

На правах рукописи

Киреева Елена Дмитриевна

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА
МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ ГОРЕНИЯ
В ЭМИССИЯХ ТРАНСПОРТНЫХ СИСТЕМ**

Специальность 01.04.05 - оптика

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
кандидата физико-математических наук

МОСКВА – 2013

Работа выполнена в отделе микроэлектроники Научно-исследовательского института ядерной физики имени Д.В. Скобельцына Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова

Научный руководитель: Поповичева Ольга Борисовна,
кандидат физико-математических наук

Официальные оппоненты: Панченко Михаил Васильевич, доктор физико-математических наук, профессор, ФГБУН Институт оптики атмосферы им. В.Е. Зуева СО РАН, заместитель директора
Самсонов Юрий Николаевич, кандидат химических наук, ФГБУН Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН, старший научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное Государственное Бюджетное Учреждение
«Центральная Аэрологическая Обсерватория»

Защита состоится «15» мая 2013 года в 15 часов на заседании диссертационного совета Д 501.001.45 на базе МГУ имени М.В.Ломоносова по адресу: 119991, Москва, Ленинские горы, дом 1, строение 5 (19 корпус НИИ ядерной физики имени Д.В.Скобельцына МГУ имени М. В. Ломоносова), аудитория 2-15.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Научно-исследовательского института ядерной физики имени Д.В. Скобельцына Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Автореферат разослан «10» апреля 2013 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д501.001.045
кандидат физико-математических наук

О.М.Вохник

Общая характеристика работы

Актуальность темы

В настоящее время эмиссия продуктов горения в атмосферу привлекает все большее внимание в связи с растущим антропогенным воздействием на окружающую среду и климат. Оценки глобальных эмиссий источников горения составляют 8 Тг для элементного углерода (ЭУ) и 34 Тг для органического углерода (ОУ) ежегодно [1]. 40% от всех источников составляет вклад от сжигания ископаемых топлив транспортными и промышленными системами, он сопоставим с природными пожарами, остальные 20% вносят различные источники сжигания биотоплив. Эмиссия транспортных систем вносит существенный вклад в изменение климата, состава атмосферы и качества воздуха. В 2000 году транспортный сектор был признан наиболее значительным антропогенным источником эмиссии NO_x (37%), CO_2 (21%), легколетучего ОУ (19%), СО (18%) и ЭУ (14%) [2].

Твердотельные продукты горения (аэрозоли) эмитируются в атмосферу в виде многокомпонентной смеси ЭУ, ОУ и неорганических примесей. Оптические и физико-химические свойства аэрозолей горения значительно варьируются в зависимости от источника эмиссии, условий горения и вида сжигаемого топлива. Аэрозоли горения, содержащие значительную долю ЭУ, эффективно поглощают солнечное излучение и инфракрасное излучение нагретой поверхности земли и, таким образом, вносят существенный вклад в радиационный баланс атмосферы (прямой климатический эффект). Благодаря уникальной способности хорошо поглощать излучение и небольшому времени жизни в атмосфере (порядка недели) аэрозоли горения признаны короткоживущим климатическим трассером, определяющим глобальное потепление, вторым после углекислого газа [3]. При высокой концентрации аэрозоли горения вызывают существенное потемнение атмосферы. Данные об атмосфере, собранные с метеорологических станций по всему миру, показали, что за последние 30 лет количество солнечного света, достигающего земной поверхности, снизилось почти над всей территорией планеты [4].

Косвенные климатические эффекты эмиссии аэрозолей горения определяются их влиянием на изменение оптических свойств облаков, они являются наиболее неопределенной компонентой климатических изменений за последние сто лет [5]. Образуя облачные ядра конденсации (ОЯК) и ядра льдообразования (ЯЛ), аэрозоли горения вызывают увеличение концентрации капель и льдовых частиц в облаках, приводя к понижению их радиуса (первый косвенный эффект). Второй косвенный эффект наблюдается при понижении скорости осаждения облачных капель с меньшим радиусом, что приводит к более длительному времени жизни облаков и более высокому облачному покрытию атмосферы. Глобальным результатом косвенных эффектов является увеличение отражения солнечного излучения и охлаждение атмосферы.

Измерения коэффициента аэрозольного поглощения и альbedo однократного рассеяния, проведенные совместно с исследованиями химического состава и морфологии аэрозолей горения, показывают взаимосвязь между оптическими, физическими и химическими свойствами частиц [6]. Многокомпонентность состава аэрозолей горения определяет значительную варьированность свойств в зависимости от источника и условий горения, что вносит существенную неопределенность в оценки их климатических последствий. Для описания и прогнозирования возможных последствий эмиссии двигателей транспортных систем оценка способности аэрозолей горения образовывать ОЯК/ЯЛ является ключевым моментом, требующим как проведение всесторонней характеристики аэрозолей, так и определение их гигроскопичности. Поскольку проведение натуральных измерений этих свойств непосредственно при мониторинге

эмиссии двигателей крайне затруднительно, исследования способности аэрозолей горения образовывать ОЯК/ЯЛ в атмосфере ограничены. Для установления связи между основными физико-химическими свойствами аэрозолей горения и последствиями их эмиссии в атмосферу актуальным является развитие новых методов характеристики свойств и лабораторного моделирования поведения аэрозолей горения при атмосферных условиях. Оптические методы исследования давно являются неотъемлемыми инструментами для характеристики вещества в различных областях науки и техники. Несмотря на высокую распространенность, применение инфракрасной и рамановской спектроскопии для исследования многокомпонентных аэрозолей горения ограничено из-за проблемы интерпретации спектров вследствие многообразия их состава и структуры. Определение компонентов органической/неорганической фракции требует точной идентификации характеристичных полос поглощения, что возможно только при проведении дополнительных анализов хроматографическими и микроскопическими методами. Поэтому особую актуальность в настоящее время представляет развитие комплексных оптических методов анализа химической структуры, позволяющих получить фундаментальные знания о составе, структуре и варьированности свойств аэрозолей, эмитируемых транспортными системами.

Цель работы

1. Развитие комплексных оптических методов исследования аэрозолей горения, эмитированных двигателями транспортных систем (морского, наземного транспорта и авиации), определение характерных и особенных свойств их морфологии, элементного состава, состава водорастворимой фракции, органической/неорганической фракций, химии поверхности и гигроскопичности на основе единого подхода по характеристике физико-химических свойств.
2. Разработка и применение методов лабораторного моделирования физико-химических свойств многокомпонентных аэрозолей горения.
3. Исследование механизмов взаимодействия молекул воды с частицами сажи, их способности образовывать облачные ядра конденсации и ядра льдообразования.

Научная новизна работы

1. Разработаны новые подходы определения структуры и состава многокомпонентных аэрозолей горения комплексными оптическими методами на основе инфракрасной и рамановской спектроскопии.
2. Впервые проведено исследование аэрозолей горения, эмитированных двигателями транспортных систем (морского и наземного транспорта, авиации) на основе единого подхода по характеристике физико-химических свойств оптическими, микроскопическими и гравиметрическими методами.
3. Впервые показаны общие свойства и отличительные особенности морфологии, элементного состава, состава органической/неорганической фракции, степени гигроскопичности и продемонстрирована многокомпонентность структуры и состава аэрозолей горения, эмитированных транспортными системами.
4. Впервые разработаны и применены методы лабораторного моделирования физико-химических свойств многокомпонентных аэрозолей горения: метод создания частиц сажи с различным содержанием железа при сжигании топлив с примесями и метод лабораторного модифицирования поверхности органическими/неорганическими соединениями, что позволило впервые установить взаимосвязь между количеством примеси и структурой, а также между составом и гигроскопичностью аэрозолей горения.
5. Впервые определены физико-химические свойства аэрозолей горения транспортных систем, их способность образовывать облачные ядра конденсации и ядра

льдообразования на основе единой концепции количественного определения поглощения паров воды.

Научная и практическая значимость работы

Разработанные комплексные оптические методы характеристики аэрозолей горения широко применяются в настоящее время для анализа эмиссий источников горения ископаемых топлив и биомасс. Они были успешно использованы при проведении измерительной кампании в Центральной Аэрологической обсерватории (ФГБУ «ЦАО») во время лесных пожаров в Московском регионе в августе 2010 года, в оценках влияния на качество воздуха и здоровье людей. Разработанный подход определения состава органической/неорганической фракции аэрозолей горения методами ИК и рамановской спектроскопии был применен при выполнении немецко-российского проекта DFG-РФФИ «Термохимия, структура и реактивность многокомпонентных аэрозолей горения» (2009-2011) и успешно развивается в настоящее время в проекте РФФИ «Оптические, микрофизические и химические свойства аэрозолей горения бореальных лесов Сибири: климатические эффекты влияния эмиссии на атмосферу субарктических районов и Арктики» (2012-2014). Метод лабораторного моделирования частиц сажи положен в основу создания эталонных материалов с заданными свойствами, сравнительный анализ которых и калибровка термо-оптических инструментов были проведены в ведущих лабораториях мира в рамках испанско-российского проекта ИНИС-РФФИ «Разработка фундаментальных основ технологии создания эталонных углеродосодержащих наночастиц для мониторинга окружающей среды» (2011-2012). Измерения способности аэрозолей горения образовывать облачные ядра конденсации и ядра льдообразования, выполненные в рамках европейского проекта FP7 QUANTIFY «Количественное определение влияния эмиссии транспортных систем на климат» (2005-2010), позволили установить взаимосвязь между физико-химическими свойствами аэрозолей горения и климатическими последствиями их эмиссии в атмосфере.

Научная значимость данной работы заключается в расширении знаний о физико-химических свойствах многокомпонентных аэрозолей горения, в уменьшении неопределенностей в оценках климатических последствий эмиссии твердотельных продуктов горения, их влияния на процессы, определяющие формирование облачных ядер конденсации и ядер льдообразования в атмосфере.

