

Тепловые процессы в технике. 2025. Т. 17. № 11. С. 507–513
Thermal processes in engineering, 2025, vol. 17, no. 11, pp. 507–513

Научная статья
УДК 533.6.011.6
URL: <https://tptmai.ru/publications.php?ID=186738>
EDN: <https://www.elibrary.ru/ATOQOD>

Влияние температуры на эффективность работы электролизера

Е.В. Кропочев^{1✉}, В.Н. Брендаков²

¹Томский государственный университет, Томск, Российская Федерация

²Северский технологический институт – филиал НИЯУ «МИФИ», Северск, Российская Федерация

¹messive@yandex.ru✉

Аннотация. В работе представлены результаты численных расчетов по созданной математической модели процесса получения газообразного фтора в среднетемпературном электролизере. В результате электролиза из расплава трифторида калия выделяются пузырьки фтора и водорода. Модель представляет математическое описание взаимосвязанных процессов: гидродинамики, термодинамики и электрохимической кинетики. Достоверность математической модели доказывается сравнением численных результатов с известным аналитическим решением. Параметрическое исследование по влиянию температуры расплава на количество вырабатываемого газообразного фтора, позволяет оценить эффективность процесса электролиза как количество фтора получаемого при затрате одного Квт×ч электроэнергии.

Ключевые слова: математическое моделирование, среднетемпературный электролизер, трехкомпонентная модель электролиза, производительность электролизера по фтору, эффективность технологического процесса

Для цитирования. Кропочев Е.В., Брендаков В.Н. Влияние температуры на эффективность работы электролизера // Тепловые процессы в технике. 2025. Т. 17. № 11. С. 507–513. URL: <https://tptmai.ru/publications.php?ID=186738>

Original article

Effect of temperature on the efficiency of the electrolyzer

E.V. Kropochev^{1✉}, V.N. Brendakov²

¹Tomsk State University, Tomsk, Russian Federation

²Seversk Technological Institute – branch of National Research Nuclear University MEPhI, Seversk, Russian Federation

¹messive@yandex.ru✉

Abstract. Fluorine gas is widely used in many sectors of the national economy, in chemical production, agriculture, space industry, nuclear power engineering. Obtaining pure fluorine is a labor-intensive and highly expensive activity. One of the promising areas is electrolysis. Medium-temperature electrolysis of potassium dihydrofluoride melt is characterized by a minimum content of impurity HF in the anode

gas, lower corrosive action of the melt. Industrial production of fluorine is a complex electro-hydro-thermal-chemical reaction in which many different factors interact, which complicates the implementation of large-scale experimental studies. The issue of improving the technology and equipment for fluorine production makes it relevant to conduct numerical studies and mathematical modeling of the technology for obtaining fluorine in medium-temperature electrolyzers. This contributes to increasing the competitiveness of production and meeting the growing demand for fluorine. The paper considers a mathematical model of the process of electrolytic production of fluorine, consisting of a description of three interrelated processes. The hydrodynamics of potassium trifluoride melt is presented by the Navier–Stokes equation system written for a mixture of different-phase components. An algebraic slip model is used to close the system. The thermodynamic situation inside the electrolysis cell is estimated based on the energy transfer equation for a phase mixture. The electrochemical kinetics of the created mathematical model in the considered area is based on Faraday's laws for electrolysis. The Butler–Volmer equation is used to calculate the current density at the boundary with the electrodes. A balance equation is used to estimate the concentrations of the oxidizer and reducer in the working area. The created mathematical model is implemented numerically in the OpenFOAM software environment. This computational toolkit was chosen as a working tool because it is an open-source system with flexible customization options that allow creating individual and potentially accurate solutions for specific applications. When performing test calculations using the created model, variable parameters were selected that most significantly affect the electrolysis process. This is the temperature of the melt inside the electrolysis cell $T = 85 \div 105$ °C, the mass fraction of hydrogen fluoride in the melt $C_{\text{HF}} = 38 \div 41$ wt. % and the current density on the anode $i_a = 1 \div 2$ kA/m². The adequacy of the constructed model was verified by comparing the number of electrochemical equivalent of fluorine calculated on the basis of the electrolysis process implemented according to the model with the known theoretical value. Good agreement, more than 95 %, indicates the operability of the created model. Using the mathematical model of electrolysis, calculations were performed to assess the effect of temperature on the efficiency of the modeled process. The amount of fluorine formed in the electrolyzer, recalculated per 1 kW h of consumed electricity, was taken as the efficiency of the process of obtaining electrolysis fluorine. The calculations showed a significant effect of temperature on the efficiency of the electrolysis process.

