

ТЕПЛОМАССОБМЕН И ФИЗИЧЕСКАЯ  
ГАЗОДИНАМИКА

УДК 533.9,537.5

КИНЕТИКА ДВУХФАЗНЫХ ГАЗОЖИДКОСТНЫХ  
СРЕД В ПРОЦЕССАХ ЭЛЕКТРОЛИЗА

© 2021 г. Р. Н. Кашапов<sup>1, 2</sup>, Л. Н. Кашапов<sup>1, 2, \*</sup>, Н. Ф. Кашапов<sup>1, 2</sup>, В. Ю. Чебакова<sup>1, 2, \*\*</sup>

<sup>1</sup>Объединенный институт высоких температур РАН, г. Москва, Россия

<sup>2</sup>Казанский федеральный университет, г. Казань, Россия

\*E-mail: kashlenar@mail.ru

\*\*E-mail: vchebakova@mail.ru

Поступила в редакцию 09.04.2021 г.

После доработки 09.04.2021 г.

Принята к публикации 23.11.2021 г.

В современных условиях при переходе к альтернативным источникам энергии актуальное значение придается водородной энергетике. Одним из наиболее распространенных способов получения водорода является электролиз. В данной работе предложен метод численной оптимизации задач химической кинетики. Данный численный алгоритм позволяет находить скорости констант в приэлектродных процессах в соответствии с заданными экспериментальными данными по выходу, а также рассчитывать концентрации веществ, участвующих в приэлектродных процессах, на конкретные моменты времени. Проведено численное моделирование приэлектродных процессов функционирующего электролизера. Дан сравнительный анализ расчета выхода водорода и кислорода в процессе электролиза раствора гидроксида калия при постоянной температуре со значениями, полученными в ходе натурального эксперимента. Результаты численных исследований хорошо согласуются с экспериментальными данными.

DOI: 10.31857/S0040364421060089

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время во всем мире происходит поиск технологий, позволяющих использовать альтернативные (возобновляемые) источники энергии, что связано как с ухудшением экологической обстановки, так и с возрастающими потребностями в электроэнергии. В работах Фортова В.Е. [1, 2] проанализировано изменение соотношения традиционных и нетрадиционных источников в мировом производстве электроэнергии, показаны темпы проникновения различных направлений развития альтернативной энергетики в производство, сделан анализ возможности модернизации российской экономики в сторону возобновляемых источников энергии.

Одним из направлений “зеленой” энергетики, наряду с ветровыми и солнечными установками, является использование биотоплива, однако его сжигание приводит к выбросам углекислого газа, в связи с чем биоэнергетика имеет достаточно сложную технологическую цепочку, альтернативой сжигания выступает пиролиз. Так, в работах [3–5] рассматриваются вопросы пиролиза биотоплива.

В работе [6] проведено моделирование электрохимического преобразования химической энергии биотоплива в электричество с использованием топливного элемента прямого окисления угле-

рода. Данная термодинамическая модель рассматривает два этапа преобразования химической энергии (при наличии и отсутствии свободного углерода).

Водородная энергетика является одним из видов альтернативной энергетики. Благодаря тому, что продуктом сгорания водорода является водяной пар, который конденсируется в окружающей среде, а также высокой теплоте сгорания, высокой скорости протекающих процессов и низким энергиям активации при сгорании в кислороде и в воздухе, водородная энергетика является одним из перспективных направлений использования альтернативной энергии. В работе [7] показана перспектива развития гибридной солнечно-водородной энергосистемы в условиях децентрализованного энергоснабжения дальнего востока России и Арктики для жизнеобеспечения островных или удаленных поселений. В [8] дан обзор основных типов и конструкций водородно-кислородных установок различного уровня мощности, рассмотрены основные области их использования в стационарной и автономной энергетике, обозначены главные проблемы, возникающие при разработке, создании и испытании таких установок. В работе [9] приведены результаты экспериментальных исследований и оптимизации процессов смесеобразования, горения и генерации пара в экспериментальном водород-

но-кислородном парогенераторе тепловой мощностью до 200 кВт. В [10] обобщены результаты исследований по разработке и изучению характеристик гетерогенных катализаторов разложения высококонцентрированного пероксида водорода, используемого в качестве монотоплива и окислителя в ракетных двигателях. Использование изобретения [11] (Фортов В.Е. и др.) позволяет полностью исключить выбросы углекислого газа в атмосферу при работе энергетической установки. Принцип работы основан на бескислородном разложении ацетилена на газообразный водород и углерод в виде наночастиц в детонационной камере, соединенной с сепаратором для отделения углерода. В [12] дан краткий обзор материалов разработок по перспективным направлениям водородной энергетики и водородным технологиям.

Существуют разные методы получения водорода, в [13] рассмотрен плазменный электролиз как новый метод производства водорода, который является достаточно быстрым и пригодным для включения в рентабельные системы на месте использования. В ходе исследования разряда между электролитом и не погруженными в него металлическими электродами показано, что ключевым элементом процесса является поверхностный ток, который в основном протекает вблизи границы раздела вода/плазма. В [14] дан обзор работ по получению водорода при плазменном электролизе, проведен его сравнительный анализ с другими методами получения водорода. В [15] рассмотрены мембранные реакторы и показано, что при электронно-пучковой активации в разряженном потоке метана инициируются реакции, приводящие к конверсии метана в молекулярный водород.

