

УДК 541.135.5

ББК 24.57К76

РАСЧЕТ ОПТИМАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПРОТОЧНЫХ ОБЪЕМНО-ПОРИСТЫХ КАТОДОВ

Кошев А. Н.¹, Гвоздева И. Г.², Кошев Н. А.³

*(Пензенский государственный университет архитектуры
и строительства, Пенза)*

Варенцов В. К.⁴

*(Новосибирский государственный технический
университет, Новосибирск)*

Рассматривается возможность управления электрохимическим реактором с проточными объемно-пористыми электродами из углеграфитового волокнистого материала по критерию равномерности распределения электроактивных компонентов по толщине электрода за счет выбора меняющейся по толщине электропроводности основы. Осуществлена постановка и определены пути решения задачи оптимального управления, показан алгоритм решения. Приведены результаты расчетов и экспериментальных исследований.

Ключевые слова: электрохимическая система, пористый электрод, математическая модель, оптимизация, алгоритм расчета.

¹ Александр Николаевич Кошев, доктор химических наук, зав. кафедрой информационных систем и компьютерного моделирования, профессор (koshev@pguas.ru).

² Ирина Геннадьевна Гвоздева, старший преподаватель (gvozdeva-irina@bk.ru).

³ Николай Александрович Кошев, аспирант.

⁴ Валерий Константинович Варенцов, доктор технических наук, зав. кафедрой химии, профессор.

1. Введение

Углеродные волокнистые материалы (УВМ) используются как для извлечения металлов из разбавленных растворов, так и для интенсификации окислительно-восстановительных электрохимических процессов, не сопровождающихся осаждением металлов [2–5]. В результате теоретических и экспериментальных исследований показано, что эффективность работы углеродных волокнистых электродов (УВЭ) существенно зависит от их удельной электропроводности [7, 9, 12, 14]. Распределение электрохимического процесса в УВЭ определяется профилем потенциала по толщине электрода, который, очевидно, зависит от профиля электропроводности электрода. Задание определенного профиля электропроводности по толщине электрода и токового режима позволяет реализовать требуемое распределение потенциала. Достичь этого можно, используя «наборные» электроды из нескольких слоев УВМ с различной исходной удельной электропроводностью. При этом электропроводность электрода по его толщине будет изменяться скачкообразно на границах слоев УВМ с различной электропроводностью. Удельная электропроводность УВМ зависит от температуры и химического состава среды, в которой проводится термическая обработка исходного материала, что определяет содержание углерода в УВМ. Содержание углерода в этих материалах существенно влияет на их физико-химические свойства [10, 18, 20, 21].

Использование химических методов обработки УВМ в растворах различных окислителей позволяет изменять их удельную электропроводность, не меняя существенно состава УВМ, а также создавать материалы с переменной электропроводностью по толщине электрода.

Перспективным направлением является электрохимическая обработка материала электрода. При этом изменение удельной электропроводности УВМ возможно следующими способами: 1) электродной поляризацией в растворах кислот, щелочей или индифферентных солей; 2) осаждением определенного количества металла или его сплава; 3) осаждением соединений метал-

ла, например, гидроксида. Профиль электропроводности по толщине электрода обеспечивается режимом электролиза, природой и составом электролита, а также видом исходного УВМ [6].

Возможность получения материала проточного трехмерного электрода (ПТЭ), обладающего требуемым распределением электропроводности электрода по его толщине, позволяет ставить и решать задачи по оптимальному выбору такого распределения в зависимости от принятого критерия оптимизации. Очевидно, что наиболее эффективным аппаратом исследования и подбора оптимальных условий функционирования трехмерных проточных электродов является математическое моделирование. В настоящее время существуют достаточно развитые математические модели процессов, протекающих в ПТЭ, в том числе и модели, описывающие процессы с распределенной электропроводностью электрода [8, 13].

В работе [8] приведено построение алгоритма расчета электропроводности твердой фазы системы как функции координаты по толщине электрода для обеспечения равномерного распределения электрохимического процесса по толщине ПТЭ, при этом задача решена как задача математического программирования. Вид функции распределения электропроводности УВМ по толщине пористого электрода при проведении численных расчетов принимался как постоянная, линейная и квадратичная зависимость электропроводности от координаты. В данном исследовании результаты работы [8] используются для построения первого приближения к расчету оптимальной зависимости электропроводности от координаты точки на электроде – $\chi_T(x)$. Дальнейшие шаги по оптимизации предлагается проводить с использованием теории оптимального математического управления, где за управляющее воздействие принята функция $\chi_T(x)$.

