

УДК 544.43:544.723.2:543.51

МОДЕЛИРОВАНИЕ ВРЕМЯЗАВИСИМОГО ЗАХВАТА O_3 НА ПОКРЫТИИ ИЗ МЕТАНОВОЙ САЖИ В УСЛОВИЯХ КОНКУРЕНТНОЙ АДсорбЦИИ O_3/NO_2 И O_3/N_2O_5

© 2023 г. В. В. Зеленов^{1*}, Е. В. Апарина¹¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова Российской академии наук, Москва, Россия

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

Поступила в редакцию 15.02.2022;

после доработки 14.03.2022;

принята в печать 21.03.2022

Исследован захват O_3 ($1 \cdot 10^{12}$ – $5 \cdot 10^{13}$ см⁻³) на покрытии из метановой сажи, предварительно обработанном N_2O_5 , с использованием проточного реактора с подвижной вставкой. Исходя из зависимости коэффициента захвата озона от времени экспозиции и от концентрации $[O_3]$, установлен механизм захвата и получен ряд элементарных параметров, описывающих процесс захвата при произвольных концентрациях O_3 . На базе ленгмюровского представления адсорбции предложено модельное описание захвата на покрытии из сажи в условиях конкурентной адсорбции O_3/NO_x , где $NO_x = NO_2$ и N_2O_5 , с учетом многостадийности процесса захвата. На основании разработанной модели и элементарных параметров, описывающих захват O_3 , NO_2 и N_2O_5 на свежем сажевом покрытии, а также захват озона на поверхности, предварительно обработанной NO_2 и N_2O_5 , проведены численные оценки дополнительных каналов захвата озона для двух реальных сценариев соотношения концентраций O_3/NO_2 и O_3/N_2O_5 . Для промышленно развитого региона в зимнее время, когда концентрация озона минимальна (10 ppb O_3 , 17 ppb NO_2 и 4 ppb N_2O_5), дополнительный интегральный вклад в захват O_3 на продуктах реакции NO_2 с сажей составляет 68%, а в случае N_2O_5 – 3.6%. Для того же региона летом при максимальной концентрации озона (36 ppb O_3 , 17 ppb NO_2 и 4 ppb N_2O_5) аналогичные вклады будут составлять 20% и 1% соответственно. Причины такого различия обсуждаются.

Ключевые слова: химия тропосферы, озон O_3 , окислы азота, NO_2 , N_2O_5 , метановая сажа, коэффициент захвата, конкурентная адсорбция, коэффициент Ленгмюра.

DOI: 10.31857/S0207401X23010144, EDN: HREHOS

ВВЕДЕНИЕ

Окислы азота NO , NO_2 , N_2O_5 наряду с озоном O_3 играют важную роль в окислительной способности земной атмосферы. Один из таких компонентов – N_2O_5 как активный ночной реагент образуется по реакциям $NO_2 + O_3 \rightarrow NO_3 + O_2$, $NO_3 + NO_2 + M \leftrightarrow N_2O_5$ [1] и участвует в разветвленной схеме разрушения озона в верхних слоях атмосферы [2]. В то же время гетерогенный захват N_2O_5 на частицах атмосферного аэрозоля за счет такой убыли N_2O_5 ведет к увеличению концентрации озона [3]. В целом расход N_2O_5 определяется как убылью реагентов NO_2 и O_3 , так и гетерогенными реакциями на капельках облаков и частицах аэрозолей различной природы [1, 4, 5]. Исходя из натуральных измерений в тропосфере, относительные концентрации N_2O_5 составляют 50–100 ppt над Арктикой в зимний период и до 3.8 ppb над загрязненными регионами [4]. Измеряемые кон-

центрации O_3 в тропосфере дают значения порядка 35–40 ppb [5, 6]. В приземной тропосфере озон образуется в циклах фотохимических реакций с участием OH , NO_x и различных органических компаундов [6, 7]; дополнительный вклад вносят грозы и частично интрузия из стратосферы. При натуральных измерениях относительных концентраций O_3 , NO_2 и отдельно NO_x в течение года в приземной тропосфере промышленно развитого региона установлено, что содержание озона максимально летом (40 ppb) и минимально зимой (10 ppb) с локальным минимумом в 0.3 ppb. При этом максимуму $[O_3]$ соответствует минимум $[NO_x]$ (17 ppb), а минимуму $[O_3]$ – максимум $[NO_x]$ (30 ppb). Содержание NO_2 на протяжении года слабо изменяется и остается на уровне 15–20 ppb [8].

Средняя масса аэрозоля в тропосфере составляет 4.6 мкг · м⁻³. При этом на долю органической фракции приходится около 27%, большей частью которой является углерод [9–11]. Углеродсодер-

жащий аэрозоль образуются в результате горения топлив и биомасс, а также лесных пожаров. Глобальная эмиссия основного компонента сажи — углерода оценивается в 6.6–11.6 Тг в год, а концентрация субмикронных частиц углерода в воздухе составляет $\sim 0.6 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-3}$ [12–14].

Захват O_3 на покрытии из сажи горения углеводородов исследован в большом числе работ с применением различных методик и способов регистрации как газофазных реагентов и продуктов, так и продуктов конденсированной фазы [15]. Наблюдалась зависимость коэффициента захвата γ от времени экспозиции к газу-реагенту и от его концентрации. Коэффициенты захвата озона на покрытиях из сажи различных углеводородов, измеренные и рассчитанные на истинную BET-поверхность (Brunnauer–Emmett–Teller), составляют $\gamma_{ini} \sim 10^{-3}$ — начальная величина и $\gamma_{ss} \sim 10^{-4}–10^{-5}$ — усредненное значение за большой промежуток времени. Во многих работах отмечается сложный многостадийный характер захвата. Исходя из температурной зависимости коэффициента захвата, в ряде работ оценены коэффициент Ленгмюра K_L , теплота адсорбции Q_{ad} и энергия активации E_a элементарных реакций захвата O_3 на сажевом покрытии [16–18].

Данные по временному поведению коэффициента захвата $\gamma(t)$ озона, его зависимости от концентрации O_3 , по содержанию образующихся продуктов и кинетическим параметрам элементарных реакций необходимы для корректного описания процесса такого взаимодействия и в конечном итоге для моделирования глобальных химических процессов, протекающих в атмосфере. Захват озона на частицах аэрозоля в тропосфере происходит в условиях конкурентной адсорбции. С одной стороны, вследствие малости концентраций конкурирующих газов-реагентов захваты каждого из них должны происходить независимо и практически не должны влиять друг на друга. С другой стороны, в результате захвата конкурирующего агента может образовываться новый химически активный твердый продукт, на котором возможен дополнительно захват озона. В частности, установлено, что в результате захвата NO_2 на свежем сажевом покрытии образуются поверхностные центры, способные к такому захвату [19].

