

На правах рукописи



Смирнова Валентина Владимировна

**РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ ФУНКЦИОНАЛЬНЫХ
СОРБЕНТОВ НА ОСНОВЕ TiO₂**

**05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких неметаллических
материалов**

**АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук**

Томск – 2014

Работа выполнена на кафедре Общей и неорганической химии федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель:

Ильин Александр Петрович

доктор физико-математических наук,
профессор

Официальные оппоненты:

Везенцев Александр Иванович

доктор технических наук, профессор,
зав. кафедрой общей химии
федерального государственного
автономного образовательного
учреждения высшего
профессионального образования
«Белгородский государственный
национальный исследовательский
университет», г. Белгород

Горленко Николай Петрович

доктор технических наук, профессор
кафедры химии Федерального
государственного бюджетного
образовательного учреждения высшего
профессионального образования
«Томский Государственный
архитектурно-строительный
университет», г. Томск

Ведущая организация:

Федеральное государственное
автономное образовательное
учреждение высшего
профессионального образования
«Уральский федеральный университет
имени первого Президента России Б.Н.
Ельцина», г. Екатеринбург

Защита состоится «23» декабря 2014 г. в 16.00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 при ФГАОУ ВО НИ ТПУ по адресу: Россия, 634050 г. Томск, пр. Ленина, 30, корп. 2, ауд. 117

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: г. Томск, ул. Белинского, 55 и на сайте: <http://portal.tpu.ru/council/915/worklist>

Автореферат разослан «05» ноября 2014 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета Д 212.269.08.
доктор технических наук, доцент



Т.С. Петровская

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы исследования. Рост населения и увеличившийся в этой связи мировой дефицит пресной воды приводит к необходимости оптимизации снабжения населения питьевой водой и усиления мер по ее очистке. Проблема очистки воды дополнительно осложняется наличием примесей, являющихся специфическими для каждого региона, что не позволяет получать высококачественную воду, применяя общепринятую схему водоочистки. В частности, наземные источники пресной воды (реки, озера) Томской области загрязнены болотными водами с высоким содержанием марганца, железа, органических веществ (фенолов, гуминовых кислот и других продуктов разложения древесины), а также неконтролируемыми стоками различных хозяйственно-бытовых и промышленных предприятий. Это привело к необходимости использования подземных вод для обеспечения населения питьевой водой. Химический состав подземных вод в естественных условиях чрезвычайно разнообразен и зачастую не соответствует санитарно-гигиеническим требованиям по таким показателям как содержание ионов железа, марганца, кремния, азотсодержащих веществ, солей жесткости, фенолов и нефтепродуктов. Наличие гидравлической связи обуславливает дополнительное загрязнение подземных вод за счет наземных источников. В настоящее время удаление этих примесей проводится в основном путем аэрирования и фильтрования через механические фильтры с загрузкой из кварцевого песка, керамзита, альбитофира, антрацита и др. Но после прохождения питьевой воды по многочисленным водопроводным сетям и распределительным системам (часто находящимся в аварийном состоянии) она во многом утрачивает или даже ухудшает часть показателей качества, что предопределяет необходимость доочистки питьевых вод непосредственно у потребителя. Одним из самых простых решений (в экономическом, технологическом и аппаратурном оформлении) является использование твердых неорганических сорбентов, обладающих (в идеале) полифункциональными свойствами.

Объектом исследования диссертационной работы выбран кристаллический диоксид титана структуры анатаз-рутил, на поверхности которого за счет внешнего воздействия активировались и перераспределялись центры адсорбции примесей, обуславливающие его полифункциональные сорбционные свойства.

Предметом исследования являлись процессы поляризации, электропереноса и активирования поверхности диоксида титана, протекающие при нагревании, воздействии ультразвука и электрического поля в средах различных электролитов, приводящие к формированию и усилению полифункциональных свойств сорбента; процессы адсорбции примесей и их удержание на поверхности диоксида титана во времени, сорбционная емкость.

Цель диссертационной работы заключалась в разработке технологии получения порошковых и гранулированных функциональных сорбентов на основе диоксида титана для доочистки питьевой воды от примесей катионов металлов (Fe, Mn, Ni), хлорид-ионов и фенола.

Для достижения цели необходимо было решить следующие **задачи**:

1. Выбрать метод получения диоксида титана с максимально высокими сорбционными характеристиками по отношению к катионам металлов (Fe, Mn, Ni), хлорид-ионам и фенолу.

2. Изучить влияние ультразвуковой обработки суспензии диоксида титана в средах различных электролитов ($\text{H}_2\text{O}_{\text{дист.}}$, 0,2 н. растворы NaCl, NaOH, HCl) на разрушение агломератов и степень извлечения примесей из их модельных растворов.

3. Определить влияние постоянного электрического поля (1,7 кВ/м) на активирование и перераспределение центров адсорбции примесей на поверхности TiO_2 при его обработке в средах различных электролитов с предварительным диспергированием ультразвуком.

4. Экспериментально определить степень извлечения катионов двухзарядных металлов, хлорид-ионов и фенола из их модельных растворов диоксидом титана, активированным ультразвуком и постоянным электрическим полем в средах различных электролитов. Исследовать воздействие ультрафиолетового излучения на разложение фенола, адсорбированного на поверхности TiO_2 .

5. Экспериментально изучить и обосновать модель адсорбции примесей катионов двухзарядных металлов, хлорид-ионов и фенола на поверхности диоксида титана, активированного воздействием ультразвука и постоянного электрического поля в средах различных электролитов.

6. Исследовать степень извлечения изучаемых примесей из одного раствора и выбрать параметры обработки диоксида титана для придания ему полифункциональных сорбционных свойств.

7. Выбрать связующий компонент для гранулирования диоксида титана, обеспечивающий его устойчивость (механическую прочность, истираемость, вымываемость) в водных растворах.

8. Разработать лабораторную установку и технологическую схему получения функциональных порошковых/гранулированных сорбентов на основе диоксида титана, провести лабораторные испытания.

Научная новизна диссертационной работы:

1. Основной эффект активирования TiO_2 обусловлен процессами поляризации, электропереноса и перезарядки поверхности частиц при обработке суспензии диоксида титана ультразвуком и постоянным электрическим полем в средах различных электролитов, что приводит к изменению его характеристик: фракции диоксида титана, взятые в разных частях межэлектродного пространства, отличаются по сорбционным свойствам в отношении одних и тех же примесей (катионов металлов, хлорид-ионов, фенола).

2. Установлено, что эффективность воздействия ультразвука зависит от среды обработки: в NaCl и NaOH в большей степени происходит дезагрегирование частиц, за счет чего площадь удельной поверхности TiO_2 увеличивается до 2 раз. В то же время при наложении постоянного электрического поля частицы изученных суспензий взаимодействуют в процессе

электрофореза с продуктами электролиза, за счет чего происходит перезарядка поверхности диоксида титана и изменяется количество активных центров сорбции в зависимости от положения в межэлектродном пространстве.

3. Процесс адсорбции водорастворимых примесей на поверхности диоксида титана протекает по механизму мономолекулярной физической адсорбции на активных центрах (Ni^{2+} , Cl^- , фенол), для ионов Fe^{2+} и Mn^{2+} характерна полимолекулярная адсорбция: сначала примеси осаждаются на активных центрах, расположенных на поверхности диоксида титана, а затем на самой примеси, формируя следующие слои.

