

УДК. 519.142.1+512.643.8

**Свердлова Ольга Леонидовна,**

к.т.н., Ангарский государственный технический университет,

e-mail: olgasv273@mail.ru

**Кондратьева Лариса Михайловна,**

к.х.н., Ангарский государственный технический университет,

e-mail: kondrateva\_lm@mail.ru

**Иванова Светлана Васильевна,**

к.г.-м.наук, Ангарский государственный технический университет,

e-mail: ivanova.sveta1264@yandex.ru

## **ГЛОБАЛЬНАЯ СТОХАСТИЧЕСКАЯ МОДЕЛЬ ПРОЦЕССА АДсорбЦИИ КИСЛОРОДА НА ПОВЕРХНОСТИ КРИСТАЛЛА**

**Sverdlova O.L., Kondrateva L.M., Ivanova S.V.**

## **GLOBAL STOCHASTIC MODEL OF ADSORPTION PROCESS OXYGEN IN THE CRYSTAL SURFACE**

**Аннотация.** В статье предложена глобальная стохастическая модель взаимодействия кислорода с поверхностью твердого тела. Построенная модель учитывает стадию взаимодействия контактирующих фаз и следует из микроскопической модели при наличии случайного перемешивания частиц на поверхности.

**Ключевые слова:** стохастическая модель, процесс адсорбции, хемосорбция, элементарные стадии, локальное окружение, элементарные акты, случайный процесс, энергия активации, константы скоростей.

**Abstract.** The article proposed a global stochastic model of the interaction of oxygen with the surface of iron monosulfide. The constructed model takes into account the stage of interaction of the contacting phases and follows from the microscopic model in the presence of random mixing of particles on the surface.

**Key words:** stochastic model, adsorption process, chemisorption, elementary stages, local environment, elementary acts, random process, activation energy, rate constants.

Исследование процессов, происходящих на границе раздела фаз газ-твердое тело, имеет значительный теоретический и прикладной интерес. Описание событий в этой бесконечно тонкой, с макроскопической точки зрения, области, представляет довольно сложную задачу. Один из наиболее эффективных способов решения подобных задач – математическое моделирование. В процессе моделирования задачу упрощают, используя наглядные модели слоя конечной толщины (мономолекулярного слоя), в которых фигурируют абсолютные количества адсорбированного вещества. Построение общей математической модели нелинейной динамики взаимодействия на границе раздела фаз газ-твердое тело, обусловленного физическими и химическими силами, включает в себя модель расчета скорости процесса. Скорость подобных реакций и оптимальные условия ее проведения можно найти как суммарный многостадийный процесс, основанный на знании скоростей элементарных актов [1]. В связи с этим возникает необходимость учета реальных свойств реакционной

системы: неоднородности поверхности адсорбента, латеральных взаимодействий между адсорбированными частицами и перестройки поверхности в ходе каталитических процессов. Учет всевозможных факторов для неоднородных поверхностей возможен в рамках ограничения пространственной области реакционной системы. Поэтому моделирование динамики изучаемой реакции целесообразнее проводить в системах с малым числом реагирующих частиц, где поверхность адсорбента насчитывает несколько тысяч поверхностных атомов. В качестве моделей следует использовать стохастические.

Описание кинетики процессов, происходящих на поверхности, составляет иерархическую последовательность математических моделей [1]:

1) микроскопическая стохастическая модель, учитывающая влияние латеральных взаимодействий между адсорбированными частицами на скорости элементарных стадий и являющаяся наиболее детальной [2, 3];

2) глобальная стохастическая модель, которая следует из микроскопической при наличии случайного перемешивания частиц на поверхности кристалла и позволяет учитывать влияние спонтанных флуктуаций на эволюцию реакционной системы при небольших размерах адсорбента;

3) глобальная детерминистическая модель, следующая из стохастической, если число поверхностных атомов бесконечно велико.

