

Свойства поверхности микрочастиц аэрозолей из гидроксидов кальция и магния в условиях окружающего воздуха

В.С. Захаренко¹, Е.Б. Дайбова^{2*}

¹ Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН
630090, г. Новосибирск, просп. Академика М.А. Лаврентьева, 5

² Сибирский научно-исследовательский институт сельского хозяйства и торфа РАН
634050, г. Томск, ул. Гагарина, 3

Поступила в редакцию 3.02.2017 г.

Исследованы адсорбционные и фотоадсорбционные свойства микрочастиц гидроксидов магния и кальция. Проведен анализ состава адсорбционного слоя микрочастиц. Изучены кинетические зависимости фотодесорбции молекул с поверхности микрочастиц и взаимодействия фреона 22 (CHF₂Cl) с их поверхностью в темноте и под освещением. Обнаружен эффект вытеснения слабо связанного монооксида углерода с поверхности микрочастиц во время темновой адсорбции фреона 22. Предположено, что на поверхности Mg(OH)₂ монооксид углерода образуется в результате восстановления атмосферного диоксида углерода после разрыва связей Mg–OH. Образование оксида углерода на поверхности гидроксида кальция происходит во время взаимодействия Ca(OH)₂ с диоксидом углерода на поверхности микрочастиц в присутствии воды.

Ключевые слова: гидроксид кальция, гидроксид магния, микрочастицы, условия окружающей среды, состав поверхности; calcium hydroxide, magnesium hydroxide, microparticles, surface properties, ambient air conditions, surface composition.

Введение

В литосфере Земли из химических соединений, содержащих щелочноземельные элементы, наиболее распространены те, которые содержат кальций и магний [1]. При высокой температуре в кислородной среде это были в основном оксиды данных металлов. Остывание земной коры и присутствие конденсированной воды привели к образованию их гидроксидов. Взаимодействие с диоксидом углерода дает в результате более стабильные в условиях атмосферы карбонаты. При этом если гидроксид магния (минерал брусит) находят в виде кристаллов размером до 19 см, то гидроксид кальция (минерал порландит) обнаруживается только в виде мелких вкраплений в некоторые породы [1]. Гидроксид кальция легко (в отличие от гидроксида магния) переходит в кальцит в присутствии воды и углекислого газа. Благодаря своему свойству быстро превращаться в карбонат кальция (в природе минерал кальцит) в присутствии воды и углекислого газа гидроксид кальция широко используется в стоматологии и производстве цемента [2].

В настоящей работе исследованы адсорбционные и фотоадсорбционные свойства осажденных аэрозолей из микрочастиц гидроксида кальция, не

содержащего примеси CaCO₃, а также микрочастиц гидроксида магния, полученных размолом кристалла брусита, и проанализированы свойства их поверхностей в условиях, близких к тропосферным.

Методика эксперимента

Приготовление гидроксида кальция

Исходным соединением для получения гидроксида кальция был порошкообразный оксид кальция (квалификация «ч») промышленного производства. Чтобы исключить присутствие в CaO карбоната кальция, образующегося при длительном хранении CaO, оксид кальция прогревали на воздухе при температуре 930 К в течение 4,5 ч. Это обеспечивало разложение карбоната кальция до оксида кальция и углекислого газа. После охлаждения порошка до комнатной температуры готовили суспензию CaO в дистиллированной воде, которую наносили на внутреннюю стенку кварцевого реактора. При этом оксид кальция превращался в гидроксид кальция Ca(OH)₂. Затем воду из реактора откачивали форвакуумным насосом, так как вода способствует превращению гидроксида кальция в карбонат кальция на воздухе [3, 4]. Таким образом был получен не содержащий примеси карбоната кальция плотный слой гидроксида кальция на стенке реактора. Далее реактор припаивали к высоковакуумной установке для проведения экспериментов.

* Валерий Семенович Захаренко (zakh@catalysis.nsk.su); Елена Борисовна Дайбова (edaibova@yandex.ru).

Обработка гидроксида магния

Из порошкообразного образца гидроксида магния с удельной поверхностью $\sim 2 \text{ м}^2/\text{г}$ готовили суспензию в дистиллированной воде и наносили ее на внутреннюю стенку цилиндрического кварцевого реактора. Затем слой адсорбента сушили на воздухе, и реактор, который содержал $\text{Mg}(\text{OH})_2$, припаявали к высоковакуумной установке, состоящей из системы напуска различных газов, датчика давления Пирани и масс-спектрометра АПДМ-1.

Методики определения концентрации и состава газов в реакционных смесях, а также расчета квантовых выходов и их спектральных зависимостей описаны в работах [5, 6].

Результаты экспериментов и их обсуждение

Гидроксид кальция

После кратковременной (~ 2 мин) откачки через ловушку с охлаждающей смесью (температура 173 К) реактора с образцом осажденного аэрозоля из гидроксида кальция с поверхности частиц аэрозоля десорбируются в основном оксиды азота (NO и N_2O в соотношении 1:1). В составе воздуха в тропосфере NO и N_2O находятся в соотношении 2:1 [7]. Общее количество молекул, десорбированных за длительное время, равно 10^{17} молекул или 0,2% монослоя общей поверхности аэрозоля в реакторе. Следует отметить, что диоксид углерода в газовой фазе не обнаружен. Последнее связано с высокой абсорбционной способностью гидроксида кальция в отношении диоксида углерода [8].

Масс-спектрометрический анализ состава газов, выделяющихся с поверхности аэрозоля, показал присутствие большего количества оксида азота (NO) при общем числе молекул в реакционном объеме, равном $3 \cdot 10^{14}$.

Освещение поверхности частиц осажденного аэрозоля полным излучением осветителя ОСЛ-1 через фильтр УФС приводит к фотодесорбции газов с поверхности аэрозоля. Кинетика фотодесорбции показана на рис. 1 (кривая 1).

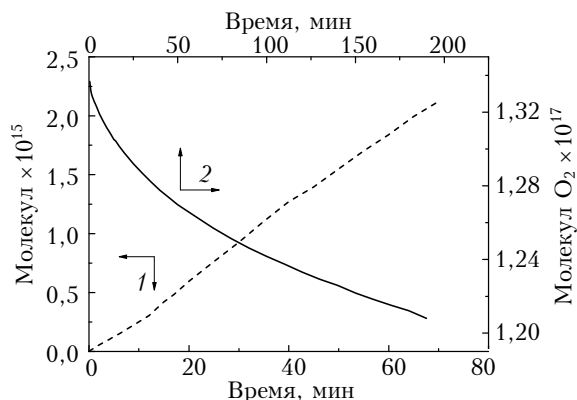


Рис. 1. Кинетика десорбции с поверхности частиц осажденного аэрозоля из микрочастиц гидроксида кальция под действием освещения через светофильтр УФС (1); темновая адсорбция кислорода (2)

Согласно данным масс-спектрометрического анализа, основным газом в объеме реактора после проведения фотодесорбции с поверхности аэрозоля в течение 70 мин был оксид азота NO .

Гидроксид магния

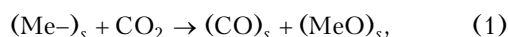
Эксперименты с образцами гидроксида магния (как и гидроксида кальция) начинались после откачивания газовой фазы из объема реактора, содержащего $\text{Mg}(\text{OH})_2$ при комнатной температуре, через ловушку, охлаждаемую до температуры 173 К. Продукты десорбции копили в реакционном объеме, включающем объем реактора и измерительный объем. Измеряли общее давление и проводили масс-спектрометрический анализ состава десорбированного газа при комнатной температуре. В продуктах десорбции наблюдали присутствие CO_2 , NO и CO в соотношении 10 : 0,1 : 1 после 20 мин накопления; при длительном накоплении продуктов десорбции в течение 24 ч соотношение изменялось как 20 : 10 : 1. Кинетика накопления оксида углерода имела характерное время порядка нескольких минут, а парциальное давление десорбированного оксида углерода в газовой фазе достигало равновесного значения. Это может свидетельствовать о слабом взаимодействии оксида углерода с поверхностью гидроксида магния. Более медленная кинетика десорбции NO (характерное время порядка сотен минут) предполагает его образование в результате медленной реконструкции поверхности $\text{Mg}(\text{OH})_2$, образованной при разрушении кристалла брусита на воздухе. Других, кроме NO и CO , не вымерзающих при температуре жидкого азота (77 К) газов, в продуктах газовой фазы с поверхности гидроксида магния не регистрировалось.