Газ-реагент N_2O_5 является важным промежуточным звеном в атмосферной химии окислов азота, а его концентрация термодинамически связана с концентрациями NO_2 и NO_3 . Лабораторные исследования взаимодействия N_2O_5 с сажей некоторых углеводородов немногочисленны и содержат большой разброс значений коэффициентов захвата γ : от 0.33 до $4 \cdot 10^{-5}$ в зависимости от концентрации газа-реагента, учета геометрической или удельной поверхности сажи и времен-

ного фактора процесса, когда γ_{ini} начального захвата на порядок больше γ_{ss} квазистационарного захвата [15, 20]. Установлено, что захват N_2O_5 на таких субстратах происходит в результате совместного действия физсорбции и окислительно-восстановительной реакции с образованием газофазного продукта NO либо NO_2 и следового количества HNO_3 . Наблюдается начальный быстрый захват с коэффициентом захвата $\gamma_{ini} \approx 0.1$ (в расчете на геометрическую поверхность сажи) и последующее уменьшение коэффициента захвата до значений $\gamma_{ss} \approx 5 \cdot 10^{-3}$. С учетом реальной (BET) поверхности сажи γ_{ss} оценивается как $3 \cdot 10^{-8}$ [21]. Исходя из зависимости γ от концентрации реагента, авторы предполагают сложный механизм взаимодействия N_2O_5 с сажей: $\text{N}_2\text{O}_5 + \{C\} \rightarrow \text{N}_2\text{O}_3(\text{ads}) + \text{Продукт}$, $\text{N}_2\text{O}_3(\text{ads}) \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_2$. Такой процесс является некаталитическим, т.е. углеродные центры расходуются в этих процессах захвата, что приводит к модификации поверхностных субстрата и образованию новых функциональных групп.

Цель данной работы — установление дополнительных каналов стока озона на поверхностных центрах, образующихся в результате захвата конкурирующего газа-реагента. В качестве такого конкурирующего агента рассматриваются N_2O_5 и исследованный нами ранее NO_2 . На базе лэнгмюровского представления конкурентной адсорбции предложено модельное описание процесса захвата озона на свежем сажевом покрытии в присутствии этих газов-реагентов. Получены количественные оценки дополнительного канала захвата озона для ряда его характерных тропосферных концентраций.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Химический реактор. Захват O_3 и N_2O_5 исследовали в проточном реакторе с подвижной вставкой и нанесенным на нее пленочным сажевым покрытием [18]. Реактор сопряжен с масс-спектрометром высокого разрешения с электронной ионизацией. Диапазон энергии ионизирующих электронов можно варьировать от 50 до нескольких эВ при разбросе в 0.1 эВ.

При исследовании захвата N_2O_5 основной поток гелия (особой чистоты) протекает через термостатированную ампулу, заполненную кусочками тефлоновых капилляров и замороженной на них N_2O_5 , а затем через цилиндрический стеклянный реактор с внутренним диаметром $d_R = 1.3 \text{ см}$ с линейной скоростью $u = 100–250 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$ при суммарном давлении в реакторе $p = 1–3 \text{ Торр}$. Тонкий центральный стержень из нержавеющей стали с сажевым покрытием диаметром $d_r = 0.2 \text{ см}$ и максимальной длиной $L = 50 \text{ см}$ можно переме-

шать с помощью внешнего магнита вдоль оси трубки реактора из компенсирующего объема в зону контакта с газом-реагентом. Через компенсирующий объем подается дополнительный поток гелия во избежание неконтролируемого диффузного потока газа-реагента из зоны реакции в этот объем. Отбор пробы в масс-спектрометр проводится в виде молекулярного пучка через отверстие диаметром 0.35 мм в вершине напускного конуса, расположенного соосно с внешней трубкой реактора.

При исследовании захвата озона к основному потоку гелия через боковой ввод подавался дополнительный поток смеси O₃/He с заданной концентрацией озона. Эта смесь приготавливалась заранее в бачке из нержавеющей стали. Бачок и все трубки подачи смеси в реактор были пропассивированы заранее молекулярным фтором.

Реагент N₂O₅ приготавливали заранее в статических условиях по реакции O₃ + NO₂ → NO₃ + O₂, NO₃ + NO₂ → N₂O₅, затем перемораживали в ампулу криостата при медленной прокачке потоком гелия и хранили при температуре ампулы, равной 178 К. Основным побочным реагентом была двуокись азота, вклад потока которой в поток N₂O₅ составлял около 5%.

В качестве источника сажи использовали лабораторную горелку, присоединенную к газовой магистрали. Металлический стержень располагали на расстоянии 15–17 см от основания пламени при постоянном вращении стержня вручную. Удельную поверхность сажи определяли экспериментально по методу ВЕТ. При диффузионном горении метана и при наших условиях нанесения удельная поверхность сажи составляет S_{spec} = (40 ± 10) м² · г⁻¹.

Процедура измерения. Экспериментальные зависимости коэффициента захвата O₃ на сажевом покрытии от времени его экспозиции определяли по относительному изменению концентрации озона на масс-спектральной линии I₄₈ (m/z = 48) при введении стержня с покрытием в зону его контакта с озоном и последующем выведении из этой зоны. Измерение интенсивности ионного тока проводили в режиме механической модуляции молекулярного пучка и синхронного счета ионов. В отсутствие стержня с покрытием измеряли исходную концентрацию озона. Вводили в зону контакта участок стержня (обычно на 5–10 см), одновременно включая режим многократного измерения в течение нескольких сот секунд. Убирали стержень и повторно измеряли уровень концентрации озона. Вновь вводили стержень и повторяли многократный режим измерения до полного прекращения захвата озона. Изменяли исходную концентрацию озона и повторяли всю процедуру

измерения при введении следующего участка стержня с покрытием.

При наших скоростях потока и давления в реакторе кинетика расхода озона при его захвате на сажевом покрытии описывается уравнением первого порядка:

$$-d[O_3(t_c, t)]/dt_c = k_w(t)[O_3(t_c, t)], \quad (1)$$

где [O₃] – концентрация озона; t_c = [0, ΔL/u] – время контакта озона с покрытием на стержне, введенном в реактор в зону контакта на длину ΔL; u – средняя скорость потока газа-носителя гелия; t – время экспозиции покрытия к потоку газа-реагента. Константа скорости гетерогенной реакции k_w(t) выражается через кинетический, k_w^k(t) = [γ(t)c_{O₃}/4](S_{ef}/V_R), и диффузионный, k_w^d ≈ 4D_{O₃}/d_R², пределы: 1/k_w(t) = 1/k_w^k(t) + 1/k_w^d. Здесь c_{O₃} = 3.61 · 10⁴ см³ · м⁻³ – средняя молекулярная скорость O₃ при температуре T = 295 К; pD_{O₃} = 394 Торр см² · с⁻¹ [22] – коэффициент диффузии молекул O₃ в гелии; S_{ef} – эффективная площадь покрытия в зоне реакции при введении стержня на длину ΔL; V_R – объем реактора, соответствующий этой же длине. В нашем случае даже в начальной стадии быстрого захвата выполнялось условие k_w^d ≫ k_w^k, и можно было считать, что k_w ≈ k_w^k.

