

Определение физико-химических параметров процесса анодного растворения железа в кислых средах с использованием технологий параллельных вычислений

М.А. Малеева¹, А.И. Маршаков¹, А.Р. Еникеев², И.М. Губайдуллин²

Институт физической химии и электрохимии РАН¹,
Институт нефтехимии и катализа РАН²

Рассмотрена математическая модель активного растворения железа в сульфатном электролите. Разработаны методы поиска кинетических параметров процесса на основе технологии параллельных вычислений. С использованием реализованных методов произведен вычислительный эксперимент и решена задача поиска кинетических параметров реакции анодного растворения железа в сульфатном электролите.

1. Введение

Изучение закономерностей анодного растворения железа в водных электролитах, является одной из задач исследования коррозионных электрохимических процессов [1]. Это обусловлено тем, что в природных электролитах коррозия стальных конструкций протекает, как правило, при электродных потенциалах активного растворения металла. Поэтому изучение кинетики растворения железа представляет практический интерес.

2. Постановка задачи

В настоящее время изучение механизмов сложных химических реакции остается актуальной проблемой современной химии. Установление механизмов химических процессов является сложной физико-химической задачей, решение которой опирается на основные положения теоретической химической кинетики и экспериментальные исследования.

Основные задачи настоящей работы: рассмотреть математическое описание процесса коррозии и анодного растворения железа в виде систем алгебраических уравнений, выражающих основные законы сохранения; провести расчет передаточной функции системы “металл-электролит” для определения кинетических констант последовательных и параллельных стадий анодного растворения железа. Задача сводится к решению обратной задачи химической кинетики, связанной с минимизацией целевой функции.

2.1 Математическая модель процесса анодного растворения железа в сульфатном электролите

Рассмотрим модель процесса анодного растворения железа (Рис. 1). Данная модель предполагает наличие трех адсорбированных интермедиатов и описывается совокупностью кинетических уравнений, где V_i и k_i – скорость и константа скорости i -й стадии.

$$V_1 = k_1(1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3),$$

$$V_2 = k_2\theta_2,$$

$$V_3 = k_{31}\theta_1 - k_{32}\theta_2,$$

$$V_4 = k_4\theta_2,$$

$$V_5 = k_{51}\theta_1 - k_{52}\theta_3,$$

$$V_6 = k_6\theta_3;$$

Предполагается, что адсорбция-десорбция компонентов происходит по закону Ленгмюра, $\theta_i = \tilde{A}_i / \tilde{A}_{\max}$ обозначает степень заполнения поверхности частицами типа Fe(I), степень запол-

нения $\theta_2 = \tilde{A}_2 / \tilde{A}_{\max}$ - частицами $\text{Fe}^*(\text{I})$, а $\theta_3 = \tilde{A}_3 / \tilde{A}_{\max}$ - частицами $\text{Fe}^*(\text{II})$. Принимается, что \tilde{A}_{\max} - предельная поверхностная концентрация ($\theta_j = 1$) одинаковая для всех типов адсорбированных частиц. При этом скорость элементарных стадий экспоненциально зависит от потенциала электрода, причем знак «+» соответствует скорости j -той стадии в анодном направлении.

$$k_{j1} = k_{j1}^0 e^{(n_j b_j E)}, j = 1, 2 \dots 6;$$

где $b_j = \frac{\beta_j F}{RT}$, n_j - число электронов, переносимых на стадии j , β_j - коэффициент переноса этой стадии.

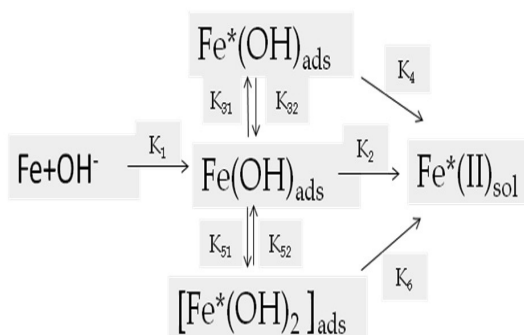


Рис. 1. Модель растворения железа

Экспериментальные исследования проводились с помощью метода электрохимической импедансной спектроскопии. Это подход исследования двойного электрического слоя, механизма и кинетики процессов на границе электрод - электролит.

