

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ
И ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

УДК 546.824-31:544.723.2

АДСОРБЦИЯ Cr(VI) НАНОРАЗМЕРНЫМ РУТИЛОМ ПОД ДЕЙСТВИЕМ
УЛЬТРАФИОЛЕТОВОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

© 2023 г. Н. В. Печищева^{a,*}, Д. П. Ординарцев^a, А. А. Валева^{b,c}, П. В. Зайцева^a,
А. Д. Коробицына^a, А. А. Сушникова^{a,c}, А. В. Ким^a, К. Ю. Шуняев^a, А. А. Ремпель^{a,c}

^aИнститут металлургии УрО РАН, Екатеринбург, 620016 Россия

^bИнститут химии твердого тела УрО РАН, Екатеринбург, 620108 Россия

^cУральский федеральный университет им. первого Президента России Б.Н. Ельцина, Екатеринбург, 620002 Россия

*e-mail: pechischeva@gmail.com

Поступила в редакцию 13.07.2022 г.

После доработки 13.07.2022 г.

Принята к публикации 04.08.2022 г.

Представлены результаты исследования свойств наноразмерных сорбентов, приготовленных методом высокоэнергетического размола из микрокристаллического порошка диоксида титана модификации рутил. Установлено, что размол до достижения среднего размера кристаллитов ~30 нм и освещение ультрафиолетом значительно улучшили сорбционные свойства рутила по отношению к хрому по сравнению с исходным материалом и способность Cr(VI) восстанавливаться до Cr(III) в его присутствии. Максимальное удаление Cr(VI) из водных растворов с концентрацией 50 мг/л достигалось при УФ-освещении в среде ацетатного буфера при pH 4–5 и содержании размолотого рутила 16.7 г/л. Предложен механизм адсорбции.

Ключевые слова: рутил, хром(VI), ультрафиолет, адсорбция

DOI: 10.31857/S0044453723020206, EDN: EJXZIO

Шестивалентный хром является канцерогеном, его источником служат, например, сточные воды, образующиеся в результате промышленной деятельности, в том числе отходы металлургических предприятий. В настоящее время простой в реализации и не требующий дорогих реагентов сорбционный метод распространен для удаления Cr(VI) из водных сред. Перспективным сорбентом служит диоксид титана, известный своей доступностью, экологической безопасностью и химической стойкостью. На сорбционные свойства диоксида титана существенное влияние оказывают способ синтеза, величина удельной площади поверхности, определяемая размером частиц, а также его кристаллическая модификация [1, 2]. Высокоэнергетический размол – относительно простой одностадийный метод модификации и получения наноразмерного диоксида титана [3–6]. Ранее нами показана эффективность высокоэнергетического размола диоксида титана для улучшения сорбции ионов Cr(VI), а также установлено, что Cr(III) в слабокислой среде (pH 4–6) гораздо эффективнее сорбируется на размолотом TiO₂, чем Cr(VI) [6].

Диоксид титана, кроме своих сорбционных свойств, хорошо известен как фотокатализатор, используемый, в частности, для восстановления

Cr(VI) и превращения его в менее токсичный Cr(III) под действием ультрафиолетового освещения [7–9]. Данная работа посвящена определению влияния освещения на сорбционные характеристики наноразмерного диоксида титана модификации рутил, полученного с помощью высокоэнергетического размола, по отношению к ионам Cr(VI). Одна из задач работы – поиск условий, оптимальных для максимальной адсорбции хрома сразу в обеих формах из растворов. Важность полного удаления хрома обусловлена тем, что соединения Cr(III), полученные фотовосстановлением и попавшие в окружающую среду, под действием некоторых факторов (нагрев, присутствие Fe(III) и Mn(IV) и органических комплексообразователей) могут обратно окисляться до Cr(VI) [10, 11].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследуемый образец (R0 – рутил, ООО “Компонент-реактив”, квалификация “ч.д.а.”, не менее 99.3% TiO₂) подвергали размолу в планетарной шаровой мельнице РМ 200 фирмы Retsch (Германия). Материал гарнитуры – ZrO₂, стабилизированный Y₂O₃. Массовое соотношение измельчающих шаров и порошка TiO₂ – 10 : 1. Раз-

мол проводили в изопропиловом спирте, скорость вращения опорного диска 500 об/мин при продолжительности размола 4 и 8 ч с реверсом каждые 15 мин и паузой 5 с между сменой направления. Образцы рутила после размола в течение разного времени обозначены нами как R4 и R8.

Фазовый состав образцов определяли методом порошковой рентгеновской дифракции. Съемку дифрактограмм проводили при комнатной температуре на дифрактометре D8 ADVANCE фирмы Bruker (Германия) (CuK_α -излучение, 30 кВ, 40 мА, детектор VANTEC-1, β -фильтр). Данные записывали в интервале углов $5\text{--}102^\circ$ с шагом 0.021° по 2θ и длительной экспозицией в каждой точке. Фазовый анализ проводили с использованием программного пакета DIFFRAC^{plus}: EVA и базы данных Международного центра дифракционных данных (ICDD) PDF4. Количественную оценку выполняли методом Ритвельда с использованием программы TOPAS.

Исследование образцов методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) проводили на электронном спектрометре фирмы SPECS Surface Nano Analysis GmbH (Германия) с анализатором PNOIBOS-150-MCD-9 и источником рентгеновского характеристического излучения XR-50 с двойным Al/Mg-анодом. Для записи спектров использовали излучение AlK_α (1486.6 эВ). Относительные концентрации элементов определяли на основании интегральных интенсивностей РФЭС спектров с учетом сечения фотоионизации соответствующих термов. Для детального анализа использовали разложение спектров на индивидуальные составляющие с помощью пакета программ CasaXPS. Для учета эффекта зарядки образцов использовали положение пика $\text{Ti}2p_{3/2}$ с энергией связи 459.0 эВ.

Удельную площадь поверхности образцов измеряли методом БЭТ на анализаторе Nova 1200e фирмы Quantachrome Instruments (США) с предварительной дегазацией при 150°C в течение 60 мин.

Для исследования адсорбции использовали растворы хрома с начальной концентрацией 50 мг/л, рН среды поддерживали ацетатным буферным раствором, если не указано иное. Основной раствор Cr(VI) 500 мг/л готовили растворением 0.3525 г $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ в 250 мл деионизованной воды и разбавляли ацетатным буфером с рН от 4.0 до 6.3. Основной раствор Cr(III) 500 мг/л готовили растворением 0.5 г металлического хрома в 30 мл соляной кислоты (1: 1) с последующим разбавлением водой до 500 мл.

Сорбцию без освещения проводили в ротационном смесителе на 0.25 мг сорбента из 15 мл раствора в течение 3 ч. Сорбцию под воздействием УФ-излучения проводили при перемешивании таких же количеств сорбента и раствора в ультра-

фиолетовом облучателе МУФ-3 фирмы ООО “ЮМХ” (Россия, Томск), оснащенный ртутной лампой мощностью 11 Вт (диапазон излучения 200–300 нм) и при облучении светодиодом 380 нм мощностью 100 Вт, 32–34 В, 3500 мА фирмы OT-Diode® (Китай), с расстояния 5 см, также в течение 3 ч.

Сорбенты от растворов отделяли на центрифуге ОПН-8 фирмы ОАО “ТНК “ДАСТАН” (Киргизская Республика) на скорости 8000 об/мин в течение 15 мин. Концентрацию хрома 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 хрома (R , %) вычисляли по формуле:

$$R = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100\%, \quad (1)$$

где C_0 – начальная концентрация хрома, мг/л; C_e – конечная концентрация хрома, определенная методом ИСП-АЭС, мг/л.

Сорбционную емкость – количество адсорбированного хрома на 1 г сорбента (q_e , мг/г), рассчитывали по формуле:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}, \quad (2)$$

где V – объем раствора, из которого проводилась сорбция, л; m – масса сорбента, мг.

Содержание шестивалентного хрома в растворах после сорбции определяли после проведения реакции с 1,5-дифенилкарбазидом [12], фиксируя оптическую плотность комплексного соединения на спектрофотометре Leki SS2109 UV фирмы “MEDIORA OY” (Финляндия) при 540 нм. Степень его удаления ($R_{\text{Cr(VI)}}$, %) рассчитывали по формуле (1), используя конечную концентрацию, определенную спектрофотометрически.

Степень сорбции хрома в зависимости от времени сорбции и массы образцов R8 определяли, используя 15 мл раствора Cr(VI) с концентрацией 50 мг/л в среде ацетатного буфера с рН 5, при освещении ртутной лампой.

