

В.С. Захаренко, А.Н. Мосейчук¹

Адсорбция фреонов карбонатом кальция в условиях атмосферы

Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск
¹ Институт химии нефти СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 2.02.2005 г.

Проведено исследование процесса взаимодействия галогенсодержащих органических соединений (фреона 134а, 22 и 12) с поверхностью карбоната кальция под действием освещения в условиях, близких к условиям тропосферы. Показано, что такое взаимодействие представляет собой деструктивную фотосорбцию фреонов 134а или 22 с образованием поверхностных фторидов и хлоридов кальция. Определены спектральные зависимости эффективного квантового выхода деструктивной фотосорбции фреона 134а.

Введение

В ближайшем к поверхности Земли слое атмосферы – тропосфере происходят различные процессы, приводящие к уменьшению концентрации загрязняющих газовую фазу атмосферы соединений. Основным процессом является процесс перемешивания воздушными потоками, приводящий к *разбавлению* вещества – загрязнителя воздуха. К процессам, приводящим к очистке окружающего воздуха, можно отнести газофазные (*гомогенные*) химические реакции окисления загрязняющих веществ сильными окислителями, например, озоном или образующимся при его разложении под действием солнечного света атомарным кислородом [1, 2].

В *гетерогенных* процессах происходят адсорбция молекул газовой фазы поверхностью Земли, растительным покровом, внутренней и внешней поверхностью зданий и сооружений и поглощение молекул водными объемами рек, озер, морей и океанов [3]. *Гетерогенные* процессы (границы раздела: газ – жидкий аэрозоль, газ – твердый аэрозоль) также могут приводить к удалению загрязнителей из газовой фазы атмосферы. Например, в таких процессах происходит очистка воздуха во время дождя (процесс абсорбции), снегопада и песчаных бурь (процесс адсорбции).

Адсорбция на поверхности частиц аэрозоля из-за их постоянного присутствия в тропосфере Земли происходит до установления адсорбционного (абсорбционного) равновесия, определяемого концентрацией загрязнителя в газовой фазе и адсорбционной способностью частиц твердого аэрозоля или растворимостью в жидком аэрозоле.

Из экспериментальных данных известно, что элементный состав частиц твердого аэрозоля тропосферы качественно [4], а для многих элементов количественно близок к элементному составу литосферы [5]. К химическим компонентам с известным фазовым составом твердого аэрозоля тропосферы от-

носится карбонат кальция (минералы класса карбонатов: кальцит и арагонит). Например, в твердом аэрозоле, собранном из окружающего воздуха на фильтре, содержание карбоната кальция достигает 10% вес. от общего количества твердого аэрозоля [6].

Нами проведено исследование темновой и индуцированной светом адсорбции фреонов 12 (CF₂Cl₂), 22 (CHF₂Cl) и 134а (CF₃CH₂F) на образцах карбоната кальция различного способа приготовления. Для сравнения приведены некоторые результаты, полученные для образцов оксида магния, имеющего высокую фотосорбционную активность в отношении фреонов [7].

Методика

В работе использовали промышленный препарат карбоната кальция (I) квалификации «ос. ч.» с удельной поверхностью ~ 0,2 м²/г (общая поверхность 0,2 м²), без предварительной обработки насыпанный на дно реактора. По данным рентгенофазового анализа этот образец представляет собой кальцит. Другой образец карбоната кальция (II) получали из оксида кальция квалификации «ч.» после приготовления его водной суспензии, нанесения на стенку реактора и выдержки в течение длительного времени на воздухе в открытом реакторе. Удельная поверхность приготовленного таким образом карбоната кальция (II) равнялась 12 м²/г (общая поверхность 12 м²).

Таким же образом готовили реактор с промышленным препаратом оксида магния квалификации «ч.д.а.» с удельной поверхностью ~ 10 м²/г (общая поверхность 7 м²).