При классическом подходе, на основе принятой гипотезы о характере исследуемых процессов, составляется исходная система дифференциальных уравнений, полностью описывающая эти процессы. Но, в соответствии с гипотезой о линейности импедансного метода, эта исходная система нелинейных уравнений линейризуется путем разложения каждого члена уравнений в ряд Тейлора с исключением всех членов разложения, кроме линейного. Далее эти зависимости подвергаются преобразованию Лапласа, которое переводит систему в операторную область. В соответствии с другой основной гипотезой о стационарности оператор Лапласа p заменяется комплексным оператором $j\omega$, в результате чего получается система уравнений в частотной области. Необходимо найти конечное решение этой системы уравнений, которое дало бы в явном аналитическом виде зависимость вещественной и мнимой составляющих импеданса от частоты[2]. Данную проблему позволяет решить метод направленных графов. На основе работ[3] находим выражение для адмиттанса кинетики в виде дробно-рационального выражения:

$$Y_k = a_0 + \frac{E_2 p^2 + E_4 p + E_6}{p^3 + T_2 p^2 + T_4 p + T_6}; \quad (1)$$

где $p = i\omega$, ω -угловая частота, a_0 - величина адмиттанса при бесконечно большой частоте

Таким образом, полученное выражение адмиттанса кинетики анодного растворения железа позволяет рассчитать кинетические константы (константы скорости реакций и коэффициенты переноса) элементарных стадий этого процесса, исходя из набора экспериментальных спектров, $E_{2,4,6}$ - коэффициенты знаменателя передаточной функции, $T_{2,4,6}$ - коэффициенты числителя передаточной функции.

Ниже представлена подробная расшифровка величин, содержащихся в выражении (1):

$$\begin{aligned}
E_2 &= w_1 + w_2 + w_3 + w_5, \\
E_4 &= w_1(w_3 + w_5) + w_2(w_{32} + w_{52}) + w_{52}w_3 + w_{51}w_{32}, \\
E_6 &= w_1(w_{52}w_3 + w_{51}w_{32}) + w_2w_{32}w_{52}, \\
a_0 &= F(n_1V_{1E} + n_2V_{2E} + n_3V_{3E} + n_4V_{4E} + n_5V_{5E} + n_6V_{6E}), \\
T_2 &= F[(-n_1w_1 + n_2w_2 + n_3w_{31} + n_5w_{51}) \cdot (V_{1E} - V_{2E}) + V_{3E} \cdot (-n_2w_2 + n_4w_4 - n_3w_3 - n_5w_{51}) + \\
&+ V_{5E} \cdot (-n_2w_2 - n_3w_{31} - n_5w_5 + n_6w_6)], \\
T_4 &= [[-n_1w_1(w_3 + w_5) + n_2w_2(w_{32} + w_{52}) + w_{31}(n_3w_{52} + n_4w_4) + w_{51}(n_5w_{32} + n_6w_6)] \cdot \\
&\cdot (V_{1E} - V_{2E}) + V_{3E}[-w_2[(n_1 + n_2)w_1 + n_2w_{52}] - n_3[w_3(w_1 + w_{52}) + w_{32}(w_2 + w_{51})] + \\
&+ n_4w_4(w_1 + w_2 + w_5) - n_5w_1w_{51} - n_6w_6w_{51}] + V_{5E}[-w_2[(n_1 + n_2)w_1 + n_2w_{32}] - n_5[w_5(w_1 + w_{32}) + \\
&+ w_{52}(w_2 + w_{31})] + n_6w_6(w_1 + w_2 + w_3) - n_3w_1w_{31} - n_4w_4w_{31}]], \\
T_6 &= F[[-n_1w_1(w_{32}w_5 + w_{31}w_{52}) + n_2w_2w_{32}w_{52} + n_4w_4w_{31}w_{52} + n_6w_6w_{51}w_{32}](V_{1E} - V_{2E}) + \\
&[V_{3E}[-(n_1 + n_2)w_1w_{52}w_{52} - n_3E_6 + n_4w_4(w_1w_5 + w_2w_5) - n_6w_6w_1w_{51}]] + \\
&+ V_{5E}[-(n_1 + n_2)w_1w_{32}w_2 - n_5E_6 + n_6w_6(w_1w_3 + w_2w_{32}) - n_4w_4w_1w_{31}]], \\
i_a &= F\tilde{A}_{1ss} [(n_1 + n_2)w_2 + n_4(w_4K_2) + n_6(w_6K_3)], \\
w_i &= w_{i0}e^{b_iE}.
\end{aligned}
\tag{2}$$

. где w_i - константы скорости i стадии, b_i - Тафелевские коэффициенты i стадии, F - постоянная Фарадея, $(\text{Кл}\cdot\text{моль})^{-1}$, i_a – стационарный ток (скорость реакции при данном потенциале E).