Keywords: mathematical modeling, medium-temperature electrolyzer, three-component electrolysis model, electrolyzer performance for fluorine, efficiency of the technological process

For citation. Kropochev E.V., Brendakov V.N. Effect of temperature on the efficiency of the electrolyzer. *Thermal processes in engineering*. 2025, vol. 17, no. 11, pp. 507–513. (In Russ.). URL: <https://tpt.mai.ru/publications.php?ID=186738>

Введение

Фтор – это один из востребованных в промышленности элементов. Сельское хозяйство, химическое производство, атомная энергетика и многие другие используют различные соединения фтора. При этом, фтор является одним из самых химически активных веществ. Для получения фтора в промышленных условиях широко используется метод среднетемпературного электролиза расплава дигидрофторида калия, который образуется при насыщении расплава $\text{KF} \cdot 2\text{HF}$ фтороводородом. Исходя из анализа работ таких ученых, как Галкин Н.П. [1], Беляев В.М. [2],

Ливенцов С.Н. [3], Ливенцова Н.В. [4], Зусайлов Ю.Н. [5], а также на основе экспериментальных данных, можно сделать вывод о том, что промышленное получение фтора в среднетемпературном электролизере представляет собой физически сложный, энергоемкий и дорогостоящий химико-технологический процесс.

Высокий спрос на фтор объясняет необходимость совершенствования технологий и оборудования для его производства, а также снижения его себестоимости. Проведение полноценных экспериментальных исследований практически невозможно, потому что электролиз фтора – это

сложная электро-гидро-тепло-химическая реакция, в которой взаимодействует множество различных факторов. В связи с этим все большее внимание уделяется теоретическому математическому моделированию таких процессов. Создаваемые адекватные математические модели позволяют проводить разнообразные числовые эксперименты по совершенствованию конструкций и технологий электролизеров, решать многие задачи при проектировании оборудования, управлении технологическим процессом, прогнозировании оптимальных режимов работы каскада среднетемпературных электролизеров, с целью получения оптимальных выходов продуктов с заданными характеристиками.

Физическая и математическая постановка задачи

В работе используется, созданная авторами, математическая модель процесса электролиза для получения газообразного фтора. За прототип был выбран среднетемпературный электролизер СТЭ-20. Электролизер – это прямоугольная ванна ящичного типа, разделенная на секции, с вертикальными плоскопараллельными электродами. Каждая секция содержит катодные ячейки, в которые помещается угольный анод. Через расплав $KF \cdot 2HF$, расположенный между анодом и катодом, пропускается электрический ток. В результате химической реакции на аноде образуются пузырьки фтора, а на катодном жалюзи появляются пузырьки водорода. Под действием подъемной силы пузырьки газов поднимаются в верхнюю часть ячейки, где собираются в соответствующие патрубки. Непрерывность процесса поддерживается за счет постоянного насыщения расплава фтороводородом. При электролизе происходит превращение электрической энергии в химическую. Электролиз подчиняется законам Фарадея и уравнениям кинетики электродных процессов [1].

Процесс электролиза фтора условно можно разделить на три взаимосвязанные стадии: электрохимия, термодинамика и гидродинамика.

