

ОБЩАЯ И ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.138 : 518.61

ЧИСЛЕННОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИХ СИСТЕМ

Г. Л. ДАНИЕЛЯН

Институт радиофизики и электроники АН Армянской ССР, Аштарак

Поступило 19 IX 1979

Рассмотрены системы уравнений для моделирования процессов конвекции в электрохимических системах с бинарным и фоновым электролитом. Получена плоскостная модель базового электрохимического диода с двумя электродами, расположенными вдоль стенок при их произвольной длине и расположении в поле силы тяжести. Методом численного эксперимента на ЦВМ получены данные о характере зависимости числа Нуссельта от числа Грасгофа, угла наклона электродов и их длины, а также картины распределения различных функций, входящих в основные дифференциальные уравнения модели.

Рис. 4, библиографических ссылок 10.

Модели электрохимических систем предназначены для решения задач прикладной электрохимии и по методам условно делятся на два типа [1]. Для гальванотехнических устройств и электролизеров рассматривается обычно омическое падение потенциала и процессы в среде описываются уравнениями проводимости [2—4]. Для систем с малой величиной омического сопротивления электролита распределение тока в основном определяется по уравнениям конвективной и молекулярной диффузии [5, 6].

В последние годы для электрохимических систем с бинарным электролитом и систем с избытком фонового электролита появились более обобщенные модели [6—8]. Реализация такого класса физических моделей сред стала возможна с появлением вычислительной техники больших мощностей и разностных методов решения уравнений, аналитическое определение которых затруднено.

В области теоретической электрохимии к ним относится система дифференциальных уравнений основных процессов в электрохимических средах [6]:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial C_l}{\partial t} + \bar{V} \cdot \nabla C_l &= z_l F \Delta \cdot (u_l C_l \nabla \Phi) + \nabla \cdot (D_l \nabla C_l) + R_l \\ \frac{\partial V}{\partial t} + \bar{V} \cdot \nabla \bar{V} &= -\frac{1}{\rho} \nabla P + \nu \nabla^2 \bar{V} + \bar{g} \\ \sum z_l C_l &= 0 \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

где C_l — концентрация l -того сорта ионов, z_l — валентность, \bar{V} — скорость элемента объема жидкости, F — число Фарадея, Φ — потенциал электрического поля, D_l — коэффициент диффузии, R_l — скорость образования компонента в растворе (обычно $R_l = 0$), ρ — плотность раствора, P — давление, ν — кинематическая вязкость среды, \bar{g} — внешние объемные силы (в случае свободной конвекции — силы Архимеда). Первое уравнение системы (1) определяет условие материального баланса при наличии конвективной, миграционной и диффузионной составляющей потока l -того сорта ионов. Очевидно, что при отсутствии градиентов концентрации первое уравнение упрощается до уравнения Лапласа

$$\nabla^2 \Phi = 0$$

а в случае малого значения омического сопротивления — до уравнения конвективной диффузии

$$\frac{\partial C_l}{\partial t} + V \cdot \nabla C_l = D \cdot \nabla^2 C_l$$

Второе уравнение системы (Навье-Стокса) определяет баланс массы и импульса среды для ньютоновских жидкостей, к которым относятся при малых отклонениях от постоянной плотности большинство электролитов. Третьим уравнением системы является условие электронейтральности, характеризующее отсутствие в среде объемных зарядов, что, за исключением тонкого приэлектродного слоя, выполняется с большой точностью. Общее решение системы (1) в численном виде из-за сложности постановки граничных условий по всем параметрам отсутствует [6, 7]. Поэтому основной целью поставленной задачи являлся поиск приближенной к (1) модели, решение которой на ЦВМ возможно.

Рассмотрим модель, описывающую электрохимическую систему при наличии бинарного или фонового электролита для базового электрохимического диода (рис. 1). Основное применение такая модель может найти при анализе влияния естественной конвекции, взаимного расположения электродов, положения в поле силы тяжести, наложения переменной составляющей по параметру [8, 9]. Для бинарного электролита характерно наличие двух сортов ионов:

$$\begin{aligned} z_1 \cdot C_1 + z_2 \cdot C_2 &= 0 \\ C_2 &= \frac{C_1}{z_2} = \frac{-C_1}{z_1} \end{aligned} \quad (2)$$

где C_m — молярная концентрация, принимающая на электродах заданные значения C_{m1} и C_{m2} . После подстановки (2) в (1) и преобразования уравнения Навье-Стокса в роторный вид с целью исключения градиента давления получим плоскостную модель ($V_z = 0, g_z = 0$) в безразмерном виде:

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial x} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial y} - \frac{\partial C}{\partial y} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial x} &= \frac{1}{Pr} \nabla^2 C \\ \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial y} - \frac{\partial \varphi}{\partial y} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial x} &= \nabla^2 \varphi + Gr \left(\frac{\partial C}{\partial x} \sin \alpha - \frac{\partial C}{\partial y} \cos \alpha \right) \\ \psi &= -\nabla^2 \psi \end{aligned} \right\} (3)$$

где $C = \frac{C_m - C_{m1}}{C_{m2} - C_{m1}}$ — безразмерная концентрация, $Pr = \frac{\nu}{D}$ — число

Прандтля (Шмидта); $D = \frac{z_1 u_1 D_2 + z_2 u_2 D_1}{z_1 u_1 + z_2 u_2}$ — эффективный коэффициент

диффузии; ψ — функция тока $\left(V_x = \frac{\partial \psi}{\partial y}, V_y = -\frac{\partial \psi}{\partial x} \right)$.

$Gr = g \frac{\beta L^3 (C_{m2} - C_{m1})}{\rho_0 \nu^2}$ — число Грассгофа $\left(\beta = \frac{\partial \rho}{\partial C_1} z_2 + \frac{\partial \rho}{\partial C_2} z_1 \right)$,

L — расстояние между электродами, принятое за характерный элемент длины, g — ускорение свободного падения, ρ_0 — плотность раствора в отсутствие градиентов концентрации, α — угол наклона электродов.

Следует отметить, что при необходимости определения потенциала модель может быть дополнена уравнением [6]

$$(z_1 u_1 - z_2 u_2) \cdot F \nabla \cdot (C_m \nabla \Phi) + (D_1 - D_2) \nabla^2 C_m = 0,$$

из которого после решения системы (3) при наличии граничных условий можно получить распределение Φ . Модель не ограничена условием малого омического падения потенциала.

Для электрохимической системы с избытком фонового электролита уравнение электронейтральности

$$z_1 \cdot C_1 + z_2 \cdot C_2 + z_3 \cdot C_3 = 0; \quad C_3 \ll C_1 \approx C_2$$

позволяет с точностью до соотношения $C_3/C_1 \approx C_3/C_2$ исключить из рассмотрения потенциал электрического поля и преобразовать (1) к виду, аналогичному (3)

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial x} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial y} - \frac{\partial C}{\partial y} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial x} &= \frac{1}{Pr} \nabla^2 C \\ \frac{\partial \varphi}{\partial t} + \frac{\partial \varphi}{\partial x} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial y} - \frac{\partial \varphi}{\partial y} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial x} &= \nabla^2 \varphi + Gr \left(\frac{\partial C}{\partial x} \sin \alpha - \frac{\partial C}{\partial y} \cos \alpha \right) \\ \psi &= -\nabla^2 \psi \end{aligned} \right\} (4)$$

отличающемуся лишь коэффициентами

$$\beta = \frac{\partial \rho}{\partial C_2}; \quad C = \frac{C_2 - C_{21}}{C_{22} - C_{21}}; \quad D = D_2$$

Модели (3) и (4) аналогичны и результаты моделирования применимы к обоим типам электрохимических систем. Условие постоянства концентрации фонового электролита не позволяет проследить некоторое влияние его на процессы в областях, близких к электродам. Однако считается, что для большинства задач такое приближение допустимо [1, 5, 6].

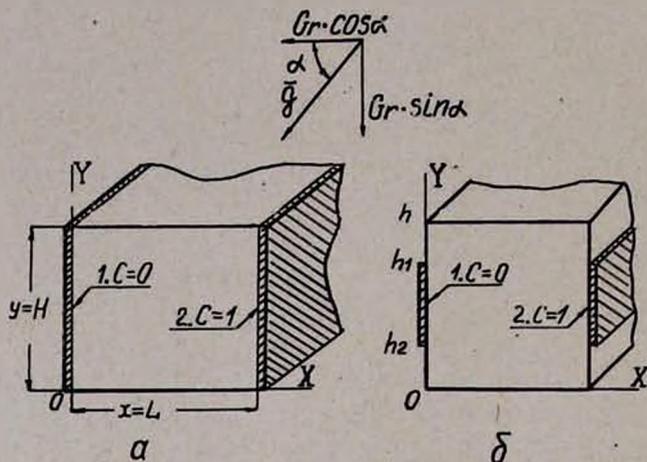


Рис. 1. Сечение базового электрохимического диода: а — электроды, перекрывающие сечение, б — электроды, удаленные из угловых зон сечения.

