

21.36
- 77



Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігі
С. Торайғыров атындағы Павлодар мемлекеттік университеті

Министерство образования и науки Республики Казахстан
Павлодарский государственный университет им. С. Торайгырова

**Ф.К. БОЙКО, А.Б. КУВАЛДИН,
Е.В. ПТИЦЫНА**

**ЭЛЕКТРОЛИЗНЫЕ
ЭЛЕКТРОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ
УСТАНОВКИ С ПИТАНИЕМ
ТОКОМ СЛОЖНОЙ ФОРМЫ**

УЧЕБНОЕ ПОСОБИЕ

621.36
Б-72

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

ПАВЛОДАРСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
им С. ТОРАЙГЫРОВА

Ф.К. БОЙКО, А.Б. КУВАЛДИН, Е.В. ПТИЦЫНА

ЭЛЕКТРОЛИЗНЫЕ ЭЛЕКТРОТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ УСТАНОВКИ С ПИТАНИЕМ ТОКОМ СЛОЖНОЙ ФОРМЫ

Учебное пособие
по курсам

*«Теоретические основы электрохимии»,
«Резонансные электротехнологические процессы»,
«Электротехнологические промышленные установки»*
Для студентов специальности 210440 «Электроснабжение»

2005

Введение

На промышленных предприятиях в настоящее время находятся в эксплуатации энергоемкие электролизные электротехнологические установки (ЭТУ). Удельный расход электроэнергии в электротехнологических процессах составляет от 3000+4000кВт·ч/т (в гидрометаллургии при получении каустической соды, и электрорафинировании тяжелых цветных металлов) до 16000кВт·ч/т (в процессах электроэкстракции щелочных и щелочноземельных металлов).

Пути снижения энергоемкости ЭТУ: осуществление механизации, автоматизации технологического процесса, разработка новых конструкций установок и применения новых материалов, совершенствование технологического процесса и организации производства, а так же совершенствование электрического режима с применением токов сложной формы (ТСФ).

Род тока и полярность, используемые в электротехнологии, разнообразны: переменный ток промышленной частоты; переменный ток низких, средних, высоких частот; постоянный ток; реверсивный; импульсный ток различной амплитуды, длительности и скважности прямых и обратных импульсов; выпрямленный ток с регулируемой переменной составляющей и др. [1-4]. Разновидности ТСФ и соответствующие электротехнологические процессы приведены в табл. В.1. Изменение электрического режима, связанного с использованием ТСФ, позволяет получать в различных электротехнологических процессах определенные позитивные электрические и технологические эффекты, что отражено в табл. В.2.

Задачи инженерного проектирования новых конструкций установок или источников питания тесно связаны с решением задач моделирования плазменных процессов, процессов в электролитах и т.д. Математическое описание технологических процессов получают на основе решения уравнений Максвелла, дополненных уравнением непрерывности.

УДК: 621.36:621.317.353 (075.8)
ББК 31.2
Б 77

Рекомендовано ученым советом ПГУ им. С. Торайгырова

Рецензенты: доктор технических наук, профессор Е.В. Долбинин;
доктор технических наук, профессор Б.Б. Утегулов;
кандидат технических наук, профессор М.М. Каирбаев

Бойко Ф.К., Кувалдин А.Б., Птицына Е.В.
Б 77

Электролизные электротехнологические установки с питанием током сложной формы. – Павлодар.: НИЦ ПГУ им. С. Торайгырова, 2005. – 83 с.

ISBN 9965-539-65-0

Рассматриваются физические основы и математическая формализация процессов в растворах сильных и слабых электролитов, расплавах электролитов, кинетика приэлектродных процессов при протекании токов сложной формы, то есть процессы взаимодействия электромагнитного поля и вещества. Уделено внимание свойствам заряженных частиц в этих процессах, определяющих механизм явлений при использовании токов сложной формы. Рассмотрены способы управления энергией и траекторией движения частиц в потоках электролитов и источники питания для электролизных установок с использованием токов сложной формы (при нестационарном электролизе).

Для студентов специальности 210440 «Электроснабжение».

ISBN 9965-539-65-0

Б 2202070000
00 (05)-05
академик С.Бейсембаев
атындагы ғылыми

© Бойко Ф.К., Кувалдин А.Б., Птицына Е.В.

© Павлодарский государственный университет им. С. Торайгырова, 2005.

В векторной форме уравнения имеют вид [5]:

$$\text{rot} \vec{H} = \vec{\delta} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \rho \vec{v} = \gamma \vec{E} + j\omega \epsilon_a \vec{E} + \rho \vec{v} \quad (1.1)$$

$$\text{rot} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} = -j\omega \epsilon_a \vec{H} \quad (1.2)$$

$$\text{div} \vec{B} = 0 \quad (1.3)$$

$$\text{div} \vec{E} = \rho_{\text{своб}} / \epsilon_a \quad (1.4)$$

$$\text{div} \left(\vec{\delta} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \rho \vec{v} \right) = 0 \quad (1.5)$$

В уравнениях (1.1)-(1.5) использованы следующие обозначения для параметров поля и среды:

δ – плотность тока проводимости, А/м²; $\frac{\rho_{\text{своб}}}{\epsilon_a}$ – плотность свободных зарядов, Кул/м³; ρ, v – объемная плотность зарядов и скорость их перемещения, м/с; μ_a, ϵ_a – комплексные магнитная и диэлектрическая проницаемости, зависящие от частоты; τ – время, с.

Форма представления закона полного тока изменяется и для случая анализа поведения сверхпроводников в магнитном поле. Тогда первое уравнение Максвелла представляют в следующем виде:

$$\text{rot} \vec{H} = \left(\vec{\delta}_n + \vec{\delta}_c(\omega_F; \omega_0) + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} \right) \quad (1.7)$$

В выражении (1.7) величина $\vec{\delta}_n = \gamma_n \vec{E}$ – соответственно нормальная плотность тока, связанная с напряженностью электрического поля законом Ома, и проводимость электронной жидкости, связанная с нормальными (максвелловскими) свойствами электронов; $\vec{\delta}_c(\omega_F; \omega_0) = q_e \cdot n_c(\omega_F; \omega_0) \cdot \vec{v}_c(\omega_F; \omega_0)$ –

Род тока и полярность применяемые в ЭТУ

Наименование ЭТУ	Род тока и полярность
Электротермические (дуговые сталеплавильные печи)	Переменный ток промышленной частоты Постоянный ток Переменный несинусоидальный ток с постоянной составляющей
Электрохимические (электролизные, гальванические)	Постоянный ток Пульсирующий ток с регулированием амплитуды, длительности, скважности прямых и обратных импульсов Выпрямленный ток с регулированием переменной составляющей
Установки электрошлакового переплава	Переменный ток промышленной частоты Переменный ток пониженной частоты ($2 \div 10 \text{ Гц}$) Реверсивный ток симметричный и несимметричный Переменный ток с постоянной составляющей переменной полярности
Установки химико-термической обработки в электрическом разряде	Постоянный ток Импульсный ток с регулированием амплитуды, длительности и скважности импульсов
Установки для электрофизикохимической обработки (электроэрозионной, электроконтактной, анодномеханической и др.)	Импульсный ток (униполярные импульсы, униполярные с постоянной составляющей, симметричные знакопеременные длительностью от $10^{-7} \div 10^{-1} \text{ с}$, скважностью от 1,05 до 10)
Установки индукционного и диэлектрического нагрева	Переменный ток пониженной частоты ($0,5 \div 50 \text{ Гц}$) Переменный ток промышленной частоты Переменный ток средних частот ($50 \text{ Гц} \div 66 \text{ кГц}$) Переменный ток высоких частот ($66 \text{ кГц} \div 300 \text{ МГц}$) Переменный ток сверхвысоких частот ($0,3 \text{ ГГц} \div 22,125 \text{ ГГц}$)
Установки инфракрасного нагрева и осветительные установки	Переменный ток промышленной частоты Импульсный ток
Сварочные	Переменный ток промышленной частоты Постоянный ток прямой полярности Постоянный ток обратной полярности Пульсирующий ток

взаимосвязи между различными стадиями электротехнологического процесса, и свойства заряженных частиц в этих процессах.

Физические процессы взаимодействия электромагнитного поля и вещества возможно исследовать с позиций анализа сил, действующих на заряженные частицы с учетом волновых свойств частиц. Из сопоставления электрических колебаний и колебаний зарядов следует, что энергии электрического поля аналогична потенциальной энергии упругой деформации зарядов, а энергии магнитного поля аналогична кинетической энергии заряженных частиц. Жесткость связи (или упругие свойства) смещаемых зарядов определяет емкость, а инерционность (масса) смещаемых частиц играет роль индуктивности. Смещение частиц из положения равновесия под воздействием внешней электрической силы соответствует заряду, а скорость движения частиц – силе тока. Соответственно анализ соотношения сил позволяет получить уравнение энергии для исследуемого электротехнологического процесса, аналогичное выражению (1.8). Выявление закономерностей при исследовании физических процессов необходимо для разработки электрических аналогов ЭТУ, и использования наиболее эффективных методик моделирования при решении задач аналитического конструирования установок с питанием ТСФ.

Для движущегося или колеблющегося заряда в веществе, обладающего массой и ускорением, на основании принципа Даламбера можно составить уравнение динамического равновесия, используя квантово-механический (многочастичный или одночастичный) или классический подходы.

Классический подход, в отличие от квантово-механического, позволяет ввести в анализ процессов в ЭТУ понятия амплитуд колебаний и перемещений зарядов, кинетической и потенциальной энергий, что важно для последующего изучения энергетики процессов при протекании ТСФ.

плотность тока, обусловленная сверхпроводящими свойствами электронов (в термодинамически неравновесной системе) и выраженная через заряд, число и скорость движения электронов. Следовательно, первое уравнение Максвелла для электротехнологических задач целесообразно представлять в форме (1.6-1.7).

Для описания энергетических соотношений в электротехнологических процессах, связанных с взаимодействием электромагнитного поля и вещества используется теорема Умова-Пойтинга. В комплексной форме для цепи переменного тока теорема имеет вид:

$$-\oint \vec{H} d\vec{S} = \int_V \gamma E^2 dV + j2\omega \int_V \left(\frac{\mu_a H^2}{2} - \frac{\epsilon_a E^2}{2} \right) dV. \quad (1.8)$$

Здесь $-\oint \vec{H} d\vec{S} = \vec{S}$ – полная мощность в цепи переменного тока; $\int_V \gamma E^2 dV$ – активная мощность; $j2\omega \int_V \left(\frac{\mu_a H^2}{2} - \frac{\epsilon_a E^2}{2} \right) dV$ – реактивная мощность, равная разности между магнитной и электрической энергиями цепи.

В настоящее время широкое использование ЭТУ с питанием ТСФ обуславливает потребность в фундаментальных исследованиях физических процессов при протекании ТСФ в газовой плазме, электролитах, электронной плазме металла и др., и разработке источников питания с улучшенными энергетическими характеристиками (рис.В.1). Однако уравнения Максвелла и теорема Умова-Пойтинга не рассматривают физические процессы взаимодействия электромагнитного поля и вещества, состоящего из электрически заряженных частиц. Напротив, для изучения механизма явлений при воздействии ТСФ и разработки эффективных способов управления потоками заряженных частиц и распределением потоками энергий по различным видам теплопередачи: кондукции, конвекции, излучения необходимо учитывать

линейному сопротивлению: по твердому, газообразному или жидкому проводнику. При приложении к проводнику синусоидального напряжения течет ток сложной формы, и помимо основной частоты появляются высшие гармоники. При этом амплитуда и фаза каждой гармоники сложным образом зависят от амплитуд и фаз остальных гармоник.

Волновые свойства зарядов вещества позволяют использовать понятие тепловых колебаний. Они имеют в веществе сложный характер, что обусловлено наличием системной связи между частицами. Собственные частоты атомных осцилляций "размазываются" этими взаимодействиями и принимают другие значения, чем для свободных зарядов, то есть в веществе имеют место, как **высокочастотные колебания** отдельных зарядов, так и **низкочастотные колебания** системы зарядов. **Энергия высокочастотных и низкочастотных колебаний** зарядов в веществе может перераспределяться в зависимости от частоты внешнего воздействующего сигнала. Внутренняя энергия при этом сохраняется неизменной.

Математический анализ подобных сложных упругих систем с бесконечным числом степеней свободы возможен при введении в расчет упрощений и допущений. Сложное колебательное движение можно представить с помощью **нормальных колебаний**. Положение реальной системы с $3N$ степенями свободы задается обобщенными координатами. Выбранные таким образом обобщенные координаты называются нормальными (или главными), а совершаемые ими гармонические колебания – нормальными колебаниями системы. Считают, что эти нормальные колебания ведут себя, как невзаимодействующие гармонические осцилляторы.

Колебания в условиях совпадения частоты внешнего воздействующего сигнала с собственной частотой колебаний зарядов вещества имеют детерминированный характер, что позволяет использовать для формализации физических процессов в ЭТУ аппарат теории линейных и нелинейных дифференциальных уравнений. Реальные электротехнологические процессы осуществляются в нелинейных системах. Однако линеаризация допустима в некоторых электролизных системах, где температура нагрева электролита не превышает 60°C . Физические процессы, реализуемые в большинстве установок во многих случаях эквивалентны протеканию электрического тока по не-

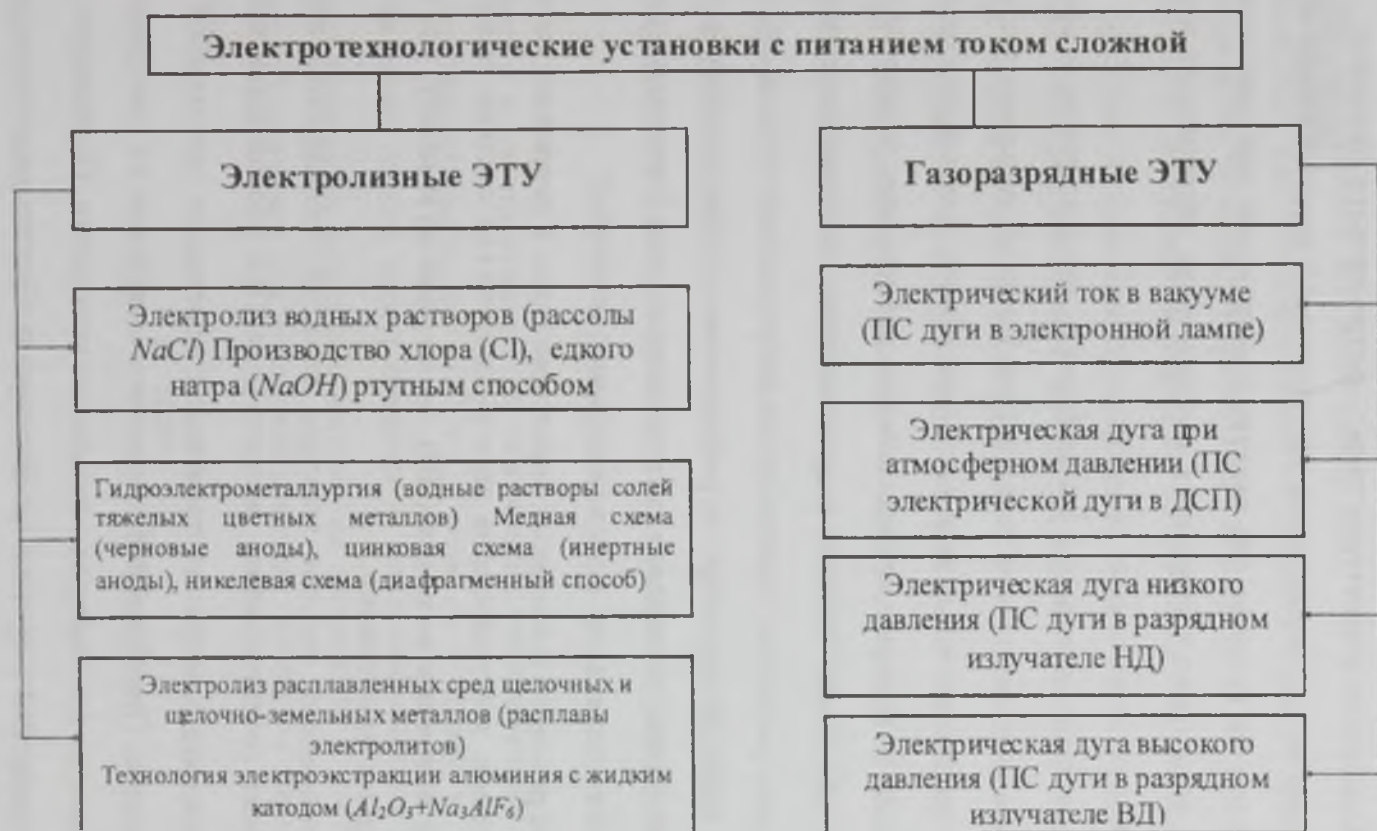


Рисунок В.1

Классификация процессов взаимодействия переменного электромагнитного поля и вещества

Состояние вещества	Область исследования	Физические эффекты	Технические эффекты: технологические и экономические
1. Твердое	Проводники: процессы в электродах, излучателях ЭТУ, обмотках ЭМИП. Полупроводники: процессы в диодах выпрямительных блоков ПА. Магнитные материалы: процессы в магнитопроводах ЭМИП. Диффузионные слои и покрытия при ХТО изделий.	Повышение электропроводности твердых тел. Равномерный нагрев по всей глубине заготовок. Повышение излучающей способности твердых тел. Снижение работы выхода зарядов с поверхности твердых тел	Снижение расхода графитированных электродов (ДСП, РТП). Уменьшение массогабаритных показателей оборудования: использование ЭМИП меньшей мощности с высоким кпд. Использование облегченных конструкций электроинструмента. Повышение качество покрытий и диффузионных слоев (ХТО), сварных швов и др.
2. Жидкое	Проводники: процессы в растворах и расплавах электролитов	Повышение электропроводности жидкостей Снижение температуры нагрева электролита	Увеличение кпд выхода металла по току. Улучшение электротехнических характеристик и условий формирования слитков (ЭШП). Повышение качества металла (снижение содержания вредных примесей). Увеличение извлечения благородных металлов. Снижение удельного расхода электроэнергии (ЭХС)
3. Газообразное (плазменное)	Проводники: процессы в газовой плазме, электрической дуге при атмосферном и пониженном давлении; процессы в лампах тлеющего разряда	Повышение электропроводности газов (плазмы). Отсутствие колебаний температуры. Устойчивое горение дуги	Снижение расхода ферросплавов. Снижение уровня шума. Уменьшение выбросов газов и пыли в атмосферу. Повышение выхода годного металла (ДСП, дуговые плазмотроны и др.)