Однако до сих пор электролиз является актуальным способом получения водорода [16–19]. Наряду с экспериментальными исследованиями, численное моделирование позволяет исследовать и выявить взаимосвязь внутренних процессов и внешних характеристик для дальнейшей оптимизации работы установок. Существование большого количества работ, посвященных моделированию процессов электролиза, связано с тем, что он до сих пор сохраняет свою актуальность для нанесения высококачественных функциональных гальванических покрытий на основе металлов [20, 27], получения металлов [22–24] и других соединений, очистки загрязненных вод [25–27]. Так, в [28] дан обзор принципа действия и области применения водородных электрохимических систем на основе твердого полимерного электролита, а также описаны применяемые в них мембранные, электродные и каталитические материалы. В [29] представлено современное состояние методов технологического оформления электромембранных процессов разделения растворов для таких отраслей как: химиче-

ская, машиностроительная, биологическая, нефтехимическая и многие другие.

В работе [30] с использованием пакета ANSYS выполнено моделирование функционирующего электролизера для переработки отработанного ядерного топлива методом электролиза в расплавленной соли хлорида лития с добавлением оксида лития. Модель включает в себя: уравнение Навье–Стокса для случая зависимости плотности среды от температуры, уравнение несжимаемости для компоненты скорости жидкости, уравнение теплопроводности с учетом объемного источника тепла, связанного с распадом отработанного ядерного топлива, и джоулева тепловыделения, а также закон Стефана–Больцмана для реального тела и первый закон Кирхгофа (закон сохранения электрического заряда), уравнение Максвелла для напряженности электрического поля и закон Ома. Масса образующегося на электроде вещества рассчитывается исходя из первого закона электролиза Фарадея. Однако стоит заметить, что закон Фарадея выводится для идеального случая протекания единственной реакции, поэтому на практике зачастую количество образовавшегося вещества не совпадает с рассчитываемыми по закону Фарадея. Например, в работе [31] исследуются катодные реакции антрацена и его производных на оксиде кремния. В работе [32] за счет того, что на электроде происходит восстановление не только одновалентных ионов меди, но и двухвалентных, выход по току металлической меди составил 98–99%. Поэтому математические модели ограничиваются уравнениями Нернста–Планка на каждый компонент электролита, а для расчета электрического поля используются уравнение Пуассона или уравнение электронеutrальности [33].

Несмотря на большое количество работ, посвященных моделированию процессов электролиза, математические модели, существующие в настоящее время, нуждаются в адаптации под каждый конкретный электролит и состав электродов, так как процессы, проходящие в разных расплавах и растворах с разным водородным показателем различаются.

На примере водных растворов можно показать, что чистая вода является слабым электролитом и в результате реакции автопротолиза диссоциирует с образованием ионов гидратированного протона – гидрооксония и ионов гидроксида, в щелочных средах концентрация гидрооксония чрезвычайно мала и вода диссоциирует на ион водорода и гидрооксид. Также в зависимости от кислотности среды при общей суммарной записи реакции диссоциации воды будут различаться и стадийные электродные реакции [18]. В первом приближении при анализе эффективности электролизера может интересовать только выход вещества по току,

в этом случае представляется рациональным рассмотреть обратную задачу, возникающую при моделировании приэлектродных процессов.

В данной работе модифицированный метод Хука–Дживса применяется для прогнозирования выхода вещества по току и расчета скоростей приэлектродных реакций по имеющимся экспериментальным данным на примере получения водорода. В дальнейшем рассчитанные для электролизеров с заданными параметрами по данному методу скорости реакций можно использовать в более подробных моделях процессов электролиза для данных электролизеров [34]. Данный вид задач так же может возникать в разрядах с жидкими электродами [35, 36].

### ПОСТАНОВКА И МЕТОД РЕШЕНИЯ ЗАДАЧИ ПО ВЫХОДУ ВОДОРОДА

Несмотря на общую запись суммарной реакции  $H_2O \rightarrow H_2 + 0.5O_2$ , следует понимать, что она включает в себя как анодные, так и катодные реакции, разделенные между собой межэлектродным расстоянием. Например, на инертных металлах происходит адсорбция водорода за счет реакций  $H_3O^+ + e \rightarrow H + H_2O$  (кислые растворы) и  $H_2O + 2e \rightarrow O + 2H^+$  (щелочные растворы). Данные реакции относятся к катодным, на аноде же в зависимости от кислотности среды могут протекать  $H_2O \rightarrow H^+ + OH^-$ ,  $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ ,  $2OH^- + 2e \rightarrow O + H_2O$ ,  $O + O \rightarrow O_2$  в щелочной среде, также при изменении водородного показателя в сторону кислой среды возможны реакции  $2OH \rightarrow H_2O_2$ ,  $H_2O_2 + OH \rightarrow H_2O + HO_2$ ,  $H_2O \rightarrow H^+ + O_2$ .

