

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Багоцкий В. С., Осетрова Н. В., Скундин А. М. Топливные элементы. Современное состояние и основные научно-технические проблемы // Электрохимия. – 2003. – Т. 39. – № 9. – С. 1027.
2. Иванчев С. С., Мякин С. В. Полимерные мембраны для топливных элементов: получение, модифицирование, структура, свойства // Успехи химии. – 2010. – Т. 79. – № 2. – С. 117.
3. Kosmala B., Schauer J. Ion-exchange membranes prepared by blending sulfonated poly(2,6-dimethyl-1,4-phenylene oxide) with polybenzimidazole // J. Appl. Polym. Sci. – 2002. – V. 85. – P. 1118.
4. Ponomarev I. I., Razorenov D. Yu., Ponomarev Iv. I., Volkova Yu. A., Skupov K. M. Synthesis and studies of polybenzimidazoles for high-temperature fuel cells // Russian journal of electro-chemistry. – 2014. – V. 50. – № 7. – P. 694.
5. Гордон А. Форд Р. Спутник химика: физико-химические свойства, методики, библиография. – М.: Мир, 1976. – 541 с.
- Шатенштейн А. И. Практическое руководство по определению молекулярных весов и молекулярно-весаго распределения полимеров. – М.: Химия, 1964. – С. 188.

УДК 519.21+544.723

*Свердлова Ольга Леонидовна,*

*к.т.н., доцент кафедры физико-математических наук,  
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,  
e-mail: olgasv273@mail.ru*

*Добрынина Надежда Николаевна,*

*к.х.н., доцент кафедры высшей математики,  
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,  
e-mail: nadya.dobrynina.75@mail.ru*

### ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССА АДСОРБЦИИ ГАЗА НА НЕОДНОРОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ АДСОРБЕНТА

*Sverdlova O.L., Dobrynina N.N.*

#### THEORETICAL ANALYSIS OF THE PROCESS OF THE GAS ADSORPTION ON A HETEROGENEOUS ADSORBENT SURFACE

**Аннотация.** Работа посвящена теоретическому анализу моделирования процесса адсорбции газа на поверхности твердого тела. В основе математической модели реакционной системы лежит микроскопическая стохастическая модель. Показано влияние латеральных взаимодействий на скорость реакции. Установлена причина затухания усредненной скорости процесса по пространственной области.

**Ключевые слова:** микроскопическая стохастическая модель, адсорбция, флуктуации, латеральные взаимодействия, скорость адсорбции, имитационное моделирование, глобальная стохастическая модель.

**Abstract.** This article presents a theoretical analysis of the modeling of gas adsorption on a solid surface. The mathematical model of the reaction system is based on a microscopic stochastic model. The influence of lateral interactions on the reaction rate is demonstrated. The cause of the decay of the averaged process rate over a spatial domain is determined.

**Keywords:** microscopic stochastic model, adsorption, fluctuations, lateral interactions, adsorption rate, simulation modeling, global stochastic model.

При рассмотрении кинетики сложных физико-химических процессов, происходящих на границе раздела фаз, микроскопические стохастические модели являются

наиболее полными моделями, описывающими динамику систем с вероятностной природой взаимодействия [1], а применение современных компьютерных технологий поз-

воляет рассчитывать сложную нелинейную динамику таких взаимодействий.

Для более детального описания процесса адсорбции применяется модель решеточного газа с определенным множеством микросостояний. Она состоит из математической модели поверхности кристалла и модели элементарных стадий, заданных кинетической схемой реакции. Элементарные стадии образуют компактный механизм процессов, происходящих на поверхности, и устанавливаются в результате математического моделирования линейно независимых реакций [2, 3]. При этом необходимо учитывать, что сокращенная схема ранжирования элементарных стадий формируется при определенных условиях протекания реакции.

