

УДК 621.762

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ ПОРИСТОГО МАТЕРИАЛА, СОДЕРЖАЩЕГО ЧАСТИЦЫ ДИОКСИДА ТИТАНА, ДЛЯ ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЙ ОЧИСТКИ ВОДЫ

Л.П. ПИЛИНЕВИЧ., Е.М. ХАРУК

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники
П. Бровка, 6, Минск, 220013, Беларусь*

Поступила в редакцию 6 октября 2013

Приведены результаты исследований изготовления пористых проницаемых материалов для фотокаталитической очистки жидкостей и газов. Показано, что наиболее эффективным способом является метод химического оксидирования, который позволяет получать на поверхности пористых материалов из титана слой диоксида титана со структурой анатаза (~ 100 %).

Ключевые слова: пористые проницаемые материалы, фотокатализ, диоксид титана, вода.

Введение

Диоксид титана (TiO_2) является одним из наиболее эффективных катализаторов для очистки жидкостей и газов [1–3]. В работе приведены результаты экспериментальных исследований способов получения пористых элементов, содержащих на поверхности пор частицы диоксида титана для фотокатализатора. Очистка и обезвреживание воды от загрязнений, содержащих различные органические вещества и их соединения, вирусы и бактерии, является одной из основных проблем, стоящих перед мировым сообществом. Анализ методов очистки и обезвреживания воды показал, что наиболее эффективным методом является очистка с помощью фотокатализатора на основе диоксида титана [3–5]. Так, например, сообщается, что в облучаемых суспензиях TiO_2 окислительному процессу подвержены практически любые органические соединения. Анализ современных информационных источников показывает, что совершенствованию схем УФ-обезвреживания воды сейчас уделяется большое внимание. С целью определения возможности использования УФ-методов и УФ-технологий на государственном уровне во многих странах ведутся различного рода исследования (программы Агентства по защите окружающей среды в США, Германия, Италия и др.) [6–9].

Однако, несмотря на то, что в последнее время опубликовано много работ посвященных исследованиям процессов очистки и обезвреживания воды с помощью фотокаталитических систем на основе диоксида титана, в них отсутствуют данные, которые позволили бы на практике разработать высокоэффективный катализатор для вышеуказанных задач. Проблема заключается в том, что использование в качестве катализаторов частиц TiO_2 в виде порошка технологически считается не совсем удобным, так как требует последующего удаления частиц TiO_2 из потока. Наиболее перспективным методом является окисление вредных веществ на поверхности катализатора TiO_2 , который закреплен на поверхность пористого материала. Однако необходимая информация о процессах получения таких материалов отсутствует.

Поэтому проведение исследований, направленных на разработку методов получения высокоэффективных пористых материалов, содержащих частицы диоксидов титана, для очистки и обезвреживания воды с помощью фотокатализа, является актуальной и своевременной задачей.

Целью работы является исследование процессов получения пористого материала, содержащего частицы диоксида титана, для очистки и обезвреживания воды с помощью фотокатализа.

Методика эксперимента

В соответствии с поставленной целью нами исследованы четыре метода получения пористых материалов, содержащих частицы диоксида титана.

Первый метод. Порошок титана с размером частиц 400–630 мкм (размер частиц был выбран на основании экспериментальных исследований с учетом максимальной удельной поверхности и ресурса работы пористых материалов), увлажняли однопроцентным раствором альгината натрия и хлористого натрия, затем добавляли порошок диоксида титана с размером частиц 40–50 нм и подвергали вибрациям с целью равномерного его распределения в объеме титанового порошка. В результате проведенных исследований были определены оптимальные параметры вибрации (частота 400–500 Гц, ускорение 10–12 м/с²). При заданных режимах вибрации частицы оксида титана полностью и равномерно покрывали каждую частицу порошка титана. Порошок диоксида титана добавляли в количестве 0,1–0,2 об. %. Затем методом гидростатического прессования формовали пористую заготовку в виде трубы (диаметр 80 мм, длина 200 мм) при минимальном давлении, при котором заготовка после формования сохраняла свою форму. Проведенные предварительные исследования показали, что величина оптимального давления прессования составляет $P = 50\text{--}55$ МПа. В процессе проведенных исследований, определена оптимальная температура спекания сформованной заготовки в вакууме (1150–1160 °С).