В данной работе рассматривается электролиз раствора гидроксида калия (KOH), который является сильным основанием, при этом ионы  $K^+$  на электродах не окисляются, они накапливаются в катодном пространстве, и их концентрация уменьшается в анодном с течением времени. При электролизе в щелочной среде раствора KOH на катоде протекают следующие стадийные электрохимические реакции  $H_2O \xrightarrow{k_1} H^+ + OH^-$ ,  $H^+ + OH^- \xrightarrow{k_2} H_2O$ ,  $H^+ + e \xrightarrow{k_3} H$ ,  $H + H \xrightarrow{k_4} H_2$ , где  $k_1, k_2, k_3, k_4$  – константы скоростей соответствующих процессов. Реакция диссоциации воды  $H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$  является гетерогенной и, следовательно, зависит от поверхностной концентрации воды, определяемой площадью электрода.

Данные электрохимические процессы могут быть описаны следующей системой кинетических уравнений:

$$\begin{cases} \frac{\partial C_{H_2O}}{\partial t} = -k_1 C_{H_2O} + k_2 C_{H^+} C_{OH^-}, \\ \frac{\partial C_{OH^-}}{\partial t} = k_1 C_{H_2O} - k_2 C_{H^+} C_{OH^-}, \\ \frac{\partial C_{H^+}}{\partial t} = k_1 C_{H_2O} - k_2 C_{H^+} C_{OH^-} - k_3 C_{H^+}, \\ \frac{\partial C_H}{\partial t} = k_3 C_{H^+} - k_4 C_H^2, \\ \frac{\partial C_{H_2}}{\partial t} = k_4 C_H^2, \end{cases} \quad (1)$$

где  $C_{H_2O}, C_{H^+}, C_{OH^-}, C_{H_2}$  – концентрации воды, ионов водорода, гидроксильной группы и молекул водорода соответственно.

На константы скоростей кинетических процессов и значений концентраций действуют следующие ограничения:

$$k_1 \geq 0, \quad k_2 \geq 0, \quad k_3 \geq 0, \quad k_4 \geq 0; \quad (2)$$

$$C_{H_2O} \geq 0, \quad C_{H^+} \geq 0, \quad C_{OH^-} \geq 0, \quad C_{H_2} \geq 0. \quad (3)$$

И начальные условия представимы в следующем виде:

$$\begin{cases} C_{H_2O}|_{t=0} = C_1; \quad C_{H^+}|_{t=0} = C_2; \\ C_{OH^-}|_{t=0} = C_3; \quad C_{H_2}|_{t=0} = C_4. \end{cases} \quad (4)$$

Здесь  $C_1, C_2, C_3, C_4$  – константы, отвечающие начальным данным моделируемого эксперимента и рассчитывающиеся исходя из процентной концентрации электролита, ионного произведения воды и коэффициента растворимости водорода.

При известных значениях констант скоростей катодных процессов  $k_1, k_2, k_3, k_4$  задача прогнозирования водорода не представляет собой особой сложности и может быть численно решена методом Рунге–Кутты для решения систем, состоящих из задач Коши. Например, в работе [37] посредством явного метода типа Рунге–Кутты–Мерсона четвертого порядка точности проведено решение системы кинетических уравнений, описывающих пиролиза этана. В [38] методом Рунге–Кутты–Мерсона решена кинетическая модель реакторного блока каталитического риформинга, при этом сырье (бензиновая фракция) представляется состоящим из трех обобщенных углеводородов, имеющих одинаковое число углеродных атомов: нафтенового, парафинового и ароматического, которые могут подвергаться взаимным превращениям. Метод Рунге–Кутты в сочетании с другими методами может использоваться как составная часть численного алгоритма расчета более сложных задач. На это указывал и Фортов В.Е. В [39] наряду с другими методами использовался метод Рунге–Кутты третьего порядка точности для интегрирования по времени при реализации компьютерного моделирования поведения ней-

**Таблица 1.** Стехиометрические числа параллельных реакций при выделении водорода

Реакции	$e_k$	$\mu_\gamma(\text{I})$	$\mu_\gamma(\text{II})$
$\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_1} \text{H}^+ + \text{OH}^-$	0	1	2
$\text{H}^+ + \text{OH}^- \xrightarrow{k_2} \text{H}_2\text{O}$	0	1	–
$\text{H}^+ + e \xrightarrow{k_3} \text{H}$	1	–	2
$\text{H} + \text{H} \xrightarrow{k_4} \text{H}_2$	0	–	1

Примечание.  $e_k$  – количество электронов участвующих в реакции,  $\mu_\gamma(\text{I})$  – стехиометрическое число первой ветви параллельных реакций,  $\mu_\gamma(\text{II})$  – стехиометрическое число второй ветви параллельных реакций.

трально устойчивых волн с использованием уравнений состояния.