Личный вклад автора в работы, вошедшие в диссертацию, является определяющим на этапе проведения экспериментальных исследований многокомпонентных аэрозолей горения в эмиссиях двигателей транспортных систем и лабораторных саж методами инфракрасной и рамановской спектроскопии в комплексе с хроматографическими и микроскопическими методами. Вклад автора в проведение экспериментов по исследованию гетерогенного замерзания микрокапель воды, содержащих примесь частиц сажи, и способности аэрозолей горения образовывать облачные ядра конденсации заключается в непосредственном участии на всех этапах исследования, а также в анализе и обобщении полученных результатов.

Достоверность полученных результатов определяется физической надежностью использованных лабораторных подходов, эффективностью современных методов экспериментальных исследований, а также контролем повторяемости результатов и наличием серий взаимодополняющих экспериментов.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Анализ физико-химических свойств аэрозолей горения, эмитируемых транспортными системами, проведенный на основе единого подхода по характеристике физико-химических свойств комплексными оптическими методами, показал общие и отличительные особенности морфологии, элементного состава, состава органической/неорганической фракций и химии поверхности в зависимости от качества сжигаемого топлива и наличия примесей. Общей особенностью всех исследованных эмиссий является наличие субмикронных частиц сажи и микронных частиц неорганических солей и оксидов металлов, отличительным признаком является наличие микронных обугленных частиц несгоревшего топлива.

2. Наличие примесей в топливе существенно влияет на структуру аэрозолей горения. Увеличение содержания железа приводит к формированию группы окисленной сажи и оксида железа, а также изменяет спектральные характеристики частиц, определяемые количеством ароматических соединений, карбоновых кислот, алифатических углеводов и хинонов.

3. Комплексными оптическими методами на основе инфракрасной и рамановской спектроскопии установлено, что многокомпонентные аэрозоли горения содержат основные классы органических веществ: алканов, полиароматических углеводов, карбоновых кислот, спиртов, эфиров и ангидридов. Алифатические и ароматические углеводороды гидрофобизуют поверхность аэрозолей. Ароматические соединения, содержащие хиноновые и гидроксильные группы, а также длинноцепочечные алифатические кислоты не изменяют степень гигроскопичности. Способность органических кислот гидрофилизовать поверхность коррелирует с их константами кислотности и растворимостью в воде. Увеличение числа карбоксильных групп в моно-, ди-, и три – карбоновых кислотах приводит к увеличению степени гигроскопичности частиц. Наибольший вклад в гигроскопичность аэрозолей горения вносят сульфаты и органические ионы. Максимальную степень гигроскопичности обладают аэрозоли, эмитированные морским транспортом при сжигании мазутного топлива.

4. Способность аэрозолей горения образовывать облачные ядра конденсации определяется степенью их гигроскопичности и составом органической/неорганической фракции. Наиболее эффективными ОЯК являются гигроскопичные частицы, содержащие значительное количество водорастворимого вещества и сульфатов. Аэрозоли горения, эмитированные транспортными системами, являются эффективными ОЯК.

5. Степень гигроскопичности аэрозолей горения является ключевым свойством, определяющим эффективность льдообразования в атмосфере. Наиболее эффективными ядрами льдообразования являются гидрофильные частицы с большим количеством активных центров, которые не содержат значительного количества водорастворимого вещества. Гигроскопичные аэрозоли, эмитируемые транспортными системами, не образуют эффективных ядер льдообразования.

Апробация работы

Основные результаты, представленные в диссертации, докладывались автором на 13-ти всероссийских и международных конференциях: Международной конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по фундаментальным наукам «Ломоносов-2006», Москва; X Международной конференции «Теоретические проблемы химии поверхности, адсорбции и хроматографии», Москва, 2006; V Международной конференции «Углерод: фундаментальные проблемы науки, материаловедение,

технология», Москва, 2006; X-XIII Всероссийских школах-конференциях молодых ученых «Состав атмосферы. Атмосферное электричество. Климатические эффекты» (Звенигород, 2006, Нижний Новгород 2007, Борок, 2008, Звенигород 2009); XI Всероссийском симпозиуме с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности», Москва, 2007; III Международной конференции по коллоидной химии и физико-химической механике, Москва, 2008; Международной конференции по неравновесным процессам: плазме, горению и атмосферным свойствам, Сочи, 2007; II Международной конференции по транспорту, атмосфере и климату (ТАС-2), Аахен, Германия, 2009; Международной аэрозольной конференции 2010 (IAC 2010), Хельсинки, Финляндия, 2010; X Международной конференции по частицам горения в атмосфере (ICCPA), Вена, Австрия, 2011.

Публикации: По материалам работы опубликовано 35 работ, из них 11 статей в рецензируемых российских, зарубежных и высокорейтинговых журналах. Список работ опубликованных в рецензируемых журналах приведен в конце автореферата.

Структура и объем диссертации

Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения и списка литературы (159 наименований). Общий объем 143 страницы, в том числе 29 рисунков, 10 таблиц.

Содержание диссертации

Во введении обосновывается актуальность темы, представлен литературный обзор, формулируются цели и задачи диссертационной работы и изложено ее краткое содержание.

Первая глава диссертации посвящена развитию и применению комплексных оптических методов исследования многокомпонентных аэрозолей горения, эмитируемых судовыми дизельными двигателями морских кораблей, использующих мазутное (СД-М) и дизельное (СД-Д) топливо, дизельными двигателями наземного транспорта (ДДНТ) и газотурбинным реактивным двигателем самолета (ГТД). Всесторонний анализ методами ИК и рамановской спектроскопии, электронной микроскопии, ионной хроматографии (ИХ), газовой хроматомасс-спектрометрии (ГХ-МС) и гравиметрии позволяет сделать вывод о влиянии качества сжигаемого топлива на характерные и особенные свойства аэрозолей горения, об эмиссии экологически опасных компонентов в атмосферу, и провести сравнительный анализ морфологии, элементного состава, содержания водорастворимой фракции, состава органической/неорганической фракций и химии поверхности частиц.

Анализ морфологии и элементного состава индивидуальных частиц, эмитированных двигателями транспортных систем, проведенный методом сканирующей электронной микроскопии и энерго-дисперсионной спектроскопии (СЭМ/ЭДС), продемонстрировал значительную варьированность их форм, размеров и состава. Анализ частиц СД-Д показал наличие двух групп частиц с характерной морфологией сажевых агломератов сросшихся первичных частиц сферической формы диаметром 20 – 50 нм (рис.1a) и минеральных образований (золы). Морфологический анализ частиц СД-М показал наличие трех групп: сажи, минеральных образований и обугленных углеродсодержащих частиц. Для первой группы частиц СД-М характерна типичная морфология сажевых агломератов, но с расплывшимися формами и размером до 200 нм (рис.1b), что позволяет предположить наличие на поверхности сажевых агломератов большого количества сконденсированных органических веществ. Вторую группу частиц

составляют примеси минеральных образований (золы). Эти частицы могут достигать нескольких микрон и иметь разнообразную форму, характерную для кристаллизованных минеральных образований (рис.1с). Характерным отличием частиц СД-М от СД-Д

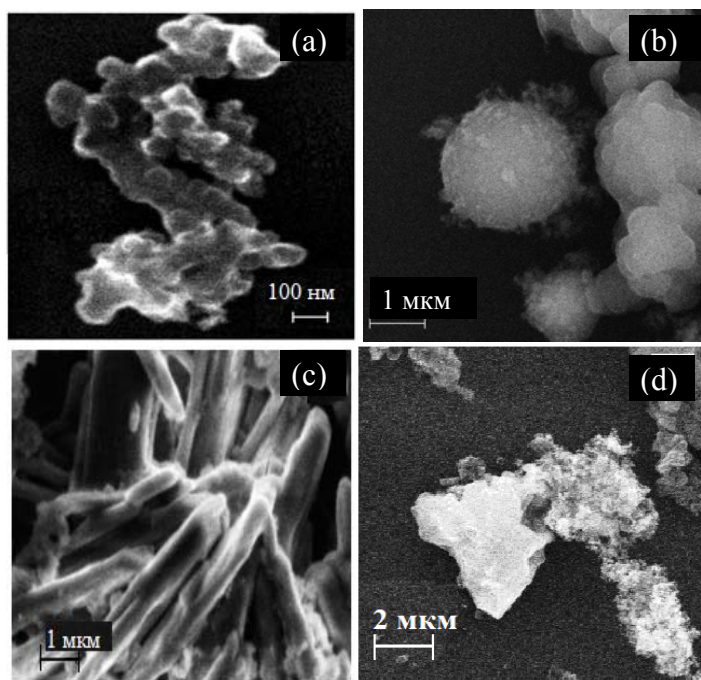


Рис.1. СЭМ фото: а) типичные сажевые агломераты в частицах СД-Д, б) агломераты частиц сажи, покрытые сконденсированной органикой (справа), обугленная капля несгоревшего топлива (слева) частиц СД-М, с) микрочастицы золы в СД-М эмиссии, d) крупные частицы примесей в ДДНТ эмиссии.

является присутствие обугленных частиц сферической формы размером до нескольких микрометров, которые формируются в результате пиролиза, окисления и карбонизации несгоревших капель вязкого мазутного топлива (рис.1б).

Анализ частиц ДДНТ и ГТД, показал наличие двух групп частиц: группы сажевых агломератов, состоящей из первичных частиц размером 50-70 нм (рис.1.d) и группы минеральных образований различных форм и размеров. Отличительной особенностью группы минеральных образований ДДНТ от данной группы в частицах СД-Д и СД-М, ГТД является наличие большого количества частиц крупного размера от 1 до 10 мкм, обладающих кристаллической формой, характерной для солей (рис.1.d). Наличие обугленных капель несгоревшего топлива – отличительный признак сжигания загрязненного мазутного топлива, такие частицы не формируются при сжигании более чистых дизельных и авиационных топлив.

