

**Фотоокисление примесей сероводорода и формальдегида
во влажном воздухе ультрафиолетовым излучением**

*М. В. Богомолов, М. Г. Брюков, А. И. Васильев, Л. М. Василяк, Е. М. Касаткин,
С. В. Костюченко, Н. Н. Кудрявцев, Д. А. Левченко, Д. А. Собур, С. А. Стрельцов*

Представлены результаты экспериментального исследования фотоокисления примесей сероводорода ($8\text{--}20\text{ мг/м}^3$) и формальдегида ($3\text{--}7\text{ мг/м}^3$) в воздухе ультрафиолетовым излучением с длинами волн 184,95 и 253,65 нм при давлении 1 атм, начальной температуре 20 °С и относительной влажности воздуха 90 %. Создана модель для численного моделирования фотоокисления сероводорода и формальдегида в смеси с влажным воздухом. Кинетическая схема состоит из 7 и 4 фотохимических реакций, инициируемых квантами излучения на длинах волн 184,95 и 253,65 нм соответственно, и 43 индивидуальных обратимых химических реакций с участием 29 химических частиц (атомов, радикалов и молекул). Результаты численного моделирования хорошо согласуются с экспериментальными данными.

Ключевые слова: сероводород, формальдегид, запахи, ультрафиолетовое излучение, фотоокисление, очистка воздуха.

Ссылка: Богомолов М. В., Брюков М. Г., Васильев А. И., Василяк Л. М., Касаткин Е. М., Костюченко С. В., Кудрявцев Н. Н., Левченко Д. А., Собур Д. А., Стрельцов С. А. // Успехи прикладной физики. 2019. Т. 7. № 2. С. 165.

Reference: M. V. Bogomolov, M. G. Bryukov, A. I. Vasiliev, L. M. Vasilyak, E. M. Kasatkin, S. V. Kostyuchenko, N. N. Kudryavtsev, D. A. Levchenko, D. A. Sobur, and S. A. Streltsov, Usp. Prikl. Fiz. 7 (2), 165 (2019).

Введение

В ряде стран вредное воздействие запахов приравнивается к вредному воздействию токсичных веществ. Выбросы дурно пахнущих веществ происходят на предприятиях химиче-

ской промышленности, коммунального хозяйства (очистные сооружения канализации, мусороперерабатывающие предприятия), пищевой промышленности, сельского хозяйства, на пунктах переработки рыбы и мяса, предприятиях общественного питания. В промышленно-

Богомолов Михаил Валерьевич¹, зам. ген. директора – начальник Управления канализации АО «Мосводоканал».

Брюков Михаил Георгиевич², в.н.с., к.ф.-м.н.

Васильев Александр Иванович², г.н.с., к.х.н.

Василяк Леонид Михайлович³, г.н.с., д.ф.-м.н.

Касаткин Евгений Михайлович², н.с.

Костюченко Сергей Владимирович², председатель совета директоров, к.ф.-м.н.

Кудрявцев Николай Николаевич⁴, ректор, д.ф.-м.н.

Левченко Денис Александрович², зам. ген. директора по новой технике.

Собур Денис Анатольевич², зав. лаб., к.ф.-м.н.

Стрельцов Сергей Александрович¹, зам. главного инженера Управления канализации АО «Мосводоканал», к.т.н.

¹ АО «Мосводоканал».

Россия, 105005, Москва, Плетешковский пер., 4.

² НПО «ЛИТ».

Россия, 107076, Москва, ул. Краснобогатырская, 44, стр. 1.

Тел. +7(495) 733-95-26. E-mail: mgbryukov@mail.ru

³ Объединенный институт высоких температур РАН. Россия, 125412, Москва, ул. Ижорская, 13, стр. 2.

Тел. +7(495) 484-18-10. E-mail: vasilyak@ihed.ras.ru

⁴ Московский физико-технический институт (национальный исследовательский университет).

Россия, 141701, Московская обл., г. Долгопрудный, Институтский пер., 9.

Статья поступила в редакцию 1 апреля 2019 г.

© Богомолов М. В., Брюков М. Г., Васильев А. И., Василяк Л. М., Касаткин Е. М., Костюченко С. В., Кудрявцев Н. Н., Левченко Д. А., Собур Д. А., Стрельцов С. А., 2019

развитых странах предприятия, загрязняющие воздух, и городская администрация готовы заплатить за борьбу с запахами.

Значения предельно допустимой концентрации (ПДК) и порога запаха различаются в зависимости от веществ. Например, для сероводорода ПДК в рабочей зоне составляет 10 мг/м^3 , среднесуточные значения ПДК в воздухе в жилой зоне составляют $0,008 \text{ мг/м}^3$, а порог запаха $0,014\text{--}0,03 \text{ мкг/м}^3$. Даже в тех случаях, когда значения ПДК не превышены, а от жителей района поступает большое количество жалоб на запахи, то местная администрация вынуждена будет реагировать и принимать меры по уменьшению уровня запахов.

Большинство методов контроля дурно пахнущих веществ и системы очистки воздуха традиционно ориентированы на измерение и удаление сероводорода. Это связано с низким порогом чувствительности человека к H_2S , наличием его во многих источниках и достаточно высокой концентрацией, что во многом определяет уровень запахов, например, в сточных муниципальных водах уровень всех источников запаха на порядок ниже. Соответственно и решение проблемы контроля запахов от канализационной сети и ее очистных сооружений непосредственно зависит от эффективности удаления H_2S . Кроме сероводорода сточные воды являются источником и других органических и неорганических соединений, обладающих неприятными запахами, например, меркаптаны, формальдегид, аммиак.

Сероводород (сульфид водорода, H_2S) и формальдегид (метаналь, H_2CO) относятся ко второму классу опасности веществ. Сероводород – это газ, который имеет неприятный специфический запах разлагающегося белка. В промышленных условиях сероводород является побочным продуктом переработки угля, нефти, производства серной кислоты, синтетического волокна, полиэтилена, кровельного материала, краски, бумаги, целлюлозы, сахара, продуктов питания [1]. Сероводород также образуется при гнилостных процессах, например, в городской канализации. Изучение фотоокисления сероводорода играет ключевую роль в понимании химии глобального атмосферного цикла серосодержащих соединений [2, 3]. Для человека сероводородом очень опасен. Токсическое воздей-

ствие сероводорода на людей имеет прямую корреляцию с концентрацией газа и временем пребывания в загрязнённой зоне [4]. При условии малой концентрации газа в воздухе отмечается умеренное возбуждение дыхательной системы. Повышенное содержание вещества угнетает органы дыхания, причем чем выше концентрация газа, тем больше риск летального исхода.

Формальдегид представляет собой газ с резким, едким запахом, порог по запаху лежит в интервале $0,07\text{--}0,2 \text{ мг/м}^3$. Несмотря на малое содержание формальдегида в фоновой (незагрязнённой антропогенными источниками) атмосфере, он играет ключевую роль в химии атмосферы и является одним из приоритетных загрязнителей. Этим объясняется интерес исследователей к изучению содержания H_2CO в атмосфере, его источников и стоков [3, 5]. Метаналь непосредственно выделяют теплоэлектростанции, котельные, мусоросжигатели, двигатели внутреннего сгорания, а также промышленные предприятия по производству смол, пластиков, красок и лаков, текстиля, бумаги, мебели.

