

УДК 523.4-852:544.772:544.4

ВЛИЯНИЕ МОРФОЛОГИИ ЧАСТИЦ АТМОСФЕРНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ НА КИНЕТИКУ ИХ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ С ЛЕТУЧИМИ ПРИМЕСЯМИ

В. И. Богилло

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

Проанализировано влияние морфологии твердых частиц атмосферных аэрозолей на вероятности взаимодействия с летучими примесями, определяемые в лабораторных экспериментах, и на константы скорости удаления этих примесей в гетерогенных процессах. Предложены уравнения, позволяющие определять эти вероятности из зависимостей наблюдаемых констант скорости и вероятностей от массы твердого субстрата в проточных реакторах. Показано, что большинство минеральных и углеродных аэрозолей в атмосфере представляет собой агрегаты наночастиц или частицы с внутренними нанопорами, вследствие чего применение к ним приближения непроницаемых сферических частиц приводит к недооценке скорости гетерогенного стока примесей из атмосферы. Показана возможность ускорения реакции, протекающей по механизму Лэнгмюра-Хиншельвуда, за счет взаимодействия примесей со стенками нанопор атмосферных частиц и образования устойчивых адсорбционных комплексов на поверхности.

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия пришло осознание того, что без учета многокомпонентной и многофазной природы атмосферы невозможно исследование и прогнозирование ее химического состава и его временных и пространственных изменений. Атмосферные аэрозоли оказывают значительное влияние на радиационный баланс Земли, характеристики облаков, гидрологический цикл, химию атмосферы и на здоровье человека. Жидкие и твердые частицы в атмосфере подвергаются непрерывным гетерогенным химическим реакциям с газофазными примесями. Эти реакции играют важную роль во многих процессах, таких как деструкция озона в стратосфере и поверхностного озона в морском пограничном слое. Взаимодействие газовых примесей со льдом, сажей, минеральной пылью и частицами органических аэрозолей влияет на газофазную химию атмосферы, а также приводит к изменению химического состава и оптических свойств самих частиц. Удаление из атмосферы многих вредных летучих органических соединений (ЛОС), таких как поли-

циклические ароматические углеводороды, пестициды, полихлордифенилы, полихлордибензодиоксины, определяется их поверхностными реакциями с частицами атмосферных аэрозолей.

Если ранее в глобальных и региональных климато-химических моделях атмосферы использовались кинетические параметры, полученные только для газофазных моно-, би- и тримолекулярных реакций, а также для газофазной фотохимии, то с конца прошлого века количество лабораторных исследований кинетики гетерогенных реакций атмосферных аэрозолей и их компонентов с газовыми примесями быстро возрастает и кинетические параметры этих процессов все активнее используются в транспортных моделях атмосферы, учитывающих ее многофазный характер. Так, в 2006 г. сотрудниками NASA выпущено уже 15-е издание справочника данных по химической кинетике и фотохимии для использования в атмосферных исследованиях, включающее значительное число кинетических данных для гетерогенных реакций [1]. В начале 2010 г. вышел в свет 5-й том рекомендованных Международным Ко-

митетом по теоретической и прикладной химии (IUPAC) кинетических и фотохимических данных для химии атмосферы, целиком посвященный гетерогенным реакциям на твердых субстратах [2].

Основным кинетическим параметром гетерогенных атмосферных реакций, приведенным в [1, 2] для сотен систем летучая примесь – твердый субстрат, является вероятность взаимодействия газа X , γ_X , определяемая как отношение числа столкновений молекул X с поверхностью атмосферной частицы, приводящих к удалению X из газовой фазы, к общему числу столкновений X с поверхностью ($1 \geq \gamma_X \geq 0$).

Если для приведенных в [1] констант скорости моно- би- и тримолекулярных газофазных реакций и их активационных параметров (предэкспоненциальный множитель и энергия активации) разброс кинетических параметров для одних и тех же реагентов, полученных в различных лабораториях мира, находится в пределах одного порядка величины, то разброс в значениях γ_X , приведенных в [1, 2] для одних и тех же гетерогенных процессов, достигает 4-х и более порядков. Такая разница эквивалентна разбросу во времени удаления газовой примеси из атмосферы в результате гетерогенной реакции, достигающему от нескольких минут до нескольких лет, что затрудняет использование этих параметров в транспортных моделях атмосферы.

Существует несколько причин отличий величин γ_X , определенных для одной и той же гетерогенной системы в разных лабораториях. Это – использование различных типов реакторов для определения γ_X (ячейки Кнудсена, проточные цилиндрические реакторы, статические реакторы, техника "одиночных частиц" в цилиндрическом проточном реакторе [1, 2]), влияние внешних условий (температура, относительная влажность атмосферы), различный диапазон парциальных давлений X в газовой смеси, используемый в этих реакторах, различие в химических, минеральных и морфологических характеристиках твердых субстратов, применяемых в реакторах для моделирования атмосферных твердых аэрозолей. Детальный анализ этих причин позволяет предположить, что основными из них могут быть морфологические характеристики твердых субстратов и зави-

сящий от них способ расчета значений γ_X на основании данных лабораторной кинетики.

Если величина γ_X определена в лабораторных экспериментах, то необходимая для транспортных моделей атмосферы константа скорости (псевдо)первого порядка по отношению к усредненному составу газовой фазы, $k_{X,P}$, рассчитывается как

$$k_{X,P} = \gamma_{X,eff} S_P \omega_X / 4, \quad (1)$$

где ω_X – средняя тепловая скорость молекул X в газовой фазе, S_P – площадь поверхности частиц аэрозолей в единице объема газовой фазы.

Определение преобладания гомогенного либо гетерогенного путей удаления газа X из атмосферы выполняется при сравнении констант скорости (псевдо)первого порядка этих процессов ($k_{X,G}$ и $k_{X,P}$) либо обратных этим величинам времен удаления X в газофазной и гетерофазной реакциях ($\tau_{X,G}$ и $\tau_{X,P}$). При расчете значений $k_{X,P}$ в атмосферных моделях принимается, что твердые аэрозоли представляют собой непроницаемые гладкие сферические частицы радиуса R_P (диаметра D_P) и расчет площади S_P выполняется с использованием определенных в независимых исследованиях распределений числа атмосферных частиц по R_P [3] либо медиан этих распределений. Однако, приближение сферичности атмосферных аэрозолей полностью справедливо только для жидких частиц. Твердые частицы в атмосфере могут представлять собой кристаллы различной формы и их смеси с заметной шероховатостью поверхности, агрегаты более мелких сферических и несферических частиц, в том числе и фрактальные, либо иметь макро- и нанопоры в матрице. Поэтому площадь поверхности реальных атмосферных частиц может быть гораздо большей, чем рассчитанная в сферическом приближении, и, соответственно, константа скорости удаления X в гетерогенном процессе будет недооценена при использовании этого приближения.

Целью настоящей работы являлся анализ влияния морфологии твердых частиц атмосферных аэрозолей на кинетические параметры взаимодействия газовых примесей, определяемые в лабораторных экспериментах, и на рассчитываемые константы скорости удаления этих примесей в гетерогенных

процессах, используемые в транспортных моделях атмосферы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Морфология твердых субстратов аэрозолей в лабораторной кинетике. Наибольшее число определений значений γ_X для реакций газовых примесей атмосферы с твердыми субстратами аэрозолей и их компонентами выполнено в лабораториях при использовании реактора с ячейкой Кнудсена [4]. Уравнение для наблюдаемой вероятности взаимодействия в ячейке Кнудсена, $\gamma_{X,o}$, записывается в виде

$$\gamma_{X,o} = \frac{A_h (I_0 - I)}{A_s I}, \quad (2)$$

где A_h – эффективная площадь выпускного отверстия для потока газа, A_s – площадь подложки образца, I_0 и I – измеренные интенсивности ионного тока масс-спектра до и после экспозиции подложки с нанесенным твердым субстратом газовому потоку с примесью X .

Уравнение (2) не учитывает многократные столкновения молекул с поверхностью. Такое приближение справедливо, когда в субстрате отсутствуют поры, например, как в жидкости, либо он представляет собой монокристаллическое твердое тело, через которое диффузия из газовой фазы невозможна. Однако, если в качестве субстрата используется порошок или какой-либо пористый материал, то диффузия из газовой фазы в более глубокие слои материала и столкновения с внутренней поверхностью пор могут приводить к изменению величины $\gamma_{X,o}$. Наблюдаемое значение $\gamma_{X,o}$ будет выше, чем истинное значение $\gamma_{X,t}$, поскольку молекулы газа реагируют с гораздо большей площадью поверхности субстрата по сравнению с его внешней поверхностью A_s .

На рис. 1. в качестве примера приведена зависимость наблюдаемой вероятности взаимодействия радикала NO_3 из газовой фазы с порошком каолинита в стационарном состоянии процесса в ячейке Кнудсена от массы этого порошка на подложке, m , построенная по табличным данным из [5]. Видно, что при малых значениях m эта зависимость имеет линейный характер, тогда как при высоких m величина $\gamma_{X,o}$ не зависит от массы образца.

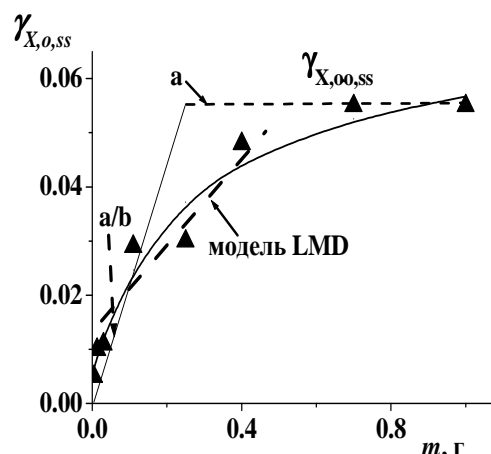


Рис. 1. Зависимость величины $\gamma_{X,o,ss}$ для взаимодействия радикала NO_3 с порошком каолинита в ячейке Кнудсена от массы порошка на подложке, построенная по табличным данным из [5]; a и b – константы уравнения (4); $\gamma_{X,\infty,ss}$ – асимптотическое значение $\gamma_{X,o,ss}$ при $m \rightarrow \infty$, совпадающее с константой a ; наклон кривой при малых значениях m соответствует величине $d\gamma_{X,o}/dm$ в уравнении (3) модели LMD, отношение a/b равно $d\gamma_{X,o}/dm$ при $m \rightarrow 0$

Для линейного диапазона указанной зависимости предложена модель LMD [4], в соответствии с которой истинное значение $\gamma_{X,t}$ полагают равным величине $\gamma_{X,BET}$, рассчитываемой по формуле

$$\gamma_{X,t} = \gamma_{X,BET} = \frac{A_s}{S_{BET}} \left(\frac{d\gamma_{X,o}}{dm} \right), \quad (3)$$

где S_{BET} – удельная площадь поверхности твердого субстрата, определенная по изотерме низкотемпературной адсорбции азота и рассчитанная с использованием уравнения БЭТ.

