

УДК 54-44;544.42;544.422

О НОВОМ РЕЖИМЕ КАТАЛИТИЧЕСКОГО ОКИСЛЕНИЯ СУЛЬФИТА В ПРИСУТСТВИИ $Mn(II)$ В ИЗБЫТКЕ ИОНОВ МЕТАЛЛА

© 2023 г. А. Н. Ермаков*

Институт энергетических проблем химической физики РАН им. В.Л. Тальрозе ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семенова РАН, Ленинский просп., 38, корп. 2, Москва, 119334 Россия

*e-mail: polclouds@yandex.ru

Поступила в редакцию 23.08.2022 г.

После доработки 04.10.2022 г.

Принята к публикации 04.10.2022 г.

В работе рассматриваются данные о кинетике катализа ионами марганца(II) окисления сульфита в избытке ионов металла. Наряду с результатами опытов в растворах привлекалась информация и о динамике реакции в аэрозольных частицах. Впервые выявлен быстрый вырожденно-разветвленный (ВР) режим реакции. Его динамику определяет скорость разветвления цепи с участием полупродукта HSO_3^- и ионов $Mn(II)$. В работе приводятся оценки константы скорости этой реакции, и рассматривается критерий перехода реакции в ВР-режим. Показано, что наблюдаемое ускорение образования сульфатов в ВР-режиме в опытах с аэрозолем является результатом сопряжения каталитической реакции и захвата SO_2 из газа. Расчеты в этих рамках динамики реакции находят согласие с данными опытов в smog chambers, а также с результатами мониторинга атмосферного аэрозоля.

Ключевые слова: сульфит, катализ, ионы марганца, аэрозоль, разветвление цепи

DOI: 10.31857/S045388112301001X, **EDN:** KGEKTE

ВВЕДЕНИЕ

Окисление сульфита (ОС) – исторически первая *цепная* жидкофазная реакция [1]. Расшифровкой ее механизма, в том числе в присутствии ионов переходных металлов (ПМ), долгое время занимались многие исследователи, см. обзоры [2, 3] и ссылки в них. Важным результатом изучения механизма катализа данного процесса ионами марганца стал вывод авторов настоящей работы о том, что эти ионы сами по себе каталитически не активны [4, 5]. Наблюдавшийся “катализ” ионами Mn окисления сульфита в [6–20] и др. связан с усилением действия неконтролируемых, ничтожных примесей ионов железа, $[Fe]_0 = (2–50) \times 10^{-8}$ моль/л [4, 14, 18], содержащихся в воде или других реагентах любой степени очистки.

Каталитический процесс ОС широко применяется в сероочистке дымовых газов [21] и др. Ведущее место он занимает и в самоочищении атмосферы от естественных и антропогенных выбросов SO_2 (так называемые кислотные дожди и другие виды загрязнений [22]). С ним связывают и участвовавшие с 2013 г. случаи катастрофического

обволакивания аэрозольной дымкой в зимнее время Пекина и других городов Юго-Востока Китая (концентрация аэрозоля доходит до $\sim 10^3$ мкг/м³) [23–26]. Внимание привлекает аномально высокие скорости образования сульфатов в частицах: в расчете на газ $W_{S(VI)\text{-атм}}$ составляет десятки мкг м⁻³ ч⁻¹ [23, 24]. И это вопреки обусловленным дымкой низким концентрациям в воздухе O_3 , OH , H_2O_2 и низкому уровню инсоляции, а также несмотря на экстремально малое содержание влаги в частицах (100–300 мкг/м³). В работе [26] в этой связи указывалось на нефотохимическое происхождение сульфатов в частицах дымки. О причастности ионов ПМ к образованию в них сульфатов говорят данные прямого контроля изотопного состава атомарного кислорода ($\Delta^{17}O$) в сульфатах аэрозоля не морского происхождения (non-seasalt, NSS) [27]. В работе [23] сообщалось также о совпадении по времени пиковых концентраций сульфатов (~ 30 мкг/м³) и ионов марганца (~ 70 нг/м³) в аэрозоле (Baoding, апрель, 2015). Вместе с тем экстраполяция данных о динамике каталитической реакции к атмосферным условиям не воспроизводит результаты натурных наблюдений [23, 26]. Найденные скорости жидкофазной реакции ($w_{S(VI)}$, моль л⁻¹ с⁻¹) при характерном содержании капельной влаги в аэрозоле и

Сокращения и обозначения: ВР – вырожденно-разветвленный (режим реакции); ОС – окисление сульфита; ПМ – переходные металлы.

в пересчете на газ оказываются по крайней мере на порядок более низкими. На этом фоне загадочными и необъяснимыми остаются результаты недавних опытов по моделированию динамики каталитической реакции в аэрозольных частицах в темновых условиях так называемых smog chambers [23, 24, 28], которые указывают на многократно бóльшие значения $w_{S(VI)}$ в присутствии ионов марганца (“*enhanced sulfate formation*”). Их расхождение с данными экспериментов в растворах (далее в bulk условиях) было связано в [29] с формированием особых зон в частицах (“*surface effects and potentially aerosol pH gradients*”). Цель настоящей работы заключалась в том, чтобы, опираясь на опыт изучения авторами [4, 5, 30] катализа ионами ПМ окисления сульфита, раскрыть действительные причины ускорения этого процесса в аэрозольных частицах.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ СВЕДЕНИЯ

Ранее кинетику каталитического ОС в избытке ионов металла ($\alpha \geq 1$, pH ~ 3), включая данные опытов с мелкими каплями на подложках [8, 10, 13], удалось непротиворечиво описать в рамках цепного механизма с участием в качестве переносчиков цепи SO_{3-5}^- и Mn(III) [4, 18]. При рассматриваемых условиях ионы 3-х валентного марганца присутствуют в растворе в виде $MnOH^{2+}$ [18]. Здесь и далее $\alpha = [Mn(II)]/[S(IV)]$, а $[S(IV)] \approx [SO_{2(aq)}] + [HSO_3^-]$, где $SO_{2(aq)} - H_2SO_3$. Каталитическое действие ионов Mn обусловлено быстрыми реакциями (X), (XI) с участием переносчиков цепи SO_{3-5}^- [18] и Mn(III) [31] (табл. 1), а также смещением распределения ионов железа по зарядовым формам ($\zeta_{Mn} = [Fe(III)]/[Fe(II)]$) в пользу Fe(III) – участника инициирования (I) цепей [4]. Основной валентной формой ионов примесного железа в кислых растворах оказываются ионы Fe(III), т.е. $\zeta_{Mn} \approx 1$ и $[Fe(III)] \approx [Fe]_0$ [4, 19]. В стационарных условиях для скорости реакции было найдено: $w_{S(VI)} = k_{3/2_набл} [S(IV)]^{3/2}$ [30]. Здесь $k_{3/2_набл} = 2k_{XI}(k_I\chi^*[Fe]_0/k_{XIII})^{1/2}$ – наблюдаемая константа скорости полупорядка, $л^{1/2} моль^{-1/2} с^{-1}$, где $\chi^* = \chi/[S(IV)]$ и $\chi = [Fe(OH)SO_3H^+]/[Fe(III)]$ – доля сульфитных комплексов ионов 3-х валентного железа в их общем содержании в растворе в виде Fe^{3+} , $FeOH^{2+}$, $FeHSO_3^{2+}$, $Fe(OH)SO_3H^+$, $Fe(OH)_2^+$, $FeSO_3^+$ и $Fe(OH)SO_3$, [2, 30]. Происхождение полупорядка по сульфиту и нулевого по ионам марганца порядков реакции в этих рамках связывалось в [30] с лимитирующей ролью реакций с участием сульфита при инициировании (I) и продолжении цепи (XI). Рассчитанные $k_{3/2_набл}$ [30] остаются близкими к постоянству: $\sim 12 л^{1/2} моль^{-1/2} с^{-1}$

в диапазоне концентраций сульфита $10^{-6} \leq [S(IV)] \leq 10^{-3}$ моль/л ионов марганца $10^{-5} \leq [Mn(II)] \leq 10^{-2}$ моль/л.