Элементный анализ состава частиц показал, что все частицы помимо кислорода и углерода содержат большое количество примесей, состав которых определяется видом сжигаемого топлива. Сравнительный анализ усредненного элементного состава примесей во всех группах частиц СД-М, СД-Д, ДДНТ и ГТД представлен на рис.2а для процентного содержания частиц, содержащих данный элемент. А на рис. 2.б представлено среднее значение количества обнаруженных примесей в частицах. Самым распространенным элементом среди примесей является сера, ее содержат 95% частиц

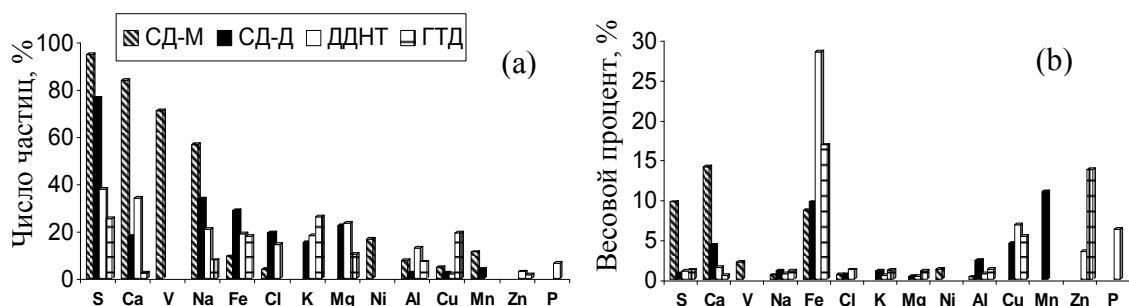


Рис.2. а) Процент частиц, содержащих примеси и б) усредненные количества данных примесей в частицах СД-Д, СД-М, ДДНТ и ГТД.

СД-М, 76% частиц СД-Д, около 38% частиц ДДНТ и 25% частиц ГТД в среднем количестве 9.6 % вес., 0.8 % вес., 1.1 % вес., и 1 % вес., соответственно. Наиболее вероятно, что сера накапливается на частицах в процессе конденсации газов SO_2 и H_2SO_4 в выхлопе двигателя. Характерной особенностью частиц, эмитируемых при сжигании мазутного топлива, является наличие большого количества S, V, Ni и Ca, вероятно присутствующих в виде оксидов или солей. Отличительной особенностью элементного состава частиц ДДНТ является наличие фосфора, являющегося присадкой смазочных масел, который не был обнаружен в частицах, эмитируемых авиационным и морским дизельным двигателем.

В составе частиц СД-Д также обнаруживаются щелочные, щелочно-земельные и переходные металлы Na, K, Ca, Mg, Al, Fe, Cu и Mn. Примесь железа присутствует во всех четырех эмиссиях. Около 30% частиц СД-Д содержат Fe, а в некоторых частицах его содержание достигает 65 % вес. В составе частиц СД-М также присутствует Fe, но только в 9% частиц, и его максимальное количество не превышает 22 % вес. в частицах ДДНТ и ГТД около 18% частиц содержат примесь железа со средним значением 28 % вес. и 16 % вес. соответственно.

Одним из наиболее важных физико-химических свойств аэрозолей горения, определяющих их взаимодействие с молекулами воды в атмосфере, является количество водорастворимых веществ. Водорастворимая фракция (ВРФ) является параметром теории Кохлера, определяющим критическое пересыщение, необходимое для активации аэрозоля как ОЯК [7]. В данной работе для частиц, эмитируемых морским транспортом, получены значения ВРФ: 18.7% для СД-Д и 44.3% для СД-М. Столь высокие значения не типичны для эмиссии других двигателей, для ГТД и ДДНТ значения ВРФ составляют 13.5 и 14.7 % вес., соответственно.

Анализ ВРФ частиц, проведенный методом ИХ, демонстрирует разнообразный состав. В ВРФ частиц СД-М доминируют ионы сульфатов SO_4^{2-} ~ 20.2 % вес. и кальция Ca^{2+} ~5.6 % вес., их одновременное присутствие указывает на наличие большого количества солей CaSO_4 . Следует также ожидать присутствия солей Na_2SO_4 , K_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и MgSO_4 на поверхности частиц СД-М, на что указывает наличие ионов K^+ , Na^+ , NH_4^+ , Mg^{2+} . Наличие ионов NO_3^- , NO_2^- , Cl^- , F^- и PO_4^{3-} определяет присутствие неорганических солей натрия, калия и аммония, хорошо растворимых в воде. Большой процент органических ионов (ацетата, формиата и оксалата) указывает на наличие уксусной, муравьиной и щавелевой кислоты и/или их солей на поверхности частиц. В частицах эмиссии СД-Д содержится почти в 28 раз меньше SO_4^{2-} и в 18 раз меньше Ca^{2+} , но при этом частицы СД-Д содержат более высокие концентрации ионов NO_3^- и NH_4^+ по сравнению с частицами СД-М. Такое разнообразие ионного состава ВРФ не типично

для аэрозолей, эмитированных автомобильным и авиационным двигателями. Анионы ВРФ частиц ДДНТ в основном представлены сульфатами и фосфатами. Концентрация фосфатов в частицах ДДНТ максимальна и составляет 2 % вес., что на два порядка выше, чем для других частиц. Данные по фосфат-ионам хорошо согласуются с результатами ЭДС анализа, согласно которому фосфор обнаружен только на частицах ДДНТ эмиссии (рис.2). Катионы ДДНТ эмиссии представлены NH_4^+ , Na^+ , Ca^{2+} с незначительным количеством Mg^{2+} и K^+ .

Анализ рамановских спектров большого числа индивидуальных частиц СД-Д, показал, что более 75% исследованных частиц содержат только характерные для структуры частиц сажи пик «G» (около 1580 см^{-1}), обусловленный плоскостными колебаниями скелета с полиароматическими связями С=С микрокристаллитов графита и «D» пик (около 1350 см^{-1}), связанный с колебаниями полиароматических колец микрокристаллитов маленького размера (рис.3). Примерно 20% всех проанализированных частиц содержат примеси оксида железа Fe_2O_3 . Кроме того, в частицах СД-Д обнаружено около 4% частиц, содержащих сульфаты.

Рамановские спектры частиц СД-М демонстрируют значительно более разнообразный состав по сравнению с СД-Д. Около 12% частиц содержат примеси сульфата кальция, 9% частиц- сульфатов других элементов (рис.3). Частицы СД-М содержат карбонат кальция, который идентифицируется по полосам спектров при 155 , 280 , 711 и 1086 см^{-1} .

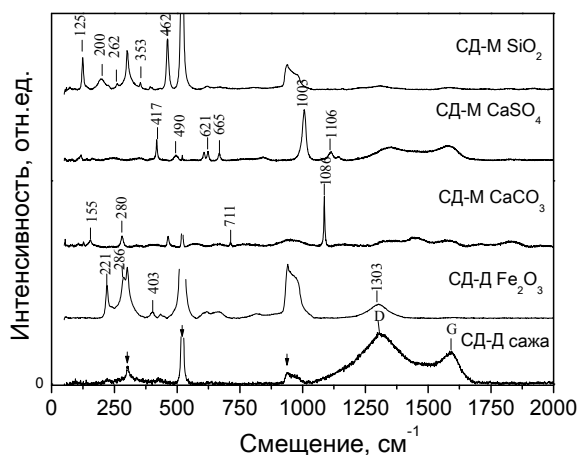


Рис. 3. Рамановские спектры различных частиц в эмиссиях СД-Д и СД-М.

Наличие большого количества частиц, содержащих CaSO_4 и CaCO_3 , в СД-М эмиссии хорошо согласуется с данными ИХ. В частицах СД-М обнаружен оксид кремния SiO_2 , его наличие обусловлено примесью алюмосиликатов в мазутном топливе, он не был обнаружен в частицах СД-Д, эмитированных при сжигании более чистого дизельного топлива.

Химия поверхности углеродсодержащих частиц определяется наличием функциональных групп, принадлежащих либо остову элементарного углерода, либо органическим и неорганическим соединениям на поверхности частиц. Они идентифицируются при интерпретации полос поглощения ИК спектров. ИК спектры частиц СД-Д, СД-М, ДДНТ и ГТД представлены на рис. 4а,б. Одна из самых интенсивных полос поглощения около 1605 см^{-1} обусловлена колебаниями ароматических С=С связей, активированных наличием кислородосодержащих групп. Вместе с полосами поглощения внеплоскостных деформационных и валентных

колебаний С-Н в диапазонах 675-900 и 3030-3075 см^{-1} в ароматических кольцах она однозначно указывает на наличие полиароматических соединений в данных частицах. Две характерные полосы антисимметричных и симметричных валентных колебаний С-Н связей в CH_2 -группах в диапазоне 2850-2927 см^{-1} вместе с полосой их деформационных колебаний около 1440 см^{-1} относятся к алканам, алкинам и алкенам, а также алкилпроизводным бензола. Колебания связей С=С и С-Н представляют спектральные проявления поверхностных неполярных гидрофобных функциональных групп. Наибольшая концентрация алкенов идентифицируется на частицах ДДНТ и ГТД, поскольку помимо наиболее интенсивных полос деформационных колебаний алкенов в диапазоне 900-1005 см^{-1} присутствуют менее интенсивные колебания С=С групп алкенов при 1680 см^{-1} .

Степень гигроскопичности углеродсодержащих частиц определяется наличием кислородосодержащих функциональных групп С=О, С-О и О-Н, способных образовывать водородные связи с молекулами воды. Интенсивная полоса колебаний карбонильных групп С=О около 1735 см^{-1} в спектрах частиц СД-Д и СД-М указывает на наличие карбоновых кислот, кетонов, альдегидов, ангидридов и сложных эфиров. Полоса в спектре СД-М с максимумом при 2549 см^{-1} , относящаяся к колебаниям О-Н связи в карбоновых кислотах, указывает на высокую концентрацию карбоновых кислот, и, следовательно, карбоксильных функциональных групп С(О)ОН, образующих самую прочную водородную связь на поверхности частиц сажи.

