

Математическое моделирование дискретных особенностей в электрохимических системах

А. А. Приходько, В. И. Елисеєв, Н. В. Кузнецова, Н. М. Хачапуридзе

Днепропетровский национальный университет, Украина,

Институт Транспортных систем и технологий НАН Украины «Трансмаг»

Обсуждаются проблемы построения математической модели физико-химических процессов в электрохимических системах. Рассмотрены особенности математического моделирования массообмена электролитических жидкостей в объеме свинцово-кислотного аккумулятора.

1. Основные проблемы математического моделирования массообмена электролитических жидкостей связаны с адекватным описанием процессов, проходящих вблизи электродов, где формируются диффузионные, тепловые и гидродинамические потоки [1]. Примером такого процесса может служить массоперенос активных веществ в электролите свинцово-кислотного аккумулятора [2].

Анализ численных методов расчета нестационарного массопереноса при наличии химических реакций проведен в [3]. Установлено, что существующие методы, реализующие расщепление ионного переноса не обеспечивают согласованности исходных дифференциальных и разностных уравнений. Это приводит к нарушению условия электронейтральности и снижению точности расчетов.

В настоящей работе рассматривается ячейка аккумулятора в форме параллелепипеда, ограниченная положительным и отрицательным электродом высотой H , длиной L и шириной D , заполненная электролитом (раствор серной кислоты). Поскольку расстояние между электродами мало по сравнению с их геометрическими размерами, то краевыми эффектами внутри ячейки можно пренебречь и считать, что характеристики процесса меняются только вдоль оси x .

2. Описание процесса нестационарного массопереноса сводится к решению уравнения материального баланса компонентов электролита

$$\rho \left(\frac{\partial c_i}{\partial t} + u \frac{\partial c_i}{\partial x} + v \frac{\partial c_i}{\partial y} \right) = \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho D \frac{\partial c_i}{\partial x} + \rho z_i w_x \frac{\partial \varphi}{\partial x} c_i \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\rho D \frac{\partial c_i}{\partial y} + \rho z_i w_y \frac{\partial \varphi}{\partial y} c_i \right) + J_i, \quad (1)$$

уравнения Пуассона для электрического поля

$$\frac{\partial}{\partial x} \left(\epsilon_0 \epsilon \frac{\partial \varphi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\epsilon_0 \epsilon \frac{\partial \varphi}{\partial y} \right) = -F \sum_{i=1}^n z_i \frac{\rho}{M_i} c_i, \quad (2)$$

уравнения неразрывности

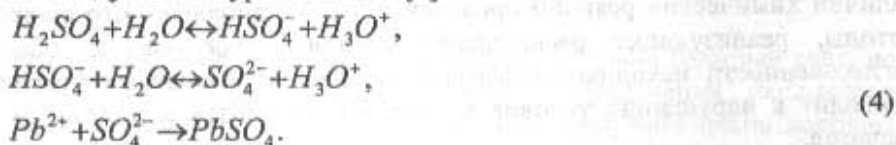
$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho u}{\partial x} + \frac{\partial \rho v}{\partial y} = 0, \quad (3)$$

где x, y – декартовы координаты, u, v – компоненты массовых скоростей, w_x, w_y – компоненты подвижностей, c_i – массовые концентрации компонентов, ρ – плотность электролита, z_i – валентность, J_i – объемные источники i -ого компонента, φ_i – потенциал, ϵ_0 – диэлектрическая постоянная, ϵ – коэффициент диэлектрической проницаемости, F – число Фарадея.

Аналитическое решение системы (1)–(3) оказывается возможным лишь для некоторых частных случаев электрохимических систем [1]. Численное моделирование нестационарного массопереноса с использованием (1)–(3) затруднено в связи с жесткостью уравнения Пуассона (2). Шаг интегрирования по времени не должен превышать постоянную времени релаксации объемного заряда, в то время как период моделирования может составлять минуты или даже часы. Реализация численной методики в настоящей работе выполнена с использованием точного решения для элементарной ячейки.

3. При исследовании электрохимических процессов в ячейке аккумулятора расчетная область разбивалась на три характерные зоны [4]. Две узкие зоны, размер которых h определен электрохимическими процессами и диффузией компонентов электролита, непосредственно прилегают к электродам. Третья зона, охватывающая практически весь свободный рабочий объем аккумулятора, является относительно пассивной и содержит продукты диссоциации кислоты.

