УДК 541.135.5
ББК 24.57К76

ОПТИМИЗАЦИЯ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТИ ПРОТОЧНОГО ТРЕХМЕРНОГО ЭЛЕКТРОДА, КАК РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ ОПТИМАЛЬНОГО МАТЕМАТИЧЕСКОГО УПРАВЛЕНИЯ

Кошев А. Н.[1], Гвоздева И. Г.[2]
(Пензенский Государственный Университет архитектуры и строительства, Пенза)
Варенцов В. К.[3]
(Новосибирский Государственный технический университет, Новосибирск)

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

---

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

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

[3] *Валерий Константинович Варенцов, зав. кафедрой химии, доктор технических наук, профессор.*

управления, показан алгоритм решения. Приведены результаты расчетов и экспериментальных исследований.

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

1. Введение

Углеродные волокнистые материалы (УВМ) используются как для извлечения металлов из разбавленных растворов, так и для интенсификации окислительно-восстановительных электрохимических процессов, не сопровождающихся осаждением металлов [1-10]. Результатами теоретических и экспериментальных исследований показано, что эффективность работы углеродных волокнистых электродов (УВЭ) существенно зависит от их удельной электропроводности [1-17]. Распределение электрохимического процесса в УВЭ определяется профилем потенциала по толщине электрода, который, очевидно, зависит от профиля электропроводности электрода. Задание определенного профиля электропроводности по толщине электрода и токового режима позволяет реализовать требуемое распределение потенциала. Достичь этого можно, используя «наборные» электроды из нескольких слоев УВМ с различной исходной удельной электропроводностью. При этом электропроводность электрода по его толщине будет изменяться скачкообразно на границах слоев УВМ с различной электропроводностью. Удельная электропроводность УВМ зависит от температуры и химического состава среды, в которой проводится термическая обработка исходного материала, что определяет содержание углерода в УВМ. Содержание углерода в этих материалах существенно влияет на их физико-химические свойства [18-20].

Использование химических методов обработки УВМ в растворах различных окислителей, позволяет, не меняя существенно состава УВМ, изменять их удельную электропроводность, а также создавать материалы с переменной электропроводностью по толщине электрода [18-21].

Перспективным направлением является электрохимическая обработка материала электрода. При этом изменение удельной электропроводности УВМ возможно следующими способами: 1) электродной поляризацией в растворах кислот, щелочей или индифферентных солей; 2) осаждением определенного количества металла или его сплава; 3) осаждением соединений металла, например, гидроксида. Профиль электропроводности по толщине электрода обеспечивается режимом электролиза, природой и составом электролита, а также видом исходного УВМ [22].

Возможность получения материала проточного трехмерного электрода (ПТЭ), обладающего требуемым распределением электропроводности электрода по его толщине, позволяет ставить и решать задачи по оптимальному выбору такого распределения в зависимости от принятого критерия оптимизации. Очевидно, что наиболее эффективным аппаратом исследования и подбора оптимальных условий функционирования трехмерных проточных электродов, является математическое моделирование. В настоящее время существуют достаточно развитые математические модели процессов, протекающих в ПТЭ, в том числе и модели, описывающие процессы с распределенной электропроводностью электрода [1-17,25,26].

В работе [26] приведено построение алгоритма расчета электропроводности твердой фазы системы, как функции координаты по толщине электрода, для обеспечения равномерного распределения электрохимического процесса по толщине ТПЭ, при этом задача решена как задача математического программирования. Вид функции распределения электропроводности УВМ по толщине пористого электрода при проведении численных расчетов принимался как постоянная, линейная и квадратичная зависимость электропроводности от координаты. В данном исследовании, результаты работы [26] используются для построения первого приближения к расчету оптимальной зависимости электропроводности от координаты точки на электроде - $c_T(x)$. Дальнейшие шаги по оптимизации предлагается проводить с использованием теории оптимального математического управления, где за управляющее воздействие принята функция $c_{\text{Т}}(x)$.

1 Постановка задачи.

В большинстве электрохимических систем поток заряженных частиц *i*-го сорта *Ni (i=1,… n)* в объеме электролита определяется миграционной и конвективной составляющими [23]:

(1) $N_i = z_i u_i F C_i grad(E) + C_i V$,

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

(2) $\dfrac{\partial C_i}{\partial t} = -div(N_i)$.

Таким образом:

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

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

(4) $\dfrac{\partial C_i}{\partial t} = \dfrac{\partial(z_i\ u_i\ FC_i\ grad(E) + C_i V)}{\partial x}$.

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

(5) $F\sum z_i \dfrac{\partial C_i}{\partial t} = \dfrac{\partial(c\,\frac{dE}{dx})}{\partial x} + V\sum z_i \dfrac{\partial C_i}{\partial x}$,

где χ – величина, характеризующая электропроводные свойства системы.

