

КИНЕТИКА РЕАКЦИЙ ЛЕТУЧИХ ПРИМЕСЕЙ С ПОВЕРХНОСТЬЮ КОМПОНЕНТОВ АТМОСФЕРНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ

В.И. Богилло

*Отдел геологии и геоэкологии Антарктик
Институт геологических наук Национальной академии наук Украины
ул. Олесь Гончара 55Б, 01054 Киев, vbog@carrier.kiev.ua*

Отклонения кинетики реакций летучих атмосферных примесей на поверхности компонентов минеральных и углеродсодержащих аэрозолей от закономерностей реакций псевдопервого порядка объяснены влиянием энергетической неоднородности поверхности этих компонентов и более сложным механизмом поверхностных реакций. Показана необходимость учета диффузионных ограничений в газовой фазе и влияния размеров частиц на скорость в случае быстрых поверхностных реакций. Модель дискретной неоднородности поверхности по вероятности взаимодействия удовлетворительно описывает кинетику реакций на поверхности аэрозолей сложного состава.

Введение

Происходящие в настоящее время расширение площади эродированных почв и изменения климата приводят к возрастанию содержания пылевых и углеродсодержащих аэрозолей в атмосфере Украины [1]. Поскольку мелкие частицы этих аэрозолей имеют сравнительно большое время существования в атмосфере, то они подвергаются дальнему переносу, в процессе которого вступают в гетерогенные химические реакции с различными летучими неорганическими и органическими примесями атмосферы. В результате таких реакций происходит как изменение газофазного химического баланса атмосферы, так и физико-химических свойств частиц аэрозолей. В свою очередь изменение таких физических характеристик аэрозоля, как их размер и форма, химический состав и гигроскопичности влияют на их оптические свойства и, следовательно, – на характер воздействия аэрозолей на климат.

В продолжение описания взаимодействия летучих примесей с поверхностью компонент атмосферных аэрозолей [2], в настоящей работе рассмотрены особенности кинетики химических реакций примесей на поверхности твердых аэрозолей.

Основным кинетическим параметром в гетерогенной химии атмосферы служит вероятность взаимодействия газа с поверхностью аэрозоля, γ , равная отношению числа столкновений молекул газа с поверхностью, ведущих к их удалению из газовой фазы, к общему числу столкновений ($0 \leq \gamma \leq 1$). Простейшее кинетическое уравнение гибели газообразных частиц X на частицах аэрозолей можно записать, как [3]:

$$-\frac{d(X)_g}{dt} \approx \gamma \times \frac{\langle c_X \rangle}{4} \times S_A \times (X)_g \approx k_{app}(X)_g, \quad (1)$$

где t – время взаимодействия, $\langle c_X \rangle$ – средняя скорость молекул X в газовой фазе по направлению к частицам, $(X)_g$ – текущая концентрация X в газовой фазе, S_A – удельная площадь поверхности аэрозоля ($\text{см}^2 \text{см}^{-3}$ воздуха), k_{app} – кажущаяся константа скорости реакции псевдопервого порядка по отношению к усредненному составу газовой фазы.

Рассчитанные на основе кинетических данных параметры γ затем используются при моделировании атмосферных процессов. Реакции с $\gamma > 10^{-2}$ оказывают значительное влияние на химию атмосферы, тогда как реакции с $\gamma < 10^{-6}$ практически на нее не влияют. Предполагается, что величина γ не изменяется в ходе реакции, подобно константе скорости бимолекулярной газовой реакции, а также не зависит от начальной концентрации $(X)_{g0}$. Однако такие допущения могут приводить к нереалистичным заключениям о роли частиц аэрозолей в химии тропосферы и стратосферы.

В [4 – 6] рассмотрены имеющиеся в литературе данные по кинетике и механизму реакций неорганических молекул (O_3 , H_2O , HNO_3 , N_2O_5 , NO_2 , NO , $ClONO_2$, SO_2 , COS , CS_2 , $HOCl$, $HOBr$, HOI), атомов (H , O), радикалов (HO , HO_2 , NO_3), органических молекул антропогенного ($CFCl_3$, CF_2Cl_2 , $CHF_2OCH_2CF_3$, $CHF_2OCH_2C_2F_5$, CCl_4 , CH_3CCl_3) и природного происхождения ($HC(O)H$, $CH_3C(O)H$, $C_2H_5C(O)H$, $CH_3C(O)OH$, $(CH_3)_2CO$, CH_3OH) с поверхностью саж, полученных при неполном сгорании различных углеводородов и их смесей, компонентов минеральных аэрозолей (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , TiO_2 , MgO , CaO), глин (Ca , Na -монтмориллониты, палыгорскит, каолинит, иллит, хлорит, смектит, аллофан и галлуазит), $(Ca_2(Mn_2Fe)(PO_4)_2 \times 2H_2O)$, кальцита, доломита, лесса из Такла-Макан, пыли из Аризоны, песка из Сахары, компонентов морских ($NaCl$, $NaBr$, KBr) и континентальных солей (NH_4NO_3 , $NaNO_3$, $(NH_4)_2SO_4$, NH_4HSO_4).

Приведенные кинетические данные и результаты численного моделирования демонстрируют значительную роль, которую могут играть превращения наиболее важных неорганических и органических примесей в атмосфере на поверхности минеральных и углеродсодержащих аэрозолей и их компонентов. В свою очередь, значительный сток этих примесей из тропосферы по гетерогенному механизму должен существенно влиять на фотохимические циклы с их участием и на содержание O_3 , HO_x (HO , HO_2), NO_x (NO , NO_2) и окислов галогенов в тропосфере, особенно в ночное время суток.