2. Постановка задачи

В большинстве электрохимических систем поток заряженных частиц i -го сорта N_i , $i = 1, \dots, n$, в объеме электролита определяется миграционной и конвективной составляющими [16]:

$$(1) \quad N_i = z_i u_i F C_i \text{grad}(E) + C_i V,$$

где z_i , C_i , u_i – соответственно заряд, концентрация и подвижность i -го электроактивного компонента в гомогенной или псевдогомогенной среде; $\text{grad}(E)$ – градиент потенциала электрического поля; V – вектор скорости конвективного переноса раствора. Уравнение (1) необходимо дополнить условием материального баланса в отсутствие гомогенной электрохимической реакции:

$$(2) \quad \frac{\partial C_i}{\partial t} = -\text{div}(N_i).$$

Таким образом:

$$(3) \quad \frac{\partial C_i}{\partial t} = -\text{div}(z_i u_i F C_i \text{grad}(E) + C_i V).$$

В одномерном случае дивергенция вектора (div) совпадает с производной, следовательно:

$$(4) \quad \frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{-\partial(z_i u_i F C_i \text{grad}(E) + C_i V)}{\partial x}.$$

После умножения обеих частей каждого из уравнений (4) на Fz_i и их суммирования получим:

$$(5) \quad F \sum z_i \frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{-\partial\left(\chi \frac{dE}{dx}\right)}{\partial x} - V \cdot F \sum z_i \frac{\partial C_i}{\partial x},$$

где $\chi = \sum z_i^2 u_i F^2 C_i$ – величина, характеризующая электропроводные свойства системы.

Используя известное соотношение [7]

$$(6) \quad \frac{\partial C_i}{\partial x} = -\frac{S_V}{|V|z_i F} J_{Si},$$

где S_V – реакционная поверхность; J_{Si} – плотность поляризующего тока по i -му компоненту, а также соотношения

$$\chi = \frac{1}{\rho} = \frac{1}{\rho_T + \rho_J}, \quad \rho_T = \frac{1}{\chi_T}; \quad \rho_J = \frac{1}{\chi_J},$$

характеризующие электропроводности твердой и жидкой фаз электрохимической системы из (5) получим:

$$(7) \quad F \sum z_i \frac{\partial C_i}{\partial t} = \frac{-\partial \left(\chi \frac{dE}{dx} \right)}{\partial x} + S_v \sum J_{Si}$$

Система уравнений (6), (7) дополняется известными кинетическими уравнениями, связывающими J_{Si} и E в каждой точке электрода x [1]:

$$(8) \quad J_{Si} = j_{0i} \frac{e^{\alpha_i z_i F (E - \varphi_{Ri}) / RT} - e^{(\alpha_i - 1) z_i F (E - \varphi_{Ri}) / RT}}{1 + j_{0i} \cdot e^{\alpha_i z_i F (E - \varphi_{Ri}) / RT} / z_i F K_m C_i},$$

а также естественными граничными условиями:

$$(9) \quad C_i(0, \tau) = C_{0i}, \quad C_i(x, 0) = C_{0i}, \quad \frac{\partial E}{\partial x}(0, t) = \rho_T I(t),$$

$$\frac{\partial E}{\partial x}(L, t) = \rho_{ж} I(t), \quad E(0, x) = \varphi_{Ri}$$

В соотношениях (8), (9) j_{0i} , α_i , φ_{Ri} – соответственно ток обмена, коэффициент переноса и равновесный потенциал i -й электрохимической реакции; R – универсальная газовая постоянная; T – абсолютная температура; K_m – коэффициент массопереноса; I – габаритная плотность тока, подаваемого на электрод.

Для стационарного процесса электролиза металла на ПТЭ уравнение (7) упрощается:

$$(10) \quad \frac{d^2 E}{dx^2} = - \frac{\chi_{ж} \frac{d\chi_T}{dx}}{\chi_T(x)(\chi_T(x) + \chi_{ж})} \frac{dE}{dx} + S_v \left(\frac{1}{\chi_T(x)} + \frac{1}{\chi_{ж}} \right) \sum J_{Si}(x),$$

а граничные условия примут следующий вид:

$$(11) \quad C_i(0) = C_{0i}, \quad \frac{\partial E}{\partial x}(0) = \rho_T I, \quad \frac{\partial E}{\partial x}(L) = \rho_{ж} I,$$

где $\rho_T = \frac{1}{\chi_T(0)}$.

Таким образом, для расчета процесса электролиза из n -компонентного раствора в проточном трехмерном электроде в стационарном случае необходимо решить систему из $(n + 1)$ -го обыкновенного дифференциального уравнения (6), (10) (n уравнений первого и одно уравнение второго порядков) с граничными условиями (11).