Используя известное соотношение [16]:

(6) $\dfrac{\partial C_i}{\partial x} = -\dfrac{S_V}{|V| z_i F} J_{S}i$,

где S_V – реакционная поверхность, J_{Si} – плотность поляризующего тока по i-му компоненту, а так же соотношения $c=\frac{1}{r}=\frac{1}{r_T+r_Ж}$, $r_T=\frac{1}{c_T}$; $r_Ж=\frac{1}{c_Ж}$, характеризующие электропроводности твердой и жидкой фаз электрохимической системы из (5)получим:

(7) $$F\sum z_i\frac{\partial C_i}{\partial t}=\frac{\partial(c\frac{dE}{dx})}{\partial x}+S_v\sum J_{Si}$$

Система уравнений (6), (7) дополняется известными кинетическими уравнениями, связывающими J_{Si} и E в каждой точке электрода x [27]:

(8)

$$J_{Si}=j_{0i}\frac{\exp\left(a_i z_i F((E-j_{Ri})/RT\right)-\exp\left((a_i-1)z_i F(E-j_{Ri})/RT\right)}{1+j_{0i}\exp(a_i z_i F(E-j_{Ri})/RT)/z_i FK_m C_i}$$

а так же естественными граничными условиями:

(9)

$$C(0,t)=C_0, C(x,0)=C_0, \frac{\partial E}{\partial x}(0,t)=r_T I(t), \frac{\partial E}{\partial x}(L,t)=r_Ж I(t), E(x,0)=j_R$$

Здесь I – габаритная плотность тока, подаваемого на электрод.

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

(10) $$\frac{d^2E}{dx^2}=-\frac{c_ж\frac{dc_T}{dx}}{c_т(x)\left(c_т(x)+c_ж\right)}\frac{dE}{dx}+S_n\left(\frac{1}{c_т(x)}+\frac{1}{c_ж}\right)\sum J_{Si}(x),$$

а граничные условия примут следующий вид:

(11) $$C_i(0)=C_{i,0}, \frac{\partial E}{\partial x}(0)=r_T I, \frac{\partial E}{\partial x}(L)=r_Ж I$$

Таким образом, для расчета процесса электролиза из n–компонентного раствора в проточном трехмерном электроде в стационарном случае необходимо решить систему из n+1-го обыкновенного дифференциального уравнения (6),(10) (n –

уравнений первого и одно уравнение второго порядков) с граничными условиями (11).

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

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

(12)

$$A = \frac{zF}{RT}, B = \frac{j_0}{zFK_M}, D = \frac{S_v}{uzF}, G = \left(\frac{1}{c_T} + \frac{1}{c_{ж}} \right)$$

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

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

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

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

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

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

Известно [28], что автономная система дифференциальных уравнений, каковой является система (13), имеет неустойчивое тривиальное равновесное решение ($Y_i(t)=Y_1^0$, $i=1,2,3$), соответствующее точке покоя (Y_1,Y_2,Y_3, - точка покоя, если $f(Y_1,Y_2,Y_3) = 0$), если характеристическое уравнение линеаризованной системы

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

(14) $$\det\left[\left.\frac{\partial f_i}{\partial Y_K}\right|_{Y=Y_i^0} - l\, d_K^i\right] = 0$$

(d_K^i - символ Кронекера) имеет хотя бы один корень с положительной действительной частью. В нашем случае характеристическим будет уравнение, относительно λ: $l^3 - \frac{\partial f_2}{\partial Y_1} l = 0$, а решение этого уравнения $l_1 = 0$, $l_{2,3} = \pm\sqrt{\frac{\partial f_2}{\partial Y_1}}$. Из вида функции f2 нетрудно заключить, что $\frac{\partial f_2}{\partial Y_1} > 0$.

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

Покажем теперь, что система (6),(10),(11) не является устойчивой и по правой части даже в простом случае, когда удельную электропроводность ПТЭ по толщине можно считать постоянной величиной: $\boldsymbol{P}_T(x) = \boldsymbol{P}_T$, а в электрохимической реакции участвует один компонент. При этом внесение ошибки при вычислении $J_S(x)$ может привести к накоплению ошибки в решении $E(x)$. Уравнение

$$\frac{d^2E}{dx^2} = S_n\left(\frac{1}{c_{\text{т}}(x)} + \frac{1}{c_{\text{ж}}}\right)\sum J_{Si}(x)$$

перепишем в виде:

$$\frac{dE}{dx} = \frac{dE}{dx}(0) + \int_0^x S_n \left(\frac{1}{c_т(x)} + \frac{1}{c_ж} \right) \sum J_{Si}(x) dx .$$

Обозначим

$$\frac{dE}{dx}(0) + \int_0^x S_n \left(\frac{1}{c_т(x)} + \frac{1}{c_ж} \right) \sum J_{Si}(x) dx = \Phi(x,E) ,$$

то есть

(15) $\dfrac{dE}{dx} = \Phi(x,E)$

Пусть $E(x)$ – точное решение уравнения (15), а $\tilde{E}(x)$ - решение уравнения с ошибкой $\delta\Phi$ в правой части:

(16) $\dfrac{d\tilde{E}}{dx} = \Phi(x,\tilde{E}) + d\Phi$.