Математическая постановка задачи описания процесса электролиза в расплаве имеет сложную структуру, поэтому были сделаны определенные допущения, позволяющие получить упрощенную замкнутую систему уравнений. Эти допущения не оказывают существенного влияния на рассматриваемый процесс электролиза:

• в модели предполагается смесь нескольких фаз, одна из которых сплошная, остальные дисперсные (пузырьки, капли, твердые частицы);

• смесь сплошной и дисперсных фаз ведет себя как единая жидкость, свойства которой могут зависеть или не зависеть от свойств ее составляющих;

• на всех границах, кроме поверхностей у электродов, задавалось условие не протекания электрического тока;

• изотермические условия;

• на границах у твердых стенок для жидкости и газов ставилось условие прилипания.

При рассмотрении гидродинамической обстановки в рабочей зоне электролизера можно записать уравнения Навье–Стокса [6] для каждой компоненты смеси отдельно. Для упрощения модели, и учитывая сделанные допущения, применим смесевый подход, предложенный в работе [7], суть которого сводится к сложению всех уравнений неразрывности и уравнений переноса импульса, записанных для отдельных компонент смеси. Получим следующие уравнения:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\rho_m) + \nabla \times (\rho_m \vec{v}_m) = 0, \quad (1)$$

где $\rho_m = \sum_{k=1}^n \alpha_k \rho_k$ – плотность смеси из n фаз;

$\vec{v}_m = \frac{1}{\rho_m} \sum_{k=1}^n \alpha_k \rho_k \vec{v}_k$ – среднемассовая скорость;

α_k – объемная доля фазы k , при этом $\sum_{k=1}^n \alpha_k = 1$;

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t}(\rho_m \vec{v}_m) + \nabla \times (\rho_m \vec{v}_m \vec{v}_m) = \\ = -\nabla p + \nabla \times \vec{\tau}_{eff} + \rho_m \vec{g} - \nabla \times \left(\sum_{k=1}^n \alpha_k \rho_k \vec{v}_{d,k} \vec{v}_{d,k} \right), \end{aligned} \quad (2)$$

где $\mu_m = \sum_{k=1}^n \alpha_k \mu_k$ – вязкость смеси;

$\vec{\tau}_{eff} = \mu_m (\nabla \vec{v}_m + (\nabla \vec{v}_m)^T) - \frac{2}{3} \mu_m (\nabla \vec{v}_m) I$ – эффективный тензор вязких напряжений;

I – единичный тензор;

$\vec{v}_{d,k} = \vec{v}_k - \vec{v}_m$ – дрейфовая скорость k -ой дисперсной фазы.

Допишем уравнения для объемных долей дисперсных фаз:

$$\frac{\partial}{\partial t}(\alpha_k \rho_k) + \nabla \times (\alpha_k \rho_k \vec{v}_m) = -\nabla \times [\alpha_k \rho_k \vec{v}_{d,k}]. \quad (3)$$

Для замыкания полученной система дифференциальных уравнений воспользуемся зависимостью между дрейфовой скоростью и скоростью проскальзывания:

$$\vec{v}_{d,p} = \vec{v}_{pc} - \frac{1}{\rho_m} \sum_{k=1}^n \alpha_k \rho_k \vec{v}_{kc}, \quad (4)$$

где $\vec{v}_{kc} = \vec{v}_k - \vec{v}_c$ – скорость проскальзывания дисперсной фазы k относительно сплошной фазы c ; а также алгебраической моделью проскальзывания, предложенной в работе [7]. Из которой, для скорости проскальзывания, можно получить зависимость:

$$\vec{v}_{kc} = \frac{\alpha_k}{\beta_k} (\rho_k - \rho_m) \left(\vec{g} - \frac{\partial \vec{v}_m}{\partial t} - (\vec{v}_m \times \nabla) \vec{v}_m \right). \quad (5)$$

Замкнутая система уравнений (1–5) описывает гидродинамическую обстановку в рабочей зоне электролизера.

