

С.Н. Дубцов, Е.Н. Дульцев, Г.И. Скубневская, А.И. Левыкин¹,
К.К. Сабельфельд¹

Исследование процесса аэрозолеобразования при фотолизе $\text{SO}_2\text{—H}_2\text{O}$ —воздух при пониженном давлении

Институт химической кинетики и горения СО РАН,

¹*Институт вычислительной математики и математической геофизики СО РАН, г. Новосибирск*

Поступила в редакцию 20.01.2005 г.

Исследована кинетика образования аэрозольных частиц нанометрового диапазона, образующихся при фотолизе двуокиси серы в воздухе при пониженном давлении (от 100 до 400 торр). Изучена зависимость скорости образования и роста частиц от концентрации SO_2 , H_2O и суммарного давления. Было установлено, что скорость роста аэрозольных частиц пропорциональна концентрации серной кислоты, а также скорости фотолиза SO_2 . Зависимость скорости роста частиц не линейна, при концентрации паров воды больше 10^{17} см^{-3} скорость роста частиц становится постоянной. Проведено численное моделирование кинетики аэрозолеобразования в рамках упрощенной газокинетической модели Смолуховского. В модели считается, что образование и рост частиц обусловлены конденсацией серной кислоты. Испарением кластеров пренебрегается. Модель также учитывает диффузионную гибель кластеров на поверхности реактора и подводящих трактов. Сопоставление экспериментальных данных с расчетами показало качественное согласие.

Введение

Исследование аэрозолеобразования при фотолизе двуокиси серы в присутствии различных соединений привлекает внимание на протяжении последних сорока лет. Актуальность этих исследований не вызывает сомнений, так как SO_2 является одним из важнейших антропогенных и естественных загрязнителей атмосферы. Ее концентрация варьируется от десятков ppb в фоновых районах до единиц ppm в загрязненной городской атмосфере. Глобальный цикл превращений двуокиси серы в атмосфере, а также фотохимические процессы с ее участием подробно описаны в [1, 2]. Значительная часть двуокиси серы в результате фотоокисления, каталитического окисления в каплях превращается в серную кислоту, которая далее формирует сульфатную компоненту атмосферного аэрозоля.

Несмотря на огромное количество работ по исследованию нуклеации серной кислоты в лабораторных и природных условиях, а также работ по теоретическому моделированию, многие особенности аэрозолеобразования в этой системе изучены слабо. В частности, не существует моделей, количественно описывающих кинетику образования и роста наночастиц серной кислоты. Типичное расхождение между теоретическими расчетами и экспериментальными данными составляет несколько порядков величины [3, 4]. Аэрозолеобразование, инициированное фотохимическими процессами, имеет особенности, связанные в первую очередь со стадиями образования активных промежуточных частиц (свобод-

ные радикалы, возбужденные состояния молекул). Несмотря на большое количество исследований в этой области (см., например, [2, 5]), многие аспекты фотохимического аэрозолеобразования остаются невыясненными и требуют дальнейших исследований. Использование пониженного давления в сочетании с фотохимическим инициированием аэрозолеобразования позволяет более отчетливо выявить роль различных возбужденных состояний и способствует большему пониманию процессов, приводящих к появлению высокодисперсных сульфатных аэрозолей при фотоокислении двуокиси серы в верхней тропосфере и слое Юнга.

1. Экспериментальная методика

Исследование кинетики фотохимического аэрозолеобразования проводили на экспериментальной установке, которая аналогична описанной в [6]. Установка состоит из следующих основных блоков: проточного цилиндрического реактора, источника УФ-излучения (ртутная лампа ДРШ-500) и фотоэлектрического счетчика ДСА [7], модернизированного для работы при пониженном давлении.

