

Гаджиева С. Р., д.х.н., профессор, Кадырова Э. М., к.х.н., доцент, Рустамова У. Н., к.х.н., доцент (Бакинский Государственный Университет, Баку, Азербайджан), **Герасимов Е. Г., д.т.н., доцент** (Национальный университет водного хозяйства и природопользования, Ровно, Украина)

РОЛЬ НАНОЧАСТИЦ TiO_2 В ОЧИСТКЕ СТОЧНЫХ ВОД

В статье впервые исследованы сорбционные свойства наночастиц TiO_2 с рутиловой фазой; наночастицы TiO_2 с фазой рутила были синтезированы золь-гелевым методом и использованы в качестве адсорбента. Позже был изучен процесс адсорбции раствора фенола 1 мг/л в присутствии наночастиц рутила TiO_2 . Процесс адсорбции длился 2 часа при температуре 25° С. Установлено, что адсорбция фенола в присутствии рутиловой фазы TiO_2 является неполной. Хотя рутиловая фаза TiO_2 является очень хорошим фотокатализатором, было показано, что она является слабым адсорбентом. В данной статье представлено описание адсорбции фенола наночастицами TiO_2 . Нанокристаллические частицы TiO_2 рутиловой фазы охарактеризованы методом порошковой рентгеновской дифракции (XRD). На приборе «Varian Cary 50» изучен ход адсорбции. На основании кривых, построенных на приборе «Varian Cary 50» было определено, что адсорбция была неполной. По окончании процесса судя по графику, можно сказать, что количество фенола в растворе уменьшилось, но фенол еще остался, что свидетельствует о неполной адсорбции. Разработано математическое моделирование процесса как логистическими, так и экспоненциальными методами.

Ключевые слова: нано- TiO_2 ; фенол; адсорбция; XRD; ТЕМ.

Введение

Адсорбционная очистка фенола – одно из исследований, направленных на решение экологических проблем. Адсорбционная очистка воды от фенола – важнейшее химическое направление, так как сорбционная очистка широко распространена. Согласно литературным данным, процессы адсорбции в присутствии TiO_2 известны [1; 2]. Источники также содержат информацию об адсорбции оксидом титана. Использование TiO_2 в качестве адсорбента с фотокаталитическими свойствами дает множество преимуществ: TiO_2 химически и

термически стабилен. TiO_2 , обладающий фотокаталитическим эффектом, широко используется для очистки различных материалов от токсичных веществ. Например, в таких странах, как Япония и Китай, TiO_2 добавляют в арматуру бетона и кладку стен в закрытых туннелях для очистки воздуха от азотных газов.

Использование фотокатализа для очистки сточных вод от органических микрозагрязнителей является интересной альтернативой и в последние годы вызывает большой интерес у многих исследователей. Стадия адсорбции микрозагрязнителей на фотокатализаторе, в основном анатазной формы оксида титана, является решающей стадией в процессе фотодеградации. Представлено экспериментальное исследование адсорбции фенола, выбранного в качестве модельного загрязнителя, на фотокатализаторе, анатазе оксида титана (Degussa P25). Количество адсорбированного фенола измеряли УФ-спектроскопией. Равновесие адсорбции достигалось через 1 ч; кинетика адсорбции была медленной и подчинялась модели Лагер-грена. Адсорбция является однослойной хемосорбцией и следует модели Ленгмюра. Исследование также показало преимущество работы при высоких скоростях перемешивания и естественном pH. Перемешивание ультразвуком приводит к небольшому увеличению количества адсорбированного фенола (5%), поскольку этот режим перемешивания снижает явление агломерации частиц оксида титана и следовательно, увеличивает площадь поверхности раздела катализатора [2].

Новые композитные материалы были разработаны путем пропитки хлопковых материалов из целлюлозы $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$ и эти композиты широко используются для обработки токсичных растворов [3–7]. Хлопок является очень хорошим абсорбентом и впитывает раствор, поэтому токсичные вещества в растворе абсорбируются вместе с раствором [8; 9]. Было обнаружено, что этот метод может удалить любое токсичное вещество из системы. Также изучалась адсорбция фенола наночастицами оксида графита и активированным углем. С этой целью недавно был использован оксид графита (GO) [10]. GO – продукт окисления графита, имеющий группу карбонильных и карбоксильных групп, а также эпоксидные и гидроксильные группы по краям его слоев [11; 12]. GO – очень ценный мембранный материал благодаря дешевизне и простоте его производства, хорошей химической стабильности, механической прочности и высокой способности очищать от загрязняющих веществ [13]. Исследования показали, что мембрана GO обладает очень хорошей ионной и молекулярной селективностью и водопроницаемостью. Использование композит-

