при различных технологических параметрах. Варианты 1-3 исследуют влияние бортовой теплоизоляции на тепловое поле (как видно, электромагнитное поле при этом не меняется). Так, при удалении засыпки из состава изоляции температура электролита и катодного металла уменьшается на 3°C и температура борта увеличивается на 10°C. При дальнейшем разутеплении (вариант 3) динамика изменения теплового поля сохраняется. Скорости несколько понижаются за счет объема рабочего пространства. При изменении силы тока реакция модели также вполне объяснима. При увеличении силы тока на 2 кА температура электролита возрастает на 6°C, рабочее напряжение – на 110 мВ, скорости в среднем – на 0.5 см/с, температуры внешних поверхностей – на 3-4°C. Результаты расчетов при изменении токовой нагрузки также представлены в табл. 4 (варианты 5-6). При уменьшении межполюсного расстояния на 2.5 см в расчетах наблюдалось снижение температуры процесса на 11°C, рабочего напряжения – на 700 мВ, индукции магнитного поля – на 16 G и, за счет этого, уменьшение скоростей в

среднем на 2 см/с. В силу того, что температуры кристаллизации анодного сплава и электролита, во-первых, отличаются между собой и, во-вторых, известны неточно, были проведены расчеты при различной температуре кристаллизации (варианты 2,8).

В обсуждении результатов, изложенных в данном параграфе, принимали участие С.Я. Черепанов, А.А. Ларионов.

Результаты проведенных расчетов использованы при анализе работы действующих ванн и при проектировании новых конструкций электролизеров на одном из предприятий алюминиевой промышленности.

7.3. Аппарат для электролиза поваренной соли. Одно из основных химических производств – электролиз растворов NaCl с получением на аноде хлора, а на катоде – щелочи и водорода. Известно [6,35], что тепловое и электромагнитное поля оказывают существенное влияние на показатели работы этих аппаратов. Однако их исследование и оптимизация ограничивались усредненными расчетами балансов, а также разработкой эмпирических или регрессионных моделей [6,35]. Распределение полей внутри ванны не рассчитывалось, хотя важность решения такой задачи многократно подчеркивалась [6,35]. В [36] приведен полный обзор моделей расчета электрохимических реакторов данного типа.

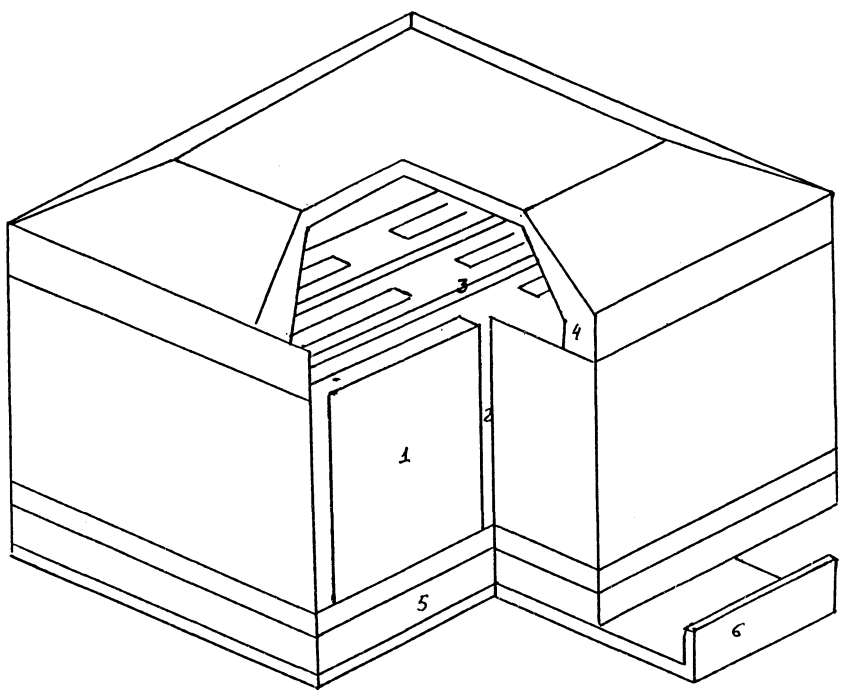

Рис. 7. Аппарат для электролиза поваренной соли.