Поскольку произведение $m \cdot S_{BET} \gg A_s$, то $\gamma_{X,BET} \ll \gamma_{X,o}$ и $\gamma_{X,BET}$ варьируется для различных гетерогенных процессов в интервале от 1×10^{-2} до 1×10^{-10} . Значение $\gamma_{X,o}$ обычно превышает $\gamma_{X,BET}$ на порядок и более, а при высоких m достигает своего асимптотического значения $\gamma_{X,\infty}$, которое может на несколько порядков превышать величину $\gamma_{X,BET}$. Данные, приведенные в [1, 2], демонстрируют указанный разброс значений между $\gamma_{X,BET}$ и $\gamma_{X,\infty}$.

Аналогичные рис. 1 зависимости $\gamma_{X,o}$ от m получены и в лабораторных исследованиях гетерогенной кинетики атмосферных реакций, выполненных в проточных цилиндрических реакторах при варьировании толщины слоя твердого субстрата, нанесенного на стенки реактора [6].

Таким образом, если одни исследователи приводят в публикациях по гетерогенной кинетике атмосферных реакций значения $\gamma_{X,BET}$, рассчитанные на основании линейной зависимости $\gamma_{X,o}$ от m по уравнению (3), то другие отмечают независимость значения $\gamma_{X,o}$ от m и приводят значения $\gamma_{X,\infty}$ как верхний предел значений $\gamma_{X,i}$. Так как такую же независимость $\gamma_{X,o}$ от m предсказывает и уравнение (2) для реакции в ячейке Кнудсена, то полагают, что реакция протекает только с верхним слоем субстрата и считают что величина $\gamma_{X,\infty}$ является более подходящей для использования в многофазных моделях атмосферы. Однако, независимость $\gamma_{X,o}$ от m связана не с взаимодействием летучей примеси исключительно с внешней поверхностью субстрата, а с диффузионными ограничениями реакции в объеме порошка при высоких значениях m .

Необходимо отметить, что графики зависимостей $\gamma_{X,o}$ от m приводятся редко, а табличные значения для таких зависимостей совсем отсутствуют в журнальных публикациях.

Мы собрали и проанализировали имеющиеся в литературе зависимости $\gamma_{X,o}$ от m и нашли, что большинство из них по форме аналогичны приведенной на рис. 1. Простейшим эмпирическим уравнением, аппроксимирующим зависимость $\gamma_{X,o} = f(m)$ может быть следующее гиперболическое уравнение

$$\gamma_{X,o} = \frac{am}{b+m}, \quad (4)$$

где a и b – константы ($a \geq 0, b \geq 0$).

Из уравнения (4) следует, что при $m \rightarrow \infty$ значение $\gamma_{X,o} \rightarrow a = \gamma_{X,\infty}$, тогда как при $m \rightarrow 0$ величина $\gamma_{X,o} \rightarrow (a/b)m$; дифференцируя $\gamma_{X,o}$ по m (уравнение 3), получим

$$\gamma_{X,BET} = \frac{a}{b} \frac{A_s}{S_{BET}}. \quad (5)$$

Таким образом, определив константы a и b уравнения (4), можно однозначно рассчитать основные вероятности взаимодействия $\gamma_{X,\infty}$ и $\gamma_{X,BET}$, приводимые в справочной литературе по гетерогенной химии атмосферы [1, 2]. Так как расчет этих констант по уравнению (4) требует применения нелинейных методов наименьших квадратов, то его можно упростить приведением зависимости $\gamma_{X,o}$ от m к линейному виду

$$\frac{1}{\gamma_{X,o}} = \frac{b}{a} m^{-1} + \frac{1}{a} = \frac{A_s}{S_{BET} \gamma_{X,BET}} m^{-1} + \frac{1}{\gamma_{X,\infty}}. \quad (6)$$

Мы нашли, что подавляющее большинство зависимостей $\gamma_{X,o}$ от m , приведенных в публикациях по гетерогенной кинетике атмосферных процессов, подчиняется уравнению (6) с высокими коэффициентами корреляции ($R > 0,900$). В таблице приведены вероятности $\gamma_{X,BET}$ и $\gamma_{X,\infty}$ рассчитанные по уравнению (6) на основании табличных данных результатов лабораторной кинетики взаимодействия NO_3 , N_2O_5 и O_3 из газовой фазы с поверхностью порошков каолинита, карбоната кальция, "серой" и "черной" саж в ячейке Кнудсена [5].

В таблице также приведены значения $\gamma_{X,BET}$ и $\gamma_{X,\infty}$ из [5]. Подстрочные индексы "0" и "ss" для указанных вероятностей относятся к первой начальной экспозиции субстрата газовому потоку и к установившемуся после нескольких последовательных экспозиций потоку постоянному значению $\gamma_{X,o}$ в стационарном состоянии процесса, соответственно. Как правило, $\gamma_{X,o} > \gamma_{X,ss}$, что связано с энергетической неоднородностью частиц твердых аэрозолей и их компонентов и с дезактивацией наиболее активных центров поверхности уже при малой степени превращения реагирующего газа [7].

Из данных таблицы следует, что значения $\gamma_{X,BET}$, полученные автором [5] и в настоящей работе, намного ниже, чем соответствующие величины $\gamma_{X,\infty}$, что совпадает с аналогичным диапазоном для других гетерогенных систем [1, 2]. Уравнение (6) хорошо описывает экспериментальные зависимости $\gamma_{X,o}$ от m , о чем свидетельствуют полученные высокие коэффициенты корреляции линейных зависимостей, и оно может быть рекомендовано для унификации кинетических данных гетерогенной химии атмосферы, полученных в реакторах с ячейкой Кнудсена и в цилиндрических проточных реакторах.

Таблица. Физико-химические характеристики твердых субстратов, газов, вероятности взаимодействия в этих системах в начальном состоянии процесса ($\chi_{i,0}$), в стационарном состоянии ($\chi_{i,ss}$) из [5] и рассчитанные в настоящей работе

Субстрат	Каолинит	CaCO ₃	Каолинит	"Серая" сажа	"Черная" сажа
Газ	NO ₃	N ₂ O ₅	O ₃	NO ₃	NO ₃
S_{BET} , м ² /г	22,6	5,1	22,6	69	218
ρ_p , г/см ³	2,6	2,93	2,6	*1,8	*1,8
ρ_b , г/см ³	0,528	0,96	0,528	*0,2–0,9	*0,2–0,9
D_p , мкм	1,0	3,5	1,0	0,04	0,02
* ϵ	0,80	0,67	0,80	0,5–0,9	0,5–0,9
* ω_{X_i} , см/с	$3,2 \times 10^4$	$2,4 \times 10^4$	$3,6 \times 10^4$	$3,2 \times 10^4$	$3,2 \times 10^4$
* $D_{X_i,g}$, см ² /с	0,118	0,090	0,115	0,118	0,118
* $D_{X_i,K'}$, см ² /с	3,8	4,8	4,4	0,03–0,36	0,015–0,180
* r_p , см	$1,3 \times 10^{-5}$	$2,7 \times 10^{-5}$	$1,3 \times 10^{-5}$	$1,6 \times 10^{-6}$ – $1,3 \times 10^{-5}$	$5,1 \times 10^{-7}$ – $4,1 \times 10^{-6}$
* $D_{X_i,K''}$, см ² /с	0,07	0,10	0,09	0,006–0,080	0,002–0,030
* $D_{X_i,K'}/D_{X_i,g}$	32,2	53,3	38,3	0,3–3,1	0,13–1,50
* $D_{X_i,K''}/D_{X_i,g}$	0,6	1,1	0,8	0,05–0,70	0,02–0,25
$\chi_{i,0,\infty}$	–	$1,7 \times 10^{-1}$	$8,0 \times 10^{-2}$	$2,0 \times 10^{-1}$	$2,0 \times 10^{-1}$
$\chi_{i,ss,\infty}$	$5,5 \times 10^{-2}$	$2,8 \times 10^{-2}$	$1,6 \times 10^{-2}$	$8,0 \times 10^{-2}$	$7,5 \times 10^{-2}$
$\chi_{i,ss,BET}$	$2,0 \times 10^{-4}$	$7,4 \times 10^{-6}$	$1,6 \times 10^{-5}$	–	–
* $\chi_{i,0,\infty}$	–	$2,6 \times 10^{-1}$	$9,2 \times 10^{-2}$	$2,2 \times 10^{-1}$	$3,2 \times 10^{-1}$
* $\chi_{i,0,BET}$	–	$2,5 \times 10^{-4}$	$9,6 \times 10^{-5}$	$2,0 \times 10^{-3}$	$3,5 \times 10^{-4}$
* R	–	0,945	0,915	0,939	0,990
* $\chi_{i,ss,\infty}$	$3,6 \times 10^{-2}$	$3,6 \times 10^{-2}$	$1,9 \times 10^{-2}$	$1,5 \times 10^{-1}$	$1,6 \times 10^{-1}$
* $\chi_{i,ss,BET}$	$9,7 \times 10^{-5}$	$4,3 \times 10^{-5}$	$4,6 \times 10^{-6}$	$4,0 \times 10^{-3}$	$9,9 \times 10^{-5}$
* R	0,974	0,945	0,972	0,993	0,993
* $f(\epsilon)_0$	–	371	58,1	2,7–12,0	0,1–0,6
* $f(\epsilon)_{ss}$	7,6	41,6	51,7	0,6–2,8	8,9–40,0
** $\chi_{i,t,0}$	–	$1,6 \times 10^{-2}$	$4,6 \times 10^{-3}$	$(8,8–2,9) \times 10^{-3}$	$(19,8–6,8) \times 10^{-4}$
** R	–	0,155	0,183	0,577–0,872	0,546–0,845
** $\chi_{i,t,ss}$	$1,6 \times 10^{-4}$	$3,8 \times 10^{-4}$	$1,1 \times 10^{-4}$	$(11,5–5,5) \times 10^{-4}$	$(2,6–1,4) \times 10^{-4}$
** R	0,847	0,411	0,277	0,708–0,931	0,740–0,935
** $\chi_{i,0,\infty}$	–	$1,1 \times 10^{-1}$	$8,4 \times 10^{-2}$	$(1,3–1,6) \times 10^{-1}$	$(1,1–1,4) \times 10^{-1}$
** $\chi_{i,ss,\infty}$	$1,7 \times 10^{-2}$	$1,7 \times 10^{-2}$	$1,3 \times 10^{-2}$	$(4,8–7,1) \times 10^{-2}$	$(4,1–6,4) \times 10^{-2}$
*** $\chi_{i,t,0}$	–	$2,0 \times 10^{-4}$	$9,7 \times 10^{-5}$	$1,9 \times 10^{-3}$	$3,5 \times 10^{-4}$
*** $f(D_{X_i,e})_0$	–	2380	42,3	12,2–2,7	44,6–9,9
*** R	–	0,988	0,915	0,939	0,990
*** $\chi_{i,t,ss}$	$9,7 \times 10^{-5}$	$4,2 \times 10^{-5}$	$4,7 \times 10^{-6}$	$3,8 \times 10^{-4}$	$9,9 \times 10^{-5}$
*** $f(D_{X_i,e})_{ss}$	7,6	42,3	50,8	29,1–6,7	40,1–8,9
*** R	0,973	0,945	0,972	0,993	0,993

