

УДК 546.25

ВЛИЯНИЕ СТРУКТУРЫ, СВОЙСТВ И ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТИ НА СОРБЦИОННУЮ АКТИВНОСТЬ ДИОКСИДА ТИТАНА

Смирнова В. В.

ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, Россия (634059, Томск, пр. Ленина, 30), e-mail: vv_smirnova@sibmail.com

Сорбент на основе диоксида титана получен ультразвуковой обработкой реактива TiO_2 в среде различных электролитов: дистиллированной воде, растворах NaCl , NaOH , HCl . Исследованы микроструктура полученных сорбентов, элементный состав поверхности, термическая устойчивость, наличие функциональных групп на поверхности, сорбционная активность диоксида титана после обработки ультразвуком. Установлено, что использование ультразвуковой обработки TiO_2 увеличивает его сорбционную активность в несколько раз по сравнению с необработанным. Кроме того, среда электролита, в которой происходит ультразвуковое воздействие, изменяет термическую устойчивость сорбента и влияет на его поведение в процессах сорбции-десорбции примесей с поверхности. Максимальной сорбционной активностью обладал сорбент, обработанный ультразвуком в щелочной среде, минимальной – реактив диоксида титана. Диоксид титана, подвергнутый ультразвуковой обработке в нейтральной среде (H_2O , NaCl), характеризуется наиболее стабильными характеристиками в процессе сорбции-десорбции.

Ключевые слова: очистка воды, диоксид титана, ультразвуковая обработка, примеси тяжелых металлов.

EFFECT OF THE STRUCTURE, PROPERTIES AND SURFACE TREATMENT FOR TITANIUM DIOXIDE SORPTION ACTIVITY

Smirnova V. V.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, Russia (634059, Tomsk, Lenin Avenue, 30), e-mail: vv_smirnova@sibmail.com

Sorbent based on titanium dioxide obtained by ultrasonic treatment with TiO_2 in the reagent medium various electrolytes: distilled water, solutions of NaCl , NaOH , HCl . The microstructure obtained sorbents surface elemental composition, thermal stability, the presence of functional groups on the surface of titanium dioxide, sorption activity after ultrasonic treatment. It is established that the use of ultrasonic treatment TiO_2 increases sorption activity in several times as compared to untreated. In addition, the environment of the electrolyte, in which the ultrasonic treatment, alters the thermal stability of the sorbent and the effect on his behavior in the processes of sorption-desorption of impurities from the surface. The maximum sorption sorbent had treated by ultrasound in an alkaline medium, minimum – reactive titanium dioxide. Titanium dioxide is subjected to ultrasonic treatment in a neutral medium (H_2O , NaCl) and characterized by the most stable characteristics in the process of sorption-desorption.

Key words: water purification, titanium dioxide, ultrasound treatment, the heavy metal impurities.

Введение

Для достижения Европейских стандартов качества питьевой воды в России необходимо развитие технологий ее очистки от различных примесей. Наиболее трудной задачей является извлечение из воды растворимых примесей тяжелых металлов и солей жесткости. Для решения этой задачи следует улучшить качество имеющихся сорбентов (активированного угля, цеолитов, кварцевого песка и др.) или разработать новые.

Среди неорганических сорбентов перспективным является диоксид титана [1, 2], обладающий рядом положительных свойств: биологически неопасен, относится к труднорастворимым соединениям, проявляет полифункциональные свойства при очистке

воды от примесей различной природы и под действием излучения обеспечивает бактерицидные свойства.

Целью настоящей работы являлось повышение сорбционной активности диоксида титана путем обработки его поверхности ультразвуком.

Материал и методы исследования

Для выполнения цели было проведено изучение структуры поверхности и термической стабильности реактива диоксида титана (осч), ее изменения при обработке ультразвуком в среде различных электролитов (дистиллированная вода, 0,2 н растворы хлорида натрия, соляной кислоты и гидроксида натрия).