Реакторы с образцами после припаивания к высоковакуумной установке откачивали при комнатной температуре для уменьшения скорости выделения СО₂ с поверхности образца. Для того чтобы при вакуумной откачке количество воды в объеме реактора не изменялось, откачку СО₂ проводили че-

рез ловушку с охлаждающей смесью. Вымороженная в ловушке вода при нагревании ловушки в замкнутом объеме реактора до комнатной температуры повторно адсорбировалась на поверхности образцов. Таким образом, пары воды всегда присутствовали в газовой фазе объема реактора, а на поверхности образцов — адсорбированная вода и диоксид углерода. В этом случае состав адсорбированного слоя частиц в реакторе соответствует составу адсорбированного слоя частиц твердого аэрозоля тропосферы, состоящего, например, из частиц кальцита (CaCO_3) или периклаза (MgO) [8].

Фреоны 12 (CF_2Cl_2) и 134а ($\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{F}$) были нам предоставлены РНЦ «Прикладная химия» (г. Санкт-Петербург). Фреон 22 (CHF_2Cl) был произведен Уральским ПО «Галоген». Все использованные соединения дополнительно очищали перемораживанием.

Количество галогенсодержащего углеводорода (ГСУ) в реакционном объеме рассчитывали по измерению общего давления в реакционном объеме манометром Пирани. Состав газов определяли монополярным масс-спектрометром. Временная развертка при сканировании спектра масс составляла 10 с, и в памяти ЭВМ записывался усредненный по трем сканам масс-спектр.

Количество адсорбированного в темноте ГСУ определяли после установления в реакционном объеме давления ~ 1 Па при перепуске известного количества газа из измерительного объема (100 см^3) в реакторный объем (95 см^3), предварительно откачанный через ловушку с охлаждающей смесью (температура 180 К).

При измерении количества фотосорбируемого ГСУ давление в реакционном объеме (195 см^3) было ~ 1 Па. Такое давление было выбрано в связи с тем, что в интервале давлений от 1 до 10^{-5} Па чувствительность датчика давления (манометра Пирани) постоянна, а парциальное давление фреонов в атмосфере не превышает 10^{-2} Па.

В необходимых случаях контроль состава газовых смесей (до, во время и после темновой и фотосорбции ГСУ) в реакционном объеме проводили с помощью конденсационного анализа по пикам размораживания сконденсированных при температуре жидкого азота газов при увеличении температуры от температуры жидкого азота до комнатной. Конденсационный анализ сопровождали масс-спектрометрическим анализом для идентификации пиков размораживания. Масс-спектрометр при этом находился или в режиме сканирования нескольких масс, или в режиме настройки на предполагаемую массу.

Основной примесью в использованных нами ГСУ были кислород и азот из атмосферы в количестве $< 1\%$ к основному веществу. При перемораживании ГСУ кислород и азот откачивались при температуре жидкого азота (77 К).

Для УФ-облучения поверхности использовали осветитель для люминесцентных микроскопов ОСЛ-1 с ртутной лампой ДРШ-250 (250 Вт), тепловым водяным фильтром (кварцевые окна и толщина слоя воды 5 см) и фильтром УФС, спектр пропускания которого представлен на рис. 1 (спектр 1). Сум-

марная плотность потока излучения, измеренная термостолбиком РТН-20С, составляла для фильтра УФС $\sim 1 \text{ мВт/см}^2$.

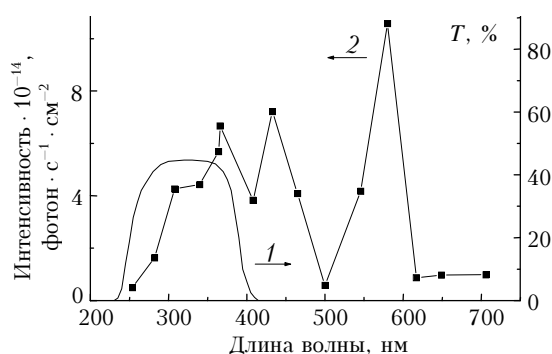


Рис. 1. Спектр пропускания (T) использованного стеклянного фильтра УФС (1) и спектр полного излучения, проходящего через переднюю стенку кварцевого реактора, измеренный с помощью интерференционных фильтров (2)

Интенсивность светового потока и площадь освещаемой поверхности (геометрический размер равнялся 14 см^2) поддерживались постоянными для всех образцов и использованных в работе ГСУ.

