

Моделирование критических явлений в модели электрохимического реактора с учетом внешнего сопротивления цепи

Н.М. Фирстова

Самарский национальный исследовательский университет имени академика С.П. Королёва, 443086, Московское шоссе, 34, Самара, Россия

Аннотация

Работа посвящена исследованию критических явлений в математической модели электрохимического реактора с учетом внешнего сопротивления цепи. Изучена динамика химической системы в зависимости от значения управляющего параметра. Для рассматриваемой задачи выделен новый тип критического режима, который моделируется траекторией-уткой. Получены условия реализуемости этого режима и асимптотическое представление траектории-утки.

Ключевые слова: сингулярные возмущения; критические явления; траектории-утки; электрохимический реактор

1. Введение

Электрохимический реактор, в отличие от своего ближайшего аналога — диафрагменного электролизера, имеет гораздо больше технологических и технических степеней свободы и предназначен для электрохимического преобразования различных жидкостей, т.е. не только воды или водных растворов электролитов в широком диапазоне концентраций — от нуля до насыщенных растворов, но и таких, например, как молоко, растительные и минеральные масла, растворы углеводов, аммиака, спиртов, органических и неорганических удобрений и многих других.

Область применения электрохимически активированных растворов достаточно широка и включает в себя медицину, нефтехимическую промышленность, ветеринарию, производство напитков, очищение питьевой воды.

Проблема определения режима, разделяющего медленные и быстрые режимы протекания химических процессов, представляет собой важную задачу. Интерес к критическим явлениям обусловлен не только проблемами безопасности, но часто именно такой режим является наиболее эффективным с точки зрения технологического процесса.

Целью данной работы является исследование математической модели электрохимического реактора с учетом внешнего сопротивления цепи методами геометрической теории сингулярных возмущений и получение асимптотического представления траектории-утки, которая и моделирует критический режим для рассматриваемой задачи.

2. Постановка задачи и исследование медленной поверхности

Можно объяснить электрохимические осцилляции тока при электрокаталитическом восстановлении ионов с помощью модели [1], альтернативной модели электровосстановления металлов на ртути, предложенной Купером в его работе [2], где использована концепция двух диффузионных слоев между поверхностью реакции и объемом электролита постоянной концентрации. Эта модель более подробно изучена в работах [3, 4]. В рассматриваемой нами модели будем исходить из более естественной концепции наличия в системе, помимо незанятой, двух других типов катодной поверхности: одной, занятой адсорбированным катализатором (каким может быть ион галогенида или ему подобный), и другой, на которой катализатор связан комплексом с ионом восстанавливаемого компонента.

Математическая модель в безразмерном виде представляет собой трехмерную систему дифференциальных уравнений:

$$\epsilon \frac{dE}{d\tau} = \frac{v - E}{r} - k_b \theta e^{-bE} = R(E, u, \theta), \quad (1)$$

$$\frac{du}{d\tau} = -u(\theta_A - \theta)k'_a e^{-cE} + 1 - u = Q(E, u, \theta), \quad (2)$$

$$\frac{d\theta}{d\tau} = u(\theta_A - \theta)\bar{k}_a e^{-cE} - k_b \theta e^{-bE} = R(E, u, \theta), \quad (3)$$

где ϵ — безразмерная объемная концентрация, E — электродный потенциал, τ — безразмерная переменная времени, v — контролируемый потенциал цепи, r — внешнее сопротивление цепи, k_b — константа скорости катодной реакции, b — коэффициент переноса, θ — отображает количество адсорбированного на поверхности электрода вещества, u — это безразмерная концентрация вещества по поверхности, θ_A — катодная поверхность, занятая адсорбированным катализатором, k'_a и \bar{k}_a — константы скорости комплексобразования, c — тафелевская постоянная, соответствующая концентрации электроактивного вещества у электрода.

Так как параметр ϵ является малым, то система (1)-(3) является сингулярно возмущенной. Нашей задачей является исследование динамики поведения решений в зависимости от значений дополнительных дифференциальной системы [5, 6]. В качестве инструмента исследования будем использовать геометрическую теорию сингулярных возмущений [7] — [10].

Для начала найдем уравнение медленной поверхности и определим стационарные точки системы. Для этого запишем условие, которое и определяет уравнение медленной поверхности:

$$R(E, u, \theta) = 0.$$

Для рассматриваемой системы оно примет вид

$$\frac{v - E}{r} - k_b \theta e^{-bE} = 0.$$

Для исследования устойчивых и неустойчивых участков медленной поверхности найдем разделяющие их кривые — так называемые кривые срыва, которые определяются следующей системой:

$$\begin{aligned} R(E, u, \theta) &= 0, \\ \frac{\partial R(E, u, \theta)}{\partial E} &= 0. \end{aligned}$$

В нашем случае она имеет вид

$$\begin{aligned} \frac{v - E}{r} - k_b \theta e^{-bE} &= 0, \\ -\frac{1}{r} + b k_b \theta e^{-bE} &= 0. \end{aligned}$$

Из этой системы видно, что в рассматриваемой модели существует одна кривая срыва, разделяющая медленную кривую на устойчивую и неустойчивую части.

Стационарные состояния найдем из системы:

$$\frac{v - E}{r} - k_b \theta e^{-bE} = 0, \quad (4)$$

$$-u(\theta_A - \theta) k'_a e^{-cE} + 1 - u = 0, \quad (5)$$

$$u(\theta_A - \theta) \bar{k}_a e^{-cE} - k_b \theta e^{-bE} = 0. \quad (6)$$

Из первого уравнения системы (4)-(6) получим значение для переменной θ :

$$\theta = \frac{v - E}{k_b r} e^{bE}. \quad (7)$$

Из третьего уравнения системы (4)-(6) получаем значение для u

$$u = \frac{k_b \theta e^{-bE}}{(\theta_A - \theta) \bar{k}_a e^{-cE}}. \quad (8)$$

Подставляя полученные значения во второе уравнение системы (4)-(6), получаем уравнение для нахождения переменной E :

$$-\frac{(v - E)}{k'_a} r \bar{k}_a + 1 - \frac{(v - E) e^{cE}}{\bar{k}_a (\theta_A - e^{bE} \frac{v - E}{k_b r})} = 0. \quad (9)$$

Стационарная точка системы определяется следующими координатами:

$$A\left(E^*, \frac{(v - E^*) e^{cE^*}}{r \bar{k}_a (\theta_A - e^{bE^*} \frac{v - E^*}{k_b r})}, \frac{v - E^*}{k_b r} e^{bE^*}\right),$$

где E^* — решение уравнения (9).

Положение особой точки на медленной поверхности и её тип зависят от соотношения системы. Покажем эту зависимость, зафиксировав все значения параметров, кроме одного, управляющего. Изменяя значение управляющего параметра, увидим, как точка перемещается по медленной кривой и как изменяется её тип.

Для численного исследования, следуя [1, 2], возьмем следующие значения параметров: $\epsilon = 0.075$, \bar{k}_a , $k'_a = 10$, $k_b = 0.55$, $b = 1.45$, $c = 1.55$, $r = 2.3$, $\theta_A = 0.9$. В качестве управляющего примем параметр v .

Рассмотрим три различных случая, наглядно описывающие различные режимы протекания процесса. Для наглядности все графики представлены в виде проекции на плоскость θOE .

В первом случае особая точка находится на устойчивой части медленной поверхности, её тип — устойчивый фокус. Такой случай соответствует медленному режиму химической реакции. Проекция медленной поверхности, кривой срыва и траектории системы (1)-(3) представлены на рис. 1.

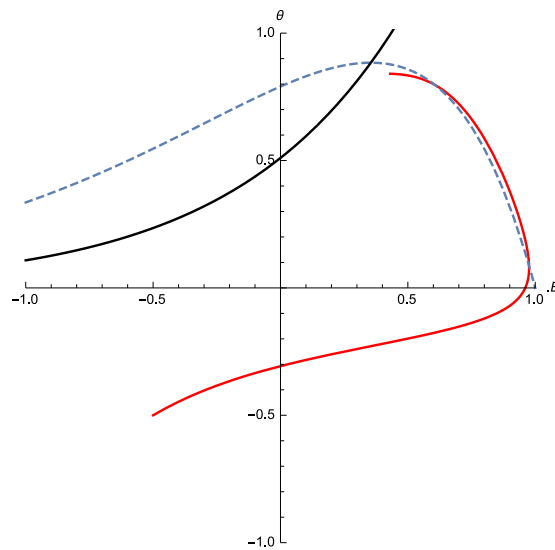


Рис. 1. Особая точка устойчива, $\nu = 1$. Здесь черная линия — проекция кривой срыва, синяя прерывистая — проекция медленной поверхности, красная — проекция траектории системы (1)-(3)

Во втором случае особая точка находится на неустойчивой части медленной поверхности, её тип — неустойчивый фокус. Такой случай соответствует быстрому режиму. Проекция медленной поверхности, кривой срыва и траектории системы (1)-(3) представлены на рис. 2.

