
ХИМИЧЕСКАЯ ФИЗИКА
АТМОСФЕРНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 544.43 : 544.723.2 : 543.51

ВРЕМЯЗАВИСИМЫЙ ЗАХВАТ O₃ И NO₂ НА ПОКРЫТИИ ИЗ МЕТАНОВОЙ САЖИ В УСЛОВИЯХ ИХ КОНКУРЕНТНОЙ АДсорбЦИИ
© 2021 г. В. В. Зеленов^{1*}, Е. В. Апарина¹¹Федеральный исследовательский центр химической физики
им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Черноголовка, Россия

*E-mail: v.zelenov48@gmail.com

Поступила в редакцию 24.02.2021;
после доработки 06.04.2021;
принята в печать 20.04.2021

С использованием проточного реактора с подвижной вставкой и масс-спектрометрической регистрации установлен и исследован захват O₃ ($6.6 \cdot 10^{12}$ – $4.3 \cdot 10^{13}$ см⁻³) на покрытии из метановой сажи, предварительно экспонированном к потоку NO₂ до полного прекращения его захвата. Исходя из зависимости коэффициента захвата от времени экспозиции и концентрации O₃, предложено аналитическое представление коэффициента захвата $\gamma(t) = \gamma(t=0)\exp(-k_r\theta t)$, $\gamma(t=0) = \gamma_0/(1 + K_L[\text{O}_3])$, выраженное через элементарные параметры, такие как амплитудная величина коэффициента захвата γ_0 , коэффициент Лэнгмюра K_L и константа скорости k_r мономолекулярного распада. Аналитические зависимости получены в предположении механизма захвата, происходящего через реакцию на поверхности с адсорбированной частицей. На основании этих параметров, а также параметров для захвата NO₂ и O₃ на свежей поверхности метановой сажи обсуждается модель захвата O₃ и NO₂ в условиях их конкурентной адсорбции. Сделаны оценки влияния дополнительного канала стока O₃ на твердых продуктах захвата NO₂ на величину коэффициентов захвата и характерное время переработки сажи при типичных приземных концентрациях этих газов-реагентов.

Ключевые слова: химия тропосферы, метановая сажа, коэффициент захвата, конкурентная адсорбция, коэффициент Лэнгмюра, константа скорости реакции.

DOI: 10.31857/S0207401X21100137

ВВЕДЕНИЕ

Химический состав атмосферы формируется потоками аэрозолей различного происхождения с земной поверхности и химически активных газовых составляющих, а также их последующими превращениями вследствие химических реакций. Состав этих потоков определяется различными процессами природного и антропогенного происхождения, включающими жизнедеятельность почвенной биоты и морского планктона, лесные пожары, грозовые разряды, сгорание топлив в двигателях внутреннего сгорания и многими другими [1–7]. Малые газовые составляющие NO₂ и O₃ участвуют в процессах окисления органических соединений [8–13], а твердые продукты окисления сажевого аэрозоля характеризуются повышенной токсичностью [14, 15]. К настоящему времени имеется множество данных полевых измерений содержания NO₂ и O₃ в приземном слое тропосферы. Относительное количество NO₂ в экологически чистых местностях вдали от густонаселенных регионов составляет от 1 до 8 ppb а среднее содержание O₃ равно 20–70 ppb [16–19].

Существенное превышение относительных концентраций NO₂ до 50 ppb наблюдается над мегаполисами, при этом содержание озона достигает пиковых значений: 80–100 ppb [16, 19–23].

К настоящему времени уже создан ряд математических моделей, предназначенных для долгосрочного прогноза химического состава атмосферы [24, 25]. Входными параметрами для этих моделей служат совокупность массовых потоков природных загрязнителей, характерных для данного региона, погодобразующие факторы, такие как динамика воздушных масс и солнечная радиация, а также совокупность кинетических параметров, описывающих взаимодействие отдельных компонентов.

Экспериментальные работы по изучению гетерогенных реакций NO₂ и O₃ с сажами горения топлив достаточно многочисленны [26]. Измерены коэффициенты захвата каждого из этих реагентов при варьировании их концентраций, определены газофазные и твердые продукты их реакции на поверхности саж. Исходя из данных по захвату отдельных газов, был проанализирован совмест-

ный захват газов-реагентов NO₂ и O₃ с учетом их конкурентной адсорбции на бензапирене как представителе полициклических ароматических соединений [27].

Целью данной работы было экспериментальное исследование захвата NO₂ и O₃ как на свежих образцах метановой сажи при варьировании концентрации каждого реагента, так и при последовательной обработке сажи сначала одним реагентом, а затем другим. Полученные результаты позволили получить оценку ряда кинетических параметров захвата на базе общепринятой лэнгмюровской модели конкурентной адсорбции с учетом дополнительного канала стока O₃ на твердых продуктах реакции NO₂ с сажевым покрытием.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА

Исследование захвата газа-реагента NO₂ на свежем сажевом покрытии с последующим захватом O₃ проводили с использованием проточного реактора с подвижным стержнем и масс-спектрометрическим детектированием газофазных реагентов и продуктов методом электронной ионизации [28]. Реактор сопряжен с секторным магнитным масс-спектрометром высокого разрешения. Сажевое покрытие наносили на стержень в пламени диффузионного горения метана без дополнительной подачи окислителя.

В проточном реакторе основной поток гелия протекает по стеклянной трубке, покрытой тефлоновой пленкой марки Teflon FER, и через регулируемый вентиль откачки. Поток разбавленных газов-реагентов в гелии подаются в зону контакта с сажевым покрытием через боковые вводы. Стержень из нержавеющей стали с сажевым покрытием перемещается вдоль оси реактора через разделительную стеклянную трубку из компенсирующего объема, в котором он находится до момента начала измерения, в зону контакта. Перемещение стержня проводится с помощью внешнего магнита. Через компенсирующий объем подается дополнительный поток гелия во избежание неконтролируемого диффузионного потока газа-реагента в обратном направлении и отравления сажевого покрытия до начала измерения. Отбор пробы в масс-спектрометр проводится в виде молекулярного пучка через отверстие диаметром 0.35 мм в вершине напускного конуса, расположенного соосно с трубкой реактора.