ных мембран $\text{GO}/\text{Al}_2\text{O}_3$ для очистки воды является предметом растущего исследовательского интереса из-за простого и эффективного подхода, который они поддерживают. На этом полученном композите удалось очистить фенол из сточных вод до 99,9% [14]. Также известны статьи о роли TiO_2 в очистке сточных вод [15].

Методы

Процесс проводили при комнатной температуре и использовали TiO_2 с модификацией рутила. Процесс адсорбции продолжался в течение двух часов при периодическом перемешивании. При этом отбирали 0,05 г TiO_2 и 20 мл раствора фенола 1 мг/л и проводили процесс при температуре 25° С. Были изучены адсорбционные свойства наночастиц TiO_2 с полной фазой рутила. Наночастицы TiO_2 были получены золь-гелевым методом. Наночастицы TiO_2 анализировались методами TEM, SEM, XRD (рис. 1, 2). Наночастицы TiO_2 имеют сферическую форму с размером от 10 до 30 нм. Данные SEM, TEM анализа хорошо коррелируют с результатами, полученными при рентгеноструктурном анализе.

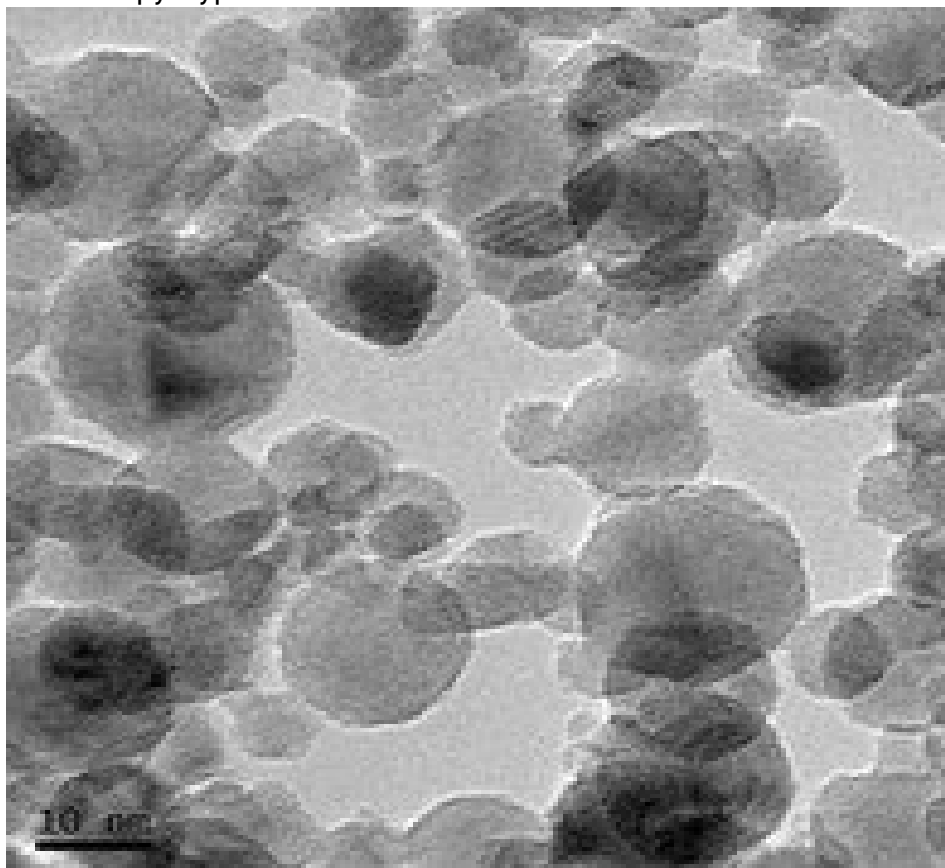


Рис. 1. TEM анализ наночастицы TiO_2

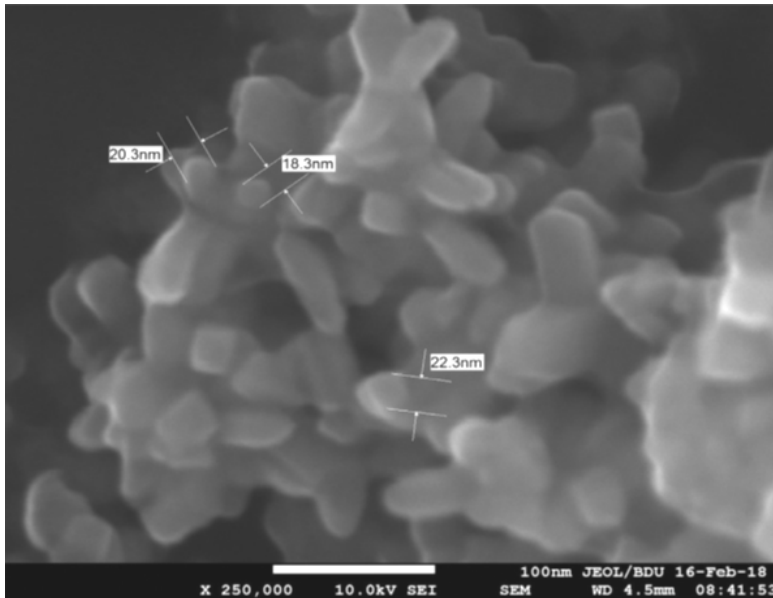


Рис. 2. SEM анализ наночастицы TiO_2