Тем удивительнее оказываются результаты опытов, в которых, несмотря на избыток ионов металла, наблюдаются отклонения от этой картины. Так, в [18] при pH 4 и $\alpha \geq 5$ сообщалось об ускорении реакции с увеличением $[Mn(II)]$. Отмечались также признаки роста порядка реакции по ионам металла от 0-го к 1-ому при одновременном снижении порядка реакции и по сульфиту ($w_{S(VI)} \approx [Mn(II)][S(IV)]$). Подобное поведение реакции отмечается и в более кислых растворах, но при бóльшем избытке ионов металла над сульфитом ($\alpha \approx 10^6$). О росте $w_{S(VI)}$ с повышением $[Mn(II)]$ и изменении порядков по ионам металла от 0-го до 1-го и сульфита (до 1-го) в опытах в аэрозоле сообщалось в [28] и при pH ≤ 1.5 . Это притом, что в работе в [18] при pH 2.4 в bulk условиях нулевой по ионам марганца порядок реакции наблюдался и при $\alpha \approx 30$! Постоянство скорости реакции с ростом $[Mn(II)]$ при pH 2.4 авторы [18] относили на полное связывание сульфита в комплексы $MnHSO_3^+$ ($\beta \approx 3 \times 10^4 л/моль$) при $[S(IV)]_0 \approx \beta^{-1}$. Здесь β – константа равновесия образования комплекса $MnHSO_3^+$. Наблюдавшийся в исследовании [18] в избытке ионов металла рост скорости ОС с увеличением $[Mn(II)]$ при pH 4 приписывался этими же авторами в [32] реакциям с участием смешанного комплекса $(OH)Mn^{II}HSO_3-OMn^{III}$. Подчеркнем, что прямых свидетельств существования таких комплексов в сульфитных растворах нет. Их участие в ОС ставит под сомнение данные [8] и [18] о соотношении скоростей реакций ОС в указанных работах ($w_{S(VI)}_{8}/w_{S(VI)}_{18} \approx 180$! [30]). И это несмотря на одинаковый (1-ый согласно [8] и [18]) по сульфиту порядок и лишь ~ 30 -ти кратное превышение концентрации сульфита в [8] в сравнении с [18]. Здесь цифры в подстрочнике отражают номера ссылок на источники.

О НОВОМ РЕЖИМЕ РЕАКЦИИ В ИЗБЫТКЕ ИОНОВ МЕТАЛЛА

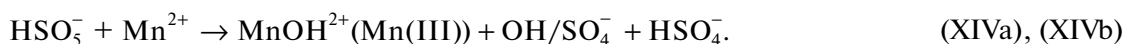
Отмеченные отклонения в поведении реакции в избытке ионов металла в bulk условиях и в опытах с аэрозолем [18, 28] не противоречат, однако, выявленному нами в [30] режиму реакции при $\alpha \geq 1$, см. выше. Приводившимся выше результатам [18, 28], как и данным опытов [23, 24], удастся найти естественное объяснение, рассматривая при вариациях pH и $[Mn(II)]$ переход реакции в быстрый и неизученный ранее *новый* вырожденно-разветвленный (ВР) режим. Ключевым элементом его механизма является разветвление цепи:

Таблица 1. Механизм катализа ионами марганца окисления сульфита, ВР-режим реакции

№	Реакция	Константа скорости, л моль ⁻¹ с ⁻¹
I	$\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_3\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	*0.2
II	$\text{SO}_3^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_5^-$	2.5×10^9
IIIa	$\text{SO}_5^- + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{HSO}_5^- + \text{SO}_3^-$	3.4×10^3
IIIb	$\text{SO}_5^- + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{SO}_4^- + \text{H}^+$	2×10^2
IV	$\text{SO}_4^- + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{SO}_3^- + \text{H}^+$	7.5×10^8
Va	$\text{SO}_5^- + \text{SO}_5^- \rightarrow \text{SO}_4^- + \text{SO}_4^- + \text{O}_2$	8.7×10^7
Vb	$\text{SO}_5^- + \text{SO}_5^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{O}_2$	1.3×10^7
VI	$\text{HSO}_5^- + \text{HSO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}^+$	** 10^7
VII	$\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_5^- \xrightarrow{\text{H}^+} \text{Fe}^{3+} + \text{HSO}_5^-$	3.2×10^6
VIII	$\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^- \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-}$	3.0×10^8
IX	$\text{Fe}^{2+} + \text{HSO}_5^- \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^- + \text{OH}^-$	3.5×10^4
X	$\text{Mn}^{2+} + \text{SO}_5^- \xrightarrow{\text{H}^+} \text{***Mn(III)} + \text{HSO}_5^-$	10^8
XIa	$\text{Mn(III)} + \text{****SO}_{2(\text{aq})} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{SO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	$\sim 3 \times 10^5$
XIb	$\text{Mn(III)} + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{SO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	$\sim 10^6$
XII	$\text{Mn(III)} + \text{SO}_5^- \xrightarrow{\text{H}^+} \text{Mn(IV)} + \text{HSO}_5^-$	$\sim 10^8$
XIII	$\text{Mn(III)} + \text{Mn(III)} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Mn(IV)}$	$\sim 10^5$
XIV	$\text{Mn}^{2+} + \text{HSO}_5^- \rightarrow \text{Mn(III)} + \text{SO}_4^-$	~ 15
XV	$\text{Mn}^{2+} + \text{SO}_4^- \rightarrow \text{Mn(III)} + \text{SO}_4^{2-}$	2×10^7

* Константа скорости 1-го порядка.

** Константа скорости 3-го порядка.

*** MnOH^{2+} .**** H_2SO_3 .

Взамен расходуемого *одного* активного центра HSO_5^- в этой реакции в растворе возникает *два* новых переносчика цепи: Mn(III) и $\text{OH}^-/\text{SO}_4^-$ [33], что сопровождается рост их концентраций, а вместе с тем и увеличение $w_{\text{S(VI)}}$. При низких pH (2.4) и невысоких $[\text{Mn(II)}]$, как в работе [18], их рост ограничивает расход HSO_5^- в основном в реакции (VI). Каталитический процесс описывается при этом полуторным по сульфиту и нулевым по ионам марганца порядками реакции [8, 18, 30], см. выше. При более высоких pH [32] или $[\text{Mn(II)}]$, как в [28], все большая часть HSO_5^- исчезает в параллельном разветвлении цепи с участием ионов марганца (XIV), ведущем в конечном итоге к переходу реакции в ВР-режим. Именно в перерас-

пределении по этим каналам расходования HSO_5^- , вызванном ростом pH/концентрации ионов марганца, и видятся причины отклонений в поведении реакции в избытке ионов металла по данным [18, 28], происхождение которых в действительности служит отражением перехода реакции в ВР-режим.

