

УДК 546.25

ВЛИЯНИЕ ПОСТОЯННОГО ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ДИОКСИДА ТИТАНА

Смирнова В.В., Ильин А.П.

ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск,
e-mail: vv_smirnova@sibmail.com

Изучена сорбционная активность диоксида титана, полученного гидролизом соли $TiCl_4$ (образец S0), по отношению к двухзарядным катионам железа, никеля и марганца после обработки суспензии TiO_2 постоянным электрическим полем в среде, не смещающей ионное равновесие $H^+ - OH^-$: дистиллированной воде (образцы S1, S2, S3) и 0,2N растворе хлорида натрия (образцы S4, S5, S6). Постоянное электрическое поле создавали, погружая плоские титановые электроды в суспензию диоксида титана ($l = 120$ мм) и подавая напряжение 200 В. После обработки электрическим полем образцы диоксида титана делили на три части, отбирая пробы из межэлектродного пространства (S1, S4), а также у положительно (S2, S5) и отрицательно (S3, S6) заряженных электродов. Показано, что образцы диоксида титана, взятые в разных частях суспензии TiO_2 , проявляют различные свойства в отношении сорбции двухзарядных катионов железа, марганца и никеля. Установлено, что снижение концентрации примесных ионов в среднем составило: для необработанного TiO_2 (S0) в 2,4 раза; для обработанных в дистиллированной воде: S1 в 4,1; S2 – 3,5; S3 – 3,4 раза; для диоксида титана, обработанного в растворе хлорида натрия: S4 в 4,7; S5 – 3,5 S6 – 3,4 раза. Рост сорбционной активности диоксида титана после воздействия постоянного электрического поля объясняется перераспределением концентрации функциональных групп на поверхности TiO_2 . Анализ содержания примеси двухзарядных катионов металлов проводили с использованием стандартных фотоколориметрических методов.

Ключевые слова: диоксид титана, поляризация, тяжелые металлы, сорбция, сорбционная емкость, ИК-спектры, полоса поглощения, постоянное электрическое напряжение, электрод, валентные и деформационные колебания

INFLUENCE OF CONSTANT ELECTRIC FIELD ON DIOXIDE TITANIUM SORPTION PROPERTIES

Smirnova V.V., Ilyin A.P.

National Research Tomsk Polytechnic University, Tomsk, e-mail: vv_smirnova@sibmail.com

The sorption activity of titanium dioxide obtained by salts $TiCl_4$ (sample S0) hydrolyzing, with respect to the doubly charged cations of iron, nickel and manganese after treatment TiO_2 suspension constant electric field in the medium, not the biasing ionic equilibrium $H^+ - OH^-$: distilled water (samples S1, S2, S3) and 0,2N solution of sodium chloride (samples S4, S5, S6). Constant electric field created by immersing the electrodes in a flat titanium titanium dioxide slurry ($l = 120$ mm) and applying voltage 200 V. When the electric field treatment of titanium dioxide samples were divided into three parts, selecting samples from the interelectrode space (S1, S4), and is positive (S2, S5) and negative (S3, S6) charged electrodes. It is shown that the samples of titanium dioxide are taken in different parts of the suspension of TiO_2 , exhibit different properties in terms of sorption of doubly charged cations of iron, manganese and nickel. Found that lowering the concentration of impurity ions on the average: the untreated TiO_2 (S0) is 2,4 times; handled in distilled water: S1 to 4,1; S2 – 3,5; S3 – 3,4 times, for dioxide titanium treated in a solution of sodium chloride: S4 in 4,7; S5 – 3,5 S6 – 3,4 times. Growth or titanium dioxide sorption activity after exposure static electric field concentration due to redistribution of the functional groups on the surface of TiO_2 . Analysis of the impurity metal divalent cations content using standard techniques photocolorimetric was performed.

Keywords: titanium dioxide, polarization, heavy metal, sorption, sorption capacity, IR spectra, the absorption band, constant voltage, electrode, stretching and deformation vibrations

Возможность использования диоксида титана в качестве реагента для концентрирования и извлечения примесей из воды изучается в последнее время все более активно [4,9]. Диоксид титана химически инертное вещество, для реализации его сорбционных возможностей требуется предварительное активирование поверхности путем создания на ней активных функциональных групп. Известны способы активирования TiO_2 путем обработки кислотами и щелочами или нанесением на его поверхность групп-комплексобразователей [7]. Другим направлением в активировании поверхности TiO_2 является его обработка с помощью электрофизических методов: облучением потоком электронов, ультразвуковой и/или электроискровой обработкой и другими ви-

дами воздействия [3]. Перспективным направлением для активирования поверхности диоксида титана является воздействие на нее постоянным электрическим полем [8], но этот процесс изучен недостаточно подробно.