Образец с адсорбированным хромом R8–Cr получали следующим образом: 0.5 г образца R8 освещали ртутной лампой в 30 мл раствора бихромата калия с концентрацией 50 мг/л при рН 5 в течение 3 ч при перемешивании. После окончания сорбции сорбент от раствора отделяли вакуумным фильтрованием через нитроцеллюлозную мембрану с порами 0.22 мкм фирмы GVC Filter Technology, и высушивали в течение 1 ч при 105°C для удаления влаги.

Таблица 1. Результаты определения фазового состава, удельной поверхности и характеристик адсорбции для исследуемых образцов. Исходная концентрация хрома 50 мг/л, τ : ж (масс.) = 1 : 60, pH 5

Фаза	Содержание, %	d, нм	S, м ² /г	I				II				III	
				Cr(VI)		Cr(III)		Cr(VI)		Cr(III)		Cr(VI)	
				q _e , мг/г	R, %								
R0													
Рутил	95.6	117.8	8	0.02	0.8	0.15	4.9	0.52	17.4	0.16	5.4	0.10	3.4
Анализ	4.4												
R4													
Рутил	99.5	33.5	21	0.3	9.1	1.10	36.5	2.01	66.9	1.37	45.6	0.84	28
Анализ	0.5												
R8													
Рутил	97.5	30.6	30	0.5	17.9	0.67	22.3	2.78	92.7	1.17	39.1	2.13	71
Анализ	2.5												

Обозначения: d – средний размер ОКР, характеристики сорбции без освещения (I), II и III – освещение ртутной лампой (200–300 нм) и светодиодом (380 нм) соответственно.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В табл. 1 приведены результаты определения удельной площади поверхности исследуемых образцов диоксида титана методом БЭТ (S, м²/г), их фазового состава и размеров областей когерентного рассеяния (ОКР). Можно видеть, что после размола образца R0 его удельная поверхность увеличилась в ~4 раза, несколько увеличилась доля фазы рутила.

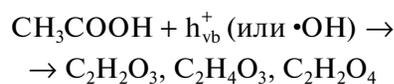
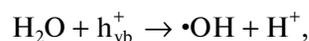
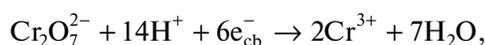
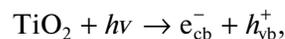
Провели сорбцию хрома из растворов Cr(VI) с разными значениями pH на образцах R0–R8 без освещения и под действием освещения. Результаты приведены в табл. 1 и на рис. 1.

Из данных рис. 1а следует, что максимальная адсорбция хрома из раствора Cr(VI) наблюдается практически во всех случаях при pH 5. В отсутствие освещения исходный образец R0 мало сорбирует хром из раствора, но после высокоэнергетического размола степень сорбции возрастает. Вероятно, эффективность сорбции хрома связана с удельной площадью поверхности сорбентов и коррелирует со средним размером ОКР. Освещение жестким ультрафиолетом значительно увеличивает степень сорбции хрома. Наибольшую сорбционную активность проявляет образец R8 – его сорбционная емкость при pH 5 возрастает в 5.2 раза при освещении. При освещении светодиодом с длиной волны излучения 380 нм увеличение степени сорбции хрома также наблюдается, но в меньшей степени.

На образцах R0–R4 также провели сорбцию хрома из растворов Cr(III) (табл. 1, рис. 1б). Можно видеть, что сорбция почти всегда максимальна при pH 6.3, без освещения она превышает сорбцию из растворов Cr(VI), но освещение ртутной лампой не дает значительного эффекта: увеличе-

ние степени сорбции при pH 5 для R8 происходит всего в 1.8 раза. Различия до и после освещения при сорбции Cr(III) могут быть связаны с изменением состава координационной сферы иона хрома и различным поведением комплексных форм Cr(III) при повышении pH (примеры можно найти в [13, 14]).

Сопоставление зависимостей степени сорбции хрома от pH из растворов Cr(VI) и из растворов Cr(III) приводит к выводу, что освещение суспензий, содержащих Cr(VI) и наноразмерный рутил, вызывает восстановление Cr(VI) до Cr(III), который и сорбируется в итоге на поверхности TiO₂. Восстановителем, вероятно, служат в данном случае компоненты ацетатного буфера (уксусная кислота, по литературным данным, может служить донором электронов в фотокаталитических процессах [15]). Например, могут иметь место реакции:



и т.д. [16].

То, что присутствие буферного раствора увеличивает степень сорбции хрома при pH > 5, можно видеть из рис. 2 на примере R8.