В данном случае решается обратная задача, когда константы скоростей неизвестны и дана концентрация молекулярного водорода при выходе в определенные моменты времени. Для решения задачи минимизируется функционал  $M(C_{\text{H}_{2,1}}, \dots, C_{\text{H}_{2,n}}) = \sum_{i=1}^n (C_{\text{H}_{2,\text{экс}},i} - C_{\text{H}_{2,i}})^2$ , где  $C_{\text{H}_{2,\text{экс}},i}$  – экспериментальные значения концентрации водорода в моменты времени  $t_i$ ,  $i = 1, \dots, n$ ;  $C_{\text{H}_{2,i}}(k_1, k_2, k_3, k_4)$  – расчетная концентрация водорода в этот же момент, заданная как функция от скоростей реакций.

Алгоритмы решения таких задач зависят как от количества стадийных реакций, так и от их разветвленности. В [40] показано, что в обратных задачах химической кинетики для обработки кинетических данных наиболее важное значение имеют структурные особенности уравнений кинетики, среди которых нелинейный характер зависимости откликов от параметров и неявный вид связей зависимых переменных с параметрами и факторами. В работе [41] разработаны алгоритмы определения числа независимых нелинейных параметрических функций и их взаимосвязь со скоростями кинетических констант реакций пиролиза этана.

В данной работе поиск минимума функционала  $M(C_{\text{H}_{2,1}}, \dots, C_{\text{H}_{2,n}})$  осуществляется с помощью модифицированного метода Хука–Дживса с проверкой ограничений (2), (3). При этом расчет концентрации  $C_{\text{H}_{2,i}}$  как функции, зависящей от скоростей констант стадийных реакций, производится решением системы (1) с начальными условиями (4) методом Рунге–Кутты для системы уравнений четвертого порядка.

Метод Хука–Дживса относится к методам прямого поиска, опирается непосредственно на значение функционала, от которого ищется минимум, происходит итерационно и включает в себя два этапа. Первый этап заключается в исследуемом

поиске вокруг базисной точки, на втором этапе происходит поиск по образцу.

Координаты  $k_1, k_2, k_3, k_4$  первоначальной базисной точки  $b_1$  задаются по экспериментальным данным согласно лимитирующей скорости реакций  $k_{\text{лим}} = (1/(C_{\text{H}_2\text{O}} - C_{\text{H}_2}) - 1/C_{\text{H}_2\text{O}})/t$  и стехиометрическим числам, представленным в табл. 1, а также выбирается первоначальный вектор приращений  $h_1, h_2, h_3, h_4$ , где  $h_l$  – шаг по координате  $k_l$ ,  $l = 1, \dots, 4$ .

Исследующий поиск вокруг базисной точки происходит по каждой координате отдельно и включает в себя следующую последовательность шагов:

1) методом Рунге–Кутты производится расчет системы (1) с начальными условиями (2) в точках  $b_1(k_1, k_2, k_3, k_4)$ ,  $b_{1-h_1}(k_1 - h_1, k_2, k_3, k_4)$ ,  $b_{1+h_1}(k_1 + h_1, k_2, k_3, k_4)$  для вычислений значений концентрации  $C_{\text{H}_{2,1}}^b, \dots, C_{\text{H}_{2,n}}^b$ ;  $C_{\text{H}_{2,1}}^{b-h_1}, \dots, C_{\text{H}_{2,n}}^{b-h_1}$ ;  $C_{\text{H}_{2,1}}^{b+h_1}, \dots, C_{\text{H}_{2,n}}^{b+h_1}$ . Здесь  $C_{\text{H}_{2,i}}^q$  – концентрация  $C_{\text{H}_{2,i}}$  в точке  $q = b_{1-h_1}, b, b_{1+h_1}$ . Соответственно, если уменьшение координаты  $k_1$  на заданный для нее шаг  $h_1$  приведет к тому, что нарушится ограничение (2), а именно  $k_1 - h_1 < 0$ , то в расчет берется только  $C_{\text{H}_{2,1}}^b, \dots, C_{\text{H}_{2,n}}^b$  и  $C_{\text{H}_{2,1}}^{b+h_1}, \dots, C_{\text{H}_{2,n}}^{b+h_1}$ , аналогично поступаем и в случае нарушения ограничения (3).

2) Находятся значения функционала  $M(C_{\text{H}_{2,1}}^b, \dots, C_{\text{H}_{2,n}}^b)$ ,  $M(C_{\text{H}_{2,1}}^{b+h_1}, \dots, C_{\text{H}_{2,n}}^{b+h_1})$ ,  $M(C_{\text{H}_{2,1}}^{b-h_1}, \dots, C_{\text{H}_{2,n}}^{b-h_1})$ , и за новую координату  $k_1$  принимается то из значений  $k_1 - h_1$ ,  $k_1$ ,  $k_1 + h_1$ , при котором функционал  $M$  минимален; данные итерации проводятся до тех пор, пока координата  $k_1$  не перестает меняться.

3) Затем осуществляется переход к поиску по следующей координате.

