

УДК 532.517

А.А. ПРИХОДЬКО¹, В.И. ЕЛИСЕЕВ¹, Н.В. БУРЫЛОВА²¹ *Днепропетровский национальный университет, Украина*² *Институт транспортных систем и технологий НАН Украины, Днепропетровск*

МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА РАЗРЯДА СВИНЦОВО-КИСЛОТНОГО АККУМУЛЯТОРА

Построена одномерная математическая модель массообменных процессов в объеме свинцово-кислотного аккумулятора, которая базируется на уравнениях массообмена и электродинамики. Приведены результаты численных исследований физических процессов в межэлектродном объеме. Проведено сравнение моделей.

свинцово-кислотные аккумуляторы, математическое моделирование, массообмен

Введение

Формулирование проблемы. Характерной чертой современной науки является широкое использование математического моделирования при решении сложных научных и технических задач. С развитием численных методов круг решаемых задач значительно расширился, появилась возможность рассматривать сложные сопряженные задачи, сопровождающиеся химическими реакциями и фазовыми переходами. Вместе с тем работ по математическому моделированию процессов в электрохимических ячейках крайне мало.

Обзор публикаций. Моделирование реагирующих течений при наличии электрического тока базируется на системе уравнений, описывающей процессы в электрохимических системах: конвективное движение жидкости, электродинамические процессы, химические реакции между компонентами, тепловой и диффузионный перенос [1]. Чаще всего основано на раздельном исследовании и тщательном анализе протекающих процессов с целью последующего их объединения. Данная работа представляет очередной шаг в разработке математической модели массообменных в электрохимической системе свинцового аккумулятора.

Первый этап состоял в численном моделирова-

нии химической кинетики [2]. В этой работе на примере серной кислоты, рассмотрены особенности построения методики расчета диссоциации сильных кислот. Для дальнейшего исследования массопереноса в приэлектродном пространстве в работе [3] была построена одномерная диффузионная модель. Данная работа представляет собой обобщение диффузионной модели на всю область электрохимической ячейки.

Постановка задачи. Исследуемая область вблизи электродов в аккумуляторе делится на три подобласти (рис. 1). Две приэлектродные подобласти, в которых происходят основные электрохимические процессы, непосредственно прилегают к поверхности электродов и имеют характерный размер, определенный диффузией компонентов электролита. Третья, охватывающая практически весь свободный рабочий объем аккумулятора, является относительно пассивной и содержит продукты диссоциации кислоты. Между электродами и электролитом осуществляется обмен массой и электрическими зарядами, который описывается соответствующими гетерогенными реакциями. Двойные электрические слои обуславливают скачки потенциала электрического поля. Необходимо найти распределение концентрационных и электрических полей в электрохимической ячейке.

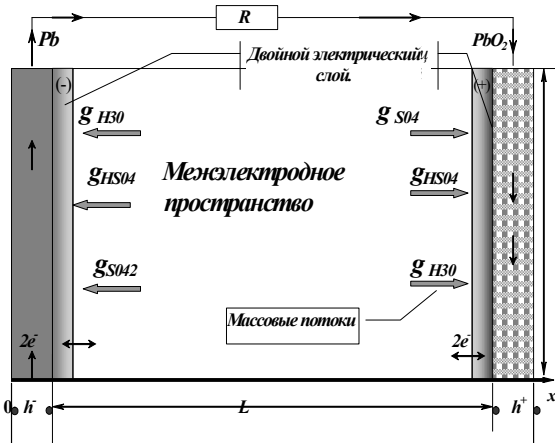
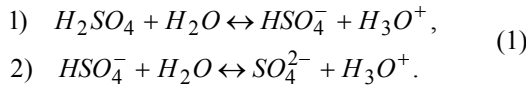


Рис. 1. Ячейка свинцово-кислотного аккумулятора
 1 – отрицательный электрод Pb,
 2 – раствор серной кислоты,
 3 – положительный электрод PbO₂

Исходные уравнения

Примем за объемные реакции разрядного процесса в аккумуляторе таковые:



Для описания физических процессов запишем уравнения массопереноса для i -го компонента [1]:

$$\begin{aligned} \rho \left(\frac{\partial c_i}{\partial t} + u \frac{\partial c_i}{\partial x} + v \frac{\partial c_i}{\partial y} \right) &= \frac{\partial}{\partial x} \left(\rho D \frac{\partial c_i}{\partial x} + \rho z_i w_x \frac{\partial \phi}{\partial x} c_i \right) + \\ \frac{\partial}{\partial y} \left(\rho D \frac{\partial c_i}{\partial y} + \rho z_i w_y \frac{\partial \phi}{\partial y} c_i \right) &+ J_i, \\ \frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial \rho u}{\partial x} + \frac{\partial \rho v}{\partial y} &= 0; \end{aligned} \quad (2)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial x} \left(\epsilon_0 \epsilon \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\epsilon_0 \epsilon \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) &= -F \sum_{i=1}^n z_i \frac{\rho_i}{M_i} c_i, \\ \frac{\partial^2 \phi^k}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi^k}{\partial y^2} &= 0, \end{aligned}$$

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

Обезразмерим систему уравнений (2) введя величины

$$\bar{\phi} = \phi/E, \quad \bar{u} = u/U, \quad \tau = t/T, \quad \xi = y/h, \quad \eta = y/L$$

и примем следующие масштабы: h – толщина диффузионной зоны; L – характерный масштаб рабочей области аккумулятора; T – масштаб времени; U – масштаб скорости. Тогда

$$\frac{h^2}{D} = T, \quad U = \frac{D}{h},$$

$$h = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon M_{H_2SO_4}}{\rho F}} \text{ – диффузионный слой}$$

Учитывая, что потенциал на отрицательном электроде $|E| = 0,3$ В, и подставляя известные величины, получим, что величина $\frac{h}{L} \ll 1$, поэтому система уравнений (1) упрощается и может быть записана в виде

$$\frac{\partial c_i}{\partial \tau} + u_w \frac{\partial c_i}{\partial \xi} = \frac{\partial}{\partial \xi} \left(\frac{\partial c_i}{\partial \xi} + z_i \chi c_i \frac{\partial \bar{\phi}}{\partial \xi} \right) + \bar{J}_i;$$

$$\frac{\partial}{\partial \eta} \left(\frac{\partial \bar{\phi}}{\partial \eta} \right) = -\Phi \sum_{i=1}^n \frac{z_i c_i}{M_i}; \quad (3)$$

$$\frac{\partial^2 \phi^k}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \phi^k}{\partial y^2} = 0,$$

где $\chi = \frac{w_i E}{D}, \quad \Phi = \frac{\rho \sum F h^2}{\epsilon_0 \epsilon E M_{Pb^{2+}}},$

$$\bar{J}_i = \frac{h^2 j_i}{\rho \sum D}, \quad u_w = \bar{u}(\tau, 0) \text{ – безразмерная скорость на стенке.}$$

При получении системы (3) были приняты следующие допущения: коэффициенты диффузии компонентов равны между собой, плотность электролита постоянна.

Начальными условиями для концентраций является равновесное состояние в электролите [2]:

$$\begin{aligned} c_{H_2O} &= c_{H_2O}^0; \\ c_{H_3O} &= c_{H_3O}^0, \quad c_{H_2SO_4} = 0; \\ c_{HSO_4} &= c_{HSO_4}^0, \quad c_{SO_4} = c_{SO_4}^0. \end{aligned}$$