При выполнении работы использовались стандартные методики физико-химического анализа: электронная микроскопия (ЭМ), дифференциально-термический анализ (ДТА), рентгенофазовый анализ (РФА), инфракрасная спектроскопия (ИКС) и другие. Проведение физико-химического анализа осуществлялось с использованием приборов Научно-аналитического центра Томского политехнического университета (термоанализатор Q 600 STD, ИК-Фурье спектрофотометр Nicolet 5700, хромато-масспектрометр). Оригинальной являлась методика предварительной обработки сорбентов и проведение сорбции под воздействием ультразвука (22 кГц, 0,15 Вт/см²).

В качестве предмета исследования были выбраны растворимые примеси Fe⁺² и Mn⁺², реально присутствующие в питьевой воде города Томска. Содержание примесей железа определяли фотометрированием по стандартной методике [2]. Метод основан на взаимодействии ионов железа в щелочной среде с сульфосалициловой кислотой и образовании окрашенного в желтый цвет комплексного соединения. Интенсивность окраски, пропорциональную массовой концентрации железа, измеряли при длине волны 400–430 нм. Содержание примеси марганца анализировали также фотометрированием [3]. Метод основан на окислении соединений марганца до MnO₄⁻. Окисление происходит в кислой среде персульфатом аммония или калия в присутствии ионов серебра в качестве катализатора. При этом появляется розовое окрашивание раствора, интенсивность поглощения измеряли в диапазоне длины волн 530 – 525 нм. Для приготовления модельных растворов использовали химические реактивы квалификации чда. Растворы для исследования готовили растворением семиводного сульфата железа (II) и пятиводного сульфата марганца (II). Точность эксперимента повышали построением калибровочного графика и статистической обработкой полученных результатов с вероятностью P = 0, 95: для железа – в диапазоне концентраций от 0,01 до 2,00 мг/л, для марганца от 0,005 до 0,3 мг/л, при ПДК 0,3 и 0,1 мг/л, соответственно.

Результаты исследования и их обсуждение

Согласно результатам электронной микроскопии реактив TiO_2 , обработанный ультразвуком в различных средах (H_2O , NaCl , NaOH , HCl), представляет собой пористые сфероиды с характерным размером 5 – 30 мкм и агломераты частиц меньшего размера: 2 – 4 мкм с долей микронных и субмикронных (образец S7). При большем увеличении (> 3000 раз) в структуре агломератов видны структурные фрагменты, размеры которых не превышают 1 мкм. Микрофотографии полученных образцов представлены на рисунке 1.

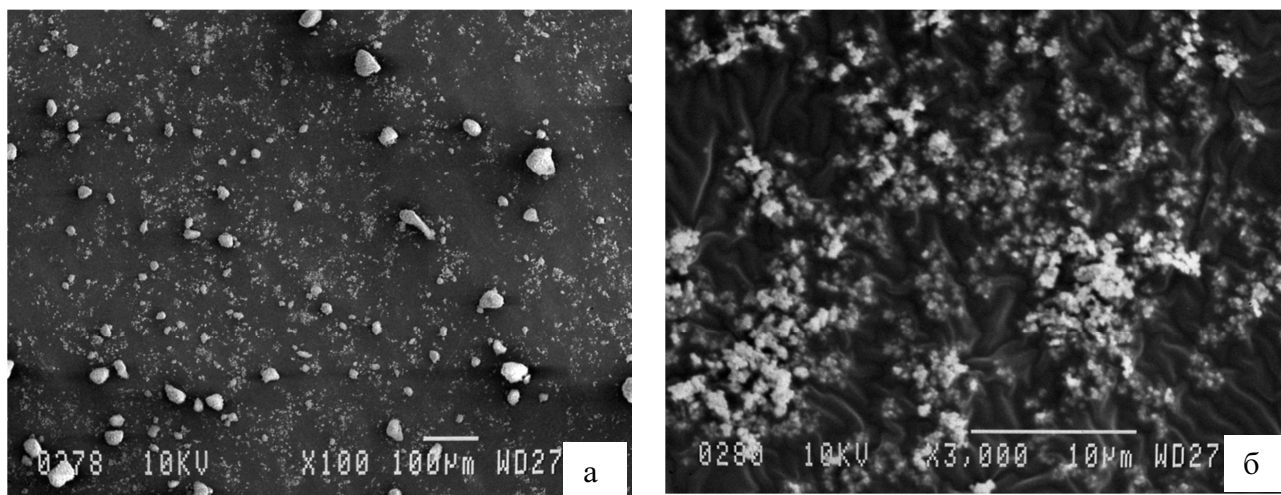


Рис. 1. Микрофотографии диоксида титана, обработанного ультразвуком в щелочной среде: а – увеличение в 100 раз, б – увеличение в 3000 раз

