

ФОТОКАТАЛИТИЧЕСКОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ В ВОДНЫХ СРЕДАХ В ПРИСУТСТВИИ ФОТОКАТАЛИЗАТОРОВ НА ОСНОВЕ TiO_2 PHOTODEGRADATION OF ORGANIC POLLUTANTS IN WATER BY TiO_2 -BASED PHOTOCATALYSTS

**А. В. Медведский^{1,2}, Н. А. Савастенко^{1,2}, С. А. Маскевич^{1,2}, И. И. Филатова³,
М. Т. Габдуллин⁴, Т. С. Рамазанов⁴, Х. А. Абдуллин⁴, Ж. К. Калкозова⁴
A. V. Miadzvetski^{1,2}, N. A. Savastenko^{1,2}, S. A. Maskevich^{1,2}, I. I. Filatova³,
M. T. Gabdullin⁴, T. S. Ramasanov⁴, Kh. A. Abdullin⁴, Zh. K. Kalkozova⁴**

¹Белорусский государственный университет, БГУ, г. Минск, Республика Беларусь

²Учреждение образования «Международный государственный экологический институт имени А. Д. Сахарова» Белорусского государственного университета, МГЭИ им. А. Д. Сахарова БГУ, г. Минск, Республика Беларусь, kfm@iseu.by, aleksandr.miadzvetski@iseu.by

³Государственное научное учреждение «Институт физики имени Б. И. Степанова НАН Беларуси» г. Минск, Республика Беларусь

⁴Национальная нанотехнологическая лаборатория открытого типа, Казахский национальный университет им. Аль-Фараби, г. Алматы, Республика Казахстан

¹Belarusian State University, BSU, Minsk, Republic of Belarus

²International Sakharov Environmental Institute of Belarusian State University, ISEI BSU, Minsk, Republic of Belarus

³B. I. Stepanov Institute of Physics, National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Republic of Belarus

⁴National Nanotechnology Laboratory of Open Type, Al-Farabi Kazakh National University, Almaty, Kazakhstan

Исследована кинетика фотокