

Научная статья
УДК 661.882`022-14:544.526.5:544.723
doi: 10.37614/2949-1215.2023.14.2.039

УДАЛЕНИЕ ЭКОТОКСИКАНТОВ ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ С ПОМОЩЬЮ МЕХАНОАКТИВИРОВАННОГО АНАТАЗА ПОД ДЕЙСТВИЕМ ОСВЕЩЕНИЯ

Надежда Викторовна Печищева¹, Людмила Геннадьевна Бурдина², Полина Владимировна Зайцева³, Светлана Хусаиновна Эстемирова⁴, Константин Юрьевич Шуняев⁵

^{1–5}Институт металлургии Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, Россия
Автор, ответственный за переписку: Надежда Викторовна Печищева, pechischeva@gmail.com

Аннотация

Показано значительное улучшение способности удалять экотоксиканты — шестивалентный хром и краситель метиленовый синий — из водных растворов под действием коротковолнового видимого излучения для диоксида титана модификации анатаза после проведения механоактивации.

Ключевые слова:

диоксид титана, механоактивация, Cr(VI), метиленовый синий, адсорбция, фоторазложение

Благодарности:

статья выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 21-73-20039.

Для цитирования:

Удаление экотоксикантов из водных растворов с помощью механоактивированного анатаза под действием освещения / Н. В. Печищева [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2023. Т. 14, № 2. С. 208–212. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.039

Original article

REMOVAL OF ECOTOXICANTS FROM AQUEOUS SOLUTIONS USING MECHANICALLY ACTIVATED ANATASE UNDER ILLUMINATION

Nadezhda V. Pechishcheva¹, Ludmila G. Burdina², Polina V. Zaitceva³, Svetlana Kh. Estemirova⁴, Konstantin Yu. Shunyaev⁵

^{1–5}Institute of Metallurgy of the Ural Branch of Russian Academy of Sciences, Yekaterinburg, Russia
Corresponding author: Nadezhda V. Pechishcheva, pechischeva@gmail.com

Abstract

A significant improvement in the ability to remove ecotoxics, hexavalent chromium and methylene blue dye, from aqueous solutions under the action of short-wave visible radiation was shown for anatase modification after mechanical activation.

Keywords:

titania, mechanical activation, Cr(VI), methylene blue, adsorption, photodegradation

Acknowledgments:

the article was supported by the Russian Science Foundation, project No. 21-73-20039.

For citation:

Removal of ecotoxics from aqueous solutions using mechanically activated anatase under illumination / N. V. Pechishcheva [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2023. Vol. 14, No. 2. P. 208–212. doi:10.37614/2949-1215.2023.14.2.039

Введение

Диоксид титана — известный адсорбент и фотокатализатор, его свойства существенно зависят от степени дисперсности и способа получения [1–4]. Механоактивация — один из способов получения наноразмерного TiO₂, ранее в работах [5–7] нами было показано существенное улучшение сорбционных свойств механоактивированного рутила и анатаза по отношению к ионам Ga(III), As(III), Cr(VI), в том числе под действием облучения ультрафиолетом.

Шестивалентный хром является загрязнителем почвы и подземных вод, он оказывает негативное влияние на здоровье человека и животных, провоцирует развитие онкологических и аллергических заболеваний. Поступление Cr(VI) в окружающую среду осуществляется в результате промышленной деятельности человека: хромирование металлических изделий, дубление кожи, производство красителей для текстильной промышленности и т. д. Органические красители в сточных водах многих отраслей промышленности, включая текстильную, бумажную, кожевенную и производство пластмасс, в значительной степени выбрасываются в окружающую среду, вызывая серьезное загрязнение почвы и воды, оказывая токсическое действие на живые организмы. Катионный краситель метиленовый синий (МС), используемый

в медицине, ветеринарии, биологических исследованиях и аналитической химии, трудно разлагается из-за его устойчивости к свету и окислению. Он часто используется в качестве модельного органического загрязнителя, в том числе при исследовании фотокаталитической дегградации экотоксикантов [8–10].

