

Значения цетанового числа (A) табл.1, рассчитанные методом линейной регрессии с погрешностью не более  $\pm 0,1$ .

Последовательная отгонка печного топлива с использованием нанокатализаторов различного состава повышает выход дизельных фракций до 28%, при этом состав смеси остаётся стабильным с течением времени при световой обработке.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате экспериментальных исследований получены матрицы разборки печного топлива и сборки дизельного топлива при переработке отхода перегонки нефти в целевой

продукт, в виде дизельного топлива, которое по своим параметрам соответствует требованию ГОСТа. Выявлен состав металлов и их оксидов в наноструктурированной форме используемых в качестве катализаторов – обеспечивающих максимальный выход дизельной фракции.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Митусова Т.Н., Полина Е.В., Калинина М.В. Современные дизельные топлива и присадки к ним. М.: Техника, — 2002. 64. С.
2. Смидович Е.В. Технология переработки нефти и газа. Часть вторая. М., «Химия», 1968.

УДК 544.527.23

## МОДИФИЦИРУЮЩАЯ ОБРАБОТКА ПИГМЕНТНОГО TiO<sub>2</sub> ДЛЯ МАТЕРИАЛОВ СО СВОЙСТВАМИ САМООЧИСТКИ

Е.В. Просвиркина, Е.Н. Харченко, И.В. Балабашук, Т.А. Ларичев

*В статье описана методика модификации свойств пигментного диоксида титана методами кислотной-щелочной обработки и диспергирования под действием ультразвука. Определены прочностные характеристики фасадных покрытий с добавлением диоксида титана.*

*Фотокатализ; диоксид титана; рутил; оценка прочности.*

### ВВЕДЕНИЕ

В связи с проблемой загрязнения окружающей среды, актуально внедрение в городскую инфраструктуру фасадных покрытий, обладающих свойствами самоочистки, на основе диоксида титана. Известно, что диоксид титана в анатазной модификации проявляет большую фотокаталитическую активность, чем в рутильной или брукитной [1]. Однако, в патентных источниках встречаются указания на то, что и рутильная модификация обладает при опеределённых условиях высокой каталитической активностью [2]. Использование в качестве фотокатализатора промышленного пигмента диоксида титана, после модифицирующей обработки, облегчит внедрение новых градостроительных технологий в городскую инфраструктуру.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В нашей работе объектом исследования являлся диоксид титана полученный по ТУ У 24.1-05762329-001-2003, (производитель ЗАО

"Крымский ТИТАН"). Массовая доля рутильной формы в пигменте по данным производителя составляет 98%, диспергируемость - 12 мкм.

Методом термодесорбции азота установлено, что  $S_{уд}$  для пигмента составляет 1,8 м<sup>2</sup>/г, и как следствие, дисперсия пигмента проявляет низкую фотокаталитическую активность.

Целью исследования являлось выявление условий формирования мелкодисперсной фракции диоксида титана на основе пигмента с использованием физико-химических методов и изучение прочностных характеристик финишного штукатурного покрытия с фотокаталитическими добавками.

**1. Физико-химическое воздействие на свойства диоксида титана.** В ходе эксперимента дисперсию диоксида титана обрабатывали следующими реагентами (см. табл.1): азотной кислотой ( $\omega = 10\%$ ), серной кислотой ( $\omega = 20\%$ ), фосфорной кислотой ( $\omega = 43\%$ ), гидроксидом натрия ( $\omega = 40\%$ ), карбонатом натрия ( $\omega = 20\%$ ), фосфатом натрия ( $\omega = 20\%$ ). Пигмент и растворы указанных реаген-

тов помещали в фарфоровые стаканы и нагревали при периодическом перемешивании на песчаной бане. Время термообработки варьировали в интервале от 6 до 12 часов.

По истечению времени обработки диоксид титана отделяли от раствора и промывали на воронке Бюхнера большим количеством дистиллированной воды. Промытый и просушенный на водяной бане  $TiO_2$  прокаливали в электропечи при  $500^\circ C$  в течение 1 часа.

Приготовленные таким образом порошки диоксида титана подвергали седиментационному анализу. Для этого навеску  $TiO_2$  помещали в седиментационную колонку, представляющую из себя стеклянный цилиндр емкостью 1000 мл. После этого колонку заполняли водой и перемешивали содержимое. Через некоторое время из седиментационной колонки производили забор взвеси частиц фотокатализатора с глубины 5, 10, 15, 20 и 25 см. Отобранные пробы сушили в фарфоровых тиглях и взвешивали.