Областью исследования является электролизер на силу тока 62 кА (рис.7). Корпус, являющийся катодом, выполнен в виде прямоугольного короба [35]. Внутри короба к стенкам приварены каркасы катодных карманов, на которые натянута катодная сетка. На сетчатую поверхность карманов насасывается асбестовая диафрагма. Между катодными карманами образуется анодное пространство и размещаются аноды, укрепленные в днище. Между катодной сеткой и анодами циркулирует анолит. Ток подводится к катоду по катодным шинам, приваренным к его наружной поверхности, а отводится по анодным шинам, приваренным к днищу [35].

Из данного описания следует, что распределение электрического тока имеет существенно трехмерный характер.

Таблица 5

Результаты расчета электрического баланса электролизера для электролиза NaCl.

Статья электрического баланса	Описанная программа,В	Данные измерений и оценочных расчетов, В
Напряжение разложения	2.160	2.160
Перенапряжение и падение напряжения в аноде	0.470	0.550
Перенапряжение и падение напряжения в катоде	0.420	0.220
Падение в электролите	0.370	0.300
Падение в диафрагме	0.170	0.130
Итого рабочее напряжение	3.590	3.360

Некоторые результаты расчетов приведены в табл.5. Как видно, рассчитанный электрический баланс удовлетворительно согласуется с приводимым в литературе. Полученная температура электролиза также находится в допустимом диапазоне.

Таблица 6

Результаты расчета теплового и электрического полей электролизера NaCl при различной силе тока

Результаты расчетов	Сила тока 40кА	Сила тока 45кА	Сила тока 48кА	Сила тока 50кА	Сила тока 62кА
Температура анолита,	57	64	70	73	97
Рабочее напряжение, В	3.21	3.29	3.35	3.39	3.56
Плотность тока анод.(сред), А/м	1166	1312	1399	1458	1808
Плотность тока катод.(сред),А/м	1067	1200	1280	1333	1653
Температура днища	56	63	67	68	90
Температура крышки	32	34	35	36	39
Минимальная кат.плотность тока	398	448	476	498	626
Минимальная анод.плотн.тока	398	448	476	498	626
Минимальная кат.плотн.тока	89	100	107	112	140
Минимальная анод.плотн.тока	159	176	204	222	239

В табл. 6 приведены результаты расчетов при различной токовой нагрузке на ванну. Как известно, при уменьшении силы тока меняется распределение электрического тока по объему электролизера, и некоторые участки катодных и анодных поверхностей становятся неработающими (в смысле протекания электрохимических реакций). Проведенные расчеты позволяют определить минимально возможную силу тока, при которой неработающим становится предельно допустимый процент поверхностей. При проведении расчетов, например, с различным МЭР (межэлектродным расстоянием) или с различными свойствами анолита можно получить зависимости теплового и электрического полей и от этих параметров.

В данной статье приведены результаты расчетов при различной силе тока (см. табл. 6). Как видно из табл.6, при увеличении силы тока в диапазоне 40–62 кА практически линейно возрастают рабочее напряжение и температура анолита. Отметим, что в этой серии расчетов меняется только ток при фиксированных остальных параметрах. Соответственно увеличиваются температуры внешних поверхностей ванны и плотности тока (анодная и катодная).

Рассчитанные плотности тока по всей поверхноости анода и катода позволяют определить действительные анодный и катодный потенциалы и оценить скорости электрохимических реакций. Если перенапряжение водорода на железе вычислять по формуле [37]

$$[\varphi]|_{\gamma}=1.02+0.113\ \lg(\mathbf{jn}),$$

то окажется, что на стальном катоде потенциал разряда водорода в данном диапазоне силы тока составит 1.2–1.3В, что значительно ниже нормального потенциала натрия, равного 2.71. Следовательно, практически при любых реальных значениях силы тока на катоде будет происходить только разряд ионов водорода и классическая схема катодных реакций не изменится.

Таблица 7

Результаты расчета анодной и катодной плотностей тока в центральном продольном ($J_Ц$) и центральном поперечном ($J_Н$) разрезах электролизера NaCl.