При (d_r/d_R) ≪ 1 для сажевого покрытия, поверхность которого определяется эффективной площадью S_{ef}, выраженной через массу навески ρ_m на единичную поверхность и удельную поверхность сажи S_{spec}, величина k_w^k(t) определяется уравнением

$$k_w^k(t) \approx (\gamma(t)c_{O_3}S_{spec}\rho_m/d_R)(d_r/d_R). \quad (2)$$

Характерное время контакта t_c составляет не более 0.1 с, что существенно меньше минимального времени (t = 5 с) интегрирования интенсивности сигнала масс-спектрального пика. На этом основании возможно интегрирование уравнения (1) по t_c, и с учетом (2) зависимость коэффициента захвата γ в уравнении (1) от времени экспозиции t при захвате на сажевом покрытии с учетом ВЕТ-поверхности есть

$$\gamma(t) = \frac{\ln(I_{48}^0/I_{48}(t))}{t_c} \frac{d_R^2}{c_{O_3}S_{spec}\rho_m d_r}, \quad (3)$$

где I₄₈⁰(t) и I₄₈(t) – интенсивности ионных токов озона без введения стержня с покрытием и с введенным стержнем соответственно.

Времязависимый захват N₂O₅ и O₃ на сажевом покрытии, предварительно экспонированном к конкурентному газу-реагенту. На рис. 1 приведен

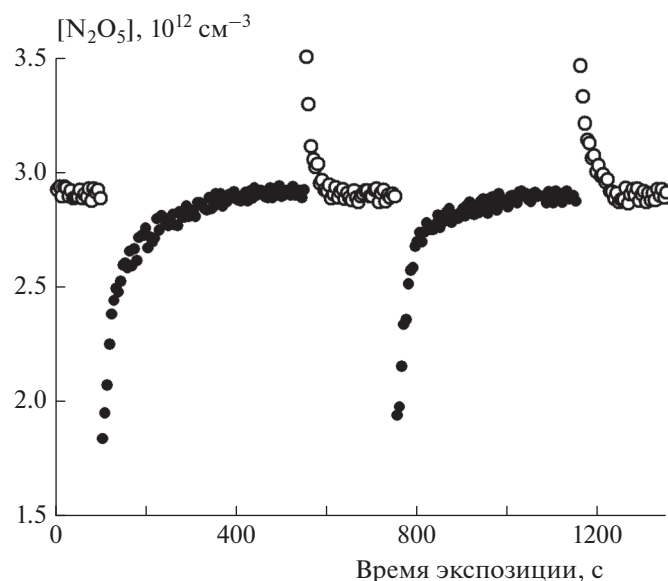
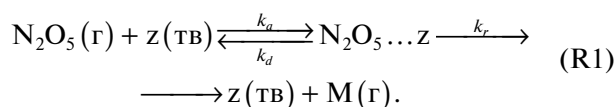


Рис. 1. Изменение концентрации реагента N_2O_5 в реакторе при введении в него подвижного стержня с покрытием из метановой сажи, предварительно экспонированном к озону. Условия захвата N_2O_5 : $[N_2O_5] = 2.9 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$, $T = 295 \text{ К}$, давление $p = 2.3 \text{ Торр}$, $\Delta L = 10 \text{ см}$, средняя скорость потока гелия $u = 147 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$, масса навески сажи на единичную поверхность стержня $\rho_m = 130 \text{ мкг} \cdot \text{см}^{-2}$. Полые символы – измеряемая концентрация N_2O_5 при периодическом удалении стержня с покрытием из зоны контакта; сплошные символы – концентрация N_2O_5 при введении стержня в зону реакции.

временной профиль концентрации N_2O_5 при введении в реакционную зону стержня с сажевым покрытием, которое было предварительно экспонировано к озону. При периодическом введении стержня наблюдается воспроизводимый захват молекул N_2O_5 и воспроизводимая десорбция этих молекул после вывода стержня из зоны реакции. Воспроизводимость захвата при повторном введении стержня свидетельствует о механизме захвата через распад молекул на поверхностных центрах без изменения химической активности этих центров. В противном случае повторный захват на химически инертном покрытии был бы менее эффективен. Кроме того, временной профиль $[N_2O_5]$ не может быть объяснен только адсорбцией, поскольку последняя происходит за характерное время достижения динамического равновесия в реакции



Это время определяется соотношением $\tau = [z]/k_a = 4[z]/c_{N_2O_5}[N_2O_5]$ и в наших условиях при $[N_2O_5] = 3 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$, $c_{N_2O_5} = 2.4 \cdot 10^4 \text{ см} \cdot \text{с}^{-1}$, $[z] = 2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ [18] составляет всего 10 мс.

На сажевом покрытии, предварительно экспонированном к N_2O_5 , наблюдается захват озона. В

отличие от предыдущего случая захват происходит необратимо. На рис. 2 приведен пример временного профиля концентрации озона при периодическом введении в его поток экспонированного сажевого покрытия. Соответствующая временная зависимость коэффициента захвата $\gamma(t)$ приведена на рис. 3. Для сравнения на этом же рисунке в вставку приведена аналогичная зависимость коэффициента захвата озона в этих же условиях на свежем сажевом покрытии. Формы временных профилей коэффициентов захвата подобны. На основании подобия профилей мы сделали вывод о подобии механизмов захвата и возможности аппроксимации временных зависимостей аналитической формулой:

$$\gamma(t) = \gamma_r \exp(-a_r t) + \gamma_s \exp(-a_s t) [1 - \exp(-a_r t)]. \quad (4)$$

Эта формула следует из описания захвата газа-реагента по двухстадийному механизму реакции с адсорбированной молекулой на поверхности [18]. Здесь слагаемые в правой части формулы (4) представляют собой вклады в коэффициент захвата его быстрой (“rapid”) и медленной (“slow”) стадий. Параметры γ_r и γ_s определяют зависимость коэффициента захвата от концентрации газа-реагента, а параметры a_r и a_s характеризуют их временную зависимость.

Зависимости коэффициента захвата озона на сажевом покрытии от времени экспозиции, по-

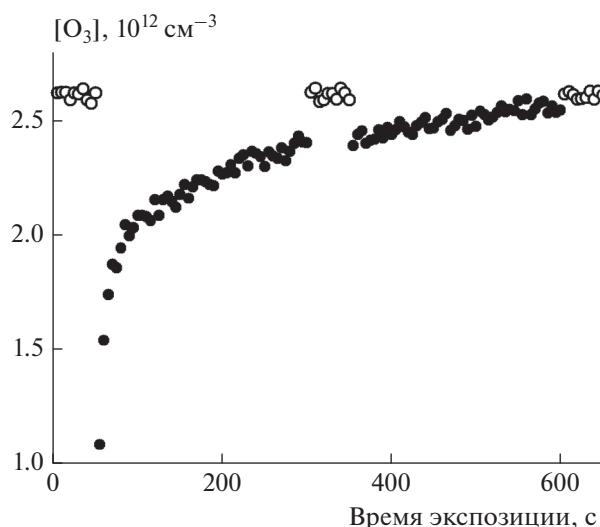


Рис. 2. Изменение концентрации озона в реакторе при введении в него подвижного стержня с покрытием из метановой сажи, предварительно экспонированном к реагенту N₂O₅. Условия захвата O₃: [O₃] = 2.6 · 10¹² см⁻³, T = 295 К, давление p = 1.4 Торр, ΔL = 10 см, средняя скорость потока гелия u = 200 см · с⁻¹, масса навески сажи на единичную поверхность стержня ρ_m = 130 мкг · см⁻². Полые символы – измеряемая концентрация O₃ в отсутствие стержня с покрытием; сплошные символы – концентрация O₃ при введённом стержне в поток O₃.

