

# Один из методов численной оптимизации в задачах химической кинетики

Р.Н. Кашапов<sup>1</sup>, Л.Н. Кашапов<sup>1</sup>, Н.Ф. Кашапов<sup>1</sup>, В.Ю. Чебакова<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Казанский федеральный университет, Кремлевская 18, Казань, Россия, 420008

## Аннотация

Электролиз водных растворов нашел самое широкое применение в гальванотехнике, получении металлов, наноматериалов и получении водорода. В данной работе была решена обратная задача, возникающая при моделировании катодных процессов в процессе получения водорода электролизом.

## Ключевые слова

Численные методы оптимизации, обратная задача, электролиз

## 1. Введение

В современных условиях развитие энергетики большой интерес наблюдается к так называемой водородной энергетике [1,2]. Одним из возможных способов получения водорода является электролиз. Электролиз также широко используется для нанесения высококачественных функциональных гальванических покрытий на основе металлов [3,4], получение металлов, [5], и других соединений. Несмотря на большое количество работ, посвященных моделированию процессов электролиза, в силу сильного различия процессов, проходящих в разных расплавах и растворах с разным водородным показателем, математические модели, существующие в настоящее время, нуждаются в существенной переработке под каждый конкретный электролит и состав электродов [6]. В данной работе была решена обратная задача, возникающая при моделировании катодных процессов в процессе получения водорода электролизом щелочного раствора *КОН*.

## 2. Постановка и метод решения модельной задачи

При электролизе в щелочной среде раствора *КОН* на катоде протекают следующие электро-химические реакции  $H_2O \xrightarrow{k_1} H^+ + OH^-$  (данная реакция относится к гетерогенной);  $H^+ + OH^- \xrightarrow{k_2} H_2O$ ;  $H^+ + e \xrightarrow{k_3} H$ ,  $H + H \xrightarrow{k_4} H_2$ , где  $k_1, k_2, k_3, k_4$  – константы скоростей соответствующих процессов.

Данные электро-химические процессы могут быть описаны следующей системой кинетических уравнений:

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{\partial C_{H_2O}}{\partial t} = -k_1 C_{H_2O} + k_2 C_{H^+} C_{OH^-} \\ \frac{\partial C_{OH^-}}{\partial t} = k_1 C_{H_2O} - k_2 C_{H^+} C_{OH^-} \\ \frac{\partial C_{H^+}}{\partial t} = k_1 C_{H_2O} - k_2 C_{H^+} C_{OH^-} - k_3 C_{H^+} \\ \frac{\partial C_H}{\partial t} = k_3 C_{H^+} - k_4 C_H^2, \\ \frac{\partial C_{H_2}}{\partial t} = k_4 C_H^2 \end{array} \right.$$

где  $C_{H_2O}, C_{H^+}, C_{OH^-}, C_{H_2}$  – концентрации воды (поверхностная), ионов водорода, гидроксильной группы и  $H_2$  соответственно.  $C$  начальными условиями

$C_{H_2O}|_{t=0} = C_1$ ;  $C_{H^+}|_{t=0} = C_2$ ;  $C_{OH^-}|_{t=0} = C_3$ ;  $C_{H_2}|_{t=0} = 0$ . Здесь  $C_1, C_2, C_3$ , - константы, отвечающие начальным данным моделируемого эксперимента. Для решения данной задачи минимизируется  $M(k_1, k_2, k_3, k_4) = \sum_{i=1}^n (C_{H_2,экспер,i} - C_{H_2,i})^2$ , где  $C_{H_2,экспер,i}$  экспериментальные значения концентрации водорода,  $C_{H_2,i}$  - расчетная концентрация на момент времени  $t_i$ ,  $i=1, \dots, n$ . Численная минимизация осуществляется методом Хука-Дживса, где координаты  $k_1, k_2, k_3, k_4$  первоначальной базисной точки выбираются по экспериментальным данным согласно лимитирующей скорости реакций и стехиометрическим числам. Расчет же  $C_{H_2,i}$  на момент времени  $t_i$  происходит методом Рунге –Кутта четвертого порядка.

Данный вычислительный алгоритм верифицирован на натурном эксперименте описанном в [7], при этом отличие кинетической схемы данной работы от работы [7] обосновано, разделением процессов на анодные и катодные реакции, а предложенный алгоритм позволяет уменьшить количество необходимых экспериментальных данных.

### 3. Заключение

В данной работе была поставлена обратная кинетическая задача, возникающая при моделировании катодных процессов в процессе получения водорода электролизом. Предложен алгоритм ее решения базирующийся на численных методах оптимизации. Метод решения опробован на данных натурных экспериментов изложенных в работе [7]. Также данный метод может быть применен в задачах гальванотехнике для определения выхода вещества, при соответствующих изменениях в кинетической схеме.

### 4. Благодарности

Авторы, Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (№ 20-08-01005, 19-08-01184, № 18-48-160041 p\_a).

### 5. Литература

- [1] Тимофеев, Д.И. Водородный переход в локальной энергетике: зарубежный опыт и российские перспективы / Д.И. Тимофеев // Энергетическая политика. – 2019. – № 4(142). – С. 86-95.
- [2] Олли, М.И. Применение водородных технологий для развития энергетики / М.И. Олли, Д.Г. Баскаков // Морской вестник. – 2019. – № 2(70). – С. 50-53
- [3] Кузьмар, И.И. Особенности формирования электрохимических покрытий сплавами на основе олова в условиях нестационарного электролиза / И.И. Кузьмар, В.К. Василец, Л.К. Кушнер, А.А. Хмыль, А.М. Гиро // Современные электрохимические технологии и оборудование. – 2017. – С. 272-276.
- [4] Целуйкин, В.Н. Электроосаждение композиционных покрытий на основе сплава цинк-никель в импульсном режиме / В.Н. Целуйкин, А.А. Корешкова // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2018. – Т. 54, № 3. – С. 293-296.
- [5] Бажин, В.Ю. Электрометаллургия алюминия / В.Ю. Бажин. – СПб: Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», 2012. – 56 с.
- [6] Кашапов, Л.Н. О математических моделях процессов электролиза воды / Л.Н. Кашапов, Э.И. Фахретдинова, В.Ю. Чебакова // Тенденции развития науки и образования. – 2020. – № 58(4). – С. 74-80.
- [7] Бабаев, Р.К. Исследование кинетических закономерностей получения водорода электролизом воды / Р.К. Бабаев, С.А. Алиев // Проблемы науки. – 2018. – № 4(28). – С. 31-33.