Термодинамическую обстановку в зоне электролиза моделируем уравнением переноса энергии для смеси фаз [8]:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \sum_{k=1}^n (\alpha_k \rho_k E_k) + \nabla \times \sum_{k=1}^n [\alpha_k \vec{v}_k (\rho_k E_k + p)] = \\ = \nabla \times (\lambda_{eff} \nabla T) + \vec{\tau}_{eff} : \nabla \vec{v}_m + S, \end{aligned} \quad (6)$$

где λ_{eff} – эффективная теплопроводность;

: – знак двойной свертки (суммирование по двум индексам) тензора;

$E_k = h_k$, если фаза k несжимаемая;

$E_k = h_k - \frac{p}{\rho_k} + \frac{v_m^2}{2}$, если фаза k сжимаемая;

h_k – энтальпия k -ой фазы;

S – объемный тепловой источник Джоулева тепла.

Электрохимическая кинетика модели в рассматриваемой области строится на основе законов Фарадея для электролиза [9].

Из первого закона можно получить:

$$\dot{m} = K \times j_s, \quad (7)$$

где \dot{m} – плотность потока массы вещества, выделяющегося на электроде [кг/(м²×с)];

K – электрохимический эквивалент [кг/Кл];

j_s – плотность тока на поверхности электрода [А/м²].

Из второго закона можно записать:

$$K = \frac{1}{F} \frac{A}{z}, \quad (8)$$

где $F = 96485$ – число Фарадея;

A – молекулярный вес ионов, нейтрализующихся на электроде;

z – валентность иона.

Распределение характеристик электрического поля в объеме расплава электролита моделируется уравнениями:

$$\nabla(\sigma \nabla \varphi) = 0; \quad \vec{j} = -\sigma \nabla \varphi, \quad (9)$$

где φ – электрический потенциал;

\vec{j} – плотность электрического тока;

σ – электропроводность расплава.

Для расчета плотности тока на границе с электродами j_s используем уравнение Батлера–Фольмера [10]:

$$j_s = j_0 \times \left[\exp\left(\frac{a n_e F}{RT} \eta\right) - \exp\left(-\frac{(1-a) n_e F}{RT} \eta\right) \right], \quad (10)$$

где j_0 – плотность тока обмена;

a – коэффициент переноса;

n_e – количество электронов, участвующих в электродной реакции;

R – универсальная газовая постоянная;

$\eta = E - E_{eq}$ – перенапряжение;

E – потенциал электрода (действительное падение напряжения на границе электрод-электролит);

E_{eq} – потенциал электрода в равновесии.

Такая форма записи уравнения Батлера–Фольмера возможна, если кинетика электродной реакции не ограничена доставкой реагирующих веществ из объема к поверхности электрода [11].

В условиях равновесия плотность тока обмена можно рассчитать по формуле:

$$j_0 = \vec{j} = \vec{j} = n_e F k^{1-\alpha} C_O^{1-\alpha} C_R^{\alpha}, \quad (11)$$

где k – константа скорости реакции;

C_O – концентрация окислителя;

C_R – концентрация восстановителя.

Для расчета концентраций используем балансное уравнение [12]:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} + \nabla(\vec{v}_m C_i) = \nabla(D_i \nabla C_i) + \nabla(z_i u_i F C_i \nabla \varphi), \quad (12)$$

где D_i – коэффициент диффузии i -го реагента;

z_i – зарядовое число i -го реагента;

$u_i = D_i/(RT)$ – подвижность i -го реагента.

Записали замкнутую систему математических уравнений (1–12), описывающих процесс получения фтора электролизным способом.