Чистота и кристаллические свойства наночастиц TiO_2 исследованы методом порошковой рентгеновской дифракции. Графики рентгеноструктурного анализа исследуемых нанокomпозитных материалов записаны на порошковом дифрактометре Rigaku Mini Flex 600. Рентгеновская трубка с медным анодом (Cu-K α -излучение, 30 кВ и мА) использовалась для рисования дифракционных спектров при комнатной температуре. При $2\theta = 20^\circ\text{--}80^\circ$ с дискретным режимом роста эти спектры были получены как $2\theta = 0,05^\circ$, а время экспозиции составляло $\tau = 5$ секунд.

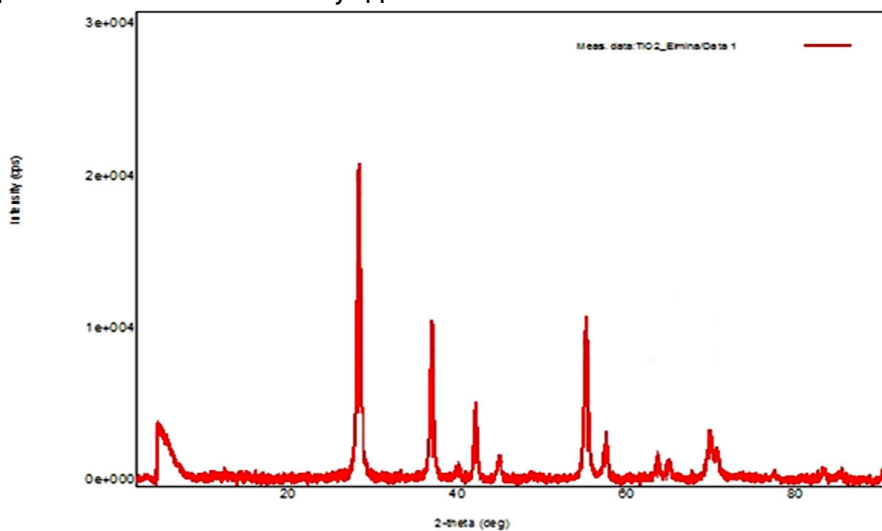


Рис. 3. XRD анализ наночастиц TiO_2

В данной работе наночастицы TiO_2 использовались для удаления фенола из сточных вод. Для этого был приготовлен раствор (5 мл) 0,05 г TiO_2 в 10 мл дистиллированной воды. Наночастицы полностью перемешивались в присутствии рентгеновского излучения для равномерного разряда в дистиллированной воде. Полученный TiO_2 использовали для поглощения раствора фенола с концентрацией 1 мг/л. Смесь 5 мл рутилового композита TiO_2 с 20 мл раствора фенола 1 мг/л абсорбировали в течение 2 часов при температуре $25^\circ C$. На основании полученных кривых установлено, что адсорбция идет медленно. Процесс исследовали на приборе «Varian Cary 50».

