

## РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОПОРИСТОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ ДИОКСИДА ТИТАНА ДЛЯ ОЧИСТКИ ПИТЬЕВОЙ ВОДЫ

Смирнова В.В., Божко П.В., Коновчук Т.В.

Научный руководитель: Ильин А.П. д.ф.-м.н., профессор  
Томский политехнический университет, 634050, Россия, г. Томск, пр. Ленина, 30  
E-mail: [vv\\_smirnova@sibmail.com](mailto:vv_smirnova@sibmail.com)

Для России остро стоит проблема получения чистой питьевой воды, по параметрам удовлетворяющей Европейским стандартам. Одной из стадий при получении такой воды является извлечение примесей путем адсорбции на поверхности сорбента [1, 2]. Химически инертным и перспективным сорбентом для очистки является диоксид титана. В настоящее время в мире наблюдается повышенный интерес к этому сорбенту, так как на его поверхности кроме адсорбции возможно и процесс обеззараживания воды [3]. В то же время свойства и характеристики образцов диоксида титана, а также способы его получения недостаточно изучены для того, чтобы начать производство опытно-промышленной партии сорбентов и провести их испытания.

Целью настоящей работы является создание технологии получения сорбента на основе диоксида титана с повышенной пористостью путем необратимого гидролиза тетрахлорида титана.

В качестве исходного способа для производства сорбента в работе изучали реакцию гидролиза тетрахлорида титана. В связи с планом развития Томской области планируется добыча и переработка ильменитового концентрата. Одним из продуктов такой переработки является тетрахлорид титана, который может быть переработан в различные виды продукции, такие как, катализатор полимеризации этилена и пропилена, белый пигмент и наполнитель различных красок и лаков, керамики различного назначения, перспективные сорбенты для очистки воды.

По своей природе диоксид титана в определенных условиях может выступать как катионит, так и анионит, адсорбируя катионы и анионы, соответственно. Такая универсальность в очистке воды повышает интерес к исследованию сорбента на основе диоксида титана.

В настоящей работе для получения диоксида титана реактив тетрахлорид титана обрабатывали дистиллированной водой в закрытой емкости. Процесс гидратации тетрахлорида протекал с выделением большого количества теплоты и паров соляной кислоты. Для уменьшения разогрева и эмиссии паров кислоты использовали объем воды превышающий стехиометрический в 5 - 8 раз. Первоначально образующийся осадок имел гелеобразную структуру, что затрудняло фильтрование. Для коагулирования осадка использовали ультразвуковую обработку суспензии (22 кГц, 0.15 Вт/см<sup>2</sup>). При оптимальном времени обработки (10 – 15 мин.) выпадает осадок, который после промывания методом декантации фильтровали через фильтр из стекловолокна (размер отверстий не превышал 5

мкм). Для изучения термической устойчивости полученного образца проводили его термический анализ (рис.1)

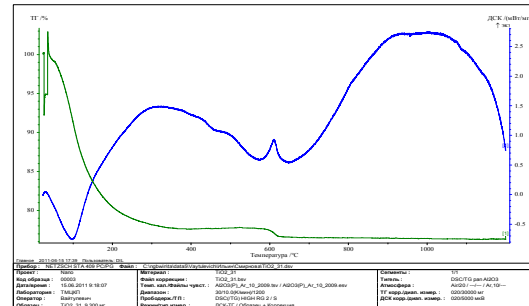


Рис. 1. Термограмма образца гидратированного диоксида титана.

При нагревании удаление из образца адсорбированной воды наблюдалось при температуре 20 – 180 °С и сопровождалось эндотермическим эффектом (с максимумом 100°C). При дальнейшем повышении температуры наблюдалось относительно плавное снижение массы образца до 590 °С и затем более быстрое ее уменьшение, сопровождающееся экзотермическим эффектом, что, наиболее вероятно, связано с процессом фазового перехода из аморфной структуры в кристаллическую структуру анатаза.

Согласно ранее проведенным экспериментам [4], полученный осадок сушили при 110 °С, что позволяло получить продукт аморфной структуры. Результаты проведенного эксперимента представлены в таблице 1.

Таблица 1. Фазовый состав прокаленных при различных температурах продуктов гидролиза тетрахлорида титана.

Температура термообработки, °С				
110 - 200	400	600	800	900
аморф.	анатаз	анатаз - рутил	рутил - анатаз	рутил

Согласно полученным результатам процесс кристаллизации аморфного осадка в структуру анатаза происходил при 400 °С [4]. При этой температуре завершаются процессы удаления слабовязанной адсорбированной воды. В то же время образец сохраняет достаточно высокую нанопористость аналогичную распределению пор по диаметру для ранее изученного образца (рис. 2.) [4].