В незагрязнённой атмосфере концентрация метанала определяется природными источниками. Их можно подразделить на первичные, из которых молекулы H_2CO непосредственно попадают в атмосферу, и вторичные, из которых выделяются соединения, претерпевающие химическое превращение под действием естественных факторов с образованием формальдегида [6, 7]. К вторичным относятся все источники, из которых происходит эмиссия в окружающую воздушную среду веществ, трансформирующихся (главным образом, фотоокислением) в формальдегид [3, 6]. Атмосфера промышленных городов характеризуется высокими концентрациями формальдегида. Формальдегид является одним из наиболее распространенных загрязнителей воздуха в промышленных зонах. Опасность этого вещества как мутагена заключается в том, что оно не только индуцирует соматические мутации, опасные для жизни организма, но и в том, что эти мутации накапливаются, передаются потомству и появляются на следующих поколениях. Оказывает побочное действие на центральную нервную систему, вызывая головные боли,

утомление и подавленность. Потенциально метаналь может вызывать астму и астматические приступы, накапливается в организме и трудно выводится [8–10].

Методы очистки воздуха от вредных и пахучих веществ можно разделить на следующие группы: термические, биологические, сорбционные методы, конденсация, озонирование, физико-химические методы, каталитические, электрофизические (плазменные), фотокаталитические методы. В настоящее время основными промышленными методами борьбы с запахами являются сорбционные, биологические, химические (скрубберы). Биологический метод применяется как в жидкой фазе, так и в газообразной, и в большинстве случаев считается наиболее экономичным. Биологические методы перспективны в диапазоне концентраций исходных примесей бытового и промышленного происхождения 5–1000 мг/м³. Однако биологические методы требуют длительного времени для адаптации к новым веществам или при изменении концентрации удаляемых примесей, поэтому эффективность удаления кратковременных выбросов с концентрацией много выше рабочей существенно снижается. По этой причине для удаления примесей с низкой концентрацией необходимы дополнительные ступени очистки. Следует отметить, что все чаще рассматривается концепция многобарьерной очистки воздуха с применением различных методов [11, 12].

Большинство сооружений городской канализации располагаются в черте городской застройки вблизи жилых зданий и мест общественного пользования, поэтому очистка воздушных выбросов от объектов городской канализационной сети становится серьезной социальной проблемой. В работе [11] были проанализированы различные методы удаления запахов применительно к сооружениям городской канализации и сделан вывод, что для удаления малых примесей лучше применять физические методы, наиболее перспективным из которых является обработка воздушных потоков ультрафиолетовым излучением.

Использование ультрафиолетового (УФ) излучения для дезодорации воздуха и разрушения вредных веществ основано на поглощении парами воды, кислородом и примесями

УФ-фотонов с большой энергией. При поглощении молекулами воды и кислорода УФ-излучения с длиной волны менее 190 нм образуются свободные высокоактивные радикалы OH, H, O, O(¹D) и др., которые окисляют молекулы примеси. Кроме радикалов в воздухе образуются озон (O₃), пероксид водорода (H₂O₂) и другие активные молекулы. Может иметь место и другой механизм – это непосредственное разрушение молекул примесей при поглощении ими УФ-излучения.

Существующие в настоящее время УФ-установки для дезодорации воздуха работают как с дополнительной адсорбционной или каталитической ступенью, так и без нее. Примерами таких установок с каталитическим блоком на большие расходы воздуха являются модели Phoenix-compact фирмы Bioclimatic (Германия), система Climatic с расходом 15 тыс. м³/час, электрической мощностью 15 кВт, длиной канала 10 м и дополнительным впрыском озона от генератора озона на барьерном разряде, системы NOX фирмы Neutralox GmbH (Германия) производительностью 1–60 тыс. м³/час и потребляемой мощностью до 85 кВт, системы фирмы AerOzon GmbH (Германия), установки компании НПО «ЛИТ» (Россия). Установка Phoenix-compact, согласно информации фирмы производителя, предназначена для удаления органических примесей и связанных с ними запахов, эффективность удаления сероводорода не указана. Другие производители указывают, что эффективность удаления различных веществ зависит от различных условий и требуются испытания.

В указанном выше оборудовании используют лампы с разрядом низкого давления в смеси инертных газов с парами ртути, которые излучают две УФ-линии с длинами волн 184,95 и 253,65 нм. Линия с длиной волны 184,95 нм эффективно поглощается парами воды и кислородом воздуха. В результате поглощения УФ-излучения водой образуются радикалы OH и H, а кислород воздуха диссоциирует с образованием двух радикалов атомарного кислорода, которые вступают в различные реакции, в том числе образуют озон. Образовавшийся озон в свою очередь хорошо поглощает линию 254 нм с образованием молекулы кислорода и атомарного кислорода, который вновь вступает в реакции. Таким об-

разом, УФ-излучение создает первичные радикалы, которые, в свою очередь, запускают вторичные реакции с образованием новых промежуточных продуктов, при этом на всех этапах происходит окисление примесей. Промежуточные продукты также могут поглощать УФ-излучение с образованием новых радикалов.

УФ-облучение является физическим методом, который не требует для своего применения дополнительных химических реагентов. УФ-лампы низкого давления обладают большим ресурсом, их работа не зависит от состава примесей и влажности воздуха.

Развитие метода очистки с помощью УФ-излучения сдерживается в основном недостаточными знаниями идущих физико-химических процессов и их кинетики, а также отсутствием корректно измеренных экспериментальных данных на установках с большими расходами и большими геометрическими размерами. Система кинетических химических уравнений сложна для анализа, должна учитывать конкретные условия и геометрию реактора, а при расчетах следует принимать во внимание возможные неконтролируемые примеси в воздухе.

Корректно выполненных экспериментальных работ по фотоокислению примесей крайне мало. Приведенное выше оборудование, как правило, эксплуатируется на разных предприятиях для очистки воздуха от примесей со сложным составом, причем состав примесей на входе зачастую неизвестен, а на выходе измеряются только целевые компоненты. Такая информация обычно не публикуется, но и при ее публикации сложно оценить степень влияния неизмеренных компонентов. Заметим, что фотоокисление однокомпонентной примеси сульфида водорода во влажном воздухе ультрафиолетовым излучением ртутной лампы низкого давления экспериментально проводилось в работе [13].

Основной целью настоящей работы было определение ключевых индивидуальных реакций, контролирующей кинетику фотоокисления примесей сероводорода и формальдегида во влажном воздухе УФ-излучением с длиной волны 184,95 и 253,65 нм, что позволит на этой основе предложить кинетический механизм, адекватно описывающий комплексную кинетику фотохимии всего процесса. Ре-

шение этой задачи даёт эффективный метод для создания и оптимизации более эффективных реакторов фотохимического окисления сероводорода и формальдегида в воздухе.