Необходимо отметить, что в большинстве этих исследований наблюдалось значительное снижение рассчитанной величины γ со временем протекания реакции и с увеличением начальной концентрации газовой фазы реагента, $(X)_{g0}$. Кроме того, вместо ожидаемого на основании уравнения 1 возрастания скорости реакции и значения γ с увеличением температуры, часто наблюдается его постоянство, либо снижение. Эти факты свидетельствуют в пользу более сложных механизмов гетерогенных процессов, не подчиняющихся простому кинетическому уравнению 1.

Одной из причин таких отклонений может быть протекание реакции на неоднородной поверхности аэрозолей и их компонентов. Поверхность большинства твердых материалов, особенно атмосферных аэрозолей, является химически и структурно-неоднородной, что связано с существованием на ней многих типов центров, неодинаковых по активности, с различной топографией этих центров, с аморфной структурой поверхностного слоя и пористой структурой частиц. В состав терригенных, углеродсодержащих и вулканических аэрозолей входят окислы различных элементов, преимущественно Si , Al , Fe , Ca , Mg и Ti , тогда как океанские аэрозоли обогащены многими переходными металлами [5,6]. Поверхность аэрозолей при переносе в атмосфере непрерывно модифицируется и покрывается слоем нитратов, сульфатов и органических групп, концентрация которых возрастает со временем переноса. Разнообразие состава аэрозолей обуславливает и различную реакционную способность активных центров их поверхности. Поэтому, такие гетерогенные реакции примесей предпочтительнее описывать с помощью подходов, разработанных для кинетики реакций на энергетически-неоднородной поверхности твердых тел.

Таким образом, целью настоящей работы являлось описание кинетики химических реакций летучих примесей с учетом энергетической неоднородности поверхности атмосферных аэрозолей и более сложных механизмов этих процессов.

Результаты и их обсуждение

Предположение о подчинении реакций летучих примесей с поверхностью компонент атмосферных аэрозолей кинетическому уравнению псевдопервого порядка (уравнение 1) противоречит полученным нами кинетическим закономерностям реакций хемосорбции таких летучих органических соединений (ЛОС), как различные органно-силаны, циклические и линейные органосилоксаны, на поверхности чистых и смешанных окислов Si, Ti и Al, являющихся основными компонентами минеральных аэрозолей [7, 8]. Обычно кинетические изотермы хемосорбции различных кремнийорганических соединений из газовой фазы на поверхности этих окислов характеризуются гораздо более высокими значениями вторых производных, по сравнению с предсказываемыми на основании модели необратимой химической реакции псевдопервого порядка. Эти кинетические кривые лучше линеаризуются в координатах «степень превращения – логарифм времени» либо «логарифм степени превращения – логарифм времени», в отличие от координат «логарифм степени превращения – время», отвечающих уравнению 1, а высота «плато» этих изотерм является в основном функцией температуры реакции и слабо зависит от времени и начальной концентрации газофазного реагента. На основании зависимости высоты этого «плато» от температуры реакции возможно восстановить вид функции распределения поверхности по энергиям активации хемосорбции [7]. Эти особенности кинетики хемосорбции могут быть связаны с структурной и энергетической неоднородностью поверхности этих окислов.

Как уже упоминалось, начальная вероятность взаимодействия примесей с поверхностью компонентов атмосферных аэрозолей, γ_0 , снижается со временем взаимодействия, что связывают с пассивацией исходной поверхности. Например, такие эффекты проявляются при разложении O_3 на поверхности различных саж, окислении SO_2 на поверхности активированного угля [4], реакции HNO_3 с поверхностью компонентов минеральных аэрозолей [5], аккомодации HCl и H_2O к дегидратированной поверхности Al_2O_3 [9]. При этом значение γ_0 экспоненциально снижается на 1 – 2 порядка до «стационарного» значения γ_{cc} .

Предположим, что на поверхности частиц присутствует n центров (i) с различающейся реакционной способностью по отношению к молекулам примеси, характеризующихся константами скорости, $k_{i(app)}$. Тогда, при $n \rightarrow \infty$ изменение концентрации X в газовой фазе будет описываться интегральным уравнением Фрейдгольма первого рода:

$$(X)_{gt} = (X)_{g0} \int_{k_{min(app)}}^{k_{max(app)}} \exp(-k_{i(app)}t) \rho(k_{app}) dk_{app}, \quad (2)$$

где $(X)_{g0}$ – концентрация примеси в газовой фазе в начальный момент времени, $\rho(k_{app})$ – дифференциальная функция распределения поверхности частиц по k_{app} , $k_{min(app)}$ и $k_{max(app)}$ – минимальное и максимальное значения этой константы скорости.

Аналитические решения уравнения 2 для прямоугольного, Гамма-, Бэ́та- и синусоидального распределений поверхности частиц по k_{app} получены в [10]. Показано, что причинами высоких дисперсий распределений $\rho(k_{app})$ могут быть как и неоднородность активных центров поверхности по химическому потенциалу по отношению к газофазному реагенту, так и расстояние и дисперсия по расстоянию между соседними активными центрами поверхности. Кроме того, на наблюдаемые параметры функции

$\rho(k_{app})$ влияет топография этих центров и эффекты геометрической неоднородности поверхности более выражены в случае «пятнистой» топографии центров по сравнению с «случайной» топографией [10].