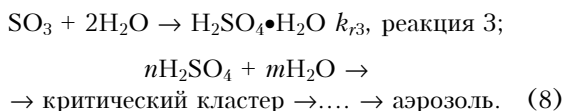
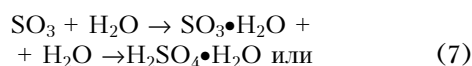
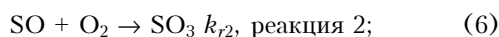
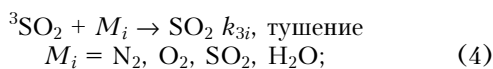
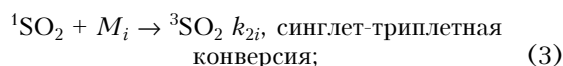
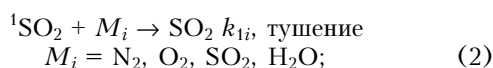
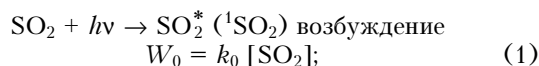
Техническими характеристиками установки являются следующие: диапазон рабочих давлений P составляет 100–400 торр, диапазон измеряемых концентраций аэрозольных частиц размером от 2 до 200 нм равен $10 \div 2 \cdot 10^7$ частиц/см³. Средний диаметр наночастиц измеряли диффузионной батареей капиллярного типа с использованием уравнения Гормлея–Кеннеди [8]. Время облучения реагентов варьировали от 0,1 до 20 с изменением величины

облучаемого объема реактора. Поток реагентов готовили смешиванием потока смеси, содержащей 7,07% SO₂, 71,03% N₂, 21,90% O₂, и двух потоков воздуха – сухого и увлажненного. Воздух предварительно очищали от примесей пропусканием через набор колонок с активированным углем, силикагелем и цеолитом Na–X. Для увлажнения часть потока воздуха пропускали через барботер с бидистиллированной водой. Температуру и концентрацию паров воды в результирующем потоке определяли проточным гигрометром «Center-310». Концентрацию двуокиси серы в потоке определяли спектрофотометрически по поглощению на длине волны 287 нм спектрофотометром HP-8354.

2. Результаты и обсуждение

2.1. Кинетика фотолиза в системе SO₂–H₂O–воздух

Фотолиз смеси SO₂–H₂O–воздух проводили в статической цилиндрической кварцевой кювете (диаметр 22 мм, длина 82 мм) в тех же условиях, что и аэрозольные эксперименты (суммарное давление, концентрации SO₂, H₂O, интенсивность фотолиза). За изменением концентрации двуокиси серы следили спектрофотометрически. Было установлено, что уменьшение концентрации SO₂ хорошо описывается кинетикой первого порядка. Константа фотолиза $k_{\text{фот}}$ не зависела от концентрации воды в диапазоне концентрации H₂O $2 \cdot 10^{15}$ – $1,4 \cdot 10^{17}$ см⁻³ и оказалась равной $(1,45 \pm 0,15) \cdot 10^{-5}$ с⁻¹ для давления равного 170 торр. Механизм фотоокисления SO₂ детально изучен [1] и может быть описан следующими уравнениями:



Константы скорости реакций (2) – (7) были взяты из литературы [9, 10]. Для определения скорости генерации серной кислоты $W_{\text{ген}}$ было проведено численное моделирование кинетики фотолиза SO₂ при различных значениях P и концентрации

воды. Полученные значения $W_{\text{ген}}$ были далее использованы для моделирования кинетики аэрозолеобразования.

2.2. Кинетика аэрозолеобразования в смеси SO₂–H₂O–воздух

Была исследована зависимость скорости образования и роста частиц от концентрации двуокиси серы при постоянных P и [H₂O]. На рис. 1 точками показаны экспериментальные данные, а линиями – результаты численного моделирования. Видно, что увеличение концентрации SO₂ в 2,1 раза (что эквивалентно увеличению скорости фотолиза в 2,1 раза) приводит к увеличению скорости аэрозолеобразования ($W_{\text{аэр}}$) более чем в 1000 раз.