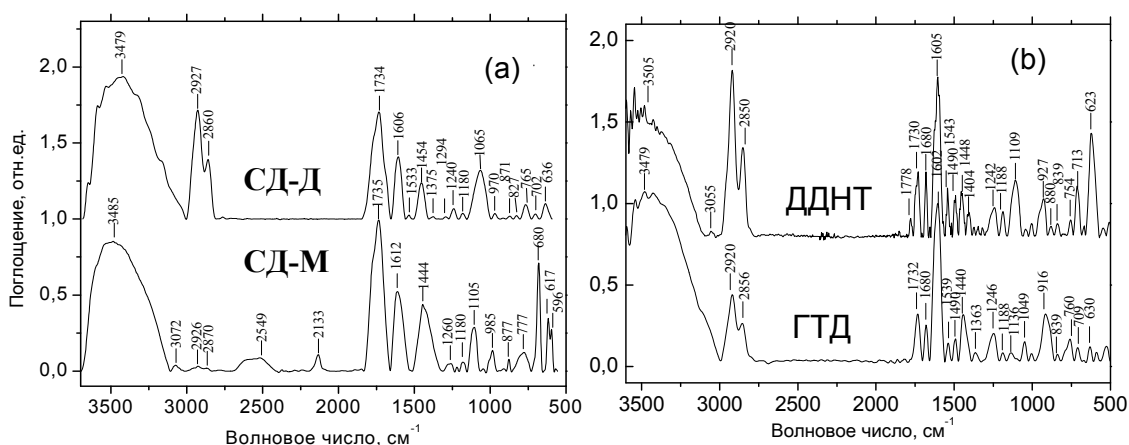


Рис.4. ИК спектры частиц а) СД-Д и СД-М и б) ДДНТ и ГТД.

Отличительной особенностью ИК спектра частиц ДДНТ является наличие полосы при 1778 см^{-1} , обусловленной колебаниями С=О групп ангидридов, галогенангидридов или органических карбонатов. Одна из самых широких полос в спектрах с максимумом в диапазоне 3479-3505 см^{-1} относится к характеристическому поглощению групп О-Н. В пределах этой полосы выделяются несколько характеристических колебаний в спиртах, фенолах, карбоновых кислотах. Полосы колебаний групп С-О-С простых эфиров и групп С-О простых и сложных эфиров, спиртов, фенолов наблюдаются на поверхности всех частиц в диапазоне 1050-1300 см^{-1} . Предполагается, что соотношение интегральных интенсивностей колебаний карбонильных групп С=О_{карб} около 1735 см^{-1} и колебаний алифатических С-Н_{алиф} групп в диапазоне 2927-2850 см^{-1} определяет степень окисления поверхности частиц. Соотношение С=О_{карб}/С-Н_{алиф} для образцов СД-М, СД-Д, ДДНТ и ГТД составляет 33,9, 1, 0,2, 0,3, соответственно.

В ИК спектрах идентифицируются полосы колебаний неорганических солей нитратов/нитритов, аммония и карбонатов в диапазонах $827-839\text{ см}^{-1}$, $1430-1390\text{ см}^{-1}$ и $860-880\text{ см}^{-1}$. Полосы колебаний при 1004 и 1043 см^{-1} частиц ДДНТ, отсутствующие на спектрах других эмиссий, обусловлены колебаниями фосфат-ионов. Наличие полос при 596 , 680 , 985 и 1105 см^{-1} в спектре СД-М указывает на содержание большого количества CaSO_4 , а при 617 см^{-1} – на Na_2SO_4 и K_2SO_4 . Полосы при 877 и 1180 см^{-1} идентифицируют сульфат-ионы в составе серной кислоты на поверхности частиц. Аналогично, полосы в спектрах частиц СД-Д при 871 , 1065 и 1180 см^{-1} соответствуют колебаниям сульфат-ионов в серной кислоте, а при 636 см^{-1} – в Na_2SO_4 , Mg_2SO_4 , K_2SO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Полосы колебаний, характерные для серной кислоты, также проявляются в спектрах частиц ГТД и ДДНТ. Две широкие полосы при 623 и 1109 см^{-1} в спектрах частиц ДДНТ указывают на наличие сульфатов, принадлежащих Na_2SO_4 и $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Интерпретация полос ИК спектров частиц полностью согласуется с данными по составу водорастворимой неорганической и органической фракций, полученными методами ИХ и газовой хроматомасс-спектрометрии (ГХ-МС).
Основные результаты главы 1 опубликованы в [A[1]-A[5]].

Вторая глава. Анализ элементного состава аэрозолей горения, эмитированных двигателями транспортных систем, показал, что в составе всех исследуемых частиц присутствует железо (рис.2). Наличие примеси металлических компонент в аэрозолях горения обусловлено примесями и присадками в топливе, а также коррозией металлических частей двигателя. Металлосодержащие присадки специально вводятся в топливо в форме металлосодержащих органических соединений или наночастиц [8] для эффективной регенерации фильтров путем выгорания частиц сажи. Даже малые примеси металлических оксидов в продуктах горения могут действовать как доноры кислорода и, таким образом, значительно увеличивать скорость окисления частиц сажи.

С целью изучения физико-химических свойств аэрозолей горения, содержащих примесь железа, была разработана методика создания образцов сажи с разным содержанием железа путем введения паров $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в смесь пропан/воздух. Морфология и элементный состав смоделированных образцов анализировался методом СЭМ/ЭДС. Результаты анализа представляют собой многомерную матрицу данных для весовых процентов С, О и Fe. Они обрабатывались при помощи кластерного анализа (КА), который является хорошо развитой техникой анализа многомерных данных [9]. КА состава индивидуальных частиц позволяет разделить частицы на четыре группы: «сажа», «элементный углерод», «окисленная сажа» и «сажа с оксидом железа».

Образец пропановой сажи без примеси Fe демонстрирует морфологические признаки двух групп: 94.2% частиц относятся к группе «сажа» с типичной морфологией аэрозолей горения, состоящих из цепочечных агломератов первичных частиц диаметром от 20 до 100 нм (рис.5а) и небольшим количеством частиц (5.8%), состоящих только из углерода, представляющих группу «элементный углерод». В группе «сажа» содержится в среднем С ~ 98.9% и О ~ 1.1%. В образцах, содержащих 17 и 24 % вес. Fe, идентифицируются частицы из группы «сажа», но их количество уменьшается до 41.5% и 21.1%, соответственно. При содержании в образце 53 % вес. Fe частицы «сажи» исчезают, демонстрируя полное изменение механизма образования сажи при высоком содержании паров $\text{Fe}(\text{CO})_5$ в пламени. Концентрация частиц группы «элементный углерод», наоборот, растет и приближается к 24.7% для образцов, содержащих 17 % вес. Fe. На рис. 5.b показано СЭМ фото частицы из второй группы для образца, содержащего 17 % вес. Fe. Увеличение содержания железа в образце до 24

% вес. приводит к замене группы «элементарный углерод» на группу «окисленная сажа» (рис.5.с) со значительно более высоким содержанием кислорода, чем для группы

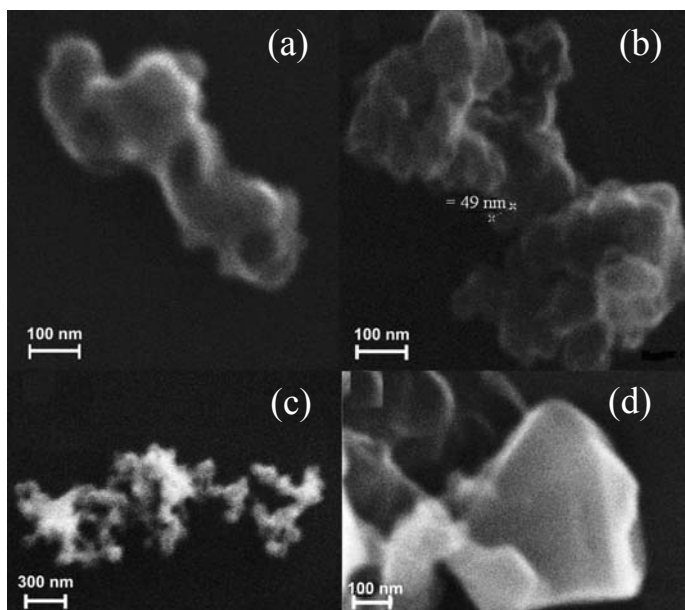


Рис. 5. СЭМ фото: а) частицы первой группы «сажа» в образце без железа, б) частицы второй группы «элементарный углерод» в образце, содержащим 17 % вес. Fe, с) частицы третьей группы «окисленная сажа» в образце, содержащим 24 % вес. Fe, и d) частицы четвертой группы «сажа с оксидом железа» в образце, содержащим 53 % вес. Fe.

«сажа». Концентрация этой группы довольно высокая, 24.9%. Группы «сажа» и «окисленная сажа» составляют одну треть всех частиц в образце, содержащем максимальную примесь железа 53 вес.%. Остальные две трети частиц данного образца принадлежат группе «сажа с оксидом железа», которая содержит С, О и Fe (рис.5.d). Ее концентрация возрастает от 33.8% для образца, содержащего 17 % вес. Fe до 66.9% для образца с содержанием железа 53 вес. %. Отношение Fe/O в четвертой группе составляет примерно 2.1 для образцов, содержащих 17 или 24 % вес. Fe и 2.4 для образца, содержащего 53 % вес. Fe. Данный факт может свидетельствовать о формировании одного и того же вещества в пламени, вероятнее всего, оксида железа Fe_2O_3 .