В [9] приведены кинетические изотермы, полученные решением уравнения 1 для Гамма – распределения частиц по кажущимся константам k_{app} ,

$$\rho(k_{app}) = \exp(-k_{\min(app)}t) \left(\frac{b}{b-t} \right)^a, \text{ при различных значениях постоянных } a \text{ и } b. \text{ Установле-}$$

но, что скорость реакции на неоднородной поверхности частиц значительно уменьшается при высоких временах превращения по сравнению с процессом, протекающим на однородной поверхности. Аналогичные закономерности наблюдаются при сравнении зависимости скорости реакций на однородной поверхности от времени с неоднородной поверхностью, имеющей степенное распределение поверхности по $\ln k_{app}$ [9]. Частным случаем такого распределения является прямоугольное распределение частиц по $\ln k_{app}$, при котором величины k_{app} экспоненциально снижаются со временем взаимодействия, что совпадает с наблюдаемой временной зависимостью значений γ для реакций атмосферных примесей с поверхностью компонентов аэрозолей [4, 5, 9]. Необходимо отметить, что кинетика хемосорбции органосилоанов, циклических и линейных органосилоксанов на поверхности чистых и смешанных окислов Si, Ti и Al также хорошо описывается интегральным уравнением, типа 2, содержащим степенное распределение поверхности по энергии активации хемосорбции, E_C ($E_C \sim -\ln k_{app}$) [7, 8], а в дифференциальной форме она может быть представлена, как:

$$\frac{d\Theta}{dt} = k_{app(0)}(1 - \Theta) \exp\left(-\frac{\gamma_E \times \Theta^\nu}{RT}\right), \quad (3)$$

где Θ – степень заполнения поверхности частиц, $k_{app(0)}$ – кажущаяся константа скорости реакции псевдопервого порядка при $\Theta \rightarrow 0$, R – универсальная газовая постоянная, γ_E – разность энергий активации реакции при $\Theta = 1$ и $\Theta = 0$, ν – показатель степени для зависимости E_C от Θ , связанный с показателем степени функции распределения поверхности по E_C , η , как $\nu = 1/(1 + \eta)$.

Как следует из [8], величина γ_E в реакциях хемосорбции кремнийорганических соединений на поверхности окислов Si, Ti и Al варьируется, в зависимости от природы реагента и поверхности, от 10 до 60 кДж/моль. Таким образом, исходная величина $k_{app(0)}$ (при постоянстве предэкспоненциального множителя реакций) может снижаться в зависимости от температуры на 1 – 2 порядка при минимальном γ_E , и на 6 – 12 порядков при максимальном γ_E . Среднее значение $\gamma_E = 27$ кДж/моль ($N = 25$), что приводит к возможному снижению $k_{app(0)}$ на три порядка при заполнении поверхности до $\Theta = 1$. Этот диапазон изменения $k_{app(0)}$ включает наблюдаемое в [4, 5, 9] снижение значения γ_0 на 1 – 2 порядка и более со временем взаимодействия атмосферных примесей с поверхностью компонентов твердых аэрозолей. Таким образом, можно ожидать, что используемые в моделях химии атмосферы значения γ_0 представляют собой верхний предел этих вероятностей и реальные средние значения γ для поверхности аэрозолей могут быть на 1 – 2 порядка ниже наблюдаемых величин γ_0 . Так как реакции в атмосфере происходят при низких, либо умеренных температурах, то трудно ожидать высоких степеней превращения в гетерогенных реакциях газов с неоднородной поверхностью аэрозолей, что согласуется с приведенными выше экспериментальными кинетическими данными.

Еще одной причиной ошибки в определении значения γ для реакций летучих примесей с поверхностью компонентов атмосферных аэрозолей может быть пренебрежение механизмом реакции примеси на поверхности. Если происходит взаимодействие

газофазной примеси X с соединением Z , прочно адсорбированным на поверхности частиц, то такой процесс может протекать, как реакция между двумя адсорбированными соединениями X с Z (механизм Лэнгмюра – Хиншельвуда), либо при взаимодействии между молекулами X из газовой фазы с адсорбированным на поверхности соединением Z (механизм Или – Риделя). Для последнего механизма значение γ прямо пропорционально поверхностной концентрации соединения Z . Очевидно, что в качестве Z могут выступать и активные центры поверхности. Соответствующее уравнение для величины γ_X реакции, протекающей по механизму Лэнгмюра – Хиншельвуда с учетом уравнения 1 и выводов из [8] можно записать, как:

$$\gamma_X \approx \frac{4k_s(Z)_s K_L}{\langle c_X \rangle \sigma_X (1 + K_L(X)_g)}, \quad (4)$$

где k_s – константа скорости бимолекулярной поверхностной реакции между адсорбированными молекулами X и Z , $(Z)_s$ – концентрация адсорбированного Z на поверхности частиц, K_L – константа адсорбционного равновесия изотермы Лэнгмюра молекул X на поверхности, σ_X – площадь, занимаемая на поверхности адсорбированной молекулой X .

Как видно из полученных выражений, вероятность взаимодействия будет возрастать при увеличении константы скорости поверхностной реакции, прочности адсорбционного комплекса X с центрами поверхности, увеличении концентрации прочно связанного с поверхностью второго реагента Z и снижении концентрации реагента X в газовой фазе вблизи поверхности частицы. Эти выводы контрастируют с предполагаемой уравнением 1 простой кинетикой первого порядка снижения концентрации X при взаимодействии с поверхностью атмосферных частиц, однако подтверждаются полученным в [4, 5, 9] снижением величины γ при возрастании $(X)_{g0}$. Так как возрастание температуры процесса приводит к возрастанию величины k_s , но к снижению значения K_L , то в зависимости от величин энергии активации поверхностной бимолекулярной реакции и энтальпии образования адсорбционного комплекса и могут наблюдаться постоянство, либо снижение величины γ с ростом температуры, отмеченные в [5].