Во второй серии экспериментов пигментный диоксид титана диспергировали под действием УЗ диспергатора с частотой колебаний 20 кГц в течение 5 минут в присутствии Triton X-100 в качестве ПАВ.

Измерение спектральных зависимостей мутности дисперсий диоксида титана проводили с помощью спектрофотометра Shimadzu UV-2550 [3].

**2. Исследование прочностных характеристик фасадных покрытий.** На основе пигментного диоксида титана и технического связующего агента нами были приготовлены финишные штукатурные покрытия с различным содержанием фотоактивного компонента. В качестве связующего компонента выступала штукатурная смесь марки Ceresit СТ-35. Содержание пигментного диоксида титана в образцах варьировалось от 10 до 50 вес.%. Для оценки прочностных характеристик полученных покрытий использовали методiku поперечного разрушения при изгибе. Для этого из штукатурной смеси готовили образцы цилиндрической формы, и сушили их в течение пяти суток. После сушки помещали образцы на опорные планки и нагружали бруски до разрушения. Нагружение производили непрерывно со скоростью, обеспечивающей повышение расчетного напряжения в образце до его полного разрушения в пределах 0,5 кгс/с. При этом время нагружения одного образца составляло около 5 мин.

Расчет предела прочности производили по формуле:

$$R=K \cdot F \cdot \ell / ab^2, \quad (1)$$

где  $R$  - предел прочности при изгибе, [кгс/см<sup>2</sup>];  $K$  - масштабный коэффициент;  $F$  - разрушающая нагрузка, [кгс];  $a, b, \ell$  - соответственно ширина, высота поперечного сечения и расстояние между опорами при испытании образца на растяжение при изгибе, [см] [4].

## ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

1. Результаты седиментационного анализа (см. табл. 1) указывают на то, что пигментный диоксид титана состоит из частиц размером в интервале 7-12 мкм. В результате обработки растворами в ряду  $H_3PO_4$  (3),  $Na_3PO_4$  (4),  $H_2SO_4$  (3),  $HNO_3$  (2),  $Na_2CO_3$  (6),  $Na_3PO_4$  (5),  $NaOH$  (4), наблюдается уменьшение величины среднего диаметра частиц. Частицы минимального размера могут быть получены в результате обработки гидроксидом натрия (4).

Таблица 1 - Результаты седиментационного анализа

№ образца	Вид обработки	$C_v$ , %	Расчётный средний диаметр частиц, мкм
0	Нет	5	9
1	$HNO_3$	10	8
2	$H_2SO_4$	45	8,5
3	$H_3PO_4$	28	10
4	$NaOH$	20	7
5	$Na_3PO_4$	20	10
6	$Na_2CO_3$	15	12

При этом по данным седиментационного анализа образец № 6 обладает наибольшей скоростью оседания, т.е. является наиболее крупнодисперсным из всех представленных образцов. Подобное поведение, вероятно, объясняется тем, что в результате кипячения в присутствии  $Na_2CO_3$  происходит усиление агрегации частиц пигмента.

Таким образом, обработка фосфатными и карбонатными растворами ведет к еще большей агломерации первичных частиц и поэтому нецелесообразна. Оптимальным вариантом следует считать 10 часовое кипячение пигментного  $TiO_2$  в концентрированном растворе гидроксида натрия. К сожалению, выход мелкодисперсной фазы при этом невелик, поэтому требуется дальнейшее исследование в области изыскания способов управления дисперсными характеристиками пигментного диоксида титана.

Было показано, что реагентная обработка пигмента кислотами, вначале приводит к снижению среднего размера частиц пигмента (см. рис.1).

ПОЛЗУНОВСКИЙ ВЕСТНИК № 1 2013

Однако если ее длительность превышает 8 часов, то в дальнейшем существенного уменьшения среднего размера исходных частиц не происходит. Поэтому оптимальным является время обработки 8 часов.