Решение задачи в приведенной постановке позволяет достаточно полно описать электрохимические закономерности распределения процесса электролиза в ПТЭ. Однако при непосредственном численном решении задачи могут возникнуть проблемы, связанные с точностью расчетов и в первую очередь классической неустойчивостью системы уравнений, описывающих процесс.

Приведем доказательство классической неустойчивости обобщаемой системы для простейшего случая – выделения из раствора на ПТЭ одного компонента (металла). Обозначим

$$(12) \quad A = \frac{zF}{RT}, \quad B = \frac{j_0}{zFKm}, \quad D = \frac{Sv}{|V|zF}, \quad G = S_v \left(\frac{1}{\chi_\Gamma} + \frac{1}{\chi_\kappa} \right);$$

$$Y_1(x) = E(x) - \varphi_R + Y_1^0; \quad Y_2(x) = \frac{dE}{dx}(x) + Y_2^0; \quad Y_3(x) = C(x);$$

$$Y_1^0 = E(0); \quad Y_2^0 = \left. \frac{dE}{dx} \right|_{x=0}; \quad Y_3^0 = C_0.$$

Тогда система, описывающая процесс электролитического выделения металла в порах проточного объемно-пористого электрода, будет иметь вид:

$$\frac{dY_1}{dx} = Y_2 - Y_2^0 = f_1(Y_1, Y_2, Y_3);$$

$$(13) \quad \frac{dY_2}{dx} = G \left(j_0 \frac{e^{A\alpha(Y_1 - Y_1^0)} - e^{A(\alpha-1)(Y_1 - Y_1^0)}}{1 + \left(\frac{B}{Y_3} \right) e^{A\alpha(Y_1 - Y_1^0)}} \right) = f_2(Y_1, Y_2, Y_3);$$

$$\frac{dY_3}{dx} = D \left(j_0 \frac{e^{A\alpha(Y_1 - Y_1^0)} - e^{A(\alpha-1)(Y_1 - Y_1^0)}}{1 + \left(\frac{B}{Y_3} \right) e^{A\alpha(Y_1 - Y_1^0)}} \right) = f_3(Y_1, Y_2, Y_3)$$

Известно [17], что автономная система дифференциальных уравнений, каковой является система (13), имеет неустойчивое тривиальное равновесное решение ($Y_i(t) = Y_i^0$, $i = 1, 2, 3$), соответствующее точке покоя (Y_1, Y_2, Y_3 – точка покоя, если

$f(Y_1, Y_2, Y_3) = 0$), если характеристическое уравнение линеаризованной системы

$$\frac{dY_i}{dt} = \sum_{K=1}^n \frac{\partial f_i}{\partial Y_K} (Y_K - Y_K^0), \quad i = 1, \dots, n,$$

$$(14) \quad \det \left[\frac{\partial f_i}{\partial Y_K} \Big|_{Y=Y_i^0} - \lambda \delta_K^i \right] = 0;$$

(δ_K^i – символ Кронекера) имеет хотя бы один корень с положительной действительной частью. В нашем случае характеристическим будет уравнение относительно λ :

$$\lambda^3 - \frac{\partial f_2}{\partial Y_1} \lambda = 0,$$

а решение этого уравнения

$$\lambda_1 = 0, \quad \lambda_{2,3} = \pm \sqrt{\frac{\partial f_2}{\partial Y_1}}.$$

Из вида функции f_2 нетрудно заключить, что $\frac{\partial f_2}{\partial Y_1} > 0$.

Наличие корня характеристического уравнения (14) с положительной действительной частью, свидетельствует о неустойчивости системы дифференциальных уравнений (13), а следовательно, и всей системы (6), (10), (11).

Для постановки и решения задачи оптимального математического управления ОПЭ за счет выбора оптимальной зависимости электропроводности электрода от координаты $\Pi_T(x)$ приведем систему дифференциальных уравнений, моделирующих процесс электроосаждения n компонент в стационарных условиях. При этом будем использовать систему обозначений, аналогичную (11), дополненную следующими выражениями:

$$(15) \quad A_i = \frac{z_i F}{RT}; \quad B_i = \frac{j_{0i}}{z_i F K_{mi}}; \quad D_i = \frac{S_v}{uz_i F}; \quad G = \left(\frac{1}{\chi_T} + \frac{1}{\chi_{ж}} \right);$$

$$Y_{2+i}(x) = C_i(x); \quad Y_{2+i}^0 = C_{0i}, \quad i = 1, \dots, n.$$

Получим систему из $n + 3$ обыкновенных дифференциальных уравнений первого порядка:

$$(16) \quad \frac{dY_1}{dx} = Y_2 = f_1(Y_1, Y_2, \dots, Y_{n+2}, Y_{n+3}),$$

$$\frac{dY_2}{dx} = -Y_2 u(x) \frac{\chi_{\text{ж}}}{Y_{n+3}(x)(Y_{n+3}(x) + \chi_{\text{ж}})} + G \sum_{i=1}^n j_{0i} \frac{e^{A_i \alpha_i (Y_1 - Y_1^0)} - e^{A_i (\alpha_i - 1)(Y_1 - Y_1^0)}}{1 + \left(\frac{B_i}{Y_{2+i}} \right) e^{A_i \alpha_i (Y_1 - Y_1^0)}} =$$

$$= f_2(Y_1, Y_2, \dots, Y_{n+2}, Y_{n+3}),$$

$$\frac{dY_{2+i}}{dx} = D_i \left(j_{0i} \frac{e^{A_i \alpha_i (Y_1 - Y_1^0)} - e^{A_i (\alpha_i - 1)(Y_1 - Y_1^0)}}{1 + \left(\frac{B_i}{Y_{2+i}} \right) e^{A_i \alpha_i (Y_1 - Y_1^0)}} \right) = f_{2+i}(Y_1, Y_2, \dots, Y_{n+2}, Y_{n+3}),$$

$$\frac{dY_{n+3}}{dx} = u(x) = f_{n+3}(Y_1, Y_2, \dots, Y_{n+2}, Y_{n+3}).$$

С граничными условиями:

$$(17) \quad Y_2(0) = \rho_{\Gamma} I; \quad Y_2(L) = \rho_{\text{ж}} I; \quad Y_{2+i}(0) = Y_{2+i}^0; \quad i = 1, \dots, n;$$

$$Y_{n+3}(0) = \chi_{\Gamma}(0).$$

Замена $u(x) = d\chi_{\Gamma}(x)/dx$ сделана нами из соображений упрощения расчетов. Нам представляется удобным считать искомой управляющей функцией функцию $u(x) = d\chi_{\Gamma}(x)/dx$. Зная величину $d\chi_{\Gamma}(x)/dx$ в каждой точке электрода и некоторое начальное значение $\Pi_{\Gamma}(0)$, которое подбирается на начальной стадии оптимизации по методу, описанному в [8], легко рассчитать

$$\chi_{\Gamma}(x) = \chi_{\Gamma}(0) + \int_0^x \frac{d\chi_{\Gamma}}{dx} dx.$$

Введение в систему (20) дифференциального уравнения относительно неизвестной функции $Y_{n+3} = \chi_{\Gamma}(x)$ позволит нам в дальнейшем сформулировать задачу оптимального математического управления и использовать для ее решения принцип максимума С.Л. Понтрягина.

Таким образом, задача заключается в определении функции $u(x)$, такой, чтобы решение уравнений (16)–(17) удовлетворяло критерию наилучшей равномерности распределения плотности тока по толщине ПТЭ. В качестве критерия равномерности предлагается использовать следующий интегральный критерий:

$$(18) \sigma = \int_0^L \left(\frac{I}{L} - \sum J_{Si}(Y_1, Y_3, \dots, Y_{n+2}) \right)^2 dx \rightarrow \min .$$

Использование такого критерия предполагает решение задачи по оптимизации равномерности процесса на ПТЭ по всем электроактивным компонентам процесса. В случае, когда необходимо добиться равномерности распределения парциальных плотностей тока и металла для отдельных компонентов электролита, во втором слагаемом под знаком интеграла должны суммироваться только интересующие нас плотности тока.

2.1. МЕТОД РЕШЕНИЯ

Задачу (16)–(18) будем решать при помощи принципа максимума Л.С. Понтрягина. Для этого, согласно методу, добавим к системе (16)–(17) еще одно уравнение, соответствующее критерию оптимального управления:

$$(19) \frac{dY_0}{dx} = \left[\frac{I}{L} - \sum J_{Si}(Y_1, Y_2, \dots, Y_{n+2}, Y_{n+3}, u) \right]^2 = \\ = f_0(Y_1, Y_2, Y_3, \dots, Y_{n+2}, Y_{n+3}) \\ Y(0) = 0 .$$

Далее, следуя принципу максимума, запишем сопряженную систему дифференциальных уравнений относительно вновь вводимых в рассмотрение функций $\psi_i(x)$, $i = 0, \dots, n + 3$, с соответствующими начальными условиями согласно следующим формулам [15]:

$$(20) \frac{d\psi_i}{dx} = - \sum_{j=0}^{n+2} \psi_j \frac{\partial f_j}{\partial Y_i}, \quad i = 0, \dots, n + 3 ; \\ \psi_0(0) = 1; \quad \psi_1(L) = \psi_2(L) = \dots = \psi_{n+3}(L) = 0 .$$