О КИНЕТИКЕ РЕАКЦИИ $\text{HSO}_5^- + \text{Mn}^{2+}$

Для идентификации перехода реакции в ВР-режим необходимы данные о константе скорости реакции разветвления цепей (XIV). В их отсутствие приводившееся значение $\alpha \approx 5$ (pH 4), при котором в [18] отмечались признаки прироста $w_{\text{S(VI)}}$ с увеличением $[\text{Mn(II)}]$, можно в первом прибли-

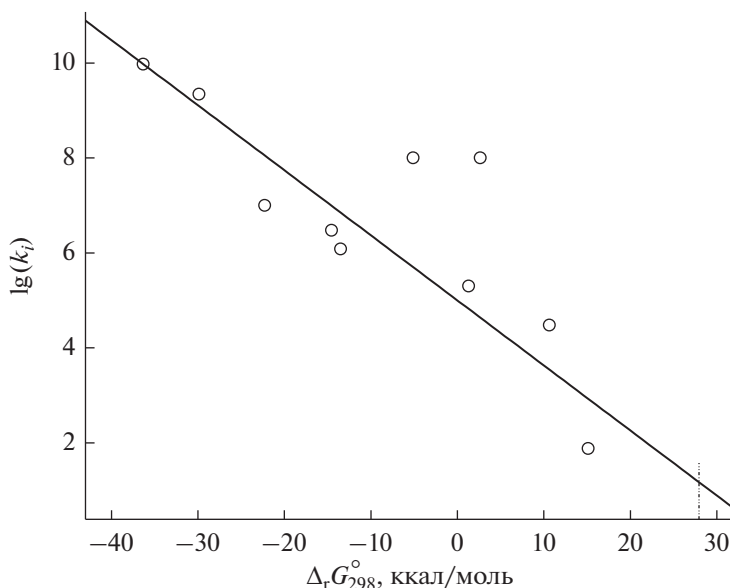


Рис. 1. Корреляция констант скорости k_i (л моль⁻¹ с⁻¹) и изменений энергии Гиббса $\Delta_{r(i)}G_{298}^{\circ}$ (ккал/моль) по ходу однотипных реакций с участием ионов переходных металлов и соединений, содержащих перекисную группу, по данным [34, 35]. Пунктир отвечает изменению энергии Гиббса (~27.8 ккал/моль) в реакции разветвления цепи с участием полупродукта HSO_5^- и ионов Mn^{2+} (XIVb).

жении связать с началом перераспределения расходов HSO_5^- по реакциям (VI) и (XIV). Для константы скорости разветвления цепи будем иметь отсюда:

$$k_{\text{XIV}} \leq 0.1k_{\text{VI}} \times 10^{-\text{pH}} / \alpha_{\text{pH4}} \leq 0.1 \times 10^7 \times 10^{-4} / 5 \leq 20 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1},$$

где коэффициент 0.1 отражает принятую в этой оценке долю полупродукта HSO_5^- , расходуемого в реакции (XIV) при $\alpha \approx 5$ в [18].

Независимую оценку k_{XIV} получим, основываясь на известной линейной корреляции между константами скорости ($\lg k_i$) и изменением энергии Гиббса ($\Delta_{r(i)}G_{298}^{\circ}$, ккал/моль) в ряду однотипных реакций, см. [33]. С этой целью рассматривали реакции с участием ионов металлов (Fe^{2+} , Cu^+ , Mn^{2+}) и соединений (H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, HO_2/O_2^- , SO_5^- , HSO_5^-) с перекисной группой. При этом $\Delta_{r(i)}G_{298}^{\circ}$ (-45–27.8 ккал/моль) рассчитывали по данным о $\Delta_{f(i)}G_{298}^{\circ}$ и величинам стандартных редокс потенциалов $E_{298(i)}^{\circ}$ (В) реагентов [34]. Различающиеся на ~9 порядков константы скорости реакций (1.110^{10} – 12 л моль⁻¹ с⁻¹) заимствовали из [35]. Из сопоставления $\lg(k_i)$ и $\Delta_{r(i)}G_{298}^{\circ}$ следует, что, несмотря на определенный разброс, прослеживается неплохая в целом линейная их корреляция,

рис 1. Для константы разветвления, не противоречащей приводимой выше ее оценке по данным опытов [18], будем иметь отсюда: $k_{\text{XIV}} \approx 15$ л моль⁻¹ с⁻¹. Заметим, что в [33] и др. отмечалось, что в (XIV) возможны два канала реакции разветвления. Первый (XIVa) сопровождается выделением ($\Delta_r G_{298}^{\circ} < 0$), а второй (XIVb) – поглощением энергии Гиббса ($\Delta_r G_{298}^{\circ} > 0$), их значения составляют ~-15.6 и ~27.8 ккал/моль соответственно. Доминирующим оказывается, по-видимому, канал образования SO_4^- и Mn(III) . На это указали опыты с добавками бензола к растворам S(IV)/Mn(II)/ HSO_5^- в присутствии *трет*-бутанола, не вступающего в реакцию с радикалами SO_4^- , но взаимодействующего с радикалами ОН. Полученные результаты подтвердили, что формирование в продуктах фенола происходит в основном по реакции $\text{SO}_4^- + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ [36].

О КРИТЕРИИ ПЕРЕХОДА РЕАКЦИИ В ВР-РЕЖИМ

Для разграничения медленного и быстрого режимов каталитического процесса в избытке ионов металла будем рассматривать конкуренцию между разветвлением цепи (XIV) и автоката-

Таблица 2. Равновесия растворения и ионизации компонентов каталитического окисления сульфита

Параметр	Равновесие	Константа равновесия; [ссылка]
$H_{\text{SO}_2}(T)$	$\text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_{2(\text{aq})}$	$1.23 \exp(3145.3(1/T - 1/298))$, моль л ⁻¹ атм ⁻¹ ; [21]
$K(T)$	$\text{SO}_{2(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{H}^+$	$1.310^{-2} \exp(1960(1/T - 1/298))$, моль/л; [24]
$H_{\text{SO}_2}(\mu)$	$\text{SO}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_{2(\text{aq})}$	$\lg(H_{\text{SO}_2}^\mu / H_{\text{SO}_2}^{\mu=0}) = (22.3/T - 0.0997)\mu$; [24, 39]
$K(\mu)$	$\text{SO}_{2(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{H}^+$	$\lg(K^\mu / K^{\mu=0}) = 0.5\mu^{1/2} - 0.31\mu$; [24, 39]

литической реакцией с участием HSO_3^- (VI). Приравняв их скорости, находим:

$$\alpha_{\text{кр}} = k_{\text{VI}}K/k_{\text{XIV}}(1 + K/10^{-\text{pH}}).$$

Здесь K – константа равновесия ионизации диоксида серы, моль/л (табл. 2). На рис. 2 в координатах “ α –pH” показана зависимость $\alpha_{\text{кр}} = f(\text{pH})$ при $\mu \approx 0$ и $T = 298$ К, где μ – ионная сила раствора, моль/л. Разные значки соответствуют концентрационным условиям ряда bulk опытов (светлые кружки), опытов с аэрозолем (темные кружки) и опытов по контролю частиц дымки в реальной атмосфере [37] (крестики). При этом считали, что $k_{\text{VI}} = k_{\text{VI}}^+ \times [\text{H}_{\text{aq}}^+]$ [38], где $[\text{H}_{\text{aq}}^+]$ – концентрация свободных протонов в растворе, моль/л (табл. 1). Отчетливо видно различие условий для медленного ($\alpha < \alpha_{\text{кр}}$) и быстрого ($\alpha > \alpha_{\text{кр}}$) режимов реак-

ции в избытке ионов металла. Видно, что ВР-режим реакции характеризуют, во-первых, большие по величине $[\text{Mn(II)}]/[\text{S(IV)}]$, чем в медленном цепном режиме. Во-вторых, соотношения $[\text{Mn(II)}]/[\text{S(IV)}]$ оказываются в ВР-режиме тем выше, чем ниже рН, т.е., чем быстрее протекает реакция (VI), ведущая к снижению содержания HSO_3^- и подавлению разветвления цепи (XIV), подтверждая, таким образом, наличие конкуренции реакций (VI) и (XIV) в переходе в ВР-режим.