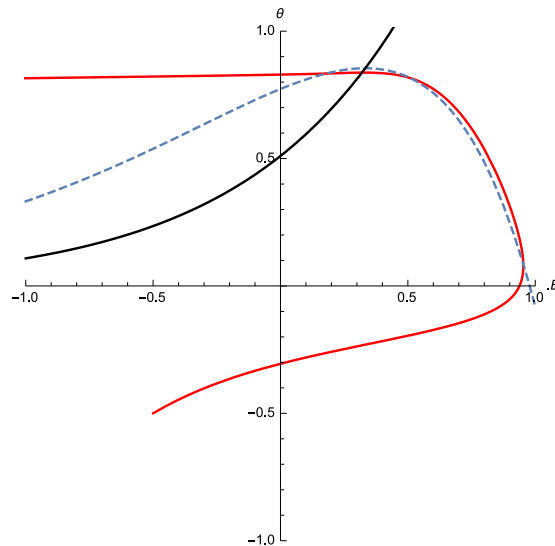


Рис. 2. Особая точка неустойчива, $\nu = 0.978$. Здесь черная линия — проекция кривой срыва, синяя прерывистая — проекция медленной поверхности, красная — проекция траектории системы (1)-(3)

Третий случай наиболее интересен, когда особая точка находится на неустойчивой части медленной поверхности, но вблизи кривой срыва. На фазовом портрете можно наблюдать небольшие колебания около этой точки, что позволяет предположить наличие в нашей системе бифуркации Андронова-Хопфа и траекторий-уток. Проекция медленной поверхности, кривой срыва и траектории системы (1)-(3) представлены на рис. 3.

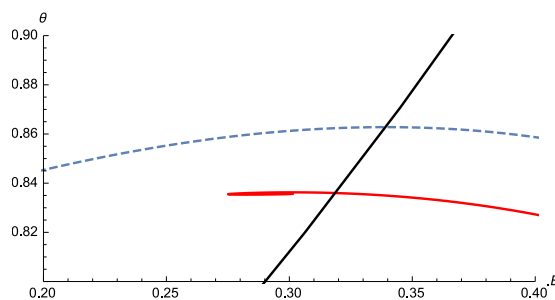


Рис. 3. Особая точка неустойчива, находится вблизи кривой срыва, 0.98435. Здесь черная линия — проекция кривой срыва, синяя прерывистая — проекция медленной поверхности, красная — проекция траектории системы (1)-(3)

Если выбором значения управляющего параметра можно «склеить» притягивающее и отталкивающее медленные инвариантные многообразия в точке срыва, то система (1)-(3) будет иметь решение-утку, отвечающее критическому режиму химической реакции, разграничивающему области медленных и быстрых режимов [11] – [15].

3. Траектории-утки и критические явления

Будем искать траекторию-утку системы (1)-(3), соответствующую значению параметра k_b , в виде асимптотического разложения по степеням малого параметра ϵ [7, 9, 10]:

$$u = u_0 E + \epsilon u_1(E) + \epsilon^2 u_2(E) + O(\epsilon^2), \quad (10)$$

$$\theta = \theta_0(E) + \epsilon \theta_1(E) + \epsilon^2 \theta_2(E) + O(\epsilon^2), \quad (11)$$

где

$$k_b = k_0 + \epsilon k_1 + \epsilon^2 k_2 + O(\epsilon^2). \quad (12)$$

Уравнения инвариантности системы (1)-(3) будут иметь вид:

$$\epsilon \left[\frac{du}{dE} \right] \frac{dE}{d\tau} = \epsilon \frac{du}{d\tau},$$

$$\epsilon \left[\frac{d\theta}{dE} \right] \frac{dE}{d\tau} = \epsilon \frac{d\theta}{d\tau}.$$