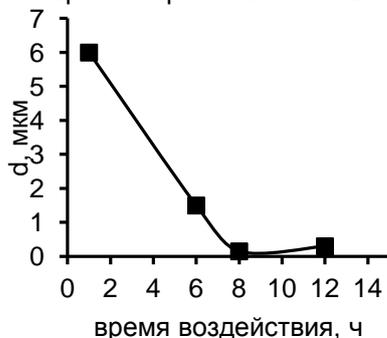


Рисунок 1 - Зависимость среднего размера частиц от времени воздействия к раствора  $\text{HNO}_3$  (10%)

Наивысшая степень дисперсности обработки достигнута при  $\text{pH}=4$  с последующей нейтрализацией до значения  $\text{pH}=7$ , время воздействия 8 часов. Однако и в этом случае содержание мелкой фракции относительно крупной незначительно.

На рисунке 2 представлены результаты турбидиметрического анализа дисперсий диоксида титана.

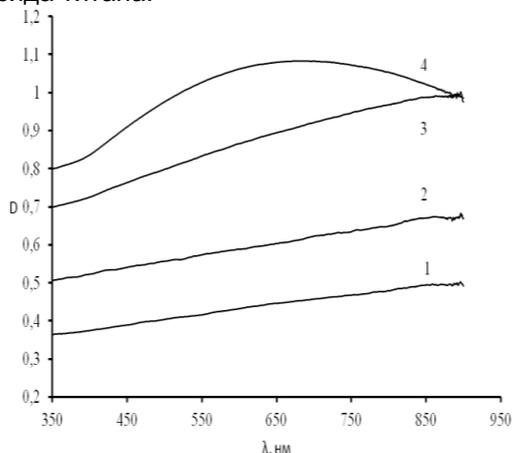


Рисунок 2 - Спектральные зависимости удельной мутности образцов: 1 – кислотная обработка пигмента; 2 – щелочная обработка пигмента; 3 – исходный пигмент; 4 – УЗ обработка пигмента

Можно видеть, что в результате химического воздействия происходит уменьшение мутности во всём спектральном диапазоне, что связано с растворением частиц мелкодисперсной фракции.

В результате ультразвукового воздействия мы наблюдаем смещения максимума в коротковолновую область спектра, что указы-

вает на появление в системе стабильной мелкоразмерной фракции.

Таким образом, химическое воздействие не позволяет решить задачу снижения среднего размера частиц, напротив, ультразвукового воздействие обеспечивает получение мелкоразмерной фракции.

2. Результаты исследования прочностных характеристик фасадных покрытий представлены на рисунке 3.

Можно видеть, что добавление даже малых количеств фотокатализатора приводит к значительному ухудшению прочностных свойств штукатурных покрытий. Добавление 10% пигментного  $\text{TiO}_2$  приводит к снижению прочности на 50% от исходного значения.

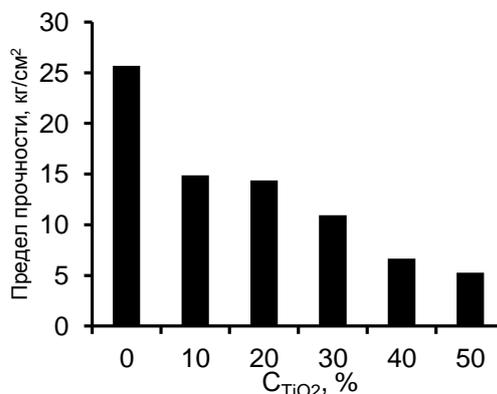


Рисунок 3 - Зависимость предела прочности образцов Ceresit СТ-35/ $\text{TiO}_2$  от концентрации  $\text{TiO}_2$ .

Прочность образцов с 40% и 50% содержанием диоксида титана неудовлетворительно низка (значения  $R$  составляют 6,3 и 5,2 кгс/см<sup>2</sup>), что приведет к быстрому разрушению фасадного покрытия под действием неблагоприятных факторов окружающей среды. Таким образом, максимально допустимой следует считать концентрацию фотокатализатора 30%.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Yanagisawa K., Ovenstone J. Crystallization of Anatase from Amorphous Titania Using the Hydrothermal Technique: Effects of Starting Material and Temperature // J. Phys. Chem. B - 1999, 103, 7781-7787
2. United States patent. Photocatalytic rutile titanium dioxide 7,521,039 B2
3. Просвиркина Е.В., Харченко Е.Н., Балабашук И.В. Исследование свойств пигментного диоксида титана // Инновационный конвент «Кузбасс: Образование, Наука, Инновации» . – 2012. – Т. 2, – С. 194.
4. Методы определения прочности по контрольным образцом ГОСТ 10180-90 СТ (СЭВ 3978-83)