В [9] получены зависимости скорости реакций в стационарном режиме от парциального давления паров газофазного реагента X , (P_X) , для реакции, протекающей по механизму Лэнгмюра – Хиншельвуда на однородной и на неоднородной поверхностях. Скорость последней реакции, в соответствии с [11] равна $k_s K_F P_X^{1/\xi}$, где k_s – кажущаяся константа скорости поверхностной реакции, K_F – константа равновесия и ξ – показатель степени в уравнении изотермы адсорбции Фрейдлиха на неоднородной поверхности твердого тела. Из рассчитанных зависимостей скорости хемосорбции примеси на однородной поверхности с $K_L = 0,1$ и на неоднородной поверхности с параметрами изотермы Фрейдлиха $K_F = 0,1$ и $\xi = 5,0; 2,5; 1,67$ от парциального давления примеси, P_X , следует, что при высоких парциальных давлениях зависимость скорости от давления на однородной поверхности приближается к кинетике нулевого порядка, тогда как в области низких давлений она соответствует кинетике первого порядка. Кинетика реакции на неоднородной поверхности при различных значениях ξ значительно отличается уже при малых P_X от кинетики на однородной поверхности, но не достигает линейной зависимости скорости процесса от P_X , постулируемой уравнением 1.

К аналогичным выводам приводит и сопоставление зависимостей в координатах скорость реакции – парциальное давление газофазного реагента X для двухстадийной каталитической реакции превращения примеси ($X + S \xrightarrow{k_1} XS; XS \xrightarrow{k_2} Q + S$, где S – активный центр поверхности катализатора, Q – продукт каталитической реакции) на однородной и энергетически-неоднородной поверхностях твердого тела [11]. Таким образом, обработка кинетических данных в координатах уравнения 1 в стационарном

режиме может приводить к снижению величины γ при увеличении P_X как на однородной поверхности, при условии протекания реакции по механизму Лэнгмюра – Хиншельвуда, либо по двухстадийному каталитическому механизму, так и для этих механизмов на энергетически – неоднородной поверхности.

Рассмотрим влияние неоднородности поверхности аэрозолей по энергиям адсорбции реагента X из газовой фазы, $E_{A(X)}$, на скорость его каталитического превращения на поверхности, V_X , в продукт Q , выделяющийся в газовую фазу. Если предположить, что вторая стадия процесса лимитирует его скорость, а продукт Q не адсорбируется на активных центрах поверхности, то с учетом распределения поверхности по энергиям адсорбции X , $\rho(E_{A(X)})$, уравнение для скорости превращения X можно записать, как:

$$\frac{d(X)_g}{dt} = V_X = \frac{\int_{E_{A(X)}} v_X(E_{A(X)}) \rho(E_{A(X)}) dE_{A(X)}}{\int_{E_{A(X)}} \rho(E_{A(X)}) dE_{A(X)}}. \quad (5)$$

Если для функции $\rho(E_{A(X)})$ принять простейшее прямоугольное распределение поверхности по энергиям адсорбции $E_{A(X)}$:

$$\rho(E_{A(X)}) = \frac{N_T}{E_{A(X),0} - E_{A(X),1}}, \quad (6)$$

где N_T – общее число адсорбционных центров на поверхности катализатора, $E_{A(X),0}$ и $E_{A(X),1}$ – максимальная и минимальная энергии адсорбции при $\Theta = 0$ и 1 , соответственно, то для уравнения 5 можно получить аналитическое решение, приведенное в [11].

Для определения порядка гетерогенной каталитической реакции наиболее часто используется зависимость скорости превращения от парциального давления реагента X , P_X . Для гетерогенных каталитических реакций, протекающих на неоднородной поверхности характерны дробные порядки реакции по реагенту: $V_X = k' P_X^{1/\zeta}$ ($0 \leq 1/\zeta \leq 1$) [11]. С другой стороны, если каталитическая реакция на однородной поверхности протекает по механизму Лэнгмюра-Хиншельвуда, то при малых значениях P_X ее кинетика должна подчиняться закономерностям реакции первого порядка, тогда как при высоких величинах P_X – закономерностям реакции нулевого порядка по реагенту X . Очевидно, что в области средних значений P_X кинетика реакции может описываться уравнением с дробным порядком по реагенту X . Действительно, кинетика реакций на однородной и на неоднородной поверхностях хорошо описывается степенным уравнением $V_X = k' P_X^{1/\zeta}$ с коэффициентами корреляции, варьирующимися от 0,73 до 1,00. Зависимости рассчитанных значений $1/\zeta$ от $E_{A(X)}$ (однородная поверхность) и полуширины распределения, $\Delta E_{A(X)0.5} = (E_{A(X),0} - E_{A(X),1})/2$, (неоднородная поверхность) приведены на рис. 1, а.

Видно, что порядок реакции $1/\zeta$ на однородной поверхности снижается от 1 до 0 по мере возрастания $E_{A(X)}$, тогда как для неоднородной поверхности характерно увеличение порядка реакции от 0 до 0,5 по мере возрастания ширины распределения $\rho(E_{A(X)})$ и достаточно обширная область изменения этого параметра (~ 30 кДж моль⁻¹), при котором величина $1/\zeta$ постоянна и близка к 0,5. Таким образом, на основании дробного порядка реакции, полученного из зависимости скорости каталитической реакции от величины P_X не всегда удастся различить, протекает ли реакция на однородной, либо на неоднородной поверхности катализатора.