Результаты и обсуждение

На приведенном ниже графике показана зависимость коэффициента поглощения раствора фенола с концентрацией 1 мг/л от длины волны (рис. 4). В процессе адсорбция не происходила; поэтому кривые, совместимые с фенолом были получены в области 270 нм.

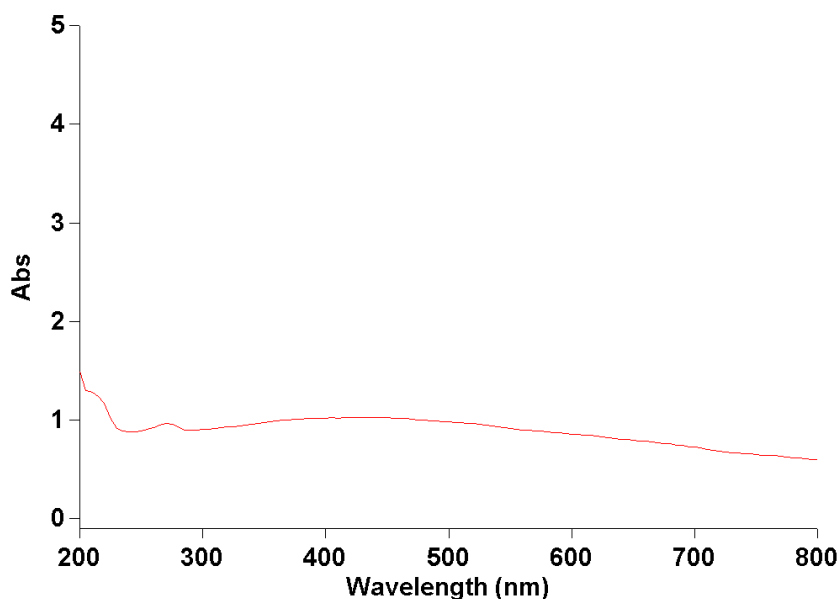


Рис. 4. График до адсорбции раствора фенола 1 мг/л

Как видно на рис. 4, полученные для фенола кривые были сняты при 200–300 нм. Из литературы также известно, что кривая, полученная при длине волны 270 нанометров, соответствует кривой фенола.

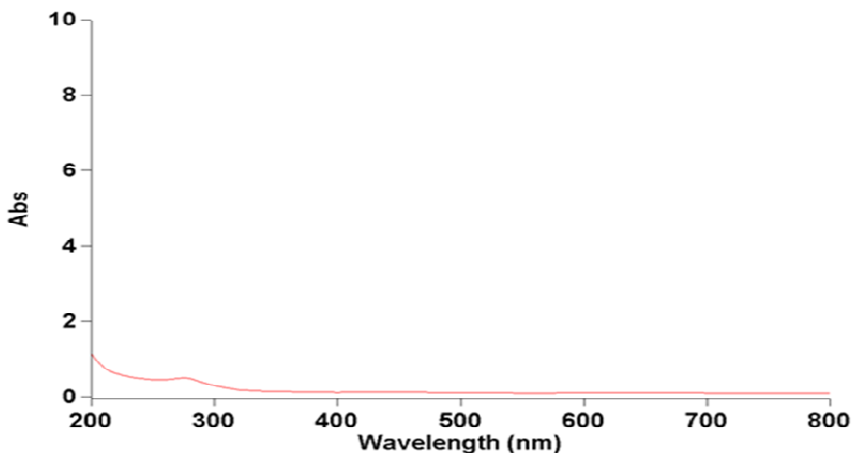


Рис. 5. После абсорбции наночастиц фенола 1 мг/л + TiO₂

После двухчасовой адсорбции раствор фенола фильтровали. Затем этот раствор переносили в спектрофотометр «Varian Cary 50». В этом случае снова наблюдались кривые, соответствующие фенолу (270 нм), однако, согласно измерениям на графике, наблюдалось уменьшение степени фенола (30%) в растворе, что указывает на слабую адсорбцию. После 60 минут процесса кривые адсорбции практически не меняются, что связано с захватом поверхности наночастиц TiO₂ за счет хемосорбции. Следовательно, адсорбция происходит в течение определенного периода времени, а затем прекращается. На следующем графике сравниваются кривые адсорбции для 30, 60, 90 и 120 минут (рис. 6).

