

# ПАРАЛЛЕЛЬНЫЕ ГЕНЕТИЧЕСКИЕ АЛГОРИТМЫ ПРИ ОПРЕДЕЛЕНИИ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА АНОДНОГО РАСТВОРЕНИЯ ЖЕЛЕЗА В КИСЛЫХ СРЕДАХ

М.А. Малеева, А.Р. Еникеев, И.М. Губайдуллин

Свойства самых разнообразных систем – биологических, физических, электрохимических и многих других – удобно изучать путем наблюдения за откликом системы на слабое внешнее воздействие. Импедансный метод позволяет это делать с высокой эффективностью. В данной работе рассматривается применение импедансного метода для моделирования анодного растворения железа в электролите и исследования кинетических параметров данной реакции с использованием технологий параллельных вычислений..

Изучение закономерностей анодного растворения железа в водных электролитах, является задачей исследований 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.

Целью данной работы является разработка пакета программ для определения кинетических констант последовательных и параллельных стадий анодного растворения железа в электролитах. Практическая цель работы состоит в реализации параллельных алгоритмов поиска кинетических констант на графических ускорителях и проверке адекватности полученного решения.

Применение импедансного метода для изучения электрохимических систем связано с преодолением ряда трудностей, обусловленных сложностью исследуемых объектов. Поэтому только при правильном проведении импедансного исследования можно получить существенную информацию о кинетике доминирующих реакций, об эволюции процессов и о многих других явлениях, которые не могут быть обнаружены при помощи иных методов. Развитие техники эксперимента, методов анализа и теории импедансного моделирования привело к качественно новому этапу переосмысления подхода, который обобщенно можно назвать электрохимической импедансной спектроскопии. Это подход исследования двойного электрического слоя, механизма и кинетики процессов на границе электрод - электролит. Методическая часть, использованные реактивы и основные результаты рассмотрены в работе [2]. Эксперимент основан на измерении полного сопротивления (импеданса) электрохимической ячейки и зависимости этого сопротивления от частоты переменного тока. Сущность метода ИС состоит в подаче возмущающего синусоидального сигнала малой амплитуды на исследуемую систему и изучении вызванного им сигнала-отклика на выходе. Во всех областях науки экспериментальные данные (полученные методом ИС – не исключение) интерпретируются в терминах «моделей», несмотря на то что модель является нашим восприятием реальности. Модели, используемые для интерпретации импедансных данных, разделяются на аналоговые и физические. Аналоговые модели почти всегда имеют форму электрических эквивалентных схем и не способны описать физико-химические свойства системы, а только воспроизводят их схематично. Физические модели, напротив, нацелены не только на воспроизводство самого феномена, но и на объяснение механизма процессов, происходящих на границе раздела в терминах действующих физико-химических концепций. Поскольку задачей исследователя, использующего ИС, является изучение механизма переноса заряда, то простое применение аналоговой модели не позволяет провести полный анализ экспериментальных данных. Далее рассмотрим совместное применение двух моделей.

Модель процесса можно представить следующим образом (рис 1).

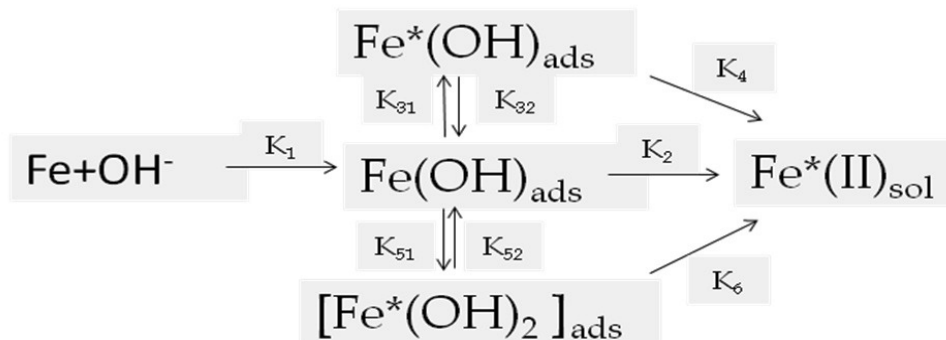


Рис. 1

Активное растворение железного электрода происходит в соответствии с реакционной схемой (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.