* Результаты расчетов по уравнениям (6), (10), (13) и (14).

** Результаты расчетов по уравнению (15).

*** Результаты расчетов по уравнению (15) с использованием варианта 3.

Если величина $\gamma_{X,BET}$, полученная при малых значениях m , имеет ясный физический смысл и позволяет при знании S_{BET} и общей массы частиц в единице объема воздуха либо этих значений, относящихся к данной фракции частиц аэрозолей по размерам, рассчитать константу скорости $k_{X,P}$ и соответствующее время удаления газовой примеси из атмосферы, то физический смысл независимого от m значения $\gamma_{X,\infty}$ не очевиден.

Гетерогенные атмосферные реакции включают ряд последовательных и параллельных процессов: диффузию реагента из газовой фазы к внешней поверхности твердой частицы, адсорбцию – десорбцию реагента на поверхности, диффузию реагента внутри пористой частицы либо агрегата мелких частиц, диффузию реагента в твердую фазу частицы, поверхностную диффузию реагента на внешней поверхности и в порах частицы, химическую реакцию на внешней поверхности либо внутри пористой частицы или агрегата частиц. Адсорбция – десорбция и указанные транспортные процессы также возможны для продуктов этой реакции, однако их вклад можно проигнорировать вследствие низких концентраций газообразных реагентов в гетерогенных атмосферных реакциях.

Вследствие очень низких коэффициентов диффузии для процессов твердофазной и поверхностной диффузии вкладом этих процессов в суммарную скорость процесса также пренебрегают. Процессы адсорбции и десорбции реагента считаются быстрыми и не лимитируют общую скорость реакции. Поправки к вероятности взаимодействия, $\gamma_{X,t}$, учитывающие влияние диффузии из газовой фазы к внешней поверхности частиц, обсуждены в [3] и при $\gamma_{X,t} < 0,1$ соответствующим эффектом можно пренебречь. Поэтому упрощенный механизм процесса включает диффузию в порах частицы и химическую реакцию на поверхности и в порах. Он совпадает с классическим в науке гетерогенного катализа диффузионным механизмом в порах и механизмом реакции на поверхности пор частиц катализаторов.

Для учета влияния диффузии реагента в порах и его реакции на стенках пор на общую скорость процесса широко используется коэффициент эффективности, η_X , равный отношению наблюдаемой скорости реакции к ско-

рости реакции, рассчитываемой в отсутствие градиента концентраций реагента внутри частицы [8]. Величина η_X зависит от отношения скоростей поверхностной реакции и диффузии в порах и указывает на долю внутренней поверхности частиц либо субстрата, участвующей в химической реакции. Для стационарного состояния процесса дифференциальное уравнение для диффузии и реакции в пористом субстрате может быть записано в виде

$$D_{X,e} \frac{\partial^2 C_X}{\partial z^2} - k_X C_X = 0, \quad (7)$$

где C_X – локальная концентрация реагента X в объеме субстрата, $D_{X,e}$ – эффективный коэффициент диффузии X в порах субстрата, $k_X = 0,25 \gamma_{X,t} \rho_b S_{BET} \omega_X$ – константа скорости реакции первого порядка в порах субстрата, z – расстояние от источника X, а ρ_b – объемная плотность субстрата.

Для субстрата толщиной L использование граничных условий $C_X(0) = C_{X,0}$ и

$D_{X,e} \frac{\partial C_X}{\partial z} \Big|_L = 0$ приводит к классическому решению

$$C_X(z) = C_{X,0} \frac{\cosh\left(\phi_X \left[1 - \frac{z}{L}\right]\right)}{\cosh(\phi_X)}, \quad (8)$$

где $\phi_X = L \sqrt{\frac{k_X}{D_{X,e}}}$ – модуль Тиле [8].

Конечное уравнение, связывающее величины $\gamma_{X,o}$ и $\gamma_{X,t}$ для газа X, реагирующего с субстратом толщиной L в ячейке Кнудсена, записывается в следующем виде [4]

$$\gamma_{X,o} = \gamma_{X,t} \rho_b S_{BET} \left[L_s + L \frac{\tanh(\phi_X)}{\phi_X} \right], \quad (9)$$

где L_s – высота шероховатости внешнего слоя субстрата, соответствующая диаметру частиц D_p , а коэффициент эффективности $\eta_X = \phi_X^{-1} \tanh(\phi_X)$.

Из уравнения (9), учитывая, что $m = L A_s \rho_b$ и $L_s \ll L \phi_X^{-1} \tanh(\phi_X)$, следуют два очевидных выражения для $\gamma_{X,t}$

- а) при условии, что $\cosh^2(\phi_X) \approx 1$, и малых значениях m величина $\gamma_{X,o}$ линейно возрастает при увеличении m , и значение $\gamma_{X,t}$ может быть определено из этой зависимости по уравнениям (3) или (6).
- б) при высоких значениях m величина $\gamma_{X,o}$ не зависит от массы, и величина $\gamma_{X,t}$ может быть определена при условии, что

$$L_s \ll \sqrt{\frac{D_{X,e}}{k_X}} \text{ на основании асимптотического значения } \gamma_{X,\infty}$$

$$\gamma_{X,t} = \frac{\omega_X \gamma_{X,\infty}^2}{4D_{X,e} \rho_b S_{BET}}, \quad (10)$$

Таким образом, для расчета величины $\gamma_{X,t}$ по значению $\gamma_{X,\infty}$ необходимо знание параметров ω_X , ρ_b , S_{BET} и $D_{X,e}$. Если информация о первых трех доступна, то значения $D_{X,e}$ достаточно трудно определить экспериментально. Эту трудность в модели KLM обходят, полагая, что $D_{X,e} = 2\varepsilon r_p \omega_X / 3\tau$ [6], где $\varepsilon = 1 - \rho_b/\rho_t$ – пористость субстрата ($1 \geq \varepsilon > 0$), ρ_t – истинная или "скелетная" плотность субстрата, определяемая на основании рентгеноструктурных данных, r_p – гидравлический радиус пор в субстрате, τ – коэффициент торсионности пор ($6,0 \geq \tau \geq 1,0$).

Последующее приближение пористой среды как гексагональной упаковки однородных сферических частиц с диаметром D_p , для которой $S_{BET} = 6/(\rho_t D_p)$, приводит к явному выражению для модуля Тиле

$$\phi_X = \frac{L}{D_p} \frac{3\rho_b}{2(\rho_t - \rho_b)} \sqrt{3\tau\gamma_{X,t}} \quad (11)$$

и соотношению между $\gamma_{X,o}$ и $\gamma_{X,t}$

$$\gamma_{X,o} = \gamma_{X,t} \frac{\pi}{\sqrt{3}} \left\{ 1 + \eta \left[2 \left(\frac{L}{D_p} - 1 \right) + \sqrt{3/2} \right] \right\}. \quad (12)$$

Из рис. 2 видно, что при высоких значениях ϕ_X , отвечающих быстрой поверхностной реакции и медленной диффузии X в порах, зависимость η_X от ϕ_X совпадает с зависимостью $\eta_X = 1/\phi_X$ и доля внутренней поверхности частицы, принимающая участие в реакции, быстро падает с ростом ϕ_X , тогда как в

условиях, когда процесс лимитируется химической реакцией, а скорость диффузии в порах высока, величина $\eta_X \rightarrow 1$, т. е. в реакции принимает участие вся внутренняя поверхность частиц.

Как следует из рис. 3, при высоких значениях $\gamma_{X,t} \geq 0,1$, отвечающих высоким значениям ϕ_X и низким η_X на рис. 2, величина $\gamma_{X,o}$ превышает $\gamma_{X,t}$ в 3–4 раза.