Функции f_j имеют следующий вид:

$$f_0(Y_1, Y_2, \dots, Y_{n+2}, Y_{n+3}) = \left[\frac{I}{L} - \sum J_{Si}(Y_1, Y_2, \dots, Y_{n+2}, Y_{n+3}, u) \right]^2, \\ f_1(Y_1, Y_2, \dots, Y_{n+2}, Y_{n+3}) = Y_2,$$

$$f_2(Y_1, Y_2, \dots, Y_{n+2}, Y_{n+3}) = -Y_2 u(x) \frac{\chi_{\text{ж}}}{Y_{n+3}(x)(Y_{n+3}(x) + \chi_{\text{ж}})} +$$

$$+ G \sum_{i=1}^n j_{0i} \frac{e^{A_i \alpha_i (Y_1 - Y_1^0)} - e^{A_i (\alpha_i - 1)(Y_1 - Y_1^0)}}{1 + \left(\frac{B_i}{Y_{2+i}} \right) e^{A_i \alpha_i (Y_1 - Y_1^0)}},$$

$$f_{2+i}(Y_1, Y_2, \dots, Y_{n+2}, Y_{n+3}) = D_i \left(j_{0i} \frac{e^{A_i \alpha_i (Y_1 - Y_1^0)} - e^{A_i (\alpha_i - 1)(Y_1 - Y_1^0)}}{1 + \left(\frac{B_i}{Y_{2+i}} \right) e^{A_i \alpha_i (Y_1 - Y_1^0)}} \right),$$

$$i = 1, \dots, n, f_{n+3}(Y_1, Y_2, \dots, Y_{n+2}, Y_{n+3}) = u(x).$$

Нетрудно видеть, что выражения $d\psi_i/dx$ не сложны в вычислении, но получаются достаточно громоздкими, и по этой причине их окончательный вид не приводится в данной работе. По той же причине мы опускаем окончательное выражение для функции Гамильтона, минимизация которой по управляющему воздействию $u(x)$ позволяет рассчитывать оптимальное распределение электропроводности ПТЭ как функции координаты по толщине электрода. При этом функция Гамильтона строится по формуле:

$$(21) H(x, Y_0(x), \dots, Y_{n+3}(x), \psi_0(x), \dots, \psi_{n+3}(x), u(x)) =$$

$$= \sum_{i=0}^{n+3} \psi_i(x, Y_i, u) f_i(x, \psi_i, u)$$

Согласно принципу максимума С.Л. Понтрягина, если управление

$$(22) \tilde{u} = (\tilde{u}_1, \tilde{u}_2, \dots, \tilde{u}_m), \tilde{u}_i = \tilde{u}(x_i), x_0 = 0, x_m = L, i = 1, \dots, m,$$

и, соответственно, решения $Y_i(x)$ системы (16)–(17) доставляют минимум функционалу (18), то существуют решения $\psi_i(x)$ системы (20) такие, что точка \tilde{u} является стационарной точкой функции Гамильтона по u при всех $x \in [0, L]$.

2.2. АЛГОРИТМ РЕШЕНИЯ

Последняя теорема позволяет записать следующий итерационный алгоритм решения задачи, использующий метод градиентного спуска для минимизации функции Гамильтона.

Предположим, что нами уже выполнены k итераций и определены значения функции управления на k -м шаге минимизации $u^k(x) = (u_1^k, u_2^k, \dots, u_m^k)$, где нижний индекс соответствует координате x_i на электроде. Тогда $(k + 1)$ -ю итерацию осуществим следующим образом:

$u^{k+1}(x) = (u_1^{k+1}, u_2^{k+1}, \dots, u_m^{k+1})$ вычисляем по формуле:

$$(23) \quad u_j^{k+1} = u_j^k + \lambda \left(\frac{\partial H}{\partial u} \right)_{ij}^k, \quad j = 1, \dots, m.$$

При этом частная производная $\partial H / \partial u$ нами предварительно аналитически вычислена, что не сложно было получить из выражения (21), однако аналитическое выражение градиента громоздко и здесь не приводится.

При заданных значениях $u^{k+1}(x)$ интегрируем систему (16)–(17). Интегрирование системы проводилось по методам *GEAR* и Рунге–Кутта (*RK*) [11, 22] при этом использовался метод «стрельб», посредством которого задача (16)–(17) сводится к задаче Коши.