Остальные концентрации определим из граничных условий

Если просуммировать все массовые расходы через стенку электрода, то можно получить гидродинамическую массовую скорость, которая присутствует в уравнении (3). Учитывая, что масштаб скорости $u = \frac{D}{h}$, получим

$$u = \frac{h}{D} (g_{H_3O^+} + g_{HSO_4} + g_{SO_4}) / \rho_g.$$

И, наконец, учитывая объемные реакции проходящие в электролите (1), в соответствии с законами химической кинетики, можно выписать источники j_i для соответствующих компонентов:

$$j_i^{\pm} = \frac{\rho^2}{M_{HSO_4} M_{H_2O}} k_{np} a_{HSO_4}^{\pm} a_{H_2O}^{\pm} - \frac{\rho^2}{M_{SO_4} M_{H_2O}} k_{обп} a_{SO_4}^{\pm} a_{H_3O}^{\pm},$$

где a_i – приведенная концентрация; ρ – плотность смеси; M_i – молярные массы веществ; k_i^n – константы скорости прямой и обратной реакции. В [2] даны следующие величины:

$$k_1^{np} = 10^{9,4}, \quad k_1^{обп} = 10^{11}, \quad k_2^{обп} = 10^{-8}.$$

Граничные условия:

на правой границе объема электролита $x = L + h^-$

$$\varphi = \varphi^+ \Big|_{x=L+h^-} + \Delta\varphi^+;$$

$$c_i = \frac{c_{i-1}/\Delta x - g_i/\rho D}{u/D + 1/\Delta x + \frac{z_i}{|z_i|} w_i \frac{\partial\varphi}{\partial x} / D},$$

где g_i имеют вид, определяемый взаимным соотношением мольных потоков компонентов:

$$g_{HSO_4}^+ = \alpha \rho c_{HSO_4}^+ + M_{HSO_4} j^+ h,$$

$$g_{SO_4}^- = -M_{SO_4} j^+ h,$$

$$g_{H_3O}^+ = 3 \frac{M_{H_3O}}{M_{HSO_4}} \alpha \rho c_{HSO_4}^+ - M_{H_3O} j^+ h;$$

на левой границе объема электролита: $x = h^-$

$$\frac{\partial\varphi}{\partial y} = 0, \quad \varphi = \varphi^- \Big|_{x=h^-} + \Delta\varphi^-,$$

$$g_{HSO_4}^- = -\alpha \rho c_{HSO_4}^- - M_{HSO_4} j^- h,$$

$$g_{SO_4}^- = M_{SO_4} j^- h,$$

$$g_{H_3O}^- = \frac{M_{H_3O}}{M_{HSO_4}} \alpha \rho c_{HSO_4}^- + M_{H_3O} j^- h;$$

на правой кромке отрицательного электрода:

$$\frac{\partial\varphi^-}{\partial x} \Big|_{x=h^-} = -\frac{I^-}{\sigma^-};$$

в плоскости симметрии отрицательного электрода:

$$\frac{\partial\varphi^-}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0;$$

в плоскости симметрии положительного электрода:

$$\frac{\partial\varphi^-}{\partial x} \Big|_{x=h^-+L+h^+} = 0, \quad \varphi^+ \Big|_{y=H} = \varphi^- \Big|_{y=H} - I_{\theta} \Big|_{y=H} \cdot R,$$

на левой кромке положительного электрода:

$$\frac{\partial\varphi^-}{\partial x} \Big|_{x=h^-+L} = -\frac{I^+}{\sigma^+}.$$

Здесь R – внешнее сопротивление (в расчетах принято $R = 0,3 \text{ Ом}$); I^+, I^- – плотность тока на границе электродов; I_{θ} – ток во внешней цепи [А].

Разрядный ток определяется по формуле

$$i = \alpha \frac{\rho c_{HSO_4}}{M_{HSO_4}}.$$

Методы решения и результаты расчетов

Для решения задачи разработан пакет прикладных программ с использованием метода искусственной сжимаемости. Тестирование разработанных методик выполнено на задачах о развитии течения в каверне с подвижной крышкой, свободной конвекции в тонком вертикальном слое для различных чисел Рейнольдса и Грасгофа.

При разряде (в данной модели) (рис. 2) происходит выход активных веществ из раствора, в результате чего в растворе остается несущая среда – вода. Ввод условия некаталитичности позволяет в некоторой степени замедлить мгновенный разряд в мо-

дельной ячейке (рис. 3) и отрегулировать значение параметров в математической модели.