В ИК спектре образца без примеси Fe идентифицируется полный набор характерных ИК полос ароматических, алифатических соединений и карбоновых кислот (рис.6). Полосы при 1602 и 1444 см^{-1} , при 3041 см^{-1} и набор полос в диапазоне $675-900\text{ см}^{-1}$ относятся к валентным колебаниям связей $C=C$, $C-H$ и внеплоскостным колебаниям $C-H$ в ароматических соединениях, соответственно. Полосы при 956 и 1273 см^{-1} соответствует деформационным колебаниям $O-H$ и $C-O$ групп в карбоновых кислотах. Полоса при 1703 см^{-1} относится к колебаниям $C=O$ группы в карбоновых кислотах, сложных эфирах, альдегидах и кетонах. ИК полосы валентных колебаний $C-H$ алифатических метиленовых групп CH_2 алканов идентифицируются при 2920 и 2850 см^{-1} . Полоса при 1444 см^{-1} объединяет несколько характеристичных полос $C-H$ алифатических групп, $O-H$ гидроксильных групп карбоновых кислот и $C=C$ ароматических соединений. Полосы колебаний при 1165 , 1078 и 1028 см^{-1} связаны с валентными колебаниями $C-O$ групп в эфирах и спиртах. Полоса колебаний при 1777 см^{-1} является отличительной характеристикой колебаний $C=O$ группы ангидридов.

Широкая полоса колебаний О-Н группы в диапазоне 3000-3600 см^{-1} объединяет несколько полос колебаний гидроксильных групп в спиртах, фенолах и карбоновых кислотах.

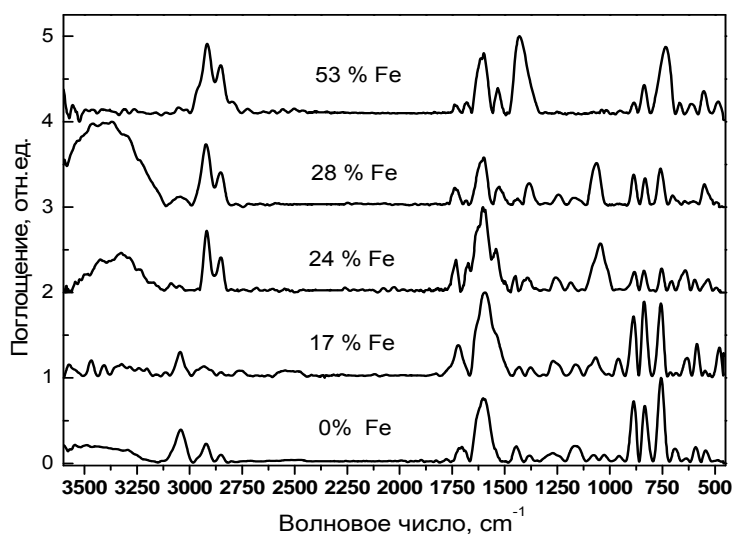


Рис. 6. ИК спектры образцов с разным содержанием железа, указаны весовые проценты.

Увеличение содержания железа в образцах до 24 % вес. приводит к существенному изменению ИК спектра (рис.6): исчезают полосы в диапазонах 1740-1830 и 910-960 см^{-1} , что указывает на отсутствие ангидридов и уменьшение количества карбоновых кислот, но появляется полоса при 1674 см^{-1} , обусловленная колебаниями С=О группы в хинонах или кетонах. Анализ соотношений интегральных интенсивностей полос С-Н ароматических соединений при 3049 см^{-1} (С-Н_{аром}), С=О колебаний карбоновых кислот в диапазоне 1700-1750 см^{-1} (С=О_{карб}) и С=О колебаний хинонов около 1680 см^{-1} по отношению к С-Н колебаниям алифатических соединений при 2918 и 2850 см^{-1} (С-Н_{алиф}) показал, что соотношения С-Н_{аром}/С-Н_{алиф} и С=О_{карб}/С-Н_{алиф} уменьшаются с увеличением содержания железа в частицах сажи, что указывает на уменьшение концентрации ароматических соединений и карбоновых кислот с

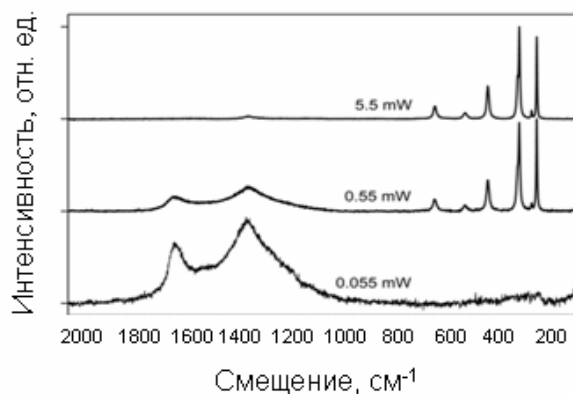


Рис.7. Рамановские спектры частицы сажи, содержащей 28 вес.% Fe, полученные при разной мощности лазера.

увеличением содержания железа по отношению к алифатическим соединениям. Соотношение $C=O_{\text{хинон}}/C-H_{\text{алиф}}$ увеличивается с увеличением содержания железа в образцах. В итоге спектр образца, содержащего Fe 53 % вес., демонстрирует меньшее число ИК полос, чем спектры образцов с более низким содержанием железа, в соответствии с уменьшением и исчезновением многих органических соединений.

Анализ образцов с различным содержанием железа методом рамановской спектроскопии показал присутствие Fe_2O_3 только после окисления образцов в присутствии кислорода (рис.7). Рамановский спектр образца, содержащего 28 % вес. Fe, до обработки демонстрирует характерные для сажи пики «G» и «D». Термическое воздействие на частицу при увеличении мощности лазера до 1% приводит к появлению на спектрах характеристических полос гематита $\alpha-Fe_2O_3$ (рис.7) в результате эффективного выгорания органики. Дальнейшее увеличение мощности лазера до 10% приводит к трансформации частиц сажи в частицы оранжевого цвета, на спектре присутствуют только характеристические полосы гематита $\alpha-Fe_2O_3$. Следовательно, при термической обработке происходит трансформация железа из аморфной формы в кристаллическую.

Основные результаты главы 2 опубликованы в А[6].

Третья глава посвящена исследованию процессов взаимодействия аэрозолей горения, эмитированных транспортными системами, с молекулами воды. Степень гигроскопичности аэрозолей горения и их способность образовывать ОЯК определяется химией поверхности и содержанием водорастворимого вещества. Высокая ОЯК активность аэрозолей горения может приводить к изменению микрофизики облаков и инициированию дополнительной облачности, поэтому одним из наиболее актуальных вопросов является определение степени гигроскопичности и способности аэрозолей горения образовывать ОЯК/ЯЛ. Анализ химического состава атмосферных частиц показал влияние органических соединений на гигроскопичные свойства частиц [10]. Однако вопрос о том, какие органические вещества способствуют поглощению воды (гидрофилизуют поверхность), а какие препятствуют (гидрофобизируют поверхность), и как эти факторы зависят от источника эмиссии аэрозолей горения остается неясным. Согласно фундаментальным основам взаимодействия молекул воды с углеродными адсорбентами, оно определяется наличием на поверхности частиц активных центров, с которыми молекулы воды способны образовывать водородные связи [11]. Активными центрами являются различные кислородсодержащие функциональные группы: O-H, C-O, C=O, идентифицированные в ИК спектрах изученных частиц (рис.6). При увеличении относительной влажности (RH) происходит образование водородных связей между свободными и уже адсорбированными молекулами воды, которые становятся центрами для дальнейшей адсорбции, начинается образование трехмерных кластеров [12]. При дальнейшем увеличении относительной влажности происходит слияние кластеров и формирование пленки воды. В случае, когда на поверхности частиц сосредоточенно водорастворимое вещество, взаимодействие молекул воды происходит по механизму растворения (абсорбции), при этом поглощение воды может существенно увеличиваться. В лабораторном эксперименте степень гигроскопичности частиц можно определить путем измерения количества адсорбированной на поверхности воды в зависимости от RH (изотерм адсорбции). Сравнительный анализ изотерм адсорбции молекул воды на частицах сажи различного состава, от элементарного углерода до сложных соединений с большим количеством водорастворимой фракции, показал, что формирование пленки воды на поверхности можно рассматривать как меру, которая

разделяет гигроскопичные и негигроскопичные частицы [13]. Данный подход был предложен в качестве основы для развития новой концепции количественного определения поглощения паров воды частицами сажи, которая позволяет провести количественный анализ процессов гидратации на поверхности аэрозолей горения. Если частицы сажи состоят в основном из элементарного углерода или содержат на поверхности органические вещества низкой полярности, они являются гидрофобными, их изотерма во всем интервале RH вплоть до насыщения не достигает области существования пленки воды на поверхности частиц соответствующего размера. Условие формирования пленки воды определяется на основе термодинамических условий существования воды на поверхности частиц заданного размера.