Используя найденные функции Y^{k+1} , интегрируем систему (20), находим P^{k+1} .

Вычисляем функционал Φ^{k+1} и сравниваем с Φ^k . Должно выполняться $\sigma^{k+1} \leq \sigma^k$, в противном случае в формуле (23) уменьшаем значение λ и расчет повторяем.

Вычисляем функцию H при известных значениях Y^{k+1} и P^{k+1} .

По формуле (18) находим u^{k+2} , и если оно отличается от u^{k+1} на величину, большую некоторой заданной, продолжаем вычислительный процесс по той же схеме, п. 1)–6); если u^{k+2} и u^{k+1} отличаются мало, то процесс решения заканчивается.

Искомую функцию распределения электропроводности твердой фазы $\chi_T(x) = \frac{dY_{n+3}}{dx}$ считаем решением задачи оптимального выбора переменной электропроводности по толщине электрода.

Очевидно, как и в большинстве задач оптимизации и оптимального управления, успех в решении практической задачи зависит от начального значения управляющего воздействия, которое мы находим в соответствии с методом, опубликованным в работе [8].

Приведенный метод и алгоритм решения задачи оптимального управления достаточно сложен в реализации при проведении численных расчетов по причинам классической некорректности задачи, неустойчивости ее по правой части и начальным данным, указанным ранее. Кроме того, заметим, что система дифференциальных уравнений (6), (10), (11), являющаяся математической моделью рассматриваемого электрохимического процесса, представляет собой краевую задачу с граничными условиями, заданными как на левом, так и на правом конце интервала изменения свободной переменной процесса – координаты по толщине электрода. Это приводит при интегрировании системы к решению двухточечной граничной задачи методом «стрельбы», что естественно осложняет расчеты.

2.3. РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЁТОВ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Экспериментальные исследования проводились для процесса электроосаждения меди из сернокислого электролита состава (г/л): Cu – 0,16; H₂SO₄ – 25; (NH₄)₂SO₄ – 80; объемом 250 мл, циркулирующего между промежуточной емкостью и электролизером с проточным электродом из углеграфитовых волокнистых материалов (УВМ). Электроосаждение меди проводили в гальваностатических условиях. Катод толщиной 6 мм состоял из 5 слоев УВМ, анод – платиновая проволока, токоподвод – пластина из перфорированного титана, покрытая тонким слоем меди. Использовалась схема тыльной по отношению к противо-

электроду подачи раствора с тыльным токоподводом (рис. 1). Массу металла, выделившегося на каждый слой, определяли по разнице массы слоя УВМ до и после электролиза.

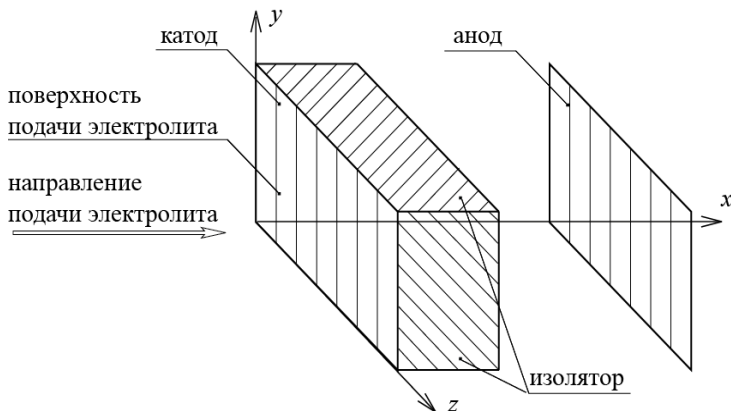


Рис. 1. Схема проточного объемно-пористого электрода

При проведении экспериментальных исследований и расчетов были использованы проточные трехмерные электроды (ПТЭ) из УВМ, марки и свойства которых приведены в таблице 1.

Параметры процесса были приняты следующими: $v(0) = 0,4$ см/с; $\chi_{ж} = 0,1$ См./см; $I = 0,05$ А/см². Электрохимические константы процесса, необходимые при проведении расчетов, выбраны соответствующими справочным данным [19].

Результаты расчетов оптимального распределения электропроводности ПТЭ для некоторых промежуточных итераций приведены в таблице 2.

В данной таблице строка, соответствующая маркеру ОПТ – приближение, принятое за оптимальное распределение электропроводности; НБ – реальное распределение электропроводности наиболее близкое к оптимальному, которое можно получить из используемых в данной работе УВМ; Э₃ – наилучшее распределение электропроводности, найденное экспериментальным

путем; \mathcal{E}_p – расчетное распределение электропроводности, соответствующее наилучшему экспериментальному.