Диоксид титана и его композиты, полученные различными способами, часто используются в фотокаталитических процессах удаления Cr(VI) и МС из водных растворов [2–4, 6, 9]. В данной работе мы опробовали для этого способ механоактивации микрокристаллического анатаза, отличающийся от использованных в работах [5–7] более высокой скоростью размола в минимальном количестве жидкости (изопропанол) в течение меньшего времени, и оценили эффективность полученного материала при удалении ионов хрома и МС из водных растворов под действием освещения излучением в диапазоне 370–410 нм.

Материал и методика

Размол исследуемого образца (диоксид титана (E171) TM Xinhua, Chongqing Xinhua Chemical Co, Ltd., Китай) проводили в мельнице Pulverisette 7 premium line (Fritsch GmbH, Германия). Материал гарнитуры — ZrO_2 , стабилизированный Y_2O_3 . Размол $20\text{ см}^3\text{ TiO}_2$ проводили в стакане объемом 80 см^3 при помощи 250 шаров диаметром 5 мм с добавлением 5 см^3 изопропанола в качестве жидкой фазы, скорость вращения опорного диска 1000 об/мин. Процесс измельчения состоял из 2-минутных циклов с 30-минутными паузами для предотвращения перегрева. В сумме время размола составило 80 мин.

Исходный и механоактивированный TiO_2 были охарактеризованы методом рентгеновской дифракции с использованием дифрактометра Shimadzu XRD-7000 ($CuK\alpha$ -излучение, графитовый монохроматор). По рентгенографическим данным был выполнен рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы. Анализ проводился с использованием международной базы данных ICDD (International Centre for Diffraction Data) PDF-22 со встроенными модулями автоматического поиска фаз и полуколичественного анализа методом корундовых чисел. Средний размер кристаллитов (областей когерентного рассеяния) рассчитывали по формуле Шеррера, используя данные уширения дифракционных пиков, расположенных в малых углах.

Удельную площадь поверхности порошков определяли методом низкотемпературной адсорбции / десорбции азота на анализаторе Nova 1200e фирмы Quantachrome Instruments (США) с предварительной дегазацией при $150\text{ }^\circ\text{C}$ в течение 60 мин.

На исходном и механоактивированном образцах сорбция хрома из растворов Cr(VI). Растворы с концентрацией 1 г/дм^3 Cr(VI) готовили растворением точной навески $K_2Cr_2O_7$ в деионизованной воде, разбавляя ацетатным буфером с pH в интервале от 3,0 до 6,3 до концентрации 10 мг/дм^3 . Соотношение 15 см^3 раствора сорбтива на 50 мг сорбента для всех образцов, время сорбции 3 ч.

Сорбцию проводили в следующих вариантах условий освещения: без освещения в ротационном смесителе и при освещении излучением на коротковолновой границе видимой области спектра светодиодом LED 380 мощностью 100 Вт, 32–34 В, 3500 мА (диапазон 370–410 нм, максимум 386 нм) (рис. 1) фирмы OTDiode® (Китай) с расстояния 5 см с перемешиванием магнитной мешалкой (при pH = 5).

После сорбции проводили отделение порошковых образцов центрифугированием на скорости 8 000 об/мин в течение 15 мин. Концентрацию хрома общего после сорбции определяли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-АЭС) на спектрометре SpectroBlue фирмы SPECTRO Analytical Instruments (Германия) с использованием спектральной линии хрома 267,716 нм.

Степень адсорбции (R , %) общего хрома рассчитывали по формуле: $R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \cdot 100\%$, где

C_0 — начальная концентрация хрома, C_e — конечная концентрация.

Концентрацию хрома шестивалентного в этих же растворах после сорбции определяли спектрофотометрически по оптической плотности его комплекса с 1,5-дифенилкарбазидом при 540 нм, ее использовали для определения эффективности удаления хрома шестивалентного по вышеуказанной формуле.