2.2 Связь параметров эквивалентной схемы и метода импедансной спектроскопии

Для количественного описания экспериментальных годографов использовали эквивалентную схему (Рис. 2), которая содержит элементы, моделирующие сопротивление раствора (R_s), емкость электрода (элемент постоянной фазы CPE) и трехмаршрутный процесс растворения металла (R_i и совокупность цепочек R и L).

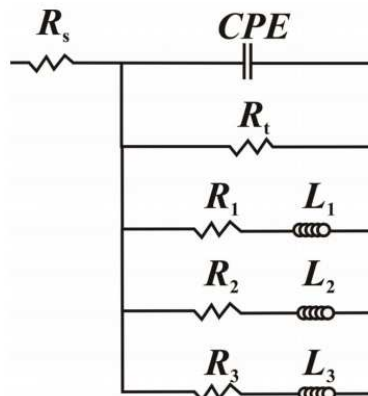


Рис. 2. Модель растворения железа

Импеданс такой схемы рассматривается в виде

$Z = R_s + 1/(C_p + Y_F);$	(3)
----------------------------	-----

, где фарадеевский адмиттанс эквивалентной схемы имеет вид:

$Y_F = \frac{1}{R_t} + \frac{1}{R_1 + j\omega L_1} + \frac{1}{R_2 + j\omega L_2} + \frac{1}{R_3 + j\omega L_3};$	(4)
--	-----

Экспериментальные значения элементов эквивалентной схемы использовали при расчете кинетических констант элементарных стадий активного растворения железа, полагая, что реак-

ционную схему этого процесса можно отождествить со схемой на рис. 1. Существует связь между коэффициентами уравнения (1) и параметрами электрической эквивалентной схемы:

$a_0 = \frac{1}{R_1},$ $E_2 = \frac{1}{L_1} + \frac{1}{L_2} + \frac{1}{L_3},$ $E_4 = \frac{R_1 + R_2}{L_1 L_2} + \frac{R_1 + R_3}{L_1 L_3} + \frac{R_3 + R_2}{L_2 L_3},$ $E_6 = \frac{R_1 R_2 + R_1 R_3 + R_3 R_2}{L_1 L_2 L_3},$ $B_2 = \frac{R_1}{L_1} + \frac{R_2}{L_2} + \frac{R_3}{L_3},$ $B_4 = \frac{R_1 R_2}{L_1 L_2} + \frac{R_2}{L_1 L_3} + \frac{R_3}{L_3 L_2},$ $B_6 = \frac{R_1 R_2 R_3}{L_1 L_2 L_3}.$	(5)
--	-----

3 Алгоритм

Решение обратной задачи поиска кинетических параметров реакции анодного растворения железа сводится к нахождению решения системы уравнений (2). В нашем случае в системе (3) 8 уравнений и 16 неизвестных (w_i и b_i) и следовательно она имеет бесконечное число решений. Для решения данной системы уравнений был выбран генетический алгоритм [4].

3.1 Генетический алгоритм

Генетические алгоритмы оперируют совокупностью особей (популяцией), которые представляют собой строки, кодирующие одно из решений задачи. Этим ГА отличается от большинства других алгоритмов оптимизации, которые оперируют лишь с одним решением, улучшая его. Генетический алгоритм успешно применяется в расчете обратных задач химической кинетики [5-6]. Поэтому в качестве метода был выбран именно он. Была использована схема ГА со следующими генетическими операциями: скрещиванием, мутациями, кроссинговером мутацией, так же в наборах использовался элитизм (сохранение части лучших особей).

Вычисления происходят следующим образом. Сначала находим параметры уравнения (3), в качестве критерия оптимизации рассматриваем условие минимизации расчетных и экспериментальных значений импеданса Z .

1) Генерация начальной популяции. Случайно создаются наборы ($R_1, R_2, R_3, L_1, L_2, L_3$) для поиска значений элементов эквивалентной схемы.

2) Для выбора родительской пары был использован элитный отбор, то есть используем K особей с минимальными значениями функции минимизации F и составляем из них все возмож-

ные пары $\frac{K * (K - 1)}{2}$ наборов решений.

3) Кроссинговер и мутация. Скрещиваем хромосомы(решения) «одного вида» со случайными коэффициентами, но так, чтобы не выйти за рамки ограничений наложенные на параметры. Вероятность мутации полагаем 3%.