Эффективный квантовый выход фотосорбции определяли как отношение количества фотосорбированных молекул к количеству квантов, прошедших через переднюю стенку реактора. Для выделения монохроматического излучения применяли интерференционные фильтры. Интенсивности потока квантов, прошедших через переднюю стенку кварцевого реактора, для этих фильтров приведены на рис. 1 (спектр 2).

Спектры диффузного отражения в инфракрасной области регистрировали на воздухе спектрометром FTIR-8300 PC фирмы «Shimadzu» с использованием приставки DRS-8000 до и после проведения экспериментов в высоковакуумной установке. Эталонном отражении служила матовая металлическая поверхность. Спектры записывали как среднее по 50 сканам в диапазоне $400\text{--}6000 \text{ см}^{-1}$ при разрешении 4 см^{-1} . Полученные спектры переводили в шкалу Кубелки–Мунка и представляли в виде спектральной зависимости функции

$$F(R) = (1 - R)^2 / 2R,$$

где R — отражение.

Результаты и обсуждение

Темновая адсорбция

Длительная выдержка исследованных в работе образцов на воздухе формирует состояние их поверхности, при котором на ней адсорбируется, в основном, вода (концентрация паров воды в окружающем воздухе порядка 10^{17} молек./ см^3). В меньшем количестве адсорбируются углекислый газ (10^{15} молек./ см^3) и оксиды азота (10^9 молек./ см^3). В составе газов, десорбирующихся с поверхности образцов карбоната кальция после откачки реактора с образцом в течение 1 ч при комнатной температуре, обнаруживаются

вода и углекислый газ. Состав газов соответствует составу газов, выделяющихся с поверхности оксида магния [9], но количество выделяющихся CO_2 и H_2O с единицы поверхности карбоната кальция на порядок меньше, чем с единицы поверхности оксида магния.

Поверхность MgO , выдержанного длительное время на воздухе и нанесенного по вышеописанной методике на стенку реактора, уже содержит около монослоя водородсодержащих соединений (вода, гидроксильные группы) $\sim 10\%$ монослоя углеродсодержащих соединений (карбонаты, CO_2 и CO) и до 1% монослоя азотсодержащих соединений [9]. Спектр исходного образца оксида магния приведен на рис. 2 (спектр 1) и соответствует вышеприведенному составу адсорбированного слоя исходного оксида магния.

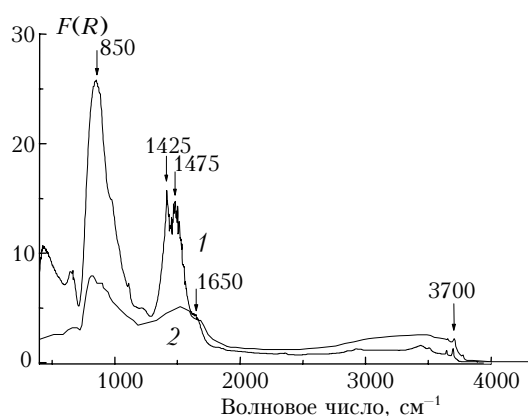


Рис. 2. Спектры диффузного отражения в ИК-области спектра для исходного MgO , выдержанного длительное время на воздухе (1), и MgO , прогретого на воздухе при 773 К в течение 2 ч (2)

В спектре присутствуют полосы, связанные с поглощением гидроксильными группами (область $3300\text{--}3800\text{ см}^{-1}$ [10]), карбонатами (область $1300\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ [11]) и оксидами азота (область $900\text{--}1200\text{ см}^{-1}$ [12]). В области $750\text{--}900\text{ см}^{-1}$ наблюдается обертон 850 см^{-1} , отвечающий колебанию решетки оксида магния 420 см^{-1} [13]. После прогрева исходного оксида магния при 773 К в течение 2 ч на воздухе и охлаждения образца на воздухе спектр преобразуется в приведенный на рис. 2 (спектр 2). В этом спектре интенсивности полос поглощения карбонатов значительно уменьшены по сравнению с интенсивностью поглощения в области, соответствующей поглощению гидроксильными.

