

[文章编号] 1004- 0609(2000)06- 0930- 04

断电流法测阳极过电位的模拟及其遗传算法优化^①

陈晓春¹, 杨建红¹, 陈建军¹, 谭会义², 刘业翔¹, 郑 军³

(1. 中南大学 冶金科学与工程系, 长沙 410083;

2. 郑州信息工程学院 应用数学系, 郑州 450002; 3. 贵州铝厂, 贵阳 550058)

[摘 要] 利用断电流法测定铝电解阳极过电位, 用拟牛顿法确定过电位衰减极化曲线方程中的各项参数, 结果表明采用拟牛顿法往往使得曲线的模拟结果与实验结果有一定偏差, 从而影响其预测功能。采用实数编码方法, 把遗传算法应用于过电位衰减曲线方程中的参数辨识, 通过在遗传进化过程中动态改变交叉率和变异率以增加其全局寻优的机会, 结果表明模拟曲线和实验结果相符很好。

[关键词] 铝电解; 断电流法; 拟牛顿法; 遗传算法; 过电位

[中图分类号] TP 18; O 795

[文献标识码] A

在铝电解的阳极过电位测试中一般采用三电极体系的线性电位扫描法, 该法存在的一个重要问题是由于铝电解中采用的碳素阳极在电解过程中是消耗性的, 其表面积不断缩小, 因而参比电极和工作电极之间的相对距离处于动态的变化过程中, 使得铝电解阳极过电位的准确确定成为一大难题。为此, 我们曾在这方面做了大量的改进工作^[1~3], 其中比较有效的方法是采用断电流法。该法是由实验测得阳极表面过电位随时间变化的衰减曲线, 曲线中时间 $t=0$ 时刻的 η 值即为我们要求的阳极过电位。过去常用的方法是用人工取平均点, 采用数学外推的方法求得, 这种方法由于受人为因素影响很大, 精确度不是很高, 而铝电解中常要求阳极过电位要精确到 1 mV。断电流法对断电时间和记录仪器响应速度的要求很高, 因为用于切断电流的电子开关过慢就无法消除断电前闭合电路中直流电的影响; 而记录仪器的响应速度滞后则使得采集的现场数据无法反应断电时候电极表面的真实情况, 从而给确定工作电极和参比电极之间电解质的欧姆压降带来了困难。

影响断电流曲线的主要因素包括溶液中欧姆压降、双电层电容以及电路中电容电感性元器件等, 上述因素的影响使得断电后的衰减曲线受到极大的扭曲, 对外推求 $\eta_{(t=0)}$ 造成干扰。近年来数值模拟技术在电化学实验研究中所起的作用日益受到重视^[4~6], 利用模拟曲线和实验曲线对比分析, 消除

溶液中欧姆压降、双电层电容及其它因素的干扰已成为辅助电化学实验研究的有力工具。

1 数值模拟方法

1.1 实验仪器及方法

本实验采用 Model 373 型恒电流仪提供 0.1~1.0 A/cm² 的恒定电流, 用 Scribner 联合公司生产的 Model 805 型断电流器(最大电流 50 A, IR 测量系统, Electrosynthesis Company, Virginia, USA)切断和接通电流, 其最大断电流时间仅在 1~3 μ s, 所能保持的断电流状态为 10~40 μ s, 从而避免断电后随时间延长而造成的阳极极化状态的改变被记录。实验采用 Lecroy 140 示波器(100 MHz)观测和记录数据, Lecroy 140 的取样速率为 5 ns/个, 每次断电后能迅速采集 2000 组现场数据。此外实验过程中还采用 KSY-60 温度控制仪控制电解温度。

实验采集的数据用 Microsoft Excel 进行数据格式转换, 然后在 586 微机上进行模拟处理并确定阳极过电位。

1.2 极小值过程

用标准电阻、电感和电容组成图 1 所示的模拟电路, 用示波器观察断电前后标准电阻两端的电压变化, 可见不管有没有参比电极, 在微秒级的时间范围内都会出现电流震荡, 并且随着电流的增加而增大。因此断电后极端时间内衰减曲线上出现的震

① [基金项目] 国家自然科学基金资助项目 59701005

[收稿日期] 1999- 12- 10; [修订日期] 2000- 04- 26

[作者简介] 陈晓春(1972-), 男, 博士研究生。

荡很可能是外电路上的电感导致的, 其电位对时间的关系可以用式(1)来表示^[2]:

$$\eta(t) = \eta(0)\exp(-t/(R_{an}C_{an})) + e^{-\alpha}(C_1\cos(\omega_0 t) + C_2\sin(\omega_0 t)) \quad (1)$$

把式(1)改写为式(2):

$$\eta(t) = A\exp(-Bt) + \exp(-Ct) \cdot [D\cos(Et) + C_2\sin(Ft)] \quad (2)$$

可见式(2)只须求出系数 A , B , C , D , E 和 F 的值, 就可以求出 $t=0$ 时的阳极过电位 $\eta(0)$ 值。

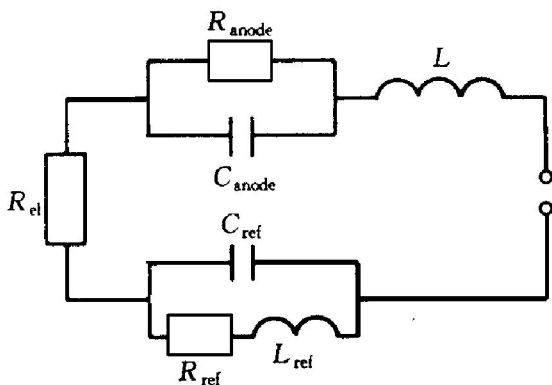


图 1 阳极过电位测量的模拟电路

Fig. 1 Simulated circuit for determining anodic overpotential

为了求出式(2)中各系数, 首先令 $\mathbf{P} = [A, B, C, D, E, F]$, 并给 $\mathbf{P}$ 设定一个初始值 $\mathbf{P}_0 = [A_0, B_0, C_0, D_0, E_0, F_0]$ 。然后对公式(2)加以变形后得到目标函数式(3):

$$OPf = \sum (f_i(\mathbf{P}) - Y_i)^2 \quad (3)$$

求解的方案是, 把现场采集的数据 t_i 和 Y_i 看作两个矩阵, 然后利用式(2)和迭代过程中求出的矩阵 $\mathbf{P}$ 求出 f_i , 再用 f_i 和现场采集数据 Y_i 的误差平方和作为目标函数(即式(3))。于是本问题转化为对目标函数的求极小值问题, 作者采用拟牛顿法求解方程(3)的最优解, 具体应用在文献[1~3]中已有述及。

1.3 讨论

图 2 中曲线 1 所示为在试验中采集的某一组数据, 曲线 2 所示为数值模拟结果。求解系数时, 设定收敛次数为 1000 次, 用于控制收敛结束的误差平方和为 0.0001。为了避免断电后瞬间的噪音干扰, 仿真处理对衰减曲线的取点范围是 800~2000 点。实验误差平方和的极小值为 0.0328, 这表明对于训练集, 平均每个数据约存在 5.228 mV 的偏差。

由图 2 可见, 求解后的模拟曲线并不是常常成功, 有时候甚至出现非训练集数据区的振幅超过实验数据波动幅度。采用拟牛顿法求式(3)极值时,

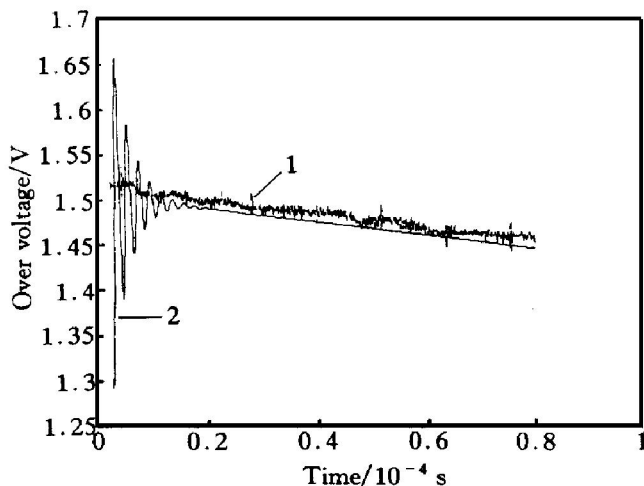


图 2 断电流实验曲线(1)和模拟曲线(2)

Fig. 2 Experiment curve (1) and simulated curve (2) for current interrupt test

其主要特征是利用已知量 x_k , x_{k-1} , $\nabla f(x_k)$, $\nabla f(x_{k-1})$, 构造 1 个对称正定矩阵 $\mathbf{B}_k$, 使它在极小点领域内接近函数 f 的 Hessian 阵 ($\nabla^2 f(x_{k-1})$)。因为拟牛顿法采用的是单纯线性搜索策略, 这样使得迭代过程中, 当函数中存在一个以上的局部最优点时, 容易陷入局部极小, 其中矩阵 $\mathbf{P}$ 的初值 $\mathbf{P}_0$ 的选择对结果有较大影响。此外当方程复杂、迭代次数多时, 经过多次迭代才能收敛, 这样可能造成舍入误差的步步传递和积累, 从而影响了结果的精确度。

由于制造工艺的影响, 不同铝电解阳极的表面微观结构差别很大, 这样使得式(2)中系数并非恒定不变, 因此每一组采集数据都极可能对应不同的系数, 造成了求解系数和确定阳极过电位的困难。对于上述问题解决的策略通常是设定多个 $\mathbf{P}_0$, 并求出不同的 $\mathbf{P}_0$ 对应的最小误差平方和, 择其最优矩阵。尽管采用此法大多数情况下能得到最优解, 但对于初次操作人员而言, 在选择 $\mathbf{P}_0$ 上往往会感到无所适从。此外即使用数学方法选得了最优解, 所得系数在精度上仍有进一步优化的余地。因此我们在前述研究的基础上, 对上述极小值过程得到的结果采用遗传算法进一步优化。

2 遗传算法优化处理^[7~9]

首先将所辨识的过程模型与有待于进一步优化的线形规划结果串联, 再利用改进的遗传算法进行参数优化, 对优化后的结果进行模拟。可按如下方法具体实现。

1) 首先以拟牛顿法寻优结果作为初始解, 采

用实数编码方法将待处理的系数逐位顺序排列,并转换成数字字符串,形成解的个体。为进行优化处理,每条染色体分为 6 段,每段染色体中包括 5 位小数。种群规模 $N = 20$ 。

2) 在整个算法中评价函数 $F(i)$ 是与待解决问题最直接相关的部分,也是测试和评价各染色体性能的依据。对于单优化指标,采用系统的期望输出与实际系统的输出之差的平方和来定义,即:

$$F(i) = \sum E_i^2(k) = \sum (f_i(P) - Y_i)^2 \quad (4)$$

式中 k 为个体中待求变量数。优化的目的是使目标函数达到某个满意的指标。求出全部 N 组个体的 $F(i)$ 及其和 S 后,算出平均值 AF ,并用不同个体的适应度与 AF 的偏差的绝对值来表示淘汰值:

$$d = ABS(F(i) - S/N) \quad (5)$$

3) 为了防止已经搜索到的最优结果丢失,把上一代种群中适应度最优的样本直接进化到下一代。并找出所有种群中 $F(i) < AF$ 的样本。复制过程中淘汰掉 $0.25N$ 个高于 AF 的劣解,并以随机个体补齐剩余的 $0.25N$ 个样本,以保持群体交换过程中解的多样性。把淘汰值 d 作为复制选择中的评价指标, d 越大,越易被淘汰; d 越小,进化过程中被选择的可能性就会越大。

4) 由于本代样本中的最优解已经直接进化到下一代,故交换操作只对剩余的 $(N - 1)$ 个样本进行。复制过程中产生的新的随机个体在经过数代交换后,与次优个体不断变化出新的个体,这可以延缓早熟的出现。在杂交算子的设计中,采用了动态改变杂交位置的办法,如将前 30 代的杂交位数设定在染色体中的某一位字符,以后每隔 n 代向后推进一位。这是因为对当前状态的染色体,在进化至 n 代后染色体已基本稳定,以后的交叉宜于在与系数中数量级较小的数字对应的染色体字符串间进行,本文设定 $n = 30$ 。

5) 变异概率 P_m 的设定方法是,把总进化次数分成 x 个小区间,并给每个区间设定一变异概率 $P_i (i \leq x, \text{ 且有 } P_{i-1} \leq P_i)$ 。当进化到接近最优解时,由于各个种群的适应度值都比较接近最优解,单靠交换操作产生的后代适应度可能难以再提高。此时可适当增加变异的概率,将种群中样本某一位置的自然数变为另一自然数,一方面提高了接近最优解时新个体的数量,增加了进化过程中的随机性和多样性;另一方面由于变异操作有机会搜索到问题解空间的各个点,从而可避免丢失有用解,使得算法具有全局优化能力。

3 算法模拟结果和分析

图 3 给出了对图 2 实验数据通过遗传寻优后的模拟结果,图 3 实线部分已较好地克服了图 2 中模拟结果的偏移和震荡幅度偏大现象,可以认为采用本模拟曲线能够较好地外推求出阳极过电位。采用拟牛顿法求得的系数作为遗传算法的初始解,对各系数进行实数编码,并用训练结果对采集数据训练集的误差平方和作为系数进一步优化的目标函数,经过进化计算,得到最优的种群配方。由于所采用的种群继承了拟牛顿法单纯寻优的结果,同时遗传算法的引入增大了寻优空间,从而避免了牛顿单纯寻优陷入局部极小的可能性。本文中采用 $d = ABS(F(i) - S/N)$ 作为淘汰值,并保证每一代中至少有 $0.25N$ 个个体被淘汰。本流程的种群中每一染色体分为 6 段,每段长为 $\delta(s)$,交叉操作主要在 m 位小数中进行,则每个个体被破坏的概率为