4. Впервые экспериментально показаны полифункциональные свойства диоксида титана (анатаз-рутил), полученного в условиях гидролиза тетрахлорида титана и подвергнутого специальной подготовке, по отношению к сорбции двухзарядных катионов железа, марганца и никеля, хлорид-ионов и фенола при их совместном присутствии.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Сорбционная активность диоксида титана, полученного гидролизом TiCl_4 , повышается путем воздействия ультразвука и постоянного электрического поля, при которых за счет поляризации и электрофореза частиц в различных средах: $\text{H}_2\text{O}_{\text{дист.}}$, 0,2 н. растворы NaCl , NaOH , HCl на поверхности диоксида титана активизируются и перераспределяются центры адсорбции различной природы.

2. При наложении на суспензию диоксида титана постоянного электрического поля происходят процессы электролиза, сопровождающиеся формированием слоев противоионов в приэлектродном пространстве, проходя через которые (электрофорез), поверхность частиц диоксида титана перезарядается, что определяет сорбционные свойства получаемого сорбента: сорбент, отобранный вблизи положительно заряженного электрода, преимущественно сорбирует катионы, у отрицательно заряженного – анионы.

3. Удержание растворимых примесей на поверхности активированного диоксида титана происходит преимущественно за счет их физической адсорбции на активных центрах. Вклад ионообменных процессов в удержание примесей незначителен, что связано с низкой растворимостью диоксида титана ($\text{PP}=1 \cdot 10^{-30}$).

4. Полифункциональные свойства диоксида титана обусловлены увеличением в процессе обработки количества положительно и отрицательно заряженных центров адсорбции, что подтверждено в экспериментах по очистке природных вод от катионов металлов, анионов и фенола.

Практическая значимость работы:

1. Разработан способ получения сорбента на основе диоксида титана для удаления растворимых примесей катионов (Патент РФ № 2496570) и анионов неорганических веществ путем воздействия ультразвука ($0,15 \text{ Вт/м}^2$, 22 кГц) и постоянного электрического поля ($1,7 \text{ кВ/м}$) в средах различных электролитов ($\text{H}_2\text{O}_{\text{дист.}}$, 0,2 н. растворы NaCl , NaOH , HCl).

2. Экспериментально установлено, что диоксид титана, предварительно обработанный ультразвуком и постоянным электрическим полем, снижает содержание примесей ионов железа (II) в нейтральных средах: дистиллированной

воде в 2,1 раза, растворе хлорида натрия – в 5,6 раза; в щелочной среде – в 6,0 раз, кислой среде – в 3,2 раза; концентрацию ионов марганца (II) – в 5,3; 4,0; 4,2 и 2,1 раза; концентрацию ионов никеля (II) – в 5,0; 4,5; 3,6 и 2,4 раза, соответственно.

3. Диоксид титана, обработанный ультразвуком и постоянным электрическим полем, максимально снижает содержание растворимых примесей хлорид-ионов: в дистиллированной воде – в 2,5 раза, в растворе NaCl– в 2,6 раза, в растворе NaOH– в 3,2 раза, в растворе HCl– в 4,3 раза.

4. В растворе фенола, содержащего диоксид титана, обработанный ультразвуком и постоянным электрическим полем в среде различных электролитов, концентрация фенола максимально снижалась в 3,3 раза. При дополнительном облучении водного раствора фенола ультрафиолетовым излучением, концентрация фенола снижалась ниже предела его обнаружения, обусловленного методикой измерения.

5. Экспериментально установлено, что диоксид титана после обработки ультразвуком и постоянным электрическим полем в растворе хлорида натрия проявляет полифункциональные свойства наиболее оптимально: после сорбции концентрация ионов железа уменьшилась в 3,0 раза, марганца и никеля – в 3,4 раза, хлорид-ионов – в 2,6 раз, фенола – в 2,3 раза (Заявка на патент РФ № 2014106565).

Реализация полученных результатов:

1. Разработана схема технологических процессов получения порошкового и гранулированного сорбента на основе диоксида титана.

2. Материалы диссертационной работы используются при проведении научно-исследовательской работы в Институте воды ТПУ.

3. Получены акты об испытании сорбента на основе диоксида титана на предприятии ООО «НаноКор» и использовании результатов диссертационной работы на предприятии ООО «БИОТЕК».

Методы исследований. При исследовании структуры поверхности диоксида титана и его сорбционной активности использованы современные методы исследования: дифференциальный термический анализ, ИК-спектроскопия с Фурье-преобразованием, рентгенофазовый анализ с использованием Международной картотеки JCPDS, растровая электронная микроскопия с применением микроскопа Jeol-840 и приставки для микроанализа Link, автоматический газо-адсорбционный анализатор TriStar II с низкотемпературной сорбцией азота.

Достоверность результатов исследований, выносимых на защиту положений и выводов, подтверждена непротиворечивостью их основным законам химии и физики, применением поверенного оборудования, использованием эталонных образцов, ГОСТированных методов исследования, проведением параллельных измерений и статистической обработкой полученных данных.

Личный вклад автора заключается в постановке цели, задач и программы исследования, участии в обработке и интерпретации экспериментальных и

расчетных данных, обобщении установленных закономерностей, формулировании положений и выводов диссертационной работы. Все результаты, приведенные в диссертации, получены самим автором или при его непосредственном участии.

Апробация работы. Материалы диссертационной работы доложены и обсуждены на 16 международных и всероссийских конференциях, в том числе: VII международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» 20–23 апреля 2010 г. (г.Томск), Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Новые материалы, химические технологии и реагенты для промышленности, медицины и сельского хозяйства на основе нефтехимического и возобновляемого сырья» 2011г. (г.Уфа), VIII международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» 2011 г. (г.Томск), XVIII Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Современные техника и технологии» 9–13 Апреля 2012 г. (г.Томск), III Всероссийской молодежной конференции с элементами научной школы «Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества» 28 Мая – 01 Июня 2012 г. (г.Москва), Всероссийской научно-технической конференции с международным участием «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы (VI Ставеровские чтения)» 9–12 Сентября 2012 г. (г.Красноярск), 7th International Forum on Strategic Technology (IFOST – 2012, September 18–21, 2012, (Tomsk), V Школы-семинара сети центров коллективного пользования научным оборудованием «Исследования и метрология функциональных материалов» 2012 г. (г.Томск), X Международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» 23–26 Апреля 2013 г. (г.Томск).

Публикации. Основные результаты диссертационной работы опубликованы в 21 печатной работе в научных журналах, сборниках и трудах конференций, из них 4 статьи в журналах из списка ВАК, получен 1 патент РФ на «Способ получения сорбента на основе диоксида титана».

Структура и объем диссертационной работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, основных выводов и списка литературы из 138 наименований. Работа изложена на 195 страницах машинописного текста, в том числе приложения на 18 страницах, содержит 30 таблиц и 31 рисунок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Одним из наиболее перспективных неорганических сорбентов для доочистки воды является TiO_2 . Он механически прочен, химически устойчив к разбавленным растворам кислот и щелочей, его собственная растворимость низка ($\text{PP}=10^{-30}$), он не дает вторичных загрязнений (в отличие от применяемых природных минералов). Вместе с тем, сорбционная активность диоксида титана к различным по природе примесям за счет наличия на его поверхности как основных ($\text{Ti}-\text{O}^{\delta-}$), так и кислотных ($\text{Ti}^{\delta+}$) центров известна, но системные исследования сорбционных свойств TiO_2 на одном образце и в одинаковых

условиях не проводились. В настоящей работе проведено комплексное исследование влияния воздействия ультразвука (УЗ) и постоянного электрического поля (ПЭП) в средах различных электролитов на усиление полифункциональных свойств диоксида титана и разработана технологическая схема получения порошковых и гранулированных сорбентов на его основе.

Выбор метода получения диоксида титана, основанный на сравнении сорбционной активности TiO_2 , синтезированного разными способами (электрохимический (по методике проф. Коробочкина В.В.), химический (гидролиз $TiCl_4$), реактив (х.ч.)) по отношению к одинаковым примесям различной природы, проведен во второй главе. Экспериментально установлена более высокая активность в сорбции примесей TiO_2 , синтезированного гидролизом: превосходит реактив \sim в 1,2–1,5 раза, образец, полученный электрохимическим методом \sim в 1,5–2,0 раза. На основании полученных данных для дальнейших исследований диоксид титана получали методом необратимого гидролиза $TiCl_4$ с последующим прокаливанием при 700 °С для формирования полифазного кристаллического продукта. Методом РФА установлено соотношение кристаллических фаз: 99.43 ± 0.45 – TiO_2 рутил, 0.57 ± 0.003 – TiO_2 анатаз. Площадь удельной поверхности ($S_{уд.}$), измеренная по методу БЭТ составила 4 м²/г. Данные рН-метрии показали, что на поверхности образца находятся преимущественно кислотные центры.

Для активирования поверхности синтезированного диоксида титана и перераспределения на ней центров адсорбции применяли оригинальную методику, описанную в третьей главе, которая заключалась в воздействии на TiO_2 ультразвука (22 кГц, 0,15 Вт/м²) и постоянного электрического поля (1,7 кВ/м) в средах различных электролитов: дистиллированной воде, 0,2 н. растворах NaCl, NaOH и HCl (соотношение TiO_2 : электролит = 1:25). Принципиальная схема установки для воздействия на поверхность диоксида титана постоянного электрического поля (ПЭП) приведена на рисунке 1. Рабочая площадь поверхности титановых электродов (ВТ-1.0) составляла 20 см².

В приэлектродном пространстве частицы диоксида титана подвергались дополнительному воздействию продуктов электролиза: в среде $H_2O - H_2$ и O_2 , в среде NaCl – Cl_2 , HCl и HClO, в среде HCl – H_2 и Cl_2 , в среде NaOH – H_2 и O_2 .

Это влияло на природу и количественное перераспределение центров адсорбции на поверхности TiO_2 : в катодной области электродного пространства сосредотачивались частицы и/или агломераты TiO_2 с преимущественно положительным зарядом поверхности, а в анодной – с отрицательным. После воздействия ПЭП активированный диоксид титана делили на 3 части: область отрицательно заряженного электрода, середина межэлектродного пространства и область

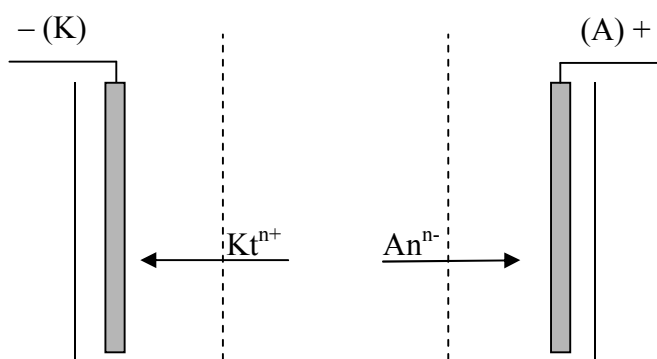


Рисунок 1 – Схема установки для обработки суспензии TiO_2 постоянным электрическим полем

положительно заряженного электрода. Условные обозначения и основные характеристики исследуемых образцов приведены в таблице 1.

Таблица 1.

Условные обозначения и основные характеристики исследуемых образцов диоксида титана, активированных ультразвуком и постоянным электрическим полем в средах различных электролитов ($C=0,2$ н.)

№, п/п	Обозначение образцов	Среда (часть электродного пространства)	I ($\nu(\text{OH})$), абс.ед	I ($\nu(\text{Ti}=\text{O})$), абс.ед	$I_{\nu(\text{Ti}=\text{O})}/I_{\nu(\text{OH})}$	Суд(ВЕТ), м ² /г (отн.погрешность $\Delta \pm 10\%$)
1	S ₀	не подвергался обработке (исходный TiO ₂)	0,54	0,75	1,39	4
2	S ₁	H ₂ O (середина межэлектродного пространства)	0,28	0,88	3,14	4
3	S ₂	H ₂ O (у положительно заряженного электрода)	0,48	0,90	1,88	4
4	S ₃	H ₂ O (у отрицательно заряженного электрода)	0,26	0,88	3,38	5
5	S ₄	NaCl (середина межэлектродного пространства)	0,35	0,77	2,20	7
6	S ₅	NaCl (у положительно заряженного электрода)	0,37	0,88	2,38	6
7	S ₆	NaCl (у отрицательно заряженного электрода)	0,37	0,82	2,22	8
8	S ₇	NaOH (середина межэлектродного пространства)	0,85	0,32	0,38	8
9	S ₈	NaOH (у положительно заряженного электрода)	0,84	0,18	0,21	7
10	S ₉	NaOH (у отрицательно заряженного электрода)	0,86	0,34	0,40	7
11	S ₁₀	HCl (середина межэлектродного пространства)	0,89	0,17	0,19	4
12	S ₁₁	HCl (у положительно заряженного электрода)	0,90	0,28	0,31	6
13	S ₁₂	HCl (у отрицательно заряженного электрода)	0,88	0,31	0,35	5

Значение интенсивности (I) полосы поглощения $\nu(\text{OH})$, определенное в абсолютных единицах на основании ИК спектров образцов, позволяет определять количество отрицательно заряженных центров ($\text{Ti}-\text{O}^{\delta-}$) на поверхности диоксида титана, а интенсивность полосы поглощения $\nu(\text{Ti}=\text{O})$ (для того же образца) – положительно заряженных ($\text{Ti}^{\delta+}$). Физико-химические исследования структуры поверхности изучаемых образцов активированного диоксида титана показали их значительные изменения по сравнению с поверхностью исходного диоксида титана, не подвергнутого дополнительной обработке, а также между образцами, обработанными в разных средах и взятых в разных частях межэлектродного пространства (таблица 1).

Согласно результатам термического анализа при нагревании исследуемых образцов TiO₂ в атмосфере воздуха наблюдалось ступенчатое уменьшение массы. При нагревании исходного диоксида титана и образцов, обработанных в воде и

хлориде натрия, десорбция кристаллизационной воды продолжалась до 1000 °С. При дальнейшем нагревании до 1200 °С масса образцов не менялась (рисунок 2).

