

# АНАЛИЗ ТЕХНОГЕННЫХ ПРОЦЕССОВ И СИСТЕМ НА ОСНОВЕ КОМПЬЮТЕРНОГО ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Головных Н.В., Бычинский В.А., Чудненко К.В.

*Институт геохимии им. А.П.Виноградова СО РАН, г. Иркутск*

**Методы исследования.** Прогнозирование экологических последствий промышленных выбросов невозможно без системного анализа сложных интегрированных систем «природные ресурсы – технологические циклы – окружающая среда». Нами осуществлен инновационный подход к проблеме моделирования физико-химических процессов, связанных с образованием, переработкой и рециклингом производственных продуктов и отходов. Использован прошедший многолетнюю проверку при решении ряда теоретических и прикладных задач программный комплекс (ПК) «Селектор» [Карпов, 1981].

Благодаря развитию теории физико-химического моделирования (ФХМ) созданы современные компьютерные алгоритмы для расчета сложных равновесий и динамики физико-химических систем [Ватолин и др., 1994; Karpov et al., 1997; Shvarov, Bastrakov, 1999]. Метод минимизации свободной энергии (МСЭ) [Карпов, 1981; Карпов и др., 2001; Чудненко, 2007] дает возможность определять равновесное соотношение фаз с учетом кинетических особенностей и метастабильного состояния компонентов. Это позволяет рассчитывать компонентный состав системы и распределение элементов между фазами.

При решении физико-химических задач методом минимизации свободной энергии используется систематизированный пакет входной информации, обеспечивающий быструю сборку, запуск, отладку и верификацию компьютерных моделей. В такой пакет входят: базы данных термодинамических свойств индивидуальных веществ и отдельных фаз; массивы мольных количеств исходных компонентов расходуемых сырьевых и технологических материалов; параметры технологических переделов.

ПК «Селектор» снабжен системой встроенных баз термодинамических данных и модулем формирования моделей различной сложности и архитектуры. Его алгоритм позволяет производить расчеты химических равновесий в изобарно-изотермических, изохорических и адиабатических условиях в мультисистемах, где могут присутствовать водные растворы электролитов, газовые смеси, жидкие и твердые углеводороды, минералы в виде твердых растворов и однокомпонентных фаз, расплавы и плазма. Базы данных включают более 15000 химических соединений, веществ и минералов.

**1. Моделирование процессов при вводе в систему энергии.** При моделировании технологических процессов, в которых предусмотрен ввод энергии в исходные данные, вводятся ограничения на их содержание, отвечающее метастабильному равновесию. Метастабильный процесс характеризуется изменением энтропии ( $\Delta S \rightarrow \min$ ), в отличие от полностью равновесного процесса, при котором энтропия стремится к максимуму ( $S \rightarrow \max$ ).

**2. Сложные динамические системы (мегасистемы).** Моделирование динамических систем позволяет исследовать процессы в пространственно-эволюционном развитии. Динамика моделируемого процесса реализуется за счет того, что сопряженные подсистемы при переработке сырья обмениваются потоками вещества и энергии, оставаясь в состоянии метастабильных или динамических равновесий.

Модель мегасистемы формируется как совокупность взаимодействующих термодинамических подсистем – резервуаров. Резервуар соответствует реакционной зоне либо сопряженной стадии процесса. Его структура характеризуется мультисистемой (матрицей зависимых компонентов) индивидуальных химических соединений и фаз. Между резервуарами и внешней средой поддерживается материальный и энергетический баланс. Массоперенос осуществляется в виде потоков подвижных фаз с различной скоростью

переноса. В каждую единицу времени (цикл) достигаются равновесия во всех резервуарах, и затем – перемещение вещества с потоками, согласно коэффициентам переноса.

**3. Особенности моделирования технологических процессов.** При моделировании технологических процессов выделяются базовые физико-химические объекты, функционирующие как единые системы, взаимодействующие с окружающей средой [Чудненко, Головных, 2010]. Для достижения оптимального баланса компонентов имитируются стационарные процессы, в которых учитывается вклад и динамика протекания сопряженных стадий, варьируются условия массо- и энергообмена. Разработка модели предусматривает предварительный анализ сырья, материалов и отходов, на основании чего готовятся компьютеризированные базы составов исходных веществ и компонентов. Учитываются характеристики основных и вспомогательных производств и переделов, технологические и физико-химические параметры процессов и компонентов, условия ввода в систему энергии и ее преобразования.

Модель имеет структурное и функциональное описание. Для представления динамических моделей (мегасистем) используются блок-схемы, которые отображают особенности процессов и корректно представляют их внутренний сценарий развития. Под действием сил, вызванных градиентами температуры, давления, осмоса, электрического поля, полученные продукты перемещаются в смежные резервуары, где завершается их преобразование в вещества, обладающие минимальной активностью и реакционной способностью – с наименьшим запасом свободной энергии. На завершающем этапе осуществляется вывод из реактора полученных продуктов и отходов, в окружающую среду поступают техногенные выбросы.

**Системный анализ технологических процессов (на примере получения алюминия).** При анализе процессов получения алюминия электролитическим способом важнейшее значение имеет корректировка состава криолит-глиноземных расплавов в процессе электролиза. Производственный цикл получения черного алюминия может быть рассмотрен с помощью отдельных моделей технологических процессов и подсистем.

**1. Статическая модель криолит-глиноземного расплава.** В основу компьютерной модели расплавленных компонентов положен физико-химический процесс растворения глинозема в расплаве криолита и других фтористых солей. Компьютерная модель включает массивы исходных данных; результаты расчетов изменения содержания фаз и структурных соединений в зависимости от температуры в интервале  $t = 500-1100$  °С и КО от 1.0 до 3.5. Термодинамические свойства отдельных веществ взяты из баз данных ПК «Селектор», определенная их часть подготовлена на основании литературных данных.

Образование жидкой фазы при нагревании шихтовых материалов отмечается при температурах выше 680–730°С. Фаза расплава представлена гомогенной смесью криолита, хиолита, фторидов натрия, алюминия, кальция, глиноземом. Расплав электролита характеризуется технологическим модулем или криолитовым отношением (КО), задаваемым путем изменения мольных соотношений  $\text{NaF}/\text{AlF}_3$ . Можно выделить при 930-970°С две области равновесных составов электролита: первая – с низким модулем ( $\text{КО} \leq 2.2$ ), где растворителем является преимущественно хиолит  $\text{Na}_5\text{Al}_3\text{F}_{14}$ ; и вторая – с более высоким модулем ( $\text{КО} > 2.2$ ), в которой растворитель представлен криолитом  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  с примесью хиолита. В жидком состоянии также возможно существование ряда соединений:  $\text{NaAlF}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{AlF}_5$ ,  $\text{AlF}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{S}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Растворимость глинозема в расплавах фтористых солей определяется равновесным соотношением в системе  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{ж})$  и твердыми фазами, содержащими глинозем. При  $\text{КО} > 2.2$  и  $t \geq 930$ °С концентрация  $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{ж})$  может достигать 19 масс%.

Основу твердых фаз, находящихся в равновесии с расплавом в области КО от 1.7 до 3.5, составляет криолит и глинозем ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  и  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ), при  $\text{КО} < 1.7$  – глинозем. В качестве примесей в состав твердых фаз могут входить алюминаты, алюмосиликаты, силикаты, сульфиды, сульфаты, карбонаты, карбиды, твердый углерод.

В моделях расплава с  $KO \leq 2.0$  установлен высокий выход газовой фазы. Основные компоненты газовой фазы –  $NaAlF_4$  и  $AlF_2O$ , содержание других незначительно. При повышении температуры эмиссия фтора из низкомолекулярного расплава увеличивается, в интервале от  $900^\circ C$  до  $1000^\circ C$  она возрастает с 8 до 15%. Образование газовой фазы в моделях расплава с  $KO \geq 2.2$  отличается меньшими масштабами, потери фтора при  $1000^\circ C$  не превышают 1.2% (0.5% при  $KO = 2.55$ ).

**2. Балансовая модель электролиза.** В условиях стабильного режима электролиз рассматривается как динамически равновесный процесс. Его технологический баланс поддерживается за счет того, что сопряженные резервуары (газоочистка - анод - электролит - катод - подина электролизера) находятся в состоянии метастабильного временного равновесия и обмениваются между собой и внешней средой потоками вещества и энергии.

Этот процесс сопровождается фазовыми превращениями компонентов. Так, основные структурные соединения расплава –  $Na_3AlF_6(ж)$ ,  $Na_5Al_3F_{14}(ж)$  – переходят в кристаллическое состояние, а также диссоциируют на ионы  $Na^+$  и алюмофторидов  $AlF_6^{3-}$ ,  $AlF_4^-$ . Соединение  $NaAlOF_2(ж)$  и другие оксифториды, образующиеся при взаимодействии глинозема с криолитом, частично распадаются на ионы  $Na^+$  и  $AlOF_2^-$ . Повышенная летучесть фторидов при нагревании сырьевых материалов вызывает выделение из расплава ряда газообразных компонентов ( $NaAlF_4$ ,  $AlF_2O$ ).

Поступающая в систему электрическая энергия повышает запас ее внутренней энергии, что способствует увеличению термодинамической активности компонентов, прежде всего ионов  $AlF_4^-$ ,  $AlF_6^{3-}$ ,  $AlOF_2^-$  в криолит-глиноземном расплаве.

Ионы, участвуя в процессе электрохимического разложения растворенного глинозема и затрачивая энергию на выделение жидкого алюминия  $Al(ж)$  на катоде, снижают свою термодинамическую активность, что приводит к изменению важной технологической характеристики – электрохимического потенциала Нернста.