Цель работы заключается в построении глобальной стохастической модели адсорбции кислорода на неоднородной поверхности адсорбента, учитывающей стадию взаимодействия контактирующих фаз. Пример построенной микроскопической стохастической модели данного взаимодействия рассматривается в [4, 5].

В настоящее время для описания состояния реального адсорбционного слоя используют решеточные модели, которые применимы к поверхностям кристаллических адсорбентов. Для построения модели в качестве адсорбента выбран моносulfид железа ( $FeS$ ). Его кристаллическая решетка имеет неоднородную, но симметричную структуру и, в отличие от исследованных примеров [2], вступает в реакцию с кислородом [5]. Реакция хемосорбции всегда сопровождается перестройкой поверхностного слоя, вызванного адсорбцией  $O_2$ . Однако в первом приближении можно не учитывать изменение структуры кристаллической решетки, если заполнение адсорбционного слоя достаточно высокое. По этим причинам рассматривается модель в терминах плоскостного покрытия поверхности адатомами кислорода.

Имеется двумерная квадратная решетка, содержащая  $L = M \cdot N$  узлов. Реакция рассматривается как случайный марковский процесс с дискретным множеством состояний для потока элементарных событий, проходящих на фрагменте  $Q(M, N)$  решетки моносulfиды железа ( $FeS$ ).

Каждый узел  $i$  фрагмента квадратной решетки имеет четыре первых и четыре вторых соседних узла, принадлежащих множествам  $\omega_1(i)$  и  $\omega_2(i)$  соответственно (рисунок 1).

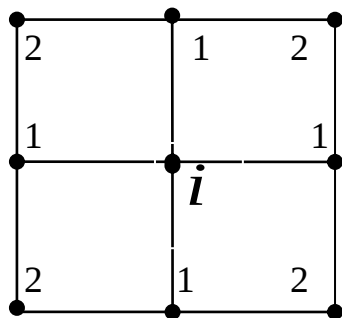


Рисунок 1 – Первые и вторые соседние узлы для узла  $i$

Реакция адсорбции является многостадийным процессом и состоит из следующих актов кинетической схемы:

- 1) адсорбция  $O_2 \quad (O_2)_{gas} + (*)_i + (*)_j \rightarrow (O)_{adc,i} + (O)_{adc,j}$ ;
- 2) десорбция  $O_2 \quad (O)_{adc,i} + (O)_{adc,j} \rightarrow (O_2)_{gas} + (*)_i + (*)_j$ ;
- 3) образование  $SO_2 \quad (O)_{adc,i} + (S)_i \rightarrow (SO)_{gas} \uparrow + (*)_i + (*)_j$ ;
- 4) образование  $FeO \quad (O)_{adc,i} + (Fe)_i \rightarrow (FeO)_i$ ;
- 5) миграция  $O \quad (O)_{adc,i} + (*)_j \rightarrow (*)_i + (O)_{adc,j}$ ,

где  $(*)_i, (*)_j$  – свободные узлы решетки с номером  $i$  и  $j$ ;  $j \in \omega_\eta(i)$ , где  $\omega_\eta(i)$  – множество узлов решетки, расположенных на расстоянии  $\eta$ -го соседства от узла с номером  $i$ ;  $(O)_{adc,i}$  – адсорбированные частицы в узле  $i$ ;  $(SO)_{gas}, (O_2)_{gas}$  – молекулы газовой сферы.