Основные параметры реактора

Внутренний диаметр трубки реактора $d_R = 1.3$ см; внешний диаметр стержня из нержавеющей стали $d_r = 0.2$ см; максимальная длина стержня $L = 50$ см; давление $p = 1-2$ Торр; скорость потока газа-носителя гелия $u = 100-400$ см · с⁻¹.

Приготовление и состав реакционной смеси

Озон приготавливали из кислорода марки "ОСЧ", перемораживали в пропассивированный фтором бачок из нержавеющей стали и добавляли гелий до давления в 1 атм. Абсолютную концентрацию озона в реакторе определяли на основе материального баланса при полном его переводе в кислород путем нагрева участка трубки подачи. Калибровку масс-спектрометра по кислороду и двуокиси азота проводили в отдельном опыте при известном давлении в реакторе и заданном потоке смеси газа-реагента с гелием. Измерения интенсивностей ионных токов O₃ ($m/z = 48$), NO₂ ($m/z = 46$) и O₂ ($m/z = 32$) проводили при энергии ионизирующих электронов $E_e = 50$ эВ для O₃ и NO₂ и $E_e = 12.5$ эВ для O₂. В последнем случае исключается вклад осколочного иона O₂⁺ из масс-спектра озона.

Нанесение сажи

Сажу наносили на металлический стержень в пламени метана с использованием лабораторной горелки, присоединенной к газовой магистрали, без дополнительной подачи воздуха. Согласно техническим условиям по содержанию дезодорирующих присадок в бытовом газе присутствуют производные меркаптана в количестве 0.0036 г · м⁻³. Таким образом, в составе сажи могут быть твердые продукты окисления этих присадок. Поверхностная плотность покрытия ρ_m составляла не более 120 мкг · см⁻² и во всех случаях не превышала величины, при которой необходимо учитывать пористость покрытия [29, 30].

Процедура измерения и обработка данных

При рабочих скоростях потока и давлении в реакторе кинетика расхода газа-реагента при его захвате на сажевом покрытии после его ввода в зону контакта описывается уравнением первого порядка:

$$-d[M(t_c, t)]/dt_c = k_w(t)[M(t_c, t)], \quad (1)$$

где $[M]$ – концентрация газа-реагента; $t_c = [0, \Delta L/u]$ – время его контакта с покрытием на стержне, введенном в зону контакта реактора на длину ΔL ; u – средняя скорость потока газа-носителя гелия; t – время экспозиции покрытия к потоку газа-реагента. На основании этого уравнения зависимость коэффициента захвата γ от времени экспозиции t при захвате на сажевом покрытии с учетом ВЕТ-поверхности описывается уравнением [28]

$$\gamma(t) = \frac{\ln(I^0/I(t))}{t_c} \frac{d_R^2}{c_M S_{\text{spec}} \rho_m d_r}, \quad (2)$$

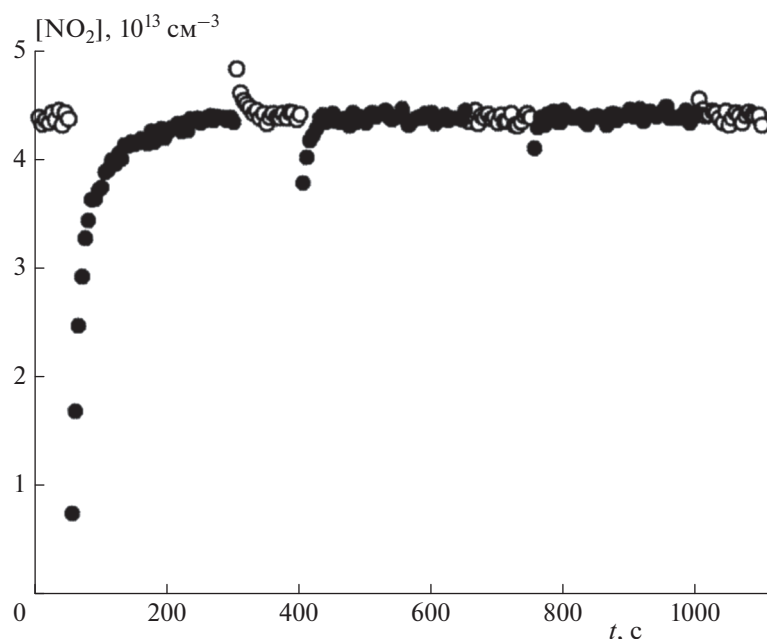


Рис. 1. Предварительная обработка свежего сажевого покрытия реагентом NO_2 при следующих условиях: $[\text{NO}_2] = 4.4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, $T = 295 \text{ К}$, давление в реакторе $p = 2 \text{ Торр}$, $\Delta L = 40 \text{ см}$, средняя скорость потока гелия $u = 108 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$, масса навески сажи на единичную поверхность стержня $\rho_m = 116 \text{ мкг} \cdot \text{см}^{-2}$; \circ – измеряемая концентрация NO_2 в отсутствие стержня с покрытием, \bullet – концентрация NO_2 при вставленном стержне в поток NO_2 .

где I^0 и $I(t)$ – интенсивности ионных токов газа-реагента без введения стержня с покрытием и с введенным стержнем соответственно; c_M – средняя молекулярная скорость; $t_c = \Delta L/u$ – время контакта молекул газа-реагента со стержнем, введенным в реактор на длину ΔL ; $S_{\text{spec}} = 40 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ [28] – удельная поверхность метановой сажи, ρ_m – масса сажи на единицу площади стержня.