Тест на фотокаталитическую активность проводили по отношению к раствору МС с концентрацией 5 мг/дм^3 в $0,1\text{ М}$ ацетатном буфере pH = 6. Суспензию, состоящую из раствора МС объемом 25 см^3 и 20 мг TiO_2 , помещали в пластиковую пробирку и перемешивали в ротационном смесителе в темноте в течение 30 мин для того, чтобы прошла адсорбция МС на образце. После этого суспензию перемещали в стеклянный стаканчик и освещали светодиодом LED 380. Затем центрифугировали 15 мин на скорости 7 000 об/мин, 3 см^3 надосадочной жидкости использовали для измерения

оптической плотности в диапазоне 420–700 нм на спектрофотометре Leki 2109 UV. Константу реакции фотодегradации МС определяли по убыли оптической плотности при 662 нм под действием облучения светодионом.

Результаты

Механоактивация привела к увеличению удельной поверхности частиц TiO_2 с 9,7 до 36,2 $\text{м}^2/\text{г}$.

Методом рентгеновской дифракции установлено, что до механоактивации исходный материал представляет собой чистый анатаз с размером кристаллитов 208 нм. После размол в течение 80 мин их средний размер уменьшается до 54 нм, механоактивированный TiO_2 представляет собой смесь анатаза (ОКР около 50 нм) и рутила (ОКР около 10 нм, примерно 25 % мас.) (рис. 1).

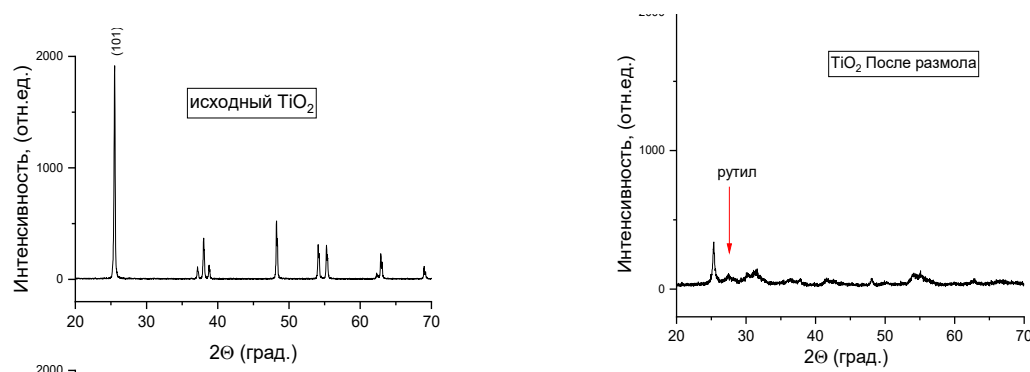


Рис. 1. Дифрактограммы образцов TiO_2 до и после 80 мин механоактивации

На рисунке 2 можно видеть зависимости степени адсорбции общего хрома и эффективности удаления шестивалентного хрома от pH в присутствии образцов TiO_2 до и после механоактивации. Без освещения механоактивация несущественно влияет на обе характеристики, но при освещении светодиодом степень адсорбции общего хрома существенно возрастает. Если для исходного анатаза она была максимальной при $\text{pH} = 6$, то для механоактивированного образца достигает практически 100 % при $\text{pH} = 5$ и выше. Эффективность удаления хрома в шестивалентной форме также растет при освещении — до $\text{pH} = 4,5$ она равна 100 % для обоих образцов, у механоактивированного TiO_2 остается такой же во всем исследуемом диапазоне pH.