Подставляя асимптотические разложения (10)-(12) в уравнения инвариантности, получим следующую систему уравнений и будем приравнять параметры при одинаковых степенях ϵ , для нахождения параметров разложения:

$$(u'_0 + \epsilon u'_1 + \epsilon u'_2) \left\{ \frac{v-E}{r} - (k_0 + \epsilon k_1 + \epsilon^2 k_2)(\theta_0 + \epsilon \theta_1 + \epsilon^2 \theta_2) e^{-bE} \right\} =$$

$$= \epsilon \left[- (u_0 + \epsilon u_1 + \epsilon^2 u_2)(\theta_A - \theta_0 - \epsilon \theta_1 - \epsilon^2 \theta_2) k'_a e^{-cE} + 1 - u_0 - \epsilon u_1 - \epsilon^2 u_2 \right]. \quad (13)$$

$$(\theta'_0 + \epsilon \theta'_1 + \epsilon \theta'_2) \left\{ \frac{v-E}{r} - (k_0 + \epsilon k_1 + \epsilon^2 k_2)(\theta_0 + \epsilon \theta_1 + \epsilon^2 \theta_2) e^{-bE} \right\} =$$

$$= \epsilon \left[(u_0 + \epsilon u_1 + \epsilon^2 u_2)(\theta_A - \theta_0 - \epsilon \theta_1 - \epsilon^2 \theta_2) \bar{k}_a e^{-cE} - \right.$$

$$\left. - (k_0 + \epsilon k_1 + \epsilon^2 k_2)(\theta_0 + \epsilon \theta_1 + \epsilon^2 \theta_2) e^{-bE} \right]. \quad (14)$$

Полагая в системе (13), (14) $\epsilon = 0$, получим:

$$u'_0 \left(\frac{v-E}{r} - k_0 \theta_0 e^{-bE} \right) = 0,$$

$$\theta'_0 \left(\frac{v-E}{r} - k_0 \theta_0 e^{-bE} \right) = 0.$$

С учетом того, что u'_0 и θ'_0 в общем случае не равны нулю, получим уравнение, описывающее медленную кривую системы, которое определяет функцию $\theta_0 = \theta_0(E)$.

$$\frac{v-E}{r} - k_0 \theta_0 e^{-bE} = 0. \quad (15)$$

Далее, приравнявая в системе (13), (14) коэффициенты при ϵ в первой степени, с учетом (15), получим:

$$-e^{-bE} u'_0 (k_1 \theta_0 + k_0 \theta_1) = 1 - u_0 - u_0 (\theta_A - \theta_0) k'_a e^{-cE}, \quad (16)$$

$$-e^{-bE} \theta'_0 (k_1 \theta_0 + k_0 \theta_1) = u_0 (\theta_A - \theta_0) \bar{k}_a e^{-cE} - k_0 \theta_0 e^{-bE}, \quad (17)$$

где (16), (17) — алгебро-дифференциальная система с двумя неизвестными θ_1 и u_0 .

Так как в точках, лежащих на кривой срыва, имеет место равенство $\theta'_0(E^*) = 0$, где E^* — точка срыва, то условие

$$u_0(E^*) (\theta_A - \theta_0(E^*)) \bar{k}_a e^{-cE^*} - k_0 \theta_0(E^*) e^{-bE^*} = 0 \quad (18)$$

определяет значение k_0 .

Приравнявая коэффициенты при ϵ во второй степени так же получим алгебро-дифференциальную систему, определяющую значения θ_2 и u_1 :

$$-u'_0 e^{-bE} (k_1 \theta_1 + k_2 \theta_0 - k_0 \theta_2) - u'_1 e^{-bE} (k_0 \theta_1 + k_1 \theta_0) =$$

$$= u_0 \theta_1 k'_a e^{-cE} - u_1 (\theta_A - \theta_0) k'_a e^{-cE} - u_1 \quad (19)$$

$$-\theta'_0 e^{-bE} (k_1 \theta_1 + k_2 \theta_0 + k_0 \theta_2) - \theta'_1 (k_0 \theta_1 + k_1 \theta_0) =$$

$$= -u_0 \theta_1 + u_1 (\theta_A - \theta_0) e^{-cE} - k_0 \theta_1 e^{-bE} - k_1 \theta_0 e^{-bE} \quad (20)$$

Таким образом, выражения (15)-(20) определяют первые приближения значения параметра k_b и соответствующей этому значению траектории-утки системы (1)-(3). Данная траектория моделирует критический режим, разделяющий области медленных и быстрых режимов химической реакции.

