

Г.И. Щербань ⁽¹⁾, аспирант
И.Е. Лукошников ⁽²⁾, доцент, к.т.н.
Д.В. Прутьков ⁽³⁾, гл. научный сотрудник, д.х.н.
С.Г. Егоров ⁽²⁾, доцент, к.т.н.
Р.Н. Воляр ⁽²⁾, ст. преподаватель

ОПТИМИЗАЦИЯ РЕЖИМА РАБОТЫ ЭЛЕКТРОЛИЗЕРА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРОДА ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ КРЕМНИЯ

⁽¹⁾ ЧАО «Завод полупроводников», г. Запорожье,

⁽²⁾ Запорожская государственная инженерная академия,

⁽³⁾ Научно-исследовательский и проектный институт титана, г. Запорожье

Викладено методику визначення непрямыми методами параметрів водневого електролізера, що дозволяє за реальним часом контролювати напругу розкладання та питомий електричний опір газонаповненого електроліту, а також здійснювати постійний контроль масового, енергетичного і теплового балансів даного електролізера. Досягається зниження енергоемності виробництва водню електролітичним способом.

Изложена методика определения косвенными методами параметров водородного электролизера, позволяющая в реальном времени контролировать напряжение разложения и удельное электрическое сопротивление газонаполненного электролита, а также осуществлять постоянный контроль массового, энергетического и теплового балансов данного электролизера. Достигается снижение энергоемкости производства водорода электролитическим способом.

Введение. Создание надежно работающей автоматической системы контроля функционирования водородной станции при производстве кремния является важной задачей, связанной с обеспечением наименьшего поступления примесей в конечный продукт. Создание такой системы требует комплексного учета большого числа различных факторов. Несмотря на большое разнообразие конструкций электролизеров, для всех их присущ ряд общих проблем, основной из которых является невозможность определения текущего технологического состояния, что необходимо для оптимизации технологического режима.

Задачей исследования является систематизация данных работы водородного электролизера и оптимизация режимов его работы в процессе производства поликристаллического кремния.

Проведение исследований и обсуждение результатов. Исследования выполняли на водородном электролизере марки ФВ-500. Технологическими параметрами электролизера, в наибольшей степени влияющими на расход электроэнергии на проведение процесса электролиза и максимально характеризующими его текущее технологическое состояние, являются значения напряжения разложения, температуры и удельной электропроводности электролита. Величины напряжения разложения и удельной электропроводности измерить непосредственно в электролизере не представляется возможным, измерение же температуры осуществляют далеко не на всех типах электролизеров из-за агрессивности среды. На практике, чтобы разрешить ситуацию с неизмеряемыми параметрами, технологи принимают величины напряжения разложения, а также падения напряжения на электродах и ошиновке постоянными, при этом «потеря

напряжения в проводниках первого рода, диафрагме и контактах не изменяется и равна 0,1 В» [1]. Таким образом, считается, что электрическое сопротивление ванны, не зависящее от колебаний силы тока серии, адекватно отражает значение концентрации KOH . Ранее использовали различные эмпирические зависимости, что было обусловлено низким уровнем развития средств измерения и обработки данных. Так, изменение напряжения на ячейке в зависимости от температуры выражали формулой [1]:

$$E_t = E_{75} \cdot [1 - 0,0025 \cdot (t - 25)], \quad (1)$$

где E_t – напряжение на ячейке при температуре t , В; E_{75} – напряжение на ячейке соответственно при температуре 75 °С, В; t – текущее значение температуры, °С.

Существенным недостатком существовавших ранее способов оценки технологического состояния ванн является предположение, что значение напряжения и удельное электрическое сопротивление электролита не изменяются или мало изменяются во времени и зависят только от температуры. Фактически, на величины напряжения разложения, электрического сопротивления электролита и, следовательно, на напряжение на электролизере оказывает влияние плотность тока, материал и состояние электродов, межполюсное расстояние, диафрагма, концентрация KOH , $K_2Cr_2O_7$ и различных примесей в электролите. При этом необходимо учитывать, что удельная электропроводность электролита имеет нелинейную характеристику (рис. 1) и зависит от концентрации и температуры [2].