Численное моделирование проводилось на базе оригинальной методики решения системы уравнений (4) для обобщенных плоскостных аналогов электрохимических устройств, наиболее часто встречающихся на практике (рис. 1). При необходимости сервисная часть программного алгоритма модели перестраивается для практически заданного типа сечения электрохимической многоэлектродной системы с произвольным расположением электродов. Дополнительные блоки и подпрограммы модели обеспечивают определение различных функциональных зависимостей и полей функций. К наиболее универсальным параметрам относится число Нуссельта

$$Nu = \int_0^H \left(\frac{\partial C}{\partial x} \right) dy \Bigg|_{x=0}^{x=L}$$

характеризующее безразмерную скорость массопереноса на электроды. Представленные на рис. 2 графики построены как по данным других экспериментальных и теоретических работ (кр. 1, 2), так и по результатам численного моделирования (кр. 3, 4). Различие между кривыми 1 и 2 обусловлено методологическими подходами авторов и соответст-

венно значениями коэффициента K аппроксимирующей их формулы [1, 6]:

$$Nu = K(Gr \cdot Pr)^{\frac{1}{4}}$$

где $K=0,677$ для вертикального электрода—пластины в полубесконечной среде (кр. 1), $K=0,51$ для вертикального электрода—цилиндра (кр. 2). Зависимость, построенная по результатам численного моделирования базового диода (рис. 1а)—третья кривая, не аппроксимируется формулой (6). Это связано с наличием в численной модели, как и для многих практических задач, изолирующих стенок и второго электрода. При уменьшении длины электродов (рис. 1б, кр. 4 рис. 2) зависимость приближается к (6) лишь на начальном участке при слабой интенсивности конвекции. По результатам можно рекомендовать уточненную аппроксимационную формулу

$$Nu = K_1(Gr \cdot Pr)^{\frac{1}{4}} + K_2 + K_3 \cdot Gr$$

где K_1, K_2, K_3 —коэффициенты, зависящие от числа Прандтля, угла наклона α , относительной длины электродов Oh/h_1h_2 , расстояния между ними L , величины переменной составляющей по числу Грасгофа. Для модели, изображенной на рис. 1а, в случае

$$L/H = 1; \quad \alpha = 90^\circ; \quad Pr = 10^3; \quad Gr_{\sim} = 0; \quad Oh/h_1h_2 = 1,$$

$$K_1 = 0,655, \quad K_2 = -1,13, \quad K_3 = 0,139.$$

Формула (6) и другие известные теоретические исследования не предназначены для определения потоков при произвольном угле наклона α электродов к вектору силы тяжести. Экспериментальные исследования показали, что даже в малообъемных капиллярных электрохимических диодах ($L \approx 0,2$ мм, $H \approx d_x \approx 0,25$ мм) процессы существенно зависят от угла наклона электродов [10]. На рис. 3 представлены результаты моделирования изменения числа Нуссельта от угла наклона α при постоянной величине чисел Gr и Pr . Для модели с электродами, перекрывающими все сечение, влияние α на Nu зависит от расстояния между электродами ($L/H=1; 2; 0,5$; кр. 1, 2, 3). При $L/H=1$ оптимальное значение Nu так соответствует углу наклона $\alpha=40-60^\circ$, а максимально линейное распределение потока на электрод при $\alpha=180^\circ$.

С уменьшением межэлектродного расстояния ($L/H < 1$, кр.3, рис. 3) ослабляется зависимость от α , что соответствует экспериментальным данным о высоких значениях плотностей тока и одновременно равномерности распределения его по электроду при малых зазорах между анодом и катодом [1, 4]. В реальных устройствах уменьшить расстояние между электродами не всегда удается. В этом случае по результатам моделирования можно рекомендовать удаление угловых зон от поверхностей электродов (рис. 1б), что позволяет уменьшить зависимость от угла на-

клона при сохранении относительно линейного распределения потока по поверхности электрода. Так, сравнение кр. 1 и 4 рис. 3 показало, что отделение углов всего на $\frac{1}{4} Oh$ приводит к ослаблению влияния α в 1,4 раза.