В темноте на образцах карбоната кальция адсорбируется фреон 22, в то время как адсорбция фреонов 12 и 134а не наблюдается. Так темновая адсорбция фреона 22 на CaCO_3 (I) составляла 3,5% монослоя поверхности карбоната кальция, в то время как темновая адсорбция того же фреона на оксиде магния — 1% монослоя [7] при сравнимой общей поверхности образцов. Темновая адсорбция фреона 22 на образцах карбоната кальция имеет частично обратимый характер, так как адсорбированный фреон удаляется во время длительной откачки при комнатной температуре.

Темновая адсорбция фреона 22 на образцах карбоната кальция происходит и в случае, если в газовой фазе присутствует осушенный воздух, и, таким образом, может приводить к уменьшению концентрации фреона в окружающем воздухе.

Фотосорбция

Как показывают исследования процессов взаимодействия газов с поверхностью оксидов металлов под действием квантов света, взаимодействие представляет собой или фотоадсорбцию газов на поверхностных центрах [14–16] или фотосорбцию газов, при которой происходит замещение кислорода решетки оксида на атомы галогенов, входящих в состав молекул взаимодействующего газа [17]. Для этих двух типов фотоиндуцированных процессов отличаются не только спектральные зависимости квантовой эффективности (для одного и того же оксида металла) и величины заполнения поверхности адсорбированным под действием света газом, но и кинетики фотоадсорбции [14] или фотосорбции [17].

Так, по нашим данным, кинетики фотосорбции фреона 22, фреона 134а и трихлорэтана на MgO описываются уравнением первого порядка (рис. 3, кривые 1, 2 соответственно для фреона 22, фреона 134а).

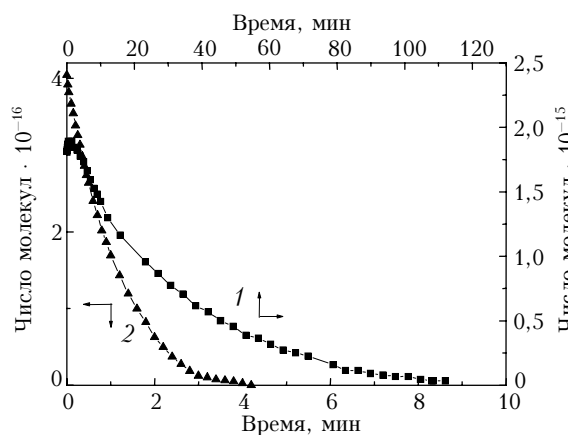


Рис. 3. Кинетики фотосорбции фреона 22 (1) и фреона 134а (2) на MgO . Температура $\sim 300\text{ К}$, начальное давление фреона 22 — 1 Па, фреона 134а — 2 Па

Для оксида магния кинетика фотосорбции трихлорэтана (рис. 4, кривая 1), так же как и кинетика фотосорбции фреона 134а на карбонате кальция (рис. 4, кривая 2), имеют первый порядок. Фотосорбция фреона на карбонате кальция происходит до его расходования из газовой фазы до давления меньше 10^{-5} Па, а заполнение фотосорбированным фреоном может превышать 10% монослоя поверхности карбоната кальция.

Спектральные зависимости эффективного квантового выхода фотосорбции фреона на карбонате кальция приведены на рис. 5.