Второй метод. Метод заключается в изготовлении пористой заготовки из титана и нанесении на ее поверхность слоя частиц двуокиси титана путем микродугового оксидирования, причем перед операцией микродугового оксидирования, пористую заготовку, с целью увеличения удельной поверхности, подвергали термообработке в вакууме при температуре 1230–1260 °С (данная оптимальная температура термообработки определена в результате проведенных экспериментальных исследований).

Третий метод. Метод основан на получении субмикронной пористости в пористом титане, в результате применения гетерогенных химических реакций на границе твердое тело-газ с объемным эффектом. Метод использует окисление пористого титана газообразным окислителем. Проведенные экспериментальные исследования позволили определить оптимальные режимы данного процесса, который включает приготовление шихты из порошка титана с размером частиц 0,63–1,0 мм – (90–98) масс. % и порошка титана с размером частиц 0,05–0,1 мм – остальное, прессование пористой заготовки и спекание в режиме инициирования самовоспламеняющегося высокотемпературного синтеза. Причем процесс спекания спрессованной заготовки производят многостадийно в воздушной среде следующим образом:

- подъем температуры до 200 °С со скоростью 2 °С/мин.;
- выдержка при 200 °С в течение 1 ч;
- нагрев с 200 °С до 600 °С со скоростью 2 °С / мин.;
- нагрев с 600 °С до 690 °С со скоростью 1 °С / мин.;
- выдержка при 690 °С в течение 0,5 ч;
- охлаждение вместе с печью.

Четвертый метод. По данному методу в начале изготавливали пористую заготовку путем прессования титанового порошка марки ТПП при давлении $(0,8\text{--}1,0)\times 10^2$ МПа и последующего спекания в вакууме при температуре (1130 ± 10) °С. Затем полученные пористые элементы подвергали химическому оксидированию в три этапа:

- нанесение тонкого слоя состава $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2\cdot\text{H}_2\text{O}$ на поровую структуру пористого элемента методом пропитки 15%-м раствором ортофосфорной кислоты;
- обработка нанесенного слоя на пористом элементе 15%-м раствором гидроксида натрия;
- термообработка фильтроэлемента при температуре 250 °С с образованием поверхностного слоя TiO_2 .

Для экспериментальных исследований процессов фотокаталитической очистки воды с помощью разработанных пористых материалов и установления наиболее эффективного метода была разработана модельная экспериментальная установка, схема которой представлена на рисунке.

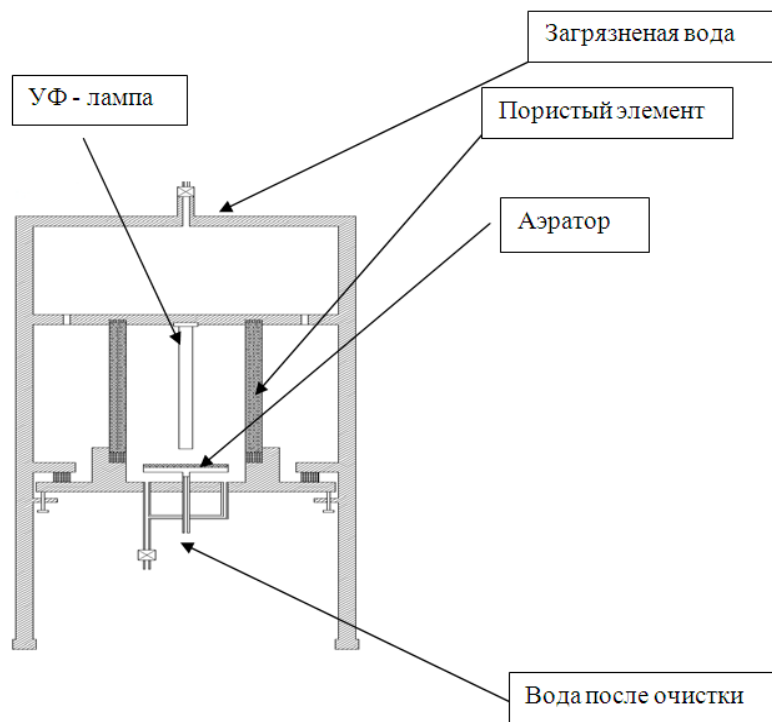


Рис. 1. Экспериментальная установка исследования процессов очистки воды

Процесс очистки происходит в режиме прямотока, т.е. по схеме идеального вытеснения. Конструкция данной установки, за счет развитой поверхности контакта фаз, позволяет обеспечить эффективное фотокаталитическое окисление, а также исключает возможность протекания на выход исследуемой воды без обработки. Органические молекулы из потока адсорбируются на поверхности фотокатализатора, нанесенного на поверхности пористого титанового элемента, и окисляются до углекислого газа и воды под действием света от УФ-лампы. Данная установка содержит пневматический аэратор. Аэрация очищаемой воды приводит к интенсификации процессов фотокаталитической деструкции загрязнителя.