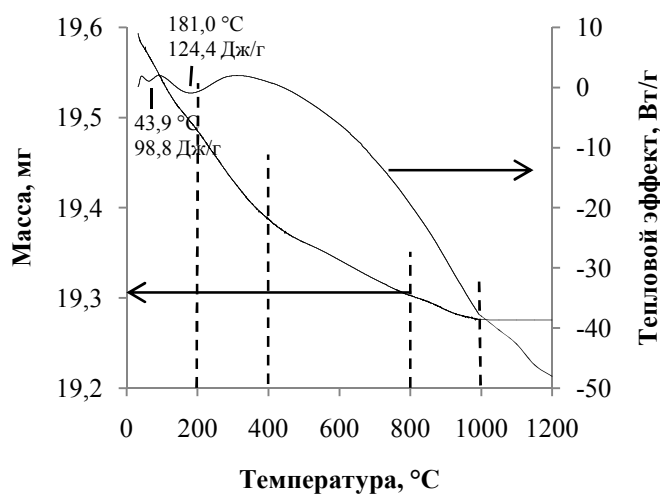


Рисунок 2 – Типичная термограмма исходного TiO_2 и образцов, обработанных УЗ и ПЭП в дистиллированной воде и среде 0,2 н. NaCl

масса образцов не изменялась (рисунок 3). Этот эффект связан с заполнением кислородных вакансий в структуре TiO_2 (дефекты кристаллической решетки).

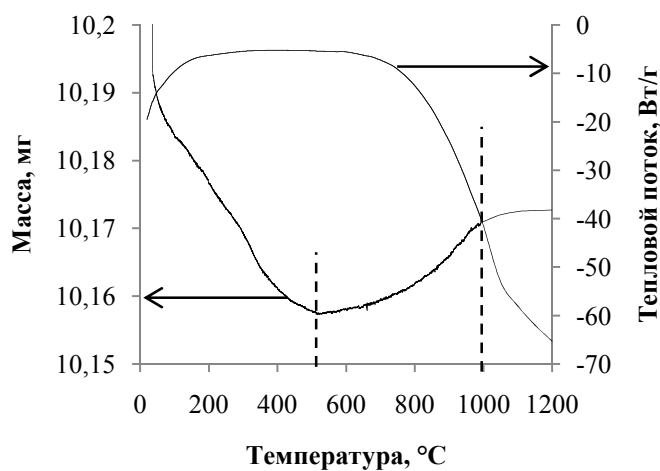


Рисунок 3 – Типичная термограмма образцов TiO_2 , обработанных УЗ и ПЭП в щелочной и кислой средах

активных к сорбции центров: чем больше уменьшается масса TiO_2 , тем больше центров адсорбции может находиться на его поверхности. Данные электронной микроскопии, ИК спектроскопии, рН-метрии и измерения площади удельной поверхности исследуемых образцов подтверждают влияние воздействия УЗ и ПЭП в средах различных электролитов на поверхность TiO_2 . Дифференциация ($S_{уд.}$, $I_{V(Ti=O)}/I_{V(OH)}$ и пр.) зафиксирована не только между характеристиками образцов, обработанных в различных средах, но и находящихся в разных частях межэлектродного пространства.

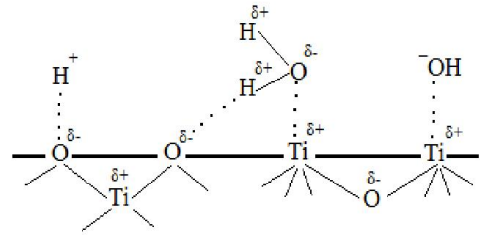
Механизм формирования различных по природе активных центров на поверхности диоксида титана рассмотрен в четвертой главе диссертационной работы. При внесении исходного TiO_2 (образец S_0) в раствор электролита

Особенностью термограмм образцов TiO_2 , активированных в среде хлорида натрия являлось «блокирование» его поверхности хлоридом натрия, в результате чего адсорбированная вода удалялась с его поверхности только после нагревания выше 800 °С вместе с парами NaCl. Масса образцов, обработанных в щелочной и кислой средах, при нагревании выше 450 °С монотонно возрастала и стабилизировалась до 1000 °С, при дальнейшем нагревании

Активные к сорбции кислотные и основные центры на поверхности диоксида титана формируются благодаря поверхностным гидроксильным группам, образующимся в процессе адсорбции молекул воды. Результаты термического анализа дают основание не только для определения температуры полного удаления с поверхности диоксида титана связанной воды, но и для определения количества

($\text{H}_2\text{O}_{\text{дист.}}$, 0,2 н. NaCl, NaOH, HCl) и последующей обработки УЗ происходит адсорбция молекул воды, а также протонов и гидроксид-ионов, (образующихся в результате диссоциации титановой кислоты $\text{PR}=1\cdot 10^{-30}$ и молекул воды $\text{K}_\text{д}=1,86\cdot 10^{-16}$) на его поверхности согласно схеме:

При наложении постоянного электрического поля на суспензию диоксида титана происходят два электрохимических процесса: электролиз и электрофорез. В зависимости от суммарного заряда поверхности частиц и/или агломератов TiO_2 , после контакта с водным раствором электролита и воздействия



УЗ, будет перемещаться в электрическом поле к положительно или отрицательно заряженному электроду (электрофорез). В поле каждого электрода в результате протекающего процесса электролиза формируются слои «противоионов», которые меняются по составу и заряду в зависимости от среды обработки. В катодном пространстве – это слой гидроксид-ионов для воды и для растворов хлорида и гидроксида натрия или диполь воды, ориентированный в поле электродов, для раствора соляной кислоты. Область анодного пространства характеризуется большим различием зависимости природы «противоионов» от среды обработки: в водной среде – это протоны, в щелочной – ориентированные в поле электродов диполи воды, в кислой среде и среде хлорида натрия – это и диполи воды, и протоны, образующиеся в растворе благодаря высокой растворимости хлора в воде.

Проходя через слой «противоионов», находящийся вблизи электрода, поверхность частиц диоксида титана претерпевает перезарядку, и суммарный заряд меняет знак. Схематично эти процессы представлены на рисунке 4.

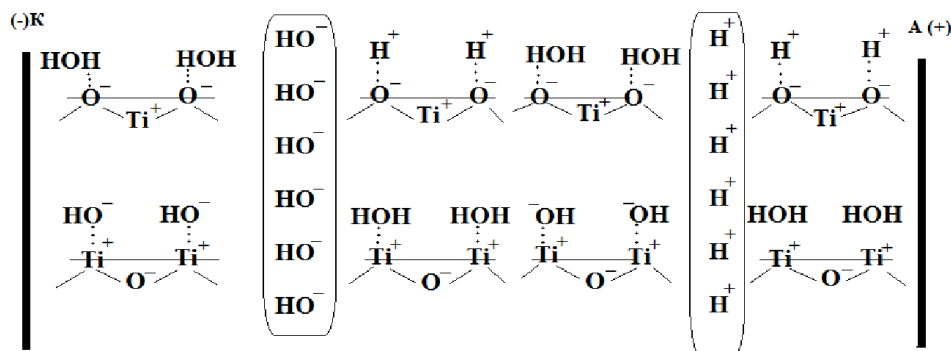
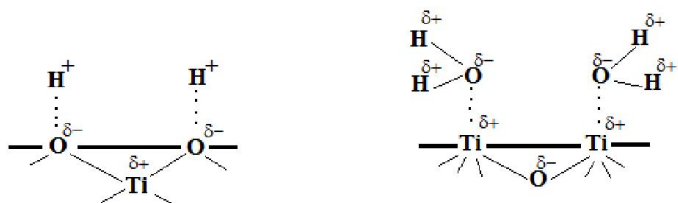


Рисунок 4 – Процессы перезарядки поверхности частиц диоксида титана при их прохождении через слой противоионов под действием постоянного электрического поля (на примере водной среды)

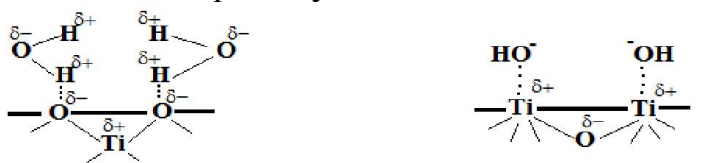
При отключении постоянного электрического поля центры, свободные от протонов и гидроксид-ионов, адсорбируют молекулы воды. Таким образом, после разделения диоксида титана, находящегося в межэлектродном пространстве, на три части, в которых количество и соотношение активных к сорбции катионов и анионов центров различно.