В результате первого этапа получаем новую точку  $b_1'$ , в которой был достигнут по координатный минимум. Если первоначальная базисная точка  $b_1$  совпадает с вновь получившейся точкой  $b_1'$ , то поиск вокруг базисной точки повторяется с уменьшением компонент вектора по координатных приращений; в противном случае осуществляется поиск по образцу. В нем за новую базисную точку берутся значения  $b_1', b_1 + 2(b_1 - b_1')$ , при которых опять значение функционала  $M$  минимально. Условием выхода является ограничение на размер шага  $h_l$ .

Данный численный алгоритм позволяет прогнозировать выход водорода, находить константы скоростей приэлектродных процессов в соответствии с заданными экспериментальными данными по выходу, а также рассчитывать концентра-

ции веществ, участвующих в приэлектродных процессах.

### РЕШЕНИЕ МОДЕЛЬНОЙ ЗАДАЧИ ПО ВЫХОДУ ВОДОРОДА НА КАТОДЕ

Данный вычислительный алгоритм верифицирован на натурном эксперименте, описанном в [17]. При этом отличие математической модели данной работы от предложенной в работе [17], в том что она описывает стадийное протекание анодных и катодных реакций по отдельности, не объединяя их в общую реакцию, а предложенный алгоритм позволяет существенно уменьшить количество необходимых для построения прогноза экспериментальных данных.

По данным [17], электролизер имеет внутренний диаметр 50 мм, рабочая площадь электродов – 60 см<sup>2</sup>, высота уровня электролита – 300 мм. Электролит является 30%-ным раствором КОН. Так как температура в электролизере поддерживалась постоянной с помощью регулирующего потен-

циометра, то температуру электролита считаем постоянной, согласно приведенным в [17] данным.

При выводе начальных условий на 100 а. е. м. воды (H<sub>2</sub>O) приходится приблизительно 42.86 а. е. м. КОН. Так как КОН является сильным основанием и при растворении в воде распадается на ионы полностью, при этом один моль КОН дает один моль OH<sup>-</sup> (KOH → K<sup>+</sup> + OH<sup>-</sup>), то на 100 а. е. м. (т.е. на 5.6 моля H<sub>2</sub>O) приходится 0.764 моля OH<sup>-</sup>. Исходя из ионного произведения воды, равно  $C_{H^+}C_{OH^-} \approx 10^{-14}$ , в качестве начального приближения имеем  $13 \times 10^{-15}$  моля H<sup>+</sup>. Начальную концентрацию водорода принимаем нулевой, не учитывая растворенный в воде водород.

В табл. 2 приведено сравнение экспериментальных данных по выходу водорода работы [17] с расчетными данными при силе тока 0.5 А и температуре 60°C. Звездочкой отмечены данные, соответствующие моментам времени, в которые проводится минимизация по экспериментальной концентрации. В табл. 3 приведено сравне-

**Таблица 2.** Сравнение экспериментальных данных по выходу водорода с расчетами при 0.5 А и 60°C

t, ч	Эксперименты	Расчеты		Расчеты		Расчеты	
	C <sub>H<sub>2</sub></sub> , %	C <sub>H<sub>2</sub></sub> , %	относительное отклонение, %	C <sub>H<sub>2</sub></sub> , %	относительное отклонение, %	C <sub>H<sub>2</sub></sub> , %	относительное отклонение, %
0.07	0.00874	0.0079	9.6	0.0079	9.6	0.0083	5
0.14	0.01672	0.0158*	5.5	0.0159	4.9	0.0167*	0.1
0.21	0.0292	0.0238	18	0.0239	18	0.0251	14
0.28	0.0348	0.0317*	8.9	0.0319	8.3	0.0336	3.4
0.35	0.04	0.0397*	0.7	0.0400*	0	0.0421	5.2
0.42	0.0484	0.0476	1.6	0.0481	0.6	0.0507	4.7

**Таблица 3.** Сравнение экспериментальных данных по выходу водорода с расчетами при 1 А и 80°C

t, ч	Эксперименты	Расчеты	
	C <sub>H<sub>2</sub></sub> , %	C <sub>H<sub>2</sub></sub> , %	относительное отклонение, %
0.07	0.0172	0.0162	5.5
0.14	0.0352	0.0325	7.7
0.21	0.052	0.0489	5.9
0.28*	0.0654	0.0654	0
0.35	0.08	0.0820	2.5
0.42	0.0892	0.0988	10.7

**Таблица 4.** Стехиометрические числа параллельных реакций при выделении кислорода

Электрохимические реакции	$e_k$	$\mu_\gamma(\text{I})$	$\mu_\gamma(\text{II})$
$\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_1} \text{H}^+ + \text{OH}^-$	0	1	2
$\text{H}^+ + \text{OH}^- \xrightarrow{k_2} \text{H}_2\text{O}$	0	1	–
$2\text{OH}^- + 2e \xrightarrow{k_3} \text{O} + \text{H}_2\text{O}$	2	–	2
$\text{O} + \text{O} \xrightarrow{k_4} \text{O}_2$	0	–	1

ние экспериментальных данных по выходу водорода работы [17] с расчетными данными при силе тока 1 А и температуре 80°C. Звездочка – момент времени, в который проводится минимизация по экспериментальной концентрации. В целом расчеты показали хорошее согласие с экспериментальными данными, относительное отклонение составило не более 11%, за исключением случая в 0.21 ч при 0.5 А и 80°C.