Расстояние от подошвы анода, М	J_y катодная А/м^2	J_y анодн, А/м^2	J_x катодная А/м^2	J_x анодная А/м^2
0.00	270	492	1321	1321
0.13	223	443	994	994
0.26	185	353	824	824
0.39	167	354	745	745
0.52	131	344	589	590
0.65	112	222	498	498
0.78	100	98	463	462

Рассчитанный по формуле Нернста нормальный потенциал иона Cl^-

$$\varphi(Cl) = 1.36 - 0.000198\ T \lg a(Cl^-)$$

при полученных значениях температур оказывается выше, чем потенциал выделения кислорода

$$\varphi(OH) = 0.40 - 0.000198\ T \lg a(OH^-),$$

где $a(Cl^-)$ и $a(OH^-)$ – активности соответствующих ионов. Поэтому, как известно, при низких значениях плотности тока на титановом аноде, покрытом окисью рутения, будет выделяться кислород. Расчет перенапряжения по вычисленной плотности тока показывает, что это происходит до достижения плотностью тока величины 35–40 А/м^2. При изменении силы тока в диапазоне 40–62 кА на аноде нет участков с такой плотностью тока (см.табл.7) и, следовательно, на всей поверхности анода выделяется хлор.

В табл.7 приведены распределения плотностей тока по высоте (анода и катода соответственно). Как видно, плотность тока на аноде и катоде (соответственно и интенсивность химических реакций) убывает по мере удаления от днища ванны. Особенно резким это убывание становится на тех участках анодной и катодной поверхностей, которые находятся выше токоразводящей шины. Расчеты показали, что для улучшения равномерности распределения тока целесообразно изменить расположение катодного контакта так, чтобы разводящая шина приваривалась на уровне верхней точки анода. Отметим, что суммарный ток, протекающий через анод, при этом не изменился, и перепад в плотности тока уменьшился только на 10%.

Факт неравномерности распределения тока по высоте анода не отрицался многими авторами [6,35]. Однако количественно исследовать его и предложить некоторые (пусть не кардинальные) технические решения оказалось возможным только с использованием математической модели.

В обсуждении результатов, изложенных в данном параграфе, принимали участие А.П. Киселев, С.Н. Бажин.

Работа по математическому моделированию процессов электролиза растворов NaCl проводится совместно с одним из предприятий химической промышленности.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *В.Т. Иванов, С.А. Щербинин, А.А. Галимов.* Математическое моделирование электротепломассопереноса в сложных системах. -Уфа: УрО АН СССР, 1991, 199с.
2. *В.М. Глазов.* Основы физической химии.- М: Высшая школа, 1981, 456 С.
3. *И.А. Троицкий, В.А. Железнов.* Металлургия алюминия. - М.: Металлургия, 1984, 398 с.
4. *Н.А. Доронин.* Кальций.- М.: Госатомиздат, 1962, 191 с.
5. *С.Л. Стефанюк.* Металлургия магния и других легких металлов.- М: Металлургия, 1985, 199 с.
6. *В.М. Зимин, Г.М. Камарьян, А.Ф. Мазанко.* Хлорные электролизеры. - М: Химия, 1984, 302 с.
7. *А.А. Самарский.* Математическое моделирование и вычислительный эксперимент // Вестник АН СССР, 1979, № 5, с. 38-49.
8. *А.А. Самарский.* Вычислительный эксперимент в задачах технологии // Вестник АН СССР, 1984, № 3, с. 77-88.
9. *Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц.* Электродинамика сплошных сред. - М: Наука, 1982, 680 с.
10. *С.А. Щербинин.* Численное исследование перекрестных термоэлектрических эффектов в электрохими-