Десорбция оксида азота ранее наблюдалась и для осажденных аэрозолей из TiO_2 и MgO , получаемых размолотом кристаллов рутила и периклаза соответственно на воздухе [5, 6].

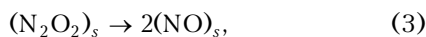
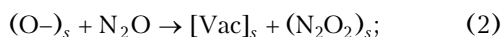
Десорбция газов с поверхности частиц этих трех образцов аэрозолей характеризуется общими признаками, а именно:

- 1) монооксид углерода слабо связывается с поверхностью микрочастиц, которая образована в результате диспергирования монокристалла на воздухе;
- 2) монооксид азота медленно выделяется с поверхности в результате ее реконструкции;
- 3) диоксид углерода является основным продуктом, который десорбируется с поверхности в газовую фазу.

Если диоксид углерода — это продукт десорбции атмосферного диоксида углерода [9], то адсорбированные CO и NO , вероятно, — результаты взаимодействия молекул газовой фазы атмосферы с поверхностью, которая образуется при диспергировании кристалла на воздухе. Так, монооксид углерода может образовываться при восстановлении диоксида углерода (содержание CO_2 в воздухе около 340 млн^{-1} [7]) поверхностным атомом металла с ненасыщенной связью:



В то время как монооксид азота образуется при окислении N_2O кислородом с последующим разложением димера N_2O_2 до монооксида азота:



N_2O адсорбируется из газовой фазы атмосферы во время приготовления образца ($0,25-0,35 \text{ млн}^{-1}$ N_2O в составе незагрязненного воздуха [7]).

Освещение поверхности $Mg(OH)_2$ через фильтр УФС приводит к дополнительной десорбции главным образом диоксида углерода и небольшого количества монооксида углерода (в соотношении 1 : 10). Количество монооксида углерода определялось при вымораживании диоксида углерода в ловушке, охлажденной до температуры жидкого азота. При освещении через фильтр УФС скорость фотодесорбции диоксида углерода составляла $1,1 \cdot 10^{13} \text{ мол.} \cdot \text{с}^{-1}$. Общее количество фотодесорбированных молекул достигало $1,2 \cdot 10^{16}$ и соответствовало покрытию 0,1% монослоя поверхности гидроксида магния. Фотодесорбция имела необратимый характер, так как после выключения света обратной темновой адсорбции не происходило.

В противоположность необратимой фотодесорбции CO_2 , при освещении через фильтр УФС поверхности $Mg(OH)_2$ в присутствии CO наблюдается его обратимая фотоадсорбция с начальной скоростью $4,2 \cdot 10^{13} \text{ мол.} \cdot \text{с}^{-1}$. При этом количество фотоадсорбированного CO достигало $7,1 \cdot 10^{13} \text{ мол.} \cdot \text{с}^{-1}$. После выключения освещения фотоадсорбированный CO полностью выделяется в газовую фазу.

Взаимодействие фреона 22 с поверхностью микрочастиц гидроксидов кальция и магния

Скорость темновой адсорбции фреона 22 превышает скорость одновременной десорбции с поверхности $Mg(OH)_2$ монооксида углерода. Если на MgO промышленного изготовления скорость темновой адсорбции фреона 22 в 4 раза меньше скорости одновременной десорбции CO [10], то на $Mg(OH)_2$ скорость адсорбции фреона 22, наоборот, больше в 2 раза, чем скорость десорбции монооксида углерода. Согласно масс-спектрометрическим данным, при втором напуске фреона 22 кинетика его адсорбции и кинетика десорбции CO аппроксимируются уравнениями первого порядка (рис. 2, кривые 1 и 2 соответственно). С увеличением количества адсорбированного в темноте фреона 22 после откачивания образованного монооксида углерода и напуска «новой» порции фреона скорость его адсорбции падает.

Скорость темновой адсорбции фреона 22 на поверхности частиц гидроксида кальция при первом напуске фреона близка к скорости выделения оксида углерода с поверхности $Ca(OH)_2$. При последующих откачках оксида углерода и напусках «новой» порции фреона скорость темновой адсорбции

фреона падает, но превышает скорость десорбции CO (рис. 3).