$$\begin{aligned}V_1 &= k_1(1 - \theta_1 - \theta_2 - \theta_3) \\V_2 &= k_2\theta_2 \\V_3 &= k_{31}\theta_1 - k_{32}\theta_2 \\V_4 &= k_4\theta_2 \\V_5 &= k_{51}\theta_1 - k_{52}\theta_3 \\V_6 &= k_6\theta_3\end{aligned}$$

Предполагается, что адсорбция-десорбция компонентов происходит по закону Ленгмюра, обозначает  $\theta_1 = \Gamma_1/\Gamma_{max}$  степень заполнения поверхности частицами типа Fe(I), степень заполнения  $\theta_2 = \Gamma_2/\Gamma_{max}$  - частицами Fe\*(I), а  $\theta_3 = \Gamma_3/\Gamma_{max}$  - частицами Fe\*(II). Можно считать,  $\Gamma_{max}$  что - предельная поверхностная концентрация, одинаковая для всех типов адсорбированных частиц. При этом скорость элементарных стадий экспоненциально зависит от потенциала электрода, причем соответствует скорости  $j$ -той стадии в анодном направлении.

$$k_{il} = k_{il}^0 e^{(n_i)(b_i)E}, i = 1, 2, 3$$

где  $b_i = B_i F / RT$ ,  $n_i$  – число электронов, переносимых на стадии  $i$   $B_i$  – коэффициент переноса этой стадии.

На основе работ[4] находим выражение для адмиттанса кинетики в виде дробно-рационального выражения:

$$Y_k = \frac{(E_2 p^2 + E_{4p} + E_6)}{(p^3 + T_{2p}^2 + T_{4p} + T_6)} \quad (1)$$

Где  $p = i\omega$ ,  $\omega$  - угловая частота.

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

Из выражения (1) получаем следующую систему уравнений:

$$\begin{aligned}
E_2 &= w_1 + w_2 + w_3 + w_5 \\
E_4 &= w_1(w_3 + w_5) + w_2(w_{32} + w_{52}) + w_{52}w_3 + w_{51}w_{32} \\
E_6 &= w_1(w_{52}w_3 + w_{51}w_{32}) + w_2w_{32}w_{52} \\
i_0 &= F(n_1V_{1E} + n_2V_{2E} + n_3V_{3E} + n_4V_{4E} + n_5V_{5E} + n_6V_{6E}) \\
T_2 &= F[(-n_1w_1 + n_2w_2 + n_3w_{31} + n_5w_{51})(V_{1E} - V_{2E}) + V_{3E}(-n_2w_2 + n_4w_4 - n_3w_3 - n_5w_{51}) + \\
&+ V_{5E}(-n_2w_2 - n_3w_{31} - n_5w_5 + n_6w_6)] \\
T_4 &= F[[-n_1w_1(w_3 + w_5) + n_2w_2(w_{32} + w_{52}) + -w_{31}(n_3w_{52} + n_4w_4) + w_{51}(n_5w_{32} + n_6w_6)] \\
&(V_{1E} - V_{2E}) + V_{3E}[-w_2[(n_1 + n_2)w_1 + n_2w_{52}] - n_3[w_3(w_1 + w_{52}) + w_{32}(w_2 + w_{51})] + \\
&+ n_4w_4(w_1 + w_2 + w_5) - n_5w_1w_{51} - n_6w_6w_{51}] + V_{5E}[-w_2[(n_1 + n_2)w_1 + n_2w_{32}] - n_5[w_5(w_1 + w_{32}) + \\
&+ w_{52}(w_2 + w_{31})] + n_6w_6(w_1 + w_2 + w_3) - n_3w_1w_{31} - n_4w_4w_{31}]] \\
T_6 &= F[[-n_1w_1(w_{32}w_5 + w_{31}w_{52}) + n_2w_2w_{32}w_{52} + n_4w_4w_{31}w_{52} + n_6w_6w_{51}w_{32}](V_{1E} - V_{2E}) + \\
&[V_{3E}[-(n_1 + n_2)w_1w_{52}w_{52} - n_3E_6 + n_4w_4(w_1w_5 + w_2w_5) - n_6w_6w_1w_{51}] + \\
&+ V_{5E}[-(n_1 + n_2)w_1w_{32}w_2 - n_5E_6 + n_6w_6(w_1w_3 + w_2w_{32}) - n_4w_4w_1w_{31}]] \\
i_a &= F\Gamma_{iss}((n_1 + n_2)w_2 + n_4(w_4K_2) + n_6(w_6K_3)) \\
w_i &= w_{i0}e^{bE}
\end{aligned} \tag{2}$$

