

Выбор метода расчета прямой задачи при прогнозе осаждения цинкового осадка в случае видимого нарушения линейности процесса электролиза

М.С. Дмитриев

Казанский (Приволжский) федеральный университет
Казань, Россия
dmitmax2002@yandex.ru

К.В. Кормушин

Казанский национальный исследовательский технический университет им. А.Н.Туполева-КАИ
Казань, Россия
KVKormushin@kai.ru

Н.Ф. Кашапов

Казанский (Приволжский) федеральный университет
Казань, Россия
kashnail@gmail.com

В.Ю. Чебакова

Казанский (Приволжский) федеральный университет
Казань, Россия
vchebakova@mail.ru

Аннотация — В данной работе предлагается алгоритм решения обратной кинетической задачи по электроосаждению цинка, который сочетает в себе модифицированный метод Хука-Дживса для поиска минимума построенного функционала и метод Рунге-Кутта для решения системы задач Каши, описывающей приэлектродные стадийные процессы.

Ключевые слова — Электроосаждение цинка, система кинетических уравнений, метод Рунге-Кутта, гетерогенные процессы

I. ВВЕДЕНИЕ

При моделировании электрохимических процессов, проходящих на разделе разнотазных сред, в частности, металлический электрод – жидкий электролит, возникает проблема с набором и поиском констант скоростей стадийных электрохимических реакций. Данная проблема связана с тем, что константы скоростей процессов зависят от параметров исследуемой гетерогенной системы, таких как: материал электрода, состав электролита, шероховатость поверхности и т.д. скорость отвода продуктов реакции. Сложность экспериментального нахождения констант заключается в том, что скорость общей реакции выделения, высчитываемая из данных по выходу, зависит от скорости самой медленной лимитирующей реакцией, которой может быть любая из стадийных реакций. При этом стадийные реакции могут относиться к разным порядкам и, соответственно, могут носить как линейный характер, определяемый реакциями нулевого порядка, так и выраженные уравнением Аррениуса, т.е. имеющие экспоненциальную зависимость, таким образом выражение для расчета лимитирующей скорости зависит от определения лимитирующего процесса, определение которого тоже является не тривиальной задачей. В данной работе представлено решение задачи по прогнозированию выхода цинкового осадка, на основе метода решения оптимизационной задачи нахождения параметров, в частности, констант скоростей стадийных процессов и неявного метода Рунге – Кутта для прямого решения системы кинетических уравнений.

II. АЛГОРИТМ РАСЧЕТА КОНСТАНТ СКОРОСТЕЙ СТАДИЙНЫХ ПРИКАТОДНЫХ РЕАКЦИЙ

Общий метод решения представлен в работах [2-3]. В этих работах была приемлемая погрешность (менее 10%) при линейном течении процесса электролиза раствора гидроксида калия в приближении неизменности площади электрода (считалось что образовавшийся газ уходил с электрода). Алгоритм расчетов строится на сочетании двух методов: модифицированного метода Хука-Дживса для поиска минимума построенного функционала при расчете скоростей констант процессов и метода Рунге-Кутта для решения прямой задачи расчета системы кинетических уравнений при расчете значения функционала. В этих работах для расчета прямой задачи использовался явный метод Рунге-Кутта.

Метод Хука Дживса относится к методу прямого поиска и строится на непосредственном вычислении построенного функционала, в нашем случае это сумма квадратов отклонений расчетных значений от экспериментальных, в выбранных для построения временных точках. Перебор идет итерационно по каждой из констант системы с наложением проверки неотрицательности констант и концентраций [2] и происходит в несколько этапов. Первый этап заключается в исследующем поиске вокруг базисной точки, на втором этапе происходит поиск по образцу. Таким образом по заданному начальному приближению вычисляется значение минимизируемого функционала в трех точках – базисной точке, и двум точкам, отличающимся на шаг по исследуемой координате, и за новую базисную точку берется та, в которой функционал имеет меньшее значение. Данные итерации происходят до тех пор, пока базисная точка не перестанет меняться. Так как метод Хука – Дживса относится к безусловным методам численной оптимизации, данный алгоритм модифицирован проверкой условия неотрицательности, при ее нарушении точка исключается из рассмотрения. В результате осуществления первого этапа получаем новую базисную точку, в которой был достигнут по координатный минимум. Если первоначальная базисная точка совпадает с вновь получившейся базисной точкой, то поиск вокруг базисной точки повторяется с уменьшением значений компонент

вектора покоординатных приращений, в противном случае осуществляется поиск по образцу. В нем за новую базисную точку берутся среднее значение между рассматриваемыми точками и новой базисной точкой при которых, опять-таки, значение функционала минимально. Условием выхода является ограничение на размер шага.

III. ВЕРИФИКАЦИЯ АЛГОРИТМА ПО ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМ ДАННЫМ

В качестве примера возьмем процесс электроосаждения цинка, с учетом только ветви стадийных реакций, непосредственно отвечающей за выделения цинка, без учета параллельного выделения водорода на катоде [1].