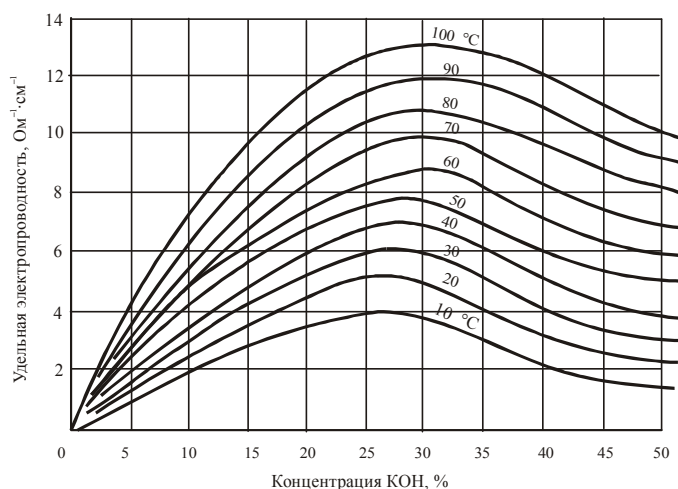


Рисунок 1 – Электропроводность раствора KOH при различных концентрациях и температурах

К недостаткам устаревших методик периодических измерений параметров электролита на водородных электролизерах необходимо отнести измерение концентрации KOH и плотности электролита, как функции от электропроводности, а не непосредственное измерение удельной электропроводности электролита при помощи кондуктометра.

При электролизе стремятся к уменьшению напряжения на ячейке за счет величины поляризации и омического состояния баланса напряжения, то есть слагаемых, обусловленных необратимостью процесса. Напряжение разложения обусловлено при-родой реагирующего вещества и не может быть изменено. Поляризация мала и для практических целей не имеет значения, поэтому ею обычно

пренебрегают. В то же время, перенапряжение может принимать относительно большие значения и сильно влиять на общее напряжение на ванне [3]. Перенапряжение выделения водорода на катоде и кислорода на аноде зависит от многих факторов. В практических условиях обычно пользуются экспериментально установленными значениями перенапряжения выделения водорода и кислорода на различных электродных материалах при конкретных условиях электролиза [4]. Напряжение на ячейке водородного электролизера можно записать как сумму составляющих:

$$U_{er} = E_{равн} + \eta_K + \eta_A + e_{КП} + e_{ДП} + I \cdot (R_{\text{Э}} + R_{\text{Д}} + R_{\text{М}} + R_{\text{Г}}), \quad (2)$$

где U_{er} – рабочее напряжение на ячейке электролизера, В; $E_{равн}$ – равновесная ЭДС, В ($E_{равн} = 1,229$); η_K , η_A – перенапряжение выделения водорода на катоде и кислорода на аноде, В; $e_{КП}$, $e_{ДП}$ – концентрационная и диффузионная поляризация, соответственно, В; I – ток электролизера, А; $R_{\text{Э}}$, $R_{\text{Д}}$, $R_{\text{М}}$, $R_{\text{Г}}$ – сопротивление электролита, диафрагмы, ошиновки и газонаполнения, соответственно, Ом.

Напряжение разложения воды $E_{разл}^{H_2O}$ может быть представлено выражением

$$E_{разл}^{H_2O} = E_{равн} + \eta_K + \eta_A + e_{КП} + e_{ДП} = E_{равн} + \eta_{общ}, \quad (3)$$

где $\eta_{общ}$ – перенапряжение, В, $\eta_{общ} = \eta_K + \eta_A + e_{КП} + e_{ДП}$.