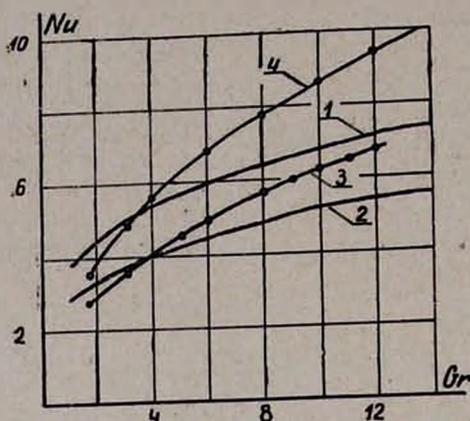


Рис. 2. Зависимость нормированных по длине электрода чисел Нуссельта от числа Грассгофа $Pr=10^3$. 1, 2 — по формуле $Nu=K(Gr \cdot Pr)^{\frac{1}{4}}$, $K=0,525$ и $K=0,677$; 3, 4 — по результатам моделирования ($L/H=1$, $\alpha=90^\circ$).

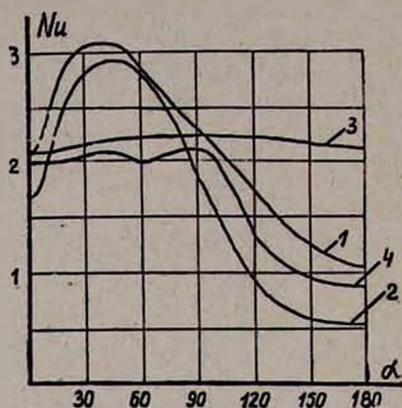


Рис. 3. Зависимость числа Нуссельта от угла наклона электродов в поле силы тяжести ($Gr=6$, $Pr=10^3$). 1, 3, 2 — $L/H=1$; 0,5; 2 (модель рис. 1а), 4 — $L/H=1$ (модель рис. 1б).

При неизменности сечения конструкции зависимость потоков на электроды от гравитационных сил можно уменьшить наложением вибрации или переменного тока [9]. Выравнивание градиентов концентрации у электродов, связанное с периодической сменой направления конвективных потоков и частичным увеличением перемешивания в угловых зонах, в этом случае подтверждается результатами моделирования.

С целью более полного использования численной модели алгоритм оснащен сервисной подпрограммой обработки и графического построения результатов. Воспроизводилось до 20 полей различных исходных функций $f_{исх}(x, y)$ в виде изолиний, процентно нормированных относительно максимума и минимума в виде:

$$f_n(x, y) = \frac{\max[|f_{исх}(x, y)|] - f_{исх}(x, y)}{\max[|f_{исх}(x, y)|] - \min[|f_{исх}(x, y)|]} \cdot 100\% \quad (7)$$

где $f_n(x, y)$ — функция построения, значения которой находятся в пределе $-100 + 100\%$; $\max[|f_{исх}(x, y)|]$, $\min[|f_{исх}(x, y)|]$ — максимум и минимум абсолютного значения. Анализ полей (рис. 4) позволяет обстоятельно исследовать многие процессы, происходящие в электрохимических системах одновременно. На основе нескольких таких рисунков и расчетных данных для различных значений чисел Gr и Pr проведено ис-

следование применимости упрощенных аналитических решений к рассматриваемым моделям базовых диодов (рис. 1). Результаты показали, что при $\alpha = 180^\circ$ возможно применение модели, основанной только на уравнении молекулярной диффузии

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \nabla^2 C \quad (8)$$

Для $\alpha = 90^\circ$ и $L/H \approx 8$ допустимо применение известного аналитического решения о конвекции вблизи вертикального электрода в полубесконечной среде с точностью, достаточной для практических задач [6].

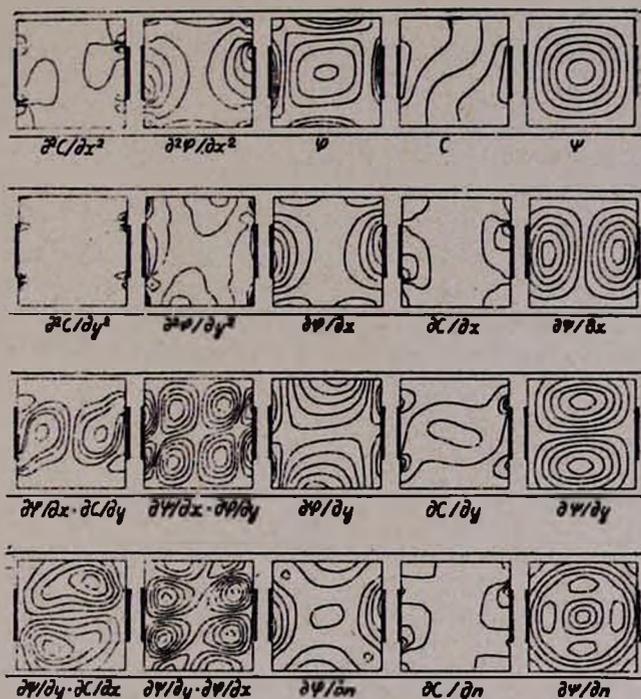


Рис. 4. Сечения модели с различными нормированными линиями уровней функций, входящих в основные уравнения модели.