Эксперимент

Экспериментальные данные были получены в проточном фотореакторе прямоугольной формы с поперечным сечением 176×220,6 см и длиной 160 см, изготовленном из нержавеющей стали. Для выравнивания профиля скоростей течения газа в плоскости сечения реактора вводимый газ на входе пропускали через решетку из нержавеющей стали с отверстиями диаметром 2 мм, расположенными в вершинах равносторонних треугольников со стороной 3,5 мм по всему сечению реактора. Газодинамические расчёты, проведённые с помощью программы [14], показали, что профиль скорости потока воздуха выравнивался на расстоянии 12 мм (т. е. 6 диаметров отверстий) от входного сечения.

Расход подаваемого воздуха с примесями сероводорода и формальдегида составлял $4,92 \times 10^3$ м³/час, начальные температура, относительная влажность и давление во всех экспериментах были 20 °С, 90 % и 1 атм соответственно. Влажность и температура воздуха регистрировались измерителем Актаком АТТ-5005. Скорость протока воздуха через реактор измерялась на выходе фотореактора анемометром-регистратором Актаком АТЕ-1033 с воздухозаборником квадратного сечения 45×45 см. Измерение концентрации сероводорода производилось с помощью газоанализаторов МАГ 6П-К, Колион-1В и Бинар-1П, а измерения концентрации формальдегида с помощью трубок индикаторных ТИ-[НСНО-0,1]. Отбор проб воздуха осуществлялся с помощью аспираторного насоса НП-3М.

На расстоянии 40 см от входа в поперечном сечении реактора были установлены 24 трубчатые амальгамные лампы низкого давления (тип АНО 680/189, производство НПО «ЛИТ») с длиной излучающего столба 176 см и диаметром 3,2 см. Оси ламп были расположены на расстояниях 9,2 см друг от друга, расстояние от осей крайних ламп до стенок реактора равно 4,6 см. Электрическая мощность каждой лампы составляла 620 Вт, мощ-

ность излучения с длиной волны 184,95 нм составляла 32 Вт и 200 Вт с длиной волны 253,65 нм, а суммарная мощность УФ-излучения 768 и 4800 Вт соответственно. Мощность ультрафиолетового излучения с длиной волны 184,95 нм измерялась с помощью УФ-радиометра Hamamatsu C9636 с сенсором Hamamatsu H9535-185, а с длиной волны 253,64 нм с помощью УФ-радиометра IL1700 с сенсором SED 240.

На рис. 1 представлена типичная экспериментальная зависимость содержания в воздухе сероводорода на выходе из реактора (120 см вниз по потоку от плоскости, в которой расположены лампы) $\rho_{\text{ex}}(\text{H}_2\text{S})$, от содержания его в воздухе на входе в реактор $\rho_0(\text{H}_2\text{S})$ при постоянном отношении содержания формальдегида к содержанию сероводорода на входе в реактор $\rho_0(\text{CH}_2\text{O})/\rho_0(\text{H}_2\text{S}) = 0,36$. Значение концентрации формальдегида на выходе из реактора во всех экспериментах оказалась меньше порога чувствительности её измерения 0,3 мг/м³.

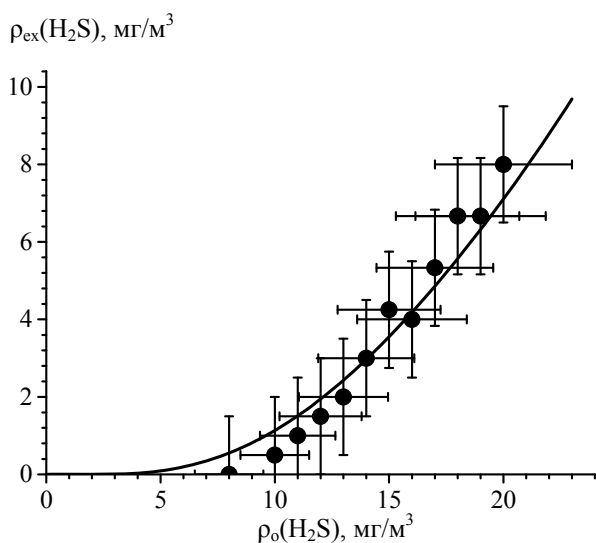


Рис. 1. Зависимость содержания сероводорода на выходе из реактора $\rho_{\text{ex}}(\text{H}_2\text{S})$ от его содержания на входе в реактор $\rho_0(\text{H}_2\text{S})$. Круги – эксперимент, сплошная линия – численное моделирование.

Кинетический механизм

Реакционный механизм для численного моделирования комплексной химической кинетики фотоокисления примесей сероводорода и формальдегида во влажном воздухе УФ-

излучением в настоящей работе был составлен на основе анализа литературных данных. Основные фотохимические реакции, инициируемые квантами УФ-излучения, и индивидуальные химические реакции (элементарные химические реакции), которые контролируют образование озона, перекиси водорода во влажном воздухе и фотоокисление сероводорода, формальдегида в смеси с влажным воздухом рассматриваются в работах [3, 15–18] соответственно. Заимствованные фотохимические механизмы из этих работ были объединены в один механизм с добавлением важных недостающих реакций. Добавлялись, в том числе, перекрёстные реакции между частицами, которые не принимают участие сразу во всех объединяемых механизмах. Полученный таким образом фотохимический механизм представлен в таблице.

Сечения фотопроцессов и константы скоростей реакций подбирались на основе литературных данных. Соответствующие ссылки на эти публикации указаны в таблице. Сечения и константы представлены в таблице в виде модифицированной трёхпараметрической зависимости Аррениуса. Это общепринятая температурная аппроксимация в химической кинетике для констант скоростей реакций. Температурные зависимости сечений фотореакций тоже хорошо (в пределах экспериментального разброса) воспроизводятся такой аппроксимацией в интересующей нас узкой области температур от 10 °С до 50 °С при давлениях около 1 атм. Константы скоростей обратных реакций вычислялись по константам скоростей прямых реакций с помощью термодинамических данных, которые заимствовались из источника [35].

Кинетический механизм включает 7 фотохимических реакций, инициируемых квантами УФ-излучения с длиной волны 184,95 нм, 4 реакции с участием фотонов 253,65 нм, и 43 индивидуальных обратимых химических реакций с участием 29 химических частиц. Реакции R1–R24 контролируют кинетику фотохимического образования озона (O_3) и пероксида водорода (H_2O_2) во влажном воздухе. Кинетику фотоокисления сероводорода во влажном воздухе описывают реакции R25–R44, а реакции R45–R54 – формальдегида.