Цель настоящей работы – формирование на поверхности диоксида титана функциональных групп, активных по отношению к сорбции растворимых ионов металлов, путем его обработки постоянным электрическим полем в дистиллированной воде и в растворе хлорида натрия.

Методики эксперимента и характеристика объекта исследования

В работе использовали порошок диоксида титана, полученный гидролизом реактива $TiCl_4$ с последующим прокаливанием при $600^\circ C$.

В качестве среды при обработке постоянным электрическим полем в работе выбраны: дистиллированная вода (среда сравнения) и 0,2 н раствор NaCl, которые не приводят к изменению pH.

При выполнении работы для определения вида функциональных групп на поверхности диоксида титана (ИК-Фурье спектрофотометр Nicolet 5700) использована инфракрасная спектроскопия (ИКС) пропускания. Идентификацию функциональных групп, связанных с поглощением в ИК-спектре, проводили с использованием литературных данных [5]. Количественное определение содержания растворимых примесей ионов Fe(II), Mn(II) и Ni(II) в воде проводили с использованием стандартных методик фотокolorиметрии (фотометр КФК-3-01). Постоянное электрическое поле создавали путем подключения плоских титановых электродов марки ВТ-1.0 (расстояние между электродами $l = 12$ см, $U = 200$ В) к источнику напряжения Laboratory DC powersupply «Instek». Обработку суспензий диоксида титана в воде и в растворе хлорида натрия проводили в ультразвуковой ванне (22 кГц, 0,15 Вт/см²).

Результаты исследования и их обсуждение

После перемешивания суспензии ультразвуком (10 мин) в дистиллированной воде и воздействия постоянного электрического поля (30 мин) пробу диоксида титана отбирали из середины межэлектродного пространства (образец S1, табл. 1), высушивали и записывали ИК-спектр пропускания в области 400–4000 см⁻¹ (рисунок, а) путем прессования образца в бромид калия.

ИК-спектр поглощения данного образца характеризуется широкой полосой ν (Ti=O) с максимумом 697 см⁻¹ и краем поглощения, равным 719 см⁻¹. Эта полоса перекрывается с полосой поглощения ν (Ti-O) = 1024–1030 см⁻¹. В спектре имеется полоса поглощения δ (H-O-H) = 1628, 1696 см⁻¹. В области спектра 1700–2500 см⁻¹ других полос не наблюдается. В спектре присутствует широкая полоса поглощения ν (O-H) с максимумом 3383 см⁻¹, которая заканчивается при ν (O-H) = 3700 см⁻¹. Интенсивность полосы поглощения ν (Ti=O) равна 88%, а ν (O-H) – 43%.

В то же время ИК-спектр пропускания диоксида титана, взятого у положительно заряженного электрода (образец S2, табл. 1), существенно отличается от предыдущих спектров (рисунок, б). Максимум полосы поглощения ν (Ti=O) = 532 см⁻¹, край этой полосы наблюдается при 710 см⁻¹ и практически совпадает с предыдущими спектрами. В области ν (Ti=O) с максимумом 1011 см⁻¹ присутствует полоса более интенсивного поглощения, и в области δ (H-O-H) наблюдается sdвоенная полоса 1627, 1680 см⁻¹. В диапазоне длин волн 1800–2500 см⁻¹ заметного поглощения не обнаружено. В то же время ν (O-H) с максимумом 3382 см⁻¹

заметно интенсивнее в сравнении с предыдущими спектрами: поглощение в этой полосе снижается при ν (O-H) = 3700 см⁻¹. Если интенсивность полосы ν (Ti=O) составляет 89,5%, то ν (O-H) – 49,0%.

Проба диоксида титана, обработанного в дистиллированной воде, отобранная вблизи отрицательно заряженного электрода (образец S3, табл. 1), после высушивания имеет сходный с образцом S1 ИК-спектр пропускания. Интенсивность полосы поглощения ν (Ti=O) также равна 88%, а интенсивность ν (O-H) только 26%.

