

Теоретическое и экспериментальное исследование вольтамперных характеристик электромембранных систем

(грант РФФИ №19-08-00252 А)

Как известно, вольтамперные характеристики (ВАХ) являются одной из важнейших характеристик процессов тепломассопереноса в электромембранных системах (ЭМС) и широко используются при теоретических и экспериментальных исследованиях. Вычисление одной теоретической или съем одной экспериментальной ВАХ в общем случае может занимать несколько недель. В связи с этим актуальным является создание баз данных как теоретических, так и экспериментальных ВАХ. Кроме того, ВАХ зависит от многих параметров, таких как, линейная скорость прокачки раствора, начальная концентрация раствора электролита, скорость развертки скачка потенциала, свойства ионообменных температуры и т.п. Естественно, конкретные ВАХ соответствуют конкретным значениям параметров ЭМС. В связи с этим возникают проблемы интерполяции и экстраполяции ВАХ на те значения параметров для которых в базах данных нет соответствующих ВАХ. Для решения этих проблем созданы системы искусственного интеллекта с использованием сверточных нейронных сетей (CNN), обученных классическим методом обратного распространения ошибки, глубоких управляемых рекуррентных нейронных сетей (Depth Gated RNN) с кастомным поведением, в том числе, сетей (LSTM), а также сетей типа многослойный персептрон с десятками скрытых слоев и сотнями элементов в них, обученные методами градиентного спуска, Левенберга-Маркара и др. с кросс-пакетным сохранением состояния (Cross-Batch Statefulness). Системы искусственного интеллекта и база данных теоретических и экспериментальных ВАХ может использоваться в научных и прикладных исследованиях для анализа любых временных рядов, а не только ВАХ, гальванограмм, потенциограмм, электрохимических шумов.

С помощью этих приложений произведен расчет и анализ конкретных теоретических ВАХ для разных электромембранных систем (ЭМС) и получены следующие фундаментальные закономерности поведения ВАХ нестационарного переноса 1:1 электролита для трех разных электромембранных систем: в обедненном диффузионном слое у ионообменной мембраны, в сечении канала обессоливания, включающего в себя анионообменную (АОМ) и катионообменную (КОМ) мембраны как без учета реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды, так и с учетом этой реакции, а также в канале обессоливания с учетом вынужденной конвекции и электроконвекции.

В каждом из этих случаев общий ток в цепи состоит из тока проводимости, определяемого потоком ионов соли и тока смещения, который тратится на

образование и развитие области пространственного заряда. Общий ток в цепи при расчете ВАХ меняется во времени, но его изменение можно считать медленным, если скорость развертки скачка потенциала небольшая. Ток смещения практически не проходит через ЭМС и при расчете ВАХ не нужно его учитывать. В этом случае нестационарная ВАХ выходит на квазистационарный режим, т.е. с хорошей точностью совпадает с ВАХ для стационарного случая. В допредельном режиме миграционный ток и диффузионный ток дают примерно одинаковый вклад в общий ток, а в сверхпредельном режиме основной вклад дает миграционный ток (примерно 75% от общего тока). Исследован эффект нестационарности при больших скоростях развертки скачка потенциала и показано, что средний ток смещения в точности равен скорости развертки потенциала, причем он через нескольких секунд после начала процесса становится значительно меньше среднего тока проводимости.

В отличие от переноса в диффузионном слое при сверхпредельных скачках потенциала в сечении канала обессоливания возникает явление пробоя пространственного заряда, заключающегося в том, что со временем положительный пространственный заряд у КОМ и отрицательный заряд у АОМ движутся друг-другу навстречу и в момент встречи разряжаются. Пробой пространственного заряда незначительно влияет на ток переноса и при расчете ВАХ тока переноса его можно не учитывать. Как перед, так и сразу после пробоя пространственного заряда, вследствие быстрого изменения плотности распределения заряда ток смещения принимает достаточно большие значения, следовательно, ВАХ по току смещения необходимо учитывать отдельно и использовать его для исследования эффекта «пробоя». Значения ВАХ по току переноса значительно больше, чем значения ВАХ тока смещения. При учете реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды, вначале ток переноса определяется практически только ионами соли и вольтамперная характеристика имеет классический вид, а далее, вклад тока по ионам водорода и гидроксидов постепенно растет и поэтому ВАХ также растет практически линейно.