ческих системах. 1. Математическая модель // Расплавы, 1990, № 3, с. 80-85.
11. *С.А. Щербинин.* Численное исследование перекрестных термоэлектрических эффектов в электрохимических системах. 2. Результаты численных расчетов // Расплавы, 1990, № 4, с. 54-58.
12. *В.М. Можаев, П.В. Поляков.* Термопотенциалы на электродах в криолит-глиноземных расплавах // Изв. вузов. Цветная металлургия, 1980, № 5, с. 37-41.
13. *Н.Л. Гронь, П.В. Поляков.* Тепловые эффекты на отдельном электроде в расплавленных электролитах в условиях лимитирующей стадии массопереноса // Электрохимия, 1981, т.17, №11, с.1607-1612.
14. *А.А. Быков, В.Ю. Попов, А.Г. Свешников, С.А. Якунин.* Математическое моделирование тока в среде с сильным эффектом Холла // Математическое моделирование, 1989, т.1, № 4, с. 45-53.
15. *S.A. Scherbinin.* Zweidimensionale numerische Simulation von Geschwindigkeit, Stromdichte und Temperatur in einem flussigen Metall // ZAMM, 1994, vol. 74, №9, pp. 1642-1648.
16. *S.A. Scherbinin.* Mathematical Simulation of interactive physical Processes in high temperature electrochemical Devices // Transactions of non-ferrous metal society of China, 1993, vol. 3, № 4, pp. 84-87.
17. *К. Флетчер.* Вычислительные методы в динамике жидкостей. т.2. Методы расчета различных течений. - М: Мир, 1991, 552 с.
18. *К.С. Демирчян, В.Л. Чечулин.* Машинные расчеты электромагнитных полей. - М: Высшая школа, 1986, 240с.
19. *В.П. Ильин.* Численные методы решения задач электрофизики. - М: Наука, 1985, 334 с.
20. *Ю.П. Ладиков, В.Ф. Ткаченко.* Гидродинамические неустойчивости в металлургических процессах. - М: Наука, 1983, 246 с.
21. *Ю.Д. Шевелев.* Пространственные задачи вычислительной аэрогидродинамики. - М: Наука, 1986, 368 с.
22. *Б.М. Берковский, В.К. Полевиков.* Вычислительный эксперимент в конвекции. - Минск: Изд-во "Университетское", 1988, 168 с.
23. *А.А. Самарский.* Теория разностных схем. - М: Наука, 1983, 616 с.
24. *А.В. Бунэ, К.Г. Дубовик, В.И. Полежаев, А.И. Федюшкин.* Тесты и модификации конечно-разностных схем для двумерных уравнений Навье-Стокса. - М: ИПМ АН СССР, 1985, препр. № 260, 60 с.
25. *И.А. Граур, Т.Г. Елизарова, Л.В. Косарев, Б.Н. Четверушкин.* Численное моделирование тепломассообмена в трехмерных кавернах // Математическое моделирование, 1994, т.6, № 5, с. 37-54.
26. *Р. Смит.* Полупроводники. - М: Мир, 1982, 558с.
27. *V.A. Krykovsky, S.A. Scherbinin.* Mathematical Modelling of heat transfer in pots lining materials for production of non-ferrous metals // Light Metals, 1992, pp. 557-562.
28. *В.Т. Иванов, В.А. Крюковский, П.В. Поляков, С.А. Щербинин.* Математическое моделирование теплоэлектрических процессов в алюминиевом электролизере // ДАН СССР, 1986, т.290, № 3, с. 672-675.
29. *С.А. Щербинин.* Численное исследование физических процессов в алюминиевом электролизере // Цветные металлы, 1990, № 2, с. 37-40.
30. *В.Т. Иванов; С.А. Щербинин, О.И. Василевский.* Математическое моделирование конвективного электротеплопереноса в электрохимических системах с жидким электродом // ДАН СССР, 1990, т. 315, № 2, с. 432-435.
31. *С.А. Щербинин.* Математическое моделирование взаимодействующих физических процессов в промышленных электрохимических системах // Электрохимия, 1991,т.27, №5, с.672-677.
32. *О.И. Василевский, В.А. Крюковский, С.А. Щербинин.* Численный анализ циркуляции расплавов и границы металл / электролит в алюминиевых электролизерах // Расплавы, 1994, № 2, с.73-77.
33. *В.И. Савинов, П.В. Поляков, С.Я. Черепанов, С.А. Щербинин.* Исследование теплового и электрического полей электролизера для рафинирования алюминия методом математического моделирования // Цветные металлы, 1988, № 3, с. 34-36
34. *А.А. Арнольд, П.В. Поляков, В.И. Савинов, С.Я. Черепанов, С.А. Щербинин.* Анализ путей интенсификации рафинирования алюминия на основе математической модели // Цветные металлы, 1989, № 10, с.51-53.
35. *А.Л. Ротинян, В.П. Филатов, Г.В. Цибизов.* Оптимизация производства хлора: диафрагменный метод. - М: Химия, 1980, 270 с.
36. *Л.И. Хейфец, А.Б. Гольдберг.* Математическое моделирование электрохимических реакторов // Электрохимия, 1989, т.25, № 1, с. 3-33.
37. *Л.М. Якименко, М.И. Пасманик.* Справочник по производству хлора, каустической соды и основных хлорпродуктов. - М: Химия, 1976, 438 с.

Поступила в редакцию
27.10.94