Поверхность обработанного ультразвуком TiO_2 проанализировали на содержание примесей с помощью рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, результаты представлены в таблице 1. Сорбционная активность диоксида титана столь высока, что в ряде случаев, вероятно, из недостаточно очищенной дистиллированной воды на поверхности обнаруживается примесь кремния (0,95 мас. %) и меди (0,68 мас. %).

Таблица 1. Элементный состав образцов диоксида титана, обработанного ультразвуком в среде различных электролитов

№, п/п	Образец	Элементный состав, мас. %					
		Si		Ti		Cu	
		1 точка	2 точка	1 точка	2 точка	1 точка	2 точка
1	S1 (в H_2O)	0,95	0,49	98,38	98,99	0,68	0,52
2	S4 (в NaCl)	-	-	100,00	100,00	-	-
3	S7 (в NaOH)	-	-	100,00	100,00	-	-
4	S10 (в HCl)	0,34	-	99,66	100,00		

Согласно ДТА для всех образцов диоксида титана, обработанных ультразвуком, наблюдается десорбция воды при нагревании до 500 °С. Типичная термограмма (образец S1) приведена на рисунке 2.

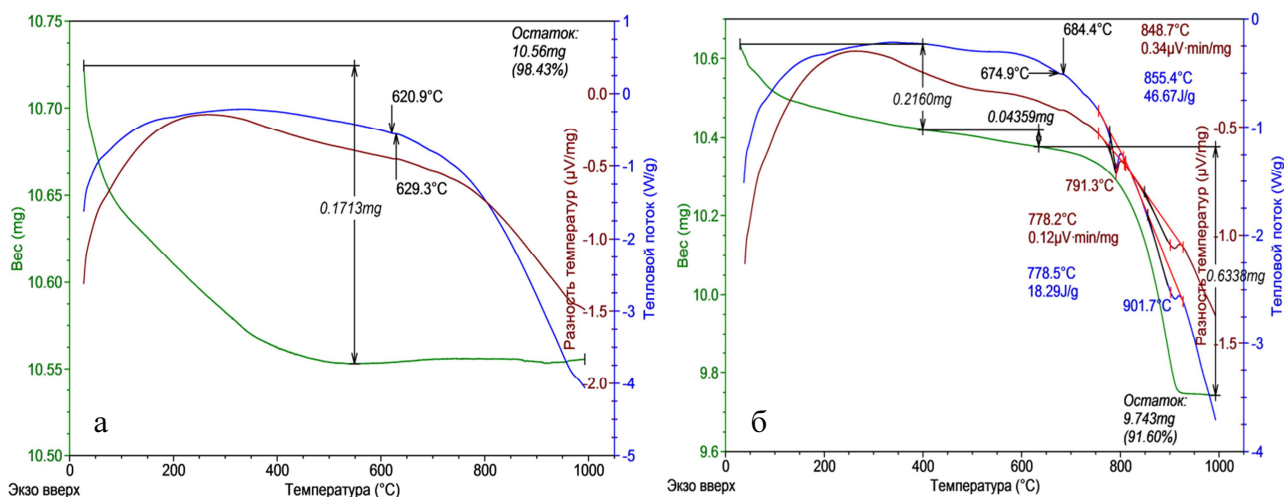


Рис. 2. Типичная термограмма образцов диоксида титана, обработанных ультразвуком в H_2O , NaOH и HCl – а, в NaCl – б

Как видно из рисунка, термограмма образца TiO_2 , обработанного ультразвуком в растворе хлорида натрия (образец S4), заметно отличается (рис. 2.б) от данных ДТА остальных образцов (рис.2.а). При нагревании до 200 °C из образца S4 удаляется слабосвязанная вода, но ее количество в несколько раз меньше, чем для других образцов. В то же время при дальнейшем нагревании в интервале 650 – 900 °C происходит более существенное уменьшение веса образца (6,0 мас. %), что связано с термическим разложением оксохлорида $TiOCl_2$ и его переходом в диоксид TiO_2 .