Вычтем из (16) уравнение (15), получим:

(17) $\dfrac{d(\tilde{E}-E)}{dx} = \Phi(x,\tilde{E}) - \Phi(x,E) + d\Phi$.

Из одной из теорем математического анализа следует

$$\frac{\Phi(x,\tilde{E}) - \Phi(x,E)}{\tilde{E}-E} = \frac{d\Phi}{dE}(x,\bar{E}) = \Phi'_E ,$$

где $\bar{E}$ некоторое промежуточное значение между E и $\tilde{E}$. Тогда (17) можно записать в виде:

$$\frac{d(\tilde{E}-E)}{dx} = (\tilde{E}-E)\Phi'_E(x,\bar{E}) + \delta\Phi$$

или

$$\frac{d(\tilde{E}-E)}{(\tilde{E}-E)} = \Phi'_E(x,\bar{E})dx + \frac{d\Phi dx}{(\tilde{E}-E)} .$$

Полагая, не ограничивая общности, что $\tilde{E} - E > 0$, проинтегрируем последнее уравнение в пределах изменения x, то есть от 0 до L, получим после несложных преобразований:

(18)

$$\tilde{E}(L) - E(L) = (\tilde{E}(0) - E(0))\exp(L \times \Phi'_E(x,\bar{E}))\exp(d\Phi \times \int_0^L \frac{1}{\tilde{E}(x) - E(x)} dx)$$

Предположим, что $\tilde{E}(x)-E(x)$ ограниченная величина независимо от значений L и $d\Phi$, то есть $\tilde{E}(x)-E(x)\le M$. Тогда получаем неравенство:

$$\tilde{E}(x)-E(x)\ge M\times\exp(L\times\Phi'_E(x,\bar{E}))\exp(d\Phi\times\frac{L}{M}),$$

которое показывает, что $\tilde{E}-E$ растет экспоненциально с ростом как L, так и ***M**. Получили противоречие, которое говорит о том, что величина $\tilde{E}-E$ может неограниченно возрастать с ростом L и ***M**.

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

(19) $A_i=\dfrac{z_i F}{RT}; B_i=\dfrac{j_{i,0}}{z_i F K_{i,M}}; D_i=\dfrac{S_v}{u z_i F}; G=\left(\dfrac{1}{c_T}+\dfrac{1}{c_{ж}}\right);$

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

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

(20) $\dfrac{dY_1}{dx}=Y_2=f_1\left(Y_1, Y_2, Y_3, \dots, Y_{n+2}, Y_{n+3}\right)$

$$\frac{dY_2}{dx} = -Y_2 u(x) \frac{c_Ж}{Y_{n+3}(x)(Y_{n+3}(x) + c_Ж)} +$$

$$G\sum_{i=1}^{n} j_{i,0} \frac{\exp\left(A_i a_i \left(Y_1 - Y_1^0\right)\right) - \exp\left(A_i \left(a_i - 1\right)\left(Y_1 - Y_1^0\right)\right)}{1 + \left(B_i / Y_{2+i}\right)\exp\left(A_i a_i \left(Y_1 - Y_1^0\right)\right)} = f_2\left(Y_1, Y_2, Y_3, \ldots, Y_{n+2}, Y_{n+3}\right)$$

$$\frac{dY_{2+i}}{dx} = D_i \left(j_{i,0} \frac{\exp\left(A_i a_i \left(Y_1 - Y_1^0\right)\right) - \exp\left(A_i \left(a_i - 1\right)\left(Y_1 - Y_1^0\right)\right)}{1 + \left(B_i / Y_{2+i}\right)\exp\left(A_i a_i \left(Y_1 - Y_1^0\right)\right)} \right) = \\ = f_{2+i}\left(Y_1, Y_2, Y_3, \ldots, Y_{n+2}, Y_{n+3}\right)$$

$$\frac{dY_{n+3}}{dx} = u(x) = f_{n+3}\left(Y_1, Y_2, Y_3, \ldots, Y_{n+2}, Y_{n+3}\right)$$

С граничными условиями:

(21) $Y_2(0) = r_T I$; $\quad Y_2(L) = r_Ж I$; $Y_{2+i}(0) = Y_{2+i}^0$; $\quad i = 1, \ldots, n$; $Y_{n+3}(0) = c_{\mathrm{T}}(0)$.

Замена $u(x) = \dfrac{dc_T}{dx}(x)$ сделана нами из соображений упрощения расчетов. Нам представляется удобным считать искомой управляющей функцией функцию $u(x) = \dfrac{dc_T}{dx}(x)$. Зная величину $\dfrac{dc_T}{dx}(x)$ в каждой точке электрода и некоторое начальное значение, $\boldsymbol{P}_{\mathrm{T}}(0)$ которое подбирается на начальной стадии оптимизации по методу, описанному в [26], легко рассчитать $c_T(x) = c_T(0) + \int_0^x \dfrac{dc_T}{dx} dx$. Введение в систему (20) дифференциального уравнения относительно неизвестной функции $Y_{n+3}(x) = c_T(x)$ позволит нам в дальнейшем сформулировать задачу оптимального математического управления и использовать для ее решения принцип максимума С.Л. Понтрягина.