Сопротивление электролизной ячейки можно записать как

$$R_{яч} = \frac{\rho_{\text{Э}} \cdot l}{S} + R_{\text{Д}} + R_{\text{М}} + R_{\text{Г}}, \quad (4)$$

где $R_{яч}$ – электрическое сопротивление электролизной ячейки, Ом; $\rho_{\text{Э}}$ – удельное электрическое сопротивление электролита, Ом·см; l – межполюсное расстояние, см; S – площадь поперечного сечения электролита, см²,

а напряжение ячейки в упрощенном виде может быть представлено в виде

$$U_{er} = E_{разл}^{H_2O} + I \cdot R_{яч}. \quad (5)$$

Определение технологических параметров электролизера. Система автоматического аналитического контроля водородных электролизеров осуществляет слежение за основными параметрами, характеризующими течение процесса электролиза и должна обеспечивать контроль температурных и электрофизических параметров в электролизере. Техническими элементами данной системы является химико-аналитическая лаборатория, оснащенная оборудованием и обеспечивающая периодический отбор и анализ проб электролита и воды, а также система автоматизации (АСУТП), обеспечивающая сбор данных по измеряемым физическим величинам электролизера: ток, напряжение, температура, давление, выход водорода.

На основе измерения некоторых из них (ток и напряжение, рис. 2), определяются электрохимические параметры (напряжение разложения, общее сопротивление электролизера, рис. 3) косвенными методами, так как прямых методов постоянного измерения данных величин нет. Для решения данной задачи авторами использовались принципы электрохимических методов анализа при постоянно измеряемых параметрах системой АСУТП – рабочих значений тока и напряжения электролизера, что позволило определять напряжение разложения и общее сопротивление электролизера в масштабе реального времени [4,5].