только на электродах. В переносе тока в электролите участвуют все ионы, присутствующие в растворе: катионы и анионы. Однако не все участвуют в реакциях на границах электрод–электролит.

Электроды для электрохимических установок могут изготавливаться из металлов и их сплавов, графита, угля, из карбидов и сульфидов металлов. Свойства используемых материалов определяется строением кристаллической решетки, поведением положительно заряженных ионов и электронной плазмы. Электропроводность металлов зависит от волновых свойств электронов, то есть частоты и температуры.

Электролитами являются водные и неводные растворы, расплавленные, твердые соли, некоторые окислы. Электропроводность растворов электролитов (ионов) зависит от свойств ионов, концентрации раствора, температуры, природы растворителя, частоты.

При стационарных электрических режимах электролиза количество выделяющегося при электролизе вещества определяется по закону Фарадея [1]

$$Q = q \cdot I \cdot t. \quad (1.9)$$

Здесь q – электрохимический эквивалент, учитывающий электрохимические особенности металла, $\text{г} \cdot 10^{-3} / \text{А} \cdot \text{ч}$; I – ток, А; t – время, ч.

Удельный расход электроэнергии в электрохимических процессах обусловлен большими затратами энергии на нарушение связей на атомарном уровне. Его значение для электрохимических процессов определяется по выражению

$$\mathcal{E}_{уд} = \frac{U \cdot 1000}{\eta \cdot q}, \quad \text{кВт} \cdot \text{ч/т}. \quad (1.10)$$

Здесь U – напряжение на ванне, $\text{кВ} \cdot 10^{-3}$; η – КПД выхода по току.

Анализ выражения (1.10) показывает, что снижение удельного расхода электроэнергии возможно при снижении напряжения на электролизной ван-

1. Электролизные электротехнологические установки с питанием током сложной формы

1.1. Основные характеристики электролизного процесса

Электролиз связан с превращением электрической энергии в химическую энергию и обратно на границе фаз электрод–электролит при прохождении электрического тока через проводники второго рода, обладающих ионной проводимостью.

Электрохимические технологии разнообразны: гальваностегия – осаждение электролизом на поверхности тонкого слоя металла; гальванопластика – получение электролизом точных металлических копий; анодное полирование – придание гладкости поверхности при помощи электролиза; размерная электрохимическая обработка (анодно-гидравлическая, анодно-механическая); электролиз водных растворов (производство хлора, едкого натра и др.); гидрометаллургия (электроэкстракция и рафинирование) благородных и тяжелых цветных металлов; электролиз расплавленных сред (электроэкстракция щелочных, щелочноземельных и редкоземельных металлов).

Несмотря на различия в основных характеристиках и режимных параметрах промышленных электролизеров электрохимическая система содержит: **электрический источник питания (ИП), электролизную ванну**, где находятся **электроды и электролит**.

В электрохимической системе электрод является проводником первого рода, а электролит, соответственно, второго рода. При прохождении тока через границу электрод–электролит происходит переход от электронной проводимости к ионной. Приобретение или отдача электронов на электродах неизбежно сопровождается электрохимическими реакциями. Особенность превращения электрической энергии в химическую и обратно заключается в том, что электрохимические **реакции протекают не в растворе электролита, а**

ных физических и технологических эффектов. Это увеличение выхода металла по току, улучшение его качества, снижение удельного расхода электроэнергии за счет уменьшения работы выхода и повышения электропроводности электролитов. Использование ТСФ открывает новые возможности повышения эффективности электролизных ЭТУ.

Широкое применение разнообразных форм тока для питания электролизных установок требует знания физических процессов для выявления закономерностей. Рассмотрим особенности кинетики электродных процессов и процессов в электролите при протекании ТСФ. Чтобы выяснить факторы, влияющие на кинетические свойства ионов, примем во внимание силы, действующие на ионы в электроде и электролите. То есть физические процессы взаимодействия электромагнитного поля и вещества, возникающего при протекании переменного тока или ТСФ, исследуем с позиций анализа сил, действующих на заряженные частицы с учетом их волновых свойств.

1.2. Кинетика процессов на электродах при протекании ТСФ

С целью выяснения механизма воздействия электромагнитных колебаний (электромагнитного поля) на заряженную материальную частицу в электроде проведен теоретический анализ, кратко рассматриваемый ниже.

Рассмотрим поведение ионов в электроде (черновом растворимом аноде) при воздействии на него внешней электрической силы, изменяющейся по гармоническому закону. В отсутствие внешнего воздействия ионы в металле совершают малые тепловые колебания. Наличие сильного взаимодействия между отдельными зарядами вовлекает их в коррелированные колебательные движения. Примем допущение о существовании нормальных колебаний в системе. Выделим в электроде наиболее вероятную частоту колебаний ионов ω_0 , именуемую в дальнейшем "резонансной" частотой. Исследуем влияние на

не, что может быть достигнуто в основном за счет увеличения электропроводности электролита и уменьшения приэлектродных падений напряжения, за счет снижения работы выхода электронов

$$U = U_{\text{ш}} + U_{\text{кон}} + U_{\text{эо}} + U_{\text{А}} + U_{\text{Э}} + U_{\text{Д}} + U_{\text{К}} \quad (1.11)$$

Здесь $U_{\text{Э}}$ – падение напряжения в электролите (составляет до 60% U и изменяется линейно из-за отсутствия в нем объемных зарядов); $U_{\text{А}}$ ($U_{\text{К}}$) – прианодное (прикатодное) падение напряжения, определяемое разностью потенциалов, возникающей между металлом и раствором электролита и именуемой в электрохимической практике электродным потенциалом (составляет до 20% U и обусловлено возникновением двойного электрического слоя); $U_{\text{ш}}$ – падение напряжения на ошиновке; $U_{\text{кон}}$ – падение напряжения в контактных узлах анода и катода; $U_{\text{эо}}$ – падение напряжения в проводящих частях электродов; $U_{\text{Д}}$ – падение напряжения в диафрагме.

При работе электролизеров на постоянном токе **падение напряжения в электролите** определяется по закону Ома. Скорости ионов составляют порядка 10^{-3} см/с. С ростом напряженности поля (эффект Вина) или увеличением частоты тока (эффект Дебая–Фалькенгагена) наблюдается рост электропроводности электролитов и **отклонения от закона Ома**, а скорости ионов достигают порядка метра в секунду. Для приэлектродных падений напряжения **закон Ома неприемлем**, поскольку на границе электрод–электролит **электрическое поле искажено объемными зарядами**.

В технической электрохимии совершенствование технологии электролиза на базе постоянного тока не позволяет добиться значительного увеличения выпуска продукции, улучшения качества, снижения затрат исходных материалов и электроэнергии. Первую попытку применения переменного тока в электрохимических ЭТУ предпринял Де ла Гив в 1883 г. Последующее использование ТСФ в электролизных установках обусловлено рядом позитив-

жение с преобладанием силы отталкивания над силой притяжения, когда заряд находится в состоянии неустойчивого равновесия.

Первоначально рассмотрим поведение колеблющегося иона без учета сил сопротивления руководствуясь тем, что процессы в идеализированной системе близки к реальным процессам с небольшим затуханием.

С учетом выше изложенного уравнение (1.12) перепишем следующим образом:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} + kx = F_m \cdot \cos \omega_F t. \quad (1.13)$$

Решение уравнения (1.13), состоит из общего решения однородного уравнения и частного решения неоднородного уравнения.

После соответствующих преобразований получим формулу для скорости ионов

$$\frac{dx}{dt} = -\omega_0 A \sin \omega_0 t + \omega_0 B \cos \omega_0 t - \frac{\omega_F (F_m / m) \sin \omega_F t}{(\omega_0^2 - \omega_F^2)} \quad (1.14)$$

Постоянные интегрирования определим из начальных условий, полагая при $t=0$, $x=x_0$, $dx/dt=dx_0/dt$. Тогда выражение для перемещения и соответственно для скорости ионов приобретает вид

$$\begin{aligned} x = x_0 \cos \omega_0 t + \frac{dx_0}{dt} \cdot \frac{1}{\omega_0} \cdot \sin \omega_0 t - \frac{(1/m) F_m \cos \omega_0 t}{(\omega_0^2 - \omega_F^2)} + \frac{(1/m) F_m \cos \omega_F t}{(\omega_0^2 - \omega_F^2)} \\ \frac{dx}{dt} = \omega_0 x_0 \cos(\omega_0 t + 90^\circ) + \frac{dx_0}{dt} \cos \omega_0 t - \frac{(1/m) F_m \cos \omega_0 t}{(\omega_0^2 - \omega_F^2)} + \\ + \frac{(1/m) \omega_F F_m \cos(\omega_F t + 90^\circ)}{(\omega_0^2 - \omega_F^2)}. \end{aligned} \quad (1.15)$$

Первые два члена выражения (1.15) представляют движение ионов при $t=0$, совершаемое с частотой, равной собственной частоте системы ω_0 . Третий член представляет движение ионов, обусловленное внезапным приложением силы F_m при $t=0$ и совершаемое с частотой, равной собственной частоте системы, но с амплитудой, зависящий от возмущающей силы. Это движение

академик С Бейсембаев
атындагы ғылыми

КІТАПХАНАСЫ

систему внешней электрической силы частотой $\omega_F = \sqrt{k/m}$, где $k = K/a^2$ – "жесткость пружины", удерживающей атомы (ионы) в положении равновесия; \hat{E} – энергия связи взаимодействующих атомов; a – межатомное расстояние; m – масса частицы.

В электролизерах, предназначенных для рафинирования металлов из расплавов, температура электролита не превышает 60°C. Примем допущение о линейном характере процессов в таких системах. Уравнение динамического равновесия для иона в металле, составленное по принципу Даламбера, будет иметь следующий вид [6]:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = F_K + F_C + F_{Bn}, \quad (1.12)$$

где коэффициент m в уравнении (1.12) представляет по смыслу момент инерции иона (его массу) и принимает всегда положительное значение. Положительность указанного коэффициента следует из существенной положительности кинетической энергии. Тогда $m d^2 x / dt^2$ – сила инерции; $F_{Bn} = F_m \cos \omega_F t$ – внешняя электрическая сила, действующая на ионы в металле; F_m – амплитудное значение силы; $F_C = -r dx/dt$ – сила, вызванная сопротивлением среды, в которой движутся ионы; r – коэффициент пропорциональности; $F_K = -k x$ – квазиупругая сила, определяемая действием на ионы периодического поля решетки, то есть обусловлена межионным (межмолекулярным) взаимодействием. Она характеризует силы связи, удерживающие колеблющиеся в узлах кристаллической решетки ионы в состоянии устойчивого равновесия; k – квазиупругий коэффициент, характеризует "жесткость пружины", удерживающей ионы. Он может принимать не только положительные, но и отрицательные значения, k положителен в случае восстанавливающей силы. При отрицательном значении k движение иона можно интерпретировать как дви-

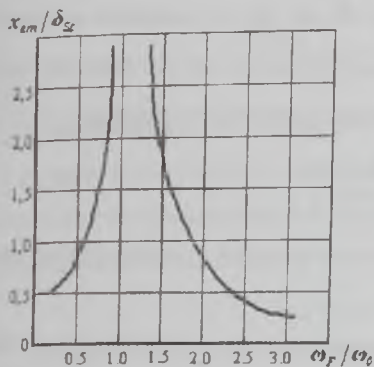


Рис.1.1. Зависимость $|x_{ам}|/\delta_{ст}$ от частоты

При частотах вынужденной силы ω_F , меньше собственной частоты ω_0 ($\omega_F/\omega_0 \ll 1$), амплитуда колебаний ионов почти равна статическому смещению F_m/k . F_m и $|x_{ам}|$ имеют один и тот же знак, а перемещения по фазе совпадают с силой, то есть колебания ионов происходят в фазе с колебаниями внешней электрической силы. Когда ω_F стремится к ω_0 ,

отношение $|x_{ам}|/\delta_{ст}$ увеличивается от единицы до неограниченно большой величины. Амплитуда колебаний возрастает и при приближении ω_F/ω_0 к единице достигает максимального значения. При $\omega_F/\omega_0 \approx 1$ амплитуда колебаний ионов неопределенна.

Если ω_F превышает ω_0 , то $x_{ам}$ и F_m имеют противоположные знаки. Это указывает на то, что в режиме "после резонанса" сила и смещение находятся в противофазе. Смещения ионов отстают на 180° по фазе от силы. Амплитуда колебаний ионов уменьшается и в пределе стремится к нулю.

Однако при более строгом рассмотрении перемещений ионов, вызванных воздействием внешней силы, их необходимо представлять как сумму перемещений "сопровождающих свободные" и "вынужденные":

$$x_a = \frac{F_m/m}{(\omega_0^2 - \omega_F^2)} (\cos \omega_F t - \cos \omega_0 t) \quad (1.18)$$

Полагая, что при совпадении частот $\omega_F \approx \omega_0$, $\omega_0 - \omega_F \approx 2\Delta\omega$, получаем

$$x_a = \frac{\omega_0^2 \delta_{ст}}{2\Delta\omega(\omega_0 + \omega_F)} \sin \Delta\omega t \cdot \sin \frac{(\omega_0 + \omega_F)}{2} t, \quad (1.19)$$

"сопровождает" вынужденные колебания при любых начальных условиях. Движение, представленное последним членом, имеет частоту внешней силы и существует в период ее действия на систему.

Колебания ионов в металле представляют линейное наложение нескольких гармонических колебаний: "свободных", "сопровождающих свободные" и "чисто вынужденных". Применение принципа суперпозиции для линейных систем позволяет рассматривать вынужденные колебания ионов, под действием внешней электрической силы, отдельно от свободных колебаний. Перемещения ионов в металле состоят из свободных тепловых колебаний x_0 и перемещений x_a , вызванных внешней силой: $x = x_0 + x_a$. Для вынужденных колебаний ионов формула имеет вид

$$x_a = \frac{F_m/k}{1 - \omega_F^2/\omega_0^2} \cos \omega_F t = |x_{am}| \cdot \cos \omega_F t \quad (1.16)$$

Если в выражение (1.16) обозначить отношение F_m/k через δ_{st} , то для амплитуды установившихся колебаний ионов можно записать

$$x_{am} = \frac{\delta_{st}}{1 - \omega_F^2/\omega_0^2} \quad (1.17)$$

Здесь δ_{st} – статическое смещение иона под действием постоянной силы, величина которой равна амплитуде внешней электрической силы F_m .

На рис.1.1 представлена зависимость $|x_{am}|/\delta_{st} = f(\omega_F/\omega_0)$, где $|x_{am}|/\delta_{st}$ – динамический коэффициент, показывающий во сколько раз максимальное динамическое отклонение ионов при вынужденных колебаниях от силы $F_m \cdot \cos \omega_F t$ больше максимального статического отклонения. Динамический коэффициент зависит от частотного отношения ω_F/ω_0 .

$$\left| \frac{dx_{am}}{dt} \right|_p = \frac{F_m/m}{\sqrt{4\beta^2\omega_0^2 - 4\beta^4}}. \quad (1.24)$$

Следовательно, регулируя частоту можно изменять силовое воздействие на заряженные частицы вещества и их кинетические характеристики, что проявляется в снижении работы выхода зарядов и усилении окислительно-восстановительных свойств

$$A_{B_{\text{вх}}} = q_n \varphi = F_{B_n} dx. \quad (1.25)$$

Механизм вынужденных колебаний заряженных частиц обусловлен определенным соотношением сил и соответствующим характером их изменения во времени. Рассмотрим влияние частоты на соотношение сил, действующих на заряженные частицы для последующего анализа энергетических соотношений в системе при протекании ТСФ.

По уравнению (1.13) внешняя электрическая сила равна сумме сил инерции и силы упругости "пружины", удерживающей ионы в состоянии устойчивого равновесия. Исследуем изменение сил во времени. Рассмотрим три наиболее характерных режима: "до резонанса", "после резонанса", и режим "резонанс" в системе.

Частное решение уравнения (1.13) для вынужденных колебаний ионов продифференцируем дважды по времени. Окончательно получим:

$$\begin{aligned} \frac{dx_a}{dt} &= -x_{am}\omega_F \sin \omega_F t = x_{am}\omega_F \cos(\omega_F t + \pi/2); \\ \frac{d^2 x_a}{dt^2} &= -x_{am}\omega_F^2 \cos \omega_F t = x_{am}\omega_F^2 \cos(\omega_F t + \pi), \end{aligned} \quad (1.26)$$

тогда для силы инерции и квазиупругой силы можно записать

$$\begin{aligned} m \frac{d^2 x_a}{dt^2} &= m x_{am} \omega_F^2 \cos(\omega_F t + \pi); \\ kx_a &= k x_{am} \cos \omega_F t. \end{aligned} \quad (1.27)$$

Поскольку для данных условий среды (k, m, ω_0) перемещение x_0 имеет постоянное значение, то для поддержания определенного значения перемещения x_a в зависимости от частоты потребуется разная внешняя сила

$$\delta_{S_2} = \frac{\Delta\omega (\omega_0 + \omega_F)}{\omega_0^2 \sin \Delta\omega t \cdot \sin \frac{(\omega_0 + \omega_F)t}{2}} \quad (1.20)$$

Наименьшее значение внешней силы соответствует условию совпадения частот.

С учетом выше изложенного выражение для скорости ионов в металле имеет вид

$$\frac{dx_a}{dt} = \frac{\delta_{\pi} \omega_0^2}{\Delta\omega (\omega_0 + \omega_F)} (\Delta\omega \cdot \sin \omega_F t + \omega_0 \cdot \cos \frac{(\omega_0 + \omega_F)t}{2} \cdot \sin \Delta\omega t) \quad (1.21)$$

Анализ выражения (1.21) показывает, что ионы в металле будут обладать наибольшей скоростью при совпадении частот.