Для теоретического анализа гетерофазных реакций микроскопическая стохастическая модель наиболее детально учитывает влияние спонтанных флуктуаций на динамику процесса. Если поверхность кристалла неоднородна, то полноценный учет всех факторов возможен в рамках ограничения пространственной области реакционной системы [4].

Эволюция протекания реакции на границе раздела фаз рассматривается как случайный марковский процесс с непрерывным временем и дискретным множеством состояний для потока элементарных событий. Отдельные реализации рассматриваемого случайного процесса можно получить с помощью метода Монте-Карло [4]. Цель работы заключается в теоретическом анализе процесса адсорбции газа на неоднородной поверхности кристалла, проведенным на основе микроскопической стохастической модели. Реализация модели получена с помощью имитационного моделирования.

Адсорбция газа на поверхности твердого тела вызывается наличием адсорбционного силового поля, создаваемого за счет нескомпенсированности межмолекулярных сил в поверхностном слое. При физической адсорбции основной вклад в энергию взаимодействия вносят дисперсионные силы, которые не изменяют индивидуальных свойств молекул и носят обратимый характер. Например, при понижении давления или концентрации адсорбированного вещества [5]. Поглощение вещества может быть обусловлено образованием химических связей между молекулами адсорбата и поверхност-

ным слоем адсорбента, что сопровождается перестройкой поверхностного слоя адсорбента. Химическая адсорбция необратима, но для некоторых технологических процессов данное обстоятельство имеет решающее значение.

При адсорбции атомы и молекулы газа занимают отдельные адсорбционные центры на поверхности твердого тела. Потенциал взаимодействия определяется геометрией поверхности и латеральными (межмолекулярными) взаимодействиями между адсорбированными частицами (адчастицы, адатомы), которые определяют взаимную ориентацию молекул в пространстве. Механизмы латерального взаимодействия зависят от физико-химических свойств адсорбционных систем и носят прямой и косвенный характер. Прямое взаимодействие возможно при отсутствии поверхности и обусловлено сохранением электронного состояния адсорбированных частиц. Поэтому состояние адсорбированного слоя может быть далеко от термодинамического равновесия и анализ воздействия вышеперечисленных факторов на реакционную систему позволяет оптимизировать проведение подобного рода реакций [6].

В работах [7, 8, 9] рассматривается пример построенной микроскопической стохастической модели, учитывающей стадию взаимодействия контактирующих фаз. Расчет эволюции реакционной системы был осуществлен методом Монте-Карло. В общей сложности было проведено около 200 испытаний. При проведении вычислительных экспериментов менялись размеры фрагмента и концентрация адсорбата. Значения внешних параметров модели  $P_{O_2} = 10^{-5} Па$ ,  $T = 298 K$  и универсальная газовая постоянная оставались неизменными. Влияние латеральных взаимодействий было учтено с помощью внутренних параметров модели – энергетических параметров взаимодействия  $\varepsilon_{\alpha p}$ , где  $\alpha$  – номер стадии ( $\alpha = \overline{1, N_{act}}$ ),  $\eta$  – номер соседства ( $\eta = 1, 2$ )  $p$  – сорт адсорбированной частицы ( $p \in \{*, O\}$ ).

На рисунках 1 и 2 представлено графическое изображение колебания скорости процесса адсорбции для различной концентрации адсорбированного газа при изменении размеров фрагмента.