С другой стороны, адсорбционное равновесие X на неоднородной поверхности, в отличие от однородной, подчиняется уравнению изотермы Темкина, в котором степень заполнения поверхности в области средних давлений пропорциональна величине $\ln P_X$.

Как показывают наши оценки, кинетику каталитических реакций на однородной и неоднородной поверхности также можно описать аналогичным по форме уравнением:

$$V_X = a_1 \ln P_X + b_1, \quad (7)$$

где a_1 и b_1 – эмпирические коэффициенты.

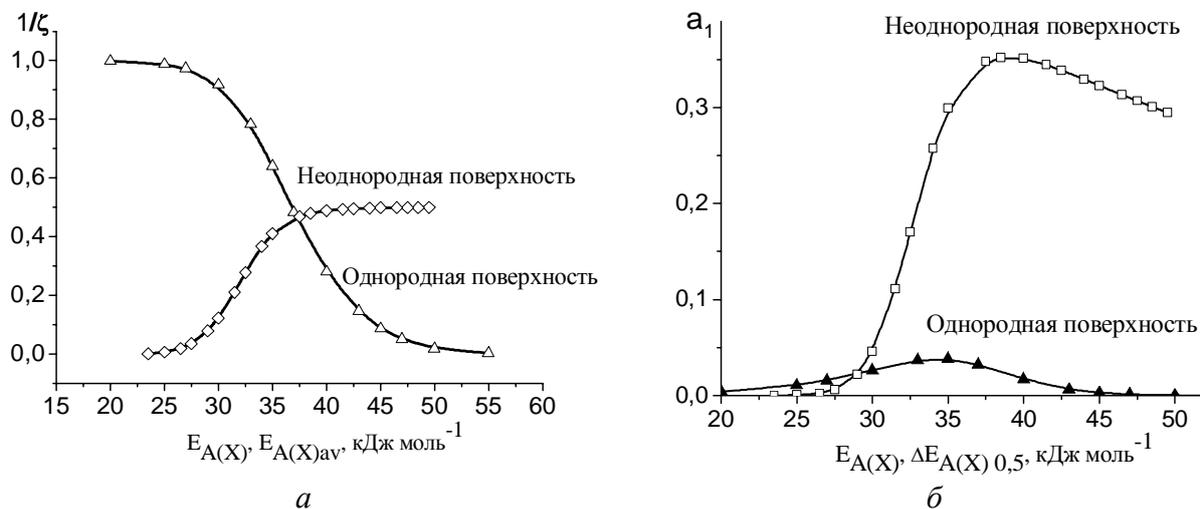


Рис. 1. Зависимости порядка реакции (*а*) и коэффициента a_1 уравнения 7 (*б*) от энергии адсорбции X на однородной поверхности и от полуширины распределения неоднородной поверхности по энергии адсорбции X . Зависимости V_X от P_X рассчитывались при вариации значения P_X от 0 до 150 Па с шагом 1 Па. Величина $E_{A(X),0} = 100$ кДж моль⁻¹, $E_{A(X),1}$ варьировалась от 0 до 53 кДж моль⁻¹. Значение наклона между энергией активации и теплотой реакции 2: $\alpha_2 = 0,5$.

Хотя уравнение 7 описывает кинетику этих реакций хуже по сравнению с степенным уравнением $V_X = k'P_X^{1/\xi}$ (коэффициенты корреляции варьируются от 0,767 до 0,992 для однородной и от 0,733 до 0,997 для неоднородной поверхности), как видно из рис. 1, *б*, значение коэффициента a_1 для неоднородной поверхности на порядок и более превышает величину a_1 на однородной поверхности и, таким образом, полученная зависимость V_X от P_X в координатах уравнения 7 с высоким коэффициентом a_1 может служить в лабораторных условиях индикатором каталитического процесса, протекающего на энергетически-неоднородной поверхности.

Одной из особенностей кинетики реакций примесей с поверхностью атмосферных аэрозолей является их зависимость от размеров реагирующих частиц аэрозолей. Так как высокая скорость взаимодействия молекул X с поверхностью частицы будет приводить к значительному снижению концентрации X вблизи поверхности ($(X)_{gs} < (X)_g$), где $(X)_{gs}$ – концентрация X вблизи поверхности частицы (на расстоянии порядка молекулярного диаметра X), то диффузия X в газовой фазе будет влиять на ее последующее взаимодействие с частицей. Этот эффект можно учесть, если ввести в кинетическое уравнение 1 эффективную вероятность взаимодействия, γ_{eff} , и поправочный фактор на диффузию в газовой фазе, $C_{g,X} = (X)_{gs}/(X)_g = \gamma_{eff}/\gamma$, где γ_{eff} – «эффективное» значение γ , рассчитываемое по уравнению 1 с использованием $(X)_g$.

Массоперенос из газовой фазы к поверхности частицы путем молекулярной диффузии зависит от режима потока газа, который характеризуется числом Кнудсена, Kn_X , и определяется диаметром частиц, d_p , и длиной свободного пробега молекул X в газовой фазе, λ_X . При непрерывном режиме ($d_p \gg \lambda_X$, $Kn_X \ll 1$) поток к поверхности пропорционален коэффициенту диффузии X в газовой фазе и обратно пропорционален

диаметру частиц, тогда как при газокинетическом, или свободномолекулярном режиме ($d_p \ll \lambda_x, Kn_x \gg 1$) поток пропорционален коэффициенту аккомодации молекул, скорости молекул и площади поверхности частиц. При переходном режиме ($d_p \approx \lambda_x, Kn_x \approx 1$) на массоперенос могут влиять как и диффузия в газовой фазе, так и кинетика взаимодействия с поверхностью частицы.