При постоянстве рН этот переход реакции по мере увеличения $[\text{Mn(II)}]/[\text{S(IV)}]$ сопровождается, как отмечалось, не только рост $w_{\text{S(VI)}}$, но и изменение порядка реакции по ионам металла. Так, по данным [18] при рН 2.4 и $\alpha \approx 25$ ($\ll \alpha_{\text{кр}}$) для скорости реакции в bulk условиях имеем нулевой по ионам марганца порядок и $w_{\text{S(VI)}} \approx 10^{-6}$ моль л⁻¹ с⁻¹. В то-

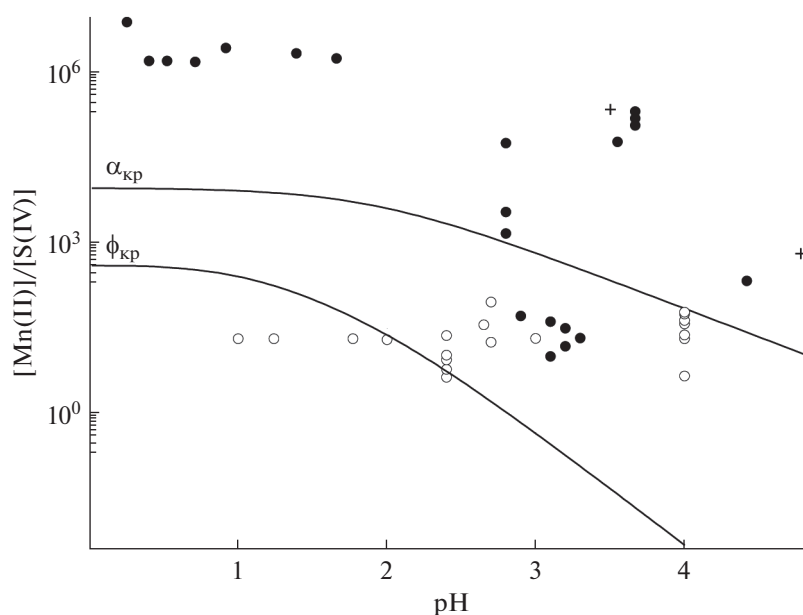


Рис. 2. Кинетическая диаграмма каталитического окисления сульфита в присутствии ионов марганца. Кривой $\alpha_{\text{кр}} = f(\text{pH})$ показан критерий перехода каталитической реакции в избытке ионов металла в ВР-режим ($\mu \approx 0$, $T = 298$ К). Светлые кружки – опыты в растворах [8, 18]; темные кружки – опыты в аэрозольных частицах [10, 13]; крестики – концентрационные условия контроля частиц дымки в атмосфере [37]. Кривая $\phi_{\text{кр}} = f(\text{pH})$ разграничивает области с $[\text{HSO}_3^-]/[\text{S(IV)}] > 1$ (выше кривой) и $[\text{HSO}_3^-]/[\text{S(IV)}] < 1$ (ниже кривой) при подпитке сульфитом.

же время работе в [24], где были описаны опыты с аэрозолем при не слишком отличном pH (2.8), но при $\alpha \approx 10^5$ ($> \alpha_{кр}$), сообщалось о почти на 3 порядка бóльшей скорости реакции ($w_{S(VI)_24} \approx 6 \times 10^{-4}$ моль л⁻¹ с⁻¹) и первом(!) по ионам металла порядке реакции. При заданной кислотности влаги в частицах такой рост $[Mn(II)]/[S(IV)]$ в [24] потребовался для смещения конкуренции (VI), (XIV) к (XIV). Это вновь подтверждает не только ключевую роль разветвления цепи с участием ионов марганца для перехода реакции в ВР-режим, но также указывает и на не слишком высокое значение k_{XIV} .

Из рис. 2 с очевидностью следует также, что вопреки “*surface effects and potentially aerosol pH gradients*” [29] режим ВР-реакции в аэрозольных частицах при $\alpha < \alpha_{кр}$ невозможен, см. темные кружки, располагающиеся ниже кривой $\alpha_{кр} = f(pH)$. Этот вывод вытекает и из результатов сравнения в сопоставимых условиях данных о кинетике ОС в bulk условиях [8, 18] и в неподвижных мелких каплях [10, 13] при $pH \leq 3$ и $\alpha < 10^2$, которые указывают на близкие $w_{S(VI)}$ и, следовательно, тождественность механизма образования S(VI). Подытоживая вышесказанное, можно утверждать, что наблюдаемое в опытах с аэрозолем усиление каталитической активности ионов марганца не связано с формированием реакционных зон в частицах. Это повышение их активности при рассматриваемых pH и α , т.е. специфика реакции в аэрозоле по данным [29], отражает единственно переход реакции в ВР-режим, рис. 2.

О КИНЕТИКЕ РЕАКЦИИ В ВР-РЕЖИМЕ

Ранее при рассмотрении кинетики каталитического ОС в избытке ионов металла ($\alpha < \alpha_{кр}$) авторами [30] было показано, что стационарный режим реакции в таких условиях достигается при равенстве скоростей разветвления цепи с участием ионов железа (IX) и гибели переносчиков цепи в квадратичной реакции рекомбинации (XIII) [30]. По аналогии в ВР-режиме прирост концентрации переносчиков цепи в разветвлении цепи (XIV) уравнивает их гибель в (XIII). При этом накопление сульфатов осуществляется в основном по реакции (XV), скорость которой лимитирует реакция (XIV). Для скорости наработки сульфатов в аэрозоле в этих рамках находим:

$$w_{S(VI)} = k_{X1a}^2 k_{XIV} (1 + \delta K(\mu) / [H_{aq}^+])^2 [Mn(II)] \times (1) \\ \times H_{SO_2} P_{SO_2} / k_{VI} k_{XIII} K(\mu).$$

Здесь H_{SO_2} – коэффициент Генри, описывающий физическую растворимость SO_2 (1.23 моль л⁻¹ атм⁻¹ при $T = 298$ К [33]), табл. 2, а P_{SO_2} – парциальное

давление SO_2 , атм. Было принято, что реакция (XI) проходит как с участием $SO_{2(aq)}$ (XIa), так и HSO_3^- (XIb) [18] и $\delta = k_{XIb}/k_{XIa}$, тогда как автокаталитическая реакция (VI) считалась протекающей только с участием HSO_3^- [38], табл. 1. Предполагалось также, что по ходу реакции $[Mn(III)]/[Mn(II)] \ll 1$.

Видно, что кинетику реакции в избытке ионов металла в ВР-режиме характеризует первые порядки по ионам металла и сульфиту: $w_{S(VI)} \approx [Mn(II)] H_{SO_2} P_{SO_2}$. Внимание привлекает отсутствие в выражении для $w_{S(VI)}$ концентрации ионов железа – участника инициирования реакции (I), табл. 1. Напомним, что при $\alpha < \alpha_{кр}$ их концентрация в явном виде фигурирует в выражении для $k_{3/2_набл}$, см. выше. Сказанное означает, что ионы железа в ВР-режиме проявляют себя лишь на стадии зарождения *первичных* переносчиков цепи (SO_3^-) (I). Для темпов прироста концентраций переносчиков цепи в разветвлении цепей (XIV) будем иметь: $f = k_{XIV} \times [Mn(II)]$, с⁻¹. При $[Mn(II)] = 0.2$ моль/л ($\alpha \approx 10^6$), например, как в [28], их концентрации нарастают по ходу реакции почти втрое за ~0.3 с! Столь бурный их рост маскирует, очевидно, участие ионов Fe в медленной генерации переносчиков цепи в (I). Об этом свидетельствует и отмечавшийся в опытах [28] слабый отклик $w_{S(VI)}$ на вариации $[Fe(III)]$ (≤ 1.7 моль/л) при низких pH (≤ 1.5). В работе [28] это послужило поводом для выражения скепсиса в отношении значимости *синергизма* пары ионов Mn/Fe при образовании S(VI) в частицах атмосферной дымки. Напомним, однако, что в отсутствие ионов железа катализ ОС ионами марганца (II) был бы невозможен [4, 5]. Именно вместе они образуют синергическую пару, в которой ионы Mn(II) многократно ускоряют каталитическую реакцию при переходе в ВР-режим.