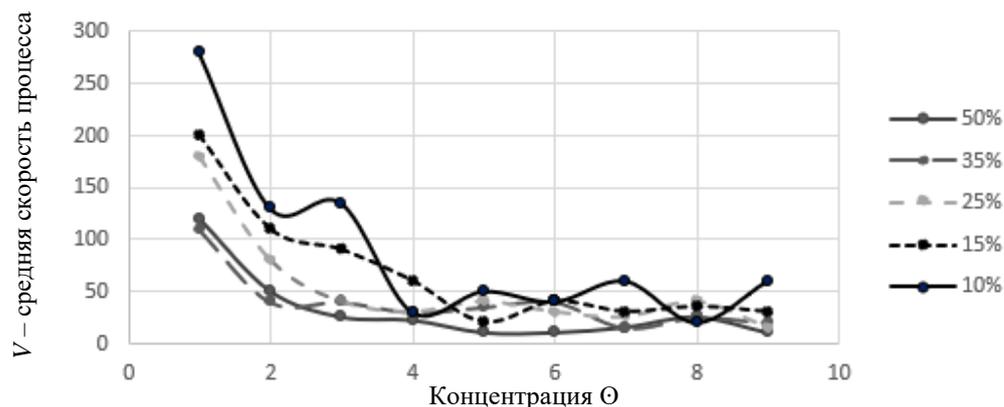


Рисунок 1 – Колебания скорости процесса адсорбции при изменении концентрации адсорбируемого газа: 10%, 15%, 25%, 35%, 50%

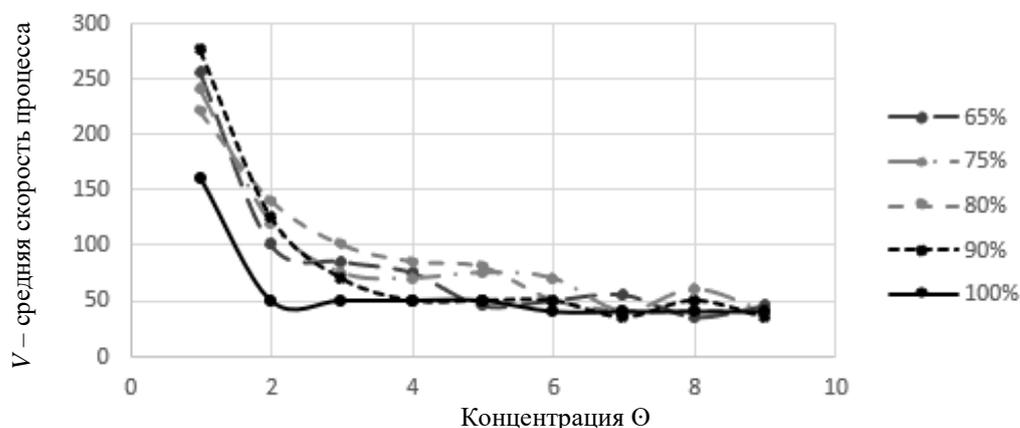


Рисунок 2 – Колебания скорости процесса адсорбции при изменении концентрации адсорбируемого газа: 65%, 75%, 80%, 90%, 100%

Проведенные имитационные исследования позволяют сделать качественный анализ результатов моделирования, а непосредственные численные расчеты показывают, что с увеличением размера поверхности и концентрации адсорбата степень влияния латеральных взаимодействий между адсорбированными частицами нивелируется. Наибольшее влияние латеральных взаимодействий на колебания скорости процесса достигается при 50% концентрации адсорбата на поверхности твердого тела.

По результатам исследования была изучена зависимость затухания средней скорости процесса при изменении концентрации адсорбируемого газа. С этой целью была решена серия задач на фрагментах, содержащих от 1000 до 10000 узлов. Из полученных экспериментальных данных видно, что

данная зависимость носит обратный линейный характер. Результаты вычислительных экспериментов представлены на рисунке 3. Уравнение регрессии имеет вид

$$V = -3456,8 \cdot \theta + 3447,1 \quad (1)$$

где  $V$  – средняя скорость процесса,  $\theta$  – концентрация адсорбата. Мерой качества описания процесса регрессионной моделью является коэффициент детерминации, значение которого  $R^2 = 0,9992 > 0,95$  говорит о том, что изменение скорости процесса адсорбции полностью определяется изменением концентрации адсорбируемого газа. Также этот коэффициент для линейной регрессии определяет высокую точность аппроксимации. На рисунке 3 представлены экспериментальные значения изменения скорости процесса адсорбции при изменении концентрации газа и график уравнения регрессии.