Численный метод реализации модели

Для выполнения всех численных расчетов по созданной математической модели использовали программную среду OpenFOAM [13]. Этот программный продукт был выбран в качестве рабочего инструмента, потому что это система с открытым исходным кодом, имеющая гибкие возможности настройки, позволяющие создавать индивидуальные и потенциально точные решения для конкретных приложений. OpenFOAM предназначен, в первую очередь, для вычислительной гидродинамики (CFD), поэтому пришлось дописать собственные функции. Гидродинамику, теплообмен и взаимодействие фаз брали из пакета. Для учета электродной кинетики использовали собственные процедуры на языке программирования Фортран.

В качестве объекта исследования был выбран среднетемпературный электролизер СТЭ–20 [14]. Электролизная ячейка такого аппарата имеет две оси симметрии, поэтому в вычислениях использовали четвертую часть объема ячейки, занятую расплавом. Представлена на рисунке 1. Темным цветом показан коксовый анод, серым цветом представлены металлические жалюзи катода, светлым серым цветом обозначена внешняя граница рассматриваемой области. С помощью инструмента Mesh Generation Tools была создана расчетная сетка из 4 млн узлов с уплотнением возле поверхности анода и катодного жалюзи.

Для проведения параметрического исследования процесса электролизного получения фтора были выбраны три основных параметра, которые по мнению авторов существенно влияют на целевую функцию численных экспериментов – количество выхода фтора из электролизера. В ходе численных расчетов варьировались следующие величины: плотность тока на аноде $i_a = 1000 \div 2000$ А/м², температура расплава $T = 85 \div 105$ °С, массовая доля содержания HF в электролите $C_{HF} = 37,5 \div 41,5$ % мас.

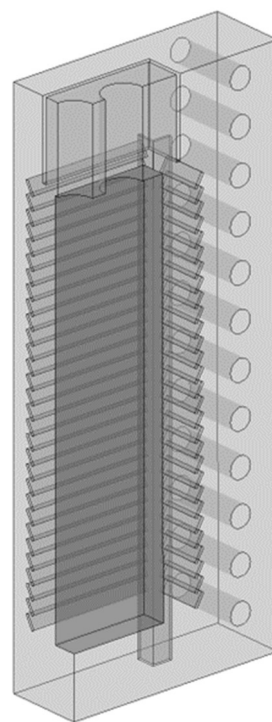


Рис. 1. Область моделирования электролизера

Сначала рассчитали количество выхода фтора на аноде при разных значениях силы тока. Полученная зависимость представлена на рисунке 2.

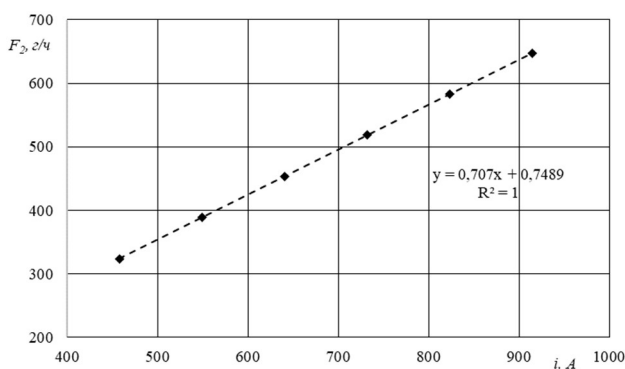


Рис. 2. Выход фтора в зависимости от силы тока

На этом же рисунке приведена линия тренда, построенная для расчетных значений. Зависимость выхода фтора от силы тока имеет вид прямой линии с коэффициентом пропорциональности равным 0,707. По первому закону Фарадея для электролиза масса вещества, выделившегося при электролизе, прямо пропорциональна количеству электрического тока, пропущенного через электролит. Коэффициент пропорциональности – это электрохимический эквивалент вещества. Для фтора он равен $K = 0,709$ г/(Ампер×час) [15].

Можно сделать вывод об адекватности созданной модели реальному процессу.