Из уравнения (1) для наблюдаемой константы скорости реакции в ВР-режиме находим:

$$k_{набл} = k_{X1a}^2 k_{XIV} (1 + \delta K(\mu) / [H_{aq}^+])^2 / k_{VI} K(\mu). \quad (2)$$

Становится очевидной сильная зависимость $w_{S(VI)}$ от pH для каталитической реакции в ВР-режиме. При этом необходимо считаться и с влиянием ионной силы на комбинацию констант скорости реакций ($k_{X1a}^2 k_{XIV} / k_{VI} k_{XIII}$), а также на величины δ , $K(\mu)$, $[H_{aq}^+]$ и содержание сульфита в растворе ($H_{SO_2} = f(\mu)$ [39]). Незнание вида этой зависимости послужило в [28] поводом для необоснованных сомнений авторов в корректности наблюдаемых в [24] на несколько порядков более высоких $w_{S(VI)}$ при pH 2.8 в сравнении с измеренными их значениями в [28] при pH ≤ 1.5 , см. выше.

При кислотности растворов $\delta \times K_{298}(\mu)/[H_{aq}^+] \ll 1$ будем иметь:

$$k_{набл} \approx k_{XIIa}^2 k_{XIV}/k_{VI} k_{XIII} K_{298}(\mu).$$

При $pH \leq 1.5$, например, как в опытах [28], приходим к:

$$k_{набл}(\mu \approx 0) \approx k_{XIIa}^2 \times 15/10^7 \times 10^5 \times 5 \times 10^{-3} \approx \\ \approx 3 \times 10^{-9} k_{XIIa}^2.$$

Здесь 10^5 л моль⁻¹ с⁻¹ – константа скорости реакции (XIII) [30], а 5×10^{-3} моль/л – константа равновесия ионизации SO₂ при $T = 298$ К и $\mu \approx 5$ моль/л [24, 39], табл. 2. Рассчитывая по данным этой публикации $k_{набл_изм} = w_{S(VI)}/H_{SO_2} \times P_{SO_2} \times [Mn(II)] \approx 300$ л моль⁻¹ с⁻¹ при $pH \sim 1$, $\mu \approx 5$ моль/л, $[Mn(II)] = 0.2$ моль/л и $P_{SO_2} = 150$ ppb, для численного значения этой константы находим:

$$k_{XIIa} = (k_{набл_изм}/k_{набл})^{1/2} = \\ = (300/3 \times 10^{-9})^{1/2} \approx 3 \times 10^5 \text{ л моль}^{-1} \text{ с}^{-1}.$$

С учетом отмеченного в [23] слабого влияния μ на $k_{набл}$ при невысоких pH, в настоящих расчетах принималось, что $k_{XIIa}(\mu \approx 0) \approx k_{XIIa}(\mu \approx 5 \text{ моль/л})$. Повторяя вычисления для иных P_{SO_2} , $[Mn(II)]$ и t в [28] и усредняя эти результаты, приходим к $\delta(\mu \approx 5 \text{ моль/л}) = k_{XIIb}/k_{XIIa} \approx 3$, где t – время наработки сульфатов в аэрозольных частицах в опытах в smog chamber, с. Найденная нами усредненная величина комбинации констант скорости

$$k_{набл}^* = k_{набл_изм} K_{298}(\mu)/(1 + \delta K(\mu)/[H_{aq}^+])^2 = \\ = k_{XIIa}^2 k_{XIV}/k_{VI} k_{XIII},$$

характеризующая динамику каталитической реакции, оказывается близкой к постоянству при изменении pH (0.3–3.7) и ионной силы растворов (~3–10 моль/л) при $T \approx 298$ К, подтверждая таким образом результаты [23]. При этом выполненные с использованием $k_{набл}^*$ расчеты $w_{S(VI)}$ оказываются достаточно близкими к их измеренным значениям, см. ниже.

Полученное выражение (1) для скорости реакции в ВР-режиме находится в согласии с 1-ыми порядками по ионам металла и S(IV), определенными опытным путем в [23, 24]. В тоже время в [28] при $pH \leq 1.5$ ($\alpha > \alpha_{кр}$, $\mu \leq 5$ моль/л) сообщалось о более высоком порядке по S(IV):

$$w_{S(VI)} = 2 \times 10^4 [Mn(II)][S(IV)]^{1.3}.$$

В рамках ВР-механизма этот “прирост” в порядке по сульфиту (0.3) [28] является следствием выявленного в цитируемой работе замедления реакции по мере закисления влаги в аэрозольных частицах. Во избежание этого в [23, 24] использова-

ли добавки буфера или в воздушную смесь вводили примесь аммиака. Сравнивая выражение [28] с уравнением (1), приходим к:

$$k_{набл_изм} = 2 \times 10^4 (H_{SO_2} P_{SO_2} (1 + \delta K(\mu)/[H_{aq}^+])^2)^{0.3}.$$

При $[H_{aq}^+] \approx 0.1$ моль/л и $P_{SO_2} = 150$ ppb ($K(\mu) \approx 6 \times 10^{-3}$ моль/л [39]), как в опытах [28], будем иметь $k_{набл_изм} \approx 200$ л моль⁻¹ с⁻¹, что не слишком отклоняется от рассчитанных нами $k_{набл_изм}$ и говорит о 1-ом в действительности по S(IV) порядке реакции и в [28].

О СПЕЦИФИКЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ В АЭРОЗОЛЕ В ВР-РЕЖИМЕ

Неоспоримым свидетельством этой специфики выступают различия динамики каталитической реакции в bulk условиях и в аэрозольных частицах, которые присущи, однако, лишь ВР-режиму реакции, рис. 2. Переход реакции в ВР-режим – важная, но не единственная причина наблюдаемого на опыте усиления каталитической активности ионов марганца, что проявляется в больших $w_{S(VI)}$ в сравнении с теми, что были найдены в bulk условиях. Еще одной причиной ускорения наработки сульфатов в аэрозольных частицах в сравнении с bulk условиями служит близость к постоянству по ходу реакции концентраций сульфита и промежуточного продукта HSO₅⁻ в частицах. Их постоянство благодаря высокому соотношению поверхности к объему частиц ($S/V \geq 10^4$ [23, 24, 28]) в опытах с аэрозолем поддерживает быстрый захват из газа SO₂. При этом в виду высокой скорости разветвления цепей концентрация HSO₅⁻ в частицах может в таких условиях быть и больше уровня [S(IV)]. В сопряжении быстрых каталитической реакции и подпитки реагентом и видится физико-химический механизм ускорения каталитической реакции в аэрозольной фазе в ВР-режиме в сравнении с опытами в bulk условиях [23, 24, 28]. В bulk условиях подобное ускорение каталитической реакции в условиях подпитки сульфитом следует ожидать при барботаже растворов солей марганца воздушными смесями, содержащими микропримесь SO₂, что представляет интерес для разработки новых подходов к сероочистке дымовых газов. О таких экспериментах, но лишь при $\alpha < \alpha_{кр}$, сообщалось в [11, 12, 21].