Будем считать, что химические реакции, протекающие в объеме электролита, можно описать следующими уравнениями [1]:



Принимая, что коэффициенты диффузии D компонентов равны между собой и плотность электролита постоянна запишем уравнения массопереноса i -ого компонента в безразмерном виде:

$$\begin{aligned} \frac{\partial c_i}{\partial \tau} + u_w \frac{\partial c_i}{\partial \xi} - \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{\partial c_i}{\partial \xi} + z_i \chi c_i \frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial \xi} \right) + J_i, \\ \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{\partial \bar{\varphi}}{\partial \xi} \right) = -\Phi \sum_{i=1}^n \frac{z_i c_i}{M_i}. \end{aligned} \quad (5)$$

Здесь введены следующие масштабы: h – толщина диффузионной зоны, L – характерный масштаб рабочей области аккумулятора, T – масштаб времени, U – масштаб скорости ($\bar{\varphi} = \varphi/E$, $\bar{u} = u/U$, $\tau = t/T$, $\xi = y/h$, $\eta = y/L$), где

$$\chi = \frac{w_i E}{D}, \quad \Phi = \frac{\rho F h^2}{\epsilon_0 \epsilon E}, \quad \frac{h^2}{D} = T, \quad U = \frac{D}{h}, \quad h = \left(\frac{\epsilon_0 \epsilon E}{\rho F h^2} \right)^{1/2}, \quad J_i = \frac{h^2 j_i}{\rho D},$$

объемные источники i -ого компонента.

Источниковые члены в уравнении массопереноса в соответствии с принятой схемой химических реакций имеют вид [5]

$$\begin{aligned}
 j_{H_2SO_4} &= \frac{M_{H_2SO_4}}{\rho} j_1, j_{SO_4} = \frac{M_{SO_4}}{\rho} (j_1 - j_2), \\
 j_{Pb} &= \frac{M_{Pb}}{\rho} j_2, j_{H_2O} = \frac{M_{H_2O}}{\rho} j_1, j_{PbSO_4} = \frac{M_{PbSO_4}}{\rho} j_2, \\
 j_1 &= k_1^{np} \frac{\rho}{M_{H_2SO_4}} a_{H_2SO_4} - k_2^{обп} \frac{\rho^2}{M_{H_2SO_4} M_{H_2O}} a_{H_2SO_4} a_{H_2O}, \\
 j_2 &= k_2^{np} \frac{\rho^2}{M_{SO_4} M_{Pb}} a_{SO_4} a_{Pb} - k_2^{обп} \frac{\rho}{M_{PbSO_4}} a_{PbSO_4}
 \end{aligned} \tag{6}$$

где $a_i = \frac{\rho \Sigma c_i}{M_i}$ - приведенная концентрация, здесь M_i - молярные массы веществ, k_i^n - константы скорости прямой и обратной реакции [6].

Из определения массовой концентрации $\sum_i c_i = 1$. Это условие необходимо для контроля точности численного решения при начальных условиях

$$c_{H_2O} = c.; \quad c_{H_2SO_4} = 0; \quad c_{H_2SO_4} = c_0; \quad c_{H_2SO_4} = 0; \quad c_{SO_4} = 0; \quad c_{OH} = 0$$

Граничные условия для системы уравнений (1)-(3) определяются физико-химическими процессами на электродах [2,4].

В связи со сложностью задачи и для проверки численной методики было получено точное решение системы уравнений, вводя следующие упрощения: химические источники тока отсутствуют, конвективная скорость равна нулю:

$$u=0, J_i=0, m_i = \frac{m_i}{M_i}, i=1,2,3, z_1=1, z_2=-1, z_3=0.$$

Система уравнений (1) в этом случае упростится и будет иметь вид

$$\begin{aligned}
 \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{\partial c_i}{\partial \xi} + z_i \chi c_i \frac{\partial \varphi}{\partial \xi} \right) &= 0, \\
 \varepsilon \frac{d^2 \varphi}{d\xi^2} &= c_1 - m_2 c_2.
 \end{aligned} \tag{7}$$

Аналитическое решение системы уравнений (7) имеет вид [1]:

$$\begin{aligned}
 c_3 &= c_3^0 + c_3^1 \xi, c_1 = \frac{m_2}{1+m_2} (1 - c_3^0 - c_3^1 \xi), c_2 = \frac{1}{1+m_2} (1 - c_3^0 - c_3^1 \xi), \\
 \varphi &= -\frac{A}{c_3} \ln(1 - c_3^0 - c_3^1 \xi) + B,
 \end{aligned}$$

где c_3^0, c_3^1 - граничные концентрации нейтрального компонента. Константы A и B определяются из граничных условий. Численное решение получено методом

конечных разностей [9]. Аналитическое и численное решение показаны на рис. 1 (кривые 1 и 2 численные и аналитические значения концентрации c_3 , соответственно 3–4 и 5–6. значения концентраций c_1, c_2).

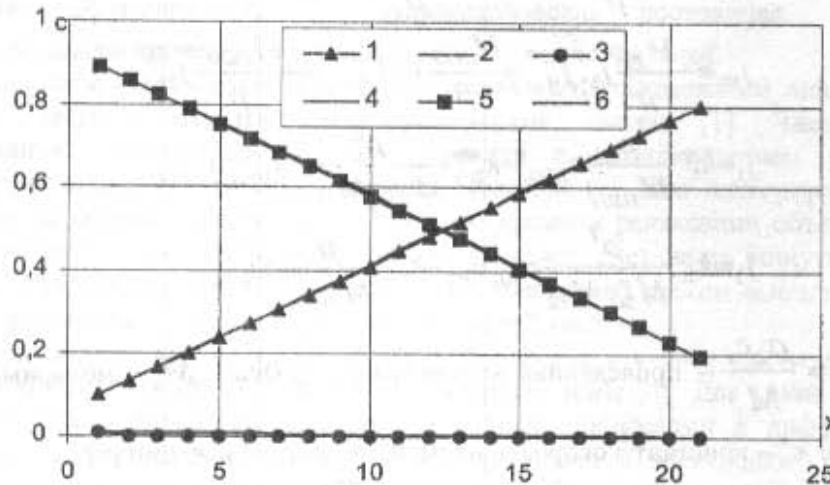


Рис. 1. Распределение концентраций активных веществ рассчитанных численно и аналитически

При моделировании процесса массопереноса используем величины концентраций активных веществ, полученные в результате растворения, для постановки начальных и граничных условий между приэлектродной областью и раствором. Математическое моделирование растворения серной кислоты в электролите проведено по первым двум уравнениям системы (2). Кинетический анализ численного моделирования процесса распада серной кислоты на ионы описан в [7]. Распределение концентрации активных веществ в процессе растворения показаны на рис. 2

Растворение свинца - это гетерогенная реакция, которая идет по следующей схеме [1]



при этом электрический ток определяется соотношения [1,2]

$$I = ki_0 \left[\exp\left(\frac{2\lambda\eta F}{RT}\right) - 1 \right], \quad (9)$$

где λ - коэффициент переноса, i_0 - плотность тока обмена, k - коэффициент характеризующий заполнение поверхности адсорбционным веществом, η - перенапряжение электродной реакции.

Безразмерная скорость на стенке определяется соотношением:

$$\bar{u} = \frac{H}{D} (g_{Pb^{2+}} + g_{PbSO_4} + g_{H_3O^+} + g_{H_2O} + g_{H_2}) \rho.$$

здесь
компо
раств
что в
1) в
Кривы
графи
наибол
рассмо

0.45
0.3
0.15
0
0

Ри
рас

4. I
массоп
аккумуля
уравне
метод
рассмо
возник
получе
электр

1. Нь
2. Да
Эн
3. Во
не
Эл
4. Ко
47
5. Фе

здесь g_i – массовые и адсорбционные потоки [8]. Распределение концентрации компонентов представлены на рис. 3. Кривая изменения Pb^{2+} свидетельствует о растворении свинца в электролите. Появление ионов свинца приводит к тому, что в окрестности стенки начинают проходить объемные реакции с Pb^{2+} (кривая 1) в результате появляется соль $PbSO_4$, которая осаждается на электроде. Кривые 2 и 3 показывают изменения концентрации ионов HSO_4 и H_3O^+ . На графиках видно, что градиенты концентраций в пристеночных областях имеют наибольшие величины, что подтверждает необходимость подробного рассмотрения пристеночного слоя.