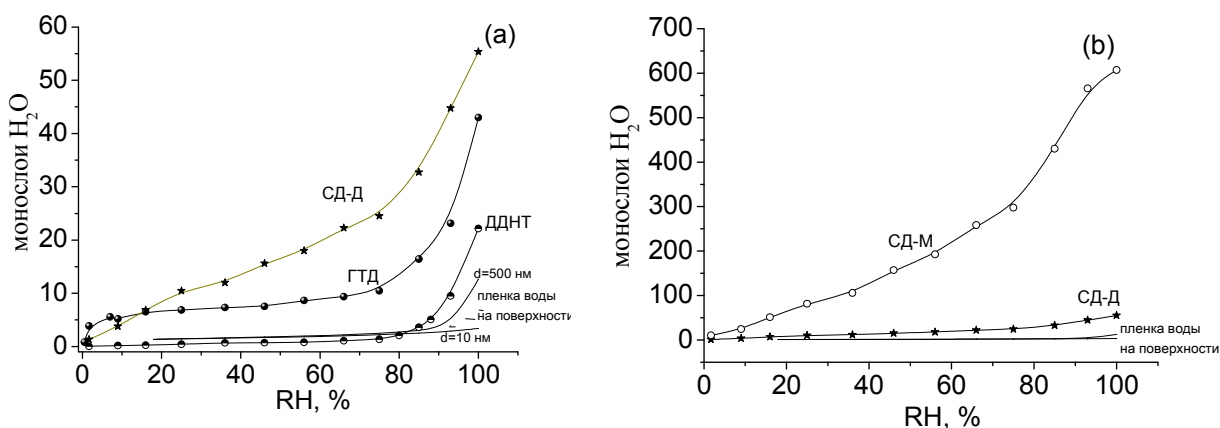


Рис.8. Изотермы адсорбции воды на частицах а) ДДНТ, ГТД и СД-Д и б) СД-Д и СД-М Показана область существования пленки воды на поверхности частиц диаметром $d = 10$ и 500 нм.

Изотерма адсорбции гидрофильных частиц пересекает область существования пленки воды. Формирование пленки воды на гидрофильной поверхности необходимо для смачивания поверхности частицы и формирования ОЯК. Если на поверхности частиц сосредоточено большое количество растворимого вещества, изотерма адсорбции молекул воды на них значительно выше, чем область существования пленки воды на поверхности частиц соответствующего размера, и такие частицы могут быть отнесены к гигроскопичным.

На рис. 8.а,б представлены изотермы адсорбции молекул воды на частицах СД-Д, СД-М, ДДНТ и ГТД. Область существования пленки воды представлена для частиц диаметром от 10 до 500 нм, показаны нижняя и верхняя границы, соответственно. Анализ показывает, что аэрозоли горения, эмитированные наземным транспортом, являются гидрофильными, а эмитированные морским транспортом и авиацией - гигроскопичными. Частицы СД-М демонстрируют чрезвычайно высокую степень гигроскопичности, около 24 монослоев воды находится на поверхности при RH около 10%, и 607 монослоев воды конденсируются при насыщении (рис.8.б).

В качестве лабораторного подхода к исследованию механизма взаимодействия частиц сажи с молекулами воды в данной работе предложено создание набора образцов, моделирующих структуру сажи, состоящей из элементарного углерода с органическими и неорганическими нанесенияами, идентифицированными на поверхности аэрозолей горения, эмитированных транспортными системами.

Графитированная термическая сажа (ГТС), полученная высокотемпературной обработкой термической сажи при 3000°C в потоке азота, была выбрана в качестве основы для модифицирования, как модель микроструктуры сажи. Лабораторное моделирование проводилось путем нанесения на поверхность ГТС заданных количеств органических и неорганических веществ разных классов. Качество смоделированных образцов исследовалось методом ИК спектроскопии. На рис. 9 представлены ИК спектры образцов с нанесенными фенолом, гексадеканом и стеариновой кислотой. ИК спектры образцов смоделированных саж демонстрируют полосы поглощения, характерные для органических веществ, нанесенных на поверхность. Спектр образца с нанесенным гексадеканом демонстрирует характеристические полосы поглощения алканов: валентные колебания групп С-Н с максимумами поглощения 2927 и 2856 см^{-1}

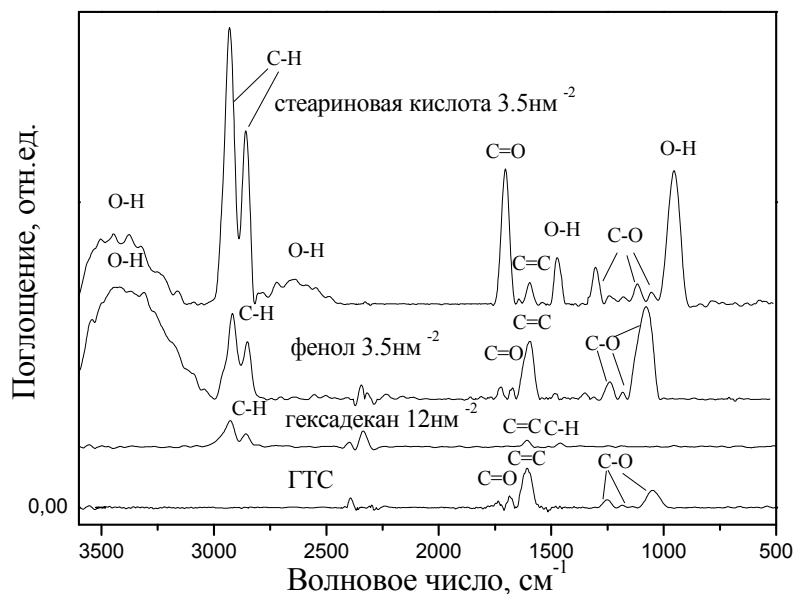


Рис.9. ИК спектры частиц ГТС и частиц ГТС с нанесением различных веществ, помечены вещества, количество нанесенного, функциональные группы.

и деформационные колебания групп С-Н с максимумом при 1460 см^{-1} . Полоса при 1606 см^{-1} , присутствующая на спектрах всех образцов – характерная полоса колебаний С=С графитированной термической сажи. На спектре частиц ГТС с нанесенным фенолом помимо полос валентных колебаний групп С-Н присутствуют характеристические полосы поглощения фенола – широкая колоса валентных колебаний гидроксильной группы в области $3600\text{-}3000\text{ см}^{-1}$ и валентных колебаний С-О групп с максимумами при 1078 , 1182 и 1240 см^{-1} . На спектре ГТС с нанесенной стеариновой кислотой также присутствуют полосы поглощения валентных колебаний алифатических групп С-Н при 2929 и 2858 см^{-1} . Характеристические полосы поглощения валентных колебаний гидроксильных групп карбоновых кислот обнаруживаются не только в виде широкой полосы в области $3000\text{-}3600\text{ см}^{-1}$, но и в области $2700\text{-}2500\text{ см}^{-1}$, а полосы поглощения их деформационных колебаний проявляются при 954 см^{-1} . Полосы валентных колебаний карбонильной группы С=О при 1703 см^{-1} вместе с полосами валентных колебаний С-О групп однозначно указывают на нанесение стеариновой кислоты на поверхность ГТС.

На рис.10а сопоставлены интенсивности полос колебаний карбонильной группы С=О около 1740 см^{-1} для образцов с различными нанесениями тримеллитовой кислоты.

Средние значения интегральных интенсивностей этих полос в диапазоне 1710 – 1850 см^{-1} в зависимости от количества нанесения представлены на рис. 10.b. Для спектров всех образцов интегральные интенсивности увеличиваются линейно с увеличением нанесения тримеллитовой кислоты, а величина достоверности аппроксимации составляет $R^2 = 0.977$, что указывает на высокую степень точности и контролируемости количества нанесения веществ на поверхность частиц.

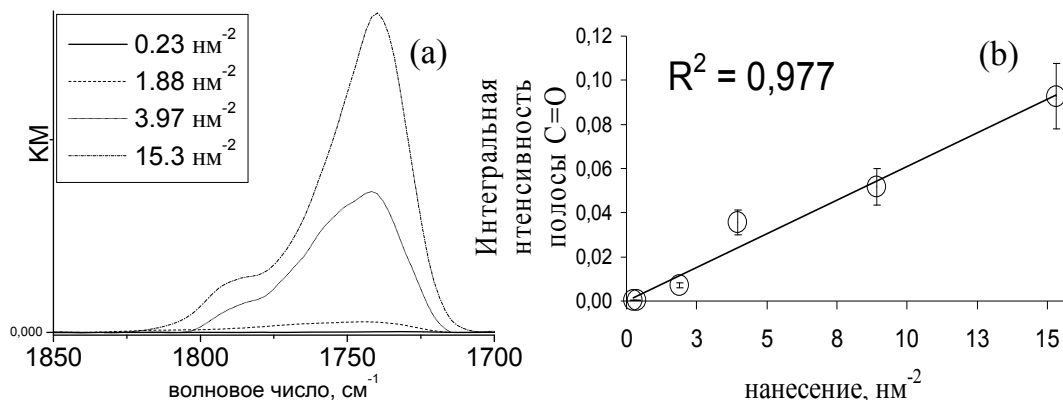


Рис.10. а) Интенсивность полос валентных колебаний карбонильной группы C=O для частиц ГТС с разным количеством нанесенной тримеллитовой кислоты; б) Зависимость интегральной интенсивности полосы колебаний C=O при 1740 см^{-1} от количества тримеллитовой кислоты на частицах ГТС. Указана достоверность аппроксимации R^2 .

Количественный анализ ИК спектров частиц с различными нанесениями тримеллитовой кислоты вместе с качественным анализом спектров определяют высокую степень качества образцов, получаемых методом лабораторного модифицирования поверхности.

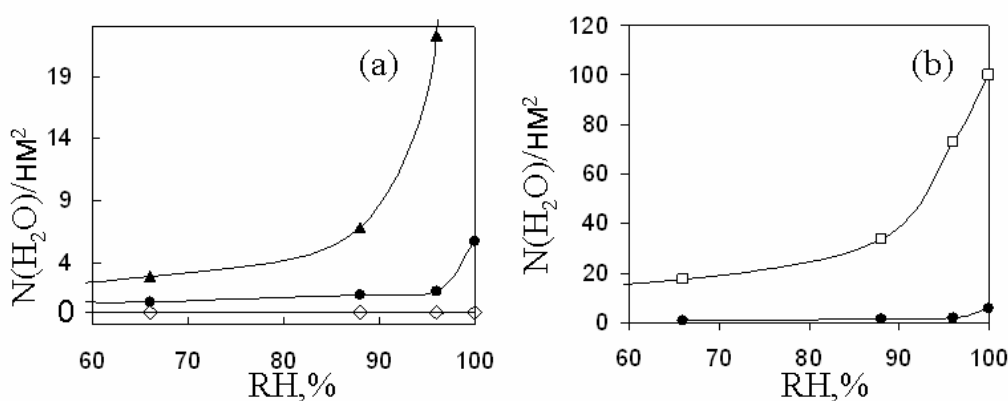


Рис.11. Изотермы адсорбции воды на а) ГТС саже с нанесением ализарина S 3.5 nm^{-2} (\blacktriangle) и гексадекана 12 nm^{-2} (\diamond); б) ГТС сажи с нанесением серной кислоты 3.5 nm^{-2} (\square). Изотерма адсорбции воды на ГТС обозначена символом (\bullet).