Результаты и их обсуждение

Первый метод. Проведенные исследования показали, что на основе пористых элементов, содержащих частицы диоксида титана, полученных методом вибрационного формирования и последующего спекания в вакууме (первый метод) можно получать изделия с высокой удельной поверхностью. Однако они обладают низкой фотокаталитической активностью. Это можно объяснить тем, что при спекании (1150–1160 °С) диоксид титана имеет структуру рутила.

Второй метод. Исследования пористых элементов, полученных методом нанесения на поверхность слоя частиц двуокиси титана путем микродугового оксидирования и последующей термообработки в вакууме при температуре 1230–1260 °С показали, что в результате термообработки по всей поверхности пористой заготовки происходит рост кристаллов из титана, которые увеличивают удельную поверхность фильтрующего материала, поэтому после термообработки и последующего микродугового оксидирования, фильтрующие материалы имеют высокую удельную поверхность. Топограмма поверхности титанового пористого образца после термообработки в вакууме при температуре 1250 °С представлена на рис. 2.

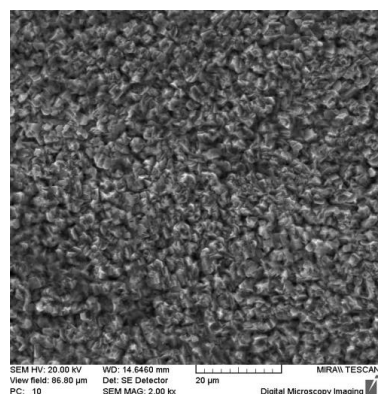


Рис. 2. Топограмма поверхности титанового пористого образца после термообработки в вакууме при температуре 1250 °С

Затем полученную заготовку подвергали микродуговому оксидированию в результате на поверхности фильтрующего материала образуется слой, содержащий наноразмерные частицы двуокиси титана. Проведенные экспериментальные исследования показали, что данный метод получения пористых материалов позволяет увеличить удельную поверхность (до термообработки 500000, после обработки 32550000 м²/м³), т.е. более чем в 6,5 раз. Проведенные экспериментальные исследования также показали, что данный метод требует больших энергетических затрат, поэтому получение крупногабаритных фильтрующих элементов весьма проблематично. Кроме того, диоксид титана имеет структуру рутила, поэтому в пористых элементах в процессах фотокаталитической очистки применять его нецелесообразно.

Третий метод. Исследования метода получения пористых проницаемых элементов с помощью гетерогенных химических реакций на границе твердое тело-газ с объемным эффектом показал, что на поверхности пористых элементов из титана образуются наноразмерные частицы титана, что подтверждает топограмма поверхности пористого элемента со слоем диоксида титана, представленная на рис. 3 (белые области на топограмме соответствуют частицам диоксида титана).

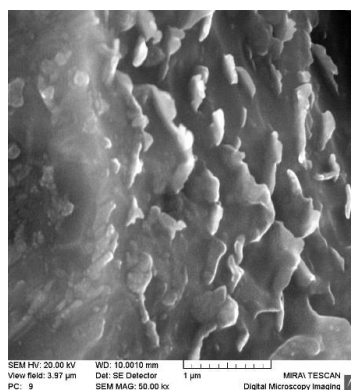


Рис. 3. Топограмма поверхности титанового элемента с внешним слоем частиц диоксида титана

Необходимо отметить, что очистка и обезвреживание воды обеспечивается не только за счет размеров пор пористого титанового элемента, а в первую очередь за счет фотокаталитического окисления с помощью наноразмерных частиц диоксида титана, развитой поверхности поровых каналов и их извилистости. Однако данный метод, как и предыдущие, позволяет получать на поверхности пористых элементов частицы диоксида титана со структурой рутила.

Результаты исследования четвертого метода химического оксидирования показали, что данный метод позволяет получать пористые проницаемые элементы, содержащие на поверхности диоксид титана со структурой анатаза. На рис. 3 представлены фотографии внешнего вида образцов пористых элементов до и после обработки поверхности.