Таблица 1. Свойства углеродных волокнистых материалов

№ материала	Марка материала	Электропроводность, χ_T , См/см	Радиус волокна, r , мкм	Удельная поверхность, S_v , см ² /см ³	Пористость, ε	Плотность, ρ , г/см ³
1	КНМ	0,008	6,1	200	0,94	1,55
2	АНМ	0,015	6,1	210	0,94	1,6
3	НТМ-100	0,076	5,4	250	0,93	1,7
4	ВИНН-250	0,101	4,5	270	0,93	1,8
5	ВИНН-250-2	0,2	4,5	270	0,93	1,8
6	Карбонет-калон ТК-24	0,41	3,5	760	0,87	2
7	ВНГ-50	0,46	6	280	0,92	1,9

Результаты расчетов и экспериментальных исследований показывают хорошее их согласование, а также эффективность использования предложенного метода расчета для оптимизации распределения металлического осадка по толщине проточного трехмерного электрода.

Таблица 2. Распределение электропроводности (χ_T) и соответствующее ему распределение металлического осадка ($P_{мет}$) по толщине ПТЭ на промежуточных итерациях оптимизации, P_{max}/P_{min} – критерий равномерности распределения осадка по толщине ПТЭ.

Обозначение итерации	Номер слоя электрода					$\frac{P_{max}}{P_{min}}$	
	1	2	3	4	5		
I_1	χ_T	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	42,00
	$P_{мет}$	0,4	0,04	0,31	1,31	1,68	
I_2	χ_T	0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	3,95
	$P_{мет}$	0,86	0,43	0,74	1,42	1,7	

Обозначение итерации		Номер слоя электрода					$\frac{P_{\max}}{P_{\min}}$
		1	2	3	4	5	
I_3	χ_T	0,01	0,2	0,2	0,2	0,4	1,72
	$P_{\text{мет}}$	1,21	1,02	1,28	1,61	1,7	
I_4	χ_T	0,005	0,2	0,2	0,2	0,4	1,61
	$P_{\text{мет}}$	1,22	1,05	1,28	1,61	1,7	
I_5	χ_T	0,005	0,2	0,4	0,4	0,4	1,53
	$P_{\text{мет}}$	1,26	1,14	1,4	1,65	1,71	
I_6	χ_T	0,005	0,2	0,4	0,4	0,2	1,42
	$P_{\text{мет}}$	1,31	1,23	1,48	1,67	1,71	
I_7	χ_T	0,05	0,2	0,4	0,5	0,2	1,30
	$P_{\text{мет}}$	1,33	1,28	1,51	1,68	1,71	
ОПТ	χ_T	0,05	0,4	0,5	0,6	0,15	1,19
	$P_{\text{мет}}$	1,43	1,43	1,6	1,7	1,71	
НБ	χ_T	0,08	0,46	0,46	0,46	0,2	1,31
	$P_{\text{мет}}$	1,35	1,30	1,53	1,68	1,72	
\mathcal{E}_p	χ_T	0,08	0,015	0,076	0,21	0,46	1,28
	$P_{\text{мет}}$	1,35	1,63	1,73	1,72	1,67	
\mathcal{E}_s	χ_T	0,08	0,015	0,076	0,21	0,46	1,39
	$P_{\text{мет}}$	1,31	1,72	1,35	1,23	1,4	

Литература

1. БЕК Р.Ю., ЗАМЯТИН А.П. Коэффициент массопередачи и доступная электролизу поверхность проточных волокнистых углеграфитовых электродов // Электрохимия. – 1978. – Т. 14, №8 – С. 1196–1201.
2. ВАРЕНЦОВ В.К., ВАРЕНЦОВА В.И. Электролиз с углеродными волокнистыми электродами в решении вопросов ресурсосбережения и обезвреживания металлосодержащих растворов производства печатных плат // Гальванотехника и обработка поверхности. – 1998. – Т. 6, №2. – С. 36–46.