На рис. 2. приведены рассчитанные по этому уравнению зависимости поправочного фактора на диффузию в газовой фазе от числа Кнудсена при различных вероятностях взаимодействия газа с поверхностью аэрозолей. Видно, что минимальные значения $C_{g,x}$ и, следовательно, максимальное отклонение величин $(X)_{gs}$ от $(X)_g$ будут наблюдаться в случае быстрых реакций на поверхности атмосферных аэрозолей при непрерывном режиме газового потока. Такого рода зависимости можно ожидать при лабораторных исследованиях атмосферных гетерогенных реакций в условиях высоких значений P_x . В условиях тропосферы величина длины свободного пробега молекул велика и их транспорт к частицам осуществляется, преимущественно, в свободно-молекулярном диапазоне. Характер приближений при описании диффузии молекул газа к частицам в свободно-молекулярном, переходном и в непрерывном режимах подробно проанализирован в [13].

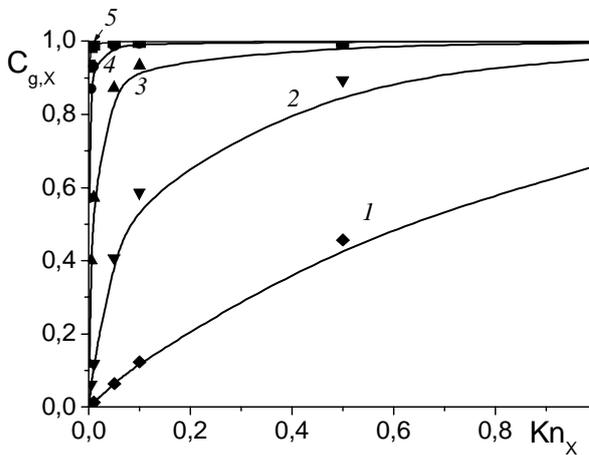


Рис. 2. Зависимости поправочного фактора на диффузию в газовой фазе, $C_{g,x}$, от числа Кнудсена, Kn_x , при вероятностях взаимодействия газа X с поверхностью аэрозолей, γ : 1 – 1,0, 2 – 0,1, 3 – 0,01, 4 – 0,001, 5 – 0,0001.

Приближенное выражение для Kn_x записывается в следующей форме:

$$Kn_x = \frac{6D_{g,x}}{\langle c_x \rangle d_p}, \quad (8)$$

где: $D_{g,x}$ – коэффициент диффузии X в газовой фазе.

При использовании подхода Фукса – Сутугина [12] выражение для поправочного фактора на диффузию в газовой фазе, $C_{g,x}$, можно записать, как:

$$C_{g,x} = \frac{1}{1 + \gamma_x \frac{0,75 + 0,283Kn_x}{Kn_x(1 + Kn_x)}}. \quad (9)$$

Оценить значения γ_x для частиц аэрозоля сложного состава можно, используя простейшую модель дискретной неоднородности поверхности частиц по величинам γ_x :

$$\gamma_x = \sum_{i=1}^n \alpha_{S(i)} \gamma_{X(i)}, \quad (10)$$

где $\alpha_{S(i)}$ – доля поверхности аэрозоля, занятая его компонентом i ($i = 1 \div n$), $0 \leq \alpha_{S(i)} \leq 1$, $\gamma_{X(i)}$ – вероятность реакции примеси X на этом компоненте, $0 \leq \gamma_{X(i)} \leq 1$.

Например, в [14] при 295 К изучена реакционная способность газообразной HNO_3 по отношению к SiO_2 ($\gamma_0 = 2,9 \times 10^{-5}$), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\gamma_0 = 9,7 \times 10^{-5}$), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\gamma_0 = 5,3 \times 10^{-5}$), CaO ($\gamma_0 = 6,1 \times 10^{-3}$), MgO ($\gamma_0 = 3,7 \times 10^{-4}$), пыли из Гоби ($\gamma_0 = 5,2 \times 10^{-5}$) и песку из Сахары ($\gamma_0 = 2,0 \times 10^{-5}$). В состав пыли из Гоби входят 48% Si, 22% Ca, 10% Fe, 10% Al и 2% Mg, тогда как в состав песка из Сахары - 80% Si, 1% Ca, 7% Fe, 8% Al и 1% Mg, т. е. эти природные частицы различаются в-основном содержанием Si и Ca. В соответствии с уравнением 10, возрастание в пыли из Гоби содержания Ca, образующего более основной и реакционноспособный окисел по сравнению с кислым SiO_2 приводит к более высокой активности при взаимодействии с азотной кислотой пыли из Гоби по сравнению с песком из Сахары.

Начальные вероятности реакции озона на поверхности материалов при 296 К составляют: SiO_2 ($\gamma_0 = 6,3 \times 10^{-5}$), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\gamma_0 = 11,5 \times 10^{-5}$), $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ($\gamma_0 = 20 \times 10^{-5}$), пыль из Гоби ($\gamma_0 = 2,7 \times 10^{-5}$) и песок из Сахары ($\gamma_0 = 6,0 \times 10^{-5}$) [15]. Оценка γ_0 для реакции O_3 с песком из Сахары по уравнению 10 с использованием значений γ_0 для SiO_2 , $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ приводит к $\gamma_0 = 7,2 \times 10^{-5}$, что в пределах погрешности эксперимента ($\pm 2 \times 10^{-5}$) совпадает с γ_0 , найденным для этого песка.