Времязависимый захват NO_2 и O_3 на сажевом покрытии

Для предварительной обработки сажи потоком NO_2 стержень со свежим покрытием периодически вводили в поток газа-реагента до полного прекращения его захвата. Условия обработки и временной профиль измеряемой концентрации NO_2 приведен на рис. 1. Соответствующие этому профилю значения времязависимого коэффициента захвата NO_2 на свежей сажевой поверхности, вычисленные по формуле (2), приведены на рис. 2 светлыми символами. Аналогичным образом проводили предварительную обработку покрытия потоком озона для проверки возможного последующего захвата на этой поверхности двуокиси азота. Результат этой процедуры приведен на рис. 3, а значения рассчитанного времязависимого коэффициента захвата приведены на рис. 2 темными символами. Видно, что формы этих зависимостей для обоих газов-реагентов идентичны: наблюдается

быстрый начальный захват и его последующее медленное уменьшение до практически нулевого значения. Ранее при исследовании захвата O_3 на покрытии из метановой сажи была предложена модель захвата, которая описывала такую форму временной зависимости коэффициента захвата [28]. Согласно модели захват протекает по двухстадийному механизму реакции с адсорбированной частицей на поверхности [24, 31]. На первой стадии захвата образуются комплексы адсорбированной молекулы на активных поверхностных центрах с их последующим мономолекулярным распадом. В результате образуются новые, менее реакционно-способные центры, на которых происходит повторный захват по тому же механизму. Исходя из этого представления, времязависимый коэффициент захвата описывается формулой

$$\gamma(t) = \gamma_r \exp(-a_r t) + \gamma_s \exp(-a_s t) [1 - \exp(-a_r t)]. \quad (3)$$

Здесь подстрочные индексы “r” и “s” относятся к первой и второй стадиям захвата соответственно. Результаты аппроксимации коэффициентов захвата (см. рис. 2) по этой формуле приведены в табл. 1.

Параметры, определяющие эту зависимость, представляют собой комбинацию элементарных констант, описывающих процесс захвата:

$$\gamma_r = \gamma_r^0 / (1 + K_L [\text{O}_3]), \quad \gamma_s = \gamma_s^0 / (1 + K_L [\text{O}_3]), \quad (4)$$

$$a_r = k_{r1} \theta, \quad a_s = k_{r2} \theta, \quad (5)$$

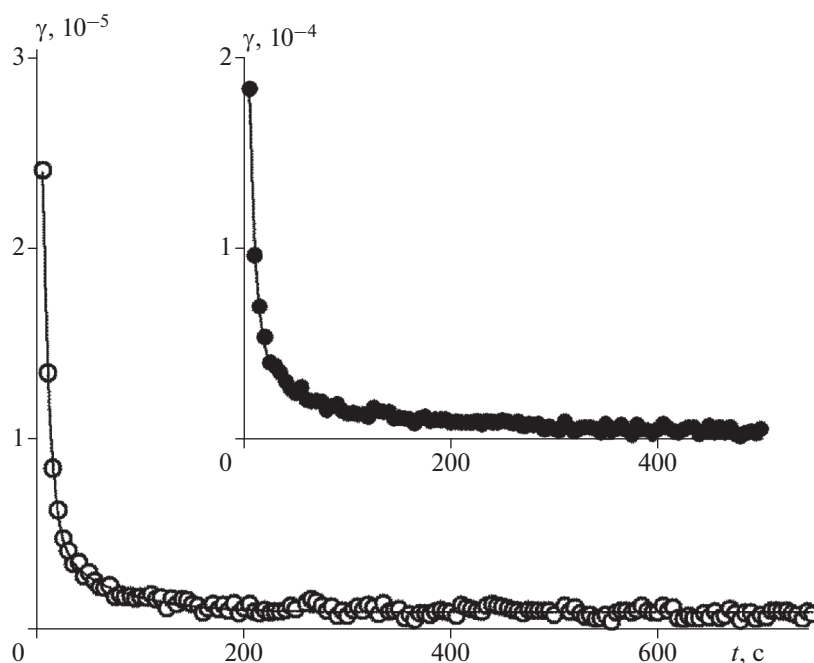


Рис. 2. Захват газ-реагентов на свежем покрытии из метановой сажи: ○ – коэффициент захвата NO₂ из данных рис. 1, ● – коэффициент захвата O₃ из данных рис. 3, сплошные кривые – аппроксимация по формуле (3) с параметрами из табл. 1.

$$\theta = K_L [O_3] / (1 + K_L [O_3]), \quad (6)$$

где γ_r^0, γ_s^0 – амплитудные величины коэффициента захвата; k_{r1}, k_{r2} – константы скорости мономолекулярного распада комплексов, образующихся на первой и второй стадиях захвата; K_L – константа Лэнгмюра, определяющая долю поверхности, занятую адсорбированными молекулами.

Для того чтобы убедиться в идентичности механизмов захвата O₃ и NO₂, был исследован захват NO₂ на свежем сажевом покрытии и получена зависимость величины коэффициента захвата от времени экспозиции и концентрации NO₂ в диапазоне $1 \cdot 10^{12}$ – $4.4 \cdot 10^{13}$ см⁻³. Экспериментальные зависимости, пример которых приведен на рис. 2, аппроксимировали по формуле (3). Полученная совокупность значений параметров γ_r и γ_s приведена на рис. 4, а значения параметров a_r и a_s – на рис. 5. Результат аппроксимации зависимостей этих параметров в соответствии с предложенным механизмом захвата приведен в табл. 2. Здесь же