добные приведенным на рис. 3, были получены в диапазоне концентраций 1 · 10¹²–5 · 10¹³ см⁻³. Результаты аппроксимации этих зависимостей по

формуле (4) приведены в табл. 1, а зависимости соответствующих параметров от концентрации озона – на рис. 4 и 5.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Зависимости параметров γ_r и γ_s, а также a_r и a_s от концентрации озона, приведенных на рис. 4 и 5, аналогичны по форме подобным зависимостям для захвата озона на свежем сажевом покрытии [18]. Такая форма зависимости соответствует механизму захвата посредством реакции на поверхности с адсорбированной частицей [23, 24]. Параметры, определяющие эту зависимость, представляют собой комбинацию элементарных констант, описывающих процесс захвата:

$$\gamma_r = \gamma_{r,max} / (1 + K_{L,r} [O_3]), \quad (5)$$

$$\gamma_s = \gamma_{s,max} / (1 + K_{L,s} [O_3]),$$

$$a_r = k_r \theta, \quad a_s = k_s \theta, \quad (6)$$

$$\theta = K_L [O_3] / (1 + K_L [O_3]), \quad (7)$$

где γ_{r, max}, γ_{s, max} – амплитудные величины коэффициента захвата; k_r и k_s – константы скорости мономолекулярного распада комплексов, образующихся на первой и второй стадиях захвата; K_L – константа Ленгмюра, определяющая долю поверхности θ, занятую адсорбированными молекулами.

Результаты аппроксимации зависимостей на рис. 4 и 5 по формулам (5)–(7) приведены в табл. 2. Здесь же приведены результаты аппроксимации данных, полученных ранее по захвату O₃, N₂O₅ и

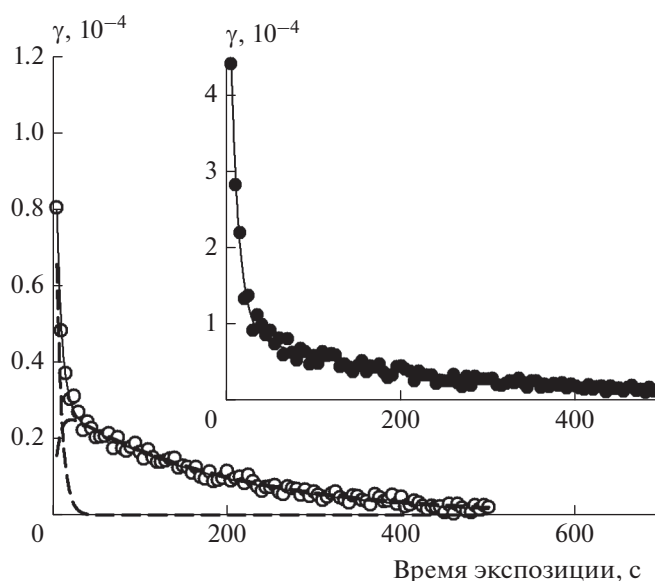


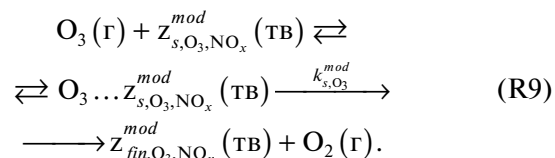
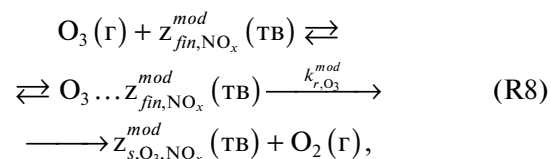
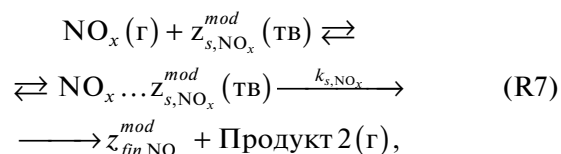
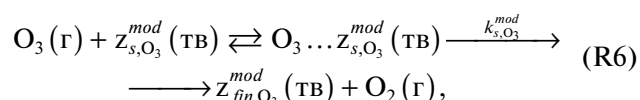
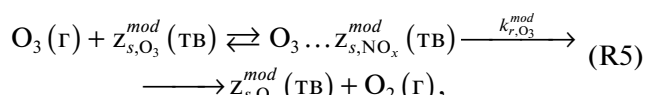
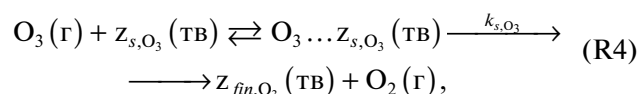
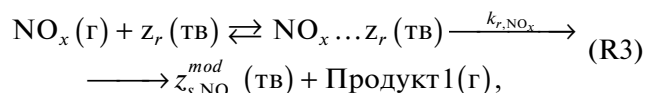
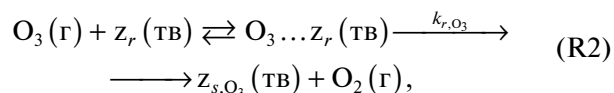
Рис. 3. Временная зависимость коэффициента захвата O₃ (полые символы), рассчитанная из данных рис. 2 по формуле (3); сплошная кривая – аппроксимация по формуле (4) с параметрами из табл. 1; штриховые кривые – вклады первой быстрой и последующей медленной стадий захвата. На вставке для сравнения – временная зависимость коэффициента захвата O₃ на свежем покрытии из метановой сажи в аналогичных условиях [18].