#### РЕШЕНИЕ МОДЕЛЬНОЙ ЗАДАЧИ ПО ВЫХОДУ КИСЛОРОДА НА АНОДЕ

По данной методике для предложенного натурального эксперимента также был спрогнозирован выход кислорода на аноде по следующей схеме электрохимических реакций:  $\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{k_{a1}} \text{H}^+ + \text{OH}^-$ ;  $\text{H}^+ + \text{OH}^- \xrightarrow{k_{a2}} \text{H}_2\text{O}$ ;  $2\text{OH}^- + 2e \xrightarrow{k_{a3}} \text{O} + \text{H}_2\text{O}$ ;  $\text{O} + \text{O} \xrightarrow{k_{a4}} \text{O}_2$ .

В этом случае математическая модель содержит систему кинетических уравнений вида

$$\begin{cases} \frac{\partial C_{\text{H}_2\text{O}}}{\partial t} = -k_{a1}C_{\text{H}_2\text{O}} + k_{a2}C_{\text{H}^+}C_{\text{OH}^-} + k_{a3}C_{\text{OH}^-}^2, \\ \frac{\partial C_{\text{OH}^-}}{\partial t} = k_{a1}C_{\text{H}_2\text{O}} - k_{a2}C_{\text{H}^+}C_{\text{OH}^-} - k_{a3}C_{\text{OH}^-}^2, \\ \frac{\partial C_{\text{O}}}{\partial t} = k_{a3}C_{\text{OH}^-}^2 - k_{a4}C_{\text{O}}^2, \\ \frac{\partial C_{\text{O}_2}}{\partial t} = k_{a4}C_{\text{O}}^2, \\ \frac{\partial C_{\text{H}^+}}{\partial t} = k_{a1}C_{\text{H}_2\text{O}} - k_{a2}C_{\text{H}^+}C_{\text{OH}^-}. \end{cases} \quad (5)$$

Начальные условия (4) дополнены условиями на концентрацию атомарного и молекулярного кислорода  $C_{\text{O}^+}|_{t=0} = 0$ ,  $C_{\text{O}_2}|_{t=0} = C_5$ ; ограничения (2), (3) дополнены неравенством  $C_{\text{O}} \geq 0$ .

Начальные значения концентрации такие же, как и для водорода, так как до начала электролиза распределение компонент электролита в межэлектродном пространстве можно считать равномерным. Концентрацию растворенного кислорода в начальный момент времени считаем нулевой. За лимитирующую стадию взято соединение атомов кислорода в молекулу. Стехиометрические числа, соответствующие данным электрохимическим реакциям выхода кислорода, представлены в табл. 4.

Численный алгоритм решения аналогичен изложенному выше, за исключением реализации метода Рунге–Кутты, где были внесены изменения относительно расчета правых частей уравнений системы (5).

В табл. 5 приведено сравнение расчетных и экспериментальных данных по выходу кислорода. Экспериментальные значения, по которым прове-

**Таблица 5.** Сравнение экспериментальных данных по кислороду из работы [17] с расчетами данной работы

$t, \text{ч}$	Концентрация кислорода								
	0.5 А, $T = 60^\circ\text{C}$			0.75 А, $T = 70^\circ\text{C}$			1 А, $T = 80^\circ\text{C}$		
	эксперименты	расчеты		эксперименты	расчеты		эксперименты	расчеты	
		$C_{\text{O}_2}, \%$	$C_{\text{O}_2}, \%$ относительное отклонение, %		$C_{\text{O}_2}, \%$	$C_{\text{O}_2}, \%$ относительное отклонение, %		$C_{\text{O}_2}, \%$	$C_{\text{O}_2}, \%$ относительное отклонение, %
0.07	0.0760	0.0722	5	0.1507	0.1173	22	0.1472	0.1405	4.5
0.14	0.1363	0.1439	5.5	0.2445	0.2374	2.9	0.2816	0.2803	0.4
0.21	0.2336	0.2157	7.6	0.3616	0.3452	4.5	0.4046	0.4049	0.07
0.28	0.2912	0.2874	1.3	0.4480	0.4476	0.08	0.525	0.5246	0.07
0.35	0.352	0.3592	1.9	0.5440	0.5485	0.8	0.64	0.6432	0.5
0.42	0.3872	0.4310	11.5	0.6400	0.649	1.4	0.7040	0.7615	8.1

дена минимизация, соответствуют  $t_1 = 0.14$  ч,  $t_2 = 0.28$  ч.

В целом численные расчеты хорошо согласуются с экспериментальными данными по выходу кислорода, кроме случая в 0.07 ч при 0.75 А,  $T = 70^\circ\text{C}$ , где относительное отклонение расчетов от экспериментальных данных в целом составило 22%.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе реализован метод численной оптимизации задач химической кинетики. Данный численный алгоритм позволяет находить скорости констант в приэлектродных процессах в соответствии с заданными экспериментальными данными по выходу, а также рассчитывать концентрации веществ, участвующих в приэлектродных процессах, на конкретные моменты времени. Проведено численное моделирование приэлектродных процессов функционирующего электролизера. Выполнен сравнительный анализ результатов расчета выхода водорода и кислорода в процессе электролиза раствора гидроксида калия при постоянной температуре и данных, полученных в ходе натурального эксперимента [13]. Результаты численных исследований хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Также данный метод может быть применен в задачах гальванотехники для определения выхода вещества.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект № 21-79-30062).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Фортон В.Е., Попель О.С.* Возобновляемые источники энергии в мире и в России // *Энерг. вестн.* 2016. № 16. С. 20.
2. *Фортон В.Е., Попель О.С.* Состояние развития возобновляемых источников энергии в мире и в России // *Теплоэнергетика.* 2014. № 6. С. 4.
3. *Promdee K., Vitidsant T.* Пиролиз биотоплива императоры цилиндрической в реакторе с двухшнековым питателем // *Теплоэнергетика.* 2014. № 8. С. 74.
4. *Чирков В.Г.* МИНИ-ТЭС На пиролизном топливе // *Теплоэнергетика.* 2007. № 8. С. 35.
5. *Лавренов А.В., Богданец Е.Н., Чумаченко Ю.А., Лихолобов В.А.* Каталитические процессы получения углеводородных биотоплив с использованием мажирового сырья. Современные подходы // *Катализ в промышленности.* 2011. № 3. С. 41.
6. *Жук А.З., Иванов П.П., Киселева Е.А.* Моделирование электрохимического преобразования химической энергии биотоплива в электричество // *ТВТ.* 2020. Т. 58. № 2. С. 300.
7. *Тимофеев Д.И.* Водородный переход в локальной энергетике: зарубежный опыт и российские перспективы // *Энергетическая политика.* 2019. № 4(142). С. 86.
8. *Счастливец А.И., Дуников Д.О., Борзенко В.И., Шматов Д.П.* Водородно-кислородные установки для энергетики // *ТВТ.* 2020. Т. 58. № 5. С. 809.
9. *Борзенко В.И., Счастливец А.И.* Эффективность генерации пара в водородно-кислородном парогенераторе киловаттного класса мощности // *ТВТ.* 2018. Т. 56. № 6. С. 946.
10. *Гусейнов Ш.Л., Федоров С.Г., Косых В.А., Стороженко П.А.* Катализаторы разложения пероксида водорода, используемые в ракетных двигателях (обзор) // *Журн. прикл. химии.* 2020. Т. 93. Вып. 4. С. 459.
11. *Голуб В.В., Гуренцов Е.В., Емельянов А.В. и др.* Экологически чистая энергетическая установка на основе камеры детонационного горения. Патент РФ № 2564658. 2015.
12. *Chaffin J.H., Bobbio S.M., Inyang H.I., Kaanagbara L.* Hydrogen Production by Plasma Electrolysis // *J. Energy Eng.* 2006. V. 132(3). С. 104.
13. *Bespalko S.* Recent Advances in Hydrogen Generation by Contact Glow Discharge Electrolysis: Review // *J. Int. Sci. Publ.: Mater., Methods Technol.* 2014. V. 8. P. 355.
14. *Шарафутдинов Р.Г., Зарвин А.Е., Мадирбаев В.Ж., Гагачев В.В., Гартвич Г.Г.* Получение водорода из метана в электронно-пучковой плазме // *Письма в ЖТФ.* 2005. Т. 31. № 15. С. 23.
15. *Gatard V., De Masi D., Chattot R. et al.* FeNi<sub>3</sub> and Ni-Based Nanoparticles as Electrocatalysts for Magnetically Enhanced Alkaline Water Electrolysis // *Electrocatalysis.* 2020. V. 11. P. 567.
16. *Бабаев Р.К.* Исследование кинетических закономерностей получения водорода электролизом воды // *Проблемы науки.* 2018. № 4(28). С. 31.
17. *Бабаев Р.К., Алиев С.А.* Исследование кинетических закономерностей получения водорода электролизом воды // *Проблемы науки.* 2018. № 4(28). С. 31.
18. *Скуратник Я.Б., Покровский А.К.* Электролиз и водородная энергетика на транспорте // *Вестник транспорта.* 2003. № 8. С. 32.
19. *Григорьев С.А., Бессарабов Д.Г.* Твердополимерный электролиз с деполяризацией анода для производства водорода // *Транспорт на альтернативном топливе.* 2012. № 6 (30). С. 69.
20. *Данильчук В.В., Шульман А.И., Готеляк А.В., Ющенко С.П., Коваленко К.В., Дикусар А.И.* Электроосаждение FE-W-покрытий из цитратной ванны с использованием разделенных анодного и катодного пространств // *Журн. прикл. химии.* 2020. Т. 93. № 3. С. 372.
21. *Ченцова Е.В., Соловьева Н.Д., Почкина С.Ю., Терин Д.В.* Влияние параметров реверсивного режима электролиза на состав и свойства сплава цинк-никель-кобальт // *Журн. прикл. химии.* 2020. Т. 93. № 3. С. 365.
22. *Николаев А.Ю., Ясинский А.С., Суздальцев А.В., Поляков П.В., Зайков Ю.П.* Электролиз алюминия в расплавах и суспензиях KF-ALF<sub>3</sub>-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> // *Расплавы.* 2017. № 3. С. 205.
23. *Смирнова Н.В., Куриганова А.Б., Леонтьева Д.В., Новикова К.С., Ерошенко В.Д., Кубанова М.С., Бринк И.Ю.* Нестационарный электролиз: перспективы получения высокодисперсных материала-