В большинстве оставшихся случаев при произвольных углах наклона электродов относительно вектора силы тяжести и $Pr \geq 1000$ электрохимическая система с бинарными либо фоновым электролитом может быть отражена в модели

$$\left. \begin{aligned} \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{\partial C}{\partial x} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial y} - \frac{\partial C}{\partial y} \cdot \frac{\partial \psi}{\partial x} &= \frac{1}{Pr} \nabla^2 C \\ \frac{\partial \psi}{\partial t} &= \nabla^2 \psi + Gr \left(\frac{\partial C}{\partial x} \sin \alpha - \frac{\partial C}{\partial y} \cos \alpha \right) \\ \varphi &= -\nabla^2 \psi \end{aligned} \right\} \quad (9)$$

Численная модель на основе систем уравнений (4) либо (9) показала хорошее качественное соответствие экспериментальным исследованиям и дает значения чисел Нуссельта с погрешностью не более 10%. Для исследования более тонких механизмов в электрохимических системах с избытком фонового электролита необходимо учитывать в модели неравномерность его распределения между электродами.

ԷԼԵԿՏՐԱԲԻՄԻԱԿԱՆ ՀԱՄԱԿԱՐԳԵՐԻ ԹՎԱՅԻՆ ՄՈԴԵԼԱՎՈՐՈՒՄԸ

Գ. Լ. ԴԱՆԻԵԼՅԱՆ

Էլեկտրաքիմիական կառուցվածքներում կոնվեկցիոն պրոցեսների մոդելայցման հավասարումների սխտեմները ուսումնասիրված են բինարային և ֆոնային էլեկտրոլիտների օգնությամբ:

Ստացվել է հիմնային էլեկտրաքիմիական դիոդի երկու էլեկտրոդների տարածական մոդելը: Էլեկտրոդները ծանրության դաշտում ցանկացած երկարության և տեղակայման դեպքում բախշվում են անոթի երկայնքով:

Հաշվիչ մեքենայով թվային (հստակարկված) փորձի մեթոդով տվյալներ են առացվել նուսելտի թվի Գրասսոֆի թվից կախվածության բնույթի, դիֆերենցիալ հավասարումների մոդելի հիմնական սխտեմի մեջ մտնող տարբեր ֆունկցիաների փոխհարաբերության պատկերի մասին:

NUMERICAL MODELLING OF ELECTROCHEMICAL SYSTEMS

G. L. DANIELIAN

Systems of equations for modelling convection processes in electrochemical constructions have been investigated with binary electrolytes. A plane model of basic electrochemical diodes supported by two electrodes has been obtained, the latter being distributed allong the walls of the vessel when they are arbitrary in length and located in the field of gravitation. Data have been obtained concerning the nature of dependence of the Nusselt number upon the Grasshof's, the slope of the electrodes and their length, as well as the pattern of distribution of various functions involved in the main system of differential equations by computing experimental methods.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. C. Wagner, C. W. Tobias, Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering, 2, 1 (1962).
2. R. H. Rousselot, Répartition du potentiel et du courant dans les électrolytes, Dunod, Paris, 1959.

3. *R. N. Fleck*, Numerical Evaluation of Current Distribution in Electrochemical Systems, Thesis, University of California. Berkely, 1964.
4. *Н. П. Гнусин, Н. П. Поддубный, А. И. Маслий*, Основы теории расчета и моделирования электрических полей в электролитах, Новосибирск, 1972.
5. *N. Ibl N.*, Chem. Ing. Techn., 35, 353 (1963).
6. *Дж. Ньюмен*, Электрохимические системы, Изд. «Мир», М., 1977.
7. *Д. Поттер*, Вычислительные методы в физике, Изд. «Мир», М., 1975.
8. *А. П. Шорыгин, В. П. Назарова, Г. Л. Даниелян*, Электрохимия, 12, 279 (1976).
9. *А. П. Шорыгин, Г. Л. Даниелян, Р. Э. Алимова*, Электрохимия, 12, 964 (1976).
10. *А. П. Шорыгин, Г. Л. Даниелян*, Электрохимия, 8, 777 (1972).