где  $w_i$  - константы скорости  $i$  стадии,  $b_i$  - Тафелевские коэффициенты  $i$  стадии,  $F$  - постоянная Фарадея, ( $Кл*моль$ ),  $i_0$  - величина адмиттанса при бесконечно большой частоте,  $i_a$  - стационарный ток (скорость реакции при данном потенциале  $E$ ).

Для количественного описания экспериментальных годографов использовали эквивалентные схемы, которые содержат 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). Импеданс такой схемы рассматривается в виде

$$Z = R_s + 1/(C_p + Y_f) \tag{3}$$

Экспериментальные значения элементов эквивалентной схемы использовали при расчете кинетических констант элементарных стадий активного растворения железа, полагая, что реакцию схему этого процесса можно отождествить со схемой на рис. 1. Существует связь между коэффициентами уравнения (1) и параметрами электрической эквивалентной схемы в различных средах:

Таблица 2. Связь между параметрами передаточной функции и параметрами эквивалентной схемы.

Сульфатн ый(I)	Сульфатный(II)	Цитратный(I)	Цитратный(II)
$a_0 = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_1}$	$a_0 = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}$	$a_0 = \frac{1}{R_1}$	$a_0 = \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_3}$
$E_2 = \frac{1}{C_1R_1} + \frac{1}{C_2R_2}$	$E_2 = \frac{R_1}{L_1} + \frac{1}{C_2R_2}$	$E_2 = \frac{L_1R_2 + L_2R_1}{L_1L_2}$	$E_2 = \frac{1}{C_1R_1} + \frac{1}{C_2R_2} + \frac{1}{C_3R_3}$
$E_4 = \frac{1}{C_1C_2R_1R_2}$	$E_4 = \frac{R_1}{C_2L_1R_2}$	$E_4 = \frac{R_1R_2}{L_1L_2}$	$E_4 = \frac{C_1R_1 + C_2R_2 + C_3R_3}{C_1C_2C_3R_1R_2R_3}$
$E_6 = 0$	$E_6 = 0$	$E_6 = 0$	$E_6 = \frac{1}{C_1C_2C_3R_1R_2R_3}$
$T_2 = \frac{1}{C_1R_1^2} + \frac{1}{C_2R_2^2}$	$T_2 = \frac{1}{L_1} - \frac{1}{C_2R_2^2}$	$T_2 = \frac{L_1 + L_2}{L_1L_2}$	$T_2 = \frac{1}{C_1R_1^2} + \frac{1}{C_2R_2^2} + \frac{1}{C_3R_3^2}$
$T_4 = 0$	$T_4 = \frac{1}{C_2L_1R_2} - \frac{1}{R_2} \frac{R_1}{C_2L_1R_2}$	$T_4 = \frac{R_1 + R_2}{L_1L_2}$	$T_4 = \frac{C_1 + C_2 + C_3}{C_1C_2C_3R_1R_2R_3} - \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} + \frac{1}{R_3}\right) \frac{C_1R_1 + C_2R_2 + C_3R_3}{C_1C_2C_3R_1R_2R_3}$
$T_6 = 0$	$T_6 = 0$	$T_6 = 0$	$T_6 = 0$

В дальнейшем, на основе математического описания (2) был проведен поиск кинетических констант. Задача сводится к минимизации функционала невязки между экспериментальными и расчетными данными. Для поиска решений данной системы уравнений был выбран генетический алгоритм [5,6].

На первом шаге алгоритма вычислений в качестве функционала невязки рассматриваем следующий функционал:

$$F = \sqrt{Z_{\text{exp}}^2 - Z_{\text{ras}}^2} \quad (4)$$

Для минимизации заданной целевой функции F (4) итерационный процесс реализован следующим образом.