Эффективность процесса электролиза фтора находили, как количество производимого фтора в электролизере, в пересчете на один киловатт-час затраченной электроэнергии, по формуле:

$$E \left[\frac{\text{м}^3}{\text{кВт} \cdot \text{ч}} \right] = \frac{Q_F [\text{м}^3/\text{ч}]}{\frac{I \times U}{1000} [\text{кВт}]}$$

Влияние температуры электролита на эффективность процесса получения фтора представлено на рисунке 3.

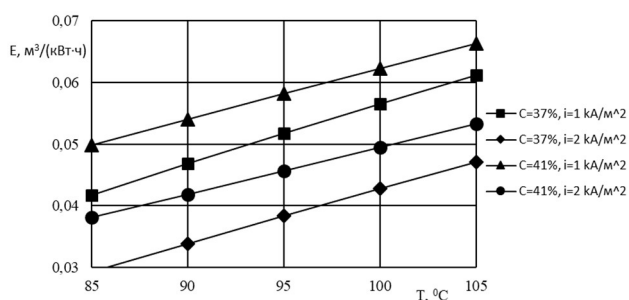


Рис. 3. Зависимость эффективности процесса от температуры расплава

Из рисунка 2 видно, что увеличение температуры, T , ведет к повышению эффективности процесса, E . При этом влияние массовой концентрации HF в электролите, C , и плотности тока на аноде, i , имеет разное направление. Так же из графика можно отметить, что снижение концентрации C ведет к увеличению градиента эффективности по температуре, при этом абсолютное значение эффективности растет с ростом концентрации фторводорода в расплаве. Эта положительная тенденция имеет свое ограничение. Из экспериментальных данных [5] известно, что при плотности тока на анодах $0,2 \text{ А/см}^2$ с увеличением содержания HF в электролите от 37,3 до 40 % мас. в температурном диапазоне электролита 94–120 °C выход фтора по току может варьироваться в пределах от 86 % до 99 %. При увеличении концентрации фтороводорода в электролите до 45 % мас. происходит существенное снижение рабочего напряжения, уменьшается температура электролита, при этом предъявляются более строгие требования к коррозионной стойкости конструкционных материалов.

Заключение

На основе созданной математической модели процесса электролизного получения фтора были выполнены численные расчеты, которые позволили оценить адекватность самой модели процессу фторного электролиза и проанализировать влияние температуры электролита на эффективность процесса получения фтора. Это позволит, в дальнейшем, использовать данные численных расчетов по математической модели при создании новых конструкций и модернизации существующих электролизеров для производства газообразного фтора. Параметрические исследования, проводимые на основе математической модели, позволят более глубоко понять физическую природу процесса электролиза.

Список источников

1. Галкин Н.П., Крутиков А.Б. Технология фтора. М.: Атомиздат, 1968. 188 с.
2. Беляев В.М. Исследование процесса получения фтора электролизом системы KF-HF в электролизерах с принудительной циркуляцией электролита: Дисс. канд. техн. наук; Томск, 1974. 190 с.
3. Ливенцов С.Н. Разработка математической модели технологического процесса электролитического получения фтора в аппаратах СТЭ-20 // Известия Томского политехнического университета. 2002. Т. 305. № 3. С. 408–415.
4. Ливенцова Н.В. Оптимизация технологического процесса получения фтора // Известия Томского политехнического университета. 2007. Т. 311. № 3. С. 45–48.
5. Зусайлов Ю.Н. Контроль качества продукции в производствах угольных анодов, фтора и гексафторида урана. Ангарск: Ангарский государственный технический университет, 2017. 267 с.
6. Лойцянский Л.Г. Механика жидкости и газа. учеб. для вузов. 6-е изд., перераб. и доп. М.: Наука, 1987. 840 с.
7. Manninen M., Taivassalo V., Kallio S. On the mixture model for multiphase flow. Technical Research Centre of Finland: VTT Publications 288, 1996. 67 p.
8. Молчанов А.М. Термофизика и динамика жидкости и газа. Специальные главы. Москва: Изд-во МАИ, 2019. 152 с.
9. Лукомский Ю.Я., Гамбург Ю.Д. Физико-химические основы электрохимии: учеб. для химических и химико-технологических спец. университетов. Долгопрудный: Издат. Дом «Интеллект», 2008. 424 с.
10. Newman J.S., Thomas-Alyea K.E. Electrochemical systems. Hoboken, New Jersey, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2004. 647 p.
11. Синьков К.Ф. Развитие гидродинамических моделей многофазных течений в трубопроводах: Дисс. канд. физ.-мат. наук; МФТИ. Москва, 2016. 130 с.