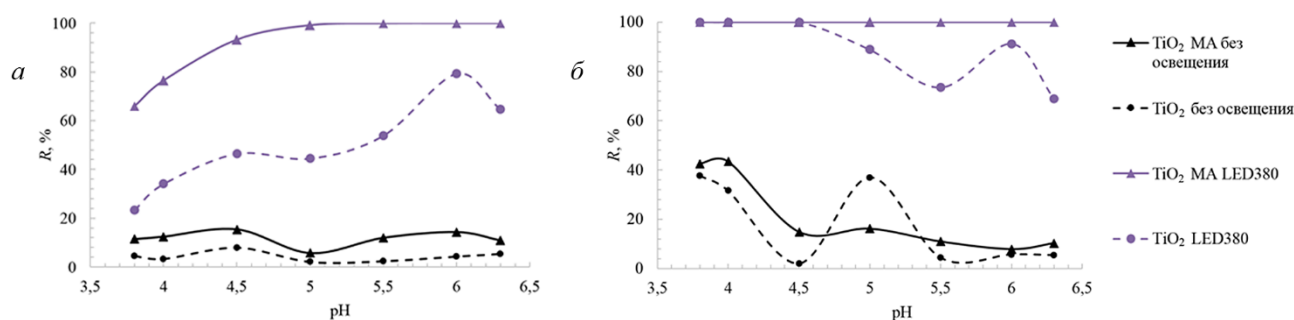


Рис. 2. Сорбция хрома из раствора 10 $\text{мг}/\text{дм}^3$ в зависимости от pH:
а — Cr общий; б — Cr (VI) при освещении и без освещения

На рисунке 3, а изображен спектр раствора МС в среде ацетатного буфера при $\text{pH} = 6$ и его изменение в процессе освещения светодиодом LED 380 с течением времени в присутствии механоактивированного TiO_2 . Предварительно образец диоксида титана и раствор красителя перемешивали без освещения в течение 30 мин, сорбция была не более 5 %. Можно видеть, что за 2 ч освещения светодиодом окраска МС практически исчезает. На рис. 3, б изображены кривые фотодегradации МС — изменение концентрации красителя в зависимости от времени $C/C_0 = A/A_0 = f(t)$. Можно видеть, что в присутствии механоактивированного образца фотодегradация идет более эффективно. На основе линеаризации

из тангенса угла наклона прямой $-\ln(C/C_0) = k \cdot t$ вычислены k — константы скорости фоторазложения МС. Для исходного образца анатаза константа равна 0.0241 мин^{-1} , для механоактивированного — $0,0356 \text{ мин}^{-1}$. Значение константы фоторазложения МС образцом, механоактивированным TiO_2 , находится на уровне аналогов на основе TiO_2 или превосходит их [10, 11].

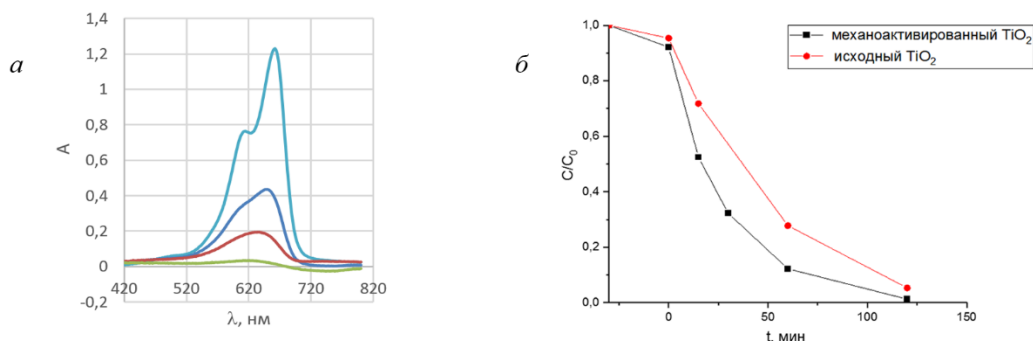


Рис. 3. Спектр поглощения раствора МС 5 мг/дм^3 в присутствии механоактивированного TiO_2 под действием освещения (сверху вниз — 0, 30, 60, 120 мин); $\text{pH} = 6$, ацетатный буфер, $20 \text{ мг TiO}_2/25 \text{ см}^3$ раствора (а). Кривые фотодеградации 5 мг/дм^3 МС в присутствии TiO_2 до и после механоактивации (б)