В результате разрядки ионов, окисления угольного анода и других химических реакций, сопровождающих процесс электролиза, наряду с получением новых конденсированных фаз происходит образование значительного количества газообразных соединений ( $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CF_4$ ,  $HF$ ). Анализ показывает, что компоненты расплавов в условиях электролиза подвергаются глубоким физико-химическим преобразованиям. Согласно моделированию: 62.1% алюминия находится в ионизированном состоянии ( $AlF_4^-$ ,  $AlOF_2^-$ ,  $AlF_6^{3-}$ ); степень испарения расплава 1.82% ( $NaAlF_4$ ,  $OAlF_2$ ); при  $E = 1.44$  В начинает выделяться жидкий алюминий (1.32% от массы системы).

Полный цикл работы электрохимической системы характеризуется уменьшением ее свободной энергии  $\Delta G$  (Дж), количество которой равноценно изменению электрохимического потенциала  $E$  (В):  $-\Delta G = nFE$  (2), где  $n$  – число зарядов электричества;  $F$  – константа Фарадея (Дж/В).

Результаты верификации статической модели криолит-глиноземного расплава и динамической модели электролиза хорошо согласуются с теоретическими положениями, известными в электрометаллургии, и адекватны производственно-статистическим данным. Разработанные модели были использованы при выполнении балансовых инженерно-технологических обследований процесса электролиза [Golovnykh et al., 2004].

**3. Модель газоочистки.** В моделируемых газах электролиза установлены:  $NaAlF_4$ ,  $AlOF_2$ ,  $HF$ ,  $AlF_3$ ,  $NaF$ ,  $SiF_4$ . Преобладающим фторсодержащим компонентом является тетрафторалюминат натрия  $NaAlF_4$ , содержание которого в производстве не контролируется. Соотношение отдельных соединений определяется величиной  $KO$ , а также температурами зон газоочистки.

Снижение температуры отходящих газов по мере выноса соединений фтора в системы газоудаления сопровождается превращениями. Конденсированными продуктами служат высокодисперсные натриево-алюминиевые фториды и глинозем. В газовой фазе остается фтористый водород, который, являясь продуктом разложения и гидролиза фторидов,

поступает в составе охлажденных газов в систему очистки газов. Снижение криолитового отношения расплава  $KO < 2$  приводит к резкому увеличению фторсодержащих выбросов и ухудшению растворимости глинозема в расплаве.

Присутствие частиц размером менее 30 мкм в составе газопылевых выбросов нельзя объяснить только механическим уносом при загрузке сырьевых материалов. Образование высокодисперсных отходов достигает 40 кг при выпуске 1 т Al, что согласно результатам физико-химического моделирования является следствием конденсации компонентов газовой фазы в системах газоочистки. Очевидно, избежать полностью образования высокодисперсных отходов в процессе электролиза невозможно, поэтому требуется улавливание, технологическая переработка и рециклинг указанных отходов.

**Выводы.** Методология физико-химического моделирования технологических процессов основана на алгоритме минимизации свободной энергии. В ходе моделирования наряду с равновесными условиями учитываются и метастабильные равновесия. Сложные динамически неравновесные процессы моделируются с помощью объединения отдельных систем в мегасистему, в которой сопряженные системы (резервуары) связаны потоками подвижных фаз, что позволяет имитировать перемещение вещества и энергии. К настоящему времени разработаны компьютерные модели электрометаллургических процессов, позволяющие решать конкретные проблемы промышленной экологии в производстве алюминия.

### Литература

Ватолин Н.А., Моисеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. – М.: Металлургия, 1994. – 352 с.

Карпов И.К. Физико-химическое моделирование на ЭВМ в геохимии. – Новосибирск: Наука, 1981. – 248 с.

Карпов И. К., Чудненко К. В., Кулик Д. А., Авченко О. В., Бычинский В.А. Минимизация энергии Гиббса в геохимических системах методом выпуклого программирования // Геохимия. 2001. № 11. С. 1207-1219.

Чудненко К.В. Теория и программное обеспечение метода минимизации термодинамических потенциалов для решения геохимических задач. Автореферат диссертации доктора геолого-минералогических наук. – Иркутск, ИрГТУ, 2007. – 54 с.

Чудненко К.В., Головных Н.В. Использование метода физико-химического моделирования при оптимизации техногенных систем и технологических процессов. Экологические проблемы Северных территорий и пути их решения. Материалы III-ей Всероссийской научной конференции с международным участием. – Апатиты, Издательство Кольского научного центра РАН, 2010. С. 31-36.

Golovnykh N.V., Dorofeyev V.V., Bychinsky V.A., Polonsky S.B. A concept of technical measures aimed at improvement of fluorine balance during aluminium reduction // 15-th International Symposium of IKSIBA «Aluminium Industry within World Economy: Problems and Trend of Development». Edited and published by JSC «VAMI», S. Petersburg, 2004, Travaux IKSIBA, V. 31, № 35, P. 236-240.

Karpov J. K., Chudnenko K. V., Kulik D. A. Modeling chemical mass-transfer in geochemical processes: Thermodynamic relations, conditions of equilibria and numerical algorithms // Amer. J. Sci. 1997. V. 297. P. 767-806.

Shvarov Yu. V., Bastrakov E.N. HCh: a software package for geochemical equilibrium modelling. User's Guide. // AGSO Record. 1999/25, Canberra, 1999. – 56 p.