

## МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ПАССИВАЦИИ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ ПРИ ИХ АНОДНОЙ ПОЛЯРИЗАЦИИ

Коробов В.И., Петренко Л.В.

Днепропетровский национальный университет, korvik58@mail.ru

Явления пассивации играют важную роль в формировании коррозионного поведения различных металлов и сплавов.

При математическом моделировании процессов пассивации металлической поверхности исходили из следующих допущений:

- ионизация металла при его анодной поляризации реализуется стадийно, по механизму последовательного переноса электронов;
- при стадийной ионизации образуются различные адсорбированные частицы; количественное описание адсорбционных явлений может быть проведено в рамках ленгмюровской теории;
- суммарный процесс анодного растворения и пассивации включает ряд равновесных стадий, к которым применим принцип квазиравновесного приближения;
- в области вторичной пассивации возможно образование оксидов (гидроксидов) нестехиометрического состава.

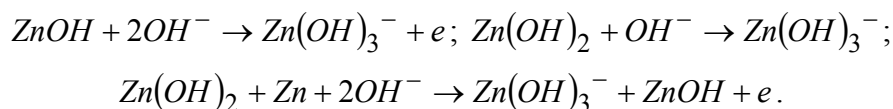
На основании высказанных допущений получены аналитические уравнения, описывающие для ряда металлов теоретический ход анодной стационарной поляризационной кривой электрода:

$$i = f(k_i, K_j, \theta_z, \varphi),$$

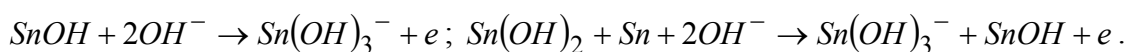
где  $i$  - плотность тока на электроде;  $k_i$  - константы скоростей замедленных стадий;  $K_j$  - термодинамические константы равновесных стадий;  $\theta_z$  - степени заполнения поверхности адсорбированными частицами;  $\varphi$  - потенциал электрода.

Экспериментальная проверка полученных уравнений проведена на следующих объектах: цинк и олово в растворах NaOH, никель в растворе H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, электроды из гальванических сплавов Zn-Sn, Zn-Ni в щелочных растворах. Об адекватности моделей свидетельствует не только совпадение расчетных и экспериментальных поляризационных характеристик электродов, но и соответствие вычисленных средствами нелинейной аппроксимации (Mathcad 11.2) термодинамических параметров литературным данным. Найдены корреляционные соотношения между величинами потенциалов первого максимума и активностями компонентов раствора. Полученные результаты дают основание считать, что кинетическими значимыми стадиями при анодной пассивации являются следующие.

1. Цинк в растворах щелочи:



2. Олово в растворах щелочи:



3. Никель в кислых сульфатных растворах



Показано, что в определенной области потенциалов полученные уравнения могут быть применимы для описания процессов анодного растворения цинковых электролитических сплавов различного химического состава. При этом анодное поведение образцов сплава в области первичной пассивации полностью определяется кинетикой растворения более электроотрицательного компонента. В то же время существенное значение имеет фазовый состав исследуемого сплава. Полученные результаты могут быть использованы для прогнозирования функциональных свойств легированных цинковых покрытий.

## КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ОКИСЛИТЕЛЬНОЙ СОРБЦИИ СЕРОВОДОРОДА НА АКТИВИРОВАННЫХ УГЛЯХ

Тарасенко Ю.А., \*Безносик Ю.А., Хаврюченко В.Д., \*Яценко С.А.

Институт сорбции проблем эндоэкологии НАН Украины, tarasenko@ispe.kiev.ua

\*Национальный технический университет Украины «КПИ», yu\_beznosyk@ukr.net

Сероводород, как и низшие меркаптаны, достаточно распространенные соединения в окружающей среде. С одной стороны они создают массу проблем в связи с загрязнением атмосферы, а с другой - могут служить источниками дешевого сырья для химической промышленности. Сероводород может служить энергетическим ресурсом при его электрохимическом окислении кислородом воздуха, образуя в качестве побочного продукта элементарную серу. В связи с этим изучение закономерностей окисления сероводорода является актуальной теоретической и важной практической проблемой. Распространенным способом удаления сероводорода из газовых смесей является его каталитическое окисление кислородом воздуха на активных углях при комнатной или повышенной температуре.

В литературе по изучению механизма окисления  $H_2S$  отсутствует рассмотрение этого процесса на атомном уровне с привлечением методов квантовой химии. Поэтому в данной работе представлены результаты моделирования процессов взаимодействия сероводорода с активированным углем и его функциональными группами и участие молекулярного кислорода в процессе каталитического окисления. С учетом того, что в состав активированного угля входят различные кислородсодержащие функциональные группы, в том числе и хиноидные, мы предположили, что система  $H_2S$  – Хинон является хорошей моделью окислительной сорбции сероводорода на активных углях. Поэтому в данной работе было решено промоделировать с привлечением методов квантовой химии взаимодействие в системе  $H_2S$  – Хинон в газовой фазе и в присутствии молекул воды и активных углей с аналогичными группировками на поверхности. Для моделирования использовали кластерное приближение. Исходные  $H_2S$  и хинон, рассчитывали, исходя из стандартных длин связей и значений валентных углов. В качестве простейшей модели строения угля был использован графитоподобный кластер, аналогичный описанному в [1], но терминированный с одного края хиноидными группами. Для учета влияния растворителя на протекание этих процессов использовали супермолекулярное приближение, т.е. когда реагирующие молекулы или активные центры модельной системы окружаются набором молекул воды, положение которых оптимизируется. Таким образом, молекулы растворителя «отслеживают» протекание химической реакции, т.е. изменение пространственного и электронного строения реакционных центров, и отражают роль среды в процессе. Для моделирования химических превращений использовали стандартное приближение координаты химической реакции, которое базируется на понятии гиперповерхности потенциальной энергии (ГПЭ), где каждой точке на многомерной поверхности соответствует определенное взаимное расположение атомов. Удобной формой представления координаты химической реакции является график зависимости теплоты образования системы от координаты реакции, которая выражается в проекции на линию движения точки, определяющей взаимное расположение атомов в системе, на ГПЭ от исходных веществ к продуктам реакции. В связи с необходимостью