Для сравнения структуры поверхности диоксида титана, обработанного постоянным электрическим полем в дистиллированной воде, образец TiO₂ подвергали обработке постоянным электрическим полем в среде 0,2 н раствора NaCl. Пробы образца отбирали аналогично: из середины межэлектродного пространства, вблизи положительно и отрицательно заряженных электродов (образцы S4, S5 и S6 соответственно, табл. 1).

Максимум полосы поглощения ν (Ti=O) образца S4 равен 700 см⁻¹, край его полосы поглощения соответствует 710 см⁻¹. Широкая неразрешенная полоса в области 950–1200 см⁻¹ проявляется в виде перегиба. В спектре имеется полоса поглощения δ (H-O-H) с двумя максимумами: 1620 (интенсивнее) и 1680 см⁻¹. В области 1680–2600 см⁻¹ имеются слабые полосы поглощения. Широкая полоса ν (O-H) наблюдается в диапазоне 2600–3700 см⁻¹ с максимумом 3454 см⁻¹. Абсолютное значение интенсивности полос ν (Ti=O) составляет 77%, а ν (O-H) – 35%.

Диоксид титана, отобранный вблизи положительно заряженного электрода (образец S5, табл. 1), имеет полосу поглощения ν (Ti=O) = 656 см⁻¹ (максимум), край этой полосы равен 704 см⁻¹. Неразрешенная полоса ν (Ti-O) имеет ширину 970–1170 см⁻¹. Полоса поглощения δ (H-O-H) характеризуется тремя максимумами: 1627 (максимально), 1644 и 1660 см⁻¹. В диапазоне от 1880 до 2580 см⁻¹ также имеются слабые полосы поглощения. Широкая полоса ν (O-H) наблюдается в диапазоне 2600–3700 см⁻¹ с максимумом 3340 см⁻¹. Интенсивность полосы поглощения ν (Ti=O) равна 88%, а полосы ν (O-H) равна 37%.

Расположенный у отрицательно заряженного электрода диоксид титана (образец S6, табл. 1) имеет значительные отличия от всех рассмотренных ранее образцов по характеристике спектра. Полоса поглощения ν (Ti=O) имеет максимум, равный 560 см⁻¹, с краем в области 732 см⁻¹. Неразрешенная

Сорбционные свойства диоксида титана, обработанного постоянным электрическим полем в дистиллированной воде и растворе хлорида натрия, изучали на модельных растворах ионов двухвалентных металлов: Fe – 3,00 мг/л, Ni и Mn – 1,00 мг/л. В качестве образца сравнения использовали диоксид титана, который не подвергали дополнительной обработке (образец S0, табл. 1).

Сорбцию проводили в статических условиях, помещая по 0,2 г образцов диоксида титана (табл. 1) в 100 мл модельных растворов, приготовленных растворением точных навесок сульфатов никеля, железа и марганца. Контроль концентрации растворимых ионов железа (II), марганца (II) и никеля (II) после сорбции осуществляли с помощью стандартных методик фотоколориметрии [1, 2, 6]. Точность экспериментов обеспечивали построением калибровочных графиков и статистической обработкой полученных данных с вероятностью $P = 0,95$: для железа – в диапазоне концентраций от 0,01 до 3,00 мг/л, для марганца и никеля – от 0,005 до 1,000 мг/л.

Результаты определения концентрации растворимых ионов металлов в модельных

растворах после сорбции диоксидом титана (образец S0) и образцами, полученными обработкой TiO_2 постоянным электрическим полем в дистиллированной воде (образцы S1, S2, S3) и растворе хлорида натрия (образцы S4, S5, S6), приведены в таблицах: 2 – ионов железа, 3 – марганца, 4 – никеля.

Согласно данным таблиц 2–4, установлено, что воздействие постоянного электрического поля на реактив диоксида титана заметно влияет на его сорбционные свойства. Образцы диоксида титана, находящиеся вблизи положительно заряженного электрода, в большей степени снижают концентрацию ионов железа, марганца и никеля по сравнению с образцами, находившимися у отрицательно заряженного электрода.

Максимальное снижение концентрации примесей железа наблюдалось для образца S4: с 3,00 до 0,54 мг/л, минимальное – для образца S3 – до 1,73 мг/л (табл. 2).

Примеси ионов марганца и никеля эффективнее снижал образец S1 с 1,00 до 0,19 и 0,20 мг/л соответственно, а минимально – образец S0: до 0,53 для ионов марганца и до 0,50 мг/л для ионов никеля (табл. 3–4).