В реальной колебательной системе заряды испытывают действие сил сопротивления. Рассмотрим кинетические характеристики зарядов при наличии в уравнении (1.12) указанных сил. С учетом обозначений $k/m = \omega_0^2$, $r/m = 2\beta$ уравнение запишем следующим образом:

$$\frac{d^2x}{dt^2} + 2\beta \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = \frac{F_m}{m} \cos \omega_F t. \quad (1.22)$$

Тогда кинетические характеристики ионов в электроде имеют вид

$$\begin{aligned} |x_{am}| &= \frac{F_m/m}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega_F^2)^2 + 4\beta^2 \omega_F^2}}, \\ \left| \frac{dx_{am}}{dt} \right| &= \frac{\omega_F (F_m/m)}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega_F^2)^2 + 4\beta^2 \omega_F^2}}. \end{aligned} \quad (1.23)$$

Состоянию резонанса в системе будет соответствовать наибольшее значение амплитуды скорости

Следовательно, все усилия направлены на растяжение "жесткой пружины". Для режима "после резонанса" график изменения сил во времени представлен на рис.1.3.

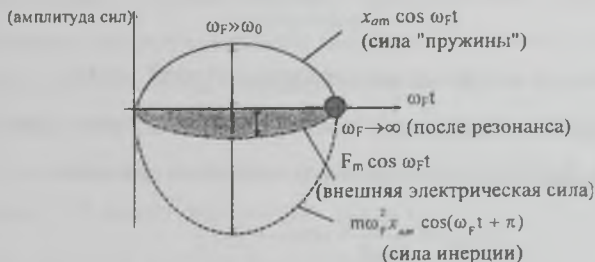


Рис.1.3. График изменения во времени сил в режиме "после резонанса".

"После резонанса" частота внешней силы становится больше частоты собственных колебаний ионов в металле ($\omega_F \gg \omega_0$). При этом амплитуда перемещений ионов x_{am} изменяет знак на противоположный

$$x_{am} = -\frac{F_m/m}{\omega_F^2} \approx (-)$$

Сила инерции в режиме "после резонанса" находится в фазе противоположной режиму "до резонанса" (нижняя синусоида на рис. 1.3.). При $\omega_F \gg \omega_0$ амплитуда силы инерции возрастает по сравнению с режимом "до резонанса" и становится значительно больше амплитуды квазиупругой силы. Это объясняется тем, что с ростом частоты внешней силы динамическая жесткость массы ($m \cdot \omega_F$) увеличивается: масса "плохо передает" колебания большой частоты. Электрическая сила конечной амплитуды при большой частоте вызывает незначительное смещение массы.

Таким образом, в режиме "после резонанса" внешние усилия направлены на сдвиг "большой" массы. Поскольку частота электрической силы возрастает $\omega_F \rightarrow \infty$, ионы в кристалле не успевают, в силу своей инерционности, сле-

Следовательно, сила инерции всегда находится в противофазе с колебательными перемещениями ионов, а сила "пружины", удерживающая ионы в положении равновесия, находится в фазе со смещением x_a .

На рис.1.2 показано изменение во времени внешней силы, сил инерции и квазиупругой, а также колебательного смещения ионов в режиме "до резонанса". Сила инерции опережает на угол π силу "пружины", внешнюю силу и перемещение ионов. Следовательно, "до резонанса" внешняя сила и смещение находится в фазе. В общем случае разность сил инерции и упругой "пружины" равна внешней силе.

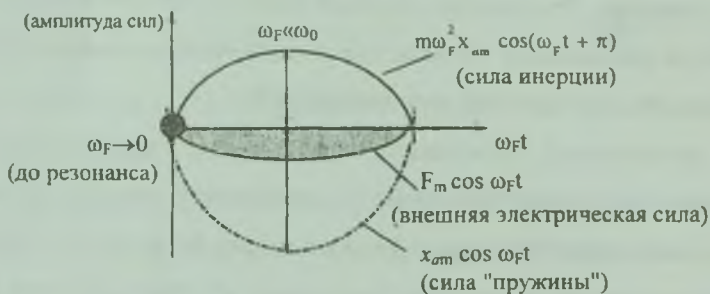


Рис. 1.2. График изменения во времени сил в режиме "до резонанса".

В режиме "до резонанса", когда частота внешней силы мала $\omega_F \approx 0$, сила инерции также мала, поскольку влияние массы незначительно ($m \cdot \omega_F^2 x_{am} \approx 0$) и ускорение тоже мало. Пружина, удерживающая ион в положении равновесия, деформируется как при отсутствии массы. Когда частота внешней силы стремится к нулю $\omega_F \rightarrow 0$, то разность между силой "пружины" и внешней электрической силой мала. Поэтому для режима "до резонанса" можно принять, что внешняя сила уравнивает квазиупругую силу

$$m \cdot x_{am} \cdot \omega_F^2 \cos(\omega_F t + \pi) \approx 0$$

$$-k x_a = F_m \cos \omega_F t. \quad (1.28)$$

довать за частотой изменения внешнего воздействия, оставаясь при этом почти неподвижными.

Смещение ионов изменяет знак на противоположный

$$x_a = \frac{F_m/m}{-\omega_F^2} \cos \omega_F t = (-)$$

и находится в противофазе с внешней электрической силой.

Квазиупругая сила в режиме "после резонанса" изменяет свою фазу на π , о чем также свидетельствует изменение знака силы при $\omega_F \gg \omega_0$:

$$k x_a = \frac{k(F_m/m)}{-\omega_F^2} \cos \omega_F t = (-)$$

(см. верхняя синусоида на рис.1.3.).

В режиме "после резонанса" сила "пружины" мала по сравнению с режимом "до резонанса". Изложенное выше позволяет при условии $\omega_F \rightarrow \infty$ записать следующее соотношение сил

$$k x_a \approx \frac{k(F_m/m)}{\omega_0^2 - \omega_F^2} \cos \omega_F t \approx \frac{F_m \omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega_F^2} \cos \omega_F t \approx 0,$$

тогда

$$m \frac{d^2 x_a}{dt^2} = F_{Bn}, \quad (1.29)$$

или $m \cdot x_{am} \omega_F^2 \cos(\omega_F + \pi) = F_m \cos \omega_F t$, то есть внешняя сила полностью уравновешивает силу инерции.

Изложенное выше касалось крайних режимов "до резонанса" и "после резонанса". Для промежуточных случаев, в указанных режимах, внешняя электрическая сила уравновешивается разностью сил инерции и квазиупругой силы, как показано на графиках рис. 1.2. и 1.3. согласно уравнению (1.13).

При приближении к режиму "резонанс" частота внешней вынуждающей силы ω_F стремится к значению частоты собственных колебаний ионов в металле ω_0 , поэтому сила инерции почти равна квазиупругой силе:

$$m \frac{d^2 x_a}{dt^2} \approx k x_a, \text{ или}$$

$$m \omega_F^2 \cos(\omega_F t + \pi) \approx k x_m \cos \omega_F t. \quad (1.30)$$

Таким образом, в режиме "резонанс" силы упругости уравниваются силами инерции при любом значении амплитуды колебаний, а внешняя электрическая сила оказывается неуравновешенной. Чтобы уравнивать значение внешней силы, необходима большая амплитуда колебаний ионов, тогда две близкие по значению величины дадут нужную конечную разность [7].

Выражение (1.13) можно записать как

$$\omega_F^2 x_{am} \cos(\omega_F + \pi) + \omega_0^2 x_{am} \cos \omega_F t = (F_m/m) \cos \omega_F t.$$

Учитывая правило сложения векторов, выражение представим в виде

$$-x_{am} \omega_F^2 + x_{am} \omega_0^2 = F_m/m \quad (1.31)$$

Векторы в левой части выражения сдвинуты относительно друг друга на 180° . Для того, чтобы сумма этих векторов совпадала с вектором внешней силы необходимо, чтобы амплитуда перемещений ионов удовлетворяла условию:

$$x_{am} = \frac{\delta x_0}{1 - \omega_F^2 / \omega_0^2}.$$

В режиме совпадения частот амплитуда колебаний ионов максимальна. Значит, максимальна и их кинетическая энергия.

Оценим порядок собственной резонансной частоты для реального металлического электрода. Известно, что в металле, например меди, резонанс может наблюдаться при низких частотах (меньше 10^{12} Гц), что обусловлено смещением энергетических уровней атома в кристалле при расщеплении их на подуровни при воздействии внешних электрических и магнитных полей. При этом смещение спектра изменяет его ширину. Середина спектра приходится на частоту $\delta \omega_0 = \omega_0 - \Delta \omega_R = 10^{10} + 10^9 \text{ с}^{-1}$ (где ω_0 — частота колебаний атома

за счет убыли энергии при переходе из возбужденного состояния; $\Delta\omega_R$ – смещение спектра при внешнем воздействии).

Поскольку естественная ширина спектра равна 10^8с^{-1} , то порядок наименьших частот составляет $10^5\div 10^4\text{с}^{-1}$. Учитывая, что в металле осуществляются колебания всей системы ионов и, принимая во внимание сопротивление среды, разумно ожидать появление резонанса на частотах порядка $10^3\div 10^2\text{с}^{-1}$. Это совпадает с оценками сделанными другими авторами и подтверждает возможность распространения в металле волн низкой частоты наряду с высокочастотными колебаниями зарядов [2,8].

Это подтверждается результатами экспериментов (рис.1.4-1.7). На рис.1.4-1.7 представлены зависимости прикатодного и прианодного падений напряжения в функции параметра регулирования ТСФ – угла открытия тиристоров при различных значениях плотности тока для водных растворов солей меди, цинка и никеля. Измерения выполнены компенсационным методом. При изменении угла открытия значения прикатодного и прианодного падений напряжения проходят через минимум. Это наблюдается во всем диапазоне исследуемых плотностей тока. Зависимость приэлектродного падения напряжения от частоты при постоянном значении тока (плотности тока) имеет минимум для ряда растворов (и расплавов) солей металлов в диапазоне $f=100\div 1000$ Гц, что видно из представленных графиков. Аналогичный характер зависимостей сохраняется для прикатодных и прианодных падений напряжения в водных растворах и расплавах электролитов.

Следовательно, частота тока или гармонический состав ТСФ воздействует на заряды в электроде и при этом в случае приближения к резонансной частоте значительно возрастает амплитуда их перемещения, что эквивалентно снижению работы выхода, то есть снижению потерь энергии в приэлектродных областях. При этом состав гармоник ТСФ в электролизных установ-

ках необходимо подбирать с учетом состава исходного сырья и особенностей вспомогательного производства черновых анодов и катодных основ, процесса подготовки электролита и особенностей процесса электролиза.

$\Delta U_K, B$

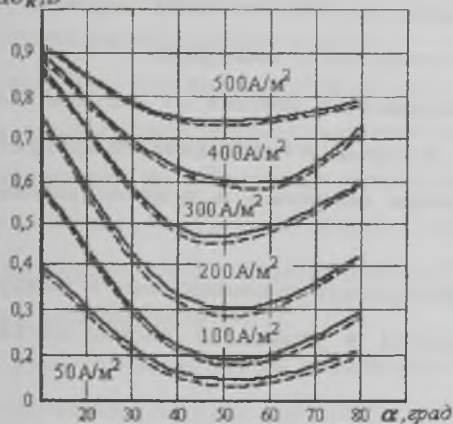


Рис.1.4. Зависимости прикатодного падения напряжения от формы выпрямленного напряжения и плотности тока для сульфатного раствора соли меди ($T=50^\circ C$)

$\Delta U_K, B$

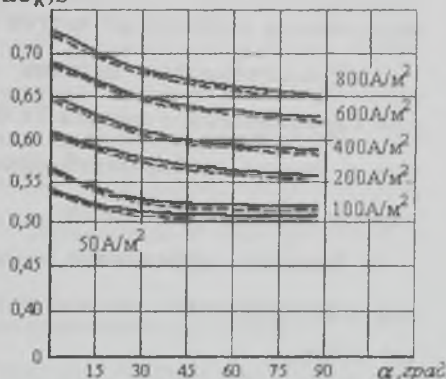


Рис.1.5. Зависимости прикатодного падения напряжения от формы выпрямленного напряжения и плотности тока для водного раствора соли никеля ($T=55^\circ C$)

$\Delta U_K, B$

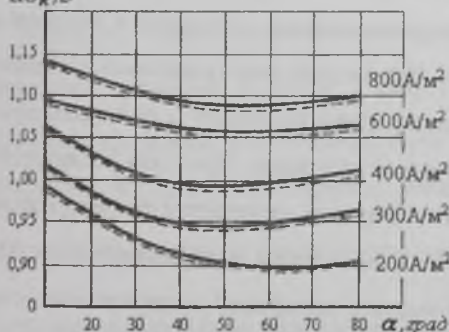


Рис. 1.6. Зависимости прикатодного падения напряжения от формы выпрямленного напряжения и плотности тока для сульфатного раствора соли цинка ($T=20^\circ C$)

$\Delta U_A, B$

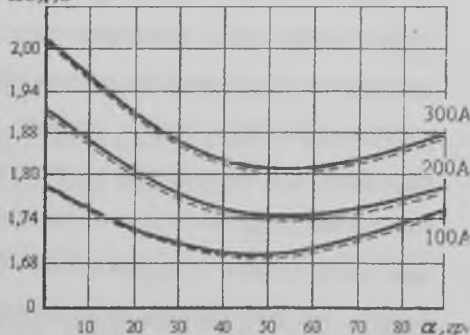


Рис.1.7. Зависимости прианодного падения напряжения от формы выпрямленного напряжения для водного раствора соли меди ($T=50^\circ C$)

Выводы:

1. Регулируя частоту можно изменять силовое воздействие на заряженные частицы в электроде и их кинетические характеристики. Это облегчает разрыв связей между зарядами, обуславливает снижение работы выхода заряженных частиц с поверхности электрода;

2. Приэлектродные падения напряжения зависят от частоты тока или гармонического состава ТСФ, который устанавливается эмпирически с учетом особенностей процессов основного и вспомогательного электролизных производств;

3. Значения эффективно воздействующих гармоник тока в электродах электролизных систем находятся в диапазоне частот порядка $10^2 \div 10^3$ Гц.

1.3. Кинетика процессов в электролите при протекании токов сложной формы

При электролизе регулирование спектрального состава питающего тока влияет на функцию распределения гидратированных катионов и анионов в электролите по скоростям и энергиям. Взаимодействие полигармонического электромагнитного поля с ионами электролита вызывает в электролизных системах термодинамически неравновесные процессы. При этом распределение заряженных частиц по скоростям и энергиям отличается от распределения, характерного для электролиза с использованием постоянного тока. Известно, что собственная резонансная частота колебаний материальных частиц определяется их массой. При протекании ТСФ по электролиту возникающие градиенты переменного напряжения оказывают воздействие на заряженные частицы и, в случае приближения к резонансной частоте, значи-

тельно возрастает подвижность частиц, что эквивалентно снижению удельного электрического сопротивления электролита.

При получении металлов электролизом из водных растворов солей значительная часть энергии расходуется на нагрев электролита, что определяется потерями энергии при протекании тока через электролит. При использовании переменного тока повышенной частоты или ТСФ эти потери, которые можно характеризовать значением градиента напряжения в электролите, могут быть заметно снижены. Изменение кинетических свойств зарядов в электролите обуславливает уменьшение потерь в нем и его температуры. Следовательно, использование ТСФ в электролизных ЭТУ обуславливает **электрические и тепловые эффекты** [9-11].

Рассмотрим механизма воздействия электромагнитных колебаний (электромагнитного поля) на заряженную материальную частицу в электролите.

Уравнение динамического равновесия для заряженной частицы в растворе электролита можно представить в виде

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = F_K + F_T + F_{OC} + F_{Bn}. \quad (1.32)$$

Здесь m – масса заряженной частицы; x – перемещение, совершенное заряженной частицей; $F_K = -kx$ – квазиупругая сила; $F_T = -r(dx/dt)$ – сила сопротивления среды, включающая силы трения гидратированных ионов о растворитель и тормозящий эффект, возникающий вследствие электростатического взаимодействия ионов между собой; $F_{OC} = \frac{KT}{N_A C_i} \cdot \left(-\frac{dC_i}{dx} \right)$ – сила, определяющая движение заряженной частицы вследствие разности концентраций (диффузии); C_i и dC_i/dx – концентрация раствора и градиент концентрации раствора, T – температура электролита; K – постоянная Больцмана; N_A –

число Авогадро; $F_{вн} = F_m \cos \omega_f t$ – внешняя электрическая сила, действующая на заряженную частицу в электролите.

Составляющая скорости движения иона в растворе, обусловленная разностью концентраций, мала по сравнению с составляющей скорости, вызванной действием внешней силы. Без учета составляющей $F_{ос}$ исходное уравнение (1.32) аналогично выражению (1.13), описывающему движение ионов в металле.

Следовательно, выведенные в разделе (1.1.2) уравнения для амплитуды перемещения и скорости справедливы и для случая колебательных движений зарядов в растворе электролита. Использование полигармонических электромагнитных полей изменяет приращение средней скорости упорядоченного движения заряженных частиц в электролите

$$\langle u_f \rangle = \frac{\left(\frac{1}{m}\right) F_m \omega_f \cos(\omega_f t - \varphi + \pi/2)}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega_f^2)^2 + 4\beta^2 \omega_f^2}} \quad (1.33)$$

При совпадении частот приращение амплитуды скорости максимально

$$\langle u_f \rangle_f = \frac{F_m/m}{\sqrt{4\beta^2 \omega_0^2 - 4\beta^4}} \quad (1.34)$$

Следовательно, полигармонические электромагнитные поля эффективнее воздействуют на заряды в электролитах и электродах, чем постоянные. Использование ТСФ активизирует технологический процесс за счет увеличения количества быстрых ионов при регулировании частоты, что приводит к снижению сопротивления электролита, то есть снижению потерь энергии и, соответственно, температуры электролита.