На рис. 2 также изображены зависимости степени удаления хрома именно в форме Cr(VI), концентрация которого после сорбции определена по стандартному фотометрическому тесту с

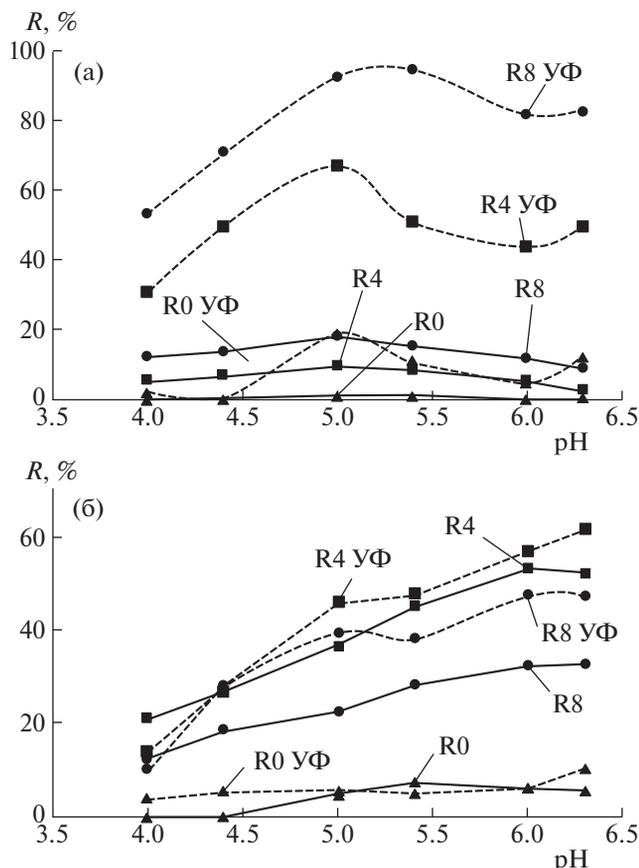


Рис. 1. Сорбция хрома из раствора 50 мг/л в зависимости от pH: (а) Cr(VI), (б) Cr(III) – без освещения и при освещении ртутной лампой.

1,5-дифенилкарбазидом, от pH раствора. Удаление Cr(VI) может происходить вследствие как сорбции, так и превращения в Cr(III). Можно видеть, что в отсутствие буфера зависимости сорбции хрома общего и зависимости степени удаления Cr(VI) практически совпадают по форме, от 3 до 7% хрома в растворе присутствует в виде Cr(III), остальное – в виде Cr(VI). В присутствии ацетатного буфера картина принципиально меняется – при pH от 4 до 5 происходит полное превращение Cr(VI) в Cr(III), часть из него сорбируется. При pH > 5 в растворе остается только Cr(VI). Вероятно, в диапазоне pH от 4 до 5 происходит образование комплексных соединений ионов Cr(III), появляющихся в результате фотокаталитической реакции с ацетат-ионами и/или продуктами их окисления (анионы глиоксильной, гликолевой, щавелевой кислоты [16] и т.п.). При увеличении pH в координационной сфере иона металла начинают преобладать гидроксид-ионы и в результате, вероятно, происходит иммобилизация трехвалентного хрома на поверхности рутила в виде осадка Cr(OH)₃.

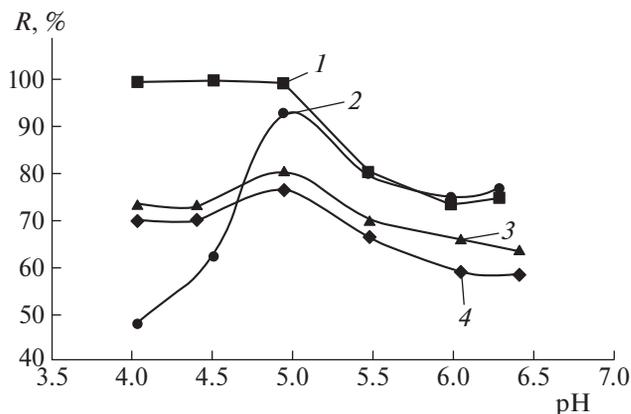


Рис. 2. Сорбция общего хрома из раствора Cr(VI) (50 мг/л) на образце R8 под действием УФ в сопоставлении со степенью удаления Cr(VI): 1 – $R_{Cr(VI)}$, ацетатный буфер, 2 – R, ацетатный буфер, 3 – $R_{Cr(VI)}$, без буфера, 4 – R, без буфера.

