

Д.П. Губанова, М.А. Иорданский, В.М. Минашкин, В.А. Сальников,
Е.Г. Струков, А.И. Чернявский

Адсорбция газов на поверхности аэрозольных частиц. Результат лабораторного моделирования и натуральных экспериментов

Научно-исследовательский физико-химический институт им. Л.Я. Карпова, г. Москва

Поступила в редакцию 11.01.2005 г.

Рассматриваются гетерогенные процессы на углероде и углеродсодержащих аэрозолях. Приведены результаты лабораторного исследования коэффициента аккомодации (адсорбции) двуокиси азота на поверхности углеродных волокон и результаты расчета этого коэффициента на сажевых частицах. Показано, что адсорбция двуокиси азота на гидрофобном углероде и гидрофильной саже сильно зависит от влажности атмосферы.

Введение

Атмосферные аэрозоли участвуют в озоновых циклах двояким образом. Помимо прямого участия поверхности частиц в гетерогенном захвате озона [1], аэрозоли могут адсорбировать малоактивные газовые примеси и повышать их химическую активность [2]. Такие примеси активируются при взаимодействии с поверхностью и приводят к гетерогенным реакциям разрушения озона. Особенно важное значение имеет изучение гетерогенных процессов на аэрозолях горения – различных разновидностях сажи. Эти аэрозоли являются самым распространенным типом антропогенных аэрозолей и в зависимости от величины удельной поверхности, содержания в них углерода и гидрофильности способны по-разному адсорбировать газовые примеси. Предыдущие работы показали, что коэффициент массовой аккомодации обводненной сажи может достигать значения 0,1 [3].

В статье представлены результаты лабораторного моделирования физической адсорбции некоторых газов и результаты расчета констант массовой аккомодации этих газов на поверхности углеродсодержащих аэрозольных частиц в натуральных экспериментах.

Модель процесса

При моделировании делаются следующие предположения:

а) при размещении на поверхности сорбента молекула газа занимает площадь σ , недоступную для размещения других молекул;

б) коэффициент аккомодации k_{ac} определяется как вероятность адсорбции газовой молекулы свободным участком поверхности сорбента.

Энергетическое взаимодействие адсорбированных молекул газа между собой игнорируется. Постулируется, что концентрация газа имеет равное значение по всему объему сосуда и диффузионные ограничения отсутствуют.

Изменение давления молекул газа в единицу времени:

$$\frac{dp}{dt} = -k_{ac}a \frac{S}{V} p + k_{ac}a\sigma \frac{N_A}{RT} (p_0 - p)p + k_{des}(p_0 - p), \quad (1)$$

где $a = (kT/2\pi m)^{1/2}$ (k – константа равновесия; m – масса одной молекулы); S – поверхность сорбента; V – его объем; σ – эффективная площадь молекулы; N_A – число Авогадро; R – универсальная газовая постоянная.

Первый член суммы отвечает за скорость процесса адсорбции молекул газа чистой (незаполненной) поверхностью, второй и третий члены отвечают, соответственно, за снижение скорости адсорбции при заполнении поверхности сорбента молекулами газа и за скорость их десорбции.

При достижении равновесия ($p = p_{eq}$) равенство (1) обращается в нуль, откуда

$$\frac{p_{eq}}{p_0 - p_{eq}} = \frac{k_{des}V}{k_{ac}aS} + \frac{V\sigma N_A}{S RT} p_{eq}. \quad (2)$$

Изменяя исходное давление газа и, соответственно, значение равновесного давления, можно построить зависимость $p_{eq}/(p_0 - p_{eq}) = F(p_{eq})$, которая, при условии адекватности модели, должна быть линейной. Тангенс наклона полученной прямой равен

$$(V\sigma N_A)/(SRT), \quad (3)$$

интерцепт –

$$(k_{des}V)/(k_{ac}aS).$$

Из значения тангенса угла наклона полученной прямой вычисляется S/σ (максимально возможное число молекул газа, размещающееся в виде монослоя на поверхности сорбента и соответствующее $\theta = 1$, где θ – степень заполнения поверхности сорбента). При известном значении σ может быть определена величина поверхности сорбента S . Пользуясь этим значением, можно вычислить значение соотношения k_{des}/k_{ac} и k_{ac} из величины интерцепта.