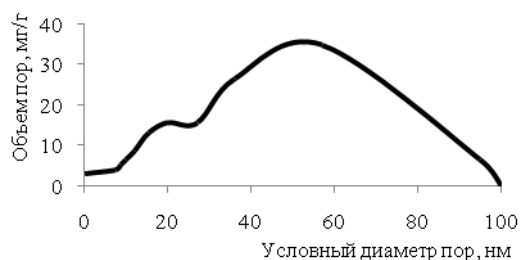


Рис.2. Распределение пор в образце  $\text{TiO}_2$ , высушенного при  $110^\circ\text{C}$ .

Распределение пор по их объему, согласно полученным результатам, характеризуется двумя максимумами, первый из которых приходится на условный диаметр 20 нм, а гораздо большее количество пор имеют диаметр 55 – 57 нм. При дальнейшем нагревании в образце остается еще, вероятно, и конституционная вода. В этом интервале температур, согласно РФА, формируется вещество оксигидроксид титана (IV) -  $\text{TiO}(\text{OH})_2$ . Окончательное удаление воды из образца наблюдается при температуре, превышающей  $900^\circ\text{C}$ . Полученный диоксид титана в порошкообразном состоянии, как сорбент, использовался в работе в дальнейших экспериментах при проведении сорбции ионов тяжелых металлов из модельных водных растворов в статических условиях. Учитывая, что подземные природные воды Западной Сибири загрязнены соединениями железа и марганца, сорбцию примесей этих металлов исследовали в первую очередь.

Один из модельных экспериментов проводили с растворами железа (II) и железа (III), приготовленными растворением точной навески соли Мора в подкисленной дистиллированной воде. При введении в модельный раствор (2000 мл), содержащий 15 мг/л ионов железа, 0,5г сухого сорбента и при максимальной продолжительности эксперимента 48 часов концентрация примеси уменьшилась до 4,37 мг/л. Таким образом, сорбционная емкость образца составила 21,26 мг железа на 1 г сорбента.

Аналогичные эксперименты были проведены с модельными растворами марганца (II), для приготовления которых использовали соль  $\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Сорбция ионов марганца протекала с аналогичной динамикой, но степень их извлечения из воды составила 52% от их содержания в исходной навеске. Результаты экспериментов по извлечению исследуемых ионов приведены на рис.3. Более высокая степень извлечения ионов железа объясняется возможным протеканием автокаталитического осаждения в виде гидроксида железа (III) или его основных солей на поверхности сорбента, т.е. происходило формирование многослойного осадка, чего не наблюдается для примесей марганца.

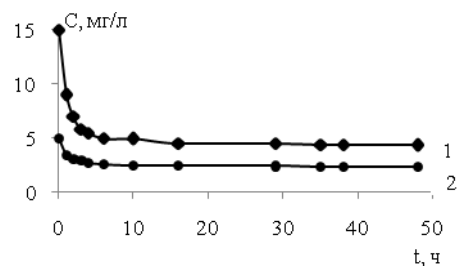


Рис.3. Зависимости концентрации примесей ионов железа и марганца от времени сорбции на поверхности диоксида титана (1 – ионы железа, 2 – ионы марганца).

Для исследования сорбции примесей тяжелых металлов в потоке необходимо придание сорбенту механической прочности. Одним из вариантов изготовления такого сорбента является его гранулирование. Для отработки режимов получения удобного для сорбции примесей сорбента необходимо подобрать водостойкого не растворимого связующего, что обеспечивает устойчивость сорбента в водном потоке.

Выполненные предварительно лабораторные экспериментальные работы показали возможность использования разрабатываемого сорбента для извлечения растворимых примесей тяжелых металлов и доведения очищаемой воды до Европейских стандартов. В работе установлены режимы и операции, которые необходимы для приготовления высокопористого  $\text{TiO}_2$  с использованием реакции гидролиза тетрахлорида титана с жидкой водой. В дальнейшем из получаемого порошка необходимо изготавливать гранулы, у которых имеется открытая поверхность и высокая пористость. Также необходимо разработать систему регенерации сорбента и его утилизации после окончания эксплуатации.

#### Список литературы:

1. Каниболоцкий В. А., Пашута Ю. С., Степанов В. П., Чуйко А. А. Исследование адсорбционных явлений и адсорбентов // Ташкент, ФАН, 1980. - С. 53
2. Строения и свойства адсорбентов и катализаторов // Под. ред. Б.Г. Линсена. – М.: Мир, 1973. – 650с.
3. Гончарук В.В., Потапченко Н.Г. Современное состояние проблемы обеззараживания воды // Химия и технология воды, 1998. – Т.20, №2. – С. 190 – 217.
4. Ханова Е.А., Коробочкин В.В. Исследование параметров пористой структуры диоксида титана, полученного электрохимическим синтезом на переменном токе // Известия Томского политехнического университета, 2003. – Т.306. № 3. – С. 89 – 94.