Образцы S_2 , S_5 , S_8 и S_{11} находившиеся в анодной области межэлектродного пространства, после активирования УЗ и ПЭП имеют на своей поверхности, преимущественно положительно заряженные центры адсорбции, склонные к

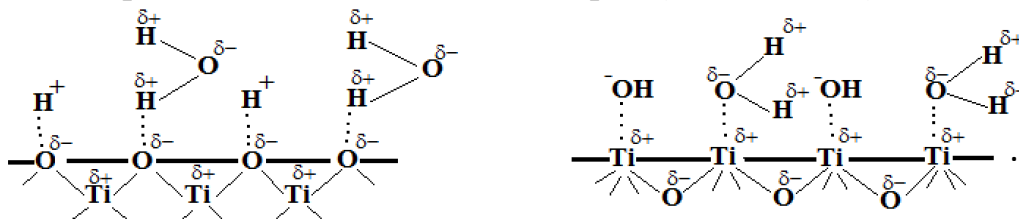
извлечению анионов из их водных растворов. Структура поверхности данных образцов представлена в виде следующих схем:



Образцы S_3 , S_6 , S_9 и S_{12} , взятые в катодной области межэлектродного пространства, более активны к адсорбции катионов за счет формирования на поверхности преимущественно отрицательно заряженных центров. Структура этих поверхностей отличается от предыдущих:



Образцы S_1 , S_4 , S_7 и S_{10} , находившиеся в середине межэлектродного пространства, содержат оба вида активных центров ($Ti-O^{\delta-}$ и $Ti^{\delta+}$):



Таким образом, в результате прохождения через слой противоионов, поверхность частиц диоксида титана меняет свой знак, формируя функциональные группы, преимущественно относящиеся к центрам адсорбции: катионов (в катодном пространстве), анионов (в анодном пространстве), катионов и анионов (середина межэлектродного пространства). Основываясь на природе электролита, поляризации, электрофоретическом разделении частиц, изменении pH среды вблизи электродов, а также формировании слоя противоионов и перезарядке в нем поверхности частиц TiO_2 вследствие воздействия ПЭП, все исследуемые образцы располагаются в ряд по уменьшению количества функциональных групп, выступающих в качестве отрицательно заряженных центров адсорбции ионов: $S_9 > S_7 > S_8 > S_6 \approx S_3 > S_1 \approx S_4 > S_5 > S_2 > S_{12} > S_{10} > S_{11}$.

Индивидуальные сорбционные свойства образцов диоксида титана с модифицированной поверхностью были изучены на примере адсорбции примесей различной природы из их модельных растворов в сравнении с неактивированным исходным образцом S_0 . Установлены следующие закономерности: во-первых, обработка TiO_2 УЗ и ПЭП вне зависимости от местоположения диоксида титана в межэлектродном пространстве, повышала степень извлечения всех примесей по сравнению с необработанным образцом; во-вторых, образцы TiO_2 , находившиеся у отрицательно заряженного электрода (S_3 , S_6 , S_9 , S_{12}) в большей степени адсорбировали катионы, а образцы, находившиеся у положительно заряженного электрода (S_2 , S_5 , S_8 , S_{11}) – анионы; в-третьих, для образцов, обработанных в

средах сильных электролитов (S_4 – S_{12}), снижалось время максимальной сорбции с 24 до 12 часов по сравнению с образцами S_0 , S_1 – S_3 ; большая часть ионов при этом была извлечена из растворов за относительно короткое время (до 1 часа) (рис. 5).

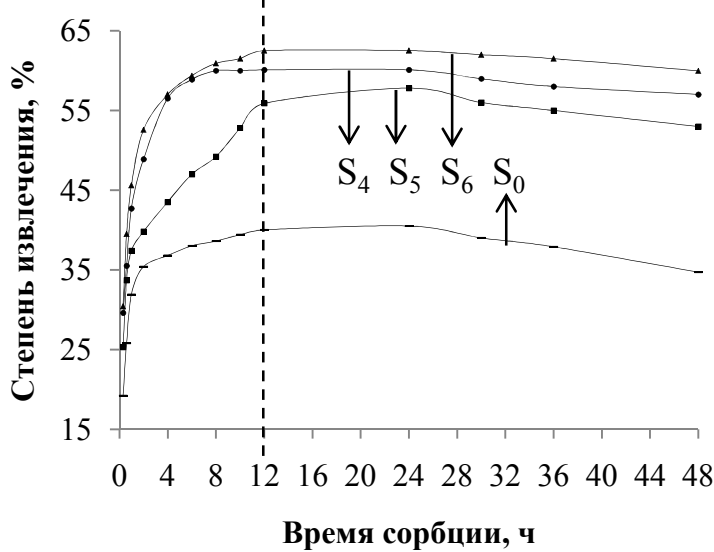


Рисунок 5 – Типичная зависимость степени извлечения катионов от времени, полученная для образцов TiO_2 , взятых в разных частях межэлектродного пространства

Для образцов, активированных в одной среде, но взятых в разных частях межэлектродного пространства, зафиксирована разная степень извлечения одинаковых ионов (разница составила от 4 до 11%). Это свидетельствует о различном количестве функциональных групп, формирующих активные центры одинаковой природы (кислые, основные) на поверхности образцов, сформировавшихся в результате воздействия ПЭП. В сорбции фенола, для диоксида титана подобной дифференциации по степени извлечения не

наблюдалось. Максимальное уменьшение содержания фенола в растворе (в 3,33 раза) установлено для образцов диоксида титана, обработанных УЗ и ПЭП в дистиллированной воде, минимальное (в 2,00 раза) – для активированных в щелочной среде.

После дополнительного УФ облучения водной суспензии различных образцов активированного диоксида титана е фенола его концентрация снижалась ниже предела обнаружения. Этот эффект обусловлен фотокаталитической активностью TiO_2 (преимущественно структуры анатаз). При действии УФ гомолитический разрыв связи молекул воды, адсорбированных на поверхности диоксида титана, протекает с минимальной энергией активации, вместе с тем УФ излучение поглощается анионной составляющей диоксида титана и в результате процессов электропереноса в решетке TiO_2 на его поверхности образуется атомарный кислород. Этот процесс можно представить в виде схемы уравнений: $O_2^{-4} + h\nu \rightarrow O_2^{-3} + \bar{e}$; $Ti^{+4} + \bar{e} \rightarrow Ti^{+3}$; $Ti^{+3} + H_2O \rightarrow Ti^{+4} + H_2O_2 + H^+$; $H_2O_2 \rightarrow H_2O + O$. Образовавшийся атомарный кислород окисляет фенол до CO_2 и воды.

Кроме поверхностных гидроксильных групп центрами адсорбции могут выступать атомы кислорода и титана, входящие в решетку TiO_2 , а также кислородные вакансии, несущие положительный заряд.

Для подтверждения механизма сорбции и определения термодинамических характеристик сорбента в настоящей диссертационной работе на основе проведенных экспериментов построены изотермы сорбции катионов металлов и хлорид-ионов на поверхности диоксида титана, активированного в различных электролитах. Изотермы сорбции ионов (по каждому отдельному иону) из их

модельных растворов имеют аналогичные друг другу зависимости, незначительно отличающиеся по форме и максимальной сорбционной емкости, что связано с условиями получения сорбента (среда обработки, участок межэлектродного пространства). Типичные изотермы адсорбции приведены на рисунке 6.

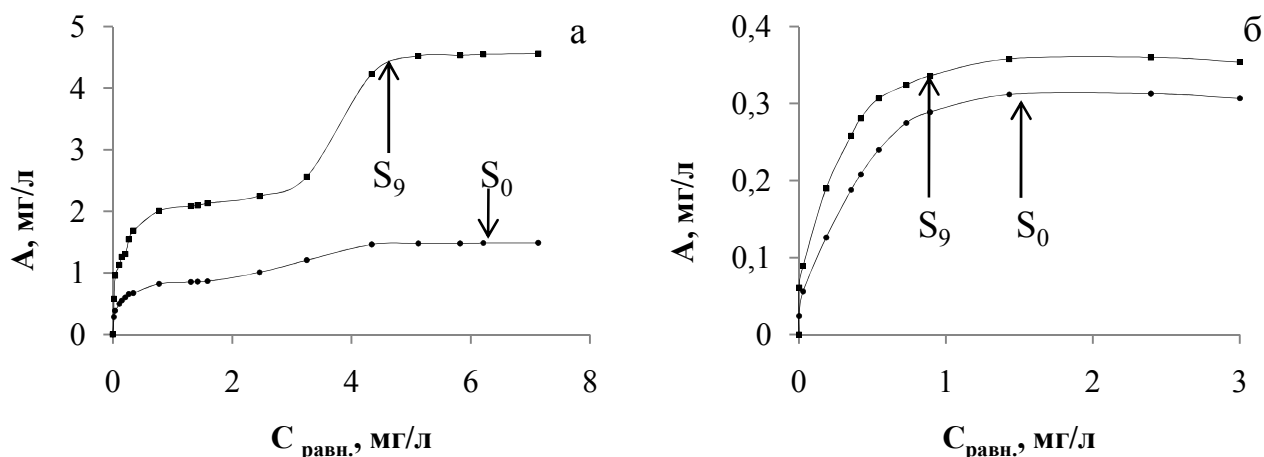


Рисунок 6 – Типичные изотермы сорбции катионов железа и марганца (а), ионов никеля и хлорид-ионов (б) из их модельных растворов на поверхности активированных образцов диоксида титана по сравнению с сорбцией исходным не активированным образцом S_0

Согласно рассчитанным значениям энергии Гиббса (таблица 2), процессы адсорбции ионов термодинамически разрешены ($\Delta G < 0$) и соответствуют диапазону энергий Гиббса, соответствующих физической адсорбции примесей на поверхности твердых сорбентов. Активированные образцы TiO_2 прочнее удерживают примеси: ионы железа (II) в 1,5 раза, ионы марганца (II) в 2 раза, ионы никеля (II) в 1,2 раза, хлорид-ионы в 1,1 раза в сравнении с образцом S_0 (таблица 2).

Таблица 2. Значения энергии Гиббса адсорбции примесных ионов на поверхности образцов диоксида титана

Сорбируемые ионы	Энергия Гиббса, $\Delta G \pm 5 \%$, кДж/моль	
	Активированные образцы (S_1-S_{12})	Исходный диоксид титана (S_0)
Железо	-6,694	-4,348
Марганец	-0,249	-0,129
Никель	-0,136	-0,113
Хлорид-ионы	-1,098	-0,982

В процессе изучения сорбционных свойств образцов диоксида титана (S_1-S_{12}) на примере одновременной сорбции катионов, хлорид-ионов и фенола из одного раствора, описанных в пятой главе, установлено, что в качестве

полифункционального сорбента, с точки зрения сорбционной активности и экологической безопасности производства, наиболее оптимально использование образца S_4 . При использовании данного образца диоксида титана, активированного УЗ и ПЭП в среде хлорида натрия и взятого из середины межэлектродного пространства, концентрация примесей уменьшилась в 3,0 раза для катионов железа (II), в 3,2 раза – марганца (II), в 2,0 раза – никеля (II), 2,4 раза – хлорид-ионов и в 2,5 раза – фенола (на 7,5–13,5 % меньше, чем при индивидуальной сорбции, что объясняется конкурирующими процессами адсорбции).

Широкое применение сорбента на основе порошкообразного диоксида титана ограничено проблемой его осаждения (после сорбции): требуется длительное время, введение коагулянта (щелочь) или применение устройства для принудительного осаждения (центрифуги, гидроциклоны, фильтры). Это экономически невыгодно и экологически небезопасно. Поэтому для использования разработанного сорбента при доочистке воды его необходимо гранулировать, что обеспечивает не только извлечение его из воды без значительных затрат, но и устойчивость сорбента в водном потоке, а также возможность его регенерации и повторного использования. Выбор связующего компонента, условий спекания, механические характеристики сорбента (насыпная плотность, твердость, вымываемость и пр.), а также разработка технологической схемы производства полифункционального сорбента приведены в пятой главе. В диссертационной работе проведено испытание традиционных добавок (ПВС, H_3BO_3), понижающих температуру спекания диоксида титана ($1700\text{ }^\circ\text{C}$) и обеспечивающих механическую прочность получаемого сорбента, получение гранул полимеризацией β -титановой кислоты, а также проведен эксперимент по использованию SiO_2 в качестве матрицы для нанесения сорбента на основе активированного диоксида титана для снижения себестоимости сорбента.

Установлена слабая адгезия диоксида титана с поверхностью SiO_2 , что не позволяет широко использовать его в качестве матрицы. Процесс полимеризации (при комнатной температуре) позволяет получать механически прочные гранулы, но после прокаливания для перевода рентгенаморфной структуры в кристаллическую фазу (рутил/анатаз) TiO_2 утрачивает прочность за счет разрушения полимерных цепочек. Кроме того, затруднен процесс активирования поверхности УЗ и ПЭП. Использование ПВС в качестве связующего компонента позволило получить гранулы с высокопористой поверхностью, но в процессе прокаливания комплекс, образующийся при взаимодействии соединений титана и ПВС становился хрупким, что не могло обеспечить механическую прочность.

Ортоборная кислота при нагревании до $200\text{ }^\circ\text{C}$ разлагается по схеме: $\text{H}_3\text{BO}_3 \rightarrow \text{HBO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. При дальнейшем нагревании до $450\text{ }^\circ\text{C}$ метаборная кислота также отщепляет воду, образуя оксид бора: $2\text{HBO}_2 \rightarrow \text{B}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$. При дальнейшем нагревании (выше $450\text{ }^\circ\text{C}$) благодаря малому размеру иона бора оксид бора способен проникать в структуру TiO_2 , формируя переходные слои между его частицами (твердые растворы). Образовавшиеся переходные слои образуют прочный каркас, обеспечивающий механическую прочность гранул диоксида титана. В результате эксперимента по изучению полифункциональных сорбционных свойств гранулированного с помощью ортоборной кислоты TiO_2 установлено: степень извлечения примесей ионов железа (II) составила $63,2\%$, ионов марганца (II)– $65,2\%$, ионов никеля (II)– $64,9\%$, хлорид-ионов– $55,6\%$, фенола (без облучения УФ)– $55,0\%$, фенола с применением УФ облучения– 100% .

На следующем этапе полифункциональные сорбенты, полученные по предложенному методу получения порошковых и гранулированных сорбентов на основе активированного диоксида титана, испытаны в сорбции примесей из реальной питьевой воды п. Белый Яр, Верхнекетского района, Томской области,

характеризующейся высокой степенью загрязнения ионами железа, марганца и фенола (во много раз превышающих значения ПДК). Полученные данные приведены в таблице 3.

Таблица 3.

Содержание катионов металлов, хлорид-ионов и фенола в питьевой воде п. Белый Яр*

Примесь**	Железо (II)	Марганец (II)	Хлорид-ионы	Фенол
Концентрация примеси до очистки, мг/л	10,20	0,21	286,0	0,003
Концентрация примеси после очистки порошковым сорбентом, %	0,18	0,06	52,0	0,000
Концентрация примеси после очистки гранулированным сорбентом, %	0,31	0,09	68,0	0,000

* – в исследуемой воде определялись только те примеси катионов железа, марганца и никеля, хлорид-ионов и фенола.

** – содержание ионов никеля в образце исследуемой воды ниже предела обнаружения методики.

Исходя из экспериментально полученных данных (таблица 3), разработанный полифункциональный сорбент (порошковый и гранулированный) успешно снижает концентрацию примесей до уровня (и ниже) ПДК. На 1 л очищаемой воды использовано 5,0 г сорбента, что обусловлено высоким содержанием ионов железа, в 34 раза превышающим ПДК, и наличием в воде других примесей ионов и веществ, качественный и количественный анализ которых не проводился.

Для разработанных полифункциональных сорбентов определены основные характеристики, представленные в таблице 4.

Таблица 4.

Характеристики порошкового и гранулированного сорбентов на основе активированного диоксида титана

Характеристики	Сорбент на основе диоксида титана	
	Порошковый	Гранулированный
Площадь удельной поверхности $S_{уд.}$, м ² /г	4–8	
Эквивалентный диаметр, мм	–	5±1
Истираемость, мас. %	–	≤ 0,3
Вымываемость, мас. %	–	≤ 0,2
Насыпная плотность, $\rho_{нас.}$, г/см ³	0,7–0,9	1,7–2,2
Содержание адсорбированной воды, мас. %	< 0,5	< 0,5
Пористость (открытые поры), %	–	65–70
Прочность гранул на сжатие, Н/см ²	–	12–14
Срок хранения, мес.	36	24

В пятой главе диссертационной работы также разработана схема производства сорбента на основе диоксида титана, полученного из тетрахлорида титана, являющегося одним из продуктов переработки ильменитового концентрата. Промышленной разработкой Туганского ильменит-цирконового месторождения с 2002 года занимается «Туганский горно-обогатительный комбинат «Ильменит», представительство которого находится в городе Томске.

Принципиальная технологическая схема представлена на рисунке 7.

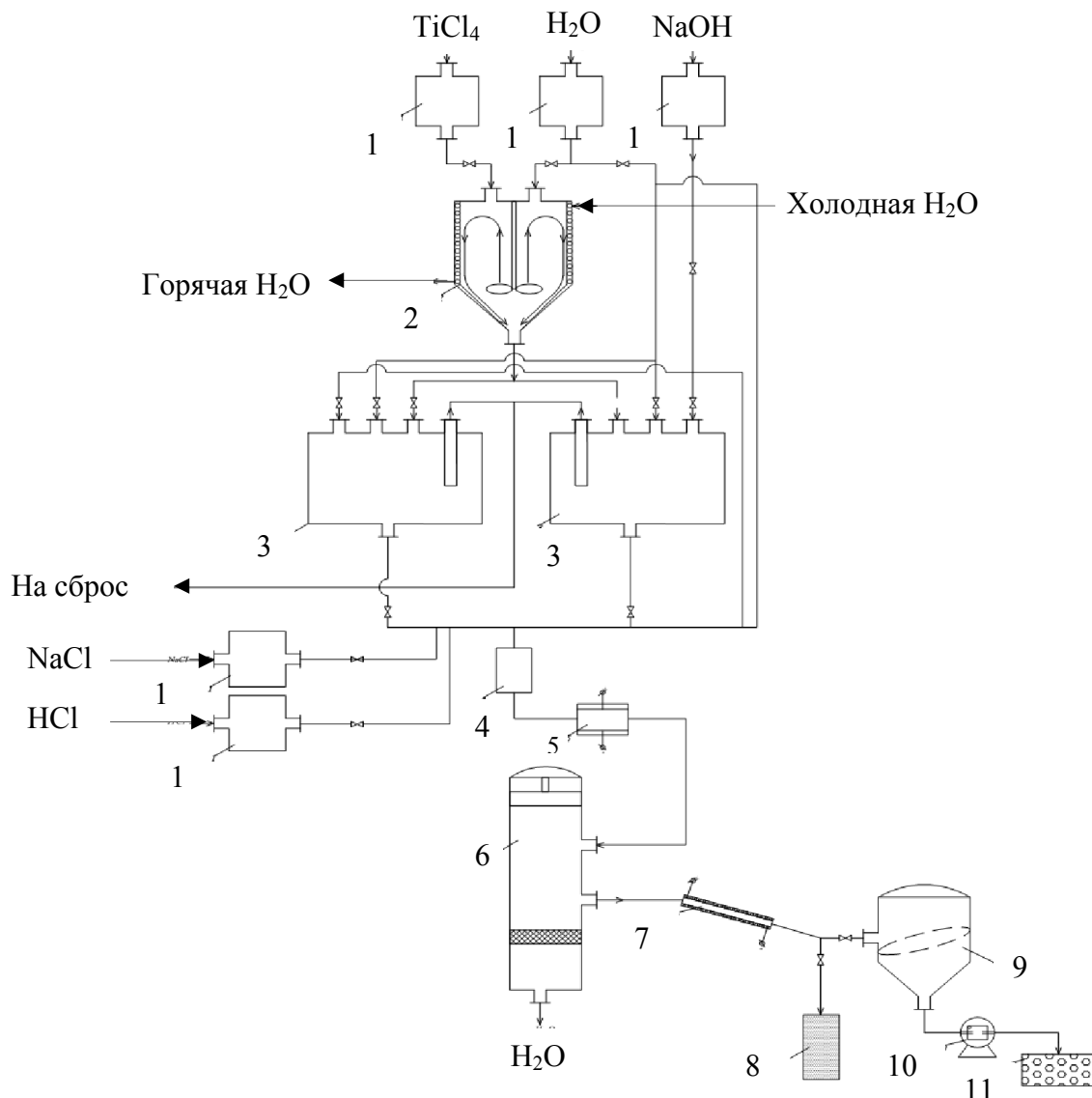


Рисунок 7 – Технологическая схема получения порошкового и гранулированного сорбента на основе диоксида титана: 1 – бак-накопитель реагентов, 2 – реактор смешения с рубашкой охлаждения, 3 – бак-осадитель, 4 – аппарат ультразвуковой обработки, 5 – бак-активатор, 6 – фильтр-пресс, 7 – трубчатая печь, 8 – бак-накопитель порошкового сорбента, 9 – тарельчатый гранулятор, 10 – муфельная печь, 11 – бак-накопитель гранулированного сорбента

Полученный согласно предлагаемой технологической схеме сорбент (порошковый и гранулированный), успешно прошел испытания по сорбционной очистке производственных и технологических вод от примесей ионов Fe^{+2} , Cu^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} , Mn^{+2} , Cl^- , SO_4^{2-} , а также фенола в лабораториях предприятий ООО «НаноКОР» (г. Екатеринбург) и ООО «Биотек» (г. Кемерово). Это позволяет рекомендовать разработанный сорбент на основе диоксида титана, синтезированный в условиях гидролиза тетрахлорида титана и подвергнутый специальной обработке, для использования в процессе водоподготовки воды с высокими показателями природных и антропогенных загрязнений.

Выводы по диссертации

1. В качестве метода получения диоксида титана выбран гидролиз тетрахлорида титана с последующей нейтрализацией гидроксидом натрия. Образец, синтезированный данным методом, более активен в сорбции катионов

металлов, хлорид-ионов и фенола в сравнении с промышленным образцом диоксида титана (~ в 1,2 – 1,5 раза) и образцом, полученным в условиях электролиза (~ в 1,5 – 2,0 раза).

2. Действие ультразвука на водные суспензии исходного диоксида титана преимущественно заключалось в диспергировании агломератов частиц, что приводило к увеличению площади удельной поверхности образцов (от 12,5 до 50,0 % в зависимости от среды обработки) и увеличению их сорбционной способности. За счет термических эффектов и ударных волн при действии ультразвука на поверхность диоксида титана в его ИК спектрах наблюдалось сужение полос поглощения (ν (TiO), ν (OH), δ (НОН)) и повышение их интенсивности, что связано с процессами кристаллизации.

3. Экспериментально установлено, что обработка поверхности диоксида титана, полученного в условиях гидролиза $TiCl_4$, ультразвуком (0,15 Вт/м², 22 кГц) и постоянным электрическим полем (1,7 кВ/м) в средах различных электролитов, приводит к изменению состава поверхности: увеличивалось содержание активных центров (кислотных и основных) и менялось соотношение между ними.

4. Обработка суспензий диоксида титана ультразвуком и постоянным электрическим полем сопровождалась одновременным протеканием следующих процессов: поляризацией частиц TiO_2 и молекул воды, адсорбированных на их поверхности; электрофоретическим переносом частиц TiO_2 в электрическом поле и электролизом водных растворов–сред. В приэлектродном пространстве частицы диоксида титана подвергались дополнительному воздействию продуктов электролиза: в среде $H_2O - H_2$ и O_2 , в среде $NaCl - Cl_2$, HCl и $HClO$, в среде $HCl - H_2$ и Cl_2 , в среде $NaOH - H_2$ и O_2 , что оказывает влияние на природу и количественное перераспределение центров адсорбции на поверхности TiO_2 .

5. В условиях обработки диоксида титана постоянным электрическим полем в средах различных электролитов при движении частиц TiO_2 к электродам (электрофорез) происходило взаимодействие со слоем противоионов, в результате чего поверхность частиц диоксида титана «перезаряжалась»: в катодном пространстве концентрировались частицы с преимущественно отрицательно заряженными центрами адсорбции, а в анодном – с положительно заряженными, что определяло сорбционные свойства полученных образцов.

6. Изучены процессы дегидратации с поверхности диоксида титана при нагревании до 1000 °С: удаление воды происходит ступенчато, что связано с различием по энергии центров адсорбции.

7. На основании экспериментальных данных по сорбции ионов из модельных растворов и экологической безопасности производства в качестве предлагаемого полифункционального сорбента выбран образец диоксида титана, активированный ультразвуком и постоянным электрическим полем в среде хлорида натрия и взятый у отрицательно заряженного электрода. Степень извлечения примесей данным образцом диоксида титана составила: ионов железа – 76,5 %, ионов марганца – 80,2 %, ионов никеля – 62,5 %, хлорид-ионов – 61,4 %, фенола – 57,0 %.

8. Экспериментально установлено, что оптимальные полифункциональные свойства диоксида титана по отношению к изученным примесям из одного модельного раствора, наблюдались для образца, активированного в среде хлорида натрия и взятого в середине межэлектродного пространства.

9. Разработана модель активирования поверхности диоксида титана обработкой ультразвуком и постоянным электрическим полем в средах различных электролитов с формированием кислотных и основных центров сорбции.

10. На основании проведенных экспериментов выбрана спекающая добавка (ортоборная кислота, 2 мас.%) для получения гранулированного сорбента на основе диоксида титана: $t_{\text{сп.}} > 450 \text{ }^\circ\text{C}$.

11. Сорбент (порошковый и гранулированный) испытан в лабораторных условиях при очистке воды (п. Белый Яр, Верхнекетский район, Томская область): концентрация ионов железа снизилась с 10,2 до 0,18 (порошковый) и 0,31 мг/л (гранулированный), ионов марганца – с 0,21 до 0,06 (порошковый) и 0,09 мг/л (гранулированный), хлорид-ионов с 286 до 52 (порошковый) и 68 мг/л (гранулированный), фенола с 0,003 до концентрации ниже предела обнаружения применяемой методики. Концентрация ионов никеля в воде ниже предела обнаружения.

12. Разработана принципиальная схема получения порошковых и гранулированных сорбентов на основе диоксида титана, включающая кроме стандартного оборудования, устройства для обработки суспензии TiO_2 ультразвуком и постоянным электрическим полем.

Основные публикации по теме диссертации:

Статьи в изданиях, рекомендуемых ВАК

1. Ильин, А.П. Разработка новых методов очистки воды от растворимых примесей тяжелых металлов / А. П. Ильин, В.М. Милушкин, О.Б. Назаренко, **В.В. Смирнова** // Известия Томского политехнического университета / Томский политехнический университет. – 2010 . – Т. 317. -№ 3: Химия. – С. 40-44.

2. **Смирнова, В.В.** Влияние структуры, свойств и обработки поверхности на сорбционную активность диоксида титана [Электронный ресурс] / В.В. Смирнова // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 5. – Режим доступа: URL: www.science-education.ru/105-6958.

3. **Смирнова, В.В.** Термическая устойчивость поверхностных соединений диоксида титана после обработки в среде различных электролитов / В.В. Смирнова, А.П. Ильин, О.Б. Назаренко // Огнеупоры и техническая керамика. – 2013. – №1-2. – С. 33–38.

4. **Смирнова, В.В.** Влияние постоянного электрического поля на сорбционные свойства диоксида титана [Электронный ресурс] / В.В.Смирнова, А.П.Ильин // Фундаментальные исследования. – 2013. № 6 (часть 6). – С. 1366-1371. – Режим доступа: URL: www.rae.ru/fs/?section=content&op=show_article&article_id=1000095.

Патенты на изобретения:

1. Патент РФ № 2496570 «Способ получения сорбента для очистки воды от ионов железа и марганца» от 27.10.2013 г., В01J20/06 / Ильин А.П., **Смирнова В.В.**

2. Заявка на патент РФ №2014106565 «Способ получения полифункционального сорбента на основе диоксида титана» МПК В01J 20/06 от 20.02.2014 г./Ильин А.П., **Смирнова В.В.**