Оценочные расчеты показали, что для характерных значений массы гидратированных заряженных частиц оптимальные частоты составляют несколько сот герц. Так, по [1] принимаем постоянную Фарадея $F=96500$ кул/моль; число Авогадро $N_A=6,023 \cdot 10^{23}$; валентность, например, для

меди $Z=2$, скорость ионов (имеют тот же порядок, что и их активности) 10^{-6} м/с, напряжение на электролизере 0,3В, а расстояние между электродами $l=0,055$ м. Частота вынуждающей силы принимает значение от 10Гц до 10кГц. Режимные параметры электролиза (температуру, концентрацию раствора) учтем коэффициентом β . При выводе уравнения (1.35) полагали, что $2\beta=r/m$. Ориентировочно определим значение коэффициента r , используя формулу Стокса

$$r=6\pi R\eta, \quad (1.35)$$

где R – радиус шарика, зависит от природы растворителя, температуры и концентрации; η – вязкость раствора.

Для условия резонанса, полагаем $t=0$, $dx_0/dt=0$, тогда выражение (1.34) запишется в виде

$$\left| \frac{F_m/m}{dx_{am}/dt} \right| = \sqrt{4\beta^2\omega_0^2 - 4\beta^4}, \quad \left| \frac{\text{кг} \cdot \text{м} \cdot \text{с}}{\text{с}^2 \cdot \text{кг} \cdot \text{м}} \right| = [\text{с}^{-1}] \quad (1.36)$$

Здесь $F_m = \frac{U}{l} \cdot z \cdot \frac{F}{N_A} \cdot n$ – амплитуда внешней силы, $\frac{\text{В}}{\text{м}} \cdot \text{кул} = \frac{\text{кг} \cdot \text{м}}{\text{с}^2}$;

$m_K = m \cdot r$ – масса коллоидной частицы, кг.

После подстановки численных значений в (1.37) получаем при $\omega_0=600\text{с}^{-1}$ $f_0 \approx 10^2$ Гц. При числе атомов в коллоидной частице $n=10^7$ порядок собственной резонансной частоты $f_0=10^3$ Гц, а при $n=10^3$ – $f_0=10^5$ Гц. Полученный предел наименьших значений частот собственных колебаний ионов в электролите совпадает с их оценкой в [2] (10^2 Гц) для электролитической поляризации (и низкочастотных плазменных колебаний).

Поскольку амплитуда внешней электрической силы определяется как

$$F_m = \frac{U}{l} \cdot z \cdot \frac{F}{N_A} \cdot n, \quad (1.37)$$

то при постоянных значениях l, z, F, N_A уменьшение значения величины F_m (для поддержания требуемой амплитуды перемещения x_a) возможно при снижении уровня напряжения, подводимого к электролизеру. Следовательно, энергетические затраты при этом минимальны: уменьшается энергия, расходуемая на покрытие тепловых потерь в элементах системы $Z \cdot F \cdot (U_s + U_{эл} + U_{кон} + U_{ш} + U_d)$, и энергия, потребляемая из сети на осуществление электрохимических реакций на электродах $Z F (U_a + U_k)$.

В отличие от электролитического рафинирования металлов электроэкстракция, то есть выделение металла (например, цинка) из раствора, предполагает использование нерастворимых анодов. Разделение анодов на растворимые и нерастворимые обусловлено тем, как протекают на них реакции ионизации. На нерастворимых анодах вместо ионизации на поверхности протекает реакция окисления вещества. Роль электродов сводится к передаче электронов ионам раствора, либо отбору электронов от атомов (ионов), находящихся в растворе.

Все полученные выше выводы о поведении частиц в электроде и электролите при резонансе справедливы и для электрохимической системы с нерастворимыми анодами. Однако при анализе поведения частиц в электроде необходимо в исходном уравнении использовать параметры, характеризующие колебания электронного газа в материале электрода.

Следовательно, для электрохимической системы с нерастворимыми анодами исходное дифференциальное уравнение описывает поведение "электронного" гармонического осциллятора на катоде, где происходит передача электронов ионам раствора.

Электролизом расплавленных сред получают щелочные и щелочноземельные металлы, температура которых превышает 700°C . Линейный подход при анализе процессов в таких системах неприемлем. Поэтому в исходное

уравнение динамического равновесия вносятся изменения. Упругая сила "пружины", удерживающая заряды в состоянии равновесия, представляется уравнением Дуффинга: $F = kx + \mu x^3$, где μ – коэффициент [7]. Оно справедливо и для газоразрядной плазмы. Решение уравнения для нелинейных систем рассмотрено в главе 3. Основные же результаты полученные выше справедливы и для сильных и слабых электролитов, расплавов электролитов.

Качественный анализ полученных выражений для амплитуд перемещения, скорости зарядов и частотных характеристик внешней электрической силы и напряжения на электролизере (рис.1.8), позволяет оценить порядок эффективно воздействующих частот, а так же определить параметр и критерий оптимизации электрических режимов электролизных ЭТУ с питанием ТСФ. Это составляющие напряжения на электролизере (градиенты напряжения в электролите, приэлектродные падения напряжения) и, соответственно, потери электроэнергии в приэлектродных областях и в электролите.

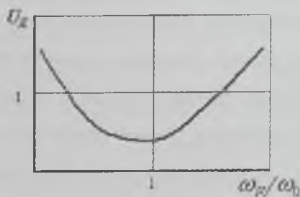


Рис.1.8. Теоретическая зависимость изменения напряжения на электролизере в функции частоты

Представленные ниже результаты экспериментальных исследований хорошо согласуются с принятой гипотезой.

1.4. Процессы в приэлектродных областях электролизных установок с питанием током сложной формы. Электрические схемы замещения

Проектирование ИП ЭТУ, исследование электрических характеристик системы ИП – ЭТУ, выбор оптимального режима электролизера предполагает модельные представления установки. Однако математические модели, полученные на основе обобщения результатов экспериментов, имеют ограниченное применение. Выполненные на их основе проекты требуют проведения уточняющих опытно-промышленных испытаний. Трудность проектирования электролизеров даже для обычных электрических режимов работы связана с тем, что такие установки не имеют номинальной производительности, так как она является функцией величины проходящего через электрохимическую систему тока. При соблюдении конструктивных и расчетных требований производительность одного и того же электролизера становится тем больше, чем больше плотность тока. Изменение формы тока обеспечивает еще большую интенсификацию процессов в таком электролизере.

Требуют уточнения и процессы на границе электрод-электролит при нестационарном электролизе. Прохождение электрического тока через границу раздела фаз электрод-электролит сопровождается падением напряжения. Падение напряжения обусловлено появлением **двойного электрического слоя (ДЭС)**, образованного слоем положительных и отрицательных зарядов, где **потенциал изменяется скачком**. Первое представление о ДЭС было введено Кольраушем в 1872г., который обнаружил, что граница между электродом и раствором в электрохимической системе может быть уподоблена электрическому конденсатору большой емкости с расстоянием между обкладками, равными радиусу иона. В последствии теорию **"плоского конденсатора"** разрабатывали Г. Гельмгольц и Р.А. Колли. Гуи и Чемпен дополнили теорию ДЭС с учетом теплового движения ионов в растворе электролита. В схему замещения электролизера были введены эдс ДЭС катода и анода. Дальнейшее развитие этой теории шло по пути детализации модели плотного слоя, что нашло отражение в работах Штерна, Грема, Деванатхана.

Применение информативного метода, основанного на изучении комплексного сопротивления границы раздела фаз, позволяет рассматривать границу электрод–электролит, электрод–газоразрядная плазма как **электрический аналог**, которую можно представить эквивалентной схемой замещения. Значения сопротивлений в схеме замещения границы электрод–электролит, и соответственно, приэлектродные падения напряжения определяются кинетикой электродных процессов, строением ДЭС. Зная характер изменения кинетических характеристик свободных и связанных зарядов электрода при воздействии полигармонического электромагнитного поля, можно судить о **потерях энергии в электролите и приэлектродных областях**.

Рассмотрим схему модели технологического звена электролизных ЭТУ по Гуи-Чемпену, которая показана на рис.1.9. В ней выделены характерные для электролизной системы участки: электроды (аноды и катоды), прикатодные области 1, межэлектродный промежуток 2, прианодные области 3. В электролизной системе между электродом и электролитом располагается плотная часть ДЭС 1 или 3. Его размеры порядка 10^{-8} см. Область ДЭС можно эквивалентировать электронным конденсатором. Плотность зарядов на обкладках такого конденсатора равна $-ρ$ и $+ρ$. За ним следует диффузная часть ДЭС 4, обусловленная тепловым движением зарядов. Её длина может изменяться от единиц ангстрем до нескольких ангстрем. За диффузным слоем располагается диффузионная (или концентрационная) область электролита 2.

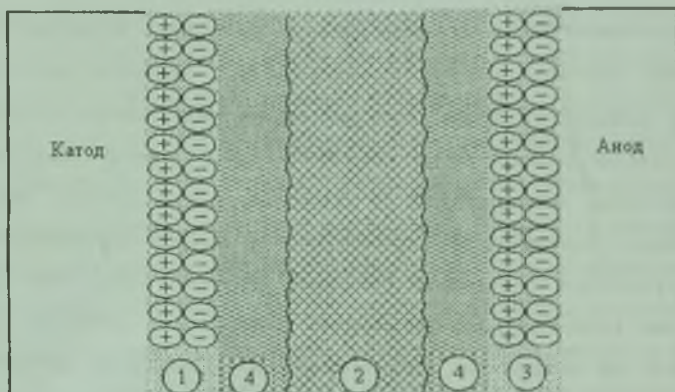


Рис. 1.9. Схема модели электрохимической системы (по Гуи -Чемпену):

1. прикатодная область (двойной электрический слой);
2. электролит;
3. прианодная область (двойной электрический слой);
4. диффузный и диффузионный слой.

В электролизной ванне прохождение электрического тока частотой ω_F через электрод изменяет сдвиг фаз между током и напряжением. Переменный ток через электрод обуславливает зарядку ДЭС и протекание электрохимических реакций. Изменение сдвига фаз между током и напряжением позволяет моделировать границу электрод-электролит совокупностью активных и реактивных (емкостных) элементов. При этом упрощенная электрическая схема замещения электролизной ванны с двумя электродами в электролите представлена на рис.1.10. Емкость между двумя электродами мала из-за большого расстояния между ними. Поэтому сопротивление электронного конденсатора между электродами рассматривается как разрыв цепи и в схеме замещения не учитывается. Омическое сопротивление электролита представлено в схеме сопротивлением R_1 . Полное сопротивление электрода определяется полным сопротивлением реакции и емкости ДЭС и моделируется их параллельным соединением. Сопротивление электрохимической реакции можно рассматривать как конденсатор с утечкой и представить после-

довательным соединением емкостного и активного сопротивлений. При повышении частоты переменного тока ионы не успевают разрядиться и значения сопротивлений, связанных с разрядом ионов на электродах, становятся большими. Поэтому полное сопротивление электрода представлено только сопротивлениями R_2 и R_3 , характеризующими джоулевые потери в электроде, и емкостями электродов в электролизной ванне (или ДЭС в прианодной и прикатодной областях) C_1 и C_2 .

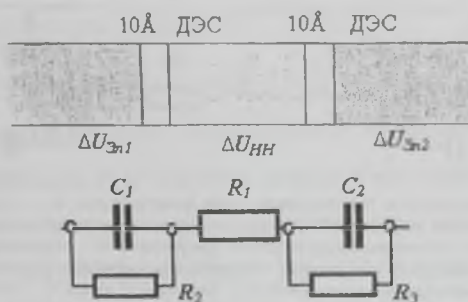


Рис. 1.10. Упрощенная схема замещения электролизной ЭТУ

В [12] получены расчетные соотношения в целом для электролизной ванны в виде эквивалентной электрической схемы замещения, содержащей R,L,C элементы. В подобных схемах замещения границу раздела фаз, то есть двойной электрический слой так же представляют емкостью. При этом полагают, что на малом расстоянии от электрода в объеме электролита создается экран из "неподвижных" ионов, а на удалении от него – "облако" рассеянных ионов.

Однако в действительности электролизные ЭТУ являются нелинейными системами. Так на рис. 1.11 (на примере электролизера галлия) показана электрическая эквивалентная схема замещения с нелинейными элементами [13]. В схему замещения введены: нелинейные индуктивность электролита и индуктивность перехода анод-электролит, моделирующие инерционность

электрохимических реакций. Электродвижущие силы ДЭС электродов характеризуют процесс превращения энергии из одного вида в другой на границе металл-электролит: электрической в химическую энергию и наоборот. Доказано, что электрические параметры электролизера имеют зону разброса, определяемую составом ПАВ, температурой, составом электролита и др.

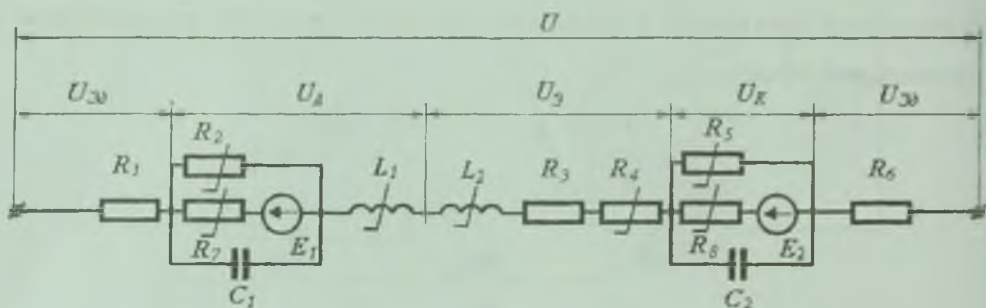


Рисунок 1.11. Электрическая эквивалентная схема электролизера: R_1 — сопротивление электрода-анода; R_2 — сопротивление разрядов ДЭС анода; R_3 — линейная составляющая сопротивления электролита; R_4 — нелинейная составляющая сопротивления электролита; R_5 — сопротивление разрядов ДЭС катода; R_6 — сопротивление электрода-катода; R_7 — сопротивление перехода анод-электролит; R_8 — сопротивление перехода катод-электролит; C_1 — емкость ДЭС анода; C_2 — емкость ДЭС катода; L_1 — индуктивность перехода анод-электролит; L_2 — индуктивность электролита; E_1 — эдс ДЭС анода; E_2 — эдс ДЭС катода.

Почему возникает ДЭС? Как влияет частота тока на процессы в ДЭС? Обкладки электронного конденсатора ДЭС образуются в результате деформации оболочек зарядов и их поляризации под воздействием внешнего электромагнитного поля. В зависимости от характера связи между зарядами диполей и особенностей процесса их поляризации различают следующие виды поляризации: электронную $P_{э}$, ионную $P_{и}$, ионно-релаксационную $P_{ир}$, электролитическую $P_{эл}$, макроструктурную P_c . Вектор поляризации вещества представляет P собой сумму векторов, обусловленных всеми видами поляризации, где значения отдельных составляющих являются преобладающими для данного вещества. Рассмотрим зависимость одной из составляющих поляризации от частоты внешнего электрического поля.

Регулируя частоту можно изменять силовое воздействие на поляризованные заряды в обкладках емкости двойного электрического слоя. Изме-

нение амплитуды перемещения и скорости зарядов при регулировании соотношения частот ω_F и ω_0 , изменяет индуцированный дипольный момент.

Для анализа процессов в приэлектродных областях электролизера выделим в спектре питающего напряжения частоту одной из гармоник $\omega_{Fk}=2\pi f_k$ и рассмотрим её влияние на поляризацию зарядов в области ДЭС. Резонансные частоты для каждого типа поляризации наблюдаются в определенном частотном интервале. Например, электролитическая поляризация проявляется наиболее интенсивно при частотах $10^3 \div 10^8$ Гц.

Синусоидальное электрическое поле $E = E_m e^{j\omega_{Fk}t}$ вызывает поляризацию зарядов пропорциональную его напряженности. Зависимость одной из составляющих поляризации P_k от частоты внешнего поля можно определить из уравнения динамического равновесия для гармонического осциллятора решив его в общем виде. Примем массу и заряд ионов (атомов) в обкладках двойного электрического слоя равными m_n и q_n . Собственный дипольный момент ионов (атомов) ДЭС равен

$$P_n = q_n x_0, \quad (1.38)$$

где x_0 — перемещение ионов (атомов) за счет собственных тепловых колебаний.

Под воздействием периодически изменяющегося электрического поля возникает индуцированный дипольный момент

$$P_F = q_n x_a. \quad (1.39)$$

Найдем перемещение поляризованных зарядов x_a , вызванное воздействием на систему внешней электрической силы частоты ω_F .

Для гармонического осциллятора, совершающего колебания в обкладках емкости ДЭС под действием внешней электрической силы уравнение динамического равновесия имеет вид

$$\frac{md^2x}{dt^2} + 2m\beta \frac{dx}{dt} + m\omega_0^2 x = q_n E. \quad (1.40)$$

Решая в общем виде исходное дифференциальное уравнение получим выражения для установившихся значений скорости dx_a/dt и перемещения x_a поляризованных зарядов, вызванных воздействием на систему внешней электрической силы $q_n \cdot E_0 e^{j\omega_F t}$

$$\begin{aligned} x_a &= \frac{(1/m_n) q_n E_0 \cos(\omega_F t - \varphi)}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega_F^2)^2 + 4\beta^2 \omega_F^2}}, \\ \frac{dx_a}{dt} &= \frac{(1/m_n) q_n (-\omega_F) E_0 \sin(\omega_F t - \varphi)}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega_F^2)^2 + 4\beta^2 \omega_F^2}}, \end{aligned} \quad (1.41)$$

где E_0 – напряженность электрического поля.

Следовательно, кинетические характеристики поляризованных зарядов (перемещение и скорость) зависят от соотношения частоты внешней электрической силы и собственной частоты колебаний зарядов.

С учетом (1.41) выражение для индуцированного дипольного момента примет вид

$$P_F = \frac{(1/m_n) q_n^2 E_0 \cos(\omega_F t - \varphi)}{\sqrt{(\omega_0^2 - \omega_F^2)^2 + 4\beta^2 \omega_F^2}} \quad (1.42)$$

Если число зарядов в ДЭС равно N , то выражение для поляризации имеет вид

$$P_{\Sigma k} = P_F \cdot N = k(\omega_{0k}; \omega_{rk}) \cdot E \cdot N \quad (1.43)$$

или

$$P_{\Sigma k} = N \frac{(1/m_n) q_n^2}{\sqrt{(\omega_{0k}^2 - \omega_{rk}^2)^2 + 4\beta^2 \omega_{rk}^2}} E. \quad (1.44)$$

Значение поляризации зависит от частоты вынуждающего напряжения и собственной частоты колебаний системы зарядов. При регулировании частоты изменяется соотношение сил, действующих на заряды в ДЭС и, соответ-

свенно, поляризация зарядов. С ростом частоты динамическая жесткость массы зарядов ДЭС ($m \cdot \omega_{Fk}$) увеличивается: масса "плохо передает" колебания большой частоты. Внешние усилия направлены на сдвиг "большой" массы. Поскольку частота электрической силы возрастает $\omega_{Fk} \rightarrow \infty$, заряды в ДЭС не успевают, в силу своей инерционности, следовать за частотой изменения внешнего воздействия, оставаясь при этом почти неподвижными. Поляризуемость зарядов мала: реакция материала слабая. При частоте $\omega_{Fk} \rightarrow 0$ внешняя сила уравнивает квазиупругую силу. Все усилия направлены на растяжение "жесткой пружины". При совпадении частот $\omega_{Fk} \approx \omega_{0k}$ реакция материала и поляризация достаточно сильные.

Следовательно, за счет увеличения составляющей поляризации возрастет и поверхностная плотность заряда в ДЭС:

$$\dot{\rho} = \dot{D} = \epsilon_0 \dot{E} + \dot{P}_{\Sigma k} \quad (1.45)$$

Здесь $\epsilon_0 = 8,854 \cdot 10^{-12} \text{ Ф/м}$ — диэлектрическая постоянная.

При увеличении поверхностной плотности заряда на обкладках электронного конденсатора возрастает емкость ДЭС

$$C = \frac{1}{d} \left(\epsilon_0 + N \frac{(1/m_n) q_n^2}{\sqrt{(\omega_{0k}^2 - \omega_{Fk}^2)^2 + 4\beta^2 \omega_{Fk}^2}} \right) \quad (1.46)$$

При этом снижается реактивное сопротивление в приэлектродной области X_C за счет уменьшения составляющей падения напряжения в ДЭС, значение которого зависит от соотношения частот:

$$\Delta U_{ДЭС} = I_{эф} \frac{d}{\omega_F \left(\epsilon_0 + N \frac{(1/m_n) q_n^2}{\sqrt{(\omega_{0k}^2 - \omega_{Fk}^2)^2 + 4\beta^2 \omega_{Fk}^2}} \right)} \quad (1.47)$$

Поведение зарядов в ДЭС влияет на поведение зарядов в электроде и электролите. ДЭС является областью сильного поля. При регулировании

частоты плотность энергии электрического поля ДЭС увеличивается за счет составляющей вектора поляризации:

$$\omega_3 = \frac{\varepsilon_0}{2} \left(1 + \frac{N}{\varepsilon_0} \cdot \frac{(1/m_n) q_n^2}{\sqrt{(\omega_{0k}^2 - \omega_{Fk}^2)^2 + 4\beta^2 \omega_{Fk}^2}} \right) \cdot E_m^2 \cos \omega_{Fk} t. \quad (1.48)$$

Здесь $\omega_3 = \frac{W_3}{V}$ – объемная плотность энергии электрического поля ДЭС;

$W_3 = \frac{C \cdot U_{cm}^2}{V} \cos^2 \omega_{Fk} t$ – энергия электрического поля ДЭС; U_{cm} – напряжение на емкости ДЭС; $V = S \cdot \Delta x$ – объем, S – площадь обкладок ДЭС, Δx – толщина ДЭС; $\varepsilon_a = \varepsilon_0 \varepsilon_r$ – абсолютная диэлектрическая проницаемость вещества;

$$\varepsilon_r = \left(1 + \frac{N}{\varepsilon_0} \cdot \frac{(1/m_n) q_n^2}{\sqrt{(\omega_{0k}^2 - \omega_{Fk}^2)^2 + 4\beta^2 \omega_{Fk}^2}} \right) - \text{величина эквивалентна относительной}$$

комплексной диэлектрической проницаемости.

Сильное поле ДЭС в электролизере облегчает выход зарядов с поверхности электродов-анодов и процессы кристаллизации на электродах-катодах, то есть окислительно-восстановительные реакции на электродах.

1.5. Акустические эффекты в электролизных установках с питанием током сложной формы

В приэлектродных областях электролизных ЭТУ с питанием ТСФ возможны эффекты, обуславливающие уменьшение шумов. Шум, сопровождающий работу электролизных ЭТУ, определяется физическими процессами в технологическом звене (приэлектродных областях и межэлектродном промежутке) и в элементах источника питания (силовом трансформаторе, полу-

проводниковых приборах выпрямительных блоков, проводниковых материалах), вентиляции и др.

Причинами шума в технологическом звене электрохимических ЭТУ являются:

- тепловые шумы Найквиста (в активных сопротивлениях);
- коррозионные шумы;
- конвективные шумы (обусловленные естественной, вынужденной, или смешанной конвекцией при гидродинамических процессах);
- шумы при кристаллизации;
- шумы пассивации;
- шумы процессов диффузии, генерационно-рекомбинационные, дробовые шумы, обусловленные флуктуациями скорости заряженных жидкостей при гидродинамических процессах в электролитах, а так же флуктуациями анодного и катодного тока на границах электрод-электролит. При этом доля электрокинетической составляющей шума может значительно превосходить составляющую теплового шума Найквиста. В общем случае шум позволяет судить о механизме переноса заряда через межфазную границу и, как следствие, о составляющих потерь электроэнергии в электролизере. Чем меньше шум, тем меньше потери мощности и энергии.

Кроме того, шум оказывает вредное влияние на здоровье человека. При высоком уровне шума у человека наблюдается рост артериального давления, учащается пульс, снижается острота зрения, изменяется ритм дыхания. Воздействуя через кору головного мозга, шум вызывает нервные раздражения, ускоряя при этом процесс усталости; снижается четкость речи, ослабевает внимание. Вследствие этого снижается производительность труда и объем произведенной работы.

Шум – это акустические вибрации из ряда нечетко определенных составляющих. Подобные акустические вибрации слышны, если происходят в диа-

пазоне частот $16 \div 16000$ Гц, определены по интенсивности и длительности (не менее 60 мкс).

Критерий и способы борьбы с шумом определяет закон Вебера-Фекнера, согласно которому слуховое ощущение Δ пропорционально логарифму интенсивности шума I Вт/м² [14]:

$$\Delta = C \cdot \lg I \quad (1.49)$$

Здесь C – коэффициент пропорциональности.

Интенсивность шума I определяется средним значением плотности потока звуковой энергии $\langle W \rangle$, которое зависит от плотности среды δ , амплитуды колебательной скорости v_0 и фазовой скорости упругой волны C :

$$I = \langle W \rangle \cdot c = \frac{1}{2} \delta \cdot v_0^2 \cdot c \quad (1.50)$$

Снизить интенсивность шума можно не только увеличением сопротивления, оказываемого проводящей средой акустическим волнам с использованием экранов, преград, кожухов, глушителей, но и устранением его источников за счет совершенствования электрического режима путем снижения потока мощности акустических волн и фазовой скорости при регулировании частоты тока.

Поясним. Примем во внимание выражение (1.43) для поля ДЭС. С его увеличением возрастают силы взаимодействия между обкладками конденсатора:

$$F_{\text{вз}} = \frac{\epsilon_0}{2} \left(1 + \frac{N}{\epsilon_0} \cdot \frac{(1/m_n) q_n^2}{\sqrt{(\omega_{0k}^2 - \omega_{fk}^2)^2 + 4\beta^2 \omega_{fk}^2}} \right) \cdot E^2 \cdot S. \quad (1.51)$$

Под действием сил взаимодействия возникают колебания обкладок (рис. 1.12). В области двойного пространственного заряда, имеющим идеализированную прямоугольную форму, заряды предполагаются смещенными на

расстояние ξ и $\xi - \Delta\xi$. Весь слой деформируется и получает сжатие: $(\Delta\xi/\xi)$. В результате деформации плотность зарядов на обкладках электронного конденсатора становится $\pm en_0\xi$ на единицу площади поперечного сечения. Электрическое поле ДЭС $\epsilon_a E = e \cdot n_0 \cdot \xi$ создает возвращающую силу, действующую на каждый деформированный заряд [15]. Учтем, что все заряды ДЭС имеют одинаковую проекцию ускорения на ось x равную $\frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2}$. Принимая во внимание теорему Гаусса $\epsilon_0 \epsilon_r \vec{E} = \rho$ и выражение для поляризации зарядов уравнение движение обкладок ДЭС имеет вид

$$m \frac{\partial^2 \xi}{\partial t^2} = \frac{e^2 \cdot n_0 \cdot \xi}{\epsilon_0 \cdot \epsilon_r} \quad (1.52)$$

Здесь $m = \delta \cdot S \cdot \Delta x$ — масса ДЭС, определяемая произведением плотности зарядов, площади обкладок и толщины слоя, n_0 — электронная плотность, м^{-3} ;

$$e^2 = \frac{q_e^2}{4\pi\epsilon_0}, \text{ н} \cdot \text{м}^2.$$

Допустимо рассматривать ДЭС как простую колебательную систему с одной степенью свободы, при движении которой распространяются упругие волны. Если под влиянием внешней электрической силы ДЭС излучает акустические волны низкой частоты, движение электролита подчиняется уравнению Лапласа. Его решение позволяет определить скорость упругой волны вблизи колеблющегося тела, звуковое давление и полную мощность излучения. При определении суммарной мощности упругих (акустических) волн, излучаемых колеблющимися обкладками ДЭС, при низких частотах питающего тока ($10^2 \div 10^3 \text{ Гц}$) полагаем, что волновые размеры ДЭС малы

$$\frac{2\pi \cdot \Delta x}{\lambda} < 1, \text{ то есть длина волны больше размеров ДЭС. Примем во внимание,}$$

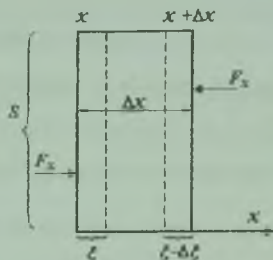


Рис.1.12. Упругая деформация ДЭС под действием силы F_x

что в электролизных системах с растворами электролитов непосредственно за плотной частью ДЭС располагаются диффузный и диффузионные слои (рис.1.9). Поскольку жидкости не способны сдерживать напряжение сдвига, то при колебаниях обкладок ДЭС эти слои электролита тоже будут перемещаться. Однако некоторое сопротивление (реакцию) сдвиговым напряжениям ДЭС они будут оказывать. Для низких частот питающего напряжения (тока) мощность излучения пропорциональна четвертой степени частоты ($S_{изл} \sim \omega_{ДЭС}^4$). Присоединенная масса диффузного и концентрационного слоев $M_{диф,кон}$ аккумулирует кинетическую энергию движения ДЭС периодически обмениваясь ею с обкладками электронного конденсатора и лишь часть энергии излучателя передает в электролит. Снижение собственной частоты ДЭС происходит за счет активного сопротивления R и присоединенной массы. Если рассматривать ДЭС как систему с сосредоточенными параметрами, то $m_{ДЭС}$ и $C_{ДЭС}$ – соответственно определяют его массу и гибкость. Тогда механическое сопротивление цепи

$$Z = R + j \left[\omega_{ДЭС} (m_{ДЭС} + M_{диф,кон}) - \frac{1}{\omega_{ДЭС} \cdot C_{ДЭС}} \right] \quad (1.53)$$

Если приравнять нулю реактивную часть сопротивления Z , значение собственной частоты колебаний ДЭС определится как

$$\omega_{ДЭС} = \sqrt{\frac{1}{(m_{ДЭС} + M_{Диф,кон}) \cdot C_{ДЭС}}} = \alpha \cdot \omega \quad (1.54)$$

Здесь $\omega = \frac{1}{\sqrt{m_{ДЭС} \cdot C_{ДЭС}}}$ — по аналогии с электрической цепью $\omega = \frac{1}{\sqrt{LC}}$;

$$\alpha = \frac{1}{\sqrt{1 + \frac{M_{Диф,кон}}{m_{ДЭС}}}} \text{ — коэффициент, } \alpha < 1 \text{ при низких частотах напряжения}$$

(тока).

С учетом выражения (1.49) значение мощности излучения запишем как

$$S_{из} \sim (\alpha \cdot \omega)^4. \quad (1.55)$$

При этом необходимо отметить, что мощность излучения акустических волн от колебания обкладок ДЭС меньше (в 10^8 раз) мощности излучения электромагнитных волн колеблющимися зарядами в ДЭС [16].

Кроме того, увеличение значения присоединенной массы прилегающих к ДЭС слоев в электролите при воздействии внешней электрической силы низкой частоты ω_F , обуславливает снижение интенсивности шума за счет уменьшения средней плотности звуковой энергии, обусловленной уменьшением амплитуды колебательной скорости ($V_0 \sim 1/M_{Диф,кон}$).

Снижение шума в электролизных установках подтверждено результатами опытно-промышленных и лабораторных испытаний при переводе питания с обычного режима в новый режим с использованием ТСФ. На рис. 1.13 показано увеличение присоединенной массы прилегающих к ДЭС слоев в электролите при регулировании формы тока [14].

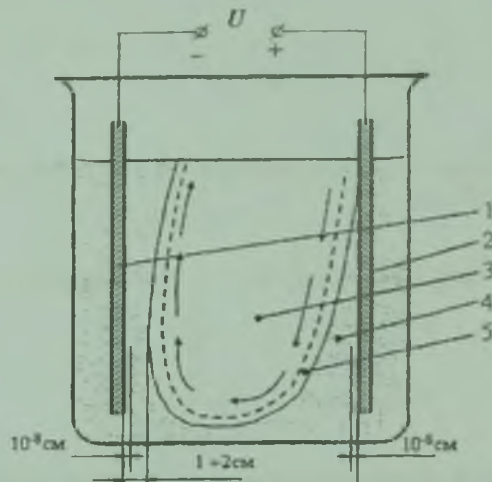


Рис. 1.13. Изменение толщины приэлектродного слоя электролита при регулировании формы выпрямленного напряжения:

1 - катод; 2 - анод; 3 - электролит; 4, 5 - толщина приэлектродного слоя до и после регулирования.

Таким образом, перевод электролизных ЭТУ в новый режим с питанием ТСФ в диапазоне низких частот порядка $10^2 \div 10^3$ Гц позволяет снизить уровень шума за счет снижения частоты колебаний пространственного заряда в приэлектродных областях.

1.6. Электрические, тепловые и технологические эффекты при использовании токов сложной формы в электролизе

Теоретическое обоснование возможности достижения **электрических, тепловых и технологических эффектов** при использовании токов сложной формы в электролизе подтверждено экспериментально. Эксперименты выполнены для водных растворов солей тяжелых цветных металлов: меди, никеля, цинка, хрома и др., а также расплавов электролитов и рассолов, соответственно, для процессов электроэкстракции и получения каустической соды и хлора, процессов в водонагревателях с растворами слабых электролитов [9-11].

На рис.1.14, 1.15 представлены зависимости градиента напряжения в электролите в функции параметра регулирования ТСФ – угла открытия тиристоров при различных значениях плотности тока для водного раствора соли меди. Измерения выполнены компенсационным методом. Согласно рис.1.14, 1.15, с увеличением расстояния от катода градиент напряжения в электролите растёт. При увеличении плотности тока (с 70 до 100 А/м²) значения градиента напряжения возрастают. Это изменение значительно при угле открытия 0°. Однако характер зависимости остается неизменным, что справедливо для всех значений параметра регулирования. При фиксированном расстоянии от катода и изменении угла открытия тиристоров градиент напряжения проходит через минимум. Его минимальное значение при плотностях тока 70 и 100 А/м² соответствует углу управления 45°.

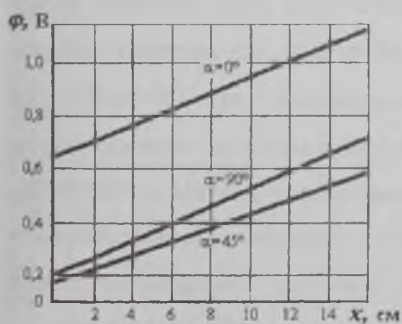


Рис.1.14. Распределение потенциала в электролите в зависимости от угла управления тиристорами при плотности тока 100А/м²

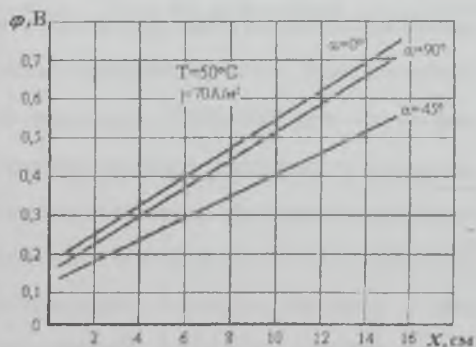


Рис.1.15. Распределение потенциала в электролите в зависимости от угла управления тиристорами при плотности тока 70А/м²

Зависимости сопротивления электролита от частоты для водного раствора соли меди, раствора поваренной соли $NaCl$ и расплава $Na_3AlF_6 + Al_2O_3$ показаны на рис.1.16-1.20. Измерение сопротивления растворов и расплавов электролитов проводили переменноточковым методом для исключения окислительно-восстановительных реакций на электродах. Синусоидальный ток ре-

гулируемой частоты $20 \text{ Гц} \pm 0,20 \text{ МГц}$ получали от широкополосного генератора марки ГЗ-56. Для усиления сигналов использовали усилитель марки У-100У4.2. Экспериментально показано, что при использовании токов повышенной частоты и ТСФ потери в электролите, которые можно характеризовать значениями **сопротивления и градиента напряжения**, могут быть заметно **снижены**. Зависимость сопротивления от частоты при постоянном значении тока (плотности тока) имеет минимум для ряда растворов и расплавов солей. Таким образом, эффективность применения ТСФ в электролизных ЭТУ связана с активным воздействием на катионы и анионы в электролите полигармонического электромагнитного поля. **Снижение сопротивлений** в растворах, расплавах и рассолах электролитов при заданных значениях плотности тока, концентрации и температуры наблюдалось **в определенных диапазонах частот**. Так, для водного раствора соли меди минимум сопротивления имел место в интервале частот $500 \div 600 \text{ Гц}$; для раствора поваренной соли – при $300 \div 600 \text{ Гц}$; а расплава соли алюминия – при $200 \div 400 \text{ Гц}$. Для цинковой и никелевой технологических схем минимальные значения сопротивления электролита соответствуют диапазону частот $350 \div 450$ и $800 \div 900 \text{ Гц}$. Следовательно, в исследуемых электролизных системах снижение напряжения на зажимах установки наблюдается в диапазоне относительно низких частот порядка $10^2 \div 10^3 \text{ Гц}$. Именно такой порядок частот присутствует в спектрах питающего напряжения при искажении формы дросселями или тиристорами.

Использование ТСФ активизирует технологический процесс за счет увеличения быстрых ионов при регулировании частоты, что способствует снижению электропотребления ЭТУ. На рис.1.21 показано изменение мощности в водонагревателе (вода рассматривается как слабый электролит) в сравнении двух режимов: обычном - при питании от источника синусоидального напряжения и новом - при питании ТСФ. С ростом температуры мощность, по-

требляемая водонагревателем, возрастает. Однако абсолютные значения мощности меньше в новом режиме с питанием ТСФ во всем диапазоне изменения температуры.

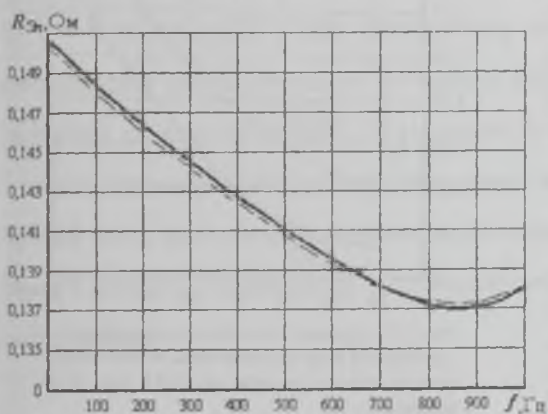


Рис.1.16. Зависимость сопротивления электролита от частоты (водный раствор соли меди при температуре 45°C)

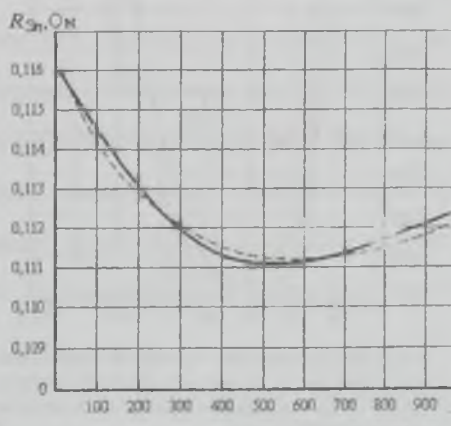


Рис.1.17. Зависимость сопротивления электролита от частоты (водный раствор соли цинка при температуре 44°C)

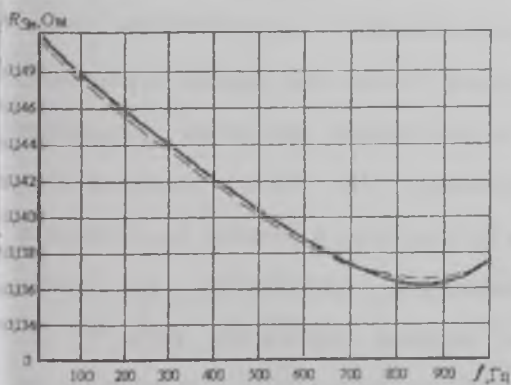


Рис.1.18. Зависимость сопротивления электролита от частоты (водный раствор соли никеля при температуре 45°C)

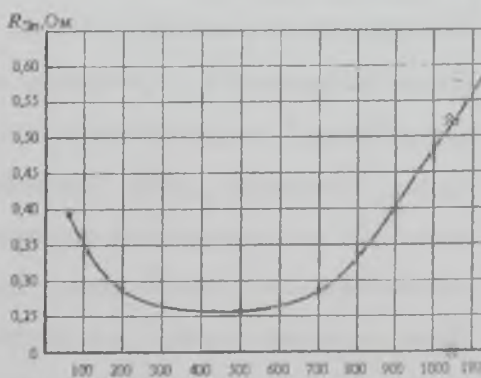


Рис.1.19. Зависимость сопротивления электролита от частоты (рассол для получения едкого натра)

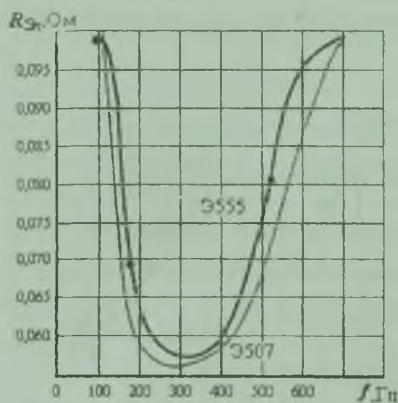


Рис.1.20. Зависимости изменения сопротивления электролита от частоты (расплав электролита - окись алюминия с криолитом в электролизерах Э555 и Э507)

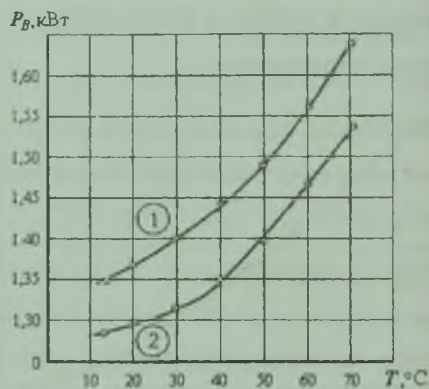


Рис. 1.21. Кривые изменения мощности, потребляемой водонагревателем, от температуры при синусоидальном токе (1) и токе сложной формы (2)

Результаты исследований **тепловыделения** в электролизной ванне при протекании ТСФ, выполненных на физической модели электролизной установки в лаборатории Балхашского горнометаллургического комбината. Питание электролизной установки осуществлялось выпрямленным током. Схема выпрямления – трехфазная мостовая. Искажение формы переменной составляющей выпрямленного тока осуществляли дросселем насыщения путем изменения тока подмагничивания. Во всех экспериментах действующее значение тока оставалось постоянным и равным 5А. Измеряли постоянную и переменную составляющие напряжения на ванне. Электролизную ячейку помещали в водяной термостат типа УТ-15. Температуру электролита измеряли ртутным контактным термометром со шкалой $0 \div 100^\circ\text{C}$. Продолжительность каждого опыта составила один час. Выход металла на катоде определяли весовым методом.

В табл. 1.1 представлены результаты экспериментов по электролитическому получению меди из водного раствора сульфата меди.

Установлено, что регулирование формы тока влияет на температуру нагрева электролита и выход металла по току. Тепловой эффект использования ТСФ при электролизе наиболее ярко характеризует сравнение режимов № 1 и № 11. В режиме № 1 при постоянном токе без наложения переменных составляющих выход металла на катоде составил 3,46 грамм при температуре раствора электролита 60°C. В режиме № 11 (питание ТСФ) такой же выход металла по току (3,48 грамм) достигнут при температуре электролита 35°C. Кроме того, регулирование формы питающего напряжения изменяет соотношение между переменной и постоянной составляющими выпрямленного напряжения.

Таблица 1.1

Результаты экспериментальных исследований тепловыделения

Номер опыта	Постоянная составляющая выпрямленного напряжения, В	Переменная составляющая выпрямленного напряжения, В	Температура электролита, °C	Выход катодной меди, грамм
1	0,180	0	60	3,46
2	0,165	0,045	60	5,85
3	0,620	0,080	60	2,20
4	0,310	0,140	60	4,30
5	0,150	0	60	3,13
6	0,170	0,015	50	5,86
7	0,185	0,100	50	4,45
8	0,260	0,090	50	2,48
9	0,180	0,030	35	5,86
10	0,220	0,070	35	5,15
11	0,140	0,100	35	3,48

Сравнение электрических режимов №№ 2-4; 6-8 и 9-11 свидетельствует, что изменение формы питающего тока существенно влияет на выход металла

при постоянной температуре нагрева электролита 60; 50 и 35°C соответственно. Оптимальной с точки зрения технико-экономических показателей электролиза является амплитуда переменной составляющей порядка 0,25 от эффективного значения напряжения на ванне (режим № 2). Изменение **химического состава** электролита показано в табл. 1.2. В новом режиме с использованием ТСФ при электрорафинировании меди возросло извлечение благородных металлов из раствора. В катодной меди в новом режиме отмечено меньшее процентное содержание вредных примесей (мышьяка, сурьмы и др.) и серебра. Улучшилось качество продукции (увеличена скорость осаждения, улучшена структура осадков, использование растворов электролитов с меньшей концентрацией ПАВ).

Таблица 1.2

Изменение химического состава электролита при обычном и новом электрических режимах

Электрический режим электролизной ванны для рафинирования меди	Химический состав электролита				
	Cu, %	Ni, %	H ₂ SO ₄ , %	As, %	Sb, %
Контрольный электролит	54,37	20,11	96,22	11,8	1,0
1	50,32	21,88	98,84	13,7	0,95
2	60,22	22,04	102,77	11,6	1,0
3	60,32	21,88	98,84	12,0	0,9
4	60,48	22,45	102,12	12,8	1,05
5	56,58	22,69	110,64	12,3	0,75
6	50,97	20,43	102,77	14,2	0,8

1.7. Целесообразность использования токов сложной формы

При оценке частоты собственных колебаний ионов в растворе электролита только ориентировочно учитывалось строение и размеры ионов, их взаи-

действие, а также параметры реальных электролитов. Не принималось во внимание, что ионы в металле и электролите обладают широким спектром собственных частот. В реальных поликристаллических телах (электродах) имеет место анизотропия. Наличие примесей также изменяет химические, механические и другие свойства реальных кристаллов. Это, наряду с сильным взаимодействием между ионами, предопределяет сложный характер их колебаний. В растворах электролитов также возбуждаются колебания различных частот.

Опыты Гитторфа подтвердили, что ионы в электролите обладают различными скоростями. Это объясняли свойствами самих ионов и растворителя и свойствами внешнего электрического поля. Следовательно, в растворе электролита имеет место максвелловское распределение ионов по скоростям. При обычных режимах не более 5% частиц обладает скоростями в три и более раз превышающих вероятную скорость движения ионов.

Внешнюю электрическую силу (напряжение, подводимое к электролизной ванне) необходимо представлять сложной функцией, содержащей постоянную и переменную составляющие. Первая должна обеспечивать поступательное движение ионов к электродам и окислительно-восстановительные реакции. Переменная составляющая необходима для создания резонансных условий в электролизной ванне.

Рассматривая поведение частиц в электродах и в объеме электролита, вводили классификацию колебаний: выделили собственные и вынужденные, установившиеся и переходные.

Использование для анализа сложных функций метода Фурье позволяет также разлагать колебания на гармонические составляющие, не отделяя при этом вынужденные колебания от собственных. Интеграл Фурье описывает все колебания частиц вещества как единый процесс [17]. Если допустить, что к электролизной ванне подключено напряжение, которое является сложной

периодической функцией, то ее можно представить рядом Фурье, то есть разложить на гармонические составляющие. Тогда выражение для внешней силы можно записать в виде

$$F(t) = \sum_{n=0}^{\infty} F_m \cdot n \cdot \cos(n \cdot \omega_F t - \beta_n) \quad (1.56)$$

Если применить формулу вычитания для косинусов и ввести обозначения $F_m \cdot n \cdot \cos \beta_n = a_n$, $F_m \cdot n \cdot \sin \beta_n = b_n$, то ряд можно представить иначе

$$F(t) = \sum_{n=0}^{\infty} (a_n \cos n\omega_F t + b_n \sin n\omega_F t) \quad (1.57)$$

где коэффициенты ряда a_n , b_n можно определить по известным формулам Коши. Зная коэффициенты, найдем $F_m \cdot n$ и β_n :

$$F_m n = \sqrt{a_n^2 + b_n^2}, \quad \beta_n = \arctg a_n / b_n \quad (1.58)$$

В комплексной форме ряд Фурье получим, если к вещественной части прибавим мнимую

$$F(t) = \sum_{n=0}^{\infty} F_m n \cdot \cos(n\omega_F t - \beta_n) + j F_m n \cdot \sin(n\omega_F t - \beta_n) = \sum_{n=0}^{\infty} (F_m n \cdot e^{j(n\omega_F t - \beta_n)})$$

Учитывая только вещественную часть, имеем

$$F(t) = \sum_{n=0}^{\infty} \operatorname{Re} [F_m n \cdot e^{j(n\omega_F t - \beta_n)}] \quad (1.59)$$

Поскольку сила $F(t)$ разлагается в ряд Фурье, то и состояние системы можно описать тригонометрическим рядом. Каждому члену ряда для внешней силы соответствует член ряда, характеризующий состояние системы. Перемещение под действием периодически изменяющейся внешней силы определится из выражения

$$x_a = \frac{1}{m} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{F_m n}{(\omega_0^2 - (n\omega_F)^2)} \cos(n\omega_F t - \beta_n) \quad (1.60)$$

Выражение для перемещения ионов под воздействием внешней силы сложной формы и с учетом сопротивления среды имеет вид

$$x_a = \frac{1}{m} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{F_m n \cdot \cos(n\omega_F t - \beta_n - n\varphi)}{\sqrt{(\omega_0^2 - (n\omega_F)^2)^2 + 4\beta^2 (n\omega_F)^2}} \quad (1.61)$$

где $\varphi_n = \arctg \frac{\alpha\beta(n\omega_F)}{\omega_0^2 - (n\omega_F)^2}$,

Таким образом, смещение x_a под действием внешней электрической силы $F(t)$ равно сумме перемещений вызванных каждым из членов ряда (1.61).

Изложенное выше позволяет сделать вывод, что вероятная скорость частиц при резонансе увеличивается в несколько раз, то есть принимает такие значения, которые при обычных режимах имели не более 5% частиц вещества. Такое приращение скорости справедливо для всех частиц вещества при негармоническом периодическом воздействии на систему. В такой системе резонанс возникает, когда частота любой К-й гармоники совпадает с одной из собственных частот колебаний системы. При возникающих резонансных колебаниях в системе не обязательно осуществляются все резонансы, некоторые коэффициенты ряда могут быть равны нулю.

Выводы:

1. Теоретически и экспериментально показано, что приэлектродные падения напряжения и градиенты напряжения в электролите, тепловые и акустические эффекты в электролизных ЭТУ зависят от частоты тока или гармонического состава.

2. Физика процесса снижения приэлектродного падения напряжения определяется тем, регулируя частоту питающего напряжения можно изменять силовое воздействие на заряженные частицы в электроде. Увеличение амплитуды перемещения зарядов и воздействие сильного поля ДЭС при регулировании частоты обуславливает снижение работы выхода зарядов с поверхности электродов и потерь энергии в приэлектродных областях. Снижение интенсивности акустических волн, при регулировании частоты, обуславливает снижение уровня прианодных шумов.

3. Полигармонические электромагнитные поля эффективнее воздействуют и на заряды в электролитах, чем постоянные. ТСФ активизирует технологический процесс за счет увеличения количества быстрых зарядов в электролитах, что приводит к снижению сопротивления электролита, снижению потерь энергии и температуры электролита.

4. Анизотропия, наличие примесей и использование ПАВ, статистические свойства электролитов и особенности процессов основного и вспомогательного производств обуславливает сложный характер колебаний зарядов вещества, что предопределяет необходимость использования ТСФ.

5. Регулирование частоты питающего напряжения в низкочастотном диапазоне ($10^2 \div 10^3$ Гц) не только повышает электропроводность электролитов и газоразрядной плазмы (главы 1 и 2), но и усиливает поляризационные явления в приэлектродных областях, что обуславливает увеличение емкости двойного электрического слоя, это снижает приэлектродные падения напряжения, увеличивает значение составляющей емкостного тока в технологическом звене и емкостной составляющей реактивной мощности. Это эквивалентно повышению коэффициента мощности установки и уменьшению потребления из сети от источника питания реактивной мощности на осуществление технологического процесса;

6. Регулирование частоты питающего напряжения на зажимах установки позволяет снизить мощность, потребляемую из сети реактивными элементами эквивалентной схемы замещения ЭТУ и повысить коэффициент мощности установки.

2. Оптимизация схем питания ЭТУ с использованием ТСФ

2.1. Схемотехнические решения источников питания электрохимических установок

Для получения позитивных физических и технологических эффектов в технической электрохимии используют разнообразные формы тока: реверсивный; пульсирующий; прерывистый выпрямленный однофазный и многофазный; выпрямленный с отсечкой, отдельные импульсы знакопеременные, униполярные и др. [3,4,18]. Вопросу разработки ИЭ электрохимических систем с ТСФ с регулируемым гармоническим составом уделяли достаточно много внимания: использовались разнообразные методы генерирования и формирования импульсов и форм тока. Так, униполярные и знакопеременные импульсы напряжения получали при помощи электромагнитных генераторов импульсов. Используя транзисторы или тиристоры и различные прерыватели, получали униполярные импульсы из энергии постоянного тока. Находят применение генераторы импульсов, работающие на комбинации колебательного LC-контура и периодического разряда емкостного или индуктивного накопителя энергии, а также статические полупроводниковые генераторы. Для получения импульсов большой скважности используют накопители энергии (емкостные, полупроводниковые, механические) и источники для их заряда. Например, на рис. 2.1 приведена схема генератора периодического тока на базе трехфазного трансформатора и полупроводниковых приборов, а на рис. 2.2 соответствующие ей осциллограммы напряжений. Схема позволяет получать периодический ток с регулируемыми амплитудами и длительностями прямого и обратного импульсов. Для этого в схеме предусмотрены сопротивления R_1 , R_2 и тиристоры VS_1 , VS_2 . Сельсин C_1 используется в схеме в качестве фазосдвигающего устройства.