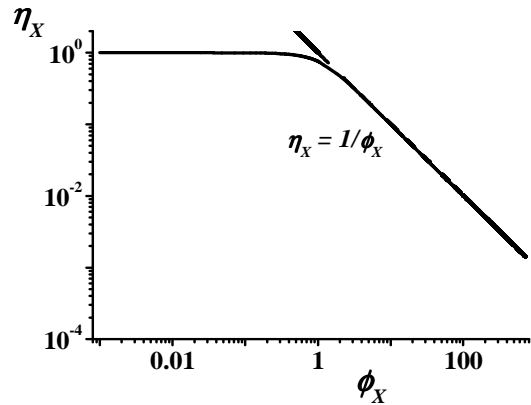


Рис. 2. Зависимость коэффициента эффективности от модуля Тиле для реакции первого порядка X в пористом субстрате аэрозолей

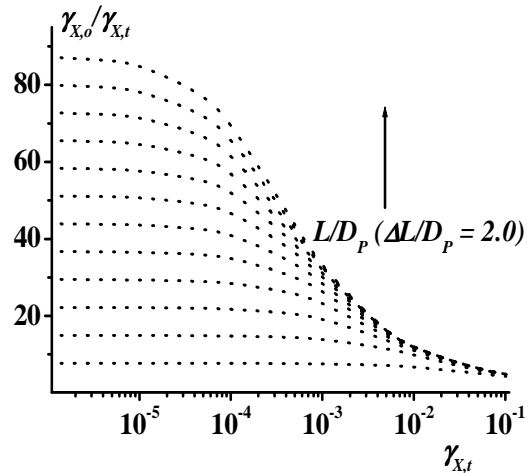


Рис. 3. Зависимость отношения $\gamma_{X,o}/\gamma_{X,t}$ от $\gamma_{X,t}$ для поверхностной реакции X в агрегате сферических частиц с диаметром D_p при возрастании числа слоев в агрегате с шагом $\Delta L/D_p = 2,0$; $\varepsilon = 0,5$ и $\tau = 2,0$, построенная при использовании уравнений модели KLM

Однако при $\chi_{x,t} \leq 10^{-5}$ это отношение возрастает по мере увеличения числа слоев в агрегате L/D_p и может достигать двух порядков. Таким образом, для реакций газовых примесей с пористыми атмосферными частицами, либо агрегатами малых непористых частиц можно ожидать значительно более высокие вероятности взаимодействия и величины $k_{x,p}$, по сравнению с найденными для непористых гладких частиц.

Хотя уравнения (11) и (12) хорошо описывают низкотемпературную кинетику разложения ClONO_2 в пористой пленке льда, нанесенной на стенки цилиндрического проточного реактора [6], рассчитанный в используемом приближении коэффициент кнудсеновской диффузии ClONO_2 в порах $D_{x,e} = 0,55 \text{ см}^2/\text{с}$ почти на порядок превышает молекулярный коэффициент диффузии ClONO_2 в газовой фазе, $D_{x,g}$. Кроме того, при рассчитанном радиусе пор $r_p = 2,7 \text{ мкм}$ преобладающим механизмом транспорта в таких макропорах будет молекулярная диффузия [9], а не кнудсеновская, что, однако, не соответствует величине $D_{x,e}$, полученной для этого газа.

Полагая в уравнении (10) $\chi_{x,t} \approx \chi_{x,\text{ВЕТ}}$, можно на основании значений $\chi_{x,\infty}$ и $\chi_{x,\text{ВЕТ}}$, рассчитанных по уравнению (6) и представленных в таблице, оценить величины $D_{x,e}$ для летучих примесей и сравнить их с молекулярными коэффициентами диффузии этих примесей в газовой фазе, $D_{x,g}$.

Согласно [10], отношение $D_{x,e}/D_{x,g} < 1$ для диффузии летучих примесей в почвах и зависит в основном от пористости, ε почв: $D_{x,e}/D_{x,g} = 0,66\varepsilon$ в модели Пенмана, $D_{x,e}/D_{x,g} = \varepsilon^{4/3}$ в моделях Миллингтона-Квирка и Джина-Джури. Можно полагать, что применение моделей диффузии летучих примесей из воздуха в почвы [10] более приближено к описанию диффузии летучих примесей в пористые субстраты аэрозолей, чем использование методов расчета и экспериментальных данных, полученных для гетерогенных катализаторов, в мембранных и адсорбционных технологиях, где диффузия осуществляется при высоких температурах и/или высоких давлениях газов [8, 9]. Кроме того, химический и минералогический состав многих почв и морфология их частиц близки к таковым для минеральных аэрозолей.

В таблице приведены необходимые для расчета функций $f(\varepsilon) = D_{x,e}/D_{x,g}$ параметры для твердых субстратов и летучих примесей. Так как значения ρ_b для "серой" и "черной" саж в [5], к сожалению, отсутствуют, то расчет функций $f(\varepsilon)$ для этих субстратов был выполнен в предположении, что для них значение ε варьируется в пределах $0,9 \geq \varepsilon \geq 0,5$. При моделировании субстратов этих саж простой кубической упаковкой жестких сфер получим $\rho_b = 0,94 \text{ г/см}^3$, тогда как для гексагональной упаковки $\rho_b = 1,33 \text{ г/см}^3$.

Мы рассчитали также коэффициенты кнудсеновской диффузии для данных систем при 298 К, используя уравнения модели "пылевого газа" для упаковки жестких сфер, $D_{x,K}'$, и модели цилиндрических пор, $D_{x,K}''$ [9]

$$D_{x,K}' \approx \frac{D_p \varepsilon^{1.5}}{(1 - \varepsilon)} \sqrt{\frac{8RT}{9\pi M_x}}, \quad (13)$$

$$D_{x,K}'' = (9.7 \times 10^3) r_p \frac{\varepsilon}{\tau} \left(\frac{T}{M_x} \right)^{1/2}, \quad (14)$$

где M_x – молекулярный вес газа, R – универсальная газовая постоянная, T – температура в К, а r_p – радиус пор (в см, если $D_{x,K}''$ имеет размерность $\text{см}^2/\text{с}$), оцениваемый по уравнению

$$r_p = \frac{2\varepsilon}{S_{\text{ВЕТ}} \rho_b}.$$

Коэффициент торсионности пор, τ , в уравнении (14) был принят равным 3, по аналогии с используемым в [6]. Полученные значения $D_{x,K}'$ и $D_{x,K}''$ приведены в таблице.

Для большинства гетерогенных систем рассчитанные величины $f(\varepsilon)$ гораздо больше единицы, как для начального, так и для стационарного состояний процессов, что не соответствует определению величины $D_{x,e}$. Исключением является реакция NO_3 с "черной" сажой в начальном состоянии процесса, для которой $f(\varepsilon)_0 = 0,1-0,6$, т. е. при $\varepsilon = 0,9$ отношение $D_{x,e}/D_{x,g}$ совпадает с предсказываемым моделью Пенмана (0,59) и близко к оценке из модели Джина-Джури (0,87). Расчет по модели цилиндрических пор дает более реалистичные коэффициенты кнудсеновской диффузии по сравнению с моделью "пылевого газа", которая завышает значения $D_{x,K}''$ более чем на порядок по сравнению с величинами

$D_{x,g}$. Однако величины $f(\varepsilon)$, за исключением полученных для взаимодействия NO_3 с "серой" и "черной" сажами, намного превышают отношения $D_{x,K}/D_{x,g}$.

Наиболее высокое значение $f(\varepsilon)_0 = 371$ получено для реакции N_2O_5 с CaCO_3 , имеющей наиболее низкую величину S_{BET} . Так как величина S_{BET} определяет концентрацию активных центров поверхности, взаимодействующих с N_2O_5 , то можно предположить, что их концентрация намного выше, чем определяемая на основании S_{BET} . Это может быть связано с протеканием реакции не только на внешней поверхности частиц порошка, но и в их объеме. Хотя для реакции N_2O_5 с CaCO_3 не изучено изменение морфологии твердых частиц в ходе процесса, такие изменения зафиксированы методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) для реакции HNO_3 с CaCO_3 , приводящей к образованию $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и $\text{Ca}(\text{NO}_3)(\text{HCO}_3)$ [11], аналогично взаимодействию N_2O_5 с CaCO_3 [5]. Соль $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, являющаяся продуктом этих реакций, очень гигроскопична, и даже при низкой относительной влажности атмосферы (~ 10%) либо в присутствии адсорбированной воды образует жидкую пленку с растворенными N_2O_5 и/или HNO_3 на поверхности CaCO_3 , что способствует продвижению реакционного фронта вглубь объема частиц. Это обуславливает изменение морфологии частиц CaCO_3 в реакции с HNO_3 и образование капель $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ даже в условиях высокого вакуума в камере СЭМ [11, 12]. Для такого механизма и другие параметры твердого субстрата (ρ_b и $D_{x,e}$) в уравнении (10) теряют свой смысл и корректно описать кинетику этого процесса можно только с учетом процессов транспорта и химической реакции в жидкой фазе частиц.

Для каолинита ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), являющегося основным силикатом алюминия слоистой структуры и образующего плотные землистые, червеобразные, зернистые и радиальнолучистые агрегаты, как следует из данных, полученных методом ртутной порометрии [13], характерны высокая пористость (0,72) и широкий интервал эквивалентного диаметра пор от нескольких сотен микрон до 15 нм. Наличие нанопор в агрегатах частиц этого материала, вероятно, является причиной найденных в [14] больших, по сравнению с непористыми материалами [15], дисперси-

онных компонент свободной поверхностной энергии ($\gamma_s^p = 147\text{--}165$ мДж/м² в интервале 80–140°C). Можно предположить, что помимо повышения адсорбционной способности агрегатов частиц каолинита за счет этих нанопор происходит также повышение их реакционной способности, приводящее к наблюдаемому возрастанию $f(\varepsilon)$ до 58 при взаимодействии с O_3 .

Хотя ранее предполагалось, что частицы сажи, образующиеся при неполном сгорании органического топлива, являются непористыми, в [16] на основании низкотемпературных адсорбционных измерений N_2 и CO_2 установлено, что такие частицы из пяти разных источников сгорания топлива характеризуются значительной площадью микропор (в 2–10 раз превосходящей S_{BET}) и заметным вкладом мезопор (10–30%) в величину S_{BET} . Объем и площадь поверхности микропор возрастают по мере увеличения мольного отношения С/Н в этих частицах, т. е. при переходе от "серой" к "черной" саже. В [17] показано, что средняя площадь поверхности атмосферных агрегатов сажи в 6–26 раз превышает площадь поверхности сферических частиц эквивалентного аэродинамического диаметра. Наличие нанопор в сажах позволяет объяснить высокие значения $f(\varepsilon) > 1$, наблюдающиеся для "серой" и "черной" сажи при взаимодействии с NO_3 .