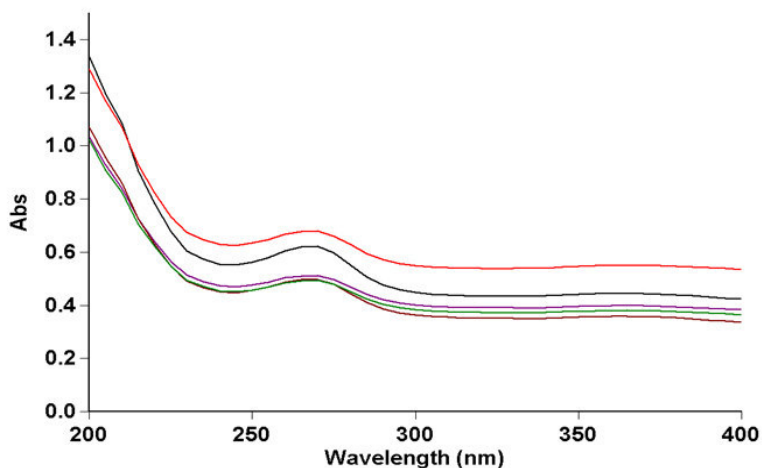


Рис. 6. Сравнение кривых адсорбции фенола в присутствии TiO₂

Как видно из рис. 6, кривая для фенола снижалась сверху вниз,

но все еще наблюдалась. Это указывает на то, что адсорбция началась в течение определенного периода времени, после чего адсорбция прекратилась. Считается, что при этом происходит хемосорбция и агрегация наночастиц.

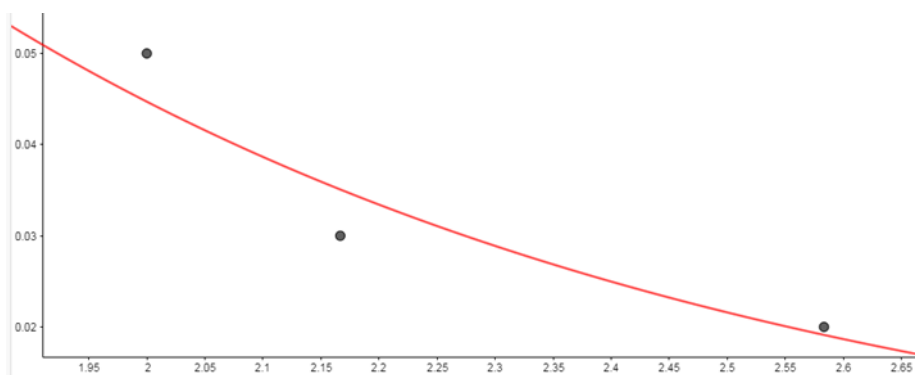
Математическая модель процесса адсорбции основана на двух методах: экспоненциальном и логистическом.

В обеих моделях была обнаружена зависимость между количеством адсорбента и общей продолжительностью процесса адсорбции.

I. Экспоненциальная модель

Следующая таблица рассчитана путем добавления различных количеств наночастиц с концентрацией TiO_2 (0,02; 0,03; 0,05 грамма) к раствору фенола 1 мг/дм^3 и времени, необходимого для полной адсорбции фенола в процессе.

Время (час)	TiO_2 (гр.)
2.58	0.02
2.17	0.03
2	0.05



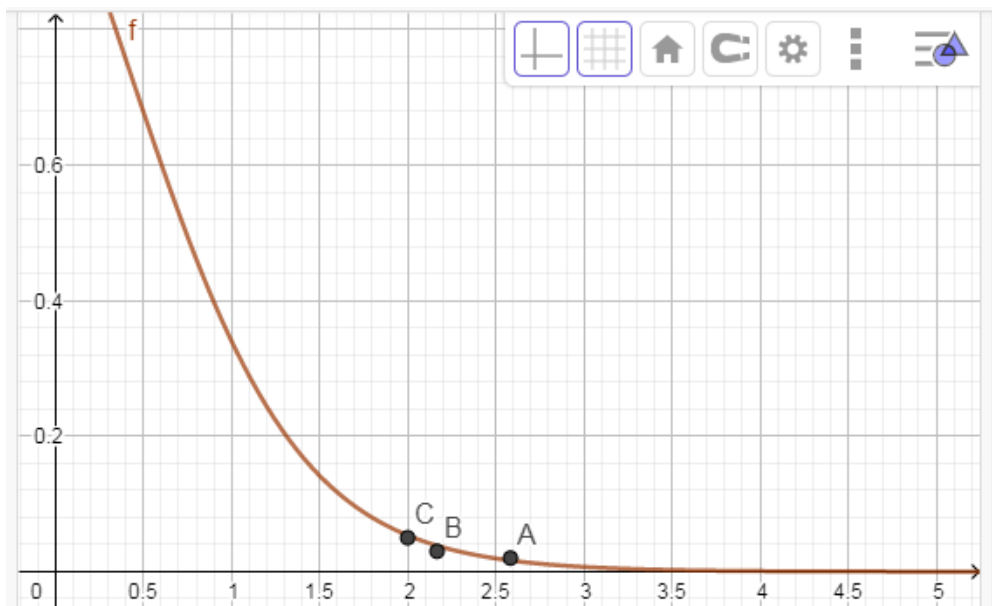
Полученная геометрическая формула между количеством адсорбента и продолжительностью процесса выглядит следующим образом:

$$(\text{TiO}_2+\dots) = Y = 0.82e^{-1.46t} \quad (1)$$

II. Логистическая модель

Время, необходимое для полного удаления фенола из раствора с концентрацией 1 мг/дм^3 с добавлением TiO_2 , показано в таблице ниже.

Время(час)	TiO_2 (гр.)
2.58	0.02
2.17	0.03
2	0.05



Согласно модели, следующая формула показывает зависимость между количеством адсорбента и продолжительностью процесса адсорбции:

$$(TiO_2+...)=Y=1.5 / 1+0.43e^{2.07t}. \quad (2)$$

Таким образом, обе рассматриваемые модели процесса адсорбции позволяют заранее определить продолжительность адсорбции фенола различными количествами адсорбента TiO_2 .

Заключение

1. Кристаллические наночастицы TiO_2 рутиловой фазы охарактеризованы методом XRD.
2. Размер наночастиц, определенный с помощью TEM, SEM анализа составлял около 10-30 нм.
3. Эксперименты показали, что наночастицы TiO_2 с рутиловой фазой являются слабым адсорбентом.
4. На приборе «Varian Cary 50» изучен ход адсорбции.
5. Математические модели процесса адсорбции основаны на двух методах: экспоненциальной и логистической моделях.

1. Anirudhan T. S., Sreekumari S. S. & Bringle, C. D. Removal of phenols from water and petroleum industry refinery effluents by activated carbon obtained from coconut coir pith. *Adsorption*. 2009. 15, Pp. 439–451. 2. Ghafari M., Cui Y., Alali A. & Atkinson J. D. Phenol adsorption and desorption with physically and chemically tailored porous polymers: Mechanistic variability associated with hyper-cross-linking and amination. *J. Hazard. Mater.* 2019. 361, Pp. 162–168. 3. Gundogdu A. et al. Adsorption of phenol from aqueous solution on a low-cost

activated carbon produced from tea industry waste: equilibrium, kinetic, and thermodynamic study. *J. Chem. Eng. Data*. 2012. 57, Pp. 2733–2743. **4.** Goto M., Hayashi N. & Goto S. Adsorption and desorption of phenol on anion-exchange resin and activated carbon. *Environ. Sci. Technol.* 1986. 20, Pp. 463–467. **5.** Caturla F., Martin-Martinez J., Molina-Sabio M., Rodriguez-Reinoso F. & Torregrosa R. Adsorption of substituted phenols on activated carbon. *J. Colloid. Interface.* 1988. Sci. 124, Pp. 528–534. **6.** Alam M. Z., Ameen E. S., Muyibi S. A., Kabbashi N. A. The factors affecting the performance of activated carbon prepared from oil palm empty fruit bunches for adsorption of phenol. *Chem. Eng.* 2009. 155, Pp. 191–198. **7.** Issabayeva G., Hang S. Y., Wong M. C., Aroua M. K. A review on the adsorption of phenols from wastewater onto diverse groups of adsorbents. *Rev. Chem. Eng.* 2018. 34, Pp. 855–873. **8.** Miao Q. et al. Activated carbon prepared from soybean straw for phenol adsorption. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2013. 44, Pp. 458–465. **9.** Tran V. S. et al. Typical low cost biosorbents for adsorptive removal of specific organic pollutants from water. *Biores. Technol.* 2015. 182, Pp. 353–363. **10.** Кадырова Эльмина М. Адсорбция фенола в присутствии наночастиц оксида графена. *Аз.ТУ. Научные труды. Фундаментальные науки*. 2019. № 1. С. 166–171. ISSN 1815-1779. **11.** Fabing Su, Lu Lv, Tee Meng Hui, Zhao X. S. Phenol adsorption on zeolite-templated carbons with different structural and surface properties. *Carbon*. 2005. V. 43. No. 6. P. 1156–1164. **12.** Саляхова М. А. Фильтрующе-сорбирующий материал с внедренным фотокатализатором. *Вестник Казанского технологического университета*. 2013. Т. 16. № 23. С. 52–53. **13.** Гончарук В. В. Экологические аспекты современных технологий защиты водной среды. Киев : Наукова думка. **14.** Hu X., Yu Y., Ren S., Lin Na, Wang Y., Zhou J. Highly efficient removal of phenol from aqueous solutions using graphene oxide Al₂O₃ composite membrane. *Journal of Porous Materials*. 2018. Vol. 25. Issue 3. Pp. 719–726. **15.** Bekkouche S., Bouhelassa M., HadjSalah N., Meghlaoui F. Study of adsorption of phenol on titanium oxide. Elsevier, 3 November 2004.