При осуществлении двухузельного элементарного акта активизированная частица занимает сразу два соседних узла  $i$  и  $j$ . Для пары  $(i, j)$  первые и вторые идеальные узлы принадлежат множествам  $\omega_1(i, j)$  и  $\omega_2(i, j)$  (рисунок 2)

$$\omega_1(i, j) = \{k : k \in \omega_1(i) \cup \omega_1(j), k \neq i, k \neq j\},$$

$$\omega_2(i, j) = \{k : k \in \omega_2(i) \cup \omega_2(j), k \notin \omega_1(i), k \notin \omega_1(j)\},$$

$$j \in \omega_1(i), i = \overline{1, L}; \dim(\omega_1(i, j)) = 6, \dim(\omega_2(i, j)) = 4, \omega_1(i, j) \cap \omega_2(i, j) = \emptyset.$$

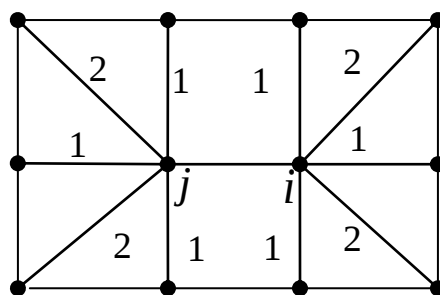


Рисунок 2 – Первые и вторые соседние узлы пары  $(i, j)$

Глобальная стохастическая модель следует из микроскопической, если от описания эволюции адсорбционного слоя в терминах заполнения всех узлов решетки перейти к подробному описанию в терминах общего числа частиц кислорода, адсорбированных на поверхности моносulfида железа. Такой переход можно осуществить, если предположить отсутствие корреляций в расположении адсорбированных частиц. Достичь подобного результата можно при условии, что скорость миграции значительно превышает скорость остальных процессов.

Пусть  $N_p = N_p(t)$  – общее число частиц сорта  $p$  на фрагменте  $L = M \cdot N$ ,  $\theta_p$  – их концентрация:

$$\theta_p = \frac{N_p}{L}, \quad 0 \leq N_p \leq L, \quad \sum_p N_p = L, \quad 0 \leq \theta_p \leq 1, \quad p = \overline{0, N_{adc}} \text{ или } p \in \{*, O\}.$$

В рассматриваемом механизме реакции допускаем независимость протекания элементарных стадий друг от друга, т.е. величина константы скорости элементарной химической реакции не зависит от того, какие элементарные реакции протекают в данной системе одновременно [4]. Кинетические уравнения, описывающие скорости элементарных реакций, связывают процессы, протекающие на микроскопическом уровне и экспериментально наблюдаемые явления [6].

Поскольку число узлов поверхности адсорбента конечно и равно  $L$ , то концентрации могут принимать дискретный ряд значений. Исходя из предположения о случайном расположении адсорбированных частиц на фрагменте решетки, суммарные по всем узлам (по всем парам узлов) скорости одноузельных (двухузельных) процессов вычисляются на основе теории абсолютных скоростей реакций по формулам:

$$\begin{aligned}
\hat{V}_1 &= 2L \cdot P_{O_2} \cdot K_1 \cdot \theta_0 \theta_0 \cdot \hat{I}_1, \\
\hat{V}_2 &= 2L \cdot K_2 \cdot \theta_1 \theta_1 \cdot \hat{I}_2, \\
\hat{V}_3 &= 2L \cdot P_{O_2} \cdot K_3 \cdot \theta_1 \theta_1 \cdot \hat{I}_3, \\
\hat{V}_4 &= L \cdot P_{O_2} \cdot K_4 \cdot \theta_1 \cdot \hat{I}_4,
\end{aligned} \tag{2}$$

$$\hat{I}_\alpha = \prod_{\eta} \left( \sum_p \theta_p \cdot \exp(\beta \varepsilon_{\alpha \eta p}) \right)^{m_{\alpha \eta}}, \tag{3}$$

где  $\varepsilon_{\alpha \eta p}$  – энергетический параметр взаимодействия,  $\alpha (\alpha = \overline{1, N_{act}})$  – номер стадии,  $\eta$  – номер соседства ( $\eta = 1, 2$ ),  $p$  – сорт адсорбированной частицы ( $p \in \{*, O\}$ );  $m_{\alpha 1} = m_{\alpha 2} = 4$  для одноузельных процессов,  $m_{\alpha 1} = 6, m_{\alpha 2} = 4$  для двухузельных [7, 8]. Константы скоростей элементарных стадий вычисляются по формуле Аррениуса

$$K_\alpha = k_\alpha \cdot \exp(-\beta E_\alpha), \alpha = \overline{1, N_{act}},$$