приведены аналогичные параметры коэффициента захвата O₃ на свежем покрытии из метановой сажи. Коэффициент Лэнгмюра K_L и амплитудная величина коэффициента захвата $\gamma_{r,s}^0$ выражаются через элементарные параметры [28]:

$$K_L = k_a / k_d [z_0], \quad \gamma_{r,s}^0 = a_s k_r / k_d,$$

где $k_a = \alpha_s c_M / 4$ – константа скорости адсорбции; $0 < \alpha_s < 1$ – коэффициент поверхностной аккумуляции; k_d – константа скорости десорбции; $[z_0]$ – поверхностная плотность активных центров; k_r – константа скорости мономолекулярного распада поверхностных комплексов. Исходя из этих представлений, можно говорить об общих закономерностях захвата этих газ-реагентов: близкие по величине коэффициенты Лэнгмюра для первой и второй стадий захвата свидетельствуют о постоянстве адсорбционных характеристик при изменении реакционной способности поверхностных центров. Уменьшение на порядок амплитудной величины коэффициента захвата во второй (мед-

Таблица 1. Параметры аппроксимации по формуле (3) коэффициента времязависимого захвата NO₂ и O₃ на свежем сажевом покрытии из рис. 2

Газ-реагент	$\gamma_r, 10^{-4}$	a_r, c^{-1}	$\gamma_s, 10^{-5}$	$a_s, 10^{-2} c^{-1}$
[NO ₂] = $4.4 \cdot 10^{13}$ см ⁻³	0.45 ± 0.1	0.15 ± 0.04	0.61 ± 0.1	1.7 ± 0.1
[O ₃] = $1.6 \cdot 10^{13}$ см ⁻³	3.5 ± 0.1	0.16 ± 0.07	4 ± 0.2	1.3 ± 0.1

ленной) стадии связано с изменением скорости вторичной реакции.

При исследовании захвата NO_2 ($1.4 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$) на сажевом покрытии, предварительно обработанном потоком O_3 , установлено практически полное отсутствие захвата с остаточной величиной коэффициента захвата, равной $(6 \pm 2) \cdot 10^{-7}$. Однако поверхность, предварительно обработанная потоком NO_2 , остается реакционно-способной к захвату O_3 . На рис. 6 приведены результаты вычисления коэффициента захвата O_3 при его захвате на поверхности, полученной после обработки потоком NO_2 в тех же условиях, что и в случае рис. 1. Захват исследовался при двух различных концентрациях O_3 на двух одинаковых участках поверхности: на первых 20 см – при $[\text{O}_3] = 6.6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$ до полного прекращения захвата, затем на следующих 20 см – при $[\text{O}_3] = 4.3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$.

Вид зависимости на рис. 6 аналогичен зависимостям на рис. 2, поэтому в предположении того же механизма захвата проведена аппроксимация этих зависимостей по формуле (3) с параметрами из табл. 3. Для сравнения в этой же таблице приведены параметры, определяющие коэффициент захвата O_3 на свежем покрытии. Из экспериментальных значений γ_r , γ_s , a_r , a_s при двух концентрациях O_3 из табл. 3 и их представлений через элементарные параметры K_L , k_r , $\gamma_{r,s}^0$ по формулам (4)–(6) мы получаем оценку этих параметров для захвата O_3 на сажевом покрытии после его обработки потоком NO_2 . Их величины приведены в табл. 2.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

С учетом дополнительного расхода озона на твердых продуктах реакции NO_2 его захват в условиях конкурентной адсорбции NO_2 и O_3 можно представить следующей схемой на основе общепринятой лэнгмюровской модели адсорбции:

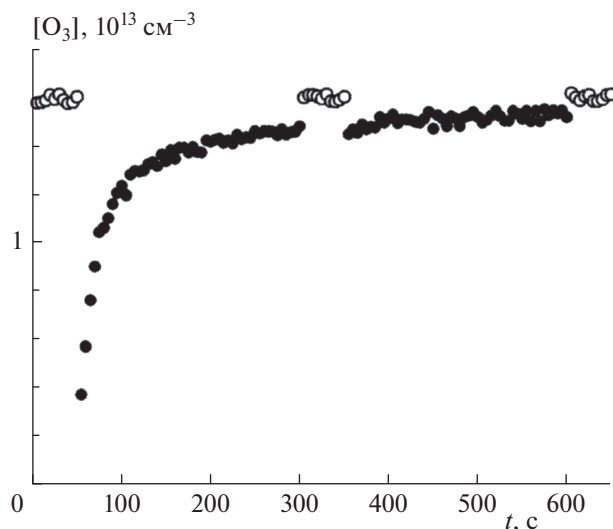
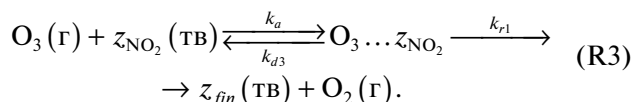
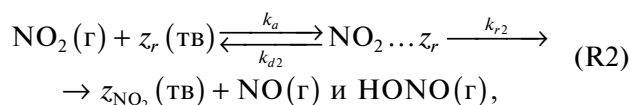
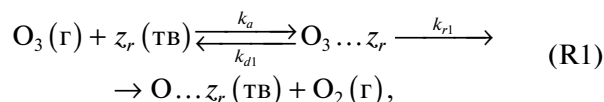


Рис. 3. Предварительная обработка свежего сажевого покрытия реагентом O_3 при следующих условиях: $[\text{O}_3] = 1.6 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$, $T = 295 \text{ К}$, давление в реакторе $p = 1.2 \text{ Торр}$, $\Delta L = 20 \text{ см}$, средняя скорость потока гелия $u = 310 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$, масса навески сажи на единичную поверхность стержня $\rho_m = 95 \text{ мкг} \cdot \text{см}^{-2}$: ○ – измеряемая концентрация O_3 в отсутствие стержня с покрытием, ● – концентрация O_3 при вставленном стержне в поток O_3 .