Таблица 2

Содержание примесей ионов железа после их сорбции образцами диоксида титана, полученного обработкой постоянным электрическим полем

Образцы сорбента	TiO_2 в H_2O			TiO_2 в NaCl			TiO_2
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S0
Введено ионов железа (II), мг/л	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00	3,00
Найдено, мг/л	20 мин	2,27	2,40	2,42	2,45	2,67	2,02
	60 мин	2,06	2,15	2,10	1,76	1,73	1,90
	24 ч	1,43	1,64	1,73	0,54	0,77	0,94

Таблица 3

Содержание примесей ионов марганца после их сорбции образцами диоксида титана, полученного обработкой постоянным электрическим полем

Образцы сорбента	TiO_2 в H_2O			TiO_2 в NaCl			TiO_2
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S0
Введено ионов марганца (II), мг/л	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
Найдено, мг/л	20 мин	0,31	0,35	0,33	0,31	0,38	0,56
	60 мин	0,27	0,32	0,30	0,21	0,34	0,53
	24 ч	0,19	0,24	0,22	0,25	0,34	0,53

Таким образом, снижение концентрации растворимых примесей ионов железа, марганца и никеля после их сорбции с использованием исходного диоксида титана и образцов, прошедших обработку постоянным электрическим полем в дистиллированной воде и растворе хлорида

натрия в среднем составило: для необработанного TiO_2 (S0) – в 2,4 раза; для обработанных в дистиллированной воде: S1 – в 4,1; S2 – 3,5; S3 – 3,4 раз; для диоксида титана, обработанного в растворе хлорида натрия: S4 – в 4,7; S5 – 3,5 S6 – 3,4 раза.

Таблица 4

Содержание примесей ионов никеля после их сорбции образцами диоксида титана, полученного обработкой постоянным электрическим полем

Образцы сорбента	TiO ₂ в H ₂ O			TiO ₂ в NaCl			TiO ₂	
	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S0	
Введено ионов никеля (II), мг/л	1,00 мг/л	1,00 мг/л	1,00 мг/л	1,00 мг/л	1,00 мг/л	1,00 мг/л	1,00 мг/л	
Найдено, мг/л	20 мин	0,41	0,45	0,46	0,39	0,41	0,44	0,61
	60 мин	0,43	0,43	0,42	0,37	0,39	0,40	0,56
	24 ч	0,20	0,22	0,25	0,22	0,28	0,30	0,50

Лучшие результаты по очистке воды от растворимых примесей железа (II) получены с использованием в качестве сорбента необработанного постоянным электрическим полем и раствором электролита диоксида титана (время контакта – 20 мин). Через 60 мин сорбции концентрация ионов железа (II) максимально снизилась с 3,00 до 1,73 мг/л, с использованием образца S5 (табл. 1) но уже через 24 часа лучшие результаты были получены с использованием образца S4 (табл. 1).

Изучение процесса сорбции ионов марганца (II) показало, что через 20 мин сорбции лучшие результаты получены для образцов S1 и S4: концентрация примеси снизилась от 1,00 до 0,31 мг/л. Через час сорбции максимальное снижение концентрации примесей зафиксировано для образца S4: концентрация снизилась до 0,21 мг/л. При увеличении времени сорбции до 24 часов на образце S1 установлено максимальное снижение концентрации примеси до 0,19 мг/л.

Концентрация растворимых примесей ионов никеля (II) через 20 мин сорбции на образце S4 максимально снизилась с 1,00 до 0,39 мг/л, и через 60 мин сорбции максимальное снижение примеси наблюдалось на этом же образце – 0,37 мг/л, то есть максимальная сорбция происходила на диоксиде титана, обработанном в растворе хлорида натрия. Через 24 часа сорбции концентрация примесей снизилась максимально в присутствии образца S1 (до 0,20 мг/л).

Обработка постоянным электрическим полем приводит к поляризации частиц TiO₂ и функциональных групп на их поверхности. В результате действия электрического поля частицы диоксида титана разделяются на фракции, которые проявляют различные сорбционные свойства по отношению к растворимым примесям катионов железа, марганца и никеля. Действие постоянного электрического поля приводит к перераспределению концентрации функциональных групп на поверхности диоксида титана.

Выводы

1. Обработка диоксида титана, полученного гидролизом TiCl₄, постоянным электрическим полем приводит к его разделению на фракции, отличающиеся сорбционной активностью по отношению к растворимым примесям ионов железа (II), марганца (II) и никеля (II), что связано с изменением содержания определенных функциональных групп на поверхности диоксида титана.