Красные границы спектров фотосорбции фреона 134а для карбоната кальция (рис. 5) и оксида магния [18] совпадают, что, вероятно, связано с формированием адсорбированного слоя их поверхностей в одинаковых условиях. Обращает на себя внимание

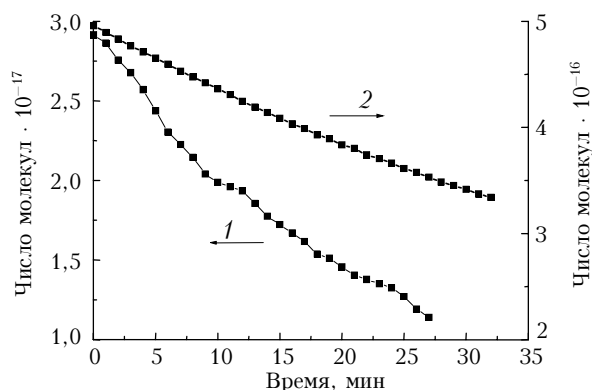


Рис. 4. Кинетики фотосорбции трихлорэтана (1) на поверхности MgO и фреона 134а на CaCO₃ (II) (2). Температура ~ 300 К, начальное давление трихлорэтана – 4,6 Па, фреона 134а – 1 Па

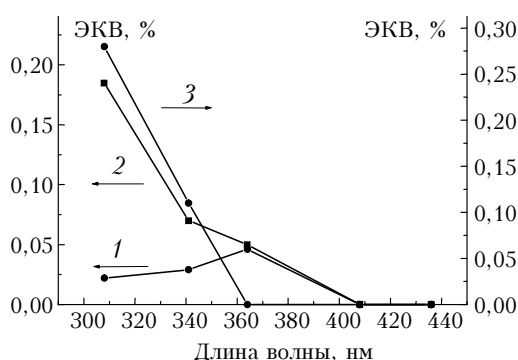


Рис. 5. Спектральные зависимости эффективного квантового выхода (ЭКВ) фотосорбции фреона 134а на CaCO₃ (II): 1 – после освещения в течение 30 мин полным излучением ртутной лампы ДРШ-250 во фреоне 12; 2 – после дополнительного освещения в течение 120 мин полным излучением во фреоне 134а; 3 – фотоадсорбция кислорода из осушенного воздуха

увеличение квантовой эффективности в коротковолновой области (343 и 313 нм) для фотосорбции фреона 134а на CaCO₃ (II) после дополнительного облучения его поверхности в атмосфере фреона 134а полным излучением ртутной лампы (кривые 1 и 2). Такое увеличение может быть объяснено более высокой фотосорбционной активностью в этой области спектра оксида кальция, образующегося на промежуточной стадии превращения карбоната кальция во фторид и хлорид кальция. В этой коротковолновой области наблюдается и фотоадсорбция кислорода из осушенного воздуха на образцах карбоната кальция (рис. 5, кривая 3), а также фотоадсорбция кислорода на оксиде кальция после его высокотемпературной кислородно-вакуумной обработки [19].

Проводя сопоставления характеристик фотосорбции фреонов на образцах карбоната кальция и оксида магния, можно предположить некоторую аналогию механизмов фотосорбции на этих двух соединениях. Во-первых, для обоих соединений очень вероятно образование поверхностных фторидов и хлоридов кальция и магния соответственно. Во-вторых, очень вероятно расходование поверхностного кислорода решетки оксида кальция (промежуточное со-

единение при фотосорбции фреона на карбонате кальция) и оксида магния на окисление органического остатка фреона (образование связи С=О).

В пользу этого также может свидетельствовать увеличение интенсивности полос, относящихся к карбонильным группам С=О, наблюдаемое ИК-спектроскопией; действительно, на рис. 6 наблюдается увеличение интенсивности полос поглощения в области 1600–1700 см⁻¹ после фотосорбции фреона 134а на поверхности MgO.