REFERENCES:

1. Anirudhan T. S., Sreekumari S. S. & Bringle, C. D. Removal of phenols from water and petroleum industry refinery effluents by activated carbon obtained from coconut coir pith. *Adsorption*. 2009. 15, Pp. 439–451. **2.** Ghafari M., Cui Y., Alali A. & Atkinson J. D. Phenol adsorption and desorption with physically and chemically tailored porous polymers: Mechanistic variability associated with hyper-cross-linking and amination. *J. Hazard. Mater.* 2019. 361, Pp. 162–168. **3.** Gundogdu A. et al. Adsorption of phenol from aqueous solution on a low-cost activated carbon produced from tea industry waste: equilibrium, kinetic, and thermodynamic study. *J. Chem. Eng. Data*. 2012. 57, Pp. 2733–2743. **4.** Goto M., Hayashi N. & Goto S. Adsorption and desorption of phenol on anion-exchange resin and activated carbon. *Environ. Sci. Technol.* 1986. 20, Pp. 463–467. **5.** Ca-

turla F., Martin-Martinez J., Molina-Sabio M., Rodriguez-Reinoso F. & Torregrosa R. Adsorption of substituted phenols on activated carbon. *J. Colloid. Interface.* 1988. Sci. 124, Pp. 528–534. **6.** Alam M. Z., Ameer E. S., Muyibi S. A., Kabbashi N. A. The factors affecting the performance of activated carbon prepared from oil palm empty fruit bunches for adsorption of phenol. *Chem. Eng.* 2009. 155, Pp. 191–198. **7.** Issabayeva G., Hang S. Y., Wong M. C., Aroua M. K. A review on the adsorption of phenols from wastewater onto diverse groups of adsorbents. *Rev. Chem. Eng.* 2018. 34, Pp. 855–873. **8.** Miao Q. et al. Activated carbon prepared from soybean straw for phenol adsorption. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2013. 44, Pp. 458–465. **9.** Tran V. S. et al. Typical low cost biosorbents for adsorptive removal of specific organic pollutants from water. *Biores. Technol.* 2015. 182, Pp. 353–363. **10.** Kadyirova Elmina M. Adsorbtsiya fenola v prisutstvii nanochastits oksida grafena. *Az.TU. Nauchnyie trudyi. Fundamentalnyie nauki.* 2019. № 1. S. 166–171. ISSN 1815-1779. **11.** Fabing Su, Lu Lv, Tee Meng Hui, Zhao X. S. Phenol adsorption on zeolite-templated carbons with different structural and surface properties. *Carbon.* 2005. V. 43. No. 6. P. 1156–1164. **12.** Salyahova M. A. Filtruyusche-sorbiruyuschiy material s vnedrennyim fotokatalizatorom. *Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta.* 2013. T. 16. № 23. S. 52–53. **13.** Goncharuk V. V. Ekologicheskie aspektyi sovremennyih tehnologiy zaschityi vodnoy sredy. Kiev : Naukova dumka. **14.** Hu X., Yu Y., Ren S., Lin Na, Wang Y., Zhou J. Highly efficient removal of phenol from aqueous solutions using graphene oxide Al₂O₃ composite membrane. *Journal of Porous Materials.* 2018. Vol. 25. Issue 3. Pp. 719–726. **15.** Bekkouche S., Bouhelassa M., HadjSalah N., Meghlaoui F. Study of adsorption of phenol on titanium oxide. Elsevier, 3 November 2004.