Измерение изотерм адсорбции на смоделированных частицах саж демонстрируют влияние различных органических/неорганических соединений на степень

гигроскопичности. Наличие на поверхности сажи алифатических и ароматических углеводов приводит к эффекту гидрофобизации. Например, нанесение на ГТС гексадекана полностью подавляет способность частиц адсорбировать воду (рис.11.а). Сравнение ИК спектров частиц ГТС и ГТС с нанесенным гексадеканом демонстрирует эффект подавления остаточных активных центров на поверхности ГТС после ее модифицирования алканом (рис.9). После нанесения гексадекана в спектре частиц исчезают все полосы, соответствующие поглощению групп С=О и С-О, остаются только полосы, соответствующие колебаниям С-Н групп. Наличие на поверхности частиц только гидрофобных С-Н групп приводит к полной гидрофобизации поверхности. Серная кислота и ионные соединения вносят наибольший вклад в гигроскопичность (рис.11.а,б). Слабо полярные ароматические соединения, содержащие хиноновые и гидроксильные группы, а также длинноцепочечные алифатические кислоты с карбоксильными группами, образуют слабую водородную связь с молекулами воды и поэтому существенно не изменяют величины адсорбции воды. Способность органических кислот гидрофилизировать поверхность коррелирует с их константами кислотности и растворимостью в воде. Увеличение числа карбоксильных групп в моно-, ди-, и три – карбоновых кислотах приводит к увеличению адсорбционной способности частиц. Проведенное исследование позволяет сделать вывод, что высокая степень гигроскопичности частиц СД-М (рис.8б) обусловлена высокой концентрацией сульфат – ионов и высоким количеством ВРФ на поверхности частиц.

Для установления связи между физико-химическими свойствами частиц сажи, степенью гигроскопичности и способностью образовывать ОЯК и ЯЛ проведены эксперименты по определению доли активированных частиц, как ОЯК, и эффективности гетерогенного замерзания капель воды на модельных образцах с известными свойствами и частицах, эмитированных транспортными системами.

В экспериментах по определению способности частиц образовывать ОЯК в качестве представителя гидрофобных аэрозолей горения были выбраны частицы сажи ГТС и ГТС с нанесенным гексадеканом, образец с нанесением серной кислоты был выбран для демонстрации влияния сульфатов, для определения влияния органических водорастворимых веществ был выбран образец с нанесением глюкозы. Для определения роли активных центров в способности аэрозолей горения образовывать ОЯК был выбран образец окисленной сажи, приготовленный обработкой смесью H_2SO_4/HNO_3 в соотношении 2.5:1. Согласно концепции определения гидрофобных и гидрофильных аэрозолей в атмосфере окисленная сажа является гидрофильной, а сажа с нанесением глюкозы является гигроскопичной.

На рис. 12 а,б представлена доля активированных частиц, как ОЯК, в зависимости от диаметра при 1% пересыщения по парам воды. Она определялась как отношение полного числа частиц, вошедших в счетчик ОЯК, к числу сформировавшихся на выходе из счетчика капель. Максимальная доля активированных частиц ГТС не превышает 1.5% для частиц размером 300 нм. Нанесение гидрофобного гексадекана приводит к падению доли активированных частиц до 0.5%. Способность частиц ГТС и ГТС с нанесенным гексадеканом образовывать ОЯК полностью согласуется с их адсорбционной способностью и доказывает, что наличие гидрофобных веществ на поверхности аэрозолей горения приводит к подавлению их способности образовывать ОЯК. При анализе ОЯК активности окисленной гидрофильной сажи и гигроскопичной сажи с нанесенной глюкозой доля активированных частиц возрастает (рис.12.б). Доля активированных частиц при наличии на поверхности серной кислоты достигает 100% уже при диаметре частиц около 180 нм (рис.12.б).

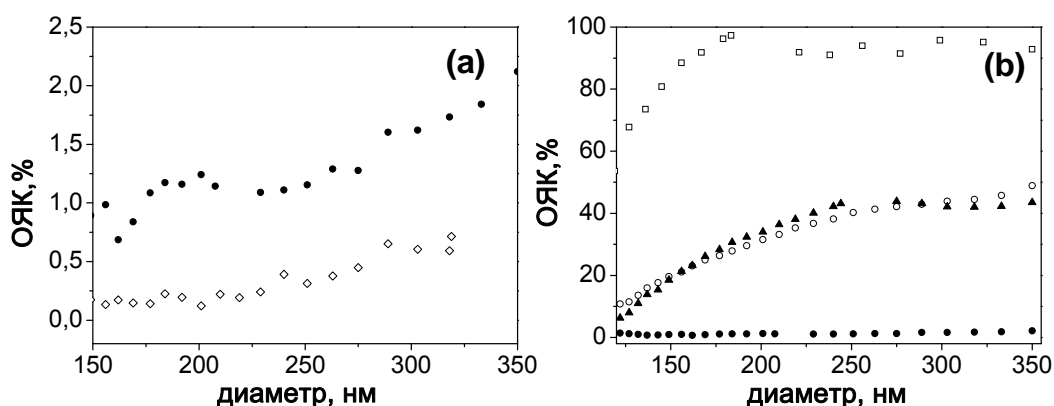


Рис.12. Доля ОЯК в зависимости от диаметра частиц при 1 % пересыщения для ГТС (●) и а) ГТС с нанесением гексадекана 12 нм^{-2} (◇), б) ГТС окисленной (▲), ГТС с нанесением глюкозы 15 нм^{-2} (○) и ГТС с нанесением серной кислотой (\square) 3.5 нм^{-2} .

Следовательно, способность аэрозолей горения образовывать ОЯК коррелирует со степенью их гигроскопичности. Максимальной способностью образовывать ОЯК обладают гигроскопичные аэрозоли горения, содержащие значительное количество сульфатов на поверхности. Поскольку аэрозоли горения, эмитированные морским транспортом и авиацией, являются гигроскопичными, а эмитированные наземным транспортом являются гидрофильными (рис.8.a,b), все они являются эффективными ОЯК.

Для определения способности частиц образовывать ЯЛ исследовалось замерзание ансамблей микрокапель воды, помещаемых на гидрофобную поверхность для минимизации площади контакта и растекания. Ячейка с каплями охлаждалась в термостате со скоростью $1.5 \pm 0.2^\circ/\text{мин}$. Замерзание капли, сопровождаемое выделением скрытой теплоты фазового перехода, приводило к локальному нагреву и резкому изменению температуры на фоне ее плавного падения при охлаждении. Этот момент времени идентифицировался как начало замерзания. С целью получения статистически достоверных данных в каждой серии экспериментов измерялся ансамбль из ста капель. Для тестирования методики было проведено несколько серий измерений замерзания ансамблей капель воды разного радиуса от 0.06 до 0.21 см. В данных экспериментах показано, что средняя температура замерзания \bar{T} падает с уменьшением объема капли, что качественно согласуется с результатами многочисленных экспериментов по замерзанию капель разного объема [14].

Для ансамбля чистых капель воды радиуса 0.13 см в данном эксперименте была определена температура замерзания $\overline{T_{H_2O}} = -11.5 \pm 2.1^\circ \text{C}$. Эффективность замерзания ансамбля капель с примесью сажи определялось разностью $\overline{\Delta T}$ между средней температурой замерзания капель суспензии \bar{T} и средней температурой замерзания капель чистой воды $\overline{T_{H_2O}}$. Для исследования влияния физико-химических свойств частиц на их способность образовывать ЯЛ был создан набор смоделированных саж с известными свойствами. В качестве основы для модифицирования была выбрана ацетиленовая сажа (АС), обладающая высокой структурной однородностью и малой плотностью. В качестве органических нанесений были выбраны представители классов алканов, ПАУ, карбоновых кислот: октакозан, антрацен, щавелевая кислота. Натриевая

соль сульфокислоты (ализарин S) была использована в качестве гидрофильного органического вещества, содержащего ионогенную группу.

Средняя температура замерзания ансамбля капель с примесью частиц АС составила $\bar{T} = -7.1 \pm 1.1^\circ\text{C}$. При RH=96% на частицах адсорбируется 2.2 мол/нм². Нанесение октакозана в количестве 3.5 нм² полностью гидрофобизует поверхность, при RH=96% на поверхности частиц адсорбируется всего 0.05 мол/нм², предотвращая даже малую смачиваемость. В итоге, измеренная средняя температура \bar{T} оказывается равной средней температуре замерзания капель чистой воды, $\bar{T}_{\text{H}_2\text{O}}$. Совсем немного по степени гидрофобности образцу с октакозаном уступает сажа с нанесенным антраценом 3.5 нм², ее адсорбционная способность при RH= 96% составляет 0.6 мол/нм², а \bar{T} в данном случае повышается до $9.6 \pm 1.5^\circ\text{C}$. Следовательно, гидрофобная поверхность частиц не стимулирует замерзание капель воды.