Для нестационарного переноса 1:1 электролита в канале обессоливания с учетом вынужденной конвекции и электроконвекции определены критические значения плотности тока и проведено разбиение ВАХ на отдельные участки. Для характерных значений средней скорости прокачки раствора электролита, начальной концентрации на всех участках ВАХ вклад конвективного тока мал. Основная роль принадлежит электромиграционному (омическому) току особенно в далеких сверхпредельных участках ВАХ. Вклад диффузионного тока на близких участках (предельных и допредельных) достаточно весомый, хотя и меньше

омического тока. Средний конвективный ток при типичных данных мал, хотя он постепенно увеличивается. Тем не менее его в первом приближении можно не учитывать. Поэтому основной вклад в средний ток проводимости и ВАХ вносят омический и диффузионные токи. Причем диффузионный ток по величине постепенно увеличивается, но все медленнее и медленнее. Это явление объясняется общим уменьшением концентрации ионов соли в канале. При близких сверхпредельных зонах диффузионный ток дает примерно до 25% тока проводимости, но при дальних сверхпредельных зонах его вклад становится мал и его также можно не учитывать. Таким образом, при далеких сверхпредельных состояниях основной вклад в ток проводимости и ВАХ вносит омический ток.

Сопоставление ВАХ при разной длине канала показывает, что, хотя для «короткого» канала основные закономерности сохраняются, но тем не менее нет четко выраженного «плато», критические значения скачка потенциала выше, значения плотности тока также выше везде за исключением начального «омического» участка.

Расчеты показывают, что зависимость ВАХ от граничных концентраций, определяемых обменной емкостью мембран, слабая. Это очевидно теоретически, так как ВАХ это интегральная характеристика, в то время, как граничные концентрации влияют локально, только вблизи ионообменных мембран. Таким образом, наиболее существенным является соотношение длины канала к его ширине. Кроме того, показано, что имеется определенная аналогия между поведением ВАХ при удлинении канала и поведением ВАХ при увеличении скачка потенциала. Показано, качественное соответствие теоретической ВАХ с экспериментальными ВАХ с различными типами ионообменных мембран.

Полученные за период, на который предоставлен грант, результаты с описанием методов и подходов, использованных при реализации проекта (описать, уделив особое внимание степени оригинальности и новизны)

Полученные результаты за 2020 год:

1) **Впервые** создана автоматизированная система в виде комплекса программ с системой искусственного интеллекта для анализа вольтамперных характеристик электромембранных систем с учетом диффузии, электромиграции, пространственного заряда, реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды, температурных эффектов, вынужденной гравитационной и электроконвекции с использованием теоретических и экспериментальных методов с использованием основных методов анализа временных рядов: вычисление чисел Херста, показателя Ляпунова, Фурье - анализ и вейвлет – анализ, методов динамического хаоса.

В реализации программного комплекса использовалась программная платформа для компьютерного моделирования физических процессов COMSOL Multiphysics 5.5 и среда разработки приложений COMSOL Multiphysics Application Builder, сред Java, Python, с использованием библиотек OpenCV, TensorFlow, Keras.

При реализации **системы искусственного интеллекта** использовались сверточные нейронные сети (CNN) обученные классическим методом обратного распространения ошибки, глубокие управляемые рекуррентные нейронные сети (Depth Gated RNN) с кастомным поведением, в том числе, сети долгой краткосрочной памяти (LSTM), а также сети типа многослойный перцептрон с десятками скрытых слоев и сотнями элементов в них, обученные методами градиентного спуска, Левенберга-Маркара и др. с кросс-пакетным сохранением состояния (Cross-Batch Statefulness).

Для генерации базы теоретических ВАХ **впервые** использована **новая** формула расчета ВАХ, полученная на 1 году выполнения Проекта, с использованием математических моделей переноса ионов соли в канале обессоливания электродиализного аппарата в условиях совместного действия основных процессов происходящих в канале обессоливания ЭДА: диффузии, электромиграции, пространственного заряда, реакции диссоциации/рекомбинации молекул воды, температурных эффектов, связанных, например с джоулевым нагревом раствора, вынужденной гравитационной и электроконвекции. Расчет одной теоретической ВАХ требует несколько недель, поэтому заполнение базы предполагается продолжить и в 3 году выполнения проекта. Этот комплекс программ и база данных теоретических и экспериментальных ВАХ может использоваться в научных и прикладных исследованиях для анализа любых временных рядов, а не только ВАХ, гальванограмм, потенциограмм, электрохимических шумов.