Следовательно, вероятной причиной получения более высоких значений $f(\varepsilon)$ по сравнению с предсказываемыми теорией может быть несоответствие используемых в расчете величин S_{BET} эффективной "реакционной" площади поверхности субстратов твердых аэрозолей (S_{eff}) вследствие протекания реакций либо в их объеме, инициируемых растворенными продуктами реакций, либо в нанопорах субстрата.

Мы попытались получить зависимость между величинами $\chi_{x,\infty}$ и $\chi_{x,\text{BET}}$ в логарифмических координатах для взаимодействия NO_3 , N_2O_5 и O_3 с каолинитом, карбонатом кальция, "серой" и "черной" сажами по данным таблицы. Основанием для построения такой зависимости являлись умеренные изменения параметров ω_x и $D_{x,g}$ в пределах одного порядка величин в ряду рассмотренных летучих примесей и тот факт, что величина S_{BET} твердых субстратов обычно возрастает по мере сни-

жения их объемной плотности ρ_b , т. е. может происходить взаимная компенсация этих параметров субстрата.

Эта зависимость описывается уравнением $\gamma_{X,BET} = 6,8 \times 10^{-3} (\gamma_{X,\infty})^{(1,7 \pm 0,5)}$ ($N = 9$; $R = 0,774$), т. е. с показателем степени $1,7 \pm 0,5$, близким к показателю степени 2,0 в теоретическом уравнении (10). Однако, полученный множитель в этом уравнении оказался на 1–2 порядка меньше, чем ожидаемый, исходя из значений ω_X , ρ_b , S_{BET} и $D_{X,e}$ для этих гетерогенных систем. Поскольку два первых параметра легко рассчитываются и определяются экспериментально, то аномально низкое значение множителя может быть обусловлено либо величиной "реакционной" площади поверхности субстратов, S_{eff} , на порядок и более превышающей величину S_{BET} , либо аномально высоким коэффициентом диффузии реагентов в порах субстратов, на порядок и более превышающим их значения $D_{X,g}$. Поскольку второе исключено, то эта зависимость и полученное соотношение подтверждает наше предположение о протекании указанных реакций в объеме (в случае CaCO_3) либо в нанопорах субстратов (каолинит, сажи). Замена в уравнении (10) параметра S_{BET} на $S_{eff} = f(\epsilon) \times S_{BET}$ позволяет сравнивать приведенные в [1, 2] вероятности взаимодействия $\gamma_{X,\infty}$ и $\gamma_{X,BET}$ и сделать из них выбор для последующего использования в транспортных многофазных моделях атмосферы.

Еще одним способом определения величин $\gamma_{X,t}$ из зависимости $\gamma_{X,o}$ от m может служить следующее нелинейное уравнение, полученное подстановкой уравнения (10) в (6) при $D_{X,e} \approx D_{X,g}$

$$\frac{1}{\gamma_{X,o}} = \frac{A_s}{S_{BET} \gamma_{X,t}} \frac{1}{m} + \frac{1}{\sqrt{\gamma_{X,t}}} \sqrt{\frac{\omega_X}{4D_{X,g} \rho_b S_{BET}}}. \quad (15)$$

В таблице приведены найденные по уравнению (15) значения $\gamma_{X,t}$. Хотя коэффициенты корреляции для расчетов по этому уравнению оказались значительно ниже, чем по уравнению (6), полученные величины $\gamma_{X,t}$ во многих случаях близки к $\gamma_{X,BET}$, тогда как порядок рассчитанных на основе $\gamma_{X,t}$ значений $\gamma_{X,\infty}$ совпадает с найденными по уравнению (6).

При анализе зависимости $\gamma_{X,o}$ от m по уравнению (15) возможны три варианта расчета:

1. только величин $\gamma_{X,t}$ при заданных значениях ω_X , ρ_b , S_{BET} и $D_{X,g}$,
2. произведения $\gamma_{X,t} S_{BET}$ при заданных ω_X , ρ_b , и $D_{X,g}$,
3. отдельно $\gamma_{X,t}$ и произведения $\rho_b D_{X,g}$ при заданных ω_X и S_{BET} .

Найдено, что коэффициенты корреляции для вариантов 1 и 2 обычно довольно низки и совпадают (данные таблицы), тогда как вариант 3 приводит к более высоким коэффициентам корреляции (все $R > 0,910$). Если заменить произведение $\rho_b D_{X,g}$ в правой части уравнения (15) на $f(D_{X,e}) \rho_b D_{X,g}$, то множитель $f(D_{X,e})$ для изученных систем варьируется в пределах трех порядков (от 2,7 до 2380) со средней величиной 27 при отбрасывании крайних значений. Хотя интерпретировать эту величину затруднительно, ее использование в уравнении (15) позволяет рассчитывать величины $\gamma_{X,t}$ при заданных значениях ω_X , ρ_b , S_{BET} и $D_{X,g}$ с точностью, необходимой для их применения в моделях атмосферы. Необходимо отметить, что эти высокие значения $f(D_{X,e})$ не являются непосредственно следствием высоких по сравнению с S_{BET} величин S_{eff} , как предполагалось нами ранее, а связаны с использованием в уравнении (15) заранее определенных параметров ω_X , ρ_b и $D_{X,e}$ с включением неопределенных характеристик субстратов аэрозолей, либо влияющих на указанные параметры, либо представляющих собой независимые от них характеристики, такие как, например, индекс шероховатости внутренней поверхности частиц и другие. Появление множителя $f(D_{X,e}) > 1$ может быть обусловлено также более сложным механизмом поверхностных реакций, чем рассматриваемая здесь простая реакция первого порядка, например, механизмом Лэнгмюра-Хиншельвуда. В этом случае модуль Тиле будет зависеть от концентрации X в газовой фазе и константы равновесия его адсорбционного комплекса с активными центрами внутренней поверхности субстрата аэрозолей, $K_{X,A}$

$$\phi_X = L \sqrt{\frac{k_{X,S} K_{X,A} \rho_b S_{BET}}{2D_{X,e} \sigma_X}} \frac{K_{X,A} [X]_g}{1 + K_{X,A} [X]_g} \times \frac{1}{\sqrt{K_{X,A} [X]_g - \ln(1 + K_{X,A} [X]_g)}}, \quad (16)$$

где $k_{X,S}$ – константа скорости поверхностной реакции (псевдо)первого порядка X с прочно адсорбированным соединением Y или с активными центрами поверхности [3], σ_X – посадочная площадка молекулы X на поверхности.

Морфология твердых частиц атмосферных аэрозолей. Приведенные данные указывают на возможное значительное влияние морфологии твердых частиц атмосферных аэрозолей на скорость их взаимодействия с летучими примесями. Широко используемое в настоящее время приближение сферичности атмосферных аэрозолей может приводить к аномально низкой оценке константы скорости $k_{X,P}$ (уравнение 1). Известно, что большая часть пыли африканских пустынь (Сахара, Сахель) состоит из глинистых минералов палыгорскита ($Mg(Si,Al)_8O_{20}(OH)_2 \times 8H_2O$, 9–10%), иллита ($((K,H_3O)Al_2Si_3AlO_{10}(OH)_2$, 13–15%), серпентина ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$, 10–14%) и кварца (23%) [18]. Частицы глины в свою очередь включают большие (> 10 мкм) и плоские кристаллы, малые агрегаты микрокристаллов минералов (около 1 мкм). Для диапазона типичных размеров частиц пыли из Сахары ($D_p = 1–10$ мкм) это приближение дает значения $S_{BET} = 0,2–2,0$ м²/г, тогда как экспериментально определенная величина S_{BET} для этой пыли составляет ~ 40 м²/г, т. е. значения $k_{X,P}$ недооцениваются в 20–200 раз. Поэтому в настоящем разделе рассмотрены полученные с применением методов электронной микроскопии данные по морфологии атмосферных частиц в фоновых, промышленных регионах и внутри помещений.

В [19] приведена следующая классификация по основным морфологическим типам первичных и вторичных аэрозольных частиц: плотные сферы, неплотные сферы, частицы с оболочкой из мелких частиц (с "шубой"), плотные несферические частицы, рыхлые несферические частицы (агломераты), цепочечные структуры, рыхлые частицы с плотными ядрами, кристаллические частицы и частицы с высохшей оболочкой.

На основании одновременных измерений плотности и аэродинамического диаметра атмосферных частиц в [20] они классифицированы по следующим семи типам: A – непористые сферы, B – сферы с внутренними порами, C – компактные агрегаты с внутренни-

ми порами, D – непористые частицы нерегулярной формы, E – непористые агрегаты, F – частицы нерегулярной формы с внутренними порами и G – агрегаты с внутренними порами. Только для частиц типа A всегда справедливы два соотношения: $\rho_b = \rho_t$ и $\chi = 1$ (χ – динамический коэффициент формы), тогда как для остальных типов частиц одно или оба эти соотношения не выполняются.

Из приведенной выше классификации атмосферных частиц по морфологическим типам следует, что помимо плотных сферических частиц в состав аэрозолей могут входить также пористые и непористые агрегаты более мелких частиц, а также частицы с внутренними порами, площадь поверхности которых будет значительно выше, чем рассчитанная в сферическом приближении.

В [21] показано, что большинство частиц в воздухе помещений и вне их представляет собой агрегаты наночастиц, таких как углеродные нанотрубки, фуллерены, кремнезем, гипс, сажа, оксиды железа, титана и алюминия. Сульфатные аэрозоли, содержащие агрегаты наночастиц сажи, обнаружены в тропосфере над морями обоих полушарий и даже над максимально удаленным от антропогенных источников Южным океаном [22]. Частицы пыли из пустынь Центральной Азии представляют собой смеси частиц от мономинеральных до преимущественно полиминеральных [23]. Мономинеральные частицы – это кварц, плагиоклаз, К-полевошпат с незначительной долей кальцита, мусковита, биотита, хлорита, амфибола, циозита, пироксена, гипса, органического вещества и глинистых минеральных агрегатов иллита, смектита и переслаиваний иллита с смектитом. Основными полиминеральными частицами являются агрегаты глинистых минералов и нановолокна кальцита с диаметром нитей около 40 нм и длиной от 0,1 до 1,6 мкм.