Был получен спектр РФЭС образца наноразмерного рутила после проведения на нем сорбции R8-Cr (рис. 3). Спектр высокого разрешения Cr2p, состоит из спин-орбитальных дублетов $2p_{3/2}-2p_{1/2}$ с соотношением интенсивностей пиков 2 : 1, разделенных энергией 10.2 эВ. Согласно величине энергии связи Cr2p_{3/2}, равной 577.4 эВ, весь хром на поверхности диоксида титана находится в состоянии Cr(III), причем более вероятно, что в виде гидроксида хрома Cr(OH)₃ (577.0–577.3 эВ), чем оксида Cr₂O₃ (576.5–576.8 эВ) [17]. Таким образом, данные РФЭС подтверждают, хром сорбируется в форме Cr(III).

Для образца R8 было проведено исследование зависимости сорбции раствора Cr(VI) с концентрацией от времени освещения жестким УФ и соотношения сорбент: раствор при pH 5 и объеме, равном 15 мл. Результаты сведены в табл. 2, из которых следует, что для удаления более чем 99% хрома из раствора Cr(VI) необходимо соотношение сорбент : раствор = 1 : 30 и облучение в течение 3 ч.

Попытка построить изотерму адсорбции хрома на R8 в найденных оптимальных условиях показала, что только в довольно узком концентрационном интервале, при начальных концентрациях Cr(VI) от 5 до 50 мг/л, наблюдается линейная зависимость сорбционной емкости от концентрации хрома после проведения сорбции: $q_e = 1.263C_e + 1.676$. При больших концентрациях (до 300 мг/л) вероятно, вследствие многоплановости одновременно протекающих при освещении процессов, значения емкости колеблются без какой-либо закономерности в диапазоне от 7 до 18.5 мг хрома на 1 г R8.

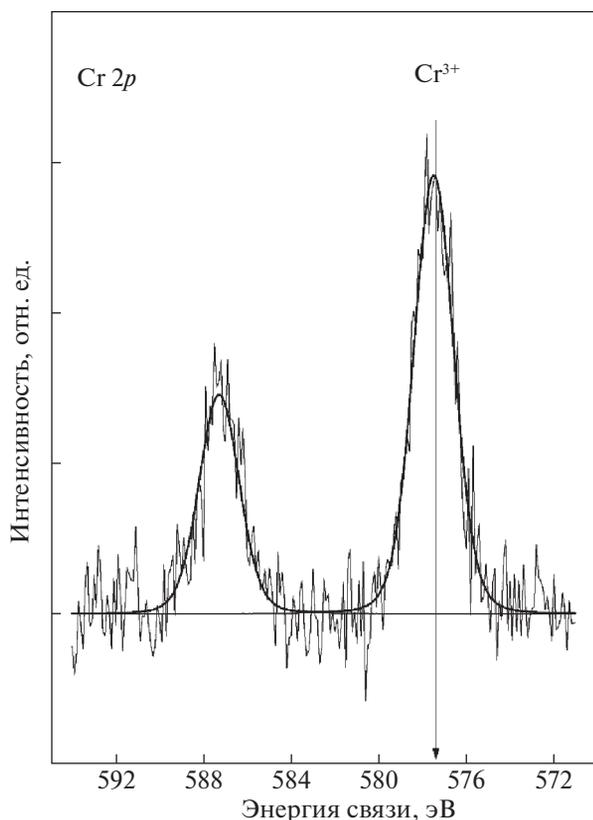


Рис. 3. Спектр Cr2p образца R8-Cr (нормирован на интегральную интенсивность спектра Ti2p).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Освещение жестким ультрафиолетом значительно увеличивает способность рутила, подвергнутого высокоэнергетическому размолю, удалять Cr(VI) из растворов. Вероятный механизм – фотокаталитическое превращение Cr(VI) в Cr(III) с дальнейшей иммобилизацией Cr(OH)₃ на поверхности сорбента. Присутствие ацетатного буферного раствора оказывает положительное влияние на сорбцию хрома общего и возможность устранения шестивалентного хрома.