Таблица 1. Параметры аппроксимации по формуле (4) коэффициента захвата $\gamma(r)$ озона при $T = 295$ К на покрытии из метановой сажи, предварительно экспонированной к реагенту N_2O_5

$[O_3], 10^{12} \text{ см}^{-3}$	$\gamma_r, 10^{-4}$	$a_r, \text{ с}^{-1}$	$\gamma_s, 10^{-5}$	$a_s, 10^{-2} \text{ с}^{-1}$
1.1	1.32 ± 0.5	0.1 ± 0.05	3 ± 1.1	0.9 ± 0.5
2.6	1.4 ± 0.15	0.15 ± 0.02	2.9 ± 0.2	0.5 ± 0.1
3.4	1.2 ± 0.14	0.12 ± 0.02	2.3 ± 0.4	1.2 ± 0.3
5.7	0.94 ± 0.1	0.12 ± 0.02	1.7 ± 0.2	1 ± 0.2
6.9	1.05 ± 0.1	0.13 ± 0.02	2.6 ± 0.2	0.6 ± 0.2
9.2	0.63 ± 0.3	0.15 ± 0.05	2 ± 0.6	0.4 ± 0.2
11	0.81 ± 0.1	0.09 ± 0.02	1.5 ± 0.3	0.7 ± 0.3
11	0.71 ± 0.07	0.13 ± 0.02	1.4 ± 0.1	0.5 ± 0.1
12	0.84 ± 0.1	0.16 ± 0.03	1.6 ± 0.3	1.8 ± 0.3
12	0.9 ± 0.15	0.18 ± 0.04	2 ± 0.3	1.4 ± 0.2
14	0.65 ± 0.08	0.15 ± 0.03	2.2 ± 0.4	0.2 ± 0.1
20	0.64 ± 0.09	0.17 ± 0.02	1.3 ± 0.2	0.8 ± 0.2
22	0.52 ± 0.06	0.12 ± 0.02	1 ± 0.1	0.8 ± 0.2
24	0.5 ± 0.08	0.14 ± 0.03	1.5 ± 0.6	1 ± 0.3
27	0.56 ± 0.17	0.23 ± 0.07	1.1 ± 0.1	1.3 ± 0.4
40	0.35 ± 0.07	0.23 ± 0.1	0.9 ± 0.2	—
49	0.33 ± 0.08	0.24 ± 0.04	0.87 ± 0.2	—

NO_2 на свежей сажевой поверхности, а также по захвату O_3 на поверхности, предварительно экспонированной к NO_2 . На основании совокупности этих параметров возможно промоделировать процесс захвата озона в условиях конкурентной адсорбции O_3/N_2O_5 и O_3/NO_2 с учетом дополнительного канала стока озона на продуктах захвата N_2O_5 и NO_2 .

Расход озона в условиях конкурентной адсорбции O_3/NO_x с учетом двухстадийности процесса захвата будет определяться совокупностью реакций:



Здесь подстрочные символы “r” и “s” обозначают быструю и медленную стадию захвата соответственно. Подстрочные символы “ O_3 ” и “ NO_x ” у

Таблица 2. Элементарные параметры, определяющие по формулам (5), (6) времязависимый коэффициент захвата O_3 , N_2O_5 и NO_2 на покрытии из метановой сажи

Адсорбат/адсорбент	Первая, быстрая стадия			Вторая, медленная стадия		
	$K_{L,r}, 10^{-14} \text{ см}^3$	$k_r, \text{ с}^{-1}$	$\gamma_{r,max}, 10^{-4}$	$K_{L,s}, 10^{-14} \text{ см}^3$	$k_s, 10^{-2} \text{ с}^{-1}$	$\gamma_{s,max}, 10^{-5}$
O_3 /свежая сажа [18]	7 ± 1	0.39 ± 0.05	6.6 ± 0.4	11 ± 2	2.8 ± 0.1	13 ± 2
N_2O_5 /свежая сажа [20]	0.66 ± 0.15	0.84 ± 0.05	0.55 ± 0.1	0.7 ± 0.4	10 ± 0.6	1.4 ± 0.1
NO_2 /свежая сажа [19]	5.7 ± 0.7	0.22 ± 0.02	1.6 ± 0.2	6.3 ± 1.7	2.6 ± 0.3	2.1 ± 0.3
O_3 /сажа после обработки N_2O_5	6.9 ± 1	0.3 ± 0.02	1.4 ± 0.2	4.7 ± 1	2.5 ± 0.4	2.7 ± 0.3
O_3 /сажа после обработки NO_2 [19]	3.5 ± 1	0.2 ± 0.06	1.5 ± 0.2	3.0 ± 0.8	2.0 ± 0.5	2.2 ± 0.5

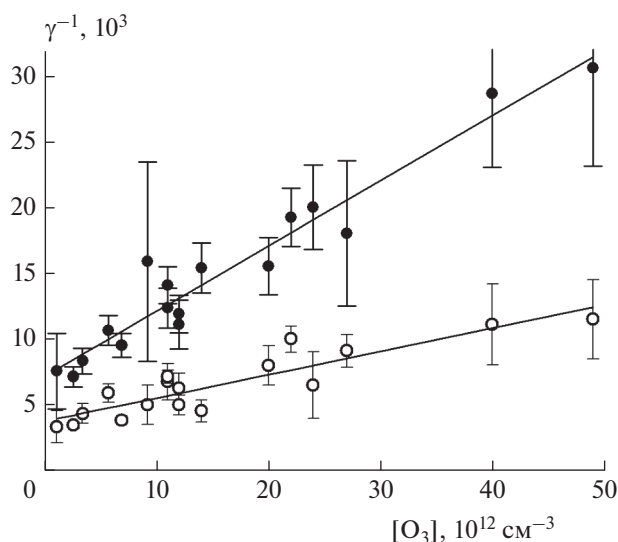


Рис. 4. Зависимость параметров γ_r и γ_s коэффициента времязависимого захвата O₃ на покрытии из метановой сажи, предварительно экспонированном к N₂O₅, от [O₃]: сплошные символы – γ_r , быстрая стадия захвата (масштаб 1 : 1); полые символы – γ_s , последующая медленная стадия (масштаб по вертикали 1 : 10). Сплошные прямые – аппроксимация по формуле (5) с параметрами $\gamma_{r, max}$, $K_{L, r}$, $\gamma_{s, max}$, $K_{L, s}$ из табл. 2.

символа z обозначают поверхностную плотность центров z , занятую адсорбированными молекулами O₃ либо NO_x. Подстрочные символы “O₃” и “NO_x” у параметра k обозначают константу ско-

рости мономолекулярного распада соответствующего поверхностного центра z , содержащего адсорбированную молекулу O₃ либо NO_x. Надстрочный символ “*mod*” обозначает процесс, происходящий на модифицированной поверхности в результате обработки конкурирующим реагентом. Реакция (R1) не включена в приведенную выше схему, поскольку она протекает без изменения химической активности центров адсорбции и не влияет на дополнительный захват озона.