Большинство углеродных аэрозолей в атмосфере представляют собой агрегаты первичных частиц. Для определения характеристики морфологии агрегатов часто используют их фрактальный размер [17]

$$N_p = A \left(\frac{R_g}{R_0} \right)^{D_f}, \quad (17)$$

где N_p – число первичных частиц в агрегате, A – предэкспоненциальный множитель, R_0 – радиус первичной частицы, R_g – радиус вращения агрегата, равный среднему расстоянию между центрами сфер, составляющих агрегат, и центром масс агрегата, $R_g = [(1/M)\sum(m_i r_i)]^{1/2}$, m_i – масса i -й первичной частицы, $M = \sum m_i$ – общая масса агрегата, r_i – расстояние от i -й первичной частицы до центра масс агрегата, D_f – фрактальный размер агрегата.

Уравнение (17) является следствием степенной зависимости корреляционной функции между плотностями для первичных частиц в агрегате от расстояния в выбранной точке отсчета. Если уравнение (17) выполняется на расстоянии порядка диаметра первичных частиц, $R_g \rightarrow R_0$ и перекрывание между частицами не происходит, то $A = 1$. Экспериментально определенные значения A обычно имеют порядок единицы, но могут значительно отклоняться в одну и другую сторону от этой величины. Для компактных агломератов D_f близок к 3,0, тогда как для однопочечных структур величина D_f близка к 1,0. Возрастание фрактального размера выше 2,0 приводит к увеличению координационного числа агрегата.

Величины D_f , полученные для агрегатов сажи, генерируемых из различных источников в лаборатории (ацетилен, бутан, дизельное топливо), варьируются от 1,5 до 3,0. Для агрегатов сажи, отобранных в атмосфере над Лос-Анджелесом, значение D_f , определенное путем анализа двумерных изображений, возрастает от 1,0 до 2,0 при увеличении N_p от 10 до 180. Это объясняется агрегацией коротких цепей первичных частиц с низкими значениями D_f с образованием больших агрегатов, имеющих более высокие значения D_f . В отличие от них, для частиц сажи, отобранных в атмосфере над сельской местностью, не наблюдается зависимости D_f от N_p ($D_f = 1,73$ – $1,80$), что может быть следствием отсутствия свежих источников агрегатов, содержащих короткие цепи. Около 60% общего числа частиц в диапазоне 50–75 нм и 34% в диапазоне 75–120 нм существует в виде агрегатов.

В [24] показано, что свежие частицы сажи, полученные путем неполного сгорания пропана, представляют собой преимущественно цепные агрегаты первичных гидро-

фобных сферических частиц с $R_0 \approx 7$ нм и с R_g в диапазоне от 25 до 180 нм. Нерегулярная геометрия и сложная структура этих агрегатов сажи может вызывать появление активных центров для конденсации воды и других следовых газов атмосферы. Например, экспозиция этих агрегатов парами H_2SO_4 приводит к образованию внешних смесей с микрокаплями кислоты. При этом морфология агрегатов значительно изменяется: они сжимаются в более компактные формы, величина R_g снижается от 180 до 100 нм, а их плотность возрастает от 0,10 до 0,94 г/см³. Сжатие агрегатов также сопровождается увеличением их фрактального размера от 2,1 до 2,8.

В [25] приведены результаты химического, структурного и морфологического анализа частиц, отобранных в атмосфере городов Эль-Пасо (Техас, США) и Сьюдад-Хуарес (Мексика) в течение 2 лет. Установлено, что 80% всех атмосферных частиц представляют собой агрегаты со средним размером 1,5 мкм. 58% первичных частиц, составляющих эти агрегаты, имели размер ниже 0,1 мкм. 42% частиц содержат С, 33% – Si, 27% – Cu, 15% – Al, 13% – Fe, 12% – Ca и 10% – S. Около половины углеродных частиц представляют собой агрегаты углеродных нанотрубок. Эти агрегаты смешаны с нанокристаллами кремнезема, размером от 1 до 5 нм. Также обнаружены агрегаты наночастиц сажи, образованные при сгорании дизельного топлива. Размер этих первичных частиц составляет от 10 до 80 нм, а их фрактальный размер изменяется от < 2 до 3.

В [26] коэффициент формы частиц аэрозолей, S_F , отобранных внутри городского автобуса г. Толедо (шт. Огайо, США) определяли как

$$S_F = \frac{\pi}{N^2 \tan(\frac{\pi}{N})}, \quad (18)$$

где N – число сторон многоугольника.

Морфология этих частиц, изученная методом СЭМ, была охарактеризована 14 кластерами различной формы (в скобках даны значения S_F): треугольник (0,604), прямоугольник (0,436), квадрат (0,785), пятиугольник (0,860), шестиугольник (0,902), семиугольник (0,93), восьмиугольник (0,95), девятиугольник (0,96), десятиугольник (0,97), аг-

ломерат (> 1), флокула (> 1), сфера (1) и стержень (0,16), причем более 80% аэрозолей представляют собой агломераты частиц. Отмечено также, что и подавляющее число одиночных частиц различной формы имеет неровную поверхность с трещинами и порами, что приводит к ее возрастанию и усилению ее адсорбционной и реакционной способности.

Из рис. 4. видно, что доля сферических частиц сажи незначительна в распределении атмосферных частиц по размерам, тогда как в диапазоне размеров частиц ниже 1 мкм и от 1 до 2,5 мкм преобладают частицы сажи в виде агрегатов и частицы неправильной формы, образованные при сжигании угля и жидкого топлива, а в фракции от 2,5 до 10 мкм преобладают хлориды (NaCl, KCl, MgCl₂ и CaCl₂) из морских источников и минеральная пыль почвы.

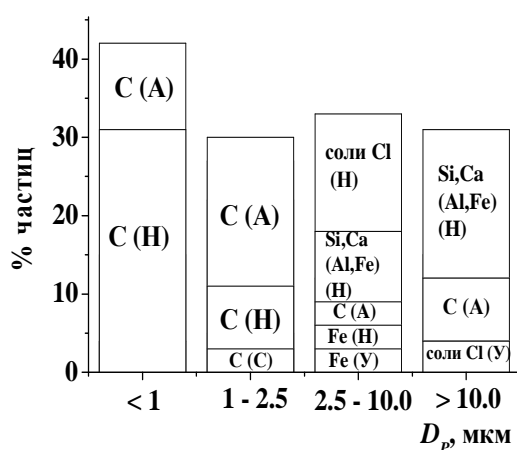


Рис. 4. Диаграмма распределений частиц аэрозолей, отобранных в атмосфере г. Валладолыда (Сев. Испания) зимой 2003–2004 гг., по составу и форме в зависимости от их размера [27]. А – агломераты частиц, Н – частицы неправильной формы, С – сферические частицы, У – частицы удлиненной формы

Из всех приведенных данных видно, что частицы минеральных и углеродсодержащих аэрозолей существуют в атмосфере в основном в виде агрегатов более мелких частиц или одиночных частиц с внутренними порами, тогда как доля частиц сферической формы незначительна. Поэтому, более корректным параметром для расчета константы скорости $k_{X,P}$ является величина S_{BET} частиц, а не

их аэродинамический диаметр, использующийся для расчета S_P в сферическом приближении.

К использованию значений S_{BET} , полученных на основании адсорбционных данных для азота, как стандартного адсорбата, следует подходить с осторожностью, поскольку его адсорбция в микропорах, например, активированных углей и глинистых минералов, носит активированный характер и величины S_{BET} , полученные этим методом, во многих случаях оказываются гораздо ниже, чем при использовании таких адсорбатов, как Ag, Kг, CO₂, H₂O и других [28, 29]. Так, в [30] для определения величин S_{BET} глинистых минералов предложено использование в качестве адсорбата поливинилпирролидона. Полученные с его применением и вычисленные на основании структуры минералов значения S_{BET} оказались довольно значительными: (Mg₃(OH)₄[Si₄O₈(OH)₂]×nH₂O) – монтмориллониты – 460–730 м²/г, (Fe,Al)₂(OH)₄[Si₄O₈(OH)₂]×nH₂O – нонтрониты – 640–660 м²/г, (Mg₃[Si₄O₁₁]H₂O×nH₂O) сепиолиты – 230–340 м²/г, (K,Na(Al,Mg,Fe,Li)₂₋₃(Al,Si)₄O₁₀(OH,F)₂) – ректориты – 350–360 м²/г, (Al₄Si₄O₁₀(OH)₈) – каолиниты – 10–30 м²/г, ((K,H₃O)(Al,Mg,Fe)₂(Si,Al)₄O₁₀[(OH)₂H₂O]) – иллиты – 40–150 м²/г.

Эти данные указывают на возможные высокие значения констант скорости реакций, $k_{X,P}$, частиц атмосферных аэрозолей, включающих агрегаты этих минералов, с летучими примесями.

Влияние нанопор в частицах аэрозолей на их адсорбционную и реакционную способность по отношению к летучим примесям. Помимо высокой удельной площади поверхности частицы с внутренними нанопорами или агрегаты частиц атмосферных аэрозолей могут проявлять повышенную адсорбционную и реакционную способность по отношению к летучим примесям в сравнении с непористыми частицами, за счет перекрывания силовых полей соседних стенок пор и соответствующего возрастания энергии взаимодействия твердого тела с молекулами примеси. Одной из адсорбционных характеристик, независимой от удельной площади поверхности твердого тела, но чувствитель-

ной к изменению его нанопористости, является дисперсионная компонента свободной поверхностной энергии твердого тела, γ_s^D [15], или относящийся к ней параметр поверхности твердого тела в рассмотренном в [31] количественном соотношении "структура – активность" (КССА), связывающим свободные энергии адсорбции *n*-алканов C₅–C₉ с их молекулярными деформационными поляризуемостями, $K_{S(G)} = 1,099N_A a_{CH_2} (\gamma_{CH_2})^{1/2} (\gamma_s^D)^{1/2}$ [31], где N_A – число Авагадро, a_{CH_2} – площадь, занимаемая группой СН₂ на поверхности (0,06 нм²) и γ_{CH_2} – свободная поверхностная энергия группы СН₂ (35,6 мДж/м² при 293 К). Как правило, величины γ_s^D и $K_{S(G)}$, полученные из данных обращенной газовой хроматографии в области Генри (ОГХ), оказываются для твердых микропористых тел, таких как активированные угли, намного большими, чем для непористых тел аналогичного состава (графиты, графитированная сажа). Можно предположить, что это увеличение свободной поверхностной энергии обусловлено упомянутым выше эффектом нанопор.