Результат лабораторного моделирования

В ходе экспериментов была исследована кинетика изменения давления паров дихлорэтана и NO_2 в процессе сорбции их на поверхности углеродного волокна с удельной поверхностью $< 2 \text{ м}^2/\text{г}$.

Преобразованные в соответствии с (2) зависимости изменения давления паров дихлорэтана и NO_2 от времени представлены на рис. 1 и 2.

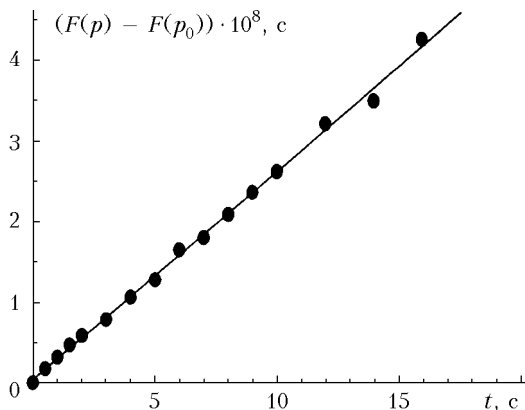


Рис. 1. Зависимость $F(p) - F(p_0)$ от времени. $T = 293 \text{ К}$

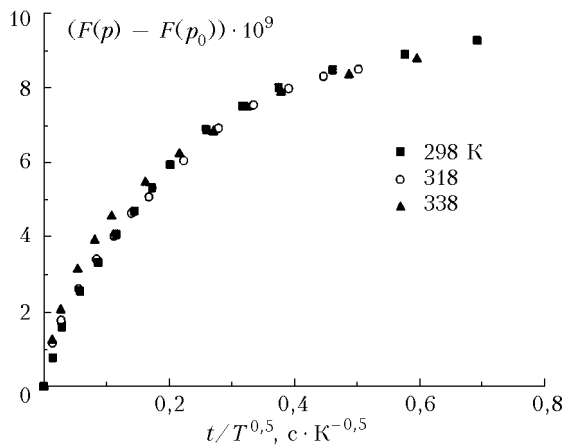


Рис. 2. Зависимость $F(p) - F(p_0)$ от времени, нормированного по скорости частиц

Из полученных результатов были рассчитаны при $T = 293 \text{ К}$ коэффициент аккомодации дихлорэтана на поверхности графита $k_{ac} = (6,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-9}$ и коэффициент десорбции $k_{des} = (8,8 \pm 1,6) \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$.

Аналогичным образом проводился и расчет кинетических коэффициентов сорбции NO_2 . Однако преобразованная зависимость не имела линейного вида. Вероятно, это связано с тем, что в газообразном состоянии диоксид азота представляет собой смесь NO_2 и его димера N_2O_4 и, таким образом, в данном случае имеет место процесс аккомодации молекул двух типов с различной массой и скоростью. Величина k_{ac} составляла порядка $2 \cdot 10^{-9}$ на начальных участках кривых (при временах $t < 1 \text{ с}$) и падала до $2 \cdot 10^{-10}$ на более поздних стадиях, для которых k_{des} имеют следующие значения:

$T, \text{ К}$	$k_{des} \cdot 10^5, \text{ с}^{-1}$	Стандартная ошибка, $\text{с}^{-1} \cdot 10^5$
298	2,8	0,14
318	3,3	0,16
338	3,7	0,18
353	4,1	0,22

Модель расчета коэффициента аккомодации NO_2 в натуральных экспериментах

Для расчета по экспериментальным данным коэффициента аккомодации диоксида азота на аэрозольных частицах обычно используется упрощенное уравнение для средней (по объему) концентрации NO_2 n [1]:

$$\frac{dn}{dt} = \Delta q - \frac{n\bar{v}}{4} S\gamma, \quad (4)$$

которое определяется мощностью объемных источников и стоком NO_2 Δq , суммарной поверхностью аэрозольных частиц в единице объема S , вероятностью захвата молекул на поверхности аэрозольных частиц (коэффициентом аккомодации) γ и средней тепловой скоростью молекул $\bar{v} = \sqrt{8RT/(\pi M)}$. При этом предполагается, что поток активных молекул на аэрозольные частицы определяется известной газодинамической формулой, справедливой при больших числах Кнудсена и произвольных γ , либо же при $\gamma \ll 1$ и произвольных числах Кнудсена.