Процесс выщелачивания цинкосодержащей руды в 20% растворе NaOH можно описать системой кинетических уравнений

$$\begin{cases} \partial G_{[Zn(OH)_4]^{2-}} / \partial t = D(G_0 - G_{[Zn(OH)_4]^{2-}})L / \sqrt{2Kt} - R_1 G_{[Zn(OH)_4]^{2-}} \\ \partial G_{Zn^{2+}} / \partial t = R_1 G_{[Zn(OH)_4]^{2-}} - R_2 G_{Zn^{2+}} \\ \partial G_{Zn} / \partial t = R_2 G_{Zn^{2+}} \end{cases}$$

где $G_{[Zn(OH)_4]^{2-}} \geq 0, G_{Zn^{2+}} \geq 0, G_{Zn} \geq 0$, – концентрация ионов тетрагидроксоцинката, ионов цинка, и концентрация цинка, соответственно, R_1 и R_2 – константы скоростей реакций. Также введем K – константу пропорциональности между толщиной пористой пленки осадка и времени из уравнения Яндера и L – коэффициент пропорциональности диффузионного потока $[Zn(OH)_4]^{2-}$ через пористый слой. Для расчета массы осажденного цинкового осадка используем соотношение, связывающее массу, концентрацию цинка и объем пленки

$$M_{Zn} = G_{Zn} S \sqrt{2KT} * 65,38$$

где T – конечное время расчетов.

В данной работе для расчета прямой задачи использовался неявный метод Рунге-Кутты, в связи с тем, что параметры системы могут приводить к нарушению линейности процесса. Для описания неявного метода Рунге-Кутты введем обозначения: Введём обозначения:

$$\begin{aligned} y &= (G_{[Zn(OH)_4]^{2-}}, G_{Zn^{2+}}, G_{Zn}), \\ y' &= (\partial G_{[Zn(OH)_4]^{2-}} / \partial t, \partial G_{Zn^{2+}} / \partial t, \partial G_{Zn} / \partial t), \\ coefs &= (R_1, L, R_2, K), \\ f(t, y, coefs) &= (D(G_0 - G_{[Zn(OH)_4]^{2-}})L / \sqrt{2Kt} - R_1 G_{[Zn(OH)_4]^{2-}}, R_1 G_{[Zn(OH)_4]^{2-}} - R_2 G_{Zn^{2+}}, R_2 G_{Zn^{2+}}). \end{aligned}$$

Тогда нашу систему можно записать в виде: $y' = f(t, y, coefs)$.

Начальные условия при решении задачи присутствуют. Каждое следующее значение вектора-функции y будем вычислять по формуле:

$$y_{n+1} = y_n + h \sum_{i=1}^4 b_i k_i,$$

где коэффициенты k_i находятся из системы нелинейных уравнений:

$$k_i = f \left(t_n + c_i h, y_n + h \sum_{j=1}^4 a_{i,j} k_j, coefs \right), i = 1, 2, 3, 4$$

с помощью метода прямой итерации. Здесь коэффициенты $a_{i,j}, b_i, c_i$ – числа на соответствующих местах в матрице Бутчера.

Результаты работы сравнивались с экспериментальными результатами работы [4], при плотности тока 125 А/м². Начальные условия для расчетов задавались исходя из условий эксперимента до момента подключения электрического тока. Концентрация ионов цинка Zn^{2+} в приготовленном растворе составляет 10 г/л. Рабочий электрод был сделан из нержавеющей стали и имеет площадь в 1 см². В результате пересчета начальные условия для концентраций были взяты, как $G_8|_{t=0} \approx 0,153 \frac{\text{моль}}{\text{л}}$, $G_2|_{t=0} \approx 0,168 \cdot 10^{-14} \text{ моль/л}$, $G_6|_{t=0} \approx 0$, $G_7|_{t=0} = 0$, $G_1|_{t=0} \approx \frac{41,7 \text{ моль}}{\text{л}}$, $G_4|_{t=0} \approx 0$, при обычных условиях в воде содержится $G_5|_{t=0} \approx 4,29 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}$. Начальные условия на скорости процессов задаются согласно соотношению, связывающему лимитирующую скорость реакций и, соответствующие, стехиометрические числа.

Временной шаг, мин	Эксперимент [4], % по выходу	Расчет, % по выходу	Расчет[1], % по выходу
20	0,467-0,49	0,30	0,30115
40	0,976-1,03	0,56	0,8516
60	1,4945-1,6	1,55	1,564

IV. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложенный нами метод позволяет рассматривать электрохимические процессы на каждом из электродов отдельно. В качестве примера, взято электроосаждение цинка. Результаты вычислений показали необходимость учета процессов выделения водорода. А также установление линейности процесса с течением времени.

В начальной стадии при образовании зародышей цинка на стальном электроде наблюдается нарушение линейности процесса, так как выделение водорода и нарастание цинка проходит с разной скоростью.

БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 23-29-00099).

ЛИТЕРАТУРА

- [1] Kashapov, L.N. Mathematical Modeling of Cathodic Zinc Electroextraction Processes / L.N. Kashapov, N.F. Kashapov, V.Yu. Chebakova, E.V. Chebakova // Journal of Siberian Federal University - Mathematics and Physics. – 2023. – Vol. 16(5). – P. 572–582.
- [2] Кашапов, Р.Н. Кинетика двухфазных газожидкостных сред в процессах электролиза/ Р.Н. Кашапов, Л.Н. Кашапов, Н.Ф. Кашапов, В.Ю. Чебакова // Теплофизика высоких температур. – 2021. – Т. 59, № 6. – С. 869-876.
- [3] Кашапов, Л.Н. Математическое моделирование катодных процессов при получении водорода/ Л.Н. Кашапов, Н.Ф. Кашапов, В.Ю. Чебакова // Вестник Технологического университета. – 2023. – Т. 26, № 1. – С. 99-105.
- [4] Zhang, Y. The Electrowinning of Zinc from Sodium Hydroxide Solutions/ Yucheng Zhang, Jinxia Deng, Jun Chen, Pando Yu, Xianran Xing. //Hydrometallurgy. – 2014. – Vol. 146. – P.59-63.