Мы проанализировали данные по γ_s^D и $K_{S(G)}$ из [15, 31] и других источников и нашли, что высокие значения γ_s^D и $K_{S(G)}$ характерны для таких глинистых минералов, как иллит ($K_{S(G)} = 2,5$ кДж/(моль А³)), каолинит (2,3), бентонит (2,4), α -Fe₂O₃ (2,4), цеолит 13X (2,2), цеолит 5А (3,0), углеродное волокно (3,2), активные углеродные сферы (2,4–3,4), активированные угли (3,3–4,2) и нанотрубки (2,4), в отличие от непористых оксидов и солей металлов (0,9–1,5), графита и графитированных саж (1,5–1,7).

Для количественного описания влияния размера нанопор на свободную энергию адсорбции газов можно использовать модель, предложенную в [32]

$$\frac{W}{W(0)} = \left(1 - \frac{r_m}{2r_p}\right)^{-3}, \quad (19)$$

где W – энергия ван-дер-ваальсового взаимодействия адсорбируемого вещества с поверхностью пор твердого тела, $W(0)$ – то же для плоской поверхности, r_m – радиус адсорбируемой молекулы, r_p – радиус нанопоры.

Полагая $W/W(0) = K_{S(G)}/K_{S(G)}(0)$, где $K_{S(G)}$ и $K_{S(G)}(0)$ – соответствующие коэффициенты

КССА для пористого твердого тела и для плоской поверхности, получим аналогичное (19) выражение

$$\frac{K_{S(G)}}{K_{S(G)}(0)} = \left(1 - \frac{r_m}{2r_p}\right)^{-3}. \quad (20)$$

Для проверки справедливости уравнения (20) необходимо знание коэффициентов $K_{S(G)}$ для нанопористых тел одной природы с варьируемым параметром r_p и значение $K_{S(G)}(0)$ для непористого тела такой же природы. С этой целью мы использовали данные по r_p и γ_s^D , полученные в [33] для трех активных углеродных сфер (ACS-1, ACS-2 и ACS-3), рассчитали на основании этих γ_s^D коэффициенты $K_{S(G)}$ и сравнили их с значением $K_{S(G)}(0)$ для графита (1,7 кДж/(моль А³)).

При известных значениях r_p и $K_{S(G)}(0)$ для каждой углеродной сферы на рис. 5 возможно определить, какому интервалу изменения радиуса молекул адсорбатов, r_m , соответствуют эти координаты.

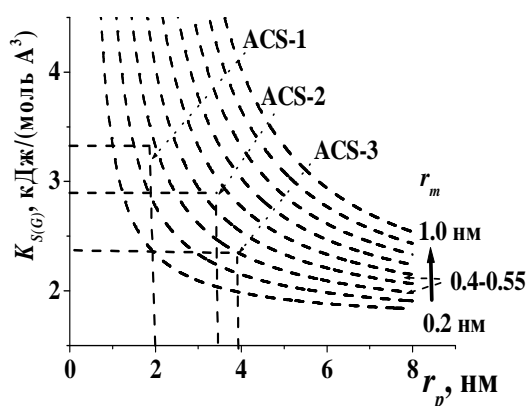


Рис. 5. Зависимость параметра $K_{S(G)}$ уравнения (20) от радиуса нанопор в твердом теле при изменении радиуса молекул адсорбата, r_m , от 0,2 до 1,0 нм. Интервал 0,40 – 0,55 нм соответствует значениям r_m для *n*-алканов C₅–C₉. Представлены координаты для трех активных углеродных сфер (ACS-1, ACS-2 и ACS-3) из [33]

Как видно, точки с известными для каждой углеродной сферы координатами находятся в диапазоне величин r_m 0,4–0,55 нм. Он соответствует диапазону изменения радиусов молекул от *n*-пентана до *n*-нонана, использованных для определения величин γ_s^D этих

углеродных сфер. Таким образом, уравнение (20) удовлетворительно описывает возрастание свободной энергии адсорбции газов (по абсолютной величине) в нанопористых твердых телах по сравнению с непористыми.

В [3] показано, что вероятность взаимодействия летучей примеси X с прочно адсорбированным на поверхности соединением Y, либо с активными центрами поверхности, протекающего по механизму Лэнгмюра-Хиншельвуда, описывается следующими уравнениями

$$\gamma_{X,S} = \frac{4k_{X,S}K_{X,A}[Y]_s}{\omega_X\sigma_X(1+K_{X,A}[X]_g)}, \quad (21a)$$

$$\gamma_{X,S} = \frac{4k_{X,S}K_{A,X}\{1-\theta_{X,S}\}N_S}{\omega_X\sigma_X(1+K_{X,A}[X]_g)}, \quad (21б)$$

где $[X]_g$ – концентрация X в газовой фазе, $k_{X,S}$ – константа скорости бимолекулярной химической реакции адсорбированных X с Y, $[Y]_s$ – концентрация молекул Y на поверхности, N_S – начальная концентрация активных центров на поверхности, $\theta_{X,S}$ – степень заполнения активных центров хемосорбированными молекулами X либо продуктами их поверхностной реакции.

При низких значениях $[X]_g$, характерных для реакций летучих примесей в атмосфере, $K_{X,A}[X]_g \ll 1$ и уравнения (21a) и (21б) упрощаются до $\gamma_{X,S} = q_X k_{X,S} K_{X,A}$ (где $q_X = 4[Y]_s/(\omega_X\sigma_X)$ и $4(1-\theta_{X,S})N_S/(\omega_X\sigma_X)$ для (21a) и (21б), соответственно). Если кривизна поверхности в порах влияет только на энтальпию адсорбции X, то, применяя уравнение (19) и предполагая, что предэкспоненциальный множитель реакции не зависит от кривизны поверхности, получим следующее уравнение, связывающее отношение вероятностей взаимодействия X в порах и на плоской поверхности с радиусом нанопор, величиной σ_X и энтальпией адсорбции X на плоской поверхности, $\Delta H_{X,A(0)}$

$$\frac{\gamma_{X,S}}{\gamma_{X,S}(0)} = \exp\left\{-\frac{\Delta H_{X,A(0)}\left(\frac{1}{\kappa}-1\right)}{RT}\right\}, \quad (22)$$

$$\text{где } \kappa = \left(1 - \frac{\sqrt{\frac{\sigma_X}{\pi}}}{2r_p}\right)^3.$$

Из рис. 6 видно, что уже при $r_m \sim 0,1 r_p$ эффект ускорения может быть значительным при высоких величинах $|\Delta H_{X,A}|$. Как следует из данных [33], величина $-\Delta H_{X,A}$ для адсорбции n-гептана на поверхности активных углеродных сфер возрастает от 62 до 119 кДж/моль при снижении среднего диаметра пор от 3,9 до 2,0 нм, тогда как для непористой графитированной сажи значение $-\Delta H_{X,A}$ составляет 44 кДж/моль [34].

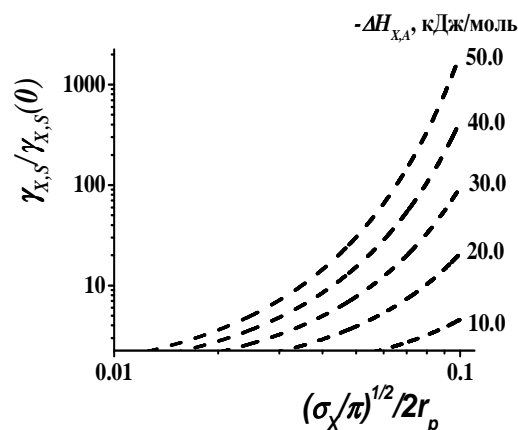


Рис. 6. Зависимость отношения вероятностей взаимодействия для реакций газа X, протекающих по механизму Лэнгмюра-Хиншельвуда в микропоре и на плоской поверхности частицы от параметра отношения посадочной площадки X на поверхности, σ_X , к радиусу нанопоры, r_p

Поэтому, такие эффекты ускорения реакции за счет взаимодействия летучих примесей со стенками нанопор субстратов твердых атмосферных аэрозолей возможны для гетерогенных атмосферных процессов, протекающих при низких температурах и парциальных давлениях примесей по механизму Лэнгмюра-Хиншельвуда.

ВЫВОДЫ

Морфология субстратов аэрозолей значительно влияет на определяемые в лаборатор-

ных условиях вероятности взаимодействия с летучими примесями. Более корректными для использования в атмосферных моделях, на наш взгляд, являются значения $\chi_{Х.ВЕТ}$, полученные на основе начальных участков зависимостей наблюдаемых констант скорости (псевдо)первого порядка или вероятностей взаимодействия от массы образца в реакторе. Широко используемые в настоящее время асимптотические значения вероятности взаимодействия, полученные для порошков и пористых твердых тел, являются функцией морфологических характеристик субстратов и не могут быть рекомендованы для использования в многофазных моделях атмосферы.

Данные по морфологии реальных частиц аэрозолей в фоновых, промышленных регионах и внутри помещений указывают на то, что большинство минеральных и углеродных частиц представляет собой агрегаты наночастиц или нанопористые частицы. Приближение сферичности частиц, используемое для расчета их площади поверхности, может во многих случаях приводить к заниженным константам скорости удаления летучих примесей из атмосферы в результате этих гетерогенных процессов. Более корректным в таких случаях является использование значений $\chi_{Х.ВЕТ}$ и удельной площади поверхности частиц по БЭТ, $S_{ВЕТ}$, для расчета этих констант скорости.

Соотношение между вероятностью взаимодействия летучей примеси в нанопорах частиц аэрозолей и размером этих пор указывает на возможность ускорения реакции, протекающей по механизму Лэнгмюра-Хиншельвуда, вследствие взаимодействия газа со стенками нанопор этих субстратов и образования устойчивых адсорбционных комплексов на поверхности этих материалов.