Таблица

Кинетическая модель

Реакции	A	n	E , кал/моль	Ссылки
R1 $H_2O + hv_1 \rightarrow OH + O$	$1,54 \times 10^{-19}$	-0,092	144	[19, 20]
R2 $H + O_2(+M) \rightleftharpoons HO_2(+M)$	$2,4 \times 10^{-11}$	0,2	0	[21]
Low pressure limit: $H_2O / 14 / ^a \quad F_{cent} = 0,6$	$7,31 \times 10^{-29}$	-1,3	0	
R3 $O_2 + hv_1 \rightarrow O + O$	$1,14 \times 10^{-20}$	0	0	[20]
R4 $O + O_2 + M \rightleftharpoons O_3 + M$	$5,29 \times 10^{-28}$	-2,4	0	[21]
$H_2O / 12 / ^a$				
R5 $O_3 + hv_2 \rightarrow O_2 + O$	$1,147 \times 10^{-18}$	0	0	[21, 22]
R6 $O_3 + hv_2 \rightarrow O_2 + O(^1D)$	$1,035 \times 10^{-17}$	0	0	[21, 22]
R7 $O(^1D) + O_2 \rightleftharpoons O + O_2$	$3,3 \times 10^{-11}$	0	-109	[21]
R8 $O(^1D) + N_2 \rightleftharpoons O + N_2$	$2,15 \times 10^{-11}$	0	-219	[21]
R9 $O(^1D) + H_2O \rightleftharpoons OH + OH$	$1,63 \times 10^{-10}$	0	-119	[21]
R10 $OH + OH(+M) \rightleftharpoons H_2O_2(+M)$	$2,6 \times 10^{-11}$	0	0	[21]
Low pressure limit: $H_2O / 12 / ^a \quad F_{cent} = 0,6$	$2,07 \times 10^{-28}$	-1	0	
R11 $OH + OH \rightleftharpoons H_2O + O$	$1,8 \times 10^{-12}$	0	0	[21]
R12 $H + HO_2 \rightleftharpoons OH + OH$	$7,2 \times 10^{-11}$	0	0	[21]
R13 $O + HO_2 \rightleftharpoons OH + O_2$	$3,0 \times 10^{-11}$	0	-397	[21]
R14 $H + O_3 \rightleftharpoons OH + O_2$	$1,4 \times 10^{-10}$	0	934	[21]
R15 $OH + O_3 \rightleftharpoons HO_2 + O_2$	$1,7 \times 10^{-12}$	0	1868	[21]
R16 $OH + HO_2 \rightleftharpoons H_2O + O_2$	$4,8 \times 10^{-11}$	0	-497	[21]
R17 $HO_2 + O_3 \rightleftharpoons OH + O_2 + O_2$	$1,0 \times 10^{-14}$	0	974	[21]
R18 $HO_2 + HO_2 \rightleftharpoons H_2O_2 + O_2$	$3,0 \times 10^{-13}$	0	-914	[21]
R19 $HO_2 + HO_2 + M \rightleftharpoons H_2O_2 + O_2 + M$	$2,10 \times 10^{-33}$	0	-1828	[21]
$H_2O / 12 / ^a$				
R20 $OH + H_2O_2 \rightleftharpoons HO_2 + H_2O$	$2,51 \times 10^{-12}$	0	250	[23]
R21 $H_2O_2 + hv_1 \rightarrow OH + OH$	$8,0 \times 10^{-19}$	0	0	[15]
R22 $H_2O_2 + hv_2 \rightarrow OH + OH$	$6,12 \times 10^{-24}$	1,403	-815	[24, 25]
R23 $HO_2 + hv_1 \rightarrow OH + O(^1D)$	$3,51 \times 10^{-18}$	0	0	[26]
R24 $HO_2 + hv_2 \rightarrow OH + O$	$3,22 \times 10^{-19}$	0	0	[21]
R25 $H_2S + OH \rightleftharpoons HS + H_2O$	$6,1 \times 10^{-12}$	0	149	[21]
R26 $H_2S + hv_1 \rightarrow HS + H$	$1,18 \times 10^{-17}$	-0,206	61	[27]
R27 $H_2S + O \rightleftharpoons HS + OH$	$9,2 \times 10^{-12}$	0	3577	[21]
R28 $HS + O \rightleftharpoons SO + H$	$1,6 \times 10^{-10}$	0	0	[21]
R29 $HS + O_2 \rightleftharpoons SO + OH$	$4,0 \times 10^{-19}$	0	0	[3, 21, 26]
R30 $HS + HS \rightleftharpoons H_2S + S$	$4,0 \times 10^{-11}$	0	0	[28]
R31 $HS + HO_2 \rightleftharpoons HSO + OH$	$1,0 \times 10^{-11}$	0	0	[28]
R32 $S + O_2 \rightleftharpoons SO + O$	$1,6 \times 10^{-12}$	0	-199	[21]
R33 $HS + O_3 \rightleftharpoons HSO + O_2$	$9,0 \times 10^{-12}$	0	556	[21]
R34 $HSO + O_2 \rightleftharpoons OH + SO_2$	$2,0 \times 10^{-17}$	0	0	[21, 29]
R35 $HSO + O_3 \rightleftharpoons HSO_2 + O_2$	$1,0 \times 10^{-13}$	0	0	[21]
R36 $HSO_2 + O_2 \rightleftharpoons HO_2 + SO_2$	$3,0 \times 10^{-13}$	0	0	[21]
R37 $SO + O_2 \rightleftharpoons SO_2 + O$	$1,6 \times 10^{-13}$	0	4531	[21]
R38 $SO + O_3 \rightleftharpoons SO_2 + O_2$	$3,4 \times 10^{-12}$	0	2186	[21]
R39 $SO + OH \rightleftharpoons SO_2 + H$	$2,7 \times 10^{-11}$	0	-665	[21]
R40 $SO_2 + hv_1 \rightarrow SO + O$	$2,00 \times 10^{-15}$	-0,96	472	[30, 31]
R41 $SO_2 + O(+M) \rightleftharpoons SO_3(+M)$	$1,46 \times 10^{-18}$	1,8	0	[21]
Low pressure limit: $H_2O / 14 / ^a \quad F_{cent} = 0,6$	$2,0 \times 10^{-38}$	2	0	
R42 $SO_2 + OH(+M) \rightleftharpoons HOSO_2(+M)$	$1,6 \times 10^{-12}$	0	0	[21]
Low pressure limit: $H_2O / 14 / ^a \quad F_{cent} = 0,6$	$1,48 \times 10^{-20}$	-4,3	0	
R43 $HOSO_2 + O_2 \rightleftharpoons SO_3 + HO_2$	$1,3 \times 10^{-12}$	0	656	[21]
R44 $SO_3 + H_2O + H_2O \rightleftharpoons H_2SO_4 + H_2O$	$8,5 \times 10^{-41}$	0	-12996	[21, 32]

Окончание таблицы

Реакции	A	n	E , кал/моль	Ссылки
R45 $\text{H}_2\text{CO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{H}_2\text{O}$	$5,5 \times 10^{-12}$	0	-248	[21]
R46 $\text{H}_2\text{CO} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{HOCH}_2\text{O}$	$7,47 \times 10^{-9}$	-1,1	0	[32]
R47 $\text{H}_2\text{CO} + h\nu_1 \rightarrow \text{HCO} + \text{H}$	$3,4 \times 10^{-18}$	0	0	[34]
R48 $\text{HOCH}_2\text{O} + \text{OH} \rightleftharpoons \text{HOCH}_2\text{O}_2\text{H}$	$1,66 \times 10^{-11}$	0	0	[33]
R49 $\text{HOCH}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HOCHO} + \text{H}$	$1,0 \times 10^{14}$	0	14900	[33]
R50 $\text{H}_2\text{CO} + \text{HS} \rightleftharpoons \text{HCO} + \text{H}_2\text{S}$	$5,0 \times 10^{-12}$	0	0	[21]
R51 $\text{HCO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{CO} + \text{HO}_2$	$5,2 \times 10^{-12}$	0	0	[21]
R52 $\text{OH} + \text{CO}(+\text{M}) \rightleftharpoons \text{HOCO}(+\text{M})$	$6,62 \times 10^{-16}$	1,3	0	[21]
Low pressure limit: $\text{H}_2\text{O} / 14^a \quad F_{\text{cent}} = 0,6$	$1,77 \times 10^{-30}$	-1,0	0	
R53 $\text{OH} + \text{CO}(+\text{M}) \rightleftharpoons \text{H} + \text{CO}_2(+\text{M})$	$1,5 \times 10^{-13}$	0	0	[21]
High pressure limit: $\text{H}_2\text{O} / 14^a \quad F_{\text{cent}} = 0,6$	$1,63 \times 10^{-6}$	6,1	0	
R54 $\text{HOCO} + \text{O}_2 \rightleftharpoons \text{HO}_2 + \text{CO}_2$	$2,0 \times 10^{-12}$	0	0	[21]

Примечание. $h\nu_1$ и $h\nu_2$ – энергии квантов излучения для длин волн 184,95 и 253,65 нм соответственно. Сечения фотореакций и константы скоростей индивидуальных реакций представлены модифицированной трёхпараметрической зависимостью Аррениуса $\sigma(T) = AT^n \exp(-E/RT)$ [см²/молекула] и $k(T) = AT^n \exp(-E/RT)$ [см^{3(j-1)}/(молекула^{j-1}·с)] соответственно, где A , n , E – параметры аппроксимации, T [K] – температура, $R = 1,987207$ кал/(моль·K) – универсальная газовая постоянная и $j = 1; 2; 3$ – порядок реакции, a – коэффициент эффективности столкновения с молекулами воды.

Численное моделирование

В настоящей работе численное моделирование комплексной (сложной) химической кинетики фотоокисления проводили на российском программном комплексе Chemical Workbench 4.2 [36]. Все газодинамические расчёты течений и определения освещённости элементарных объёмов газа выполнялись с помощью пакета программ [14].

В работе [13] изучалось фотоокисление сероводорода в смеси с влажным воздухом под действием УФ-излучения с длинами волн 184,95 и 253,65 нм. Для проверки предсказательной способности предложенного нами кинетического механизма было проведено численное моделирование фотоокисления сероводорода для условий экспериментов работы [13]. В этих условиях коэффициент поглощения УФ-излучения с длиной волны 184,95 нм определялся не менее чем на 92,5 % поглощением молекул кислорода и воды (при самой низкой относительной влажности воздуха 21 %). Остальной вклад в коэффициент поглощения давало поглощение молекул H_2S и SO_2 . Что касается распространения УФ-излучения 253,65 нм, то было сделано предположение о практической прозрачности реагирующей газовой среды на характерных размерах реактора, используемого в работе [13], для

распространения это излучения (это предположение подтвердилось результатами численного моделирования).

В работе [13] численным моделированием показано, что интенсивное перемешивание потоков газа в цилиндрическом реакторе приводит к однородному составу в сечении, которое перпендикулярно оси симметрии реактора. Поэтому в наших расчётах реактор разбивали плоскостями, перпендикулярными его оси симметрии, на 9 равных реакционных объёмов (разбиение на 2 равных объёма приводило к практически тому же конечному результату). Для каждого объёма определяли по известному коэффициенту поглощения входные и выходные мощности излучения с длиной волны 184,95 нм, а также входные мощности и средние оптические пути излучения 253,65 нм. Далее на основе этих данных о распространении УФ-излучения в соответствии с законом Бугера-Ламберта-Бера определялись скорости протекания фотореакций R1, R3, R5, R6, R21-R24, R26, R40, R47.

Компьютерное моделирование комплексной кинетики фотохимических реакций, протекающих в каждом реакционном объёме, проводили на модели струевого реактора идеального вытеснения с заданным теплоотводом. Все реакторы соединялись последовательно в цепочку [36]. Сравнение результатов

численного моделирования с экспериментальными данными работы [13] показывает хорошее согласование сопоставляемых данных, поскольку относительное среднее квадратичное отклонение (абсолютных) концентраций сероводорода на выходе из реактора, полученных численным моделированием в настоящей работе, от соответствующих экспериментальных данных составляет 11 %.

Численное моделирование экспериментов, описанных в статье [15], также показало хорошую предсказательную силу предложенного в настоящей работе кинетического механизма для моделирования генерации озона во влажном воздухе под действием УФ-излучения с длинами волн 184,95 и 253,65 нм. Действительно, сопоставление результатов экспериментально измеренных абсолютных концен-

траций озона на выходе реактора [15] с соответствующими результатами нашего численного моделирования даёт среднее квадратичную относительную погрешность всего 5,5 %.

Результаты численного моделирования фотохимического окисления примесей сероводорода и формальдегида во влажном воздухе для условий наших экспериментов представлены на рис. 1 и 2. Рис. 2, а и 2, б наглядно демонстрируют, что основными продуктами фотолиза влажного воздуха являются озон O_3 и пероксид водорода H_2O_2 , фотоокисление примесей сероводорода и формальдегида в этих условиях в основном приводит к образованию диоксида серы SO_2 , серной кислоты H_2SO_4 и монооксида углерода CO , муравьиной кислоты $HOCHO$ соответственно.

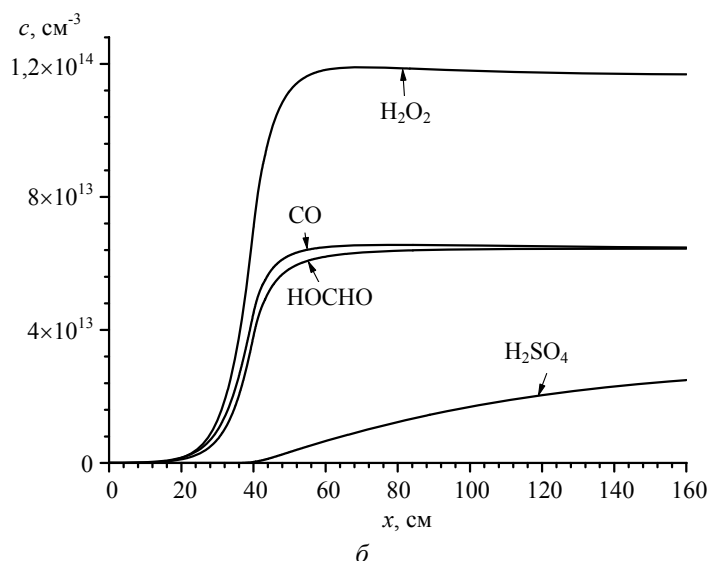
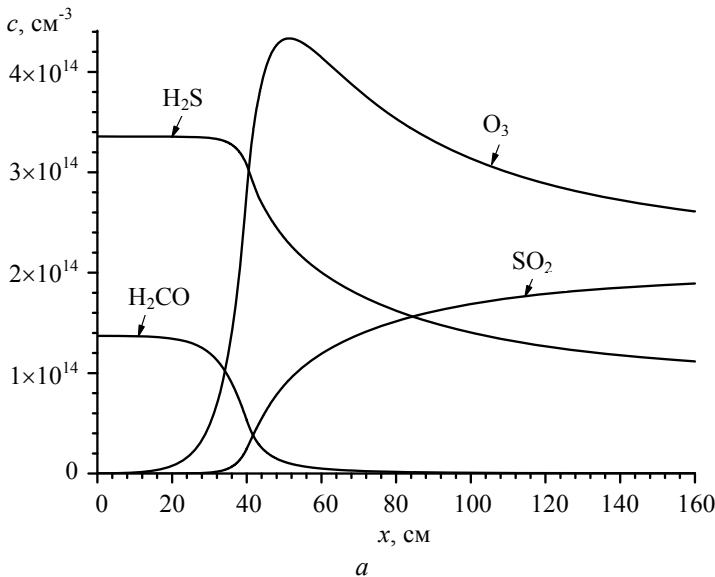