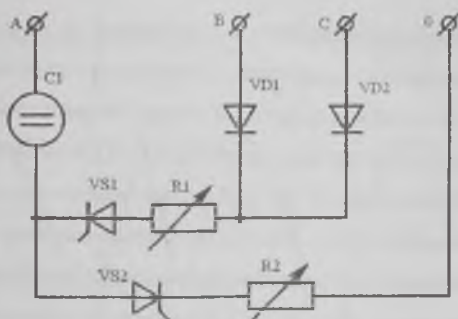


Рис.2.1. Схема генератора периодического тока для регулирования амплитуды и длительности прямого и обратного импульсов

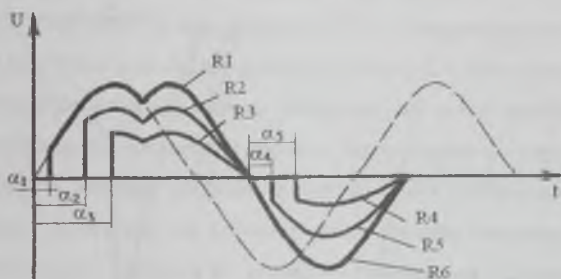


Рис.2.2. Осциллограммы напряжений

В настоящее время базовой моделью ИП для электрохимической обработки и гальванического производства являются преобразовательные агрегаты (ПА) серии ВАК и реверсивные кремниевые агрегаты типа ВАКР. Однако они имеют низкую производительность, малую мощность, недостаточно эффективны из-за больших потерь электроэнергии, не обеспечивают получение рациональных форм кривых тока. Поэтому проблема применения более рациональных конструкций преобразователей для гальванического производства является актуальной.

В гальваническом производстве используются установки для питания электролизеров асимметричным током, позволяющие регулировать параметры асимметрии. Разработаны различные схемы, обеспечивающие раздельное регулирование частоты и скважности импульсов, а также величины выходного напряжения. Периодический ток с обратным импульсом получают за счет соответствующего включения вентиля в дополнительную обмотку трансформатора. Для переработки сплавов цветных металлов применяется постоянный ток с наложением переменной составляющей порядка $0,2 \div 0,75$ от постоянной при плотности тока от 20 до 700 А/м^2 . На основе полупроводникового выпрямителя и трехфазного трансформатора получают как пульсирующий, так и периодический ток. Повышение КПД ПА при регулировании амплитуды, длительности и частоты пульсирующего тока получено при использовании непереворсивного шестифазного компенсированного преобразователя с тройной частотой напряжения на коммутирующих конденсаторах. Применение нестационарных токов улучшило качество металла, и обеспечило сокращение удельного расхода электроэнергии на электролиз. Однако шестифазный режим ПА не отвечает стандарту по качеству электрической энергии, поэтому его применение для мощных потребителей нецелесообразно [18]. С целью повышения КПД надежности и расширения функциональных возможностей была разработана схема преобразователя тока для питания гальванических ванн. Схема включает трехфазный силовой трансформатор, вторичные обмотки которого соединены с диодами VD1, VD2, VD3, VD4, с которых получают выпрямленное пульсирующее напряжение трех фаз одной полярности, поступающее на тиристоры VD5-V D8. Полученный от них выпрямленный ток сложной формы питает гальваническую ванну. Подачей открывающих импульсов на управляющие электроды тириستоров регулируют форму периодического тока, амплитуду, длительность и частоту (рис. 2.3).

Однако преобразователь имеет невысокий КИД и величину коэффициента пульсаций [19].

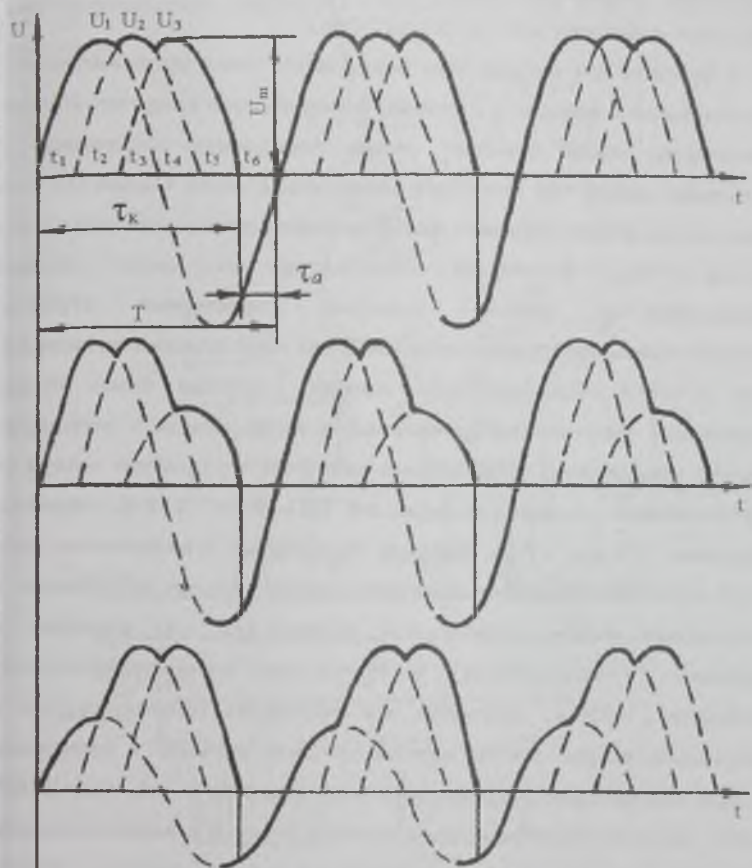


Рис.2.3 Осциллограммы напряжений преобразователя тока

Рассмотренные выше способы получения ТСФ, применяемые для анодной обработки и для гальванических производств, не нашли применения в практике гидроэлектросталлургии и электролиза расплавленных сред из-за

особенности данных технологических процессов, сложности реализации разработанных способов получения ТСФ и управления ими для установок, рассчитанных на большие токи (от 12,5 до 250кА).

За рубежом для питания ванн реверсивным током предусматривается кратковременное замыкание отдельных электролизеров накоротко. Питание реверсивным током позволяет снизить электродную поляризацию и пассивацию анодов при электролизе меди, никеля, цинка. Однако при этом отмечено увеличение удельного расхода электроэнергии и снижение выхода металла по току. В России, для питания мощных электролизных установок нестационарными токами используют **тиристорные агрегаты** (автоматизированные системы серии САПТ) на номинальные выпрямленные токи 6,3÷50кА. Преобразователи содержат основные блоки: секции управляемых выпрямителей (реверсивные и нереверсивные с различными схемами выпрямления) с тиристорами типа Т-50, устройства защиты от перенапряжений различных модификаций УЗП-450 и УЗП-850, устройства управления (УУ-6 и УУ-7). Например, тиристорный преобразователь типа САПТ-1-25000/850-Т-Э-У4 обеспечивает питание нагрузки **постоянным и импульсным током**. Однако опыт эксплуатации этих агрегатов на комбинате "Уралэлектромедь" и Норильском горнометаллургическом комбинате с 1974 г. доказывает, что увеличение токовых нагрузок в реверсивном режиме работы агрегата до 21кА приводит к увеличению расхода электроэнергии. Электролизные установки используют ПА типа ВАКВ, ВАКД, укомплектованные выпрямительными блоками с **неуправляемыми вентилями** (рис.2.4). Основными элементами агрегата являются: силовой трансформатор, имеющий две или четыре вторичных обмоток. На стороне обмотки высокого напряжения размещается устройство РПН и ПБВ. Устройства РПН и ПБВ силового трансформатора обеспечивают **ступенчатое регулирование** выпрямленного напряжения на нагрузке. Диапазон регулирова-

ния напряжения может составлять до 85%. Выпрямительные блоки на управляемых, либо неуправляемых вентилях обеспечивают **плавное регулирование** выпрямленного напряжения в пределах ступени РПН силового трансформатора.

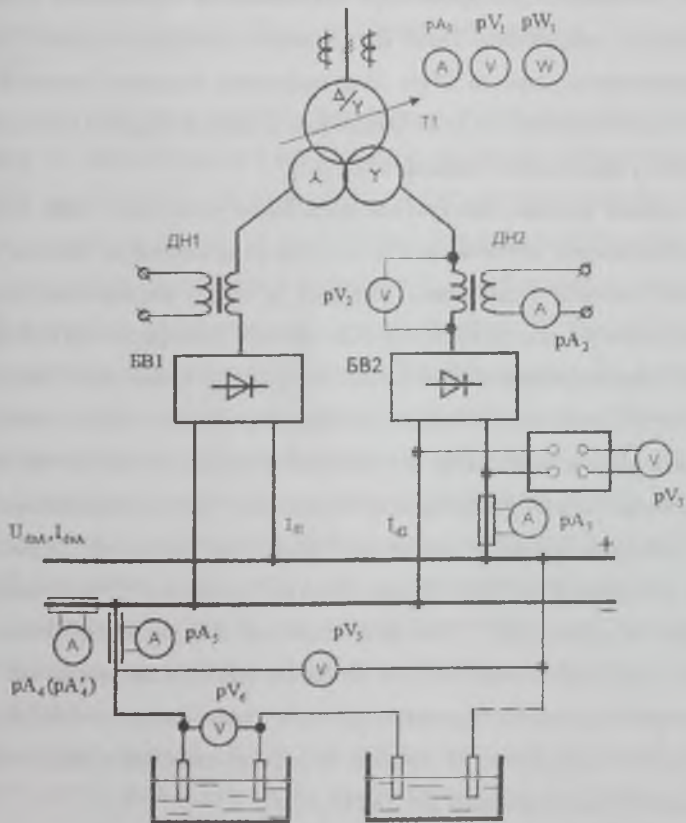


Рис.2.4. Принципиальная схема питания электролизеров от преобразовательных агрегатов типа ВАКУ с подключением контрольно-измерительных приборов

Регулирование может осуществляться тиристорами, изменением угла открытия, или дросселями насыщения (ДН), изменением тока управления.

Для снижения пульсаций выпрямленного напряжения на зажимах нагрузки в преобразовательных агрегатах предусмотрены сглаживающие фильтры и эквивалентные двенадцатифазные режимы выпрямления. Вторичные обмотки силового трансформатора подключаются параллельно к шинам выпрямленного напряжения. Такое подключение позволяет получать значения выпрямленного тока до 25кА. Для получения больших значений выпрямленного тока (100÷250кА) на общие шины выпрямленного напряжения подключается параллельно несколько ПА [20].

Для питания мощных электротехнологических установок, таких как **серии электролизеров** цветных металлов и печи индукционного нагрева промышленной частоты разработаны ресурсо- и энергосберегающие схемы группового питания, содержащие двухобмоточный трансформатор и вспомогательные трансформаторно-тиристорные модули. По сравнению с обычными печными и преобразовательными трансформаторами с устройствами (регулирования напряжения под нагрузкой) РПН в предлагаемых схемах группового питания за счет оптимального управления энергопотреблением отдельных электроприемников увеличение габаритной мощности (и расхода активных материалов на изготовление схем) по сравнению с электрической мощностью не происходит. Отмечено снижение потерь электроэнергии в элементах схемы группового питания по сравнению с существующими. Однако разработанные схемы группового питания обеспечивают только регулирование уровня напряжения на зажимах электроприемников в диапазоне от нуля до номинальной величины (от 0 до U_H) [21].

Имеется некоторый опыт использования мощных ПА для питания нагрузки **током сложной формы** на основе двенадцатифазного реверсивного агрегата. Однако подобный ПА агрегат имеет сложную конструкцию из-за необходимости применения четырех специальных трехфазных реакторов и компенсирующих устройств, подключаемых к выпрямительным блокам. Для

упрощения устройства к двум вторичным обмоткам трансформатора компенсированного реверсивного агрегата подключают конденсаторные батареи. Однако это потребовало соответствующего изменения схемы включения обмоток для достижения двенадцатифазного режима преобразования и обеспечения угла сдвига в 30 эл. град. между фазными эдс вторичных обмоток [22].

В этом плане представляется интересным способ электролиза меди, основанный на использовании регулируемого по форме выпрямленного тока. Способ реализуется в ПА, укомплектованных выпрямительными блоками с управляемыми вентилями. Однако на промышленных предприятиях находятся в эксплуатации и агрегаты с выпрямительными блоками на диодах [18].

Большинство разработанных схемных решений ИП для получения ТСФ нельзя непосредственно использовать в базовых моделях ПА мощных электролизных установок. Это настоятельно выдвигает задачу либо доработки и усовершенствования автоматизированных систем серии САПТ, либо разработки способа получения токов полигармонического состава при помощи оборудования, которым укомплектованы современные агрегаты ВАКВ или ВАКД. Последний путь является весьма перспективным с учетом ограничений денежных инвестиций, выделяемых в настоящее время на развитие новой техники и технологии в Казахстане, России и других республиках бывшего Союза.

На основе базовой модели ПА для мощных электролизных установок (САПТ, ВАКВ, ВАКД) была предложена универсальная установка (рис. 2.4). Она позволяет работать в режиме регулирования **формы и амплитуды выпрямленного напряжения** для воздействия на электротехнологию электролиза (рис. 2.5). Регулирование амплитудного значения напряжения осуществляется устройствами РПН и ПБВ силового трансформатора в соответствии с плановыми заданиями. Для регулирования формы питающего напряжения

используют дроссели насыщения или выпрямительные блоки с управляемыми вентилями, в которых изменение тока управления или угла открытия тиристорov осуществляется по установленным законам. ПА позволяет осуществлять электрохимическое воздействие на химический состав рафинируемого металла, улучшать его структуру без применения дорогих и дефицитных добавок поверхностно-активных веществ, оптимизировать электропотребление за счет снижения составляющих падений напряжения на ванне и в элементах ИП.

На рис. 2.6. показано изменение сопротивления в цепи выпрямленного тока на примере ПА типа ВАКВ №3 электролизного цеха №4 по производству цинка Усть-Каменогорского свинцово-цинкового комбината. Характер зависимости $Z_d = f(I_n)$ обусловлен электрическим режимом работы электролизера. Так, при обычном режиме ПА выпрямленный ток и напряжение изменялись при увеличении тока управления ДН так, что обусловило возрастание сопротивления Z_d . В новом режиме работы сопротивление в цепи выпрямленного тока уменьшалось при увеличении тока управления, что свидетельствует об увеличении электропроводности электролитов, снижении приэлектродных падений напряжения, падений напряжения в ошиновке, в контактных узлах. Аналогичный характер изменения сопротивления Z_d сохраняется для всех ступеней РПН трансформатора. Это подтверждает, что регулируя частоту силового воздействия на заряды можно изменять их кинетические характеристики и снижать потребление мощности из сети за счет снижения составляющих потерь энергии в ЭТУ.

Научное направление, связанное с применением ТСФ в электрохимических процессах, является перспективным. В то же время остается еще много нерешенных научных вопросов в плане повышения эффективности электрохимических систем и их ИП. При этом требуют решения технические задачи анализа работы силового оборудования (разработка методов расчета потерь в

различных режимах работы с ТСФ, вопросов надежности и т.д.), измерения электрических величин, управления процессом работы ЭТУ при питании ТСФ и др.

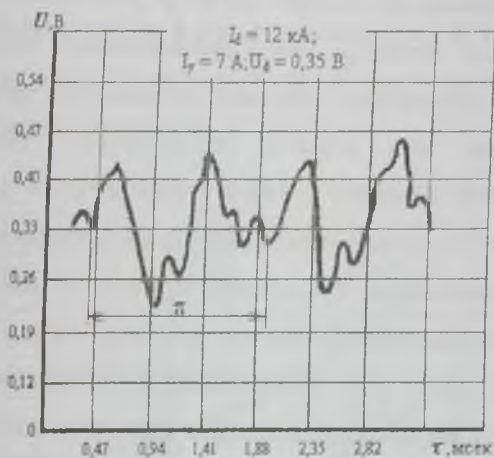


Рис. 2.5. Осциллограмма напряжения при трехфазной мостовой схеме выпрямления

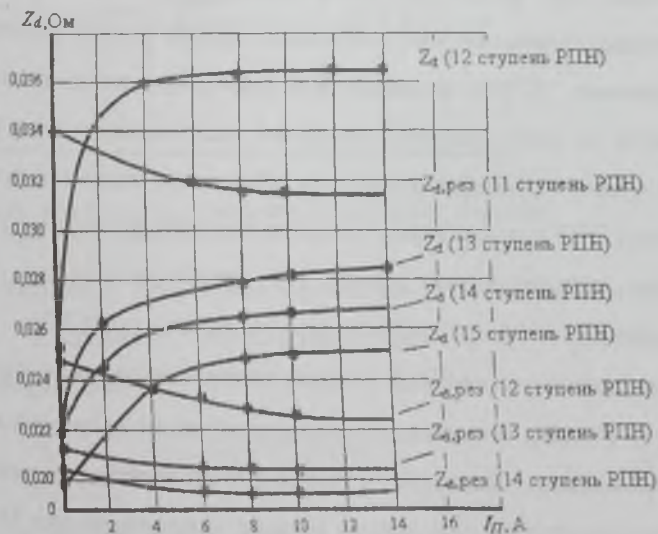


Рис. 2.6. Зависимости сопротивления в цепи выпрямленного тока от тока подмагничивания

2.2. Коэффициент мощности и влияние на сеть ЭТУ с питанием ТСФ

Выше было рассмотрено, что регулирование формы и амплитуды питающего напряжения, то есть применение ТСФ позволяет воздействовать на технологические процессы электрорафинирования, электроэкстракции, гальваностегии, выплавления металлов и сплавов, путем улучшения структуры осадка или качество выплавляемого металла. Однако использование ТСФ позволяет снижать и энергоемкость технологического процесса за счет снижения составляющих падений напряжения на зажимах ЭТУ. То есть появляется возможность при тех же плановых заданиях осуществлять технологический процесс при более низком напряжении на зажимах ЭТУ. Согласно рис. 2.7. требуемое по технологическому заданию значение тока ЭТУ можно поддерживать при различных сочетаниях ступеней РПН силового трансформатора и тока управления дросселя (угла открытия тиристора). Но работа на более низкой ступени РПН (ПБВ) имеет следующие преимущества: уменьшение влияния на сеть высших гармоник, генерируемых ЭТУ с питанием ТСФ (табл.2.1); повышение коэффициента мощности за счет снижения суммарной индуктивности цепи (уменьшения потерь в самом трансформаторе при переходе на более низкую ступень и в элементах ЭТУ); уменьшение разности значений параметров ЦА включенных на параллельную работу (на преобразовательных подстанциях электролизных цехов установлено до 7-9 агрегатов) (табл.2.2).