Первая итерация: порождение начальной популяции. Случайно создаются наборы (Rt, R1, R2, R3, L1, L2, L3) для поиска значений эквивалентной схемы, с проверкой и отсеиванием всех непригодных особей.

Промежуточная итерация: шаг от текущей к следующей популяции. Основной шаг алгоритма состоит в создании нового поколения особей, используя операции селекции, мутации, кроссовера и добавления новых элементов. Полученные особи-потомки добавляются в популяцию после переоценки. Новую особь добавляем взамен самой плохой старой особи, при условии, что значение функционала невязки на новой особи меньше значения функции на старой особи.

Последняя итерация: итерации заканчиваются либо после исполнения заданного числа шагов или после достижения заданного значения функции F. На основе первого шага алгоритма находим значения параметров эквивалентной схемы. По этой же схеме ищем значения констант скоростей реакции, только в качестве критерия оптимизации рассматриваем условие минимизации электро-химических и эквивалентных параметров ( $i_0, i_a, E_2, E_4, E_6, T_2, T_4, T_6$ ), а в качестве начальной популяции рассматриваем наборы  $w_i$  и  $b_i$ .

Предложенный алгоритм был применен для поиска кинетических параметров реакции анодного растворения в сульфатных и цитратных растворах в области потенциалов активного растворения железа -0.26 / -0.18 В. Параллельная реализация генетического алгоритма была выполнена для графических процессоров NVIDIA GEFORCE GTS 450. В конце итераций среди всех потоков выбирается лучшее решение. Величина популяции составила 98304 значений. Используемый генетический алгоритм позволил найти кинетические параметры в сульфатных и цитратных растворах. В сравнение с [7] данная реализация алгоритма получилась в разы эффективнее.

Используя результаты вычислений параметров эквивалентной схемы, были найдены кинетические характеристики элементарных стадий растворения железа в цитратных и сульфатных, представлены в табл.2. Значение целевой функции для представленных данных  $F = 0.574$ .

Таблица 2. Значения тафелевских коэффициентов  $b_j$  скорости элементарных стадий  $w_j$  процесса анодного растворения железа в кислом сульфатном растворе (pH 1.3) и цитратном растворе (I)

№ стадии	$b_j, \text{В-1}$	$W_j \text{ 1/сек}$	$b_j, \text{В-1}$	$W_j \text{ 1/сек}$
1	36.3794	50582.1	39	$2.99 \cdot 10^6$
2	14.246	1593.7	10	$2.45 \cdot 10^6$
31	33.5923	377.808	0	1.5
32	4.80768	0.251	10	0.021
4	30.71	42090.1	23	$4.99 \cdot 10^3$
51	19.6109	47.0205	25	$4.95 \cdot 10^3$
52	14.6842	0.99227	3	0.052
6	22.2	100988	15	202

Найденные кинетические параметры описывают поведение импеданса системы в цитратном и сульфатном растворах, в целом моделируя импеданс систем.

В результате исследовательской работы найдены кинетические константы последовательных и параллельных стадий анодного растворения железа в сульфатных и цитратных растворах. В задаче поиска кинетических параметров растворения металлов использование технологии Cuda для параллельной реализации генетического алгоритма позволяет получить существенное ускорение. В дальнейшем, планируется использование усложненной математической модели для улучшения полученной модели.

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. Keddani 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. Goldberg, D. E. Genetic Algorithms, in Search, Optimization and Machine Learning. Reading, MA: Addison-Wesley, 1989.
6. Koza, J. Genetic Programming. Cambridge: The MIT Press, 1992.
7. М.А. Малеева, А.И. Маршаков, А.Р. Еникеев, И.М. Губайдуллин Определение физико-химических параметров процесса анодного растворения железа в кислых средах с использованием технологий параллельных вычислений(с. 455–461)//Параллельные вычислительные технологии (ПаВТ'2013): труды международной научной конференции (1–5 апреля 2013г., г. Челябинск). Челябинск: Издательский центр ЮУрГУ, 2013. 637 с.