В стационарных условиях для концентрации полупродукта HSO₅⁻ в аэрозольной фазе в ВР-режиме находим:

$$[HSO_5^-] \approx k_{XIIa}^2 k_{XIV} (1 + \delta K(\mu)/[H_{aq}^+])^2 \times \\ \times [Mn(II)]/k_{VI} k_{XIII} K(\mu)^2.$$

Отсюда:

$$[\text{HSO}_5^-]/[\text{S(IV)}] \approx k_{\text{XIVa}}^2 k_{\text{XIV}} (1 + \delta K(\mu)/[\text{H}_{\text{aq}}^+])^2 \times \\ \times [\text{Mn(II)}]/(H_{\text{SO}_2} P_{\text{SO}_2} (1 + K(\mu)[\text{H}_{\text{aq}}^+]) k_{\text{VI}}^2 k_{\text{XIII}} K(\mu)^2).$$

При $\text{pH} \sim 1.5$, $[\text{Mn(II)}] = 0.2$ моль/л и $P_{\text{SO}_2} = 150$ ppb, например, приходим к $[\text{HSO}_5^-]/[\text{S(IV)}] \approx 4 \times 10^3$! В тоже время в щелочных растворах в bulk условиях, т.е. при непостоянстве концентраций сульфита и HSO_5^- и практически полном подавлении (VI), концентрация HSO_5^- не превысила и $\sim 10\%$ от концентрации сульфита (!) [40]. О потенциально высоких концентрациях HSO_5^- в облачных каплях и важной роли этого полупродукта в атмосфере указывалось и в [41].

На рис. 2 показана рассчитанная нами кривая $\phi_{\text{кр}} = [\text{HSO}_5^-]/[\text{S(IV)}] = 1$, демонстрирующая сочетание α и pH , обеспечивающих равенство концентраций HSO_5^- и сульфита в ВР-режиме реакции при $\mu \approx 0$. Выше этой кривой располагается область, в которой $\phi > \phi_{\text{кр}}$, а ниже — $\phi < \phi_{\text{кр}}$. Видно, что точки на рис. 2, отвечающие концентрационным условиям опытов в smog chambers и контролю содержания сульфатов в частицах атмосферной дымки, располагаются над кривой $\phi_{\text{кр}}$, подтверждая, таким образом, наличие значительных концентраций HSO_5^- в частицах и намного большие потому $w_{\text{S(VI)}}$, чем в bulk условиях. Отсюда явствует также, что ВР-режим при низких pH возможен лишь при самых высоких $[\text{Mn(II)}]$. Это объясняется высокой скоростью реакции (VI). Преобладание (XIV) над (VI) в таких условиях требует концентрированных по $[\text{Mn(II)}]$ растворов. Большую скорость образования сульфатов в аэрозольных частицах в сравнении с наблюдаемой в bulk условиях [18] обеспечивают высокие концентрации переносчиков цепи, обусловленные разветвлением цепи в (XIV). Напротив, высокие скорости реакции в аэрозоле в ВР режиме при больших pH достигаются уже при относительно низких $[\text{Mn(II)}]$ [23, 24]. Причиной служит рост $[\text{S(IV)}]$, вызванный увеличением растворимости SO_2 . Одновременно с этим нарастает скорость реакции (XI) и, как результат, возрастают $[\text{HSO}_5^-]$ и $w_{\text{S(VI)}}$.

СРАВНЕНИЕ С ДАННЫМИ ЛАБОРАТОРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

На рис. 3 представлены найденные корреляции рассчитанных по ходу каталитической реакции концентраций сульфатов ($[\text{S(VI)}]_{\text{расч}}$) в ВР-режиме и их измеренных величин по результатам smog chambers опытов ($[\text{S(VI)}]_{\text{изм}}$) [23, 28]. Ввиду неопределенности концентрационных условий в опытах с аэрозолем [9, 42–44] эти данные, хотя и указывающие на достаточно высокий

уровень $w_{\text{S(VI)}}$, в настоящей работе к рассмотрению не привлекались.

При вычислениях $[\text{S(VI)}]_{\text{расч}}$ принимали во внимание различие ионной силы и кислотности растворов в опытах [23, 28]. Для исключения их влияния учитывали влияние ионной силы на $H_{\text{SO}_2}(\mu)$ и $K(\mu)$, см. табл. 2 в [39]:

$$k_{\text{набл_изм}} = w_{\text{S(VI)}}/H_{\text{SO}_2}(\mu)[\text{Mn(II)}] \text{ и} \\ k_{\text{набл}}^* = k_{\text{набл_изм}} K(\mu)/(1 + \delta K(\mu)/[\text{H}_{\text{aq}}^+(\mu)])^2 = \\ = k_{\text{XIVa}}^2 k_{\text{XIV}}/k_{\text{VI}} k_{\text{XIII}}.$$

Усредненное по ~ 25 индивидуальным измерениям значение $k_{\text{набл}}^*$ не зависит ни от pH (~ 0.3 – 3.7), ни от ионной силы растворов (~ 2 – 10 моль/л), и при $T = 298$ К оно составило 1.4 л моль $^{-1}$ с $^{-1}$. Это значение $k_{\text{набл}}^*$ было использовано ниже при расчетах $[\text{S(VI)}]_{\text{расч}}$ в smog chambers опытах.

Концентрации сульфатов вычисляли по выражению:

$$[\text{S(VI)}]_{\text{расч}} = k_{\text{набл}}^* (1 + \delta K_{298}(\mu)/[\text{H}_{\text{aq}}^+])^2 \times \\ \times [\text{Mn(II)}] H_{\text{SO}_2} P_{\text{SO}_2} L t / K_{298}(\mu).$$

Здесь L — объемная доля частиц, см 3 аэрозоль/см 3 воздуха, а t — время экспозиции, с, в экспериментах.

Величины L , $[\text{H}_{\text{aq}}^+]$ и γ_{H} (безразмерный коэффициент активности протонов в расчете на мольную долю) применительно к условиям опытов [23, 28] рассчитывали с применением модели E-AIM [45] с учетом данных об относительной влажности газовых смесей в экспериментах, T и концентрациях фоновых электролитов в частицах ($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ [23] и NaNO_3 [28]). По данным этих расчетов вычисляли также коэффициенты активности H_{aq}^+ в расчете на молярную концентрацию (γ_{H}^*) и рассчитывали pH водной фазы в частицах [46].

Несмотря на отличающиеся значения α , μ , pH , L и t в [23, 28], рис. 3 демонстрирует неплохую корреляцию между $[\text{S(VI)}]_{\text{расч}}$ и $[\text{S(VI)}]_{\text{изм}}$ и согласованный поэтому характер результатов цитированных работ. Их согласие, несмотря на различие в рассматриваемых работах pH на ~ 2 – 3 единицы, с очевидностью указывает на рост $w_{\text{S(VI)}}$ с уменьшением кислотности частиц в [23]. В работе [28] вопреки этому сообщалось о слабом влиянии кислотности частиц на $w_{\text{S(VI)}}$. Сплошной линией на рис. 3 показана зависимость в координатах “ $[\text{S(VI)}]_{\text{расч}} - [\text{S(VI)}]_{\text{изм}}$ ”, отвечающая коэффициенту корреляции равному 1.

