

ВЛИЯНИЕ УСЛОВИЙ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И УЛЬТРАЗВУКОВОЙ ОБРАБОТКИ ДИОКСИДА ТИТАНА НА ЕГО СОРБЦИОННУЮ АКТИВНОСТЬ

В.В. Смирнова, О.Б. Назаренко

Научный руководитель : профессор, д.т.н. О.Б. Назаренко

Томский политехнический университет, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30, 634050

E-mail: vv_smirnova@sibmail.com

SORPTION ACTIVITY OF TITANIUM DIOXIDE DEPENDED ON PREPARATION CONDITIONS AND ULTRASONIC TREATMENT

V.V. Smirnova, O.B. Nazarenko

Scientific Supervisor: Prof., Dr. O.B. Nazarenko

Tomsk Polytechnic University, Russia, Tomsk, Lenin str., 30, 634050

E-mail: vv_smirnova@sibmail.com

Adsorption of soluble heavy metal impurities Fe^{+2} , Mn^{+2} on titanium dioxide by ultrasonic in different media were treated. It is established that the adsorption of impurities on titanium dioxide occurs in a short time. For prolonged contact of the sorbent with impurities was to leaching from the surface and went back into solution. Titanium dioxide for treatment of drinking water in the dynamic mode can be recommended.

В качестве питьевой воды в России в основном используются наземные источники водоснабжения: реки, озера, водохранилища и бассейны [1]. В настоящее время более 95 процентов потребляемой воды на территории Российской Федерации не соответствует по чистоте международным стандартам, и до сих пор не принят единый государственный стандарт качества на питьевую воду. В то же время существуют стандарты САНпина по отдельным показателям, характеризующим воду, которые в большинстве случаев соответствуют международным нормам. Отсутствие единого стандарта не позволяет на территории России оценить качество питьевой воды.

В России для очистки питьевой воды используются механические методы, в которых сорбирующей загрузкой являются: кварцевый песок, древесный активированный уголь, ряд минералов. Ранее проведенные исследования по очистке воды от примесей тяжелых металлов на карбонатном минерале – доломите показали эффективность осаждения растворимых примесей тяжелых металлов при обработке частиц минерала ультразвуком, то есть процесс сорбции происходил в «кипящем слое» [2]. Но использование природного минерала доломита требует существенного изменения существующей системы водоочистки и не защищает потребителей от попадания в очищенную воду неконтролируемых примесей, содержащихся в самом минерале.

Перспективным сорбентом для очистки растворимых примесей является диоксид титана TiO_2 , но его сорбционные свойства сильно зависят от условий его получения и мало изучены.

Целью настоящей работы являлось установление связи сорбционной способности диоксида титана в зависимости от ультразвуковой обработки, состава и pH среды, в которой формировался сорбент.

Диоксид титана синтезировали в процессе гидролиза тетрахлорида титана [3,4] с последующей сушкой и прокаливанием в атмосфере воздуха. В качестве объектов 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 [5]. 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 [6]. Метод основан на окислении соединений марганца до MnO_4^- . 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 чистотой ч.д.а. Растворы для исследования готовили растворением семиводного сульфата железа (II) и пятиводного сульфата марганца (II). Точность эксперимента обеспечивали построением калибровочного графика и статистической обработкой полученных данных с вероятностью $P=0,95$: для железа - в диапазоне концентраций от 0,01 до 2,00 мг/л, для марганца – 0,005–0,3 мг/л.

Для проведения экспериментов были приготовлены модельные растворы железа и марганца растворением точной навески соответствующих солей: 3 и 1 мг/л. Предварительно, перед проведением экспериментов по сорбции, порошок диоксида титана подвергали ультразвуковому воздействию в различных средах: дистиллированной воде, 0,2 н. растворах NaOH, NaCl и HCl. Длительность обработки составляла 10 мин при мощности ультразвукового воздействия 0,15 Вт/см². К исходному раствору, объемом 100 мл и содержащему 3 мг/л ионов Fe^{+2} , добавляли 0,2 г сорбента, перемешивали и анализировали пробу на остаточное содержание примеси железа (таблица). Аналогичным образом к 100 мл раствора, содержащего 1 мг/л ионов Mn^{+2} , добавляли 0,2 г того же образца сорбента перемешивали и через определенное время определяли остаточную концентрацию ионов марганца (таблица). Результаты извлечения примесей с помощью диоксида титана, обработанного ультразвуком в различных средах (H_2O , NaCl, NaOH, HCl), приведены в таблице.