Для гидрофильных частиц ситуация изменяется. При одинаковом нанесении 0.7 нм² адсорбция на саже с ализарином S и со щавелевой кислотой при RH=96% существенно превышает адсорбцию на исходной АС и составляет 22.3 и 11.4 мол/нм², соответственно. Для капель с примесью сажи с ализарином S значение \bar{T} достигает самого высокого значения в данных экспериментах $-5.4 \pm 0.7^\circ\text{C}$. Ожидается, что увеличение нанесения ализарина S до 3.5 нм² должно дать еще больший эффект. При RH=96% на данном образце адсорбируется 184 мол/нм². Однако наблюдается растворение модификатора в воде и средняя температура замерзания ансамбля капель падает до $-11.6 \pm 1.5^\circ\text{C}$. Следовательно, большое количество растворимого вещества на поверхности сажи снижает способность к образованию ЯЛ. Таким образом, если на поверхности частиц сосредоточено большое количество ВРВ (случай гигроскопичных саж), то при погружении в воду оно может растворяться, что приводит к потере активных центров. В результате, сделан вывод о низкой льдообразующей способности гигроскопичных саж.

Полученный вывод подтвердился в экспериментах с частицами, эмитируемыми транспортными системами. Капли с примесью частиц ГТД, обладающих высокой степенью гидрофильности, и содержащих ВРФ~13.5%, показывают среднюю температуру замерзания $\bar{T} = -10.4 \pm 1.7^\circ\text{C}$. Аналогичный результат получился для капель с примесью частиц СД-Д, которые обладают еще более высокой гигроскопичностью. Их водорастворимая фракция составляет 18.7%, а температура замерзания $\bar{T} = -11.5 \pm 1.5^\circ\text{C}$ не отличается от температуры замерзания капель чистой воды. Полученный вывод согласуется с аргументами Флетчера [15], что поверхность относительно низкой полярности имеет преимущество для формирования льда по сравнению с полярной поверхностью. Следовательно, наиболее предпочтительной поверхностью для гетерогенного замерзания является поверхность гидрофильных частиц с достаточным количеством активных центров, но только при условии, что на их поверхности не содержится значительное количество водорастворимых веществ.

Основные результаты главы 3 опубликованы в А[1],А[7]-А[11].

В заключении сформулированы основные выводы и результаты диссертации:

1. Разработаны и применены комплексные оптические методы исследования многокомпонентных аэрозолей горения, эмитируемых морским, наземным транспортом и авиацией. Впервые разработан единый подход для характеристики широкого диапазона физико-химических свойств аэрозолей горения, определяющих их поведение в атмосфере. Получены данные об общих свойствах и отличительных особенностях частиц в зависимости от источника эмиссии и качества используемого топлива.
2. Проведено лабораторное моделирование физико-химических свойств многокомпонентных аэрозолей горения. Комплексными оптическими методами на основе инфракрасной и рамановской спектроскопии исследовано влияние железосодержащих примесей на структуру и состав частиц сажи, полученных введением примеси железа в смесь топливо/воздух.
3. Определена степень гигроскопичности аэрозолей горения, эмитированных морским, наземным транспортом и авиацией. Для моделирования состава аэрозолей и их способности адсорбировать воду проведено лабораторное модифицирование частиц сажи. Применение метода лабораторного моделирования состава аэрозолей горения позволило установить взаимосвязь между степенью гигроскопичности, способностью образовывать ОЯК и ядра льдообразования.

Основные результаты диссертации представлены в следующих публикациях:

- A[1]. Koehler K., DeMott P., Kreidenweis S., Popovicheva O., Petters M., Carrico C., Kireeva E., Khokhlova T., Shonija N. Cloud condensation nuclei and ice nucleation activity of hydrophobic and hydrophilic soot particles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11, 7906-7920. doi: [10.1039/b9o5334b](https://doi.org/10.1039/b9o5334b) (2009)
- A[2]. Popovicheva O., Kireeva E., Shonija N., Zubareva N., Persiantseva N., Tishkova V., Demirdjian B., Moldanová J., Mogilnikov V. Ship particulate pollutants: characterization in terms of environmental implications. *J. Environ. Monit.* 11, 2077-2086. doi:10.1039/B908180A (2009)
- A[3]. Поповичева О., Киреева Е., Тимофеев М., Шония Н., Могильников В. Углеродосодержащие аэрозоли в эмиссиях авиации и морского транспорта. *ИЗВЕСТИЯ РАН. ФАО.* 46, 368-375. (2010).
- A[4]. Киреева Е., Поповичева О., Тимофеев М., Шония Н. Физикохимия углеродосодержащих аэрозолей эмиссии морских кораблей. *Оптика атмосферы и океана.* 24, 459-467. (2011)
- A[5]. Kireeva E., Popovicheva O., Persiantseva N., Timofeyev M., Shonija N. Fractionation analysis of transport engine-generated soot particles with respect to hygroscopicity. *J. Atmos. Chem.* 64. 129-147. (2009)
- A[6]. Bladt H., Schmid J., Kireeva E.D., Popovicheva O.B., Persiantseva N.M., Timofeev M. A., Heister K., Uihlein J., Ivleva N.P., Niessner N. Impact of Fe content in laboratory-produced soot aerosol on its composition, structure and thermo-chemical properties. *Aerosol Science & Technology.* 46. 1337-1348. (2012)
- A[7]. Popovicheva O., Kireeva E., Shonija N., Khokhlova T. Water interaction with laboratory-simulated fossil fuel combustion particles. *J. Phys. Chem. A.* 113, 10503-10511. (2009)

- A[8]. Киреева Е., Поповичева О., Хохлова Т., Шония Н. Лабораторное моделирование взаимодействия молекул воды с углеродсодержащими аэрозолями в атмосфере. Вестник Московского университета. Серия 3. 6, 79-84. (2010)
- A[9]. Киреева Е., Поповичева О., Персианцева Н., Хохлова Т., Шония Н. Влияние частиц сажи на эффективность замерзания капель воды. Коллоидный журнал. 71, 355-362. (2009)
- A[10]. Popovicheva O., Subramanian R., Baumgardner D., Kok G., Cary R., Vlasenko E., Khokhlova T., Shonija N., Kireeva E. Towards the development of standard reference materials for soot measurements – Part 1: Tailored graphitized soot. Atmos. Meas. Tech. Discuss. 3, 1743-1773. www.atmos-meas-tech-discuss.net/3/1743/2010/ (2010)
- A[11]. Popovicheva O., Kireeva E., Persiantseva N., Khokhlova T., Shonija N., Tishkova V., Demirdjian B. Effect of soot on immersion freezing of water and possible atmospheric implications. Atmos. Research, 90, 326-337. (2008)

Цитируемая литература:

- [1] Bond T., Streets D., Yarber K., Nelson S., Woo J-H., and Klimont Z. A technology-based global inventory of black and organic carbon emissions from combustion. J.Geophys. Res. 109, D.14203, doi:10.1029/2003JD003697 (2004)
- [2] Fuglestvedt J., Berntsen T., Myhre G., Rypdal K., Bieltvedt Skeie, R. Climate forcing from the transport sectors. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 105, 454. (2008)
- [3] Bond T.C., Doherty S.J., Fahey D.W., Forster P.M., Berntsen T. Bounding the role of black carbon in the climate system: A scientific assessment. J.Geophys. Res. DOI: 10.1002/jgrd.50171 (2013)
- [4] Wang K., Dickinson R.E., Liang S. Clear sky visibility has decreased over land globally from 1973 to 2007. Science, 323, 1468. doi: 10.1126/science.1167549 (2009)
- [5] Lohmann U., Feichter J., Penner J. E., Leaitch W. R. Indirect effect of sulfate and carbonaceous aerosols: A mechanistic treatment. J. Geophys. Res. 105(D10), 12-193. (2000)
- [6] Hopkins, R., Levis, K., Desyaterik, Y., Wang et al., (2007) Correlation between optic, chemical and physical properties of biomass burn aerosols. Geoph. Res. Lett., 43, L18806, doi:10.1029/2007GL030502. (2007)
- [7] Pruppacher H.R., Klett J.D. Microphysics of clouds and precipitation. ch.9. Reidel, Dordrecht (1978)
- [8] Song J., Wang J., Boehman A. L. The Role of Fuel-Borne Catalyst in Diesel Particulate Oxidation Behavior. Combust. Flame. 146, 73. (2006)
- [9] Xie R., Seip H., Leinum J., Winje T., Xiao J. Chemical characterization of individual particles (PM10) from ambient air in Guiyang City, China. Science of Total Environ. 343, 261. (2005)
- [10] Saxena P., Hildemann L. M., McMurry P.H., Seinfeld J.H. Organics alter hygroscopic behavior of atmospheric particles. J. Geophys. Res. 100, 18755. doi:10.1029/95JD01835 (1995)
- [11] Gregg S. J., Sing S. W. Adsorption, Surface Area and Porosity 2nd edn. New York, Academic. (1982)
- [12] Mueller E.A., Rull L.F., Vega L.F., Gubbins K.E. 1996. Adsorption of water on activated carbon: a molecular simulation study. J.Phys. Chem. 100, 1189. (1996)

- [13] Popovicheva O., Persiantseva N., Tishkova V., Shonija N., Zubareva N. Quantification of water uptake by soot particles. Environ. Res. Let. **3**. doi:10.1088/1748-9326/3/2/025009 (2008)
- [14] Pitter R.L., Pruppacher H.R. A wind tunnel investigation of freezing of small water droplets falling at terminal velocity in air. Quarterly J.Royal Meteorol. Soc. **99**, 540. (1973)
- [15] Fletcher N.H. Entropy effect in ice crystal nucleation. J.Chem.Phys. **30**, 1476. (1959)

Подписано в печать 5.04.2013 г.

Формат А4

Бумага офсетная. Печать цифровая.

Тираж 100 экз. Заказ № 5784

Типография ООО “Ай-клуб” (Печатный салон МДМ)

119146, г. Москва, Комсомольский пр-т, д.28.

Тел. 8(495)782-88-39