Для иллюстрации влияния pH на скорость реакции в ВР-режиме на вставке рис. 3 в качестве примера приводятся рассчитанные для $T = 298$ К, $\mu \approx 5$ моль/л и $L = 100$ и 300 мкг/м 3 зависимости

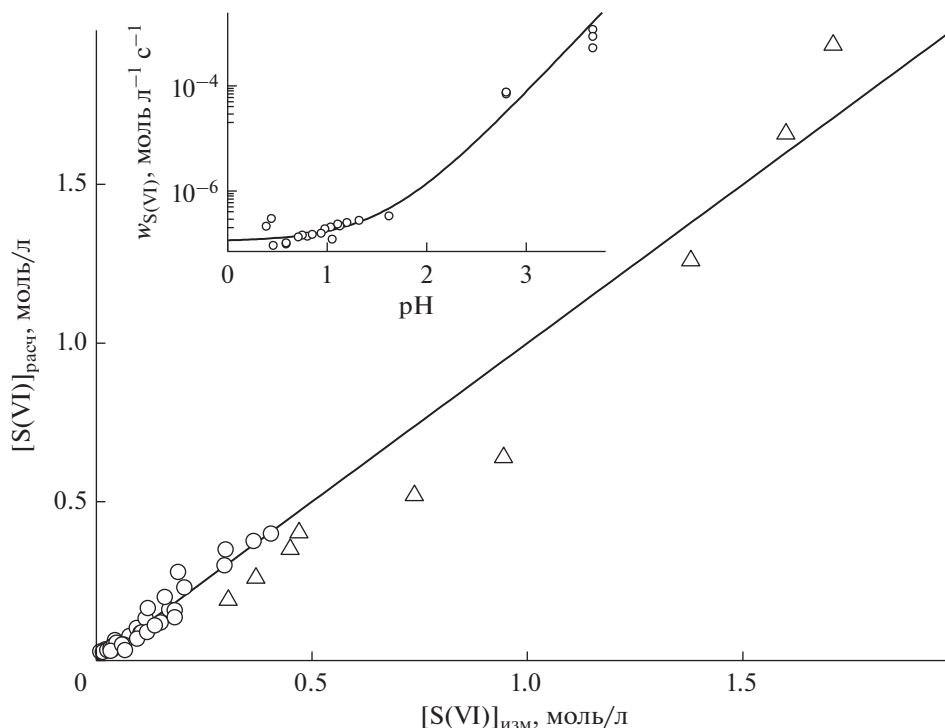


Рис. 3. Соответствие рассчитанных в настоящей работе $[S(VI)]_{\text{расч}}$ и измеренных $[S(VI)]_{\text{изм}}$ в работах [23, 28] концентраций сульфатов в частицах. Сплошная линия – соответствие этих данных при коэффициенте корреляции равном единице. На вставке показана расчетная зависимость скорости реакции от pH (сплошная кривая); точкам соответствуют экспериментальные данные [23, 24, 28], см. комментарии в тексте.

$w_{S(VI)}$ (моль $\text{л}^{-1} \text{с}^{-1}$) от кислотности частиц (pH 0–5) при $P_{\text{SO}_2} = 40$ ppb, концентрации растворимого марганца $40 \text{ нг}/\text{м}^3$ и $T = 298 \text{ К}$, близких к натурным условиям [23]. Результаты показаны на рис. 3 сплошной кривой. Сведения о содержании в газовой фазе ионов металла и диоксида серы отвечают результатам мониторинга газовой и аэрозольной состава атмосферы в Пекине (январь 2016 г.). Учитывая, что содержание марганца согласно [23] соответствует растворимой форме металла, рост L от 100 до $300 \text{ мкг}/\text{м}^3$, влекущий за собой снижение концентрации ионов марганца в аэрозольной фазе, не сопровождается изменением $w_{S(VI)}$ ввиду одновременного увеличения объемной доли влаги, см. показанную сплошной линией расчетную кривую на рис. 3. При вычислениях принимали во внимание зависимость $[S(IV)]$ от pH при заданных μ [23, 39]. Вид приведенной здесь зависимости от pH скорости каталитической реакции в ВР-режиме отличается от ее колоколообразного вида при протекании реакции в избытке ионов металла, но при $\alpha < \alpha_{\text{кр}}$ [16, 24]. На вставке рис. 3 значками показаны рассчитанные нами зависимости $w_{S(VI)}$ от pH по данным экспериментов [23, 24, 28]. Расчеты $w_{S(VI)}$ производили с учетом найденных по результатам этих опытов значений $k_{\text{набл_изм}}^*$ и пересчета концентраций

ионов марганца и сульфита в частицах к приведенным концентрационным условиям. Видно, что точки, отражающие опытные данные, в целом следуют ходу расчетной кривой, указывая на корректность развитого здесь подхода к толкованию механизма каталитической реакции в ВР-режиме в аэрозоле.

Из вставки на рис. 3 следует, что при $\text{pH} < 1.5$ наблюдается близкая к насыщению $w_{S(VI)} \approx 10^{-7}$ моль $\text{л}^{-1} \text{с}^{-1}$. Из уравнения (1) для таких условий будем иметь:

$$w_{S(VI)} \approx (k_{\text{XIa}}^2 k_{\text{XIV}} / k_{\text{VI}} k_{\text{XIII}} K(\mu)) H_{\text{SO}_2}(\mu) P_{\text{SO}_2} \approx \text{const},$$

что согласуется с данными [28] о слабом влиянии pH на $w_{S(VI)}$ в кислых растворах, см. кривую и точки на вставке рисунка. В таких условиях, несмотря на подпитку сульфитом, концентрации $S(IV)$ в частицах остаются экстремально низкими. По этой причине относительно низкими оказываются также $[\text{HSO}_5^-]$, скорость разветвления цепи и скорость образования сульфатов. Однако по мере снижения кислотности частиц $w_{S(VI)}$ экспоненциально возрастает на несколько порядков величины! При $\delta \times K(\mu) / [\text{H}_{\text{aq}}^+] \gg 1$ имеем

$$w_{S(VI)} \approx k_{\text{XIb}}^2 k_{\text{XIV}} K(\mu) / (k_{\text{VI}} k_{\text{XIII}} [\text{H}_{\text{aq}}^+]^2),$$

т.е. $w_{S(VI)} \approx 1/[H_{aq}^+]^{21}$. В рамках ВР-механизма выражено положительное влияние рН на $w_{S(VI)}$ объясняется подавлением негативного влияния реакции (VI), а также ростом скорости разветвления цепи. Это приводит к увеличению содержания HSO_5^- и S(IV) в аэрозоле, а вместе с этим к возрастанию скорости разветвления цепи и скорости реакции в целом. Несмотря на экстремально низкое содержание влаги в частицах (100 и 300 мкг/м³), скорость наработки сульфатов при рН 4 достигает $\sim 10^{-3}$ моль л⁻¹ с⁻¹, что близко к значениям, которые рассчитывали по натурным данным [37].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе показано, что определяющую роль в кажущемся ускорении образования сульфатов в аэрозольных частицах в опытах по каталитическому окислению сульфита в присутствии ионов марганца и в избытке ионов металла играют разветвление цепей по реакции $HSO_5^- + Mn^{2+}$ и подпитка сульфитом за счет захвата из газа диоксида серы. При этом образование сульфатов происходит со скоростью разветвления цепи. Приводится разграничение каталитической реакции в избытке ионов металла на медленный и быстрый (ВР) режимы. При рН > 1.5 каталитическую реакцию в ВР-режиме характеризует экспоненциальный рост скорости наработки сульфатов с увеличением рН: $w_{S(VI)} \approx 1/10^{-2pH}$. Приводится определенная по данным лабораторных экспериментов наблюдаемая константа скорости реакции $k_{набл}^*$, пригодная для расчетов динамики накопления сульфатов в аэрозольной фазе, в том числе и применительно к атмосферным условиям. Проведенные с использованием $k_{набл}^*$ оценки динамики образования сульфатов находят удовлетворительное согласие с данными лабораторного моделирования и результатами натурных экспериментов. Рассматриваемый ВР-режим каталитической реакции представляет интерес для разработки нового процесса очистки дымовых газов от диоксида серы.