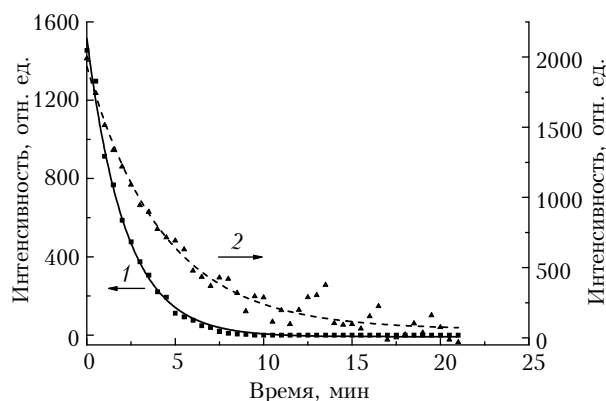


Рис. 2. Кинетика темновой адсорбции фреона 22 (1) и одновременной десорбции CO (2) для образца, полученного из кристалла брусита $Mg(OH)_2$, измеренные по амплитуде пиков с массовыми числами соответственно 51 и 28 в масс-спектре

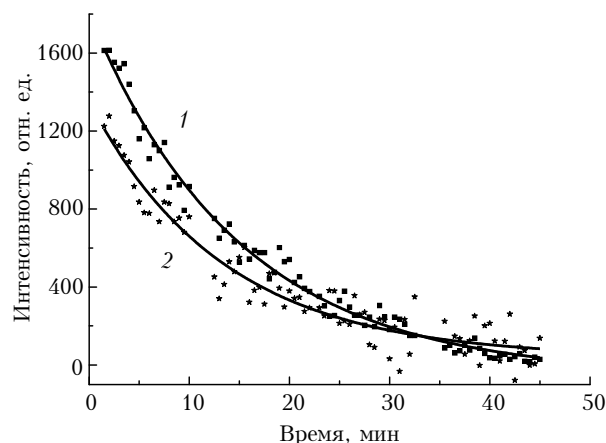
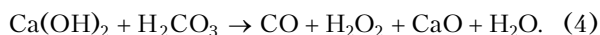


Рис. 3. Кинетика темновой адсорбции фреона 22 (1) с одновременной десорбцией CO (2) для образца $Ca(OH)_2$

Таким образом, адсорбция фреона 22 приводит к вытеснению слабо адсорбированного монооксида углерода, часть которого десорбируется уже во время откачки образцов $Mg(OH)_2$ и $Ca(OH)_2$. Известно, что гидроксид магния обладает высокой адсорбционной способностью по отношению к хлорсодержащим соединениям и используется в составе смесей для очистки газов от таких соединений [11]. О высокой адсорбционной способности гидроксидов магния и кальция свидетельствует полученная в данной работе высокая степень заполнения поверхности микрочастиц $Mg(OH)_2$ и $Ca(OH)_2$, превышающая 10% монослоя их поверхности.

Образование слабо адсорбированного оксида углерода на поверхности MgO и $Mg(OH)_2$, полученных диспергированием кристаллов периклаза MgO и брусита $Mg(OH)_2$, связывается нами с разрывом связей $Mg-O$ [5] (1) и $Mg-OH$ и восстановлением адсорбированного диоксида углерода до оксида углерода. Однако образец гидроксида кальция получен не из кристалла портландита $Ca(OH)_2$. В этом случае можно предположить, что образова-

ние оксида углерода в присутствии в реакционном объеме адсорбированной воды и воды в газовой фазе происходит во время взаимодействия $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с угольной кислотой, например по реакции



Для образцов гидроксидов магния и кальция после насыщения поверхности гидроксидов фреон-22 поверхность освещали через фильтр УФС, пропускающий излучение с длинами волн от 235 до 410 нм. Масс-спектрометрические данные показывают, что при таком освещении наблюдается фотоадсорбция фреона 22 и одновременно фотодесорбция монооксида углерода. При этом манометром Пиранни регистрировалось уменьшение общего давления со скоростью $\sim 10^{12}$ молек. $\cdot \text{с}^{-1}$.