Газофазные продукты реакций (R1) и (R2) обнаружены ранее в ряде работ [32–36]. Дополни-

Таблица 2. Элементарные параметры, определяющие времязависимый коэффициент захвата в аналитическом представлении по формулам (3), (4)

Адсорбат/адсорбент	$K_L^r, 10^{-14} \text{ см}^3$	$k_{r1}, \text{ с}^{-1}$	$\gamma_r, 10^{-4}$
Первая, быстрая стадия			
$\text{O}_3/\text{сажа}$ [28]	7 ± 1	0.39 ± 0.05	6.6 ± 0.4
$\text{NO}_2/\text{сажа}$	5.7 ± 0.7	0.22 ± 0.02	1.6 ± 0.2
$\text{O}_3/\text{сажа} + \text{NO}_2$	3.5 ± 1	0.2 ± 0.06	1.5 ± 0.2
Вторая, медленная стадия			
$\text{O}_3/\text{сажа}$ [28]	11 ± 2	2.8 ± 0.1	13 ± 2
$\text{NO}_2/\text{сажа}$	6.3 ± 1.7	2.6 ± 0.3	2.1 ± 0.3
$\text{O}_3/\text{сажа} + \text{NO}_2$	3.0 ± 0.8	2.0 ± 0.5	2.2 ± 0.5

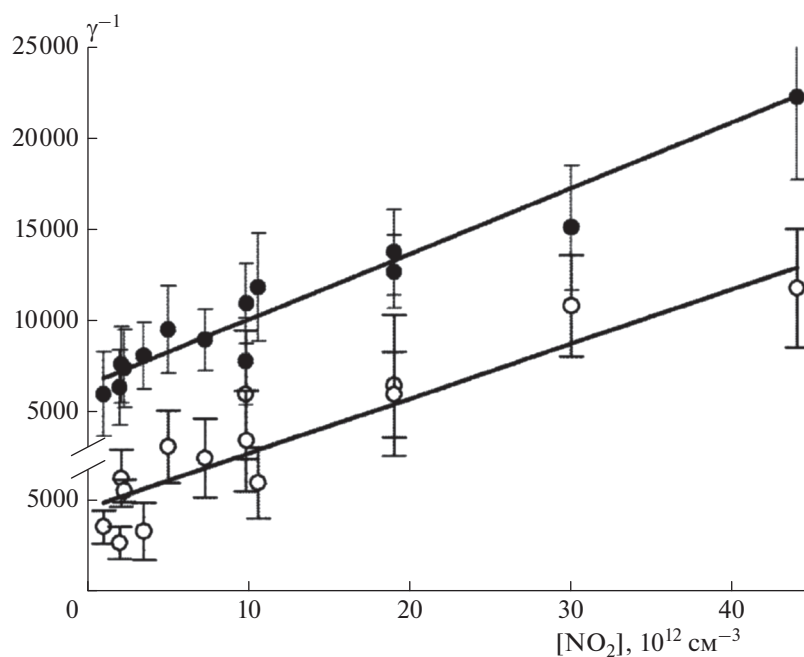


Рис. 4. Параметры γ_r и γ_s времязависимого захвата NO₂ на свежем покрытии из метановой сажи от [NO₂]: ○ – быстрая стадия захвата (масштаб 1 : 1); ● – последующая, медленная стадия захвата (масштаб по вертикали 1 : 10). Сплошные прямые – аппроксимация по формуле (4) с параметрами $\gamma_{r,s}^0$ и K_L из табл. 2.

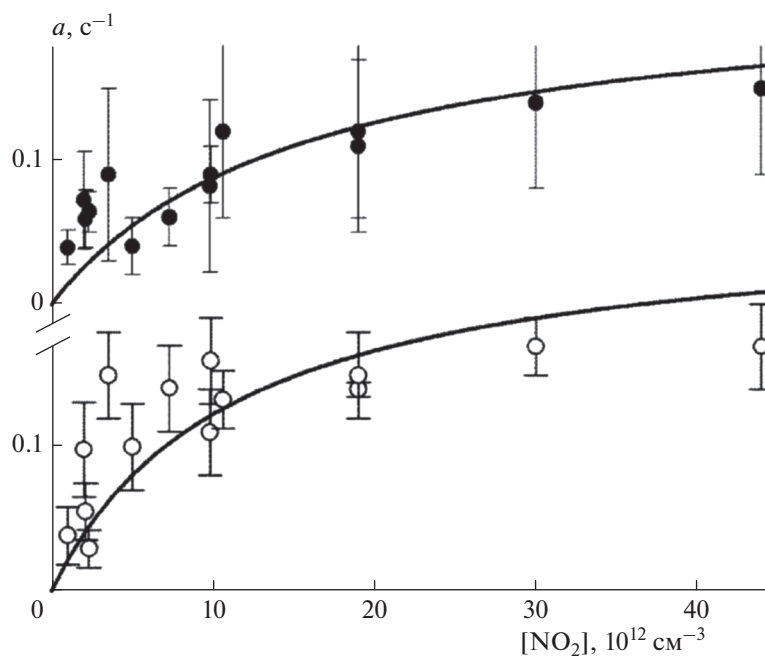


Рис. 5. Параметры a_r и a_s времязависимого захвата NO₂ на свежем покрытии из метановой сажи от [NO₂]: ○ – быстрая стадия захвата (масштаб 1 : 1); ● – последующая, медленная стадия захвата (масштаб по вертикали 10 : 1). Сплошные кривые – аппроксимация по формуле (5) с параметрами k_r и K_L из табл. 2.

тельно в модель включена совокупность элементарных процессов (R3). Они включают обратимую адсорбцию на твердых продуктах реакции

NO₂, образование комплекса с адсорбированной молекулой и его последующий мономолекулярный распад.