ФИНАНСИРОВАНИЕ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований 19-05-50007 (Микромир), а также при финансировании Госзадания ИЭП ХФ РАН им. В.Л. Тальрозе (тема АААА-0047-2018-0012).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Семенов Н.Н. Цепные реакции. 2-е изд., испр. и доп. Москва: Наука, 1986. 535 с.
2. Brandt Ch., van Eldik R. // Chem. Rev. 1995. V. 95. № 1. P. 119.
3. Kuo D.T.F., Kirk D.W., Jia C.Q. // J. Sulfur. Chem. 2006. V. 27. № 5. P. 461.
4. Ermakov A.N., Purmal A.P. // Kinet. Catal. 2002. V. 43. № 2. P. 249.
5. Yermakov A.N., Purmal A.P. // Prog. React. Mech. 2003. V. 28. № 3. P. 189.
6. Hoather R.C., Goodeve C.F. // Trans. Faraday Soc. 1934. V. 30. P. 1149.
7. Johnstone H.F., Coughanowr D.R. // Ind. Engng. Chem. 1958. V. 50. № 8. P. 1169.
8. Coughanowr D.R., Krause F.E. // Ind. Eng. Chem. Fund. 1965. V. 4. № 1. P. 61.
9. Matterson M.J., Stober W., Luther H. // Ind. Eng. Chem. Fund. 1969. V. 8. № 4. P. 677.
10. Barrie L.A., Georgii H.W. // Atmos. Env. 1976. V. 10. № 9. P. 743.
11. Hudson J.L., Erwin J., Catiopovich N.M. Research Report. Kinetics of sulfur dioxide oxidation in aqueous solutions. The University of Illinois Urbana. Illinois 61801. US Environmental Protection Agency EPA-600/7-79-030, 1979, January. 82 p.
12. Pasiuk-Bronikowska W., Bronikowski T. // Chem. Engng. Sci. 1981. V. 36. № 1. P. 215.
13. Kaplan D.J., Himmelblau D.M., Kanaoka C. // Atmos. Env. 1981. V. 15. № 5. P. 763.
14. Huss A.Jr., Lim P.K., Eckert C.A. // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. № 21. P. 4224.
15. Martin L.R., Hill M.W. // Atmos. Envir. 1987. V. 21. № 10. P. 2267.
16. Ibusuki T., Takeuchi K. // Atmos. Env. 1987. V. 21. № 7. P. 1555.
17. Grgić I., Hudnik V., Bizjak M., Levec J. // Atmos. Env. 1991. V. 25A. P. 1591.
18. Berglund J., Fronaeus S., Elding L.I. // Inorg. Chem. 1993. V. 32. № 21. P. 4527.
19. Grgić I., Berčić G. // J. Atmos. Chem. 2001. V. 39. № 2. P. 155.
20. Connick R.E., Zhang Y.-X. // J. Inorg. Chem. 1996. V. 35. № 16. P. 4613.
21. Ulrich R.K., Rochelle G.T., Prada R.E. // Chem. Engng. Sci. 1986. V. 41. № 8. P. 2183.
22. Seinfeld J.H., Pandis J.H. Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change. New York: John Wiley and Sons, 1998. 1326 p.
23. Wang G.H., Zhang R.Y., Gomes M.E., Song Y., Zhou L., Cao J., Hu J., Tang G., Chen Z., Li Z., Xu Z., Peng C., Lian C., Chen Y., Pan Y. // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2016. V. 113. № 48. P. 13630.
24. Liu T., Clegg S.L., Abbatt J.P.D. // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2020. V. 117. № 3. P. 1354.
25. Liu P., Ye C., XueCh., Zhang Ch., Mu Yu., Sun X. // Atmos. Chem. Phys. 2020. V. 20. № 7. P. 4153.
26. Cheng Y.F., Zheng G., Way Ch., Mu Q. // Sci. Adv. 2016. V. 2. № 12. e1601530.

27. Alexander B., Park R.J., Jacob D.J., Gong S. // J. Geophys. Res. Atmos. 2009. V. 114. D02309.
28. Zhang H., Xu Y., Jia L. // Atmos. Env. 2021. V. 245. 118019.
29. Angle K.J., Neal E.E., Grassian V.H. // Env. Sci. Technol. 2021. V. 55. № 15. P. 10291.
30. Ермаков А.Н. // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 5. С. 518.
31. Berglund J., Elding L.I., Buxton G.V., McGowan S., Salmon G.A. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1994. V. 90. № 21. P. 309.
32. Fronaeus S., Berglund J., Elding L.I. // J. Inorg. Chem. 1998. V. 37. № 19. P. 4939.
33. Herrmann H., Ervens B., Jacobi H.-W., Wolke R., Nowacki P., Zellner R. // J. Atmos. Chem. 2000. V. 36. № 3. P. 231.
34. Stanbury D.M. // Adv. Inorg. Chem. 1989. V. 33. P. 69.
35. Buxton G.V., Mulazzani Q., Ross A. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1995. V. 24. № 3. P. 1055.
36. Fischer M., Paydar M., Warneck P., Ziajka J. Final Report Contract № STEP - 0005 - C(MB). Report F. 1992. P. 75.
37. Liu M., Song Y., Zhou T., Zhou T., Xu Z., Yan C., Zheng M., Wu Z., Hu M., W Y., Zhu T. // Geophys. Res. Lett. 2017. V. 44. № 10. P. 5213.
38. Betterton E.A., Hoffman M.R. // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. № 21. P. 5962.
39. Millero F.J., Hershey J.B., Johnson G., Zhang J.-Z. // J. Atmos. Chem. 1989. V. 8. № 4. P. 377.
40. Larson T.J., Horike N.R., Harrison H. // Atmos. Env. 1978. V. 12. № 8. P. 1597.
41. Jacob D.J. // J. Geophys. Res. 1986. V. 91. D. 9. P. 9807.
42. Cains P.W., Carabine M. // J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1. 1978. V. 74. № 0. P. 2689.
43. Berresheim H., Jaeschke W. // J. Atmos. Chem. 1986. V. 4. № 3. P. 311.
44. Crump J.G., Flagan R.C., Seinfeld J.H. // Atmos. Env. 1967. V. 17. № 7. P. 1277.
45. <http://www.aim.env.uea.ac.uk/aim/aim.php>
46. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. Москва: Из-во Иностранной литературы, 1963. 646 с. (Для англ. версии. Robinson R.A., Stokes R.H. Electrolyte solutions. Second edition. London. Butterworth scientific publications, 1959. 565 p.)

On a New Mode of Catalytic Oxidation of Sulfite in the Presence of Mn(II) in Excess of Metal Ions

A. N. Yermakov*

Talrose Institute of Energy Problems of Chemical Physics, Semenov Federal Research Center for Chemical Physics RAS, Leninsky Prosp., 38, bldg. 2, Moscow, 119334 Russian Federation

**e-mail: polclouds@yandex.ru*

The paper considers data on the kinetics of catalysis by manganese(II) ions of sulfite oxidation in excess of metal ions. Along with experiments in solutions, information on the dynamics of the reaction in aerosol particles was also involved. For the first time, a fast degenerate-branched (D-B) reaction mode was revealed. Its dynamics is determined by the rate of branching of the chain with the participation of the intermediate HSO_5^- and Mn(II) ions. Estimates of the rate constant of this reaction are given in the paper, and the criterion for the transition of the reaction to the D-B mode is considered. It is shown that the observed acceleration of the formation of sulfates in the D-B regime in experiments with aerosol is the result of the coupling of the catalytic reaction and the capture of SO_2 from the gas. Calculations within this framework of reaction dynamics find agreement with the data of experiments in smog chambers, as well as with the results of atmospheric aerosol monitoring

Keywords: sulfite, catalysis, manganese ions, aerosol, chain branching