Выводы

Механоактивация TiO_2 описанным в работе способом позволяет получить материал, который обладает лучшей способностью удалять экотоксиканты — Cr(VI) и краситель метиленовый синий — из раствора, чем исходный диоксид титана. Механоактивированный TiO_2 за 3 ч полностью удаляет Cr(VI) из его водных растворов с концентрацией 10 мг/дм^3 в интервале pH 4–6,3 при освещении коротковолновым видимым излучением (370–410 нм). При $\text{pH} < 5$ часть хрома остается в растворе, вероятно, в виде комплексных соединений менее токсичного Cr(III) , при больших pH — полностью сорбируется. Также механоактивированный TiO_2 за 2 ч практически полностью устраняет краситель метиленовый синий при его концентрации 5 мг/дм^3 . Константа фотодеградации по величине сравнима с другими материалами на основе TiO_2 , полученными более сложными методами.

Список источников

- Demina P. A., Zybinskii A. M., Kuz'micheva G. M., et al. Adsorption ability of samples with nanoscale anatase to extract Nb(V) and Ta(V) ions from aqueous media // *Crystallogr. Rep.* 2014. Vol. 59. P. 430–436.
- Cheng Q., Wang C., Doudrick K., et al. Hexavalent chromium removal using metal oxide photocatalysts // *Appl. Catal. B.* 2015. Vol. 176–177. P. 740–748.
- Ma C. M., Shen Y. S., Lin P. H. Photoreduction of Cr(VI) Ions in aqueous solutions by UV/ TiO_2 photocatalytic processes // *Int. J. Photoenergy.* 2012. Vol. 2012. P. 381971.
- Ku Y., Jung I.-L. Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide // *Water. Res.* 2001. Vol. 35. P. 135–142.
- Ordinartsev D. P., Pechishcheva N. V., Valeeva A. A., et al. Nanosized Titania for Removing Cr(VI) and As(III) from Aqueous Solutions // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2022. Vol. 96. P. 2408–2416.
- Pechishcheva N. V., Ordinartsev D. P., Valeeva A. A., et al. Adsorption of Cr(VI) by Nanosized Rutile under the Action of UV Radiation // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2023. Vol. 97. № 2. В печати.
- Мельчакова О. В., Печищева Н. В., Коробицына А. Д. Механоактивированный рутил и его сорбционные свойства по отношению к галлию и германию. Цветные металлы. 2019. № 1. С. 32–39.
- Rahmani S., Zeynizadeh B., Karami S. Removal of cationic methylene blue dye using magnetic and anionic-cationic modified montmorillonite: kinetic, isotherm and thermodynamic studies // *Appl. Clay Sci.* 2020. Vol. 184. P. 105391.
- Kozlova E. A., Valeeva A. A., Sushnikova A. A., et al. Photocatalytic activity of titanium dioxide produced by high-energy milling // *Nanosystems: Phys. Chem. Math.* 2022. Vol. 13. P. 632–639.
- Yang C., Dong W., Cui G., et al. Highly efficient photocatalytic degradation of methylene blue by P2ABSA-modified TiO_2 nanocomposite due to the photosensitization synergetic effect of TiO_2 and P2ABSA // *RSC Adv.* 2017. Vol. 7. P. 23699–23708.
- Nguyen C. H., Fu C., Juang R. Degradation of methylene blue and methyl orange by palladium-doped TiO_2 photocatalysis for water reuse: Efficiency and degradation pathways // *J. Clean. Prod.* 2018. Vol. 202. P. 413–427.

References

- Demina P. A., Zybinskii A. M., Kuz'micheva G. M., et al. Adsorption ability of samples with nanoscale anatase to extract Nb(V) and Ta(V) ions from aqueous media. *Crystallogr. Rep.*, 2014, vol. 59, pp. 430–436.
- Cheng Q., Wang C., Doudrick K., et al. Hexavalent chromium removal using metal oxide photocatalysts. *Appl. Catal. B.*, 2015, vol. 176–177, pp. 740–748.