Для описания распределения аэрозольных частиц по размерам, как правило, применяют Европейскую аэрозольную динамическую модель (MADE) [4], где распределение частиц представлено в виде трехмодального распределения, в котором каждая из трех мод – нуклеационная, конденсационная и диспергационная, аппроксимируется логарифмически нормальной функцией. Однако в некоторых случаях используют также либо одномодальное логарифмически нормальное распределение (ЛНР) [5], либо одномодальное модифицированное гамма-распределение (ГР) [6].

В расчете использованы экспериментальные значения счетной концентрации фракции аэрозоля с диаметром частиц 0,042–0,237 мкм. Эта мода в распределении аэрозольных частиц по размерам описывается логарифмически нормальной функцией.

Для сферических частиц радиусом r , плотностью материала ρ и счетной концентрацией N_0 скорость захвата молекул NO_2 на поверхности частиц, выраженную через счетную концентрацию аэрозоля, можно записать в виде

$$-\frac{dn}{dt} = n\bar{v}\pi N_0 \gamma \int_0^{\infty} r^2 f(r) dr, \quad (5)$$

откуда

$$\gamma = -\frac{1}{\pi n N_0} \frac{1}{\int_0^{\infty} r^2 f(r) dr} \frac{dn}{dt}. \quad (6)$$

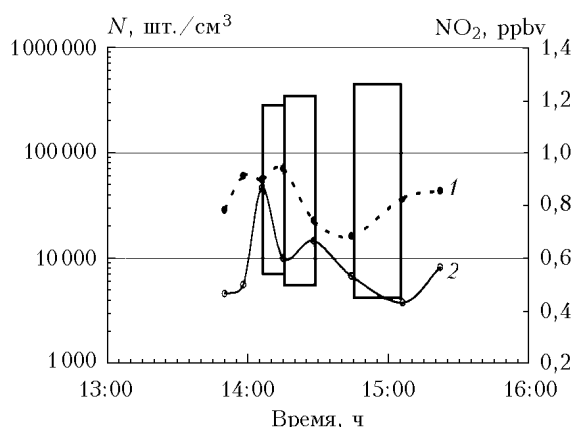


Рис. 3. Временной ход аэрозоля (1) и NO_2 (2) TROICA-5 (01.07.99) [1]

Результаты расчета

Для расчета коэффициента аккомодации диоксида азота на аэрозольных частицах рассматривались данные экспериментов, которые проводились в 15-км шлейфе сажевого смога, образовавшегося после лесного пожара. В этот период на фоне конвективного переноса (увеличения температуры на 15 градусов и снижения влажности на 20%) наблюдались коррелирующие между собой увеличение счетной концентрации аэрозоля и уменьшение концентрации NO_2 , на что указывали флуктуации изменения содержания NO_2 и аэрозоля, проявляющиеся независимо от суточных флуктуаций, обусловленных вертикальным переносом и турбулентной диффузией.

В данном эксперименте осуществлялся отбор данных, характерных для стока NO_2 именно на аэрозольные частицы ($\Delta q = 0$). Анализировались значимые флуктуации концентраций аэрозоля и NO_2 (рис. 3).

Результаты анализа кинетических кривых концентрационного изменения NO_2 и аэрозоля и оценки коэффициента аккомодации NO_2 (γ) приведены в таблице.

Обсуждение результатов и выводы

Проведено сравнение значений коэффициента аккомодации диоксида азота, полученных из натуральных экспериментов и при лабораторном моделировании.

Показано, что результаты лабораторного моделирования адсорбции двуокиси азота на углеродном волокне дают коэффициенты аккомодации на несколько порядков меньше, чем на антропогенных сажевых частицах в натуральных экспериментах.

По-видимому, это объясняется тем, что увеличение удельной поверхности углеродсодержащего сорбента приводит не только к увеличению коэффициента аккомодации двуокиси азота, но и к увеличению гидрофильности сорбента, увеличению коэффициента аккомодации воды и, в конечном итоге, к сильному обводнению частиц.