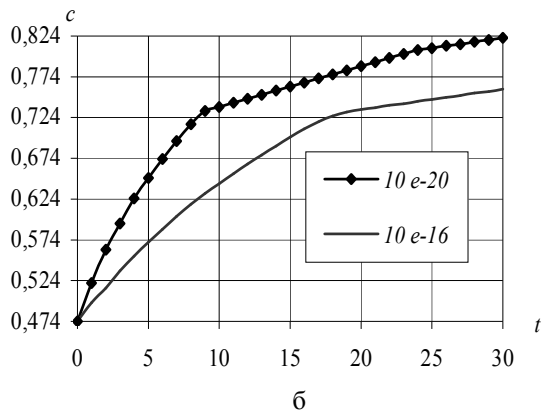
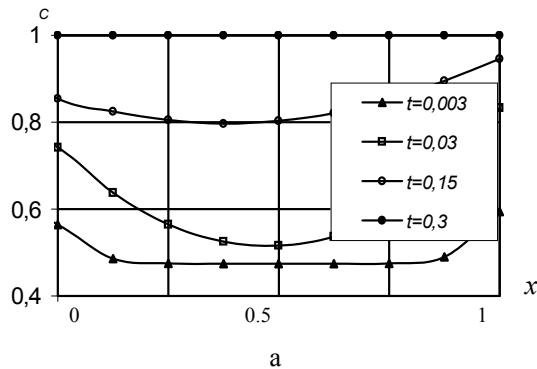


Рис. 2. Изменение концентрации несущей среды в электролите в модели каталитической (а) и некаталитической (б) стенки при разных значениях некаталитичности α

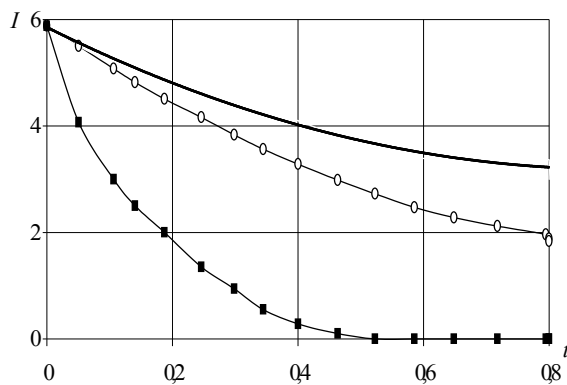


Рис. 3. Экспериментальный (численный) разряд модельной ячейки; ■ – каталитическая стенка, о – эксперимент, — – некаталитическая стенка

Выводы

Построение математической модели тепло- и массообменных процессов в свинцово-кислотном аккумуляторе сложный процесс. Множество параметров входящих в математическую модель, требует дополнительного определения и уточнения.

Данная работа показывает один из возможных путей решения этой проблемы. В ней построена одномерная модель массообмена в приближении каталитической и некаталитической стенки.

Проведено сравнение этих моделей при расчете разряда ячейки.

Литература

1. Волгин В.М., Давыдов А.Д. Численные методы моделирования нестационарного ионного переноса с учетом миграции в электрохимических системах // Электрохимия. – 2001. – Т. 37, № 11. – С. 47-64.
2. Приходько А.А., Елисеев В.И., Кузнецова (Бурлылова) Н.В. Математическое моделирование растворения серной кислоты в электролите свинцово-кислотного аккумулятора // Вісник Київського Політехнічного інституту. – 2002. – Т. 1, № 42. – С. 111-113.
3. Приходько А.А., Елисеев В.И., Кузнецова (Бурлылова) Н.В. О математическом моделировании приэлектродных процессов // Вестник ДНУ. Механика. – 2002. – Т. 1, вып. 6. – С. 119-126.

Поступила в редакцию 16.05.2007

Рецензент: д-р физ.-мат. наук, ст. научн. сотр. А.А. Зевин, Институт транспортных систем и технологий, Днепропетровск.