Таким образом, задача заключается в определении функции $u(x)$, такой, чтобы решение уравнений (20)-(21) удовлетворяло критерию наилучшей равномерности распределения плотности тока по толщине ПТЭ. В качестве критерия равномерности предлагается использовать следующий интегральный критерий:

(22) $$s = \int_0^L \left(\frac{I}{L} - \sum J_{Si}(Y_1, Y_2, ..., Y_{n+2}, Y_{n+3}, u) \right)^2 dx \to \min .$$

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

Заметим, что задача оптимального управления (20)-(22) является некорректно поставленной [24], так как оптимизируемый функционал зависит только от фазовых переменных ($Y_1,\dots,Y_{n+3}$) и не зависит от свободной переменной x. Это обстоятельство, а также неустойчивость системы (20)-(21) по начальным данным и правой части требует при проведении расчетов контроля над поведением решения, особенно при больших значениях толщины электрода – L.

МЕТОД РЕШЕНИЯ.

Задачу (20)-(22) будем решать при помощи принципа максимума Л. С. Понтрягина. Для этого, согласно методу, добавим к системе (20)-(21) еще одно уравнение, соответствующее критерию оптимального управления:

(23)

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

$$Y(0) = 0 .$$

Далее, следуя принципу максимума, запишем сопряженную систему дифференциальных уравнений относительно вновь вводимых в рассмотрение функций $\psi_i(x)$, i=0,…,n+3 с соответствующими начальными условиями согласно следующим формулам[24]:

(24) $\dfrac{dy_i}{dx} = -\sum_{j=0}^{n+2} y_j \dfrac{\partial f_j}{\partial Y_i}, \quad i = 0,\ldots,n+2\,;$

$y_0(0) = 1;\ y_1(L) = y_2(L) = \ldots = y_{n+2}(L) = 0.$

Функции f_j имеют следующий вид:

$$f_0(Y_1, Y_2, Y_3, \ldots, Y_{n+2}, Y_{n+3}) = \left[\frac{I}{L} - \sum J_{Si}(Y_1, Y_2, \ldots, Y_{n+2}, Y_{n+3}, u)\right]^2$$

$$f_1(Y_1, Y_2, Y_3, \ldots, Y_{n+2}, Y_{n+3}) = Y_2$$

$$f_2(Y_1, Y_2, Y_3, \ldots, Y_{n+2}, Y_{n+3}) = -Y_2 u(x) \frac{c_Ж}{Y_{n+3}(x)(Y_{n+3}(x) + c_Ж)} +$$

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

$$f_{2+i}(Y_1, Y_2, Y_3, \ldots, Y_{n+2}, Y_{n+3}) = D_i \left(j_{i,0} \frac{\exp\left(A_i a_i \left(Y_1 - Y_1^0\right)\right) - \exp\left(A_i (a_i - 1)\left(Y_1 - Y_1^0\right)\right)}{1 + \left(\dfrac{B_i}{Y_{2+i}}\right) \exp\left(A_i a_i \left(Y_1 - Y_1^0\right)\right)} \right)$$

$i=1,\ldots,n$ $\quad f_{n+3}(Y_1, Y_2, Y_3, \ldots, Y_{n+2}, Y_{n+3}) = u(x)$

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

(25)

$$H(x, Y_0(x), \ldots, Y_{n+3}(x), y_0(x), \ldots, y_{n+3}(x), u(x)) = \sum_{i=0}^{n+3} y_i(x, Y_i, u)\, f_i(x, y_i, u)$$

Согласно принципу максимума С.Л. Понтрягина, если управление

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

и, соответственно, решения Yi(x) системы (20)-(21) доставляют минимум функционалу (22), то существуют решения $y_i(x)$ системы (24) такие, что при каждом значении $0 \le x \le L$, функция Гамильтона достигает в точке $\tilde{u}$ максимума по всем u из допустимого пространства управлений.

АЛГОРИТМ РЕШЕНИЯ.

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

Предположим, что нами уже выполнены к итераций и определены значения функции управления на *к*- том шаге минимизации $u^k(x) = \left(u_1^k, u_2^k, ..., u^k{}_m\right)$, где нижний индекс соответствует координате x_i на электроде. Тогда (*k*+1) итерацию осуществим следующим образом:

$u^{k+1}(x) = \left(u_1^{k+1}, u_2^{k+1}, ..., u^{k+1}{}_m\right)$ вычисляем по формуле:

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

При этом частная производная $\frac{\partial H}{\partial u}$ нами предварительно аналитически вычислена, что не сложно было получить из выражения (25), однако аналитическое выражение градиента громоздко и здесь не приводится;

При заданных значениях $u^{k+1}(x)$ интегрируем систему (20)-(21);

Используя найденные функции Y^{k+1}, интегрируем систему (24), находим $\mathbf{R}^{k+1}$;

Вычисляем функционал $\boldsymbol{F}^{k+1}$ и сравниваем с. $\boldsymbol{F}^{k}$ Должно выполняться $s^{k+1} \le s^{k}$, в противном случае в формуле (27) уменьшаем значение λ и расчет повторяем;

Вычисляем функцию H при известных значениях Y^{k+1} и $\mathbf{R}^{k+1}$;

По формуле (22) находим u^{k+2}, и если оно отличается от u^{k+1} на величину, большую некоторой заданной, продолжаем вычислительный процесс по той же схеме, п. 1) – 6);

если u^{k+2} и u^{k+1} отличаются мало, то процесс решения заканчивается.