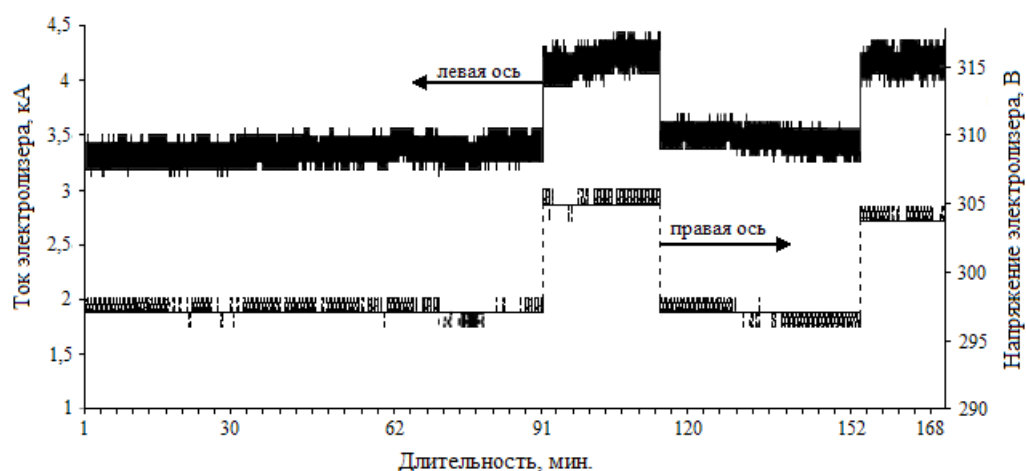


Рисунок 2 – Рабочие ток и напряжение электролизера ФВ-500, измеряемые АСУТП

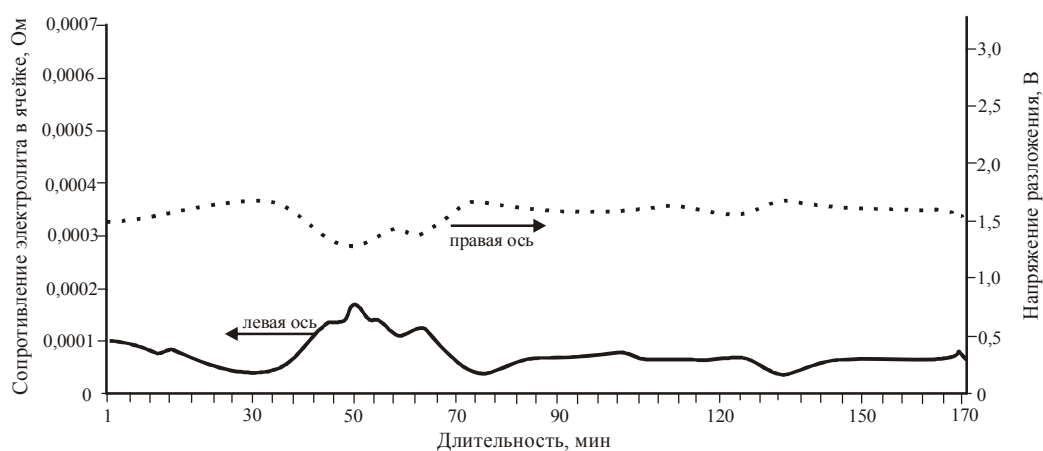


Рисунок 3 – Определенные косвенным методом значения обратной э.д.с. и сопротивления электролизера ФВ-500

Принцип определения напряжения разложения базируется на кондуктометрических методах измерения, где в качестве кондуктометрической ячейки используют непосредственно электролизер, и формулируется следующим образом: по результатам одновременных измерений тока и падения напряжения на участке «анод-катод», по изменению падения напряжения на электролизере, вызванном переменной составляющей тока электролиза, определяются значения напряжения разложения и общего сопротивления электролизера.

Критерием оценки правильности расчета является отсутствие корреляции тока электролиза с сопротивлением электролизера, э.д.с. и напряжением газонаполненного слоя электролита [6].

Таблица 1 – Химические константы и конструктивные параметры электролизера ФВ-500

Электрохимический эквивалент водорода, кг/Кл	$1,045 \cdot 10^{-8}$
Плотность водорода, кг/м ³	0,089
Высота электрода в электролизере, см	165
Ширина электрода в электролизере, см	230
Межполюсное расстояние, см	5
Количество ячеек в электролизере, шт.	163
Равновесная э.д.с. H_2O , В	1,229

На погрешность вычислений оказывают влияние:

- падение напряжения в газонаполненном электролите;
- период и амплитуда колебаний тока электролиза;
- точность съема данных по току и напряжению и их синхронность во времени;
- утечки тока, так как значения тока, протекающего через сечение электролита,

могут отличаться от значений тока, измеренных на выпрямителе.

По известным электрохимическим величинам и конструктивным характеристикам водородного электролизера ФВ-500 (табл. 1) и измеряемыми системой АСУТП величинами (табл. 2), реализована методика, позволяющая в режиме реального времени определять технологические параметры, не подлежащие прямому измерению (табл. 3).

Таблица 2 – Технологические параметры электролизера ФВ-500, измеряемые АСУТП

Температура электролита, °С	Напряжение на ячейке, В	Ток электролизера, кА	Уровень воды в газосборнике, мм	Выход водорода, м ³ /ч
77,1	1,823	3,36	135	221
77,2	1,823	3,36	135	221
77,0	1,823	3,36	136	221
77,6	1,823	3,37	134	222
77,7	1,823	3,37	134	222
73,8	1,825	3,33	149	219
74,4	1,824	3,33	147	219
79,0	1,824	3,38	127	224
78,7	1,821	3,34	125	221
75,7	1,822	3,31	141	219

На основании выполненных исследований создана методика определения косвенными методами параметров электролизера, позволяющая в реальном времени:

- контролировать напряжение разложения и удельное электрическое сопротивление газонаполненного электролита;

- осуществлять постоянный контроль массового, энергетического и теплового балансов электролизера;

- диагностировать на ранних стадиях отклонения в технологическом режиме и снизить энергоемкость производства водорода электролитическим способом, за счет поддержания в ячейке напряжения разложения и удельного сопротивления электролита,

- в реальном масштабе времени представлять данные (табл. 2 и 3), необходимые для расчетов в корпоративных информационных системах (ERP-системы).