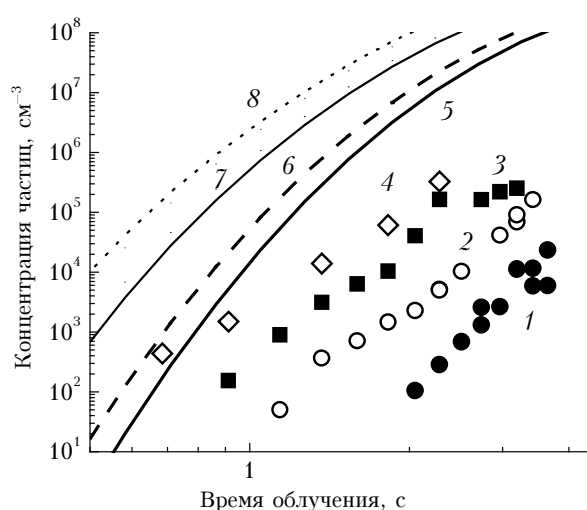


Рис. 1. Зависимости скорости аэрозолеобразования при фотолизе смеси SO₂–H₂O–воздух от концентрации двуокиси серы. Общее давление в реакторе 170 торр, концентрация паров воды – $2,35 \cdot 10^{15}$ см⁻³. Символы – экспериментальные данные, линии – численное моделирование; 1, 5 – [SO₂] = $2,11 \cdot 10^{17}$ см⁻³; 2, 6 – [SO₂] = $2,45 \cdot 10^{17}$ см⁻³; 3, 7 – [SO₂] = $3,36 \cdot 10^{17}$ см⁻³; 4, 8 – [SO₂] = $4,42 \cdot 10^{17}$ см⁻³

Средний диаметр аэрозольных частиц возрастает линейно во времени от 2 до 4 нм. Скорость роста частиц (W_p) пропорциональна концентрации двуокиси серы (скорости фотолиза). Аналогично увеличение скорости фотолиза в 1,6 раза приводит к увеличению $W_{\text{аэр}}$ в 500 раз и возрастанию W_p в 1,8 раза. Поскольку скорость роста частиц в этой области размеров [11] пропорциональна концентрации конденсирующихся продуктов, подобные зависимости скорости роста частиц свидетельствуют о том, что конденсирующимся продуктом является серная кислота, образующаяся при фотоокислении SO₂.

Также было проведено исследование зависимости скорости аэрозолеобразования от концентрации воды при постоянных давлении, концентрации SO₂, скорости фотолиза. На рис. 2 приведены зависимости скорости образования частиц при фотолизе смеси SO₂–H₂O–воздух, суммарном давлении

240 торр, постоянной концентрации двуокиси серы, равной $1,15 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, от различной концентрации водяных паров.

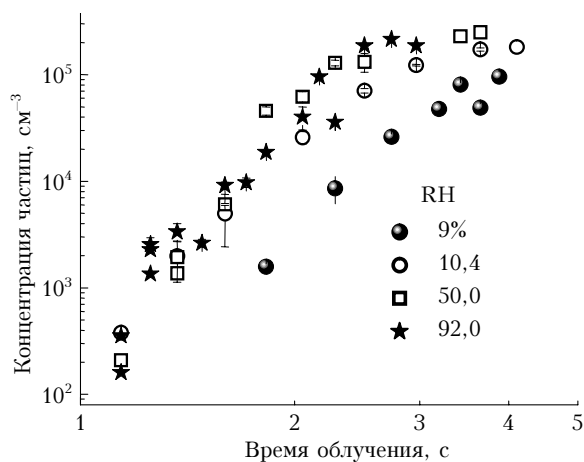


Рис. 2. Зависимость скорости аэрозолеобразования от концентрации паров воды при постоянной концентрации двуокиси серы $1,15 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, общем давлении 240 торр

Как видно из рис. 2, увеличение $[\text{H}_2\text{O}]$ примерно в 10 раз приводит к возрастанию $W_{\text{аэр}}$ примерно в 20–50 раз. Скорость роста частиц также возрастает при увеличении концентрации паров воды до 10^{17} см^{-3} , а затем выходит на постоянное значение (рис. 3).

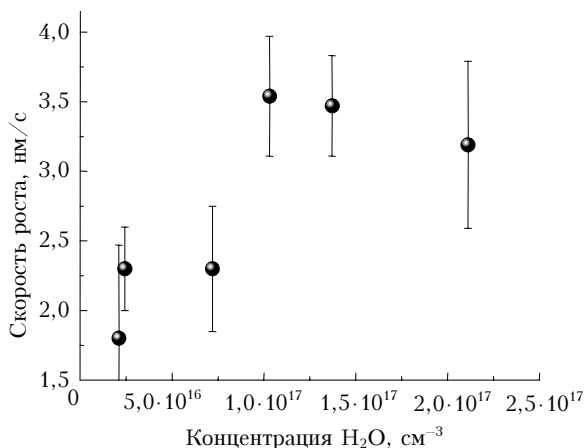


Рис. 3. Зависимость скорости роста аэрозольных частиц от концентрации паров воды при постоянной концентрации двуокиси серы $1,15 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$, общем давлении 240 торр