Рис. 2. Результаты численного моделирования зависимостей усреднённых по поперечному сечению реактора концентраций реагентов и основных продуктов фотохимического превращения от координаты x , которая направлена по потоку газа. $x = 0$ см соответствует положению входного сечения; $x = 40$ см — плоскость, в которой расположены оси ламп. Начальные содержания H_2S и формальдегида 19 и $6,84$ $мг/м^3$ соответственно. Начальный состав газа (в мольных долях): $[H_2S] / [H_2CO] / [H_2O] / [O_2] / [N_2] / [Ar] / [CO_2] = 1,341 \times 10^{-5} / 5,480 \times 10^{-6} / 0,02077 / 0,2051 / 0,7646 / 0,00915 / 0,000308$.

Как видно из рис. 1, предложенная модель адекватно описывает экспериментальные результаты в пределах погрешностей измерения. Действительно, среднеквадратичное отклонения расчётных значений содержания сероводорода на выходе реактора от соответствующих экспериментальных данных составляет $0,6 \text{ мг/м}^3$, что в 2,5 раза меньше погрешности измерения концентрации сероводорода.

В расчётах начальные содержания сероводорода и формальдегида варьировались в пределах 3–23 и $1,08\text{--}8,28 \text{ мг/м}^3$ при постоянном значении отношения $\rho_0(\text{CH}_2\text{O}) / \rho_0(\text{H}_2\text{S}) = 0,36$, где $\rho_0(\text{CH}_2\text{O})$, $\rho_0(\text{H}_2\text{S})$ – содержания формальдегида и сероводорода на входе реактора. При этой вариации расчетные значения содержания сероводорода и формальдегида на выходе реактора изменялись в пределах $0,0080\text{--}9,7$ и $0\text{--}0,039 \text{ мг/м}^3$ соответственно. Численное моделирование предсказывает низкое содержание формальдегида на выходе из реактора, что согласуется с экспериментом.

Численное моделирование указывает на важную роль присутствия паров воды в реагирующем газе. В сухом воздухе фотоокисления примесей сульфида водорода и метанала практически не происходит. При удалении паров воды из газовой смеси количества окисленных молекул H_2S и H_2CO в реакторе сильно уменьшаются. Например, при начальных содержаниях сероводорода 23 мг/м^3 и формальдегида $8,28 \text{ мг/м}^3$ такое уменьшение происходит в 10,5 и 6,9 раза соответственно. Это объясняется тем, что при отсутствии молекул воды в газовой смеси активные гидроксильные радикалы OH не могут образовываться в фотореакции R1. Именно радикалы OH играют основную роль в иницировании начальной стадии окисления этих примесей. Электронно-возбуждённый атом кислорода $\text{O}(^1\text{D})$ имеет тоже высокую реакционную способность. Однако он быстро релаксирует в процессах R7 и R8, давая менее активный атомарный кислород в основном состоянии, который быстро соединяется с молекулярным кислородом по реакции R4, образуя озон.

Ультрафиолетовое излучение с длиной волны $184,95 \text{ нм}$ играет исключительную роль в фотоокислении в рассматриваемых экспериментах. При отсутствии этого излучения

фотохимические превращения не протекают, что легко можно понять из рассмотрения кинетической схемы, показанной в таблице. Несмотря на это, ролью УФ-излучения $253,65 \text{ нм}$ тоже нельзя пренебрегать. Если убрать (обнулить) это излучение и при этом оставить излучение $184,95 \text{ нм}$ на прежнем уровне, то численное моделирование предсказывает существенное снижение количеств окисленных сероводорода и формальдегида в реакторе. Например, при начальных содержаниях сероводорода 23 мг/м^3 и формальдегида $8,28 \text{ мг/м}^3$ это уменьшение эффективности окисления происходит в 2,8 и 1,2 раза соответственно.

Перечисленные выше свойства изучаемого фотохимического окисления получены в результате численного моделирования без проведения дорогостоящих экспериментов. Это наглядно демонстрирует, что создание адекватной методики моделирования (с хорошей предсказательной силой) даёт эффективный метод с новыми возможностями для разработки и оптимизации более эффективных и менее энергозатратных реакторов фотохимического окисления примесей сероводорода и формальдегида во влажном воздухе.

В данной работе проводилось расширение используемого кинетического механизма посредством добавления в него индивидуальных реакций с участием частиц: HSSH , HSOH , HSS , $\text{OCH}_2\text{O}_2\text{H}$, HOCH_2O_2 , CH_3O , H_2 , N_2O , NO , NO_2 . Анализ, проводимый с помощью программного пакета Mechanism Workbench 1.0 [37], получаемых таким образом более детальных кинетических механизмов показал, что механизм, представленный в таблице данной работы, описывает профили концентраций реагентов и основных продуктов с отличием не более чем 1% в сравнении с расширенными, более детальными механизмами. На наш взгляд, этой разницей в значениях абсолютных концентраций можно пренебречь. Такая точность вполне достаточна для численного моделирования профилей концентраций реагентов и основных продуктов фотоокисления в условиях рассматриваемых экспериментов, поэтому кинетический механизм, представленный в таблице этой работы, использовался во всех расчётах, типичные результаты которых показаны на рис. 1 и 2.

Заключение

Впервые экспериментально исследовано совместное фотоокисление примесей сероводорода (8–20 мг/м³) и формальдегида (2,88–7,2 мг/м³) во влажном воздухе ультрафиолетовым излучением (24 амальгамных лампы низкого давления с суммарной мощностью УФ-излучения 768 Вт с длиной волны 184,95 нм и 4800 Вт для 253,65 нм) в фотореакторе с прямоугольным поперечным сечением с размерами 176×220,6 см и длиной 160 см, расходом воздуха 4,92×10³ м³/час при давлении 1 атм, начальной температуре 20 °С и относительной влажности 90 %.

Разработан кинетический механизм совместного фотоокисления сероводорода и формальдегида в смеси с влажным воздухом, в который включены 7 и 4 фотохимических реакций, инициируемых квантами излучения с длинами волн 184,95 и 253,65 нм соответственно, и 43 индивидуальных обратимых химических реакций с участием 29 частиц. Проведенное компьютерное моделирование с использованием этого механизма и сравнение результатов расчетов с экспериментальными данными показало хорошую предсказательную способность предложенной методики численного моделирования.