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

Очевидно, как и в большинстве задач оптимизации и оптимального управления, успех в решении практической задачи зависит от начального значения управляющего воздействия, которое мы находим в соответствии с методом, опубликованным в работе [37].

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

Мы предлагаем существенное упрощение метода решения задачи оптимального управления с использованием принципа максимума С.Л. Понтрягина, которое продемонстрируем для случая математического описания процесса извлечения на ОПЭ одного электроактивного компонента, то есть, когда n=1.

Заметим, что минимум функционала (22), являющегося критерием оптимизации, не может быть отрицательным и в идеальном случае равен нулю. Предположим, что мы нашли оптимальное управление $\tilde{u}$, при котором реализуются такие идеальные условия. Тогда решение задачи (19)-(21) будет таковым, что $J_{Si}(Y_1, Y_2, ..., Y_{n+2}, Y_{n+3}, u) = J_{CP} = \frac{I}{L}$ и в соответствие с этим, систему (20),(21) можно записать в виде:

$$\frac{dY_0}{dx} = 0$$

$$\frac{dY_1}{dx} = Y_2$$

$$\frac{dY_2}{dx} = -Y_2 u(x) \frac{c_Ж}{Y_4(x)(Y_4(x) + c_Ж)} + GJ_{cp} \tag{28}$$

$$\frac{dY_3}{dx} = D \cdot J_{cp}$$

$$\frac{dY_4}{dx} = u(x)$$

С граничными условиями:

(29) $Y_0(0) = 0$; $Y_2(0) = r_T I$; $Y_2(L) = r_Ж I$; $Y_3(0) = C_0$; $Y_4(0) = c_T(0)$.

Сопряженная система (24) примет вид:

$$\psi_0 = -1; \ \psi_1 = 0$$

$$\frac{d\psi_2}{dx} = \psi_2 u \frac{\chi_Ж}{Y_4(x)(Y_4(x) + \chi_Ж)}$$

$$\frac{d\psi_3}{dx} = 0 \tag{30}$$

$$\frac{d\psi_4}{dx} = -\psi_2 Y_2 u \frac{\chi_Ж}{\left(Y_4(x)(Y_4(x) + \chi_Ж)\right)^2}$$

С граничными условиями:

(31) $y_0 = -1; y_1 = 0; y_2(L) = 0;\ y_3 = 0; y_4(L) = 0$

Функция Гамильтона запишется в виде:

(32) $$H = y_2\left(-Y_2 u \frac{c_Ж}{Y_4(x)(Y_4(x) + c_Ж)}\right) + y_4 u$$

И, следовательно,

(33) $$\frac{dH}{du} = y_2\left(-Y_2 \frac{c_Ж}{Y_4(x)(Y_4(x) + c_Ж)}\right) + y_4$$

Таким образом, для выполнения пункта 2) алгоритма, необходимо решить систему уравнений:

(34) $$\begin{aligned} \frac{dY_2}{dx} &= -Y_2 u(x) \frac{c_Ж}{Y_4(x)(Y_4(x) + c_Ж)} + GJ_{CP} \\ \frac{dY_4}{dx} &= u(x) \end{aligned}$$

А для выполнения пункта 3) алгоритма - систему:

(35) $$\begin{aligned} \frac{dy_2}{dx} &= y_2 u \frac{c_Ж}{Y_4(x)(Y_4(x) + c_Ж)} \\ \frac{dy_4}{dx} &= -y_2 Y_2 u \frac{c_Ж}{\left(Y_4(x)(Y_4(x) + c_Ж)\right)^2} \end{aligned}$$

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЁТОВ И ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ.

Экспериментальные исследования проводились для процесса электроосаждения меди из сернокислого электролита состава (г/л): Cu – 0.16; H_2SO_4 – 25; $(NH_4)_2SO_4$ – 80; объемом 250 мл, циркулирующего между промежуточной емкостью и электролизером с проточным электродом из углеграфитовых волокнистых материалов (УВМ). Электроосаждение меди проводили в гальваностатических условиях. Катод толщиной 6 мм состоял из 5 слоев УВМ, анод – платиновая проволока, токоподвод – пластина из перфорированного титана, покрытая тонким слоем меди. Использовалась схема тыльной по отношению к противоэлектроду подачи раствора с тыльным токоподводом (рис.1.). Массу металла, выделившегося на каждый слой, определяли по разнице массы слоя УВМ до и после электролиза.