Hajiyeva S. R., Doctor of Chemical Sciences, Professor, Gadirova E. M., Candidate of Chemical Sciences (Ph.D.), Associate Professor, Rustamova U. N., Candidate of Chemical Sciences (Ph.D.), Associate Professor (Baku state university, Baku, Azerbaijan), Gerasimov I. G., Doctor of Engineering, Associate Professor (National University of Water and Environmental Engineering, Rivne, Ukraine)

ROLE OF TiO₂ NANOPARTICLES IN WASTE WATER PURIFICATION

The article is the first to study the sorption properties of TiO₂ nanoparticles with a rutile phase; TiO₂ nanoparticles with a rutile phase were synthesized by the sol-gel method and used as an adsorbent. The adsorption process was carried out at a normal temperature and was used TiO₂ with rutile modification. The adsorption process continued for two hours with periodical stirring. During the experiments, 0.05 g of TiO₂ and 20 ml of a 1 mg/l phenol solution were taken and

the process was carried out at a temperature of 250C. The adsorption properties of TiO₂ nanoparticles with a complete rutile phase were studied. Although the rutile TiO₂ phase is a very good photocatalyst it has been shown to be a weak adsorbent. Nano crystalline TiO₂ particles of the rutile phase were characterized by powder X-ray diffraction (XRD). The course of adsorption was studied on the device "Varian Cary 50". Based on the curves plotted on the "Varian Cary 50" it was determined that adsorption was incomplete. At the end of the process judging by the graph we can say that the amount of phenol in the solution decreased but phenol still remained which indicates incomplete adsorption. As a result of the research carried out, the following conclusions can be drawn: crystalline TiO₂ nanoparticles of the rutile phase were characterized by the XRD method; nanoparticle size determined by TEM, SEM analysis was about 10–30 nm; experiments have shown that TiO₂ nanoparticles with a rutile phase are an adsorbent with the low level of efficiency. On the base carried out research, were developed two mathematical models of the adsorption process - exponential and logistic. The developed models of the adsorption process can take a possibility to determine in advance the duration of phenol adsorption by various amounts of the TiO₂ adsorbent.

Keywords: nano-TiO₂; phenol; adsorption; XRD; TEM.

Гаджієва С. Р., д.х.н., професор, Кадирова Э. М., к.х.н., доцент, Рустамова У. Н., к.х.н., доцент (Бакинский Государственный Университет, Баку, Азербайджан), Герасимов Е. Г., д.т.н., доцент (Національний університет водного господарства та природокористування, Рівне, Україна)

РОЛЬ НАНОЧАСТИНОК TiO₂ В ОЧИСТЦІ СТИЧНИХ ВОД

В статті вперше досліджені сорбційні властивості наночастиц TiO₂ з рутиловою фазою; Наночастиці TiO₂ із фазою рутила були синтезовані золь-гелевим методом і використані в якості адсорбента. Пізніше був вивчений процес адсорбції розчину фенола 1 мг/л у присутності наночастиц рутила TiO₂. Процес адсорбції тривав 2 години при температурі 25° С. Установлено, що адсорбція фенола в присутності рутилової фази TiO₂ є неповною. Хоча рутилова фаза TiO₂ є дуже хорошим фотокатализатором, як було показано, проте вона є слабким адсорбентом. У цій статті представлено опис адсорбції фенола наночастицями TiO₂. Нанокристалічні частинки рутило-

вої фази TiO_2 охарактеризовані методом порошкової рентгенівської дифракції (XRD). На основі кривих, побудованих на приладі «Varian Cary 50» було визначено, що адсорбція була неповною. По закінченню процесу спираючись на графік, можна зробити висновок, що кількість фенола в розчині зменшилася, але фенол ще залишився, що свідчить про неповну адсорбцію. Розроблено математичне моделювання процесу як логістичними, так і експоненційними методами.

***Ключові слова:* нано- TiO_2 ; фенол; адсорбція; XRD; TEM.**