4) Полученные особи-потомки добавляются в популяцию после переоценки. Новую особь добавляем взамен самой плохой старой особи, при условии, что значение функции на новой особи меньше значения функции на старой особи. Если самое лучшее решение в популяции нас не удовлетворяет, то снова переходим на шаг 2.

Далее по этой же схеме рассчитываем значения констант скоростей реакции, только в качестве критерия оптимизации рассматривается условие минимизации экспериментальных и расчётных данных ($E_2, E_4, E_6, T_2, T_4, T_6, i_0, i_a$), а в качестве начальной популяции рассматриваются наборы w_i и b_i .

3.2 Параллельная реализация генетического алгоритма. Результаты.

Возможность распараллеливания алгоритма основа на том, что вычисление функции соответствия, включающие вычисления параметров эквивалентной схемы и кинетических параметров системы может быть вычислена независимо для особей в популяции на каждом шаге эволюционного процесса. Решение задачи строится по схеме «мастер-рабочий». За составление начальной популяции отвечает «мастер», а за выполнение генетических операций и поиск в новом поколении наиболее жизнеспособных особей – рабочие. Каждый рабочий по истечении лимита итераций передаёт информацию о найденной наиболее жизнеспособной особи мастеру. Мастер анализирует все полученные особи и выбирает среди них наиболее приспособленные.

Также рассматривался процесс растворения железа в сульфатном электролите при различных значениях потенциала E . Значит, кроме распараллеливания метода решения системы, можно использовать параллелизм по экспериментальной базе. В этом случае по схеме «мастер-подчиненные» один процессор распределяет эксперименты по отдельным узлам. Потом на каждом узле ПГА «вычисляет параметры популяции», пока не будет найдено решение, после чего на узел поступает следующий эксперимент.

Вычислительные эксперименты проводились на кластере БашГУ (32 процессора AMD Opteron). Рассмотрим оценку эффективности распараллеливания представленной схемы решения (рис. 3).

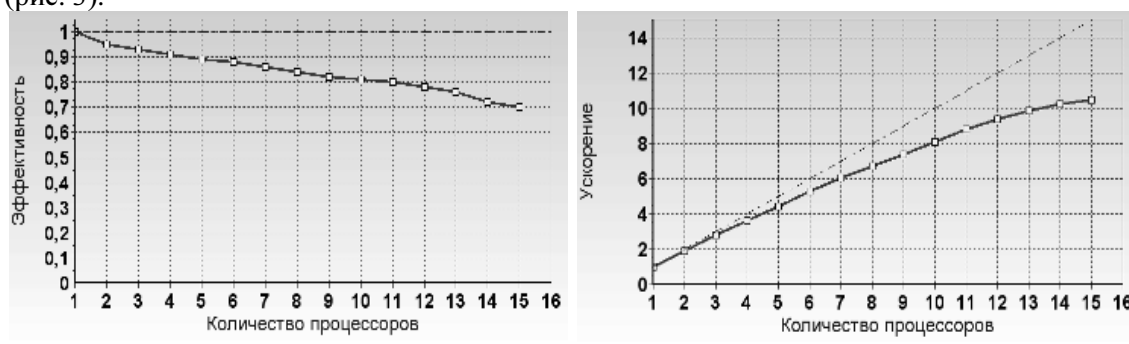


Рис. 3. Эффективность и ускорение работы программы

Как видно из графиков, параллельный алгоритм работает быстрее последовательного варианта. Показатель эффективности выше 0.7, что говорит о хорошей параллельности программы.

Анализ полученных зависимостей показывает, что для расчета кинетических параметров анодного растворения железа наиболее эффективным является использование 12-15 процессоров суперкомпьютера.

4. Результаты расчетов

Измерения импеданса проводили в кислом ($pH=1.3$) сульфатном растворе в области потенциалов активного растворения железа $-0.26 / -0.18$ В, что соответствовало плотностям тока в интервале $10^{-3} - 7 \cdot 10^{-3}$. Методическая часть, использованные реактивы и основные результаты экспериментальной части работы рассмотрены в [7].

Рассчитанные величины элементов, моделирующих фарадеевский процесс растворения железа, приведены в табл. 1. Несмотря на некоторый разброс данных, в целом, они монотонно уменьшаются со сдвигом потенциала в положительную сторону.

Используя результаты вычислений параметров эквивалентной схемы (таблица 1), были найдены кинетические характеристики элементарных стадий растворения железа, которые представлены в табл. 2. Значение целевой функции для представленных данных $F= 0.874$.