Таблица 2. Степень сорбции хрома (*R*) из раствора 50 мг/л Cr(VI) на R8 при разном времени УФ-освещения и соотношении сорбент : раствор (β)

Время, ч	β	<i>R</i> , %
0.5	1 : 60	53.9
1	1 : 60	68.8
2	1 : 60	79.2
3	1 : 300	29.6
3	1 : 100	90.2
3	1 : 60	94.9
3	1 : 30	99.5

Возможно достичь более чем 99% адсорбции хрома (общего) из растворов Cr(VI) с концентрацией 50 мг/л при использовании рутила, подвергнутого высокоэнергетическому размолю до получения среднего размера ОКР ~ 30 нм, в среде ацетатного буфера с pH 5, освещении ультрафиолетом с длиной волны в диапазоне 200–300 нм, соотношении сорбент : раствор = 1 : 30, времени облучения 3 ч. При этом возможно удаление более чем 99.7% шестивалентного хрома из этих растворов, если использовать ацетатный буфер с pH 4–5 и соотношение сорбент : раствор = 1 : 60.

БЛАГОДАРНОСТИ

Результаты исследований получены при финансовой поддержке Российского научного фонда (проект № 21-73-20039) с использованием оборудования НЦИК ИК СО РАН и ЦКП Урал-М. Коллектив авторов выражает благодарность А.В. Вараксину за помощь в определении удельной поверхности и С.А. Петровой за проведение определения фазового состава сорбентов.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Jegadeesan G., Al-Abed S.R., Sundaram V. et al. // Water Res. 2010. V. 44. P. 965. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2009.10.047>
- Kuz'micheva G.M., Savinkina E.V., Obolenskaya L.N. et al. // Crystallogr. Rep. 2010. V. 55. P. 866. <https://doi.org/10.1134/S1063774510050287>
- Vidhya B., Ford A. // Nanosci. Nanotechnol. Lett. 2013. V. 5. P. 980. <https://doi.org/10.1166/nnl.2013.1663>
- Uzunova-Bujnova M., Dimitrov D., Radev D. et al. // Mater. Chem. Phys. 2008. V. 110. P. 291. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2008.02.005>
- Мельчакова О.В., Печищева Н.В., Коробицына А.Д. // Цветные металлы. 2019. № 1. С. 32. <https://doi.org/10.17580/tsm.2019.01.05>
- Ординарцев Д.П., Печищева Н.В., Валева А.А. и др. // Журн. физ. химии. 2022. Т. 96. № 11 – в печати.
- Cheng Q., Wang C., Doudrick K. et al. // Appl. Catal. B. 2015. V. 176. P. 740. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.04.047>
- Ma C.M., Shen Y.S., Lin P.H. // Int. J. Photoenergy. 2012. 381971. <https://doi.org/10.1155/2012/381971>
- Ku Y., Jung I.-L. // Wat. Res. 2001. V. 35. P. 135. [https://doi.org/10.1016/s0043-1354\(00\)00098-1](https://doi.org/10.1016/s0043-1354(00)00098-1)

10. *Zhang H., Bartlett R.J.* // Environ. Sci. Technol. 1999. V. 33. P. 588.
<https://doi.org/10.1021/es980608w>
11. *Fendorf S.E.* // Geoderma. 1995. V. 67. P. 55.
[https://doi.org/10.1016/0016-7061\(94\)00062-f](https://doi.org/10.1016/0016-7061(94)00062-f)
12. *Wang Y., Peng C., Padilla-Ortega E. et al.* // J. Environ. Chem. Eng. 2020. 104031.
<https://doi.org/10.1016/j.jece.2020.104031>
13. *Zurek J.M., Paterson M.J.* // J. Phys. Chem. A. 2012. V. 116. P. 5375.
<https://doi.org/10.1021/jp302300q>
14. *Kirk A.D.* // Comments Inorg. Chem. 1993. V. 14. P. 89.
<https://doi.org/10.1080/02603599308048658>
15. *Morales-Pérez A.-A., García-Pérez R., Tabla-Vázquez C.-G. et al.* // Topics in Catalysis. 2020. V. 64. P. 17.
<https://doi.org/10.1007/s11244-020-01346-4>
16. *Tan Y., Lim Y.B., Altieri K.E. et al.* // Atmos. Chem. Phys. 2012. V. 12. P. 801.
<https://doi.org/10.5194/acp-12-801-2012>
17. *Moffat T.P., Latanision R.M., Ruf R.R.* // Electrochim. Acta. 1995. V. 40. P. 1723.
[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(95\)00015-7](https://doi.org/10.1016/0013-4686(95)00015-7)