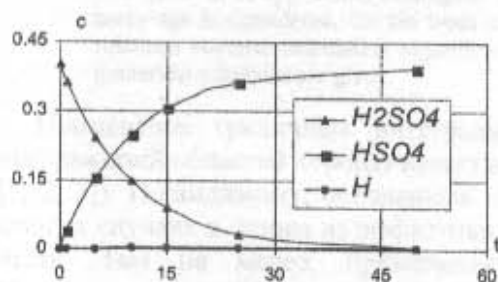


Рис. 2. Распределение концентраций растворенных веществ в электролите аккумулятора

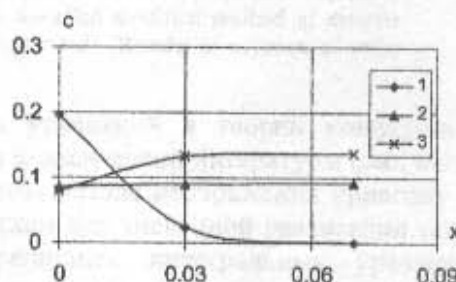


Рис. 3. Распределение концентраций активных веществ в электролите

4. Рассмотрена физическая и математическая постановка задачи процесса массопереноса активных веществ в электролите свинцово-кислотного аккумулятора. Ограниченность возможностей аналитического решения уравнений ионного переноса обусловила необходимость применения численных методов. Построение диффузионного приближения общей системы уравнений и рассмотрение отдельно приэлектродных областей позволяет обойти сложности, возникающие при интегрировании уравнения Пуассона, и облегчает процесс получения решения при сложной картине взаимодействия гидродинамических и электрохимических полей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ньюмен Дж. Электрохимические системы. - М.: Мир, - 1977. - 463с.
2. Дасоян М.А., Агуф И.А. Современная теория свинцового аккумулятора. - Л.: Энергоиздат, 1975. - 200 с.
3. Волгин В.М., Давыдов А.Д. Численные методы моделирования нестационарного ионного переноса с учетом миграции в ионных системах // Электрохимия, 2001, Т. 37, № 11, С. 1376–1385.
4. Корыга И., Дворжак И., Богачкова В. Электрохимия. - М.: Мир, 1977. - 472 с.
5. Феттер К. Электрохимическая кинетика. - М.: Химия, 1967. - 856с.

6. Справочник по электрохимии / Под ред. А.М. Сухотина. - Л.: Химия, 1981. - 486с.
7. Приходько А.А., Елисеев В.И., Кузнецова Н.В. Математическое моделирование процесса растворения серной кислоты в электролите свинцово-кислотного аккумулятора // Вестник НТУУ "Киевский политехнический институт". Машиностроение, 2002. Т. 1. № 42. - С. 111-113.
8. Приходько А.А., Елисеев В.И., Кузнецова Н.В. О математическом моделировании приэлектродных процессов // Вестник ДНУ. Механика. 2002. Вып. 5. - С. 115-124.
9. Самарский А.А. Теория разностных схем. - М.: Наука, 1977. - 656 с.



Рис. 2. Зависимость параметров от времени и координаты.

Видно, что при увеличении времени и координаты параметры изменяются в соответствии с математической моделью.

Литература:

1. Приходько А.А., Елисеев В.И., Кузнецова Н.В. Математическое моделирование процесса растворения серной кислоты в электролите свинцово-кислотного аккумулятора // Вестник НТУУ "Киевский политехнический институт". Машиностроение, 2002. Т. 1. № 42. - С. 111-113.
2. Приходько А.А., Елисеев В.И., Кузнецова Н.В. О математическом моделировании приэлектродных процессов // Вестник ДНУ. Механика. 2002. Вып. 5. - С. 115-124.
3. Самарский А.А. Теория разностных схем. - М.: Наука, 1977. - 656 с.
4. Сухотин А.М. Справочник по электрохимии. - Л.: Химия, 1981. - 486 с.

УД

П

отоб

[1, 2

мно

зада

Фре

связ

выс

боле

испо

урав

(воо

Н

важн

возм

упом

оцен

расс

И

ряда

одно

буде

1.

Пу

$z = x$

требу

отобр

услов