Таблица 1. Средние значения элементов в эквивалентной схеме.

E, В	R _t , Ом*см ²	R ₁ , Ом*см ²	L ₁ , Гн*см ²	R ₂ , Ом*см ²	L ₂ , Гн*см ²	R ₃ , Ом*см ²	L ₃ , Гн*см ²
-0.26	26.82	117.21	5.89	223.78	63.67	75.495	139.8
-0.25	23.5	99.3	2.9	93.3	19.3	102.5	237
-0.24	24.3	90.77	2.7	99.62	18.88	103.2	303.1
-0.23	11.47	46.67	0.72	86	7.5	82.34	284.7
-0.22	8.9	22.9	0.3	28.4	2.1	59.55	156.2
-0.21	7.4	17.88	0.1	20.88	2.1	59.5	156.2
-0.2	3.5	11.6	0.06	12.5	0.67	17	65

Таблица 2. Значения тафельских коэффициентов b_j скорости элементарных стадий w_j процесса анодного растворения железа в кислом сульфатном растворе (рН 1.3).

Номер стадии	b _j , В-1	W _j 1/сек
1	36.3794	50582.1
2	14.246	1593.7
31	33.5923	377.808
32	4.80768	0.251
4	30.71	42090.1
51	19.6109	47.0205
52	14.6842	0.99227
6	22.2	100988

Как известно, из способов проверки на адекватность модели, является сравнение рассчитанных и экспериментальных характеристических частот. Если предположить, что в процессе изменения количества одного из адсорбатов, величина остальных не изменяется, можно получить значения характеристических частот:

$$W_1^{\text{ад}} = w_1 + w_2 + w_{31} + w_{51}$$

$$W_2^{\text{ад}} = w_{32}$$

$$W_3^{\text{ад}} = w_{52}$$

Сравнение полученных экспериментальных характеристических частот с рассчитанными представлено в табл. 3. При данном допущении значения характеристических частот в целом удовлетворяют эксперименту.

Таблица 3. Рассчитанные и экспериментальные характеристические частоты E=-0.1926.

	Эксперимент	Расчёт
$W_1^{\text{ад}}$	135.01	148.24
$W_2^{\text{ад}}$	14.07	13.34
$W_3^{\text{ад}}$	0.944	0.911

Однако, как показала практика, найденные кинетические параметры с удовлетворительной точностью описывают поведение импеданса системы, в целом моделируя его поведение. Это, возможно, связано с выбранной моделью расчёта и с большой областью поиска решения.

В результате исследовательской работы найдены кинетических констант последовательных и параллельных стадий анодного растворения железа в сульфатном растворе. В дальнейшем, планируется использование других эвристических алгоритмов для поиска решений с целью сглаживания годографа, получившегося в результате вычислительного эксперимента.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект 12-07-00324).

Литература

1. Флорианович Г.М. Механизм активного растворения металлов группы железа. // Итоги науки и техники. Сер. "Коррозия и защита от коррозии". –М.:ВИНИТИ, 1978. Т.6. – 136.
2. Mason S.J. Feedback theory - some properties of signal flowgraphs. // Proceedings of the IRE. – 1953. - V. 41. - № 9. - P. 1144-1156.
3. Keddam M., Mattos O.R., Takenouti H. Reaction model for iron dissolution studied by electrode impedance. I. Experimental results and reaction model. // J. Electrochem. Soc. – 1981. - V. 128. - № 2, - P. 257-266
4. Васильев Ф.П. Численные методы решения экстремальных задач. М.: Наука. Гл. ред. физ.-мат. лит. – 1988. – 552 с.
5. Губайдуллин И.М., Линд Ю.Б., Коледина К.Ф. Методология распараллеливания при решении многопараметрических задач химической кинетики // Вычислительные методы и программирование. 2012. Т. 13, №1. С. 236-244
6. Губайдуллин И. М., Коледина К. Ф., Линд Ю. Б. Современные технологии высокопроизводительных вычислений при моделировании детального механизма реакции каталитического гидроалюминирования олефинов // Наука и образование. - № 6, июнь 2011 г. <http://technomag.edu.ru/doc/187631.html>
7. Малеева М.А., Рыбкина А.А., Маршаков А.И., Ёлкин В.В. Изучение влияния атомарного водорода на анодное растворение железа в серноокислом электролите методом импедансной спектроскопии. // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2008. - № 6. - С. 587-595.