где  $\beta = 1/(RT)$ ;  $R$  – универсальная газовая постоянная;  $k_\alpha, E_\alpha$  – предэкспоненциальный множитель и энергия активации стадии с номером  $\alpha$  [9]. Процессы, не изменяющие общее число частиц сорта  $p$  на фрагменте  $L$ , выпадают из рассмотрения. В данном случае это процесс миграции.

Численные расчеты поставленной задачи для двумерной области можно получить с помощью динамического метода Монте-Карло. Фактически, этот метод позволяет провести компьютерный эксперимент, дающий возможность не только проверить правильность существующих представлений о системе, но и предложить новую интерпретацию экспериментальных данных. Алгоритм реализации данного метода состоит из пяти этапов:

1. задание начальных значений  $N_p(0)$ .
2. вычисление скоростей  $\hat{V}_\alpha(t_1)$  по формулам (2).
3. вычисление времени нахождения системы в текущем состоянии [2, 4] и определение нового момента времени  $t_2$ .
4. выбор события  $\alpha_* = \overline{1, 4}$ , произошедшего в момент времени  $t_2$ .
5. изменение значений  $N_p$  в зависимости от выбранного номера  $\alpha_*$  и переход к пункту 2 при  $t_1 = t_2$ .

Построенная глобальная стохастическая модель позволяет расширить изучение эволюции нелинейной динамики взаимодействия на границе раздела фаз газ-твердое тело и произвести качественный анализ сравнения результа-

тов моделирования по двум моделям: микроскопической стохастической [4] и глобальной стохастической.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Свердлова О.Л., Кондратьева Л.М. Общий подход к описанию нелинейной динамики взаимодействия на границе раздела фаз газ-твердое тело // Вестник АНГТУ. 2019. №13. С. 97-100.

2. Макеев А.Г., Семендяева Н.Л. Автоколебания скорости гетерогенной каталитической реакции: сравнение детерминистического и стохастического подходов к моделированию // Математическое моделирование. 1996. Т8. №8. С 76-96.

3. Свердлова О.Л., Добрынина Н.Н., Евсеева Л.Г., Туркина Н.Н. Математическое моделирование затухания автоколебаний адсорбции кислорода на неоднородной поверхности с использованием стохастического подхода // Современные технологии. Системный анализ. Моделирование. Иркутск. 2015. № 4. С. 88-91.

4. Свердлова, О.Л. Автоматизация управления технологическими процессами разделения газов в промышленности: дис....канд. технич. наук: 05.13.06: защищена 19.06.2014: утв. 05.11.2014 / Свердлова Ольга Леонидовна. – И., 2014. – 117 с. – Библиогр.: с. 43-63.

5. Свердлова О.Л., Иванова С.В., Туркина Н.М. Математическая модель процесса взаимодействия кислорода с поверхностью моносulfида железа // Вестник АГТА. 2014. № 8. С. 118-122.

6. Товбин Ю.К. Теория абсолютных скоростей реакций на границе раздела фаз газ-твердое тело // Электрохимия. 2009. Т.45. №9. С. 1030-1045.

7. Макеев А.Г., Семендяева Н.Л. Автоколебания скорости гетерогенной каталитической реакции: сравнение детерминистического и стохастического подходов к моделированию // Математическое моделирование. 1996. Т8. №8. С 76-96.

8. Макеев А.Г., Семендяева Н.Л. Сравнение стохастического и детерминистического подходов к моделированию мономолекулярной термодесорбции // Математическое моделирование. 1995. Т.7. №8. С. 29-40.

9. Глестон С., Лейдлер К., Эйринг Г. Теория абсолютных скоростей реакций: [пер. с англ.]. М.: ИИЛ, 1948. С.10-30.