Показано, что наличие паров воды является необходимым условием эффективного удаления примесей УФ-излучением, и что наличие УФ-излучения с длиной волны 253,65 нм существенно повышает эффективность удаления примесей.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Moulin F. J.-M., Breneman K. A., Kimbell J. S., Dorman D. C.* // *Toxicological Sciences*. 2002. Vol. 66. P. 7.
2. *Watts S. F.* // *Atmospheric Environment*. 2000. Vol. 34. Issue 5. P. 761.
3. *Jacobson M. Z.* *Fundamentals of Atmospheric Modeling*. Second Edition. – Cambridge University Press, 2005.
4. *Dorman D. C., Moulin F. J.-M., McManus B. E., Mahle K. C., James R. A., Struve M. F.* // *Toxicological Sciences*. 2002. Vol. 65. P. 18.
5. *Finlayson-Pitts B. J., Pitts J. N.* *Atmospheric chemistry: fundamentals and experimental techniques*. – N.Y.: John Wiley, 1986.
6. *Carlier P., Hannashi H., Mouvier G.* // *Atmos. Environ.* 1986. Vol. 20. No. 11. P. 2079.

7. *Graedel T. E.* *Carbonyl compounds in the atmosphere. Chemical compounds in the atmosphere*. – L.: Academic Press, 1978.
8. *Kimbell J. S., Subramaniam R. P., Gross E. A., Schlosser P. M., Morgan K. T.* // *Toxicological Sciences*. 2001. Vol. 64. P. 100.
9. *Overton J. H., Kimbell J. S., Miller F. J.* // *Toxicological Sciences*. 2001. Vol. 64. P. 122.
10. *Conolly R. B., Kimbell J. S., Janszen D. B., Miller F. J.* // *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. 2002. Vol. 35. P. 32.
11. *Богомолов М. В., Кармазинов Ф. В., Костюченко С. В.* // *Водоснабжение и санитарная техника*. 2016. № 7. С. 33.
12. *Karageorgos P., Latos M., Kotsifaki C., Lazariadis M., Ralogerakis N.* // *IWA Publishing. Water Science & Technology – WST*. 2010. Vol. 61. No. 10. P. 2635.
13. *Gilardi L.* *Investigation on the removal of hydrogen sulfide from an air stream using UV light*. Master's Thesis. 2016. Politecnico di Milano. Kungliga Tekniska Hogskolan. Available at: <https://www.politesi.polimi.it/handle/10589/125683/> (accessed January 10th, 2019).
14. *OpenFOAM release v1712*. Available at: <https://www.openfoam.com/> (accessed January 10th, 2019).
15. *Ono R., Nakagawa Yu., Tokumitsu Yu., Matsumoto H., Oda T.* // *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2014. Vol. 274. P. 13.
16. *Cox R. A., Sandals F. J.* // *Atmospheric Environment*. 1974. Vol. 8. P. 1269.
17. *Su Fu, Calvert J. G., Shaw J. H.* // *The Journal of Physical Chemistry*. 1979. Vol. 83. No. 25. P. 3185.
18. *Burrows J. P., Moortgat G. K., Tyndall G. S., Cox R. A., Jenkin M. E., Hayman G. D., Veyret B.* // *J. Phys. Chem.* 1989. Vol. 93. P. 2375.
19. *Cantrell C. A., Zimmer A., Tyndall G. S.* // *Geophys. Res. Lett.* 1997. Vol. 24. P. 2195.
20. *Creasey D. J., Heard D. E., Lee J. D.* // *Geophys. Res. Lett.* 2000. Vol. 27. P. 1651.
21. *Burkholder J. B., Sander S. P., Abbatt J., Barker J. R., Huie R. E., Kolb C. E., Kurylo M. J., Orkin V. L., Wilmouth D. M., Wine P. H.* *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies / Evaluation No. 18*, JPL Publication 15–10, Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, 2015. Available at: <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov/> (accessed December 24, 2018).
22. *Barnes J., Mauersberger K.* // *Journal of Geophysical Research*. 1987. Vol. 92 (D12). P. 14861.
23. *Keyser L. F.* // *The Journal of Physical Chemistry*. 1980. Vol. 84. No. 13. P. 1659.
24. *Nicovich J. M., Wine P. H.* // *Journal of Geophysical Research*. 1988. Vol. 93(D3). P. 2417.
25. *Vaghjiani G. L., Ravishankara A. R.* // *Journal of Geophysical Research*. 1989. Vol. 94(D3). P. 3487.
26. *Hochanadel C. J., Ghormley J. A., Ogren P. J.* // *J. Chem. Phys.* 1972. Vol. 56. P. 4426.
27. *Wu C. Y. R., Chen F. Z.* // *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. 1998. Vol. 60. P. 17.
28. *Stachnik R. A., Molina M. J.* // *The Journal of Physical Chemistry*. 1987. Vol. 91 (17). P. 4603.
29. *Lovejoy E. R., Wang N. S., Howard C. J.* // *The Journal of Physical Chemistry*. 1987. Vol. 91 (22). P. 5749.

30. Keller-Rudek H., Moortgat G. K., Sander R., Sørensen R. The MPI-Mainz UV/VIS Spectral Atlas of Gaseous Molecules of Atmospheric Interest. SO₂ absorption cross sections have been obtained by personal communication from C.Y.R. Wu (July 2005). Available at: http://satellite.mpic.de/spectral_atlas/ (accessed December 24, 2018).
31. Keller-Rudek H., Moortgat G. K., Sander R., Sørensen R. // Earth Syst. Sci. Data. 2013. Vol. 5. P. 365.
32. Jayne J. T., Poschl U., Chen Y., Dai D., Molina L. T., Worsnop D. R., Kolb C. E., Molina M. J. // J. Phys. Chem. A. 1997. Vol. 101. P. 10000.
33. Metcalfe W. K., Burke S. M., Ahmed S. S., Curran H. J. // Intl. J. Chemical Kinetics. 2013. Vol. 45. P. 638.
34. Cooper G., Anderson J. E., Brion C. E. // Chem. Phys. 1996. Vol. 209. P. 61.
35. Burcat A. Thermochemical species in polynomial form. TECHNION, Israel Institute of Technology. Available at: <https://burcat.technion.ac.il/> (accessed December 24, 2018).
36. Chemical Workbench 4.2. Available at: <http://www.kintechlab.com/products/chemical-workbench/> (accessed January 10th, 2019).
37. Mechanism Workbench 1.0. Available at: <http://www.kintechlab.com/products/mechanism-workbench/> (accessed January 10th, 2019).

PACS: 82.50.-m

Photo-oxidation of hydrogen sulfide and formaldehyde impurities in humid air by ultraviolet radiation

M. V. Bogomolov¹, M. G. Bryukov², A. I. Vasiliev², L. M. Vasilyak³, E. M. Kasatkin², S. V. Kostyuchenko², N. N. Kudryavtsev⁴, D. A. Levchenko², D. A. Sobur², and S. A. Streltsov¹

¹ Mosvodokanal, JSC
4 Pleteshkovskii al., Moscow, 105005, Russia

² NPO "LIT"
Bld. 1, 44 Krasnobogatyrskaya st., Moscow, 107076, Russia
E-mail: mgbryukov@mail.ru

³ Joint Institute for High Temperatures of Russian Academy of Sciences
Bld. 2, 13 Izhorskaya st., Moscow, 125412, Russia
E-mail: vasilyak@ihed.ras.ru

⁴ Moscow Institute of Physics and Technology
9 Institutskiy al., Dolgoprudny, Moscow Region, 141701, Russia

Received April 1, 2019

The results of an experimental study of the photooxidation of hydrogen sulfide (8–20 mg/m³) and formaldehyde (3–7 mg/m³) impurities in humid air by ultraviolet radiation with wavelengths of 184.95 and 253.65 nm obtained at pressure of 1 atm, initial temperature of 20 °C and relative humidity of 90% are presented. A model was created for the numerical simulation of photo-oxidation of hydrogen sulfide and formaldehyde in a mixture with humid air. The kinetic scheme consists of 7 and 4 photochemical reactions, initiated by quanta of radiation at wavelengths of 184.95 and 253.65 nm, respectively, and 43 individual reversible chemical reactions involving 29 chemical particles (atoms, radicals and molecules). The results of numerical simulation are in good agreement with experimental data.