Таким образом, освещение поверхности микрочастиц аэрозоля $\text{Mg}(\text{OH})_2$ и $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в присутствии фреона 22 дает в результате незначительное увеличение скорости его адсорбции по сравнению с темновой адсорбцией фреона 22.

Заключение

Обнаружен эффект вытеснения слабо адсорбированного монооксида углерода с поверхности микрочастиц гидроксидов магния и кальция во время темновой адсорбции фреона 22. Предположено, что монооксид углерода образуется в результате восстановления атмосферного диоксида углерода после разрыва связей Mg–OH во время диспергирования кристалла брусита на воздухе. Образование оксида углерода на поверхности гидроксида кальция в присутствии в реакционном объеме адсорбированной воды и воды в газовой фазе происходит во время взаимодействия $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с угольной кислотой.

Работа выполнена в рамках государственного задания ФГБУН ИК СО РАН (проект № 0303-2016-0002).

V.S. Zakharenko, E.B. Daibova. Surface properties of aerosol microparticles of calcium and magnesium hydroxides under ambient air.

The adsorption and phosorption properties of microparticles of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ in ambient air are studied. The composition of adsorption layer of microparticles is analyzed. The kinetics of photodesorption of molecules from the microparticle surfaces and interaction of Freon 22 (CHF_2Cl) with its surfaces in the dark and under illumination are studied. The effect of weakly-bound CO displacement from the microparticle surfaces is revealed during the Freon 22 dark adsorption. It is suggested that the adsorbed CO is formed in the result of atmospheric CO_2 reduction after the break of Mg–OH bonds. Calcium hydroxide CO is generated during interaction of calcium hydroxide with carbon dioxide on the microparticle surfaces in the presence of water.

1. Костов И. Минералогия. М.: Мир, 1971. 584 с.
2. Schmalz G., Arenholt-Bindslev. Biocompatibility of dental materials. Berlin: Springer, 2009. 379 p.
3. Theocharis Ch., Yeates D. Changes tile surface properties of calcium hydroxide upon ageing. A spectroscopic and gas sorption study // Colloids and Surface. 1991. V. 58, N 2. P. 353–361.
4. Montes-Hernandez G., Pommerol A., Renard F., Beck P., Quirico E., Brissaud O. In situ kinetic measurements of gas-solid carbonation of $\text{Ca}(\text{OH})_2$ by using an infrared microscope coupled to a reaction cell // J. Chem. Eng. 2010. V. 161, N 2. P. 250–256.
5. Захаренко В.С., Фильмонов А.П. Фотохимические свойства порошкообразного диоксида титана, полученного из монокристалла рутила в условиях окружающего воздуха // Оптика атмосф. и океана. 2009. Т. 22, № 6. С. 611–614; Zakharenko V.S., Filimonov A.P. Photochemical properties of powdered titanium dioxide produced from monocrystal rutile under ambient air // Atmos. Ocean. Opt. 2009. V. 22, N 4. P. 493–498.
6. Захаренко В.С., Дайбова Е.Б. Фотохимическая активность осажденного аэрозоля, полученного из кристалла периклаза (MgO) в условиях окружающего воздуха // Оптика атмосф. и океана. 2011. Т. 24, № 6. С. 516–520.
7. Михайловский Ю.Н. Атмосферная коррозия металлов. М.: Металлургия, 1989. 103 с.
8. Duan Y., Sorescu D.C. CO_2 capture properties of alkaline earth metal oxides and hydroxides: A combined density functional theory and lattice phonon dynamics study // J. Chem. Phys. 2010. V. 133, iss. 7. P. 074508(1)–074508(11).
9. Бримблум П. Состав и химия атмосферы. М.: Мир, 1988. 351 с.
10. Захаренко В.С., Пармон В.Н. Фотодесорбционные и фотокаталитические процессы, влияющие на состав атмосферы Земли. II. Темновая и фотостимулированная адсорбция фреона 22 (CHF_2Cl) на MgO // Кинетика и катализ. 2000. Т. 41, № 6. С. 834–238.
11. Wu X.-F., Hu G.-H., Wang B.-B., Yang Y.-F. Synthesis and characterization of superfine magnesium hydroxide with monodispersity // J. Crystal Growth. 2008. V. 310, iss. 2. P. 457–461.