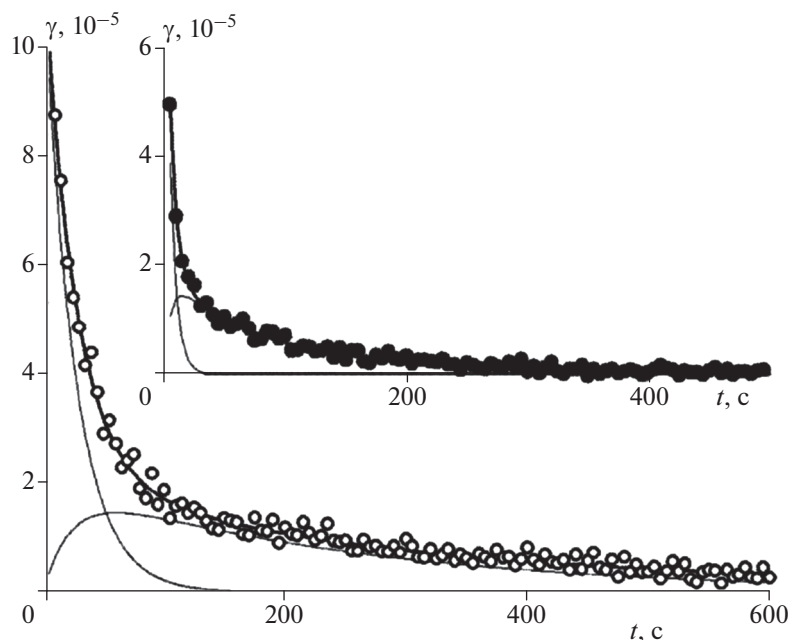


Рис. 6. Времызависимый захват O_3 на сажевом покрытии, предварительно обработанном потоком NO_2 : точки – экспериментальные данные по коэффициенту захвата при исходной концентрации озона $6.6 \cdot 10^{12}$ (○) и $4.3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$ (●); жирные кривые – аппроксимация по формуле (3) с параметрами из табл. 3, тонкие кривые – вклады из первичного и повторного захватов.

В лэнгмюровском представлении конкурентной адсорбции плотность поверхностных центров $[O_3 \dots z_r]$, $[NO_2 \dots z_r]$ и $[O_3 \dots z_{NO_2}]$ определяется долей адсорбированных молекул на исходных центрах z_r , зависящей от концентраций обоих адсорбатов в газовой фазе:

$$[O_3 \dots z_r] = \theta_{O_3} [z_r], \quad [NO_2 \dots z_r] = \theta_{NO_2} [z_r],$$

$$[O_3 \dots z_{NO_2}] = \theta'_{O_3} [z_{NO_2}],$$

где

$$\theta_{O_3} = K_{L,O_3}[O_3] / (1 + K_{L,O_3}[O_3] + K_{L,NO_2}[NO_2]),$$

$$\theta_{NO_2} = K_{L,NO_2}[NO_2] / (1 + K_{L,O_3}[O_3] + K_{L,NO_2}[NO_2]),$$

$$\theta'_{O_3} = K'_{L,O_3}[O_3] / (1 + K'_{L,O_3}[O_3] + K_{L,NO_2}[NO_2]),$$

(7) определяются их реакционными потоками на поверхность:

$$\theta'_{O_3} = K'_{L,O_3}[O_3] / (1 + K'_{L,O_3}[O_3] + K_{L,NO_2}[NO_2]).$$

Здесь K_{L,O_3} , K_{L,NO_2} , K'_{L,O_3} – коэффициенты Лэнгмюра для захвата O_3 и NO_2 на свежем сажевом покрытии, а также для захвата O_3 на твердых продуктах реакции NO_2 . Численные значения этих коэффициентов приведены в табл. 2. Расходы O_3 и NO_2 в газовой фазе

$$-V_p \frac{d}{dt}[O_3] = [J_{R1}(t) + J_{R3}(t)] S_{ef},$$

$$-V_p \frac{d}{dt}[NO_2] = J_{R2}(t) S_{ef} \theta'_{O_3},$$

Таблица 3. Влияние предварительной обработки сажевого покрытия потоком газа-реагента NO_2 на времызависимый захват O_3

Тип покрытия	$\gamma_r, 10^{-4}$	$a_r, \text{с}^{-1}$	$\gamma_s, 10^{-5}$	$a_s, 10^{-2} \text{с}^{-1}$
	$[O_3] = 6.6 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$			
Свежее [28]	4.5 ± 0.3	0.12 ± 0.02	7.5 ± 1.3	1 ± 0.2
Обработанное	1.2 ± 0.1	0.04 ± 0.01	1.9 ± 0.2	0.4 ± 0.1
	$[O_3] = 4.3 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$			
Свежее [28]	1.65 ± 0.2	0.29 ± 0.02	2.27 ± 0.48	2.1 ± 0.1
Обработанное	0.58 ± 0.07	0.11 ± 0.02	1.5 ± 0.1	1 ± 0.1

$$\begin{aligned} J_{R1}(t) &= k_{r1}\theta_{O_3}[z_r(t)], \\ J_{R2}(t) &= k_{r2}\theta_{NO_2}[z_r(t)], \\ J_{R3}(t) &= k_{r3}\theta'_{O_3}[z_{NO_2}(t)]. \end{aligned} \quad (8)$$

Из определения коэффициента захвата газа-реагента как отношения его реакционного потока к его суммарному потоку на единичную поверхность следует его выражение в виде

$$\begin{aligned} \gamma_{O_3}(t) &= 4[J_{R1}(t) + J_{R3}(t)]/c_{O_3}[O_3], \\ \gamma_{NO_2}(t) &= 4J_{R2}(t)/c_{NO_2}[NO_2]. \end{aligned} \quad (9)$$