Так как скорость генерации серной кислоты в условиях проведения экспериментов зависит только от скорости фотолиза SO_2 и практически не зависит от $[\text{H}_2\text{O}]$, то изменение скорости аэрозолеобразования связано со стадиями образования критических кластеров. Поскольку серная кислота обладает сильными гидрофильными свойствами, то увеличение концентрации H_2O должно ускорять аэрозолеобразование. Нелинейная зависимость скорости роста частиц от влажности также свидетельствует об активной роли воды в формировании и росте частиц. По-видимому, увеличение концен-

трации воды до определенного предела приводит к «обводнению» частиц и ускорению их роста. При высокой концентрации воды (выше 10^{17} см^{-3}) скорость конденсации воды на частицах становится равной скорости ее испарения, скорость роста частиц становится постоянной.

2.3. Численное моделирование кинетики аэрозолеобразования

К настоящему времени в литературе существует большое количество теоретических моделей аэрозолеобразования в системе серная кислота – вода [2, 4, 5]. Большая часть из них использует термодинамический подход. Реже используется кинетический подход, основанный на решении коагуляционных уравнений Смолуховского [12, 14]. В данной работе для численного моделирования аэрозолеобразования использовалась модель Смолуховского, аналогичная описанной в [6, 12]. Основными предположениями в модели были следующие:

1. Скорость генерации конденсирующихся продуктов («мономеров», молекул серной кислоты) постоянна во времени.
2. Испарение кластеров несущественно.
3. Концентрация паров воды настолько высока, что она находится в равновесии с кластерами серной кислоты, поэтому стадией, определяющей скорость аэрозолеобразования, является конденсация серной кислоты.

В этом случае динамика кластеров будет описываться следующими уравнениями:

$$\frac{dN_1}{dt} = -N_1 \sum_{i=1}^{\infty} \beta_{i1} N_i + F(t) - \gamma_1 N_1, \quad (9)$$

$$\frac{dN_k}{dt} = \beta_{1,k-1} N_1 N_{k-1} - \beta_{1k} N_1 N_k - \gamma_k N_k. \quad (10)$$

Скорость генерации серной кислоты $F(t) = F = \text{const}$ при $0 < t \leq t_0$, $F(t) = 0$ при $t_0 \leq t \leq t_0 + t_1$ (генерация мономеров прекращается после выхода реагентов из зоны облучения), где t_0 – время облучения, t_1 – интервал времени между моментом окончания фотолиза реагентов и моментом регистрации частиц, N_1 , N_k – концентрации мономеров и кластеров, состоящих из k мономеров, β_{ij} – газокинетическая константа соударения мономера с кластером, состоящим из j мономеров [13], γ_i – константа осаждения i -го кластера на поверхность реактора [8]. Так как концентрации частиц не слишком велики, коагуляцией частиц можно пренебречь и учитывать только конденсацию. Алгоритм решения уравнений Смолуховского подробно описан в [13].

На рис. 1 приведены результаты численного моделирования кинетики аэрозолеобразования. При этом скорость генерации серной кислоты рассчитывалась из экспериментально измеренной скорости фотолиза двуокиси серы и считалось, что эффективность образования димера при столкновении двух молекул серной кислоты равна 0,1.

Как видно из рис. 1, рассчитанная скорость аэрозолеобразования на 4–5 порядков выше экспериментальных значений. Подобное различие типично для большинства термодинамических моделей [4, 5, 14]. Однако даже такая простая модель качественно правильно описывает зависимость скорости аэрозолеобразования от концентрации серной кислоты. Поскольку в модели не учитывается участие H_2O в аэрозолеобразовании, то она не может описать изменение скорости аэрозолеобразования при варьировании концентрации паров воды. То, что расчеты дают более высокие значения для скорости аэрозолеобразования, свидетельствует о том, что испарение играет важную роль в формировании частиц.

Выводы

Разработана экспериментальная методика изучения начальных стадий фотохимически инициированного аэрозолеобразования в смеси SO_2-H_2O -воздух при пониженном давлении. Изучена зависимость скорости образования наночастиц от концентрации реагентов, интенсивности облучения и общего давления в смеси. Показано, что небольшое увеличение концентрации H_2SO_4 (примерно в 2 раза) приводит к примерно тысячекратному увеличению скорости аэрозолеобразования, а также к увеличению скорости роста частиц в 3–4 раза. Увеличение концентрации H_2O не приводит к такому сильному ускорению аэрозолеобразования. Скорость роста частиц нелинейно зависит от концентрации паров воды.