2) Для анализа конкретных теоретических ВАХ использовались основные методы анализа временных рядов: вычисление чисел Херста, показателя Ляпунова, Фурье - анализ и вейвлет – анализ, и т.д. Однако в отличие от работ Тимашева, Будникова и др., здесь **впервые** проанализированы теоретические ВАХ и, поэтому результаты анализа ВАХ сопоставлены с внутренними, тонкими, особенностями процесса тепломассопереноса, определенными теоретически с использованием соответствующих математических моделей. Например, впервые выявлена соотношение омического и миграционного токов от величины скачка потенциала, исследована роль тока смещения.

3) Проведены экспериментальные исследования зависимости ВАХ, от скорости вынужденной конвекции, начальной концентрации и соотношения ширины канала к ее длине и от характеристик ионообменных мембран и т.д.,

как по отдельности, так и в виде комплексов параметров, определенных теоретически в оригинальной мембранной ячейке установка [Пат. 100276 РФ, МПК51 G01N27/40 (2006.01) Устройство для комплексного исследования массообменных и электрохимических характеристик ионообменной мембраны / Н.Д. Письменская, В.В. Никоненко, Н.А. Мельник, Е.И. Белова - № 2010129861/28; Заявл. 16.07.2010; Оpubл. 10.12.2010.] в условиях совместного действия всех основных процессов, происходящих в канале обессоливания ЭДА методами вольтамперометрии и хронопотенциометрии, при заданном гидродинамическом режиме прокачки раствора и контролируемом угле наклона мембранного пакета относительно силы тяжести Земли.

Апробация результатов реализации Проекта на научных мероприятиях (участие в научных мероприятиях по тематике Проекта за период, на который был предоставлен грант) (каждое мероприятие с новой строки, указать название мероприятия, ФИО члена коллектива и тип доклада)

1. Международная научно-практическая конференция 24.10.2020 Краснодар, Шкоркина И.В., Чубырь Н.О., Гудза В.А., Уртенев М.А.Х. (устный докладчик)
2. XVI Всероссийской научно-практической конференции (19 июня 2020 г.) Краснодар, Шкоркина И.В., Гудза В.А., Уртенев М.А.Х. (устный докладчик)
3. Web conference in celebration of the 60th anniversary of Professor A.N. Filippov «Membrane Process Modeling», Москва, Уртенев М.А.Х., Коваленко А.В., Гудза В.А., Чубырь Н.О. (устный докладчик)

Публикации

1. *Chubyr N.O., Gudza V.A., Urtenov M.A.Kh., Shkorkina I.V.* Prediction and analysis of current–voltage characteristic of transfer of binary salt ions in diffusion layer / *International Journal of Mechanical and Production Engineering Research and Development*. 2020. Т. 10. № 3. С. 4757-4764
2. Шкоркина И.В., Чубырь Н.О., Гудза В.А., Уртенев М.А.Х. Вольтамперная характеристика нестационарного переноса ионов 1:1 соли в сечении канала обессоливания. Моделирование, оптимизация и информационные технологии. 2020;8(3). Доступно по: https://moit.vivt.ru/wp-content/uploads/2020/08/ShkorkinaSoavtors_3_20_1.pdf DOI: 10.26102/2310-6018/2020.30.3.020
3. Узденова А.М., Чубырь Н.О., Уртенев М.А.Х., Коваленко А.В. Двумерная модель стационарного переноса бинарного электролита в гальваностатическом режиме / *Научный журнал «Моделирование, оптимизация и информационные технологии»* 2019;7(4). Режим доступа: https://moit.vivt.ru/wp-content/uploads/2019/11/UzdenovaSoavtors_4_19_1.pdf

4. Коваленко А.В., Уртенев М.А.Х. Creation of an artificial intelligence system for analysis of theoretical Current-Voltage curve / Trends in computer science and information technology 2020, 5(1), DOI: <https://dx.doi.org/10.17352/tcsit.000011>
5. Шкоркина И.В., Чубырь Н.О., Гудза В. А., Уртенев М.А.Х. Вольтамперная характеристика нестационарного переноса ионов бинарной соли в диффузионном слое / **REFERATOTECH** : материалы Международной научно-практической конференции: сборник статей / ФГБОУ ВО «Кубан. гос. технол. ун-т». – Краснодар. Т. 2. – 2020. – С 305-310 с.
6. Шкоркина И.В., Гудза В. А., Уртенев М.А.Х. Проблема расчета плотности тока для нестационарного переноса ионов 1:1 соли в сечении канала обессоливания и методы ее решения/ Математические методы и информационно-технические средства : материалы XVI Всерос. науч.-практ. конф., – Краснодар : Краснодарский университет МВД России, 2020. – С.119-122.