3. Ma C. M., Shen Y. S., Lin P. H. Photoreduction of Cr(VI) Ions in aqueous solutions by UV/TiO₂ photocatalytic processes. *Int. J. Photoenergy*, 2012, vol. 2012, pp. 381971.
4. Ku Y., Jung I.-L. Photocatalytic reduction of Cr(VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide. *Water. Res.*, 2001, vol. 35, pp. 135–142.
5. Ordinartsev D. P., Pechishcheva N. V., Valeeva A. A., et al. Nanosized Titania for Removing Cr(VI) and As(III) from Aqueous Solutions. *Russ. J. Phys. Chem. A.*, 2022, vol. 96, pp. 2408–2416.
6. Pechishcheva N. V., Ordinartsev D. P., Valeeva A. A., et al. Adsorption of Cr(VI) by Nanosized Rutile under the Action of UV Radiation. *Russ. J. Phys. Chem. A.*, 2023, vol. 97, No. 2. In press.
7. Melchakova O. V., Pechishcheva N. V., Korobitsyna A. D. Mekhanoaktivirovannyj rutil i ego sorbicionnye svoystva po otnosheniyu k galliyu i germaniyu [Mechanically activated rutile and its sorption properties with regard to gallium and germanium]. *Tsvetnye Metally* [Non-ferrous Metals], 2019, no. 1, pp. 32–39. (In Russ.).
8. Rahmani S., Zeynizadeh B., Karami S. Removal of cationic methylene blue dye using magnetic and anionic-cationic modified montmorillonite: kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Appl. Clay Sci.*, 2020, vol. 184, pp. 105391.
9. Kozlova E. A., Valeeva A. A., Sushnikova A. A. et al. Photocatalytic activity of titanium dioxide produced by high-energy milling. *Nanosystems: Phys. Chem. Math.*, 2022, vol. 13, pp. 632–639.
10. Yang C., Dong W., Cui G., et al. Highly efficient photocatalytic degradation of methylene blue by P2ABSA-modified TiO₂ nanocomposite due to the photosensitization synergetic effect of TiO₂ and P2ABSA. *RSC Adv.*, 2017, vol. 7, pp. 23699–23708.
11. Nguyen C. H., Fu C., Juang R. Degradation of methylene blue and methyl orange by palladium-doped TiO₂ photocatalysis for water reuse: Efficiency and degradation pathways. *J. Clean. Prod.*, 2018, vol. 202, pp. 413–427.

Информация об авторах

Н. В. Печищева — кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник, pechischeva@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-7281-1342>;

Л. Г. Бурдина — инженер 1-й категории, burdina.lg@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2577-1779>;

П. В. Зайцева — кандидат химических наук, старший научный сотрудник, zaitcevapolina@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-8401-7867>;

С. Х. Эстемирова — кандидат химических наук, старший научный сотрудник, esveta100@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-7039-1420>;

К. Ю. Шуняев — доктор химических наук, главный научный сотрудник, k_shun@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1530-5988>.

Information about the authors

N. V. Pechishcheva — PhD (Chemistry), Senior Researcher, pechischeva@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-7281-1342>;

L. G. Burdina — 1 st category engineer, burdina.lg@gmail.com, <https://orcid.org/0000-0003-2577-1779>;

P. V. Zaitceva — PhD (Chemistry), Senior Researcher, zaitcevapolina@gmail.com, <http://orcid.org/0000-0002-8401-7867>;

S. Kh. Estemirova — PhD (Chemistry), Senior Researcher, esveta100@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0001-7039-1420>;

K. Yu. Shunyaev — Dr. Sc. (Chemistry), Chief Researcher, k_shun@mail.ru, <http://orcid.org/0000-0002-1530-5988>.

Статья поступила в редакцию 28.01.2023; одобрена после рецензирования 31.01.2023; принята к публикации 01.02.2023.
The article was submitted 28.01.2023; approved after reviewing 31.01.2023; accepted for publication 01.02.2023.