12. Джонсон А. Термодинамические аспекты в курсе неорганической химии. М.: Мир. 1985. 134 с.
13. Greenshields C. OpenFOAM v7 User Guide. 2019.
14. Белянин А.В., Нагайцева О.В., Ливенцова Н.В. и др. Разработка модели теплового процесса электролизера для тренажера оператора АСУ ТП производства фтора // Известия Томского политехнического университета. 2009. Т. 315. № 4. С. 38–42.
15. Петрий О.А. Эквивалент электрохимический // Краткая химическая энциклопедия. М.: Сов. Энцикл. Т. 5. 979 с.

References

1. Galkin NP, Krutikov AB. *Fluorine technology*. Moscow: Atomizdat; 1968. 188 p. (In Russ.).
2. Belyaev VM. *Study of the process of obtaining fluorine by electrolysis of the KF-HF system in electrolyzers with forced circulation of the electrolyte*. PhD. thesis. Tomsk: TPU; 1974. 190 p. (In Russ.).
3. Liventsov SN. Development of a mathematical model of the technological process of electrolytic production of fluorine in STE-20 devices. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta*. 2002;305(3):408–415. (In Russ.).
4. Liventsova NV. Optimization of the technological process of obtaining fluorine. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta*. 2007;311(3):45–48. (In Russ.).
5. Zusailov YuN. Quality control of products in the production of carbon anodes, fluorine and uranium hexafluoride. Angarsk: Angarsk State Technical University; 2017. 267 p. (In Russ.).
6. Loitsyanskii LG. *Mechanics of liquids and gases. textbook for universities*. (eds.). Moscow: Nauka; 1987. 840 p. (In Russ.).
7. Manninen M., Taivassalo V., Kallio S. *On the mixture model for multiphase flow*. Technical Research Centre of Finland: VTT Publications; 288. 1996. 67 p.
8. Molchanov AM. *Thermophysics and dynamics of liquids and gases. Special chapters*. Moscow: MAI; 2019. 152 p. (In Russ.).
9. Lukomsky YuYa, Hamburg YuD. *Physicochemical foundations of electrochemistr*. Dolgoprudny: Intellect; 2008. 424 p. (In Russ.).
10. Newman JS, Thomas-Alyea KE. *Electrochemical systems*. Hoboken, New Jersey, USA: John Wiley & Sons, Inc. 2004. 647 p.
11. Sinkov KF. Development of hydrodynamic models of multiphase flows in pipelines: PhD. thesis. MIPT. Moscow; 2016. 130 p. (In Russ.).
12. Johnson A. *Thermodynamic aspects in the course of inorganic chemistry*. Moscow: Mir; 1985. 134 p.
13. Greenshields C. OpenFOAM v7 User Guide. 2019.
14. Belyanin AV, Nagaytseva OV, Liventsova NV et al. Development of a model of the thermal process of an electrolyzer for the simulator of the operator of an automated process control system for fluorine production. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta*. 2009;315(4): 38–42. (In Russ.).
15. Petriy OA. *Electrochemical equivalent. Brief Chemical Encyclopedia*. Vol. 5. Moscow: Sov. Enzik. 979 p. (In Russ.).