Расход озона из газовой фазы определяется его захватом на поверхности:

$$-V_R \frac{d}{dt} [O_3] = \frac{\gamma(t)c_{O_3}}{4} [O_3] S_{ef},$$

с коэффициентом захвата $\gamma(t)$, выраженным через реакционные потоки,

$$\gamma_{O_3}(t) = 4[J_{R2}(t) + J_{R4}(t) + J_{R5}(t) + J_{R6}(t) + J_{R8}(t) + J_{R9}(t)]/c_{O_3}[O_3]. \quad (8)$$

Реакционные потоки $J_{R2}(t)$ и $J_{R4}(t)$ представляют собой сток озона в реакциях (R2) и (R4) по механизму мономолекулярного распада соответствующего поверхностного комплекса:

$$\begin{aligned} J_{R2}(t) &= k_{r,O_3} \theta_{r,O_3} [z_r(t)], \\ J_{R4}(t) &= k_{s,O_3} \theta_{s,O_3} [z_{s,O_3}(t)], \end{aligned} \quad (9)$$

с учетом доли поверхности, занятой адсорбированными молекулами озона в условиях конку-

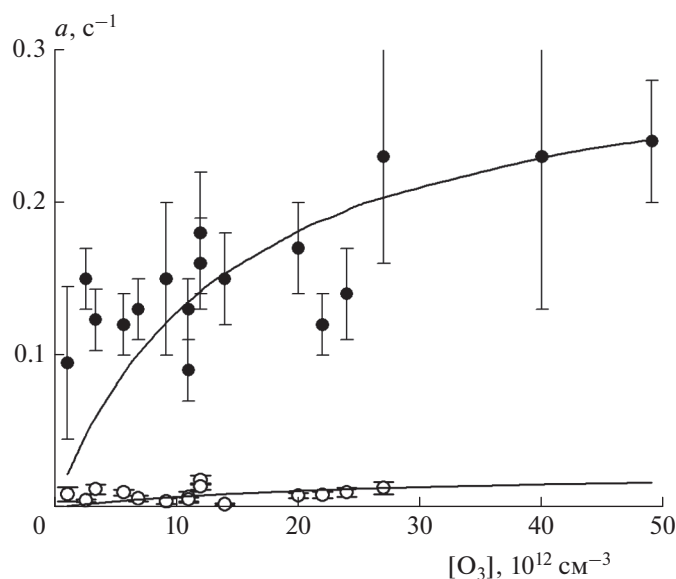


Рис. 5. Зависимость параметров a_r и a_s коэффициента времязависимого захвата O₃ на покрытии из метановой сажи, предварительно экспонированном к N₂O₅, от [O₃]: сплошные символы – a_r , быстрая стадия захвата; полые символы – a_s , последующая медленная стадия. Сплошные кривые – аппроксимация по формуле (6) с параметрами k_r , k_s , $K_{L, r}$ и $K_{L, s}$ из табл. 2.

рентной адсорбции. Расширенное представление этих долей поверхности вынесено в *Приложение*.

Реакционные потоки $J_{R5}(t)$, $J_{R6}(t)$, $J_{R8}(t)$, $J_{R9}(t)$ ответственны за дополнительный сток озона в соответствующих реакциях на гетерогенных продуктах захвата конкурирующего газа-реагента. При этом канал стока по реакциям (R5) и (R8) представляет собой быструю стадию захвата, а канал стока по реакциям (R6) и (R9) – повторную медленную стадию захвата озона на тех же центрах адсорбции:

$$\begin{aligned} J_{R5}(t) &= k_{r,O_3}^{mod} \theta_{r,O_3}^{mod} [Z_{s,NO_x}^{mod}(t)], \\ J_{R6}(t) &= k_{s,O_3}^{mod} \theta_{s,O_3}^{mod} [Z_{s,O_3}^{mod}(t)], \\ J_{R8}(t) &= k_{r,O_3}^{mod} \theta_{r,O_3}^{mod} [Z_{fin,NO_x}^{mod}(t)], \\ J_{R9}(t) &= k_{s,O_3}^{mod} \theta_{s,O_3}^{mod} [Z_{s,O_3,NO_x}^{mod}(t)]. \end{aligned} \quad (10)$$

Реакционные потоки зависят от поверхностной плотности $[z_i(t)]$ этих центров. Поверхностная плотность последних определяется из решения системы дифференциальных уравнений, описывающих их временную эволюцию:

$$\begin{aligned} -\frac{d}{dt}[z_r] &= (k_{r,O_3} \theta_{r,O_3} + k_{r,NO_x} \theta_{r,NO_x}) [z_r], \\ -\frac{d}{dt}[z_{s,O_3}] &= k_{s,O_3} \theta_{s,O_3} [z_{s,O_3}] - k_{r,O_3} \theta_{r,O_3} [z_r], \\ -\frac{d}{dt}[z_{s,NO_x}^{mod}] &= (k_{r,O_3}^{mod} \theta_{r,O_3}^{mod} + k_{s,NO_x}^{mod} \theta_{s,NO_x}^{mod}) [z_{s,NO_x}^{mod}] - \\ &\quad - k_{r,NO_x} \theta_{r,NO_x} [z_r], \\ -\frac{d}{dt}[z_{s,O_3}^{mod}] &= k_{s,O_3}^{mod} \theta_{s,O_3}^{mod} [z_{s,O_3}^{mod}] - k_{r,O_3}^{mod} \theta_{r,O_3}^{mod} [z_{s,NO_x}^{mod}], \\ -\frac{d}{dt}[z_{fin,NO_x}^{mod}] &= \\ &= k_{r,O_3}^{mod} \theta_{r,O_3}^{mod} [z_{fin,NO_x}^{mod}] - k_{s,NO_x}^{mod} \theta_{s,NO_x}^{mod} [z_{s,NO_x}^{mod}], \\ -\frac{d}{dt}[z_{s,O_3,NO_x}^{mod}] &= \\ &= k_{s,O_3}^{mod} \theta_{s,O_3}^{mod} [z_{s,O_3,NO_x}^{mod}] - k_{r,O_3}^{mod} \theta_{r,O_3}^{mod} [z_{fin,NO_x}^{mod}], \end{aligned}$$

с начальными условиями

$$\begin{aligned} [z_r(t=0)] &= [z_0], [z_{s,O_3}(t=0)] = [z_{s,NO_x}^{mod}(t=0)] = \\ &= [z_{s,O_3}^{mod}(t=0)] = [z_{fin,NO_x}^{mod}(t=0)] = [z_{s,O_3,NO_x}^{mod}(t=0)] = 0. \end{aligned}$$

Здесь $[z_0]$ – максимальная поверхностная плотность активных центров для данного типа поверхности.

После решения этой системы уравнений и подстановки полученных значений $[z_i(t)]$ в выражение (8) мы получаем явный вид коэффициента

захвата озона для всей совокупности центров адсорбции. Коэффициент захвата $\gamma(t)$ озона без учета его захвата на гетерогенных продуктах реакции конкурирующего реагента выражается формулой (4) с параметрами

$$\begin{aligned} \gamma_r &= \frac{\gamma_{r,max}}{1 + K_{L,r,O_3} [O_3] + K_{L,r,NO_x} [NO_x]}, \\ \gamma_s &= \frac{\gamma_{s,max}}{1 + K_{L,s,O_3} [O_3] + K_{L,s,NO_x} [NO_x]} \times \\ &\quad \times \frac{k_{r,O_3} \theta_{r,O_3}}{k_{r,O_3} \theta_{r,O_3} + k_{r,NO_x} \theta_{r,NO_x}}, \\ a_r &= k_{r,O_3} \theta_{r,O_3} + k_{r,NO_x} \theta_{r,NO_x}, \quad a_s = k_{s,O_3} \theta_{s,O_3}. \end{aligned}$$

Аналитические выражения для вкладов в коэффициент захвата с учетом реакций (R5), (R6), (R8) и (R9) достаточно громоздки и вынесены в *Приложение*.

Пример моделирования величины времязависимого коэффициента захвата озона в условиях конкурентной адсорбции O_3/NO_2 приведен на рис. 6. Зависимость соответствует соотношению среднемесячных концентраций этих газов-реагентов в нижней тропосфере промышленно развитого региона в зимнее время, когда концентрация озона минимальна [8]. Как видно из рис. 6, учет дополнительного канала стока озона увеличивает время переработки сажевого субстрата. Интегральный вклад этого канала для условий, указанных в подписи к рис. 6, составляет 68% от основного канала стока по реакциям (R2) и (R4). При типичных летних среднемесячных концентрациях, 36 ppb O_3 и 17 ppb NO_2 , измеренных в том же регионе, вклад дополнительных каналов стока озона будет составлять около 20%.

При среднемесячной концентрации NO_2 17 ppb равновесие $NO_3 + NO_2 \leftrightarrow N_2O_5$ смещается вправо. При этом $[N_2O_5]/[NO_3] \approx 20$, т.е. концентрация N_2O_5 по сравнению с NO_3 максимальна и составляет ~ 4 ppb [4]. Даже при этой максимальной концентрации N_2O_5 и минимальном среднемесячном значении в 10 ppb $[O_3]$ дополнительный канал стока озона в условиях конкурентной адсорбции $[O_3]/[N_2O_5]$ оказывается равным всего 3.6%. Основной причиной такого малого влияния реагента N_2O_5 является малая доля поверхности, занятая его адсорбированными молекулами. При малых концентрациях N_2O_5 эта доля, $\theta_{N_2O_5}$, просто равна $K_{L,N_2O_5} [N_2O_5]$, исходя из ее определения по формуле (П.1). Из табл. 2 видно, что K_{L,N_2O_5} на порядок меньше аналогичных параметров для других газов-реагентов.

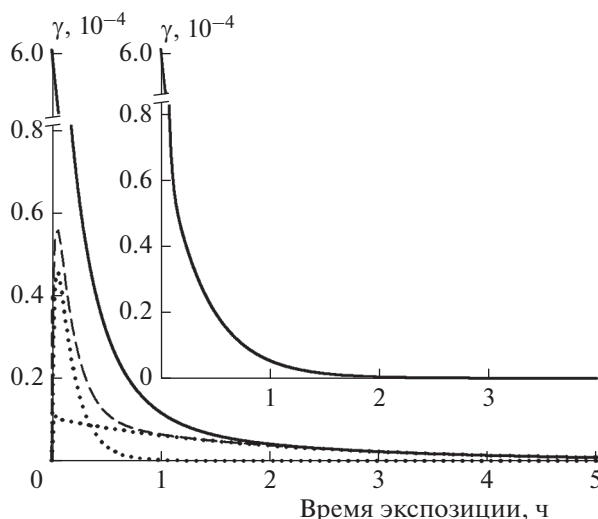


Рис. 6. Временная зависимость коэффициента захвата O₃ на покрытии из метановой сажи, смоделированная для условий конкурентной адсорбции O₃ и NO₂ при их типичных концентрациях в тропосфере: [O₃] = 10 ppb, [NO₂] = 17 ppb. Сплошная кривая – суммарный коэффициент захвата $\gamma(t)$ с учетом конкурентной адсорбции; штриховая кривая – вклад, обусловленный захватом O₃ только на центрах z_{s,NO_2} , образующихся в ходе захвата конкурирующего агента NO₂; точечные кривые – вклады в последний из первичной и вторичной стадий захвата O₃ на этих центрах. На вставке – временная зависимость коэффициента захвата O₃ без учета его захвата на центрах z_{s,NO_2} .

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Захват химически активного газа на поверхности обусловлен химической реакцией с участием его адсорбированных молекул. Доля поверхности, занятая адсорбированными молекулами, в условиях конкурентной адсорбции в ленгмюровском представлении определяется ниже формулами (П.1). В условиях тропосферы при малых концентрациях O₃ и NO_x, т.е. при $K_{L,O_3}[O_3] \ll 1$ и $K_{L,NO_x}[NO_x] \ll 1$, эта доля равна $K_{L,O_3}[O_3]$ и не зависит от присутствия конкурирующего газа-реагента.

В действительности оказывается, что в результате захвата конкурирующего газа-реагента образуется химически активная поверхность, на которой также возможен захват озона. Таким образом, существует дополнительный канал его стока, который ранее не учитывался. С целью количественной оценки вклада этого канала был исследован захват озона на поверхности сажи, предварительно обработанной реагентом N₂O₅ до полного прекращения захвата последнего. Установлен механизм захвата и получен ряд элементарных параметров, позволяющих моделировать величину коэффициент захвата при произвольных концентрациях озона.

На базе ленгмюровского представления адсорбции предложено модельное описание захвата на сажевом покрытии в условиях конкурентной

адсорбции O₃/NO_x, NO_x = NO₂ и N₂O₅, с учетом многостадийности процесса захвата. На основании разработанной модели и элементарных параметров, описывающих захват O₃, NO₂ и N₂O₅ на свежем сажевом покрытии, а также захват озона на поверхности, предварительно обработанной NO₂ или N₂O₅, проведены численные оценки дополнительных каналов захвата озона для двух реальных тропосферных сценариев соотношения концентраций O₃/NO₂ и O₃/N₂O₅. В нижней тропосфере промышленно развитого региона в зимнее время, когда концентрация озона минимальна (10 ppb O₃, 17 ppb NO₂ и 4 ppb N₂O₅), дополнительный интегральный вклад в захват O₃ на продуктах реакции NO₂ составляет 68%, а в случае N₂O₅ – 3.6%. Для того же региона летом при максимальной концентрации озона (36 ppb O₃, 17 ppb NO₂ и 4 ppb N₂O₅) аналогичные вклады будут составлять 20% и 1% соответственно. Полученные оценки показывают, что для ряда сценариев дополнительный канал стока, который ранее не учитывался, может быть существенным.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Доли поверхности, занятые адсорбированными молекулами озона и NO_x, в условиях их конкурентной адсорбции выражаются формулами

$$\begin{aligned}
& \theta_{r,O_3} = \\
& = K_{L,r,O_3} [O_3] / (1 + K_{L,r,O_3} [O_3] + K_{L,r,NO_x} [NO_x]), \\
& \theta_{s,O_3} = \\
& = K_{L,s,O_3} [O_3] / (1 + K_{L,s,O_3} [O_3] + K_{L,s,NO_x} [NO_x]), \\
& \theta_{r,O_3}^{mod} = \\
& = K_{L,r,O_3}^{mod} [O_3] / (1 + K_{L,r,O_3}^{mod} [O_3] + K_{L,s,NO_x} [NO_x]), \\
& \theta_{s,O_3}^{mod} = \\
& = K_{L,s,O_3}^{mod} [O_3] / (1 + K_{L,s,O_3}^{mod} [O_3] + K_{L,s,NO_x} [NO_x]), \\
& \theta_{r,NO_x} = K_{L,r,NO_x} [NO_x] / (1 + K_{L,r,O_3} [O_3] + \\
& \quad + K_{L,r,NO_x} [NO_x]), \\
& \theta_{s,NO_x}^{mod} = K_{L,s,NO_x} [NO_x] / (1 + K_{L,s,O_3}^{mod} [O_3] + \\
& \quad + K_{L,s,NO_x} [NO_x]).
\end{aligned} \tag{П.1}$$

Здесь коэффициенты Ленгмюра K_L с подстрочными символами “ r ” и “ s ” для соответствующего газа-реагента: “ O_3 ” или “ NO_x ”, и с надстрочным символом “ mod ” взяты из табл. 2.