$$P_s(s) = 1 - \delta(s)/(m - 1) \quad (6)$$

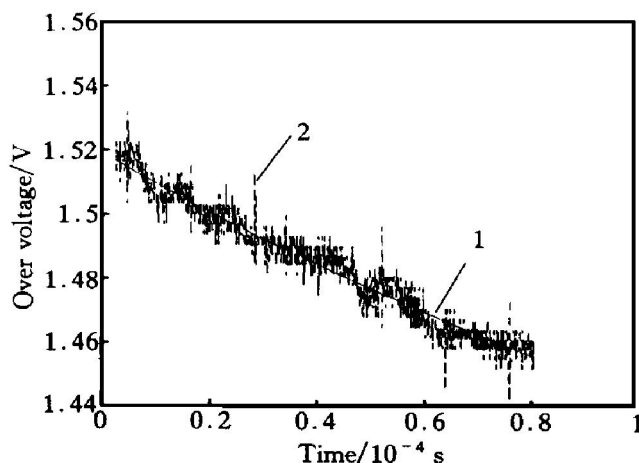


图 3 遗传优化后的模拟曲线(1)和实验结果比较(2)

Fig. 3 Comparison between simulated curve of genetic algorithm (1) and curve of test (2)

随遗传运算的进行逐步增大变异概率 P_m , 对于每一代进化后的新种群位置都按其淘汰值重新排列。这些措施的优点是增大了寻优空间,避免了少数解占优势的可能性,这样有利于寻求全局最优。

[REFERENCES]

- [1] YANG Jiang-hong (杨建红), CHEN Xiao-chun (陈晓春) and LIU Ye-xiang (刘业翔). MA 型掺杂碳阳极在铝电解阳极过程中的电催化作用 [J]. Journal of the Chinese Rare Earth Society (中国稀土学报), 1998, 16

- (Spec. Issue): 879– 883.
- [2] YANG Jian-hong and LAI Yan-qing. Measurement of anodic overpotential by a modified current interruption method in cryolite-alumina melts [J]. Trans Nonferrous Met Soc China, 1999, 9(1): 121– 127.
- [3] Yang J H, Zhang Q X and Thonstad J. Factors affecting the anodic overpotential of carbon anodes in cryolite-alumina melts [J]. Aluminum Transactions, 1999, 1(1): 171.
- [4] ZHENG Yan-bin(郑延斌), CAO Yi-lin(曹益林) and SONG Yu-min(宋予民). 遗传算法用于结晶过程动力学参数辨识 [J]. Computers and Applied Chemistry(计算机与应用化学), 1999, 16(2): 121.
- [5] DENG Zhao-xiang(邓兆祥), ZHAO Wei(赵 炜) and LIN Xiang-qin(林祥钦). 快扫循环伏安曲线的单纯形优化-数值模拟拟合方法 [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 27(4): 383– 387.
- [6] XU Ke(许 可) and WU Shou-guo(吴守国). 化学修饰电极循环伏安法的数值模拟 [J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学), 27(12): 1442– 1445.
- [7] XIE Ru-biao(谢如彪) and JIANG Pei-qing(姜培庆). Nonlinear Numerical Analysis(非线性数值分析) [M]. Shanghai: Shanghai Jiaotong University Press, 1984.
- [8] PAN Zheng-jun(潘正君), KANG Li-shan(康立山) and CHEN Li-rping(陈毓屏). 演化计算 [J]. Beijing: Tsingua University Press, 1998.
- [9] CAI Wei-sheng(蔡文生), SHAO Xue-guang(邵学广) and PAN Zhong-xiao(潘忠孝). 遗传算法用于化学结构图的同态研究 [J]. Chemical Journal of Chinese University(高等学校化学学报), 1999, 20(1): 32– 36.

Simulation of current interrupt technique for measuring anodic overpotential of aluminum electrolysis and its genetic algorithm for optimization

CHEN Xiao-chun¹, YANG Jian-hong¹, CHEN Jian-jun¹,
TAN Hu-yi², LIU Ye-xiang¹, ZHENG Jun³

(1. Department of Metallurgy Science and Engineering, Central South University,
Changsha 410083, P. R. China;

2. Department of Applied Mathematics, Zhengzhou College of Information Engineering,
Zhengzhou 450002, P. R. China;

3. Guizhou Aluminum Factory, Guiyang 550058, P. R. China)

[Abstract] Anodic overpotential was measured by current interrupt technique, and the quasi-Newton method was used to determine the coefficient of overpotential decay equation. The result indicated that a little difference exists between the fit data and the experiment data, which affects its predicting accuracy. So the genetic algorithm was introduced to recognize the parameters. Using real number coding, this algorithm was devised to change recombination rate and mutation rate dynamically, therefore more chance can be obtained to optimize the parameters overall situation. The simulated curve can be well agreed with the experiment result.

[Key words] aluminum electrolysis; current interrupt technique; quasi-Newton method; genetic algorithm; overpotential

(编辑 何学锋)