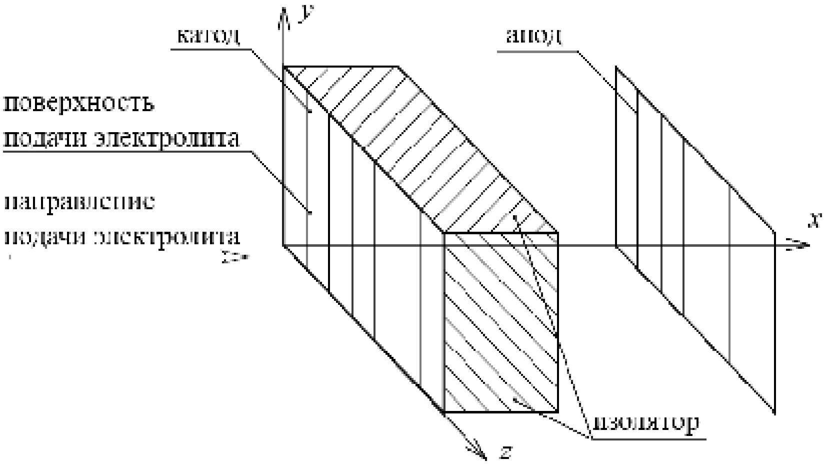

Рис. 1. Схема проточного объемно- пористого электрода

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

Таблица 1. Свойства углеродных волокнистых материалов

Номер (№) материала	Материал	$\chi_т$, См/см	r, мкм	Sν, см^2/см^3	ε	ρ, г/см^3
1	КНМ	0,008	6,1	200	0,94	1,55
2	АНМ	0,015	6,1	210	0,94	1,6
3	НТМ-100	0,076	5,4	250	0,93	1,7
4	ВИНН-250	0,101	4,5	270	0,93	1,8

5	ВИНН-250-2	0,2	4,5	270	0,93	1,8
6	Карбо-нетка-лон ТК-24	0,41	3,5	760	0,87	2
7	ВНГ-50	0,46	6	280	0,92	1,9

Параметры процесса были приняты следующими: v(0) = 0,4 см/с; $\chi_Ж$=0.1 См./см; I=0.05 А/см^2. Электрохимические константы процесса, необходимые при проведении расчетов, выбраны соответствующими справочным данным [29].

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

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

Обозначение итерации		Номер слоя электрода					$\frac{P_{max}}{P_{min}}$
		1	2	3	4	5	
I_1	$\chi_Т$	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	42.00
	$P_{мет}$	0.4	0.04	0.31	1.31	1.68	
I_2	$\chi_Т$	0.1	0.2	0.2	0.2	0.2	3.95
	$P_{мет}$	0.86	0.43	0.74	1.42	1.7	
I_3	$\chi_Т$	0.01	0.2	0.2	0.2	0.4	1.72
	$P_{мет}$	1.21	1.02	1.28	1.61	1.7	
I_4	$\chi_Т$	0.005	0.2	0.2	0.2	0.4	1.61
	$P_{мет}$	1.22	1.05	1.28	1.61	1.7	

I_5	χ_T	0.005	0.2	0.4	0.4	0.4	1.53
	$P_{мет}$	1.26	1.14	1.4	1.65	1.71	
I_6	χ_T	0.005	0.2	0.4	0.4	0.2	1.42
	$P_{мет}$	1.31	1.23	1.48	1.67	1.71	
I_7	χ_T	0.05	0.2	0.4	0.5	0.2	1.30
	$P_{мет}$	1.33	1.28	1.51	1.68	1.71	
ОПТ	χ_T	0.05	0.4	0.5	0.6	0.15	1.19
	$P_{мет}$	1.43	1.43	1.6	1.7	1.71	
НБ	χ_T	0.08	0.46	0.46	0.46	0.2	1.31
	$P_{мет}$	1.35	1.30	1.53	1.68	1.72	
$Э_р$	χ_T	0.08	0.015	0.076	0.21	0.46	1.28
	$P_{мет}$	1.35	1.63	1.73	1.72	1.67	
$Э_э$	χ_T	0.08	0.015	0.076	0.21	0.46	1.39
	$P_{мет}$	1.31	1.72	1.35	1.23	1.4	

В данной таблице строка, соответствующая маркеру ОПТ – приближение, принятое за оптимальное распределение электропроводности. НБ – реальное распределение электропроводности наиболее близкое к оптимальному, которое можно получить из используемых в данной работе УВМ. $Э_э$ – наилучшее распределение электропроводности, найденное экспериментальным путем. $Э_р$ – соответствующее наилучшему экспериментальному, расчетное распределение электропроводности.

На рис. 2–4 приведены кривые распределения металлического осадка для итераций I_1, I_5 и ОПТ для различного времени течения процесса.