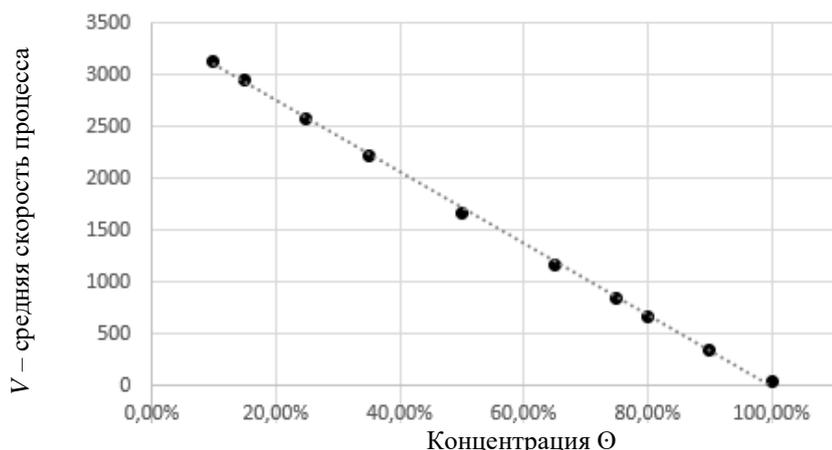


Рисунок 3 – График уравнения регрессии и экспериментальные точки

В результате проведенных имитационных исследований произведена оценка влияния латеральных взаимодействий на усредненную скорость процесса. Установлено, что флуктуации скорости реакции достигают своего максимума при  $\theta = 50\%$ .

Установлено, что зависимость усредненной скорости процесса от концентрации

адсорбированного газа близка к линейной и монотонно убывает в первом приближении. При возрастании числа занятых адсорбционных центров увеличивается вероятность осуществления стадии хемосорбции и латеральные взаимодействия не оказывают существенного влияния на скорость процесса.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Куркина, Е.С. Математическое моделирование пространственно-временных структур, возникающих в гетерогенной каталитической системе / Е.С. Куркина, Н. Л. Семендяева – Текст: непосредственный // Прикладная математика и информатика: Труды факультета ВМК МГУ. М.: МАКС Пресс, 2011. – № 37. С.14–43.
2. Жданов, В.П. Модель решетчатого газа для описания хемосорбции на поверхности металлов / В.П. Жданов, К.И. Замарев // Успехи физических наук. – 1986. – Т.149. №4. – С. 636-669.
3. Кафаров, В.В. Математическое моделирование основных процессов химических производств: Учеб. пособие для вузов / В.В. Кафаров, М.Б. Глебов. – М.: Высшая школа, 1991. – 367 с. – ISBN: 5-06-002066-5. – Текст: непосредственный.
4. Макеев, А.Г. Автоколебания скорости гетерогенной каталитической реакции: сравнение детерминистического и стохастического подходов к моделированию / А.Г. Макеев, Н.Л. Семендяева. – Текст: непосредственный // Математическое моделирование. – 1996. – Т. 8, № 8. – С. 76-96.
5. Глесстон, С. Теория абсолютных скоростей реакций: [пер. с англ.] / С. Глесстон, К. Лейдлер, Г. Эйринг. – М.: ИИЛ, 1948. – 583 с. – Библиогр.: С.10-30. – Текст непосредственный.
6. Товбин, Ю.К. Теория абсолютных скоростей реакций на границе раздела фаз газ-твердое тело / Ю.К. Товбин. – Текст: непосредственный // Электрохимия. – 2009. – Т. 45, № 9. – С. 1030-1045.
7. Свердлова, О.Л. Автоматизация управления технологическими процессами разделения газов в промышленности: специальность 05.13.06: диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук защищена / Свердлова Ольга Леонидовна; Иркутский государственный университет путей сообщения. – Иркутск, 2014. – 117 с. – Библиогр.: с. 42-63. – Текст: непосредственный.
8. Свердлова, О.Л. Математическая модель взаимодействия кислорода с поверхностью моносульфида железа / О.Л. Свердлова, С.В. Иванова, Н.М. Туркина. – Текст: непосредственный // Вестник АГТА. – 2014. – № 8. – С. 118-122.