Реакционные потоки зависят от поверхностной плотности центров адсорбции, которая, в свою очередь, определяется системой уравнений

$$\begin{aligned} -\frac{d}{dt}[z_r] &= (k_{r1}\theta_{O_3} + k_{r2}\theta_{NO_2})[z_r], \\ -\frac{d}{dt}[z_{NO_2}] &= k_{r3}\theta'_{O_3}[z_{NO_2}] - k_{r2}\theta_{NO_2}[z_r] \end{aligned} \quad (10)$$

с начальными условиями $[z_r(t=0)] = [z_0]$, $[z_{NO_2}(t=0)] = 0$, где $[z_0]$ – исходная плотность активных центров на свежем покрытии. Из решения системы уравнений (10) и подстановки $[z_r(t)]$ и $[z_{NO_2}(t)]$ в (8) следует явный вид реакционных потоков:

$$\begin{aligned} J_{R1}(t) &= a_{O_3}[z_0]\exp(-a_{tot}t), \\ J_{R2}(t) &= a_{NO_2}[z_0]\exp(-a_{tot}t), \end{aligned} \quad (11)$$

$$J_{R3}(t) = \frac{a'_{O_3}a_{NO_2}}{a_{tot} - a'_{O_3}}[z_0]\left[\exp(-a'_{O_3}t) - \exp(-a_{tot}t)\right],$$

и выраженных через них коэффициентов захвата в виде (9). Здесь $a_{O_3} = k_{r1}\theta_{O_3}$, $a_{NO_2} = k_{r2}\theta_{NO_2}$, $a_{tot} = a_{O_3} + a_{NO_2}$, $a'_{O_3} = k_{r3}\theta'_{O_3}$ с численными значениями k_{ri} из табл. 2. Явный вид амплитудного значения коэффициентов захвата определяется формулами

$$\begin{aligned} \gamma_{O_3}^{ampl}(t=0) &= \\ &= \gamma_{O_3}^0 / (1 + K_{L,O_3}[O_3] + K_{L,NO_2}[NO_2]), \\ \gamma_{NO_2}^{ampl}(t=0) &= \\ &= \gamma_{NO_2}^0 / (1 + K_{L,O_3}[O_3] + K_{L,NO_2}[NO_2]) \end{aligned} \quad (12)$$

с параметрами γ^0 и K_L из табл. 2. Характерное время гетерогенной реакции равно $1/a_{tot}$ в отсутствие дополнительного стока озона и $1/a'_{O_3}$ – при его наличии. Как и следовало ожидать, в условиях конкурентной адсорбции амплитудные значения коэффициентов захвата O₃ и NO₂ и характерное время реакции будут зависеть от концентрации обоих газов-реагентов. Наличие дополнительного расхода O₃ увеличивает время переработки сажевого субстрата вследствие существования по-

следующей реакции. Степень этого увеличения будет зависеть от соотношения абсолютных концентраций этих адсорбатов. Оценим влияние дополнительного захвата O₃ на характерное время переработки сажи в условиях промышленного региона при типичных приземных концентрациях O₃ (0.3–63 ppb) и NO₂ (4–47 ppb). При этом максимальная концентрация одного из малых составляющих атмосферы соответствует минимальная концентрация другого [22].

Для одного из предельных случаев при 0.3 ppb O₃ и 47 ppb NO₂ в зимнее время на базе изложенной выше модели и значений элементарных параметров из табл. 2 оценка дает возрастание характерного времени переработки с 10 мин до 2.8 сут. Однако наличие конкурирующего реагента не влияет на величину амплитудных коэффициентов захвата O₃ и NO₂. Отметим, что оценка изменения характерного времени реакции проводилась для второй, медленной стадии захвата, поскольку именно она определяет максимальное время переработки сажи. При альтернативных условиях: 63 ppb O₃ и 4 ppb NO₂ (летом), характерное время обработки сажи остается малым и возрастает с 4 до 19 мин. Амплитудное же значение коэффициентов захвата обоих газов-реагентов вследствие их конкурентной адсорбции уменьшается в 1.2 раз. Таким образом, наличие дополнительного канала стока озона при его захвате на сажевом покрытии может существенно изменить представление о динамике его захвата.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Захват NO₂ на свежем сажевом покрытии протекает по механизму реакции на поверхности с адсорбированной молекулой и аналогичен механизму захвата O₃ на таком же покрытии. Установлено, что сажа, обработанная реагентом NO₂ до полного прекращения его захвата, остается реакционноспособной по отношению к O₃. При этом механизм захвата O₃ остается тем же, а захват NO₂ на сажевом покрытии, экспонированном к потоку O₃, пренебрежимо мал. На основе установленного механизма предложено аналитическое описание экспериментальных зависимостей коэффициента захвата от времени экспозиции и концентрации газа-реагента. В результате аппроксимации определены элементарные параметры, описывающие процесс захвата NO₂ на свежем сажевом покрытии и захвата O₃ на сажевом покрытии, обработанном потоком NO₂. На базе лэнгмюровского представления о конкурентной адсорбции рассмотрена схема совместного захвата газов-реагентов NO₂ и O₃ на покрытии из сажи с учетом дополнительного канала захвата озона. Получена аналитическая зависимость коэффициентов захвата этих газов-реагентов от времени экспози-

ции и концентрации обоих адсорбатов. Сделана оценка влияния дополнительного канала захвата O_3 на величину коэффициентов захвата и на характерное время обработки сажи в условиях типичных приземных концентраций NO_2 и O_3 . Полученная оценка показывает ощутимое влияние дополнительного стока озона на динамику процесса его захвата в условиях конкурентной адсорбции.