3. ВАРЕНЦОВ В.К. *Электролиз с объёмно-пористыми проточными электродами в гидрометаллургии благородных металлов* // Известия СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1984. – Вып. 6, №17. – С. 106–120.
4. ВАРЕНЦОВ В.К. *Электрохимические реакторы для извлечения благородных металлов из растворов переработки минерального сырья и обезвреживания растворов* // Химия в интересах устойчивого развития. – 1997. – Т.5., №2. – С. 247–13.
5. ВАРЕНЦОВ В.К. *Использование проточных объёмно-пористых электродов для интенсификации электрохимических процессов* // Сборник. Интенсификация электрохимических процессов / Ред. А.П. Томилов. – М.: Наука, 1988. – С. 94–118.
6. ВАРЕНЦОВ В.К., ВАРЕНЦОВА В.И. *Модификация электродных свойств углеродных волокнистых материалов электролизом в водных растворах* // Электрохимия. – 2001. – Т. 37, №7. – С. 811–820.
7. ВАРЕНЦОВ В.К., КОШЕВ А.Н. *Математическое моделирование электрохимических процессов в проточных трехмерных электродах* // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1988. – Вып. 5, №17. – С. 117–125.
8. ГВОЗДЕВА И.Г., КОШЕВ А.Н., ВАРЕНЦОВ В.К. *Управление электрохимическим реактором с проточными трехмерными электродами за счет оптимального распределения электропроводности систем* // Управление большими системами. –2010. – №29 – С. 184 –200.
9. ЖЕРЕБИЛОВ А.Ф., КОШЕВ А.Н., ВАРЕНЦОВ В.К. *К вопросу о распределении поляризации внутри проточного объёмно-пористого электрода* // Известия СО АН СССР. Сер. хим. наук. – 1984. – Вып. 2, №4 – С. 43–48.
10. КОНКИН А.А. *Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы*. – Мн.: Наука и техника, 1982. – 272 с.
11. КОШЕВ А.Н., ВАРЕНЦОВ В.К., ЧИРКИНА М.А., КАМБУРГ В.Г. *Математическое моделирование и тео-*

- рия распределения поляризации в электрохимических реакторах с проточными объемно-пористыми катодами // Математическое моделирование. – 2011. – №8. – С. 110–126.*
12. КОШЕВ А.Н., ВАРЕНЦОВ В.К., ГЛЕЙЗЕР Г.Н., ТРОЯН Г.Ф. *К вопросу оптимального управления электролизом на проточных объемно-пористых электродах // Электрохимия. – 1992. – Т. 28, Вып. 9. – С. 1265–1271.*
 13. КОШЕВ А.Н., ВАРЕНЦОВ В.К., ЧИРКИНА М.А. *Анализ математических моделей и теория распределения поляризации проточных объемно-пористых электродов // Физикохимия поверхности и защита материалов, – 2009. – Т. 45, №4. – С. 441–448.*
 14. МАСЛИЙ А.И., МЕДВЕДЕВ А.Ж., ПОДДУБНЫЙ Н.П. *Динамика осаждения металла на пористый электрод с низкой исходной проводимостью при проточном режиме работы электрода и высокой скорости потока раствора // Электрохимия. – 2006. – Т. 42, №10. – С. 1237–1244.*
 15. МОИСЕЕВ Н.Н. *Элементы теории оптимальных систем. – М.: «Наука», главная редакция физико-математической литературы, 1974 – 37 с.*
 16. НЬЮМЕН ДЖ. *Электрохимические системы. – М.: Мир, 1977. – 463 с.*
 17. ПОНТРЯГИН Л.С. *Обыкновенные дифференциальные уравнения. – М.: Гос. изд-во физико-мат. лит., 1961. – 255 с.*
 18. СИМАМУРА С. и др. *Углеродные волокна: Пер. с японск. / Под ред. Симамура С. – М.: Мир, 1987. – 304 с.*
 19. *Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. – Л.: Химия, 1981. – 168 с.*
 20. ТАРКОВСКАЯ И.А. *Окисленный уголь. – Киев: Наукова думка, 1981. – 200 с.*

21. ФИАЛКОВ А.С. *Углерод. Межслоевые соединения и композиты на его основе.* – М.: Аспект-Пресс, 1997. – 718 с.
22. HINDMARCH A.C. *Gear: Ordinary Differential Equation System Solver LLL Report UCSD-30001.* Rev. 3. – 1974

CALCULATION OPTIMAL CONDUCTIVITY OF FLOWING VOLUME-POROUS CATHODES

Alexander Koshev, Penza State University of the Architecture and Building, Penza, Dr. Sci., professor (koshev@pguas.ru).

Irina Gvozdeva, Penza State University of the Architecture and Building, lecturer, Penza.

Valery Varentsov, Novosibirsk State Technical University, Dr. Sci.

Abstract: The possibility is considered of controlling an electrochemical reactor with flowing volume-porous coal-graphite fibroid cathodes by varying the distribution through depth of conductivity of the base to attain the flat distribution through depth of electroactive components.

The optimal control problem is set and the algorithm for its solution is suggested. The results of calculations and experiments are outlined.

Keywords: electrochemical system, porous electrode, mathematical model, optimization, algorithm.

*Статья представлена к публикации
членом редакционной коллегии А. В. Добровидовым*