Инфракрасные спектры пропускания обработанных ультразвуком образцов диоксида титана характеризуются двумя интенсивными полосами поглощения $\nu(Ti - O) = 650 \text{ см}^{-1}$ и $\nu(O - H) = 3000 - 3700 \text{ см}^{-1}$.

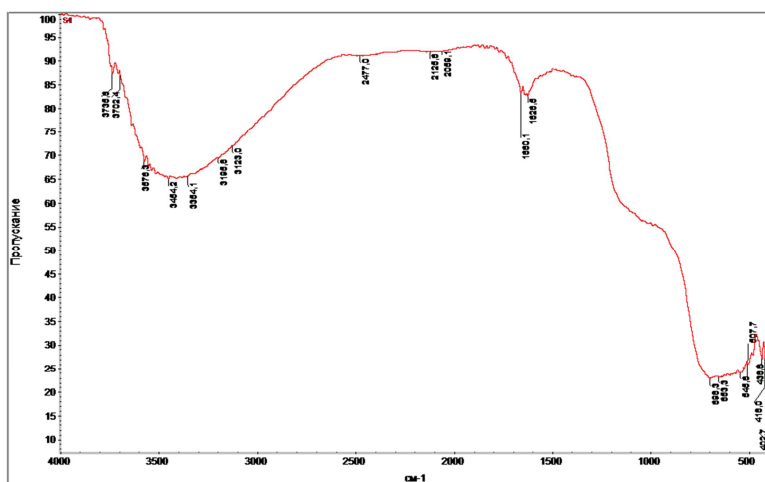


Рис. 3. Инфракрасный спектр пропускания образца диоксида титана, обработанного ультразвуком

Кроме того, как видно из рисунка 3, в ИКС присутствуют полосы поглощения слабой интенсивности, характерные для соединений, имеющих на поверхности сорбента после его

обработки и сушки. Полосы поглощения ν (Ti – Cl) в ИКС присутствуют при меньших волновых числах ($< 400 \text{ см}^{-1}$), для записи которых требуется иной спектрофотометр.

Для изучения процессов очистки воды были приготовлены модельные растворы железа и марганца растворением точной навески соответствующих солей: 3,0 и 1,0 мг/л. Перед сорбцией примесей порошок диоксида титана подвергали ультразвуковому воздействию в различных средах: дистиллированной воде, 0,2н. растворах NaOH, NaCl и HCl. Длительность обработки составляла 10 мин при мощности ультразвукового воздействия $0,15 \text{ Вт/см}^2$. К исходному раствору, объемом 100 мл и содержащему 3,0 мг/л ионов Fe^{+2} , добавляли 0,2 г сорбента, перемешивали и анализировали пробу на остаточное содержание примеси железа (табл.2). Аналогичным образом к 100 мл раствора, содержащего 1,0 мг/л ионов Mn^{+2} , добавляли 0,2 г того же образца сорбента, перемешивали и через определенное время определяли остаточную концентрацию ионов марганца (табл.2). Результаты приведены в таблице 2.

Таблица 2. Остаточное содержание примесей Fe^{+2} и Mn^{+2} после их сорбции образцами TiO_2

Образцы сорбента		Реактив TiO_2		TiO_2 в H_2O		TiO_2 в NaCl		TiO_2 в NaOH		TiO_2 в HCl	
Введено – найдено		Введено 3,0 мг/л Fe^{+2}	Введено 1,0 мг/л Mn^{+2}	Введено 3,0 мг/л Fe^{+2}	Введено 1,0 мг/л Mn^{+2}	Введено 3,0 мг/л Fe^{+2}	Введено 1,0 мг/л Mn^{+2}	Введено 3,0 мг/л Fe^{+2}	Введено 1,0 мг/л Mn^{+2}	Введено 3,0 мг/л Fe^{+2}	Введено 1,0 мг/л Mn^{+2}
Найдено, мг/л	Через 20 мин	1,42	0,56	0,90	0,31	1,01	0,31	0,53	0,24	1,12	0,31
	Через 60 мин	1,25	0,53	0,69	0,27	0,59	0,21	0,90	0,64	1,10	0,27
	Через 24 ч	1,25	0,53	0,86	0,19	0,81	0,25	1,06	0,74	0,73	0,26