В [16] установлено, что начальная вероятность взаимодействия озона с поверхностью $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($\gamma_0 = 12 \times 10^{-5}$) возрастает при предварительной обработке поверхности SO_2 (поверхностная концентрация сульфитных групп составляет $(1,5 \pm 0,3) \times 10^{14}$ молекул см^{-2}) до $\gamma_0 = 16 \times 10^{-5}$ и снижается при предварительной обработке исходного образца парами азотной кислоты ($(6 \pm 3) \times 10^{14}$ молекул см^{-2}). При модифицировании поверхности SiO_2 7-окт-1-енильными группами ($(2 \pm 1) \times 10^{14}$ молекул см^{-2}) вероятность реакции озона возрастает от $\gamma_0 = 5,0 \times 10^{-5}$ до $7,0 \times 10^{-5}$, тогда как модифицирование поверхности этого оксида 1-октильными группами ($(2 \pm 1) \times 10^{14}$ молекул см^{-2}) приводит к снижению γ_0 до $3,0 \times 10^{-5}$. Если снижение вероятности каталитической реакции разложения озона на поверхности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и SiO_2 можно объяснить блокировкой активных каталитических центров нитрат-ионами на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и октильными группами на SiO_2 , то увеличение вероятности этой реакции в присутствии адсорбированных сульфитных/бисульфитных групп на поверхности $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ объясняется реакциями этих групп с озоном: $\text{SO}_3^{2-}(\text{s}) + \text{O}_3 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}(\text{s}) + \text{O}_2$; $\text{HSO}_3^-(\text{s}) + \text{O}_3 \rightarrow \text{HSO}_4^-(\text{s}) + \text{O}_2$.

Возрастание вероятности реакции разложения озона на поверхности SiO_2 , модифицированной октенильными группами связано с его взаимодействием с этими группами с промежуточным образованием озонида, который затем разлагается с образованием поверхностной гексильной группы, формальдегида и двуокиси углерода.

Используя приведенные поверхностные концентрации указанных групп и известные молекулярные веса и плотности их родственных молекул для расчета молекулярных посадочных площадок на поверхности окислов, можно оценить доли поверхности окислов, заполненные этими группами, т. е. $\alpha_{S(i)}$ в уравнении 10. Они равны: $1,11 \pm 0,55$ (нитрат на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), $0,29 \pm 0,06$ (сульфит/бисульфит на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), $0,88 \pm 0,44$ (октенил на SiO_2) и $0,91 \pm 0,46$ (октил на SiO_2). Затем, используя приведенные вероятности реакции по уравнению 10 можно оценить предельные степени заполнения поверхности, при которых активные каталитические центры блокируются полностью ($\gamma_0 = 0$) и значения γ_0 , отвечающие реакции озона с сульфитными/бисульфитными группами на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и с октенильными группами на SiO_2 . Эти предельные заполнения равны: 0,72 (нитрат на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) и 0,40 (октил на SiO_2). Если первое значение близко к рассчитанной величине $\alpha_S = 1,11 \pm 0,55$, то второе значение ниже рассчитанной $\alpha_S = 0,91 \pm 0,46$. Это может указывать на протекание реакции озона с алкильной группой на поверхности SiO_2 . Подстановка $\alpha_S = 0,91$ и соответствующих значений γ_0 в уравнение 10 приводит к $\gamma_0 = 2,8 \times 10^{-5}$ для этой реакции. Это значение γ_0 близко к $\gamma_0 = (2,0 \pm 0,6) \times 10^{-5}$ для реакции O_3 с н-гексадеканом, измеренному в [17]. Аналогичные расчеты γ_0 , отвечающих реакции озона с сульфитны-

ми/бисульфитными группами на $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ и с октенильными группами на SiO_2 дали значения 26×10^{-5} и $7,2 \times 10^{-5}$, соответственно. Последнее значение лежит между γ_0 , полученными для реакций озона с замороженными олеиновой ($(5,2 \pm 0,1) \times 10^{-5}$) и линолевой ($(14,0 \pm 1,0) \times 10^{-5}$) кислотами [18].

Выводы

Наблюдаемые отклонения кинетики реакций летучих атмосферных примесей на поверхности компонентов минеральных и углеродсодержащих аэрозолей от кинетики реакций псевдопервого порядка могут объясняться влиянием энергетической неоднородности поверхности этих компонентов и более сложным механизмом поверхностных реакций. В случае быстрых поверхностных реакций необходимо учитывать диффузионные ограничения в газовой фазе и влияние размеров частиц на скорость превращений. Модель дискретной неоднородности поверхности по вероятности взаимодействия удовлетворительно описывает кинетику реакций на поверхности аэрозолей сложного состава.

Автор признателен проф. Дж. Пайлу (Центр атмосферных наук, химический факультет университета Кембриджа, Великобритания) и проф. М. Андреа (Институт химии о-ва М. Планка, Майнц, Германия) за полезные дискуссии о роли гетерогенных реакций аэрозолей в химии атмосферы, затронутой в работе.