Исследования показателей качества электроэнергии на шинах РП-2 (6кВ) и ТП1-203 (0,4кВ), питающих цех по ремонту металлургического оборудования Челябинского электродного завода и представленных в табл. 2.2, подтверждают отсутствие негативного влияния на питающую сеть ТСФ. Осветительная нагрузка цеха представлена газоразрядными источниками света, а до 30% силовой нагрузки цеха составляют сварочные установки. На секциях

шин РП-2 (6кВ) значения коэффициентов искажения синусоидальности при питании электроприемников ТСФ остались такими же, как и в обычном режиме. Анализ значений коэффициентов гармонических составляющих напряжений по фазам А, В, С на шинах 6кВ показал, что фактические значения не превышали нормально и предельно допустимых значений при переводе электроприемников в новый режим работы [23].

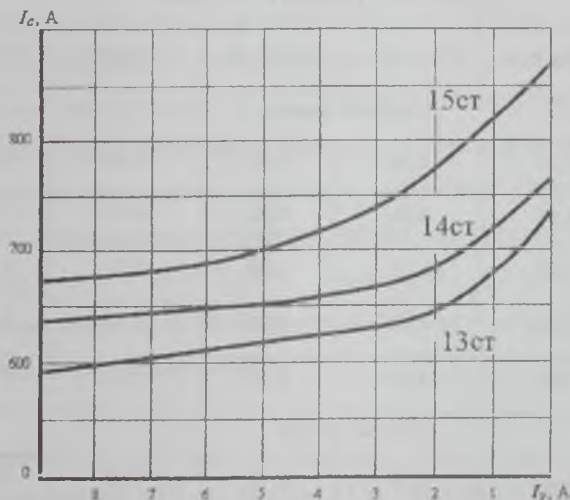


Рис. 2.7. Зависимость тока, потребляемого из сети, от тока управления дросселя и номера ступени РПН

При регулировании напряжения ступенями РПН для трансформатора справедливо следующее соотношение (без учета составляющей намагничивающего тока):

$$\frac{I_1 \pm \Delta I_1}{I'_2 \pm \Delta I'_2} = \frac{(n_1 \pm \Delta n_1) \cdot (U_{\phi 2} \pm \Delta U_{\phi 2})}{n_2 U_{\phi 1}} \quad (2.1)$$

Здесь $I_1 \pm \Delta I_1$ ($I'_2 \pm \Delta I'_2$) – токи в первичной (вторичной) обмотках трансформатора при изменении числа витков;

$n_1 \pm \Delta n_1 (n_2)$ – изменение числа витков первичной обмотки (число витков вторичной обмотки) трансформатора;

$U_{\phi 1} (U_{\phi 2})$ – фазные напряжения первичной и вторичной обмоток.

Таблица 2.1.

Коэффициенты искажения синусоидальности и несимметрии
напряжения на шинах РП-2 (6кВ)

Параметр	Норм. доп.	Пред. доп.	Среднее	Стандартн.	Наибол
Обычный режим					
$K_U, \% (A)$	5,00	8,00	0,64	0,04	0,67
$K_U, \% (B)$	5,00	8,00	0,62	0,09	0,68
$K_U, \% (C)$	5,00	8,00	0,69	0,09	0,74
$K_{2U}, \%$	2,00	4,00	0,20	0,10	0,30
$K_{0U}, \%$	2,00	4,00	0,40	0,00	0,40
Новый режим					
$K_U, \% (A)$	5,00	8,00	0,62	0,05	0,65
$K_U, \% (B)$	5,00	8,00	0,60	0,08	0,64
$K_U, \% (C)$	5,00	8,00	0,69	0,03	0,71
$K_{2U}, \%$	2,00	4,00	0,20	0,10	0,30
$K_{0U}, \%$	2,00	4,00	0,40	0,00	0,40

Переход на более высокую ступень РПН увеличивает потребление тока из сети на стороне высокого напряжения на единицу тока вторичной цепи. При возрастании первичного тока увеличивается падение напряжения и потери мощности в первичной цепи трансформатора. Напротив, при работе на более

низкой ступени РПН (ПБВ) обмотки трансформатора полное сопротивление уменьшается. Это вызывает снижение падения напряжения и повышение коэффициента мощности установки.

Переключение ступеней РПН обмоток трансформатора обуславливает изменение потерь в трансформаторе при изменении активной и реактивной составляющих напряжения короткого замыкания. С увеличением значения коэффициента мощности потери напряжения снижаются по абсолютной величине, и зависимость проходит ближе к оси U_d/U_p . Подобное справедливо при активно-индуктивной и при активно-емкостной нагрузках. Потери напряжения в трансформаторе возрастают по мере возрастания соотношения составляющих напряжения короткого замыкания. Однако при низком значении коэффициента мощности потери напряжения растут быстрее (например, при $\cos\varphi=0,5$ и $\cos\varphi=0,86$). Следовательно, работа трансформатора на более низкой ступени РПН целесообразна с точки зрения снижения потерь напряжения [23].

Вывод:

Использование ЭТУ с питанием ТСФ позволяет повышать интенсивность технологического процесса, снижать удельный расход электроэнергии, повышать коэффициент мощности установки, снижать влияние высших гармоник ЭТУ на питающую сеть. Это свидетельствует о перспективности применения ЭТУ с питанием ТСФ.

Таблица 2.2.

Результаты промышленных испытаний нового способа электролиза
(цех электролиза цинка Усть-Каменогорского свинцово-цинкового комбината)

Номер агрегата	Режим работы агрегата	Степень РПН агрегата	Выпрямленный ток, кА	Выпрямленное напряжение, В	Ток сети, А	Коэффициент мощности	Напряжение сети, кВ	Мощность, потребляемая из сети	
								Р, МВт	Q, Мвар
3	обычный	12	10	275	310	0,864	6,1	2,75	1,60
4	новый	11	10	275	280	0,898	6,1	2,70	1,10
3	обычный	9	8,5	230	230	0,878	6,1	2,20	1,20
4	новый	7	8,5	230	205	0,912	6,1	2,00	0,90

2.3 Измерения токов сложной формы

В электротехнологии широкое использование токов сложной формы (ТСФ) обусловлено рядом получаемых позитивных физических эффектов [24]. Решение проблемы повышения эффективности электротехнологических установок (ЭТУ) за счет перевода в режим с питанием ТСФ неразрывно связано с решением задачи автоматизированного управления технологическим процессом на основе достоверной оценки электрических параметров в технологическом звене и в питающей сети при использовании современных средств измерения и диагностики.

Современные измерительные устройства на базе микропроцессорных систем и устройств позволяют производить количественную и качественную оценку процессов во временной области. Они широко используются для контроля, энергоаудита, сертификации, однако остаются дорогими средствами измерения для научных исследований. Это обуславливает применение электрических средств измерения на электромеханической и электронной элементной базе, которые имеют наименьшую погрешность измерения (в том числе и по частоте) для диапазона средних значений величин. Тогда как измерения малых и больших значений обусловлено погрешностями от воздействия внешних магнитных полей, термо-эдс, шумов, энергией, рассеиваемой на шунтах и др.

Этот момент необходимо учитывать при выборе размеров и параметров физических моделей промышленных ЭТУ, поскольку на этапе модельных исследований адекватная оценка характера и диапазона изменения электрических величин позволяет установить параметры и критерии оптимизации, и получить регулировочные характеристики, необходимые для последующей разработки рациональных режимов работы.

Например, быстропротекающие процессы в широком диапазоне частот отличают работу газоразрядных ЭТУ даже в обычном режиме работы при питании от источника переменного тока промышленной частоты. Поэтому для исследования и записи мгновенных значений целесообразно использовать электронно-лучевые осциллографы или шлейфовые осциллографы. Действующие, средние, амплитудные значения, постоянные и переменные составляющие ТСФ, можно определять при обработке осциллограмм по методу калиброванной шкалы. Последующее сравнение с показаниями приборов различных систем и анализ погрешностей измерений позволяют получить достоверную информацию о процессах в технологическом звене.

Большинство средств измерений, в том числе и аналоговые измерительные приборы, рассчитаны на измерение действующих значений тока и напряжения синусоидальной формы:

$$\begin{aligned} I_d &= K_\phi \times I_{cp} \\ U_d &= K_\phi \times U_{cp} \end{aligned} \quad (1)$$

то есть действующее значение величины тока и напряжения определяется умножением коэффициента формы K_ϕ , равного для правильной синусоиды 1,11, на среднее значение амплитуды синусоидального тока (напряжения).

Для измерения действующих значений электрических сигналов различной формы необходимы приборы, измеряющие истинные действующие значения негармонических сигналов:

$$\begin{aligned} I_d &= \sqrt{\frac{1}{T} \int_0^T i^2(t) dt} \\ U_d &= \sqrt{\frac{1}{T} \int_0^T u^2(t) dt} \end{aligned} \quad (2)$$

Здесь h – номер гармоники.

Приборы, рассчитанные на измерения среднеквадратичных значений тока и напряжения синусоидальной формы, при измерении негармонических сиг-

налов могут давать недомер до 40%. Например, анализаторы норм качества электрической энергии типа АКЭ-2020, АКЭ-9032, ПКК-57, МЭТ-5080 (фирма А-КИИ) предназначены для измерения токов и напряжений синусоидальной формы. Среднеквадратичные значения негармонических сигналов измеряют анализаторы сетей типа TOPAS 1000TS, TOPAS 1000S (фирма LEM) с погрешностью измерения $\pm 0,1\%$ в диапазоне тока $55\text{mA} \div 12,2\text{kA}$, типа MEMOBOX 300 Smart модификаций (3U) (3U+3I P) (3U+4I P) (3U Q) (3U+3I Q) (3U+4I Q) MEMOBOX 800S (погрешность измерения $\pm 0,5\%$ в диапазоне изменения тока $0,75 \div 3000\text{A}$), и анализаторы норм качества электрической энергии FLUKE 41B, FLUKE 43B, FLUKE 43 Kit (фирма FLUKE) погрешность измерения $\pm 1\%$ в диапазоне тока $50\text{A} \div 50\text{kA}$, типа AR.5 и AR.5M (фирма CIRCUTOR) и др. Анализаторы норм качества электрической энергии необходимо использовать и для качественного анализа напряжения сети при питании электротехнологических установок ТСФ [25].

Для подтверждения возможности достижения позитивных электрических и технологических эффектов в электролизных ЭТУ при питании ТСФ кроме модельных исследований необходимы опытно-промышленные испытания.

В промышленных электролизных ЭТУ с питанием ТСФ измеряемые значения электрических величин относятся к диапазону больших значений. Так, электрические параметры (ток, напряжение, мощность) на стороне высокого напряжения трансформатора преобразовательного агрегата ВАКВ (ВАКД) составляют сотни ампер и десятки киловольт, на стороне низкого напряжения – десятки килоампер и сотни вольт. Для измерений больших значений величин токов и напряжений необходимы первичные преобразователи, наружные шунты и др. элементы. При этом результаты измерений зависят от угловой и полной погрешностей трансформаторов тока и напряжения, а также погрешностей, вносимых применяемыми делителями напряжения и наружными шунтами даже при использовании микропроцессорных средств из-

мерения. Поэтому проблема точности измерения в диапазоне больших значений величин не получила своего окончательного разрешения.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Левин А.И.** Теоретические основы электрохимии. – 2-е изд., перераб. – М.: Металлургия, 1977. – 544 с.
2. **Высокочастотный нагрев диэлектриков и полупроводников** / А.В.Нетушил и др. – М.-Л.: Госэнергоиздат, 1959.
3. **Кувалдин А.Б.** Технологические процессы с применением индукционного нагрева. – М.: МЭИ, 1990.
4. **Электротехнический справочник.** В 3 т. Т.3: В 2 кн. Кн.2. Использование электрической энергии / Под общ. ред. профессоров МЭИ: И.Н. Орлова (гл. ред.) и др. – 7-е изд., испр. и доп. – М.: Энергоатомиздат, 1988. – 616 с.: ил.
5. **Бессонов Л.А.** Теоретические основы электротехники. Электромагнитное поле. – 8-е изд., перераб. и доп. – М.: Высш. шк., 1986. – 263 с.
6. **Untersuchung und Anwendung von dem nichtsinusförmigen Strom in den Elektrolysenanlagen** / A. Kuvaldin, F. Bojko, E. Pitzyna. 40. Internationales Wissenschaftliches Kolloquium. 18 – 21.09.1995. Band 3.- Technische Universität Ilmenau, 1995.
7. **Колебания молекул** / Волькенштейн М.В., Грибов Л.Н. и др. – 2-е изд., перераб., монография. – М.: Наука, 1972. – с.699.
8. **Фейнмановские лекции по физике.** Р. Фейнман, Р.Лейтон, М. Сэндс. Т.7. Физика сплошных сред.: Пер. с англ./ Под ред. Я.А. Смолянского. М.: Мир, 1977. – 287с.: ил.
9. **Кувалдин А.Б. Птицына Е.В.** Факторы экономии электроэнергии в электротехнологических установках с питанием током сложной формы. Материалы второй региональной научно-практической интернет-конференции. / Орловский региональный центр энергосбережения. Орел, 2004.

10. **Кувалдин А.Б. Птицына Е.В.** Тепловые эффекты при использовании токов сложной формы в электролизе. Международная научно-техническая конференция «Проблемы энергосбережения. Теплообмен в электротехнических и факельных печах и топках», Россия: Тверской государственный технический университет. Тверь, 23-24 сентября 2004.

11. **Кувалдин А.Б. Птицына Е.В.** Действие токов сложной формы на электролит. Международная научно-техническая конференция, Украина: Объединенный институт ядерных исследований «Дубна», 20-25 сентября 2004.

12. **Применение** теории электрических цепей для исследования явлений в гальванических ваннах / Здрок А.Г., Симин А.Н, Здрок А.С., Шамарин А.В. // Электричество, 1993, №2.

13. **Бобков А.В. Копырин В.С.** Математическая модель и схема замещения электролизера галлия. // Промышленная энергетика, 2004, №3.

14. **Бойко Ф.К., Птицына Е.В.** К вопросу о снижении шима в электролизных и газоразрядных установках с питанием током сложной формы / Вестник ПГУ (журнал Павлодарского государственного университета им. С. Торайгырова), 2004, №2.

15. **Кувалдин А.Б., Птицына Е.В.** Электрические и акустические эффекты в оптических излучателях с питанием током сложной формы / Сборник докладов Srodkowoeuropejska V Konferencja Naukowo-Techniczna (V MSKAE 2003) "Metody i Systemy Komputerowe w Automacie i Elekrotechnice". Czestochowskiej, 2003.

16. **Савельев И.В.** Курс общей физики. Т.3. Квантовая оптика. Атомная физика. Физика твердого тела. Физика атомного ядра и элементарных частиц: Учебное пособие.–2-е изд., перераб. М.: Наука. Гл. редакция физ.-мат. лит., 1982.

17. **Пискунов Н.С.** Дифференциальное и интегральное исчисления. В 2 т. – М.: Наука, 1978.
18. **Бойко Ф.К., Птицына Е.В., Крутоус С.Ф.** Расчет дросселей используемых для получения токов сложной формы / Наука и техника Казахстана, 2002, №1.
19. **Валеев И.М., Абдуллин И.А., Горячев А.Н.** Источник питания периодического тока с обратным импульсом для гальванических ванн // Вестник машиностроения. - 1981. №5.
20. **Справочник по электроснабжению и электрооборудованию:** В 2 т. Т. 2. Электрооборудование / Под общ. Ред. А.А.Федорова. – М.: Энергоатомиздат, 1987.
21. **Патент России №2119229**, кл. H02M5/12, G05F1/253. Способ регулирования напряжения под нагрузкой и устройство для его осуществления. / И.М. Туманов и др. // Открытия. Изобретения. 1998, №26.
22. **А.с. № 788315.** СССР. МКИ Н 02 М 9/06. Компенсированный реверсивный преобразовательный агрегат. / Хохлов Ю.И. // Оpubл. 15.12.80г.
23. **Птицына Е.В.** Влияние на электрическую сеть электротехнологических установок с питанием током сложной формы. / Электротехника, 2001, № 8.
24. **Бойко Ф.К., Птицына Е.В.** Перспективы применения токов сложной формы в электротехнологии / Вестник ПГУ (журнал Павлодарского государственного университета им. С. Торайгырова), 2004, №2.
25. **Бойко Ф.К., Птицына Е.В.** Проблемы измерения электрических параметров в газоразрядных установках с питанием током сложной формы. / Наука и техника Казахстана (журнал Павлодарского государственного университета им. С. Торайгырова), 2004, №3.

Оглавление

Введение	3
1. Электрохимические электротехнологические установки с питанием током сложной формы	12
1.1 Основные характеристики электрохимического процесса	12
1.2 Кинетика процессов на электродах при протекании ТСФ	15
1.3 Кинетика процессов в электролите при протекании токов сложной формы	28
1.4 Процессы в приэлектродных областях электролизных установок с питанием током сложной формы. Электрические схемы замещения	33
1.5 Акустические эффекты в электролизных установках с питанием током сложной формы	42
1.6 Электрические, тепловые и технологические эффекты при использовании токов сложной формы в электролизе	48
1.7 Целесообразность использования токов сложной формы	54
2. Оптимизация схем питания ЭТУ с использованием ТСФ	59
2.1 Схемотехнические решения источников питания электрохимических установок	59
2.2 Коэффициент мощности и влияние на сеть ЭТУ с питанием ТСФ	65
2.3 Измерения токов сложной формы	75
Литература	79
Оглавление	82

Бойко Федор Константинович
Кувалдин Александр Борисович
Птицына Елена Витальевна

**Электролизные электротехнологические установки
с питанием током сложной формы**

Учебное пособие

Подписано в печать 08. 02. 2005.
Гарнитура Times.
Формат 29,7 x 42 1/2 Бумага офсетная.
Усл. печ. л. 14,55 Тираж 500 экз.
Заказ № 0467

Научный издательский центр
Павлодарского государственного университета
им. С. Торайгырова
637000, г. Павлодар, ул. Ломова, 64
т. 45-11-43
E-mail: publish @ psu. kz