Рис. 4. Внешний вид спеченных пористых образцов до и после обработки:
a – вид образца без обработки поверхности; *б* – вид образца с модифицированным слоем $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; *в* – вид поверхности образца со слоем TiO_2 после химического оксидирования

На рис. 5 представлены топограммы поверхности шлифов образцов пористых элементов без обработки и после химического оксидирования.

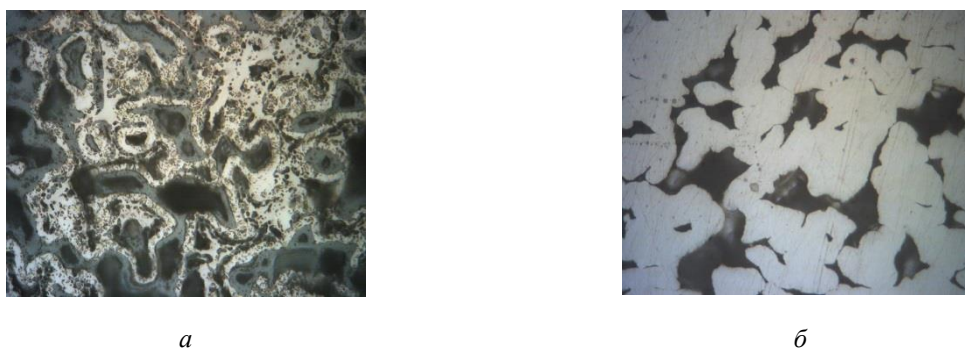


Рис. 5. Топограммы поверхности шлифов образцов пористых элементов: *a* – вид образца без обработки поверхности; *б* – вид поверхности образца со слоем TiO_2 после химического оксидирования, ($\times 300$)

На рис. 5 видно, что на поверхности порового пространства пористого материала образуется слой TiO_2 . Данный метод позволяет получать крупногабаритные изделия, другим достоинством этого технологического процесса является исключение повторного спекания, что обеспечивает получение на поверхности пористых элементов диоксида титана с фотокаталитической активной структурой анатаза.

Заключение

Проведенные исследования процессов получения пористых материалов, содержащих частицы диоксида титана показали, что наиболее эффективным материалом очистки воды с помощью фотокаталитических систем является материал, полученный химическим оксидированием.

THE RESEARCH OF THE PRODUCING PROCESS OF POROUS MATERIAL, BASED ON TITANIUM DIOXIDE PARTICLES, FOR THE PHOTOCATALYTIC WATER TREATMENT

L.P. PILINEVICH, E.M. HARUK

Abstract

The results of the research on the process of material production based on porous titanium-containing particles of titanium dioxide for photocatalytic water treatment are listed. The results of the experimental studies have shown that the most effective water purification material using photocatalytic systems is the material obtained by chemical oxidation.

Список литературы

1. Фотокаталитическое преобразование солнечной энергии / Под ред. К.И. Замараева, В.Н. Пармона. Новосибирск, 1991. С. 7–17.
2. *Костров А.Н., Горенберг А.А., Надточенко В.А.* // Тез. докл. XIX Симпозиума «Современная химическая физика». Туапсе, 22 сентября – 3 октября 2007. С. 96.
3. *Горенберг А.А., Костров А.Н., Надточенко В.А. и др.* // Труды 50 науч. конф. МФТИ. Часть 4. Москва, 2007. С. 92–95.
4. *Костров А.Н., Горенберг А.А., Надточенко В.А.* // Тез. докл. XX Симпозиума «Современная химическая физика». Туапсе, 2008. С. 67.
5. *Чубуков П.А., Денисов Н.Н., Горенберг А.А. и др.* // Физическая Химия. 2008. Т. 82, № 9. С. 1765–1769.
6. *Toroglidis E., Campbell C.J., Cas A.E.G. et. al.* // Langmuir. 2001. № 17. P. 7899–7906
7. *Zhu H.Y., Lan Y.P., Gao X.P. et. al.* // J. Am. Chem. Soc. 2005. № 127. P. 6730–6736
8. *Xiaobo Chen, Samuel S.* // Chem. Rev. 2007. № 107. P. 2891–2959.
9. *Шульц Г.* // Матер. VIII Междунар. конф. «Механизмы каталитических реакций». Новосибирск, 29 июня – 2 июля 2009. С. 123–128.