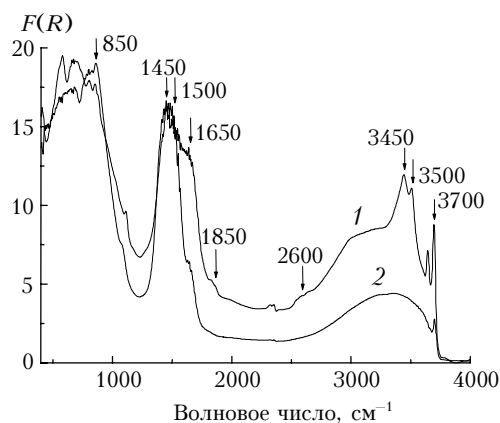


Рис. 6. Спектры диффузного отражения в ИК-области спектра для MgO после фотосорбции фреона 134а (1) и MgO, прогретого при 620 К в вакууме (2)

Одновременно на рис. 6 видно, что после фотосорбции фреона 134а на MgO в количестве, превышающем 10% монослая его поверхности, крайне мала интенсивность линий ИК-поглощения от С–F-связей (полосы поглощения в спектральных областях 1820–1870 и 2540–2640 см⁻¹). Это также может свидетельствовать в пользу того, что под действием света связи С–F на поверхности MgO разрушаются и вместо них образуются связи Mg–F. В спектре MgO после фотосорбции фреона 134а (рис. 6) в отличие от спектра исходного образца оксида магния (см. рис. 2) значительно увеличена интенсивность полосы 1650 см⁻¹, соответствующая поглощению бидентатными карбонатами, образующимися после адсорбции диоксида или монооксида углерода на гидроксильной поверхности MgO [8, 19]. Увеличена также интенсивность полос поглощения в области, соответствующей поглощению гидроксильными группами 3300–3800 см⁻¹ [10]. Узкая полоса при 3700 см⁻¹, по данным авторов работы [20], соответствует поглощению изолированными гидроксильными группами на поверхности оксида магния и появляется при облучении MgO УФ-излучением в присутствии водорода. Поглощение в этой области спектра резко уменьшается после прогрева оксида магния при 620 К в вакууме (см. рис. 6, спектр 2) или на воздухе (см. рис. 2, спектр 2).

Заключение

Несмотря на высокую концентрацию магния в литосфере (2 ат. %), в основном он присутствует не

в химическом соединении MgO, а в составе сульфата и карбоната магния и некоторых силикатов. Основным источником оксида магния как химического фазового компонента частиц твердого аэрозоля являются лесные пожары. Распространенность карбоната кальция, как фазы, существенно более высока — до 10% вес. уже в твердом аэрозоле тропосферы. Таким образом, несмотря на меньший эффективный квантовый выход (по сравнению с MgO) в деструктивной фотосорбции некоторых галогенсодержащих углеводородов, влияние карбоната кальция на удаление таких загрязняющих атмосферу соединений более существенно, чем оксида магния.

Авторы благодарят Е.А. Паукштиса за содействие в проведении измерения ИК-спектров и обсуждении полученных результатов.

Работа поддержана финансированием по гранту Интеграционного проекта СО РАН «Сибирская геосферно-биосферная программа» № 138.