Таблица.

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 3 мг/л Fe^{+2}	Введено 1 мг/л Mn^{+2}	Введено 3 мг/л Fe^{+2}	Введено 1 мг/л Mn^{+2}	Введено 3 мг/л Fe^{+2}	Введено 1 мг/л Mn^{+2}	Введено 3 мг/л Fe^{+2}	Введено 1 мг/л Mn^{+2}	Введено 3 мг/л Fe^{+2}	Введено 1 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
	Через 48 ч	1,25	0,53	1,06	0,28	1,26	0,28	0,96	0,47	0,53	0,25

Согласно полученным результатам сорбция примесей диоксидом титана протекала в течение относительно короткого времени: концентрация ионов железа с 3 мг/л минимально снижается до 1,42 мг/л и максимально до 0,53 мг/л, в то же время снижение концентрации ионов марганца с 1 мг/л наблюдали для того же образца сорбента, что и для примеси железа – минимальная концентрация 0,24 мг/л, максимальная 0,56 мг/л. Лучшие результаты получены для образца диоксида титана, обработанного ультразвуком в растворе NaOH, а минимальными сорбционными характеристиками обладал исходный

TiO₂, не обработанный ультразвуком и не активированный химическими реагентами. Таким образом, снижение концентрации примеси железа составил в 5,7 раза, марганца – в 4,2 раза.

При увеличении времени контакта сорбента с модельными растворами содержание примесей не изменялось для образца не обработанного TiO₂, для образцов полученных в воде и растворе хлорида натрия содержание примесей практически не изменялось в течении 48 часов. В то же время образец сорбента, приготовленный в гидроксиде натрия характеризовался повышением концентрации железа до 0,9–1,06 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, 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.

Ультразвуковая обработка TiO₂ дает положительный результат: в сравнении с необработанным сорбентом остаточная концентрация примесей железа и марганца уменьшалась в несколько раз. Подготовка сорбента, проведенная в различных средах, изменяет его поведение в процессах сорбции – десорбции во времени. Максимальной сорбционной активностью обладает сорбент, обработанный ультразвуком в щелочи, но при длительном контакте наблюдалась тенденция вымывания с этого сорбента примесей, как железа, так и марганца. В то же время, образец сорбента, полученный в кислой среде, характеризовался плавным снижением концентрации примесей железа и марганца. Более стабильные характеристики по отношению к процессу сорбции – десорбции имели образцы диоксида титана, приготовленные в дистиллированной воде и растворе хлорида натрия: концентрация примесей не изменялась при контакте сорбента с модельными растворами в течении 48 часов. Влияние обработки TiO₂ и pH среды на его сорбционную активность, вероятно, связано с формированием в щелочной и кислой средах оксигидроксидных структур, способных к катионному обмену и удержанию примесей тяжелых металлов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Мазаев В.Т., Шлепнина Т.Г., Мандрыгин В.И. Контроль качества питьевой воды. – М.: Изд-во Колос, 1999. – 168с.
2. Смирнова В.В., Милушкин В.М., Назаренко О.Б. Применение ультразвука для очистки воды в кипящем слое доломита // Труды VII международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» 20–23 апреля 2010 г., – Томск: ТПУ, 2010. – С.381–383.
3. Ильин А.П., Милушкин В.М., Назаренко О.Б., Смирнова В.В. Разработка новых методов очистки воды от растворимых примесей тяжелых металлов // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 317. – № 3. – С. 40–44.
4. Смирнова В.В., Назаренко О.Б. Применение оксидов и гидроксидов титана для очистки питьевой воды // Труды VIII международной конференции студентов и молодых ученых «Перспективы развития фундаментальных наук» 26–29 апреля 2011 г., – Томск: ТПУ, 2011. – с.383-385.
5. ГОСТ 4011 – 72. Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа.
6. ГОСТ 4974 – 72. Вода питьевая. Методы определения содержания марганца.