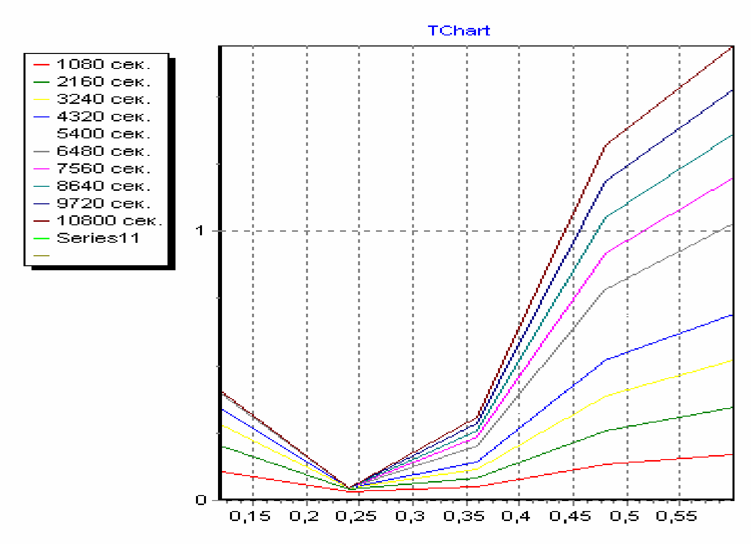

Рис. 2. Распределение медного осадка по толщине проточного трехмерного электрода. $m_{мет}/ m_{уг}$ – отношение массы металла к массе углеграфитового электрода для итерации I_1.

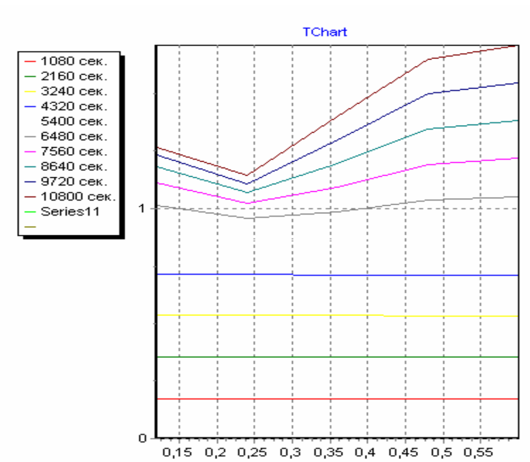

Рис. 3. Распределение медного осадка по толщине проточного трехмерного электрода. $m_{мет}/\ m_{уг}$ *– отношение массы металла к массе углеграфитового электрода для итерации* I_5.

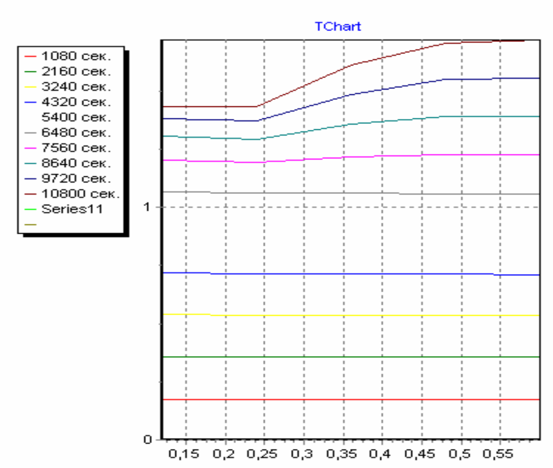

Рис. 4. Распределение медного осадка по толщине проточного трехмерного электрода. $m_{мет}/\ m_{уг}$ *– отношение массы металла к массе углеграфитового электрода для итерации ОПТ.*

Из результатов расчетов следует, что конечное распределение металлического осадка определяется распределением потенциала и электропроводности по толщине проточного трехмерного электрода. Результаты, представленные на рис.2 – рис.4 показывают, что со временем течения процесса происходит существенное перераспределение тока на электроде. Это свидетельствует о том, что задачу оптимизации процесса электроосаждения металла на ПТЭ необходимо решать в динамике процесса, т.е., как задачу оптимального математического управления. Например, начальный профиль распределения электропроводности существенно влияет на конечное распределение процесса в его финальной стадии, но равномерность распределения процесса по толщине ПТЭ в начальной стадии не гарантирует равномерного распределения электроосаждения металла в финальной фазе процесса.

Литература

1. ВАРЕНЦОВ В.К. //Химия в интересах устойчивого развития. 1997.Т.5. № 2. С.247.
2. ВАРЕНЦОВ В.К. *Использование проточных объёмно-пористых электродов для интенсификации электрохимических процессов* // Сборник. Интенсификация электрохимических процессов / Ред. А.П.Томилов. – М.: Наука, 1988. – С. 94-118.
3. ВАРЕНЦОВ В.К. *Электрохимические процессы и аппаратура с объёмно-пористыми проточными электродами для извлечении металлов из разбавленных растворов*. – Дис. док. техн. наук, Свердловск., 1990. - 453с.
4. ВАРЕНЦОВ В.К. *Электролиз с объёмно-пористыми проточными электродами в гидрометаллургии благородных металлов* // Известия СО АН СССР, сер. хим. наук, 1984, № 17., Вып.6., С.106-120.
5. ВАРЕНЦОВ В.К. // Химия в интересах устойчивого развития. 2004. №3. С.293-303.
6. ВАРЕНЦОВ В.К., ВАРЕНЦОВА В.И. // Гальванотехника и обработка поверхности. 1998. Т.6, №2., С.36-46.
7. ВАРЕНЦОВ В.К., БЕЛЯКОВА З.Т. // Гальванотехника и обработка поверхности. 1993. Т.2. №4., С.73-80.
8. ВАРЕНЦОВ В.К., ВАРЕНЦОВА В.И. // Химия в интересах устойчивого развития. 2004. Т.12. №3. С.293-302.
9. ВАРЕНЦОВ В.К., ВАРЕНЦОВА В.И. // Химия в интересах устойчивого развития. 1996. №4. С.181-185.
10. КОШЕВ А.Н., ВАРЕНЦОВ В.К., ГЛЕЙЗЕР Г.Н. // Электрохимия, 1992. Т.28. Вып. 8. С.1128-1134.
11. МАСЛИЙ А.И., МЕДВЕДЕВ А.Ж., ПОДДУБНЫЙ Н.П.. //Электрохимия. 2006. Т.42. №10. С.1237-1244.
12. ЖЕРЕБИЛОВ А.Ф., ВАРЕНЦОВ В.К. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1984. №17. Вып.6. С.28-32.