1. *Исидоров В.А.* Органическая химия атмосферы. СПб.: Химия, 1992. 165 с.
2. *Leighton P.A.* Photochemistry of Air Pollution. New York: Academic Press, 1961. 320 p.
3. *Бримблжумб П.* Состав и химия атмосферы. М.: Мир, 1988. 351 с.
4. *Baryshev V.P., Bufetov N.S., Koutzenogii K.P., Makarov V.I., Smirnova A.I.* Synchrotron radiation measurements of the elemental composition of Siberian aerosols // Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res. A. 1995. V. 359. P. 297–301.
5. *Ковальская Г.А.* Элементный состав атмосферных аэрозолей в массовых единицах как функция типов почвы, подвергшейся ветровой эрозии // Оптика атмосф. и океана. 2002. Т. 15. № 5–6. С. 506–510.
6. *Малахов В.В., Власов А.А., Довлитова Л.С.* Определение фазового состава атмосферных аэрозолей без эталонным стехиографическим методом дифференцирующего растворения // Химия в интересах устойчивого развития. 2002. Т. 10. № 3. С. 643–650.
7. *Захаренко В.С., Мосейчук А.Н., Пармон В.Н.* Фотоиндуцированные химические процессы на твердых аэрозолях тропосферы // Оптика атмосф. и океана. 2002. Т. 15. № 5–6. С. 495–500.
8. *Костов И.* Минералогия. М.: Мир, 1971. 584 с.
9. *Захаренко В.С., Пармон В.Н.* О составе адсорбированного слоя поверхности оксида магния в условиях воздействия атмосферного воздуха // Ж. физ. химии. 1999. Т. 73. № 1. С. 124–127.
10. *Davidov A.A., Budneva A.A., Aliev S.M., Sokolovskii V.D.* IR spectra of methane adsorbed on MgO // React. Kinet. Catal. Lett. 1988. V. 36. N 2. P. 491–495.
11. *Григорьев Я.М., Поздняков Д.В., Филимонов В.Н.* Исследование форм хемосорбции CO₂ на оксидах металлов методом ИК // Ж. физ. химии. 1972. Т. 46. № 2. С. 316–321.
12. *Cerruti L., Modone E., Guglielminotti E., Borello E.* Infra-red study of nitric oxide adsorption on magnesium oxide // J. Chem. Soc. Faraday Trans. I. 1974. V. 70. N 1. P. 729–739.
13. *Fukuda J., Tanabe K.* Infrared study of carbon dioxide adsorbed on magnesium and calcium oxides // Bull. Chem. Soc. Jap. 1973. V. 46. N 6. P. 1616–1619.
14. *Басов Л.Л., Котельников В.А., Лисаченко А.А., Рапопорт В.Л., Солоницын Ю.П.* Фотосорбция простых газов и фотодиссоциация адсорбированных молекул // Успехи фотоники. 1969. № 1. С. 78–111.
15. *Formenti M., Teichner S.J.* Heterogeneous Photocatalysis // Catalysis (Specialist Periodical Reports). 1978. V. 2. P. 87–106.
16. *Anpo M., Che M., Fubini B., Garrone E., Giamello E., Paganini M.C.* Generation of superoxide ions at oxide surfaces // Topics in Catal. 1999. V. 8. N 3/4. P. 189–198.
17. *Parmon V.N., Zakharenko V.S.* Photocatalysis and Photosorption in the Earth's Atmosphere // CatTech. 2001. V. 5. N 2. P. 96–115.
18. *Захаренко В.С., Пармон В.Н., Замаев К.И.* Фотоадсорбционные и фотокаталитические процессы, влияющие на состав атмосферы Земли // Кинет. и катал. 1997. Т. 38. № 1. С. 140–144.
19. *Володин А.М., Черкашин А.Е., Прокотьев К.Н.* Образование радикальных форм адсорбированного кислорода при освещении оксида кальция в области поверхностного поглощения // Кинет. и катал. 1982. Т. 33. № 5. С. 1190–1195.
20. *Sterrer M., Diwald O., Knozinger E.* Vacancies and electron deficient surface anions on the surface of MgO nanoparticles // J. Phys. Chem. B. 2000. V. 104. N 12. P. 3601–3607.

V.S. Zakharenko, A.N. Moseichuk. Adsorption of freons by calcium carbonate under atmospheric conditions.

The interaction process of halogen-containing organic compounds (Freones: 134a, 22 and 12) with calcium carbonate surface under illumination and conditions close to tropospheric conditions was studied. It is suggested that the interaction is the destructive photosorption of Freones (134a or 22). As a result of this interaction, the surface calcium fluoride and calcium chloride are formed. The spectral dependence of effective quantum yield for Freon 134a is determined.