Автор признателен проф. Дж. Пайлу (Центр атмосферных наук, кафедра физической химии, химический факультет университета Кембриджа, Великобритания) за постоянный интерес к теме настоящей работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sander S.P., Friedl R.R., Golden D.M. et al. Chemical kinetics and photochemical data for use in atmospheric studies. – Pasadena, CA, USA: Jet Propulsion Laboratory, 2006. – JPL Publication 06–2. Evaluation Number 15. – 522 p. Online: <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov>.
2. Crowley J.N., Ammann M., Cox R.A. et al. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: Volume V – heterogeneous reactions on solid substrates // Atmos. Chem. Phys. Discuss. – 2010. – V. 10, N 2. – P. 5233–5564.
3. Богилло В.И. Влияние состава минеральных аэрозолей на кинетику гетерогенного стока летучих примесей из атмосферы // Химия, физика и технология поверхности. – 2010. – Т. 1, № 1. – С. 38–49.
4. Underwood G.M., Li P., Usher C.R., Grassian V.H. Determining accurate kinetic parameters of potentially important heterogeneous atmospheric reactions on solid particle surfaces using a Knudsen cell reactor // J. Phys. Chem. A. – 2000. – V. 104, N 4. – P. 819–829.
5. Karagulian F. The heterogeneous interaction of trace gases on mineral dust and soot: Kinetics and mechanism: PhD thesis: No. 3422. – Lausanne, Switzerland: EPFL, 2006. – 202 p.
6. Keyser L.F., Moore S.B., Leu M.-T. Surface reaction and pore diffusion in flow-tube reactors // J. Phys. Chem. – 1991. – V. 95. – P. 5496–5502.
7. Богилло В.И. Кинетика реакций летучих примесей с поверхностью компонентов атмосферных аэрозолей // Химия, физика и технология поверхности. – 2009. – № 15. – С. 4–14.
8. Thiele E.W. Relation between catalytic activity and size of particles // Ind. Eng. Chem. – 1939. – V. 31. – P. 916–920.
9. Cunningham R.E., Williams R.J.J. Diffusion in Gases and Porous media. – New York: Plenum Press, 1980. – 278 p.
10. Moldrup P., Olesen T., Rolston D.E., Yamaguchi T. Modeling diffusion and reaction in soil: VII. Predicting gas and ion diffusivity in undisturbed and sieved soils // Soil. Sci. – 1997. – V. 162. – P. 632–640.
11. Krueger B.J., Grassian V.H., Cowin J.P., Laskin A. Heterogeneous chemistry of individual mineral dust particles from differ-

- ent dust source regions: the importance of particle morphology // *Atmos. Environ.* – 2004. – V. 38. – P. 6253–6261.
12. Al-Abadleh H.A., Kreuger B.J., Ross J.L., Grassian V.H. Phase transitions in calcium nitrate thin film // *Chem. Commun.* – 2003. – V. 22 – P. 2796–2797.
 13. Diamond S. Pore size distributions in clays // *Clays Clay Miner.* – 1970. – V. 18. – P. 7–23.
 14. Price G.J., Ansari D.M. An inverse gas chromatography study of calcinations and surface modification of kaolinite clays // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2003. – V. 5. – P. 5552–5557.
 15. Pokrovskiy V.A., Bogillo V.I., Dabrowski A. Adsorption and chemisorption of organic pollutants on the solid aerosols surface // *Adsorption and its Application in Industry and Environmental Protection* / Ed. A. Dabrowski. – Amsterdam: Elsevier, 1999. – P. 571–634.
 16. Rockne K.J., Taghon G.L., Kosson D.S. Pore structure of soot deposits from several combustion sources // *Chemosphere* – 2000. – V. 41. – P. 1125–1135.
 17. Xiong C., Friedlander S.K. Morphological properties of atmospheric aerosol aggregates // *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* – 2001. – V. 98, N 21. – P. 11851–11856.
 18. Alastuey A., Querol X., Castillo S. et al. Characterization of TSP and PM_{2.5} at Izana and St. Cruz de Tenerife (Canary Islands, Spain) during a Saharan dust episode (July 2002) // *Atmos. Environ.* – 2005. – V. 39. – P. 4715–4728.
 19. Ивлев Л.С., Довгалик Ю.А. Физика атмосферных аэрозольных систем. – СПб.: НИИХ СПбГУ, 1999. – 184 с.
 20. DeCarlo P.F., Slowik J.G., Worsnop D.R. et al. Particle morphology and density characterization by combined mobility and aerodynamic diameter measurements. Part. 1: Theory // *Aerosol Sci. Technol.* – 2004. – V. 36. – P. 1185–1205.
 21. Murr L.E., Garza K.M. Natural and anthropogenic environmental nanoparticles: Their microstructural characterization and respiratory health implications // *Atmos. Environ.* – 2009. – V. 43, N 17. – P. 2683–2692.
 22. Posfai M., Anderson J.R., Buseck P.R., Sievering H. Soot and sulfate aerosol particles in the remote marine troposphere // *J. Geophys. Res.* – 1999. – V. 104, N 17. – P. 21685–21693.
 23. Jeong G.Y., Chun Y. Nanofiber calcite in Asian dust and its atmospheric roles // *Geophys. Res. Lett.* – 2006. – V. 33. – doi: 10.1029/2006GL028280.
 24. Zhang R., Khalizov A.F., Pagels J. et al. Variability in morphology, hygroscopicity, and optical properties of soot aerosols during atmospheric processing // *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.* – 2008. – V. 105, N 30. – P. 10291–10296.
 25. Murr L.E., Soto K.F., Garza K.M. et al. Combustion-generated nanoparticulates in the El Paso, TX, USA, Juarez, Mexico Metroplex: their comparative characterization and potential for adverse health effects // *Int. J. Environ. Res. Public Health.* – 2006. – V. 3, N 1. – P. 48–66.
 26. Shandilya K.K., Kumar A. Morphology of single inhalable particle inside public transit biodiesel fueled bus // *J. Environ. Sci.* – 2010. – V. 22, N 2. – P. 263–270.
 27. Mogo S., Cachorro V.E., de Frutos A.M. Morphological, chemical and optical characterization of aerosols in the urban atmosphere of Valladolid // *Atmos. Chem. Phys.* – 2005. – V. 5. – P. 2739–2748.
 28. Stoeckli F., Centeno T.A. On the determination of surface areas in activated carbons // *Carbon.* – 2005. – V. 43, N 6. – P. 1184–1190.
 29. Aylmore L.A.G. Gas adsorption in clay mineral systems // *Clays Clay Miner.* – 1974. – V. 22. – P. 175–183.
 30. Blum A.E., Eberl D.D. Measurement of clay surface area by polyvinylpyrrolidone (PVP) sorption and its use for quantifying illite and smectite abundance // *Clays Clay Miner.* – 2004. – V. 52, N 5. – P. 589–602.
 31. Богилло В.И. Адсорбционные равновесия летучих органических соединений на поверхности компонентов атмосферных аэрозолей // *Химия, физика и технология поверхности.* – 2008. – № 14. – С. 129–139.
 32. Derouane E.G., Andre J.-M., Lukas A.A. Surface curvature effects in physisorption and catalysis by microporous solids and

- molecular sieves // J. Catal. – 1988. – V. 110, N 1. – P. 58–73.
33. Singh G.S., Lal D., Tripathi V.S. Study of microporosity of active carbon spheres using inverse gas chromatographic and static adsorption techniques // J. Chromatogr. A. – 2004. – V. 1036. – P. 189–195.
34. Авгуль Н.Н., Киселев А.В., Пошкус Д.П. Адсорбция газов и паров на однородных поверхностях. – Москва: Химия, 1975. – 384 с.

Поступила 24.04.2010, принята 13.05.2010

Вплив морфології частинок атмосферних аерозолів на кінетику їх взаємодії з леткими домішками

В.Й. Богилло

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

Проаналізовано вплив морфології твердих частинок атмосферних аерозолів на імовірності взаємодії з леткими домішками, що визначаються в лабораторних експериментах, та на константи швидкості видалення цих домішок в гетерогенних процесах, які використовують в транспортних моделях атмосфери. Запропоновано рівняння, що дозволяють визначити ці імовірності із залежностей констант швидкості та імовірностей від маси твердого субстрату, які спостерігаються в проточних реакторах. Показано, що більшість мінеральних та вуглецевих аерозолів в атмосфері є агрегатами наночастинок або частинками з внутрішніми нанопорами. Тому використання для них наближення непроникних сферичних частинок приводить до недооцінювання швидкості гетерогенного стоку домішок з атмосфери. Виявлено вірогідність прискорення реакції, що перебігає за механізмом Ленгмюра-Хіншельвуда, за рахунок взаємодії домішок із стінками нанопор атмосферних частинок і утворення стійких адсорбційних комплексів на поверхні.

The Particle Morphology Effect of Atmospheric Aerosols on the Interaction Kinetics with Volatile Impurities

V.I. Bogillo

*Institute of Geological Sciences of National Academy of Sciences of Ukraine
Department of Antarctic Geology and Geoecology
55B Oles' Gonchar Street, Kyiv 01054, Ukraine, vbog@carrier.kiev.ua*

The analysis of solid particle morphology effect for atmospheric aerosols on the uptake coefficients with volatile impurities has been performed for those determined in the laboratory experiments as well as of the effect on the rate coefficients used in the transport atmospheric models for fate of the impurities in the heterogeneous processes. The equations for correct determination of the uptake coefficients from dependence of observable rate and uptake coefficients on the substrate mass in the flow reactors have been proposed. It was demonstrated that most of mineral and carbon aerosols in the atmosphere are the aggregates of nanoparticles or the particles with internal nanopores. Because of this, the use of impermeable spherical particles approximation to these particles leads to underestimation of heterogeneous fate rate for the impurities from the atmosphere. The possibility for acceleration of the reactions following via Langmuir-Hinshelwood mechanism is found through interaction of the impurities with nanopore walls in the atmospheric particles and formation of stable adsorption complexes on the surface.