Keywords: hydrogen sulfide, formaldehyde, odors, ultraviolet radiation, photo-oxidation, air purification.

REFERENCES

1. F. J.-M. Moulin, K. A. Brenneman, J. S. Kimbell, and D. C. Dorman, *Toxicological Sciences* **66**, 7 (2002).
2. S. F. Watts, *Atmospheric Environment* **34**, 761 (2000).
3. M. Z. Jacobson, *Fundamentals of Atmospheric Modeling*. Second Edition. (Cambridge University Press, 2005).
4. D. C. Dorman, F. J.-M. Moulin, B. E. McManus, K. C. Mahle, R. A. James, and M. F. Struve, *Toxicological Sciences* **65**, 18 (2002).
5. B. J. Finlayson-Pitts, J. N. Pitts. *Atmospheric chemistry: fundamentals and experimental techniques*. (N.Y.: John Wiley, 1986).
6. P. Carlier, H. Hannashi, and G. Mouvier, *Atmos. Environ.* **20**, 2079 (1986).
7. T. E. Graedel. *Carbonyl compounds in the atmosphere. Chemical compounds in the atmosphere*. (L.: Academic Press, 1978).
8. J. S. Kimbell, R. P. Subramaniam, E. A. Gross, P. M. Schlosser, and K. T. Morgan, *Toxicological Sciences* **64**, 100 (2001).
9. J. H. Overton, J. S. Kimbell, and F. J. Miller, *Toxicological Sciences* **64**, 122 (2001).
10. R. B. Conolly, J. S. Kimbell, D. B. Janszen, and F. J. Miller, *Regulatory Toxicology and Pharmacology* **35**, 32 (2002).
11. M. V. Bogomolov, F. V. Karmazinov, and S. V. Kostyuchenko, *Water Supply and Sanitary Technique*, No. 7, 33 (2016) [in Russian].
12. P. Karageorgos, M. Latos, C. Kotsifaki, M. Lazaridis, and N. Ralogerakis, IWA Publishing. *Water Science & Technology – WST* **61** (10), 2635 (2010).
13. L. Gilardi. *Investigation on the removal of hydrogen sulfide from an air stream using UV light. Master's Thesis*. 2016. Politecnico di Milano. Kungliga Tekniska Hogskolan. Available at: <https://www.politesi.polimi.it/handle/10589/125683/> (accessed January 10th, 2019).
14. *OpenFOAM release v1712*, Available at: <https://www.openfoam.com/> (accessed January 10th, 2019).
15. R. Ono, Yu. Nakagawa, Yu. Tokumitsu, H. Matsumoto, and T. Oda, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **274**, 13 (2014).
16. R. A. Cox and F. J. Sandals, *Atmospheric Environment* **8**, 1269 (1974).
17. Fu Su, J. G. Calvert, and J. H. Shaw. *The Journal of Physical Chemistry* **83** (25), 3185 (1979).
18. J. P. Burrows, G. K. Moortgat, G. S. Tyndall, R. A. Cox, M. E. Jenkin, G. D. Hayman, and B. Veyret, *J. Phys. Chem.* **93**, 2375 (1989).
19. C. A. Cantrell, A. Zimmer, and G.S. Tyndall, *Geophys. Res. Lett.* **24**, 2195 (1997).
20. D. J. Creasey, D. E. Heard, and J. D. Lee, *Geophys. Res. Lett.* **27**, 1651 (2000).
21. J. B. Burkholder, S. P. Sander, J. Abbatt, J. R. Barker, R. E. Huie, C. E. Kolb, M. J. Kurylo, V. L. Orkin, D. M. Wilmouth, and P. H. Wine, *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies. Evaluation No. 18. JPL Publication 15-10*. (Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, 2015). Available at: <http://jpldataeval.jpl.nasa.gov/> (accessed December 24, 2018).
22. J. Barnes and K. Mauersberger, *Journal of Geophysical Research* **92(D12)**, 14861 (1987).
23. L. F. Keyser, *The Journal of Physical Chemistry* **84** (13), 1659 (1980).
24. J. M. Nicovich and P. H. Wine, *Journal of Geophysical Research* **93(D3)**, 2417 (1988).
25. G. L. Vaghjiani and A. R. Ravishankara, *Journal of Geophysical Research* **94(D3)**, 3487 (1989).
26. C. J. Hochanadel, J. A. Ghormley, and P. J. Ogren, *J. Chem. Phys.* **56**, 4426 (1972).
27. C. Y. R. Wu and F. Z. Chen, *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. **60**, 17 (1998).
28. R. A. Stachnik and M. J. Molina, *The Journal of Physical Chemistry* **91**, 4603 (1987).
29. E. R. Lovejoy, N. S. Wang, and C. J. Howard, *The Journal of Physical Chemistry* **91**, 5749 (1987).
30. H. Keller-Rudek, G. K. Moortgat, R. Sander, and R. Sorensen, *The MPI-Mainz UV/VIS Spectral Atlas of Gaseous Molecules of Atmospheric Interest*. (SO₂ absorption cross sections have been obtained by personal communication from C.Y.R. Wu, July 2005). Available at: http://satellite.mpic.de/spectral_atlas/ (accessed December 24, 2018).
31. H. Keller-Rudek, G. K. Moortgat, R. Sander, and R. Sorensen, *Earth Syst. Sci. Data* **5**, 365 (2013).
32. J. T. Jayne, U. Poschl, Y. Chen, D. Dai, L. T. Molina, D. R. Worsnop, C. E. Kolb, and M. J. Molina, *J. Phys. Chem. A*, **101**, 10000 (1997).
33. W. K. Metcalfe, S. M. Burke, S. S. Ahmed, and H. J. Curran, *Intl. J. Chemical Kinetics* **45**, 638 (2013).
34. G. Cooper, J. E. Anderson, and C. E. Brion, *Chem. Phys.* **209**, 61 (1996).
35. A. Burcat. *Thermochemical species in polynomial form*. (TECHNION, Israel Institute of Technology). Available at: <https://burcat.technion.ac.il/> (accessed December 24, 2018).
36. *Chemical Workbench 4.2*. Available at: <http://www.kintechlab.com/products/chemical-workbench/> (accessed January 10th, 2019).
37. *Mechanism Workbench 1.0*. Available at: <http://www.kintechlab.com/products/mechanism-workbench/> (accessed January 10th, 2019).