13. КОШЕВ А.Н., ГВОЗДЕВА И.Г., ВАРЕНЦОВ В.К. // Электрохимия, 1999. Т.35. №6. С.784-788.
14. ЖЕРЕБИЛОВ А.Ф., КОШЕВ А.Н., ВАРЕНЦОВ В.К. // Известия СО АН СССР, сер. хим. наук, 1984, Вып.2.С.43-48.
15. КОШЕВ А.Н., ВАРЕНЦОВ В.К., ГЛЕЙЗЕР Г.Н., ТРОЯН Г.Ф. // Электрохимия, 1992. Т.28. Вып. 9. С.1265-1271.
16. ВАРЕНЦОВ В.К., КОШЕВ А.Н. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1988 №2. Вып. 5. С. 117-125.
17. КОШЕВ А.Н., ДАВЫДЕНКО А.А., ВАРЕНЦОВ В.К., КАМБУРГ В.Г., ГАЗЕЕВА Н.В., ТРОЯН Г.Ф. // Электрохимия, 1997. Т.33. №1. С.20-25.
18. КОНКИН А.А. *Углеродные и другие жаростойкие волокнистые материалы*. Мн.: Наука и техника, 1982. – 272с.
19. СИМАМУРА С. И ДР. *Углеродные волокна: Пер. с японск*. /Под ред. Симамура С. М.: Мир, 1987. - 304с.
20. ФИАЛКОВ А.С. УГЛЕРОД. *Межслоевые соединения и композиты на его основе*. М.: Аспект-Пресс, 1997. - 718с.
21. ТАРКОВСКАЯ И.А. *Окисленный уголь*. Киев: Наукова думка, 1981. 200с.
22. ВАРЕНЦОВ В.К., ВАРЕНЦОВА В.И. // Электрохимия. 2001. Т.37. № 7.С. 811.
23. НЬЮМЕН ДЖ. *Электрохимические системы*. М.: Мир, 1977. С. 463.
24. МОИСЕЕВ Н. Н. *Элементы теории оптимальных систем*// Изд. «Наука», главная редакция физико-математической литературы. С. 37.
25. КОШЕВ А.Н., ВАРЕНЦОВ В.КА., ЧИРКИНА М.А. *Анализ математических моделей и теория распределения поляризации проточных объемно-пористых электродов*. // Журнал «Физикохимия поверхности и защита материалов», т.45, № 4, 2009. С. 441-448.
26. ГВОЗДЕВА И.Г., КОШЕВ А.Н., ВАРЕНЦОВ В.К. // Управление большими системами. Электронный сбор-

ник научных трудов института проблем управления им. В.А. Трапезникова РАН, вып. 29, 2010г.
27. БЕК Р.Ю., ЗАМЯТИН А.П. // Электрохимия, 1978. Т. 14. С. 1196 – 1201.
28. ПОНТРЯГИН Л.С. *Обыкновенные дифференциальные уравнения*. М.: Гос. изд-во физико-мат. лит., 1961. – 255с.
29. *Справочник по электрохимии* / ред. А.М. Сухотина.– Л.: Химия, 1981г.

OPTIMISATION OF DISTRIBUTION OF CONDUCTIVITY OF A FLOWING THREE-DIMENSIONAL ELECTRODE, AS THE DECISION OF A PROBLEM OF OPTIMUM MATHEMATICAL MANAGEMENT

Alexander Koshev, Penza State University of the Architecture and Building, Penza, Dr. Sci., professor (koshev@pguas.ru).
Irina Gvozdeva, Penza State University of the Architecture and Building, lecturer, Penza
Valery Varentsov, Novosibirsk State Technical University, Dr. Sci

Abstract: *Management of the electrochemical reactor by criterion of uniformity of distribution of electroactive components on a thickness of an electrode at the expense of a choice of conductivity of a basis changing on a thickness is considered. Statement of a problem of optimum control is made, ways of its decision are defined, the algorithm of the decision is resulted. Results of calculations and experimental researches are resulted*

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