Работа выполнена по программе фундаментальных исследований Российской академии наук (грант № АААА-А18-118112290069-6).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Laj P., J. Klausen J., Bilde M. et al.* // Atmos. Environ. 2009. V. 43. P. 5351; <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2009.08.020>
2. *Folwer D., Steadman C.E., Stevenson D. et al.* // Atmos. Chem. Phys. 2015. V. 15. P. 13849; <https://doi.org/10.5194/acp-15-13849-2015>
3. *Vinken G.C.M., Boersma K.F., Maasakkers J.D., Adon M., Martin R.V.* // Atmos. Chem. Phys. 2014. V. 14. P. 10363; <https://doi.org/10.5194/acp-14-10363-2014>
4. *Knorr W., Dentener F., Lamarque J-F., Jiang L., Arneth A.* // Atmos. Chem. Phys. 2017. V. 17. P. 9223; <https://doi.org/10.5194/acp-17-9223-2017>
5. *DeCaria A.J., Pickering K.E., Stenchikov G.L., Ott L.E.* // J. Geophys. Res. 2005. V. 110. D14303; <https://doi.org/10.1029/2004JD005556>
6. *Shen L., Wang H., Kong X. et al.* // Atmos. Environ. 2021. V. 246. P. 118152; <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.118152>
7. *Kholod N., Evans M., Kuklinski T.* // Atmos. Chem. Phys. 2016. V. 16. P. 11267; <https://doi.org/10.5194/acp-16-11267-2016>
8. *Diaz J., Ortiz C., Falcon I., Salvador C., Linares C.* // Atmos. Environ. 2018. V. 187. P. 107; <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.05.059>
9. *Liu H., Liu S., Xue B. et al.* // Atmos. Environ. 2018. V. 173. P. 223; <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2017.11.014>
10. *Karimi B., Shokrinezhad B.* // Atmos. Environ. 2021. V. 246. P. 118161; <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.118161>
11. *Singh N., Mhawish A., Banerjee T. et al.* // Atmos. Environ. 2021. V. 246. P. 118088; <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.118088>
12. *Ларин И.К.* // Хим. физика. 2020. Т. 39. № 4. С. 44; <https://doi.org/10.31857/S0207401X20040111>
13. *Евстафьева Е.В., Лапченко В.А., Макарова А.С. и др.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 11. С. 42; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19110037>
14. *Holder A.L., Carter B.J., Goth-Goldstein R., Lucas D., Koshland C.P.* // Atmos. Pollut. Res. 2012. V. 3. P. 25; <https://doi.org/10.5094/APR.2012.001>
15. *Зеленов В.В., Апарина Е.В., Козловский В.И. и др.* // Хим. Физика. 2019. Т. 38. № 1. С. 86; <https://doi.org/10.1134/S0207401X19010163>
16. *Lin J.-T., McElroy M.B.* // Atmos. Environ. 2010. V. 44. P. 1726; <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2010.02.009>
17. *Martins D.K., Najjar R.G., Tzortziou M. et al.* // J. Geophys. Res. Atmos. 2016. V. 121. P. 14175; <https://doi.org/10.1002/2016JD024998>
18. *Ryan R.G., Rhodes S., Tully M. et al.* // Atmos. Chem. Phys. 2018. V. 18. P. 13969; <https://doi.org/10.5194/acp-18-13969-2018>
19. *Jurado X., Reiminger N., Vazquez J. et al.* // Atmos. Environ. 2020. V. 221. P. 117087; <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.117087>
20. *Wang Y., Dörner S., Donner S. et al.* // Atmos. Chem. Phys. 2019. V. 19. P. 5417; <https://doi.org/10.5194/acp-19-5417-2019>
21. *Wang P., Wang T., Ying Q.* // Atmos. Environ. 2020. V. 224. P. 117337; <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117337>
22. *Roberts-Semple D., Song F., Gao Y.* // Atmos. Pollut. Res. 2012. V. 3. P. 247; <https://doi.org/10.5094/APR.2012.027>
23. *Oh I., Hwang M-K., Bang J-H. et al.* // Atmos. Environ. 2021. V. 244. P. 117907; <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2020.117907>
24. *Pöschl U., Rudich Y., Ammann M.* // Atmos. Chem. Phys. 2007. V. 7. P. 5989; www.atmos-chem-phys.net/7/5989/2007/
25. *Shiraiwa M., Garland R.M., Poschl U.* // Atmos. Chem. Phys. 2009. V. 9. P. 9571; <https://doi.org/10.5194/acp-9-9571-2009>
26. *Burkholder J.B., Sander S.P., Abbatt J. et al.* // Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies. Evaluat № 18. Pasadena: JPL Publ., 2015; <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov>
27. *Kaiser J.C., Riemer N., Knopf D.A.* // Atmos. Chem. Phys. Discuss. 2011. V. 11. P. 5127; <https://doi.org/10.5194/acp-11-4505-2011>
28. *Зеленов В.В., Апарина Е.В.* // Хим. физика 2021. Т. 40. № 5. С. 55; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21050149>
29. *Lelievre S., Bedjanian Yu., Pouvesle N. et al.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2004. V. 6. P. 1181; <https://doi.org/10.1039/b316895f>
30. *Karagulian F., Rossi M.J.* // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. P. 1914; <https://doi.org/10.1021/jp0670891>
31. *Ammann M., Pöschl U., Rudich Y.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. P. 351; <https://doi.org/10.1039/b208708a>
32. *Alcala-Jornod C., van den Bergh H., Rossi M.J.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2000. V. 2. P. 5584; <https://doi.org/10.1039/B0072350>
33. *Lelievre S., Bedjanian Yu., Laverdet G., Le Bras G.* // J. Phys. Chem. A. 2004. V. 108. P. 10807; <https://doi.org/10.1021/jp0469970>
34. *Aubin D.G., Abbatt J.P.D.* // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. P. 6263; <https://doi.org/10.1021/jp068884h>
35. *McCabe J., Abbatt J.P.D.* // J. Phys. Chem. C. 2009. V. 111. P. 2120; <https://doi.org/10.1021/jp806771q>
36. *Liu Y., Liu C., Ma J., Ma Q., He H.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2010. V. 12. P. 10896; <https://doi.org/10.1039/c0cp00402b>