Предложена простая численная модель, основанная на уравнениях Смолуховского. Проведено численное моделирование кинетики аэрозолеобразования в исследуемой смеси. Показано качественное согласие экспериментальных данных и расчетов.

Авторы выражают большую благодарность А.Н. Анкилову за помощь в разработке экспериментальной методики.

Работа выполнена при финансовой поддержке грантом РФФИ № 02-03-32323.

S.N. Dubtsov, E.N. Dul'tsev, G.I. Skubnevskaya, A.I. Levykin, K.K. Sabelfeld. Investigation of the process of aerosol formation SO_2-H_2O -air photolysis at reduced pressure.

The kinetics of nanoparticle formation during SO_2 photooxidation in air at reduced pressure (100–400 Torr) has been investigated. The dependences of the aerosol formation rate and rate of the particle growth on SO_2 and water concentration, as well as on the total pressure have been studied. The rate of the particle growth was found to be a linear function of the H_2SO_4 concentration and the SO_2 photolysis rate. This rate was shown to be a non-linear function of water concentration, when $[H_2O]$ exceeds 10^{17} cm^{-3} , the growth rate becomes constant, independent on water concentration. The numerical modeling within a simplified version of the Smoluchowski coagulation model has been performed. The particle formation and growth are considered to result from sulphuric acid condensation. Evaporation of clusters is neglected. The model also accounts for the cluster diffusion losses on the surface of the reactor and pipelines. The comparison of the numerical calculations with experimental data showed a qualitative agreement.

1. Окабе Х. Фотохимия малых молекул. М.: Мир, 1981. 500 с.
2. Pandis S.N., Seinfeld J.H. Atmospheric Chemistry and Physics. N.Y.: Wiley and Sons, 1998. P. 1387.
3. Laaksonen A., Talanquer V., Oxtoby D.W. Nucleation-measurements, theory and atmospheric applications // Ann. Rev. Phys. Chem. 1995. V. 49. N 2. P. 489–524.
4. Kulmala M., Laaksonen A. Binary nucleation water sulfuric acid system. Comparison of classic theories with different H_2SO_4 saturation vapor pressures // J. Chem. Phys. 1990. V. 93. N 1. P. 696–701.
5. Kulmala M., Vehkamäki H., Petäjä T., Dal Maso M., Lauri A., Kerminen V.-M., Birmili W., McMurry P.H. Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations // J. Aerosol Sci. 2004. V. 35. N 1. P. 143–176.
6. Dubtsov S.N., Levykin A.I., Sabelfeld K.K. Kinetics of aerosol formation during tungsten hexacarbonyl photolysis // J. Aerosol Sci. 2000. V. 31. N 5. P. 509–521.
7. Reschl G.P., Ankilov A.I., Baklanov A.M., Mavliev R.A., Eremenko S.I., Majerowicz Z. Comparison of the Novosibirsk automated diffusion battery with Vienna electro mobility spectrometer // J. Aerosol Sci. 1991. V. 22. Suppl. 1. P. S325–S326.
8. Фукс Н.А. // Успехи механики аэрозолей. М.: Изд. Академии наук СССР, 1961. С. 73.
9. NIST Chemical Kinetics Database, Windows version 2Q98, National Institute of Standards and Technology Standard Reference Data, Gaithersburg, MD 20899.
10. Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., Hampson R.F., Jr., Kerr J.A., Troe J. Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry. Supplement IV. IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation for Atmospheric Chemistry // J. Phys. and Chem. Ref. Data. 1992. V. 21. N 6. P. 113–118.
11. Грин Х., Лейн В. Аэрозоли – пыли, дымы и туманы. Л.: Химия, 1972. С. 427.
12. Rao N.P., McMurry P.H. Nucleation and growth of aerosol in chemically reacting systems. A theoretical study of the near collision-controlled regime // Aerosol Sci. Technol. 1992. V. 11. N 1. P. 120–137.
13. Koutzenogii K.P., Levykin A.I., Sabelfeld K.K. Kinetics of aerosol formation in the free-molecular regime in presence of condensable vapour // J. Aerosol Sci. 1996. V. 27. N 3. P. 665–679.
14. McMurry P.H. Photochemical Aerosol Formation from SO_2 : A Theoretical Analysis of Smog Chamber Data // J. Colloid and Interface Sci. 1980. V. 78. N 2. P. 513–519.