4. Заключение

Было проведено исследование математической модели электрохимического реактора с учетом внешнего сопротивления цепи методами геометрической теории сингулярных возмущений. На основе анализа нулевого приближения медленного интегрального многообразия и положения равновесия системы определены и смоделированы возможные режимы в рассматриваемой химической системе. Показано, что критический режим, разграничивающий область медленных и быстрых режимов системы, моделируется траекторией-уткой. Получены первые приближения значения управляющего параметра и соответствующей этому значению траектории-утки.

Благодарности

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Самарской области в рамках научного проекта № 16-41-630529 и Министерства образования и науки Российской Федерации в рамках программы повышения конкурентоспособности Самарского университета (2013-2020).

Литература

- [1] Петренко О.Е. Неустойчивость и осцилляции в модели электрокаталитического восстановления с учетом внешнего сопротивления цепи (квазипотенциостатический контроль). / Петренко О.Е., Нечипорук В.В., Бабюк Д.П. // Электрохимия. — 1998. — Т.34. №6. — 619–626 с.
- [2] Koper M.T.M. Instabilities and oscillations in simple models of electrocatalytic surface reactions. / Koper M.T.M., Sluyters J.H. // Journal of Electroanalytical Chemistry. — 1994. — Vol.371. №1. — Pp. 149–159.
- [3] Фирстова Н.М. Исследование критических явлений в модели электрохимического реактора. / Фирстова Н.М. // Вестник Самарского государственного университета. — 2013. — Т. 110(9/2). — 221–226 с.
- [4] Firstova N.M. Study of oscillatory processes in the one model of electrochemical reactor. / Shchepakina E.A., Firstova N.M // CEUR Workshop Proceedings. — 2016. — Vol. 1638. — Pp. 731–741. DOI: 10.18287/1613-0073-2016-1638-731-741.
- [5] Щепакина, Е.А. Сингулярно возмущенные модели горения в многофазных средах. / Щепакина, Е.А. // Сибирский журнал индустриальной математики. — 2003. — Т. 6, № 4.— С. 142—157.
- [6] Strygin, V.V. Effect of geometric and kinetic parameters and energy dissipation on orientation stability of dual-spin satellites / V.V. Strygin, V.A. Sobolev // Cosmic Research. — 1976. — Vol. 14, No. 3. — P. 331–335.
- [7] Щепакина, Е.А. Интегральные поверхности со сменой устойчивости и траектории-утки / Е.А. Щепакина, В.А. Соболев // Известия РАН. Математика. Математическое моделирование. Информатика и управление. — 1997. — Т. 1, № 3. — С. 151–175.
- [8] Щепакина, Е.А. Притягивающе-отталкивающие интегральные поверхности в задачах горения / Е.А. Щепакина // Математическое моделирование. — 2002. — Т. 14, № 3. — С. 30–42.
- [9] Соболев В.А. Редукция моделей и критические явления в макрокинетике. / Е.А. Щепакина, В.А. Соболев // — М.: Физматлит, 2010. — 319 с.
- [10] Shchepakina, E. Singular Perturbations: Introduction to System Order Reduction Methods with Applications / E. Shchepakina, V. Sobolev, M.P. Mortell.// — In: Springer Lecture Notes in Mathematics, Vol. 2114. — Cham: Springer International Publishing, 2014. — 212+XIII p.
- [11] Соболев, В.А. Самовоспламенение запыленных сред / В.А. Соболев, Е.А. Щепакина // Физика горения и взрыва. — 1993. — № 3. — С. 133–136.
- [12] Щепакина, Е.А. Критические условия самовоспламенения в пористой среде/ Е.А. Щепакина // Химическая физика. — 2001. — Т. 20, № 7. — С. 3–9.
- [13] Babushok, V.I., Critical conditions for thermal explosion with reactant consumption / V.I Babushok, V.M Gol'dshtein, V.A. Sobolev // Combust. Sci. and Tech. — 1990. — Vol. 70. — P. 81–89.
- [14] Shchepakina, E. Black swans and canards in self-ignition problem / E. Shchepakina // Nonlinear Analysis: Real World Applications. — 2003. — Т. 4, № 1. — С. 45–50.
- [15] Schneider, K. A new type of traveling wave / K. Schneider, E. Shchepakina, V. Sobolev // Mathematical Methods in the Applied Sciences. — 2003. — Vol. 26. — P. 1349–1361.