Литература

1. Богилло В.И. Трансграничный перенос аэрозолей и CO_2 в Украине // *Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення*. – Т. 2. – Харків: УНДШЕП, 2008. – С. 276 – 281.
2. Богилло В.И. Адсорбционные равновесия летучих органических соединений на поверхности компонентов атмосферных аэрозолей. // *Химия, физика и технология поверхности*. – 2008, Вып. 14. – С. 129 – 139.
3. Schurath U., Naumann K.H. Heterogeneous processes involving atmospheric particulate matter. // *Pure Appl. Chem.* – 1998. – V. 70, № 6. – P.1353 – 1361.
4. Богилло В.И., Базилевская М.С. Роль углеродсодержащих аэрозолей в атмосферных процессах // *Екологія довкілля та безпека життєдіяльності*. – 2003.– № 2.– С. 53 – 65.
5. Базилевская М.С., Богилло В.И. Взаимодействие летучих атмосферных примесей с поверхностью минералов. Термические реакции // Там же. – 2005.– № 3. – С. 63 – 74.
6. Pokrovskiy V.A., Bogillo V.I., Dabrowski A. Adsorption and chemisorption of organic pollutants on the solid aerosols surface, In: "Adsorption and its Application in Industry and Environmental Protection" / Ed: A. Dabrowski. – Elsevier: Amsterdam, 1999. – P. 571 – 634.
7. Bogillo V.I. Kinetics of organic compounds chemisorption from gas phase on oxide surfaces // In: "Adsorption on New and Modified Inorganic Sorbents" / Eds: A. Dabrowski, V.A. Tertykh. – Elsevier: Amsterdam, 1996. – P. 135 – 184.
8. Богилло В.И. Кинетика хемосорбции из газовой фазы на поверхности кремнезема // В: «Химия поверхности кремнезема» / Ред: А.А. Чуйко. – УкрИНТЭИ: Киев, 2001. – Т. 1. – Ч. 2. – С. 117 – 216.
9. Богилло В.И., Базилевская М.С., Влияние неоднородности поверхности твердых атмосферных аэрозолей на кинетику гетерогенного стока летучих примесей // *Екологія довкілля та безпека життєдіяльності*. – 2006. – № 3. – С. 63 – 70.
10. Bogillo V.I., Shkilev V.P. Description of chemisorption kinetics on a heterogeneous amorphous solid surface // *Langmuir*. – 1996. – V. 12, № 1. – P. 109 – 114.

11. Temkin M.I. The kinetics of some industrial heterogeneous catalytic reactions // Adv. Catal. – 1979. – V. 28. – P. 173 – 291.
12. Fuchs N.A., Sutugin A.G. Highly dispersed aerosols. Newton: Butterworth-Heinemann. 1970. – 105 p.
13. Widmann J.F., Davis E.J. Mathematical models of the uptake of ClONO₂ and other gases by atmospheric aerosols // J. Aerosol. Sci. – 1997. – V. 28, № 1. – P. 87 – 106.
14. Underwood G.M., Li P., Al-Abadleh H. Knudsen cell study of the heterogeneous reactivity of nitric acid on oxide and mineral dust particles // J. Phys. Chem. A. – 2001. – V. 105. – P. 6609 – 6620.
15. Michel A.E., Usher C.R., Grassian V.H. Reactive uptake of ozone on mineral oxides and mineral dusts // Atmos. Environ. – 2003. – V. 37. – P. 3201 – 3211.
16. Usher C. R., Michel A. E., Stec D. Laboratory studies of ozone uptake on processed mineral dust // Atmos. Environ. – 2003. – V. 37. – P. 5337 – 5347.
17. Moise T., Rudich Y. Reactive uptake of ozone by proxies for organic aerosols: surface versus bulk processes // J. Geophys. Res. – 2000. – V. 105. – P. 14667 – 14676.
18. Moise T., Rudich Y. Reactive uptake of ozone by aerosol-associated unsaturated fatty acids: kinetics, mechanism, and products // J. Phys. Chem. A. – 2002. – V. 106. – P. 6469 – 6476.

THE REACTION KINETICS OF VOLATILE IMPURITIES WITH THE SURFACE OF ATMOSPHERIC AEROSOL' COMPONENTS

V. I. Bogillo

*Department of Antarctic Geology and Geoecology, Institute of Geological Sciences
of National Academy of Sciences of Ukraine
Olesya Gonchara St. 55B, 01054 Kiev, vbog@carrier.kiev.ua*

The deviations of reaction kinetics for volatile atmospheric impurities on the surface of mineral and carbonaceous aerosol' components from the simple pseudo-first-order law have been attributed to effect of surface energetic heterogeneity for the components and to more complex mechanism of the surface reactions. The necessity to take into account the diffusion limitations in the gas phase and the effect of the particle dimensions on the reaction rate in case of the fast surface reactions has been demonstrated. The model of discrete surface heterogeneity on the uptake coefficient governs the reaction kinetics on the surface of the complex aerosols adequately.

КІНЕТИКА РЕАКЦІЙ ЛЕТКИХ ДОМІШОК З ПОВЕРХНЬОЮ КОМПОНЕНТІВ АТМОСФЕРНИХ АЕРОЗОЛІВ

В.Й. Богилло

*Відділ геології та геоecології Антарктики
Інститут геологічних наук Національної академії наук України
вул. Олеся Гончара 55Б, 01054 Київ, vbog@carrier.kiev.ua*

Відхилення кінетики реакцій летких атмосферних домішок на поверхні компонентів мінеральних та вуглецьвмістних аерозолів від закономірностей реакцій псевдопершого порядку пояснені впливом енергетичної неоднорідності поверхні цих компонентів та більш складним механізмом поверхневих реакцій. Показано необхідність врахування дифузійних обмежень в газовій фазі та впливу розмірів частинок на швидкість в разі швидких поверхневих реакцій. Модель дискретної неоднорідності поверхні по вірогідності взаємодії задовільно описує кінетику реакцій на поверхні складних аерозолів.