- лов // Совр. пробл. науки и образования. 2012. № 6. С. 714.
24. *Варенцов В.К., Варенцова В.И.* Электролиз с углеродными волокнистыми электродами в процессах извлечения платиновых металлов из минерального и техногенного сырья // Журн. прикл. химии. 2020. Т. 93. № 7. С. 1033.
25. *Ryan D.R., Maher E.K., Heffron J., Mayer B.K., McNamara P.J.* Electrocoagulation-electrooxidation for Mitigating Trace Organic Compounds in Model Drinking Water Sources // *Chemosphere*. 2021. V. 273. 129377.
26. *Annam Renita A., Harsha Vardhan Kilaru, Senthil Kumar P., Ngueagni P. Tsopbou, Abilarasu A., Nath Subi, Kumari Pallavi, Saravanan R.* Effective Removal of Malachite Green Dye from Aqueous Solution in Hybrid System Utilizing Agricultural Waste as Particle Electrodes // *Chemosphere*. 2021. V. 273. 129634.
27. *Кулаков А.В., Ранцев-Картинов В.А., Мельников В.П., Паповяц А.К.* Объемный электролиз воды систем охлаждения промышленных предприятий и реакторов АЭС и его влияние на безопасность // Изв. вузов. Ядерная энергетика. 2017. № 2. С. 5.
28. *Григорьев С.А.* Электрохимические системы с твердым полимерным электролитом (научный обзор) // Международный научный журнал Альтернативная энергетика и экология. 2014. № 10(150). С. 8.
29. *Ковалева О.А., Чичеров Д.О., Коновалов Д.Н., Ковалев С.В.* Анализ аппаратурного и технологического оформления процессов электромембранного разделения растворов и факторы их сопровождающие // Вестник Технологического университета. 2021. Т. 24. № 7. С. 36.
30. *Галашев А.Е., Стаханов В.В., Зайков Ю.П.* Моделирование процессов электролизера для переработки отработанного ядерного топлива // ТВТ. 2020. Т. 58. № 3. С. 454.
31. *Samuel J. Shin, Sangmee Park, Jin-Young Lee, Jae Gyeonng Lee, Jeongse Yun, Dae-Woong Hwang, Taek Dong Chung.* Cathodic Electroorganic Reaction on Silicon Oxide Dielectric Electrode // *Proc. NASA*. 2021. V. 117(52). P. 32939.
32. *Савельева Е.А., Дикун М.П.* Эффективность очистки медьсодержащих растворов импульсным электролизом // Вестн. Тамбовск. гос. техн. ун-та. 2017. Т. 23. № 4. С. 672.
33. *Кашапов Л.Н., Фахретдинова Э.И., Чебакова В.Ю.* О математических моделях процессов электролиза воды // Тенденции развития науки и образования. 2020. № 58-4. С. 74.
34. *Askhatov R.M., Kashapov N.F., Kashapov R.N., Chebakova V.Y.* Numerical Modelling of Spatial Distributions of the pH Value and Electric Field in a Liquid Electrode // *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 2020. V. 971(5). 052031.
35. *Kashapov R.N., Kashapov L.N., Kashapov N.F.* Investigation of Parameters of Low-temperature Gas Discharge Plasma with Liquid Electrodes upon Receipt of Metal Powder // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. V. 1328(1). 012104.
36. *Kashapov R.N., Kashapov L.N., Kashapov N.F.* Investigation of CoCr Micropowder Obtaining Process in Gas Discharge with Liquid Electrodes // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019. V. 1328(1). 012105.
37. *Новиков Е.А.* Численное моделирование пиролиза этана модифицированным методом Мерсона // Вестн. Ижевск. гос. техн. ун-та. 2010. № 4. С. 166.
38. *Кузичкин А.А.* Разработка математической модели процесса каталитического риформинга // Вестн. НГИЭИ. 2017. № 9(76). С. 23.
39. *Конюхов А.В., Лихачев А.П., Фортон В.Е. и др.* О нейтральной устойчивости ударной волны в реальных средах // Письма в ЖЭТФ. 2009. Т. 90. № 1. С. 21.
40. *Зейналов М.З., Гаджибалаева З.М., Швецова-Шиловская Т.Н., Магомедбеков У.Г.* Анализ априорной идентифицируемости параметров математических моделей химической кинетики // Вестн. Даг. гос. ун-та. Сер. 1: Естественные науки. 2014. № 6. С. 136.
41. *Спивак С.И., Исмаилова А.С.* Информативность кинетических измерений при идентификации механизмов сложных реакций // ХВЭ. 2014. Т. 48. № 6. С. 431.