Временной период	$\langle T \rangle$, °C	$\langle T \rangle$, K	$\langle v_{\text{NO}_2} \rangle$, м/с	$\langle n_{\text{NO}_2} \rangle$, ppbv	$\langle n_{\text{NO}_2} \rangle$, кг/м³	$\langle N_0 \rangle$, шт./м³
14:06:00 ÷ 14:15:00	31,84	304,84	545,0045	0,68	$1,2854 \cdot 10^{-9}$	$55926 \cdot 10^{-6}$
14:15:00 ÷ 14:28:00	31,775	304,775	544,9463	0,73	$1,3794 \cdot 10^{-9}$	$71122 \cdot 10^{-6}$
14:28:00 ÷ 15:06:00	31,33	304,326	544,545	0,54	$1,0241 \cdot 10^{-9}$	$16278 \cdot 10^{-6}$
Временной период	Δt , мин	Δt , с	$\Delta n(\text{NO}_2)$, ppbv	$\Delta n(\text{NO}_2)$, кг/м³	$\Delta n/\Delta t$, кг/(м³·с)	k_{ac}
14:06:00 ÷ 14:15:00	0:09:00	540	0,37	$6,9 \cdot 10^{-10}$	$1,2772 \cdot 10^{-12}$	$-3,0 \cdot 10^{-2}$
14:15:00 ÷ 14:28:00	0:13:00	780	0,27	$5,02 \cdot 10^{-10}$	$6,4308 \cdot 10^{-13}$	$-1,1 \cdot 10^{-2}$
14:28:00 ÷ 15:06:00	0:22:00	1320	0,23	$4,39 \cdot 10^{-10}$	$3,325 \cdot 10^{-13}$	$-3,3 \cdot 10^{-2}$

Примечание. $\langle T \rangle$ — средняя температура воздуха за данный отрезок времени; $\langle v \rangle$ — средняя скорость движения молекул NO_2 ; $\langle n \rangle$ — средняя концентрация NO_2 ; N_0 — счетная концентрация аэрозольных частиц.

Авторы благодарят за финансовую помощь проекты МНТЦ № 526, 1235 и 1908.

1. *Andronova A.V., Granberg I.G., Gubanova D.P., Minashkin V.M.* Ozone Accomodation on Aerosol Particles: Estimation of the Accomodation Coefficient from the TROICA-5 Experiment Data // *Izv. Atmos. and Ocean. Phys.* 2002. V. 38. Suppl. 1. P. S132–S137.
2. *Сальников В.А., Тарабан Б.В., Зубарев А.В., Струков Е.Г., Чернявский А.И., Минашкин В.М.* Исследование процесса адсорбции NO_x на поверхности диоксида кремния // Тр. Третьи Петряновские чтения. Москва, 19–21 июня 2001 г. С. 23–27.
3. *Lary D.J., Shalleross D.E., Toumi R.* Carbonaceous aerosols and their potential role in atmospheric chemistry. Preprint AGU's Latex macros. 1999. V. 5. Suppl. 01. May 13.
4. *Ackermann I.J., Haas H., Memmesheimer M., Ebel A., Binkowsky F.S., Shankar U.* Modal aerosol dynamics model of Europe: development and first applications // *Atmos. Environ.* 1998. V. 32. N 17. P. 2981–3000.
5. *Callaghan R., Lim I.J., Murdock D.E., Sloan J.J., Donaldson D.J.* Laboratory simulations of polar stratospheric clouds // *Geophys. Res. Lett.* 1994. V. 21. P. 373–376.
6. *Liu Y., Daum P.H.* Which size distribution function to use for studies related to effective radius // Extended Abstract. 13th International Conference on Clouds and Precipitation. Reno. NV. 14–18 August. 2000.

D.P. Gubanova, M.A. Iordanskii, V.M. Minashkin, V.A. Sal'nikov, E.G. Strukov, A.I. Chernyavskii.

Gas adsorption on the surface of aerosol particles. Results of laboratory modeling and field experiments.

The heterogeneous processes on carbon and carbonaceous aerosols are considered. The results of laboratory study of the accommodation factor (absorption factor) of nitrogen dioxide on a surface of carbon fibres and results of calculation of this factor for soot particles are presented. It is shown that adsorption of nitrogen dioxide on hydrophobic carbon and soot strongly depends on humidity of the atmosphere.