Согласно полученным результатам сорбция примесей диоксидом титана протекала в течение относительно короткого времени: концентрация ионов железа с 3,0 мг/л минимально снижается до 1,42 мг/л (реактив) и максимально до 0,53 мг/л (образец S7), в то же время снижение концентрации ионов марганца с 1,0 мг/л наблюдали для того же образца сорбента, что и для примеси железа – минимально до 0,56 мг/л, максимально до 0,24 мг/л. Лучшие результаты получены для образца диоксида титана S7, обработанного ультразвуком в растворе NaOH, а минимальными сорбционными характеристиками обладал исходный TiO_2 , не обработанный ультразвуком и не активированный химическими реагентами. Таким образом, снижение концентрации примеси железа составило 5,7 раза, марганца – 4,2 раза [5].

При увеличении времени контакта сорбента с модельными растворами содержание примесей не изменялось для образца не обработанного TiO_2 , для образцов, полученных в воде (S1) и растворе хлорида натрия (S4), содержание примесей практически не изменялось в течении 48 часов. В то же время образец сорбента, приготовленный в гидроксиде натрия

(S7), характеризовался повышением концентрации железа до 0,90 – 1,06 мг/л и повышением концентрации ионов марганца до 0,47 – 0,74 мг/л. В отличие от рассмотренных выше образцов TiO₂, обработанный в соляной кислоте (S10) характеризовался плавным снижением концентрации ионов железа в растворе с 1,12 до 0,53 мг/л и снижением концентрации ионов марганца с 0,31 до 0,25 мг/л.

Выводы

1. Ультразвуковая обработка TiO₂ дает положительный результат: в сравнении с необработанным сорбентом остаточная концентрация примесей железа и марганца уменьшилась в несколько раз. Обработка сорбента, проведенная в различных средах, изменяет его поведение в процессах сорбции – десорбции во времени.

2. Максимальной сорбционной активностью обладал сорбент, обработанный ультразвуком в щелочи, но при длительном контакте происходило вымывание примесей, как железа, так и марганца. В то же время образец сорбента, полученный в кислой среде, характеризовался плавным снижением концентрации примесей железа и марганца в растворе.

3. Стабильные характеристики по отношению к процессу сорбции – десорбции имели образцы диоксида титана, приготовленные в дистиллированной воде и растворе хлорида натрия: после сорбции концентрация примесей не изменялась при контакте сорбента с модельными растворами в течение 48 часов. Влияние обработки TiO₂ и pH среды на его сорбционную активность, вероятно, связана с формированием в щелочной и кислой средах оксигидроксидных структур, способных к катионному обмену и удержанию примесей тяжелых металлов.

Список литературы

1. Смирнова В. В., Назаренко О. Б. Применение оксидов и гидроксидов титана для очистки питьевой воды // Перспективы развития фундаментальных наук: труды VIII международной конференции студентов и молодых ученых (Томск, 26–29 апреля 2011 г.). – Томск, 2011. – С.383-385.

2. Смирнова В. В., Назаренко О. Б. Разработка технологии получения nano-пористого сорбента на основе диоксида титана для очистки питьевой воды // Современные техника и технологии: сборник трудов XVII Международной научно-практической конференции студентов и молодых ученых (Томск, 9-13 апреля 2012 г.). – Томск, 2012. – С.393-394.

3. ГОСТ 4011 – 72. Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа.
4. ГОСТ 4974 – 72. Вода питьевая. Методы определения содержания марганца.
5. Смирнова В. В., Назаренко О. Б. Влияние условий приготовления и ультразвуковой обработки диоксида титана на его сорбционную активность // Перспективы развития фундаментальных наук: труды IX международной конференции студентов и молодых ученых (Томск, 24–27 апреля 2012 г.). – Томск, 2012. – С. 484-486.

Рецензенты:

Коробочкин Валерий Васильевич, д.т.н., профессор, заведующий кафедрой общей химической технологии ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Ильин Александр Петрович, д.ф.-м.н., профессор, и.о. заведующего кафедрой общей и неорганической химии ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.