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Явный вид вкладов в коэффициент захвата озона на сажевом покрытии в условиях конкурентной адсорбции O_3/NO_x на продуктах реакции конкурирующего газа-реагента определяется выражениями

$$\begin{aligned}
\gamma_{R5}(t) &= \frac{\gamma_{r,max}^{mod} [Z_{s,NO_x}^{mod}(t)]}{1 + K_{L,r,O_3}^{mod} [O_3] + K_{L,s,NO_x} [NO_x]} \frac{[Z_0]}{[Z_0]}, \\
\gamma_{R6}(t) &= \frac{\gamma_{s,max}^{mod} [Z_{s,O_3}^{mod}(t)]}{1 + K_{L,s,O_3}^{mod} [O_3] + K_{L,s,NO_x} [NO_x]} \frac{[Z_0]}{[Z_0]}, \\
\gamma_{R8}(t) &= \frac{\gamma_{r,max}^{mod} [Z_{fin,NO_x}^{mod}(t)]}{1 + K_{L,r,O_3}^{mod} [O_3] + K_{L,s,NO_x} [NO_x]} \frac{[Z_0]}{[Z_0]}, \\
\gamma_{R9}(t) &= \frac{\gamma_{s,max}^{mod} [Z_{s,O_3,NO_x}^{mod}(t)]}{1 + K_{L,s,O_3}^{mod} [O_3] + K_{L,s,NO_x} [NO_x]} \frac{[Z_0]}{[Z_0]}.
\end{aligned}$$

Здесь $\gamma_{r,max}^{mod}$ и $\gamma_{s,max}^{mod}$ — начальные величины коэффициента захвата озона из табл. 2 для быстрой (индекс “ r ”) и медленной (индекс “ s ”) стадии захвата на модифицированной поверхности. Поверхностные плотности $[Z_i(t)]$ подставляются либо из аналитического решения системы дифференциальных уравнений, приведенных выше, либо из его численного решения в среде Mathcad при заданных концентрациях конкурирующих газов-реагентов.

Работа выполнена в рамках госзадания FFZE-2022-0008 (регистрационный номер 1021051302551-2-1.3.1;1.4.7;1.6.19).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *McDuffie E.E., Fibiger D.L., Dubé W.P. et al.* // J. Geophys. Res. Atmos. 2018. V. 123. P. 4345; <https://doi.org/10.1002/2018JD028336>
2. *Ларин И.К.* // Хим. физика. 2019. Т. 38. № 5. С. 81; <https://doi.org/10.1134/S0207401X1905008X>
3. *Ларин И.К., Алоян А.Е., Ермаков А.Н.* // Хим. физика. 2021. Т. 40. № 5. С. 86; <https://doi.org/10.31857/S0207401X21050095>
4. *Chang W.L., Bhave P.V., Brown S.S. et al.* // Aerosol Sci. Technol. 2011. V. 45. P. 665; <https://doi.org/10.1080/02786826.2010.551672>
5. *Jaeglé L., Shah V., Thornton J.A. et al.* // J. Geophys. Res. Atmos. 2018. V. 123. P. 12368; <https://doi.org/10.1029/2018JD029133>
6. *Washenfelder R.A., Wagner N.L., Dubé W.P., Brown S.S.* // Environ. Sci. Technol. 2011. V. 45. P. 2938; <https://doi.org/10.1021/es10334u>
7. *Liu Z., Doherty R.M., Wild O. et al.* // Atmos. Chem. Phys. 2022. V. 22. P. 1209; <https://doi.org/10.5194/acp-22-1209-2022>
8. *Roberts-Semple D., Song F., Gao Yu.* // Atmos. Pollut. Res. 2012. V. 3. P. 247; www.atmospolres.com
9. *Wagner N.L., Riedel T.P., Young C.J. et al.* // J. Geophys. Res. 2013. V. 118D. P. 9331; <https://doi.org/10.1002/jgrd.50653>
10. *Berner A., Sidla S., Galambos Z. et al.* // J. Geophys. Res. Atmosph. 1996. V. 101. P. 19559; <https://doi.org/10.1029/95JD03425>
11. *Pohl K., Cantwell M., Herckes P., Lohmann R.* // Atmos. Chem. Phys. 2014. V. 14. P. 7431; <https://doi.org/10.5194/acp-14-7431-2014>
12. *Bond T.C., Streets D.G., Yarber K.F. et al.* // J. Geophys. Res. 2004. V. 109. D14203; <https://doi.org/10.1029/2003JD003697>
13. *Wang R., Tao S., Shen H. et al.* // Environ. Sci. Technol. 2014. V. 48. P. 6780; <https://doi.org/10.1021/es5021422>
14. *Klimont Z., Kupiainen K., Heyes C. et al.* // Atmos. Chem. Phys. 2017. V. 17. P. 8681; <https://doi.org/10.5194/acp-17-8681-2017>
15. *Burkholder J.B., Sander S.P., Abbatt J.P.D. et al.* “Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies, Evaluation No 19”. NASA JPL Publication 19-5. Pasadena, 2019; <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov>
16. *Kamm S., Möhler O., Naumann K.-H. et al.* // Atmos. Environ. 1999. V. 33 P. 4651.

17. *Chughtai A.R., Kim J.M., Smith D.M.* // J. Atmos. Chem. 2003. V. 45. P. 231;
<https://doi.org/10.1023/A:1024250505886>
18. *Зеленов В.В., Апарина Е.В.* // Хим. физика 2021. Т. 40. № 5. С. 55;
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21050149>
19. *Зеленов В.В., Апарина Е.В.* // Хим. физика 2021. Т. 40. № 10. С. 76;
<https://doi.org/10.31857/S0207401X21100137>
20. *Зеленов В.В., Апарина Е.В.* // Хим. физика 2022. Т. 41. № 12. С. 81;
<https://doi.org/10.31857/S0207401X22120111>
21. *Karagulian F., Rossi M.J.* // J. Phys. Chem. A. 2007. V. 111. P. 1914;
<https://doi.org/10.1021/jp0670891>
22. *Moise T., Rudich Y.* // J. Geophys. Res. 2000. V. 105D. P. 14667; doi: 0148-0227/00/2000JD900071
23. *Ammann M., Pöschl U., Rudich Y.* // Phys. Chem. Chem. Phys. 2003. V. 5. P. 351;
<https://doi.org/10.1039/b208708a>
24. *Pöschl U., Rudich Y., Ammann M.* // Atmos. Chem. Phys. 2007. V. 7. P. 5989; www.atmos-chem-phys.net/7/5989/2007/