

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

расчета большого числа различных модельных систем с последующим переходом к кластерам активного угля, для подходящих моделей использовали полуэмпирический квантовохимический метод PM6, реализованный в программе 'QuChem' [2, 3]. Для более точного учета электронных эффектов, использовался неограниченный метод Хартри-Фока.

Основным энергетическим параметром, который используется в данной работе для описания состояния изучаемой системы, а также ее текущего положения на ГПЭ, является теплота образования, вычисляемая квантовохимически. Она соответствует термодинамически (экспериментально) определяемым значениям теплоты образования для отдельных молекул и вычисляется по формуле:

$$\Delta H_f = E_{Elect} + E_{Nuc} - \sum E_{el}^A + \sum \Delta H_f^A$$

где ΔH_f - теплота образования системы, E_{Elect} - общая электронная энергия, E_{Nuc} - энергия отталкивания, $\sum E_{el}^A$ - вычисляемая энергия образования газообразного атома из его иона и $\sum \Delta H_f^A$ - экспериментальные теплоты образования атомов.

Используя предложенную методологию, был проведен вычислительный эксперимент по изучению взаимодействия в системе H_2S - Хинон. Начальное приближение пространственного расположения взаимодействующих молекул было выполнено таким образом, чтобы атомы соседних молекул находились на расстояниях, превышающих сумму их Ван-дер-Ваальсовых радиусов для корректного представления исходных веществ без искажения их химического строения.

Проведенное моделирование взаимодействия хинона с молекулами сероводорода показало возможность прохождения данного процесса предпочтительно в триплетном состоянии и в водной среде. Исходные хиноидные структуры и молекулы сероводорода превращаются в гидрохиноны и гидрохинонные (фенольные) структуры и продукты окисления сероводорода. Образование аморфной смеси состава H_2S_x и продуктов ее дальнейших превращений (молекулярная сера S_8 и свободные молекулы сероводорода) характерно для процессов окислительной сорбции сероводорода на окисленном угле. Наличие сольватной (гидратной) оболочки вокруг хиноидных структур играет важную роль в реакциях молекулярных хинонов. Без сольватирующих молекул воды происходит присоединение серы к молекулярным хинонам, что останавливает реакцию. Однако в водной среде реакция проходит до конца, что можно объяснить сольватацией как молекул хинонов и гидрохинонов, так и сольватацией молекул сероводорода и продуктов его окисления, включая его радикалы. Использованный квантовохимический метод показывает, что атомы серы и другие ее кластеры водой не сольватируются, что соответствует наблюдаемой экспериментально несмачиваемости поверхности кристаллической серы жидкой водой. Критически важным для химизма процесса окисления молекул сероводорода на молекулярных хинонах и хиноидных структурах окисленного угля является мультиплетность системы или ее спиновое состояние. В синглетном состоянии молекула сероводорода не реагирует с молекулярными хинонами как в «чистом» виде, так и в растворе. Затрата незначительной энергии для перевода системы в триплетное состояние приводит к резкому повышению реакционной способности, что в результате дает значительный энергетический выигрыш, получающийся при прохождении химической реакции.

- 1) *Zhonghua Zhu, G.Q.(Max) Lu, Justin Finnerty, Ralph T. Yang.* Electronic structure methods applied to gas-carbon reactions. – Carbon, 2003, v. 41, No. 4, p. 635–658.
- 2) *Khavryutchenko V.* Computation vibration spectroscopy as a tool for investigation of complicated systems. - Eurasian ChemTech Journal, 2004, v. 6, No 3, p. 157-170.
- 3) *Khavryutchenko V.D., Khavryutchenko Al.V., Tarasenko Yu.A., Strelko V.V.* - Quantum chemical simulation of the carbonization process. Space and electronic structure of the active amorphous carbon nanoparticles. – Carbon'03, An International Conference on Carbon, Oviedo, July 6-10, 2003.