Для определения технологического состояния и интенсификации режима работы электролизера построение физико-химической характеристики и автоматической системы аналитического контроля рационально не только для водородных электролизеров, но и для электролизеров другой конструкции. Это

позволит на предприятиях, в технологическом цикле которых используют электролиз постоянным током, создать физико-химическую характеристику для используемого типа электролизера и максимально точно оценивать текущее технологическое состояние электролизеров, оптимизировать их рабочие параметры и избежать технологических нарушений.

Заключение. Изложенные в статье вопросы не исчерпывают перечень задач, определяющих все аспекты создания и надежного функционирования автоматической системы аналитического контроля, прежде всего потому, что данная система не является статичной и в процессе эксплуатации водородной станции предполагается ее развитие и совершенствование. В настоящей работе преследовались цели систематизации задач и обоснования создания структур автоматических систем аналитического контроля для других технологических объектов.

Таблица 3 – Технологические параметры работы электролизера ФВ-500

Напряжение разложения, В	Величина перенапряжения, В	Сопротивление электролита в ячейке, Ом · 10 ⁵	Удельное сопротивление электролита Ом·см · 10 ¹⁰	Падение напряжения в электролите, В	Теоретически возможный выход водорода, м ³ /ч	Выход по току, %	Энергоемкость производства водорода кВт/м ³	Коэффициент полезного использования напряжения, доли ед.
1,247	0,018455	1,71210	9,02291	0,576	231,8	0,955	4,513	0,684
1,304	0,075483	1,54298	8,13166	0,519	231,8	0,956	4,511	0,715
1,355	0,126274	1,39966	7,37632	0,471	231,7	0,954	4,517	0,743
1,408	0,179817	1,22499	6,45583	0,413	232,4	0,956	4,511	0,772
1,449	0,220692	1,10806	5,83958	0,374	232,4	0,957	4,506	0,794
1,503	0,274027	9,70951	5,11700	0,323	229,2	0,956	4,513	0,823
1,551	0,322300	8,20949	4,32648	0,274	229,7	0,955	4,519	0,850
1,600	0,371015	6,54742	3,45055	0,221	233,1	0,963	4,477	0,876
1,659	0,430153	4,85056	2,55629	0,162	230,5	0,959	4,489	0,910
1,700	0,471082	3,67605	1,93731	0,122	228,0	0,961	4,483	0,932

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Якименко Л. М.* Электрохимические процессы в химической промышленности: Производство водорода, кислорода, хлора и щелочей / Л. М. Якименко. – М.: Химия, 1981. – 280 с.
2. *Гольдштейн А. Б.* Эксплуатация электролизных установок для получения водорода и кислорода / А. Б. Гольдштейн, Ф. З. Серебрянский. – М.: Энергия, 1969. – 90 с.
3. *Пфлейдерер Г.* Электролиз воды / Г. Пфлейдерер. – Л.: ОНТИ–ХИМТЕОРЕТ, 1935. – 204 с.
4. *Галюс З.* Теоретические основы электрохимического анализа: пер. с польского / З. Галюс. – М.: Мир, 1974. – 552 с.
5. *Лопатин Б. А.* Теоретические основы электрохимических методов анализа / Б. А. Лопатин. – М.: Высшая школа, 1975. – 295 с.
6. *Ремпель С. И.* Анодный процесс при электролитическом производстве алюминия / С. И. Ремпель. – Свердловск: Metallurgizdat, 1961. – 144 с.

Стаття надійшла до редакції 27.06.2011 р.
Рецензент, проф. В.П. Грицай