9. Свердлова, О.Л. Математическое моделирование затухания автоколебаний адсорбции кислорода на неоднородной поверхности с использованием стохастического подхода / О.Л. Свердлова, Н.Н. Добрынина,

Л.Г. Евсевлеева, Н.Н.Туркина. – Текст: непосредственный // Современные технологии. Системный анализ. Моделирование Иркутск. – 2015. – № 4. – С. 88-91.

УДК 665.775 : 658.567.1

*Семёнова Марина Алексеевна,*  
к.т.н., доцент кафедры «Химическая технология топлива»,  
ФГБОУ ВО «Ангарский государственный технический университет»,  
e-mail: pm888@mail.ru  
*Семёнов Иван Александрович,*  
к.т.н., доцент, e-mail: semenovia.chem@yandex.ru

## ПРИМЕНЕНИЕ ОТХОДОВ НЕФТЕХИМИЧЕСКИХ ПРОИЗВОДСТВ В КАЧЕСТВЕ ПРИСАДОК К БИТУМАМ

*Semenova M.A., Semenov I.A.*

### APPLICATION OF PETROCHEMICAL WASTES AS ADDITIVES TO BITUMEN

**Аннотация.** В статье рассмотрены возможности применения отходов нефтехимических производств в качестве присадок для битумных материалов.

**Ключевые слова:** битумы, присадки, отходы производства, ресурсосбережение.

**Abstract.** The possibilities of using petrochemical wastes as additives to bituminous materials were discussed.

**Keywords:** bitumen, additives, petrochemical wastes, resource saving.

Битумы – это один из важнейших продуктов вторичной нефтепереработки. Они представляют собой высоковязкие жидкости черного или темно-бурого цвета. Они применяются в качестве связующих материалов в строительстве дорог (дорожные битумы), зданий и сооружений (строительные и гидроизоляционные битумы) [1-4].

По своему составу битумы представляют собой смесь тяжелых (высокомолекулярных) углеводородов различной природы. В основном в их составе содержатся [5]:

1) асфальтены – твердые компоненты битумов с наибольшей молекулярной массой. Как правило, представляют собой полиядерные ароматические соединения. Отличаются хрупкостью и тугоплавкостью;

2) асфальтогеновые кислоты – производные асфальтенов, обладающие кислотными свойствами;

3) смолы – высоковязкие аморфные малолетучие высокомолекулярные вещества. Так же, как и асфальтены, имеют полиядерную ароматическую структуру и могут содержать гетероатомные группы и соединения металлов;

4) масла – компоненты битумов, об-

ладающие наименьшей молекулярной массой. Они представляют собой вязкие жидкости и могут содержать алифатические, нафтеновые, моно- и полиароматические соединения различной структуры;

5) карбены – высокомолекулярные производные двухвалентного углерода, отличающиеся высокой реакционной способностью. Представляют собой продукты термической деструкции асфальтенов;

6) карбоиды – высокомолекулярные соединения нефти, отличающиеся трехмерной структурой, близкой к углям или коксу. Содержатся в тяжелых нефтяных остатках в относительно небольших количествах.

Соотношение данных компонентов определяет, в первую очередь, свойства получаемого битума:

1) твердость (характеризуется глубиной проникания иглы в образец);

2) вязкостно-температурные характеристики (вязкость, температура размягчения по методу кольца и шара, температура хрупкости);

3) растворимость в углеводородных растворителях и нерастворимость в воде;

4) адгезионные характеристики (ад-