2. В средах, не смещающих ионное равновесие H⁺–OH[–], лучшие результаты по сорбции ионов железа (II) получены на образце диоксида титана, обработанного постоянным электрическим полем в среде раствора хлорида натрия и взятого из межэлектродного пространства (S4): концентрация снизилась с 3,00 до 0,54 мг/л (в 5,6 раз).

3. Ионы марганца (II) лучше сорбировались образцом диоксида титана, подвергнутого воздействию постоянного электрического поля в среде дистиллированной воды и взятого также из межэлектродного пространства (S1): снизил концентрацию с 1,00 до 0,19 мг/л (в 5,3 раза).

4. Образец диоксида титана, обработанный постоянным электрическим полем в дистиллированной воде и взятый в середине межэлектродного пространства (S1), привел к максимальному снижению концентрации ионов никеля (II): с 1,00 до 0,20 мг/л (в 5 раз).

Список литературы

- ГОСТ 4011-72. Вода питьевая. Методы измерения массовой концентрации общего железа.
- ГОСТ 4974-72. Вода питьевая. Методы определения содержания марганца.
- Кульский Л.А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды. – Киев: Наукова думка, 1983. – 560 с.
- Мамченко А.В. Исследование эффективности коагулянтов на основе титана при очистке воды // Химия и технология воды. – 2010. – Т. 32, № 3. – С. 309–323.
- Накамото К. ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений: пер. с англ. – М.: Мир, 1991. – 536 с.

6. РД 52.24.494-95. Методические указания. Фотометрическое определение никеля с диметилглиоксимом в поверхностных водах суши.

7. Смирнова В.В. Влияние структуры, свойств и обработки поверхности на сорбционную активность диоксида титана // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 5. – С. 1–7. – URL: www.science-education.ru/105-6958 (дата обращения: 13.05.2013).

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

9. Стремиллова Н.Н., Викторовский И.В., Зигель В.В. Концентрирование примесей при изучении природных водных объектов // Журнал общей химии РАН. – 2001. – Т. 71 (133), вып. 1. – С. 21–24.

6. RD 52.24.494-95. Metodicheskie ukazaniya. Fotometricheskoe opredelenie nikelja s dimetilglioksimum v poverhnostnyh vodah sushhi.

7. Smirnova V.V. Vlijanie struktury, svojstv i obrabotki poverhnosti na sorbcionnuju aktivnost' dioksida titana // Sovremennye problemy nauki i obrazovanija. 2012. no. 5. pp. 1–7. URL: www.science-education.ru/105-6958 (data obrashhenija: 13.05.2013).

8. Smirnova V.V., Il'in A.P., Nazarenko O.B. Termicheskaja ustojchivost' poverhnostnyh soedinenij dioksida titana posle obrabotki v srede razlichnyh jelektrolitov // Ogneupory i tehničeskaja keramika. 2013. no. 1–2. pp. 33–38.

9. Stremilova N.N., Viktorovskij I.V., Zigel' V.V. Koncentrirovanie primesej pri izuchenii prirodnyh vodnyh obektov // Zhurnal obshhej himii RAN. 2001. T. 71 (133), v. 1. pp. 21–24.

References

1. Gosudarstvennyj standart Rossijskoj federacii 4011-72. Voda pit'evaja. Metody izmerenija massovoj koncentracii obshhego zheleza.

2. Gosudarstvennyj standart Rossijskoj federacii 4974-72. Voda pit'evaja. Metody opredelenija soderzhanija marganca.

3. Kul'skij L.A. Teoreticheskie osnovy i tehnologija kondicionirovanija vody. – Kiev: Naukova dumka, 1983. 560 p.

4. Mamchenko A.V. Issledovanie jeffektivnosti koagulyantov na osnove titana pri ochistke vody // Himija i tehnologija vody. 2010. T. 32, no. 3. pp. 309–323.

5. Nakamoto K. IK-spektry i spektry KR neorganicheskikh i koordinacionnyh soedinenij: Per. s angl. M.: Mir, 1991. 536 p.

Рецензенты:

Козик В.В., д.т.н., профессор, заведующий кафедрой неорганической химии, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский государственный университет», г. Томск;

Верещагин В.И., д.т.н., профессор кафедр технологии силикатов и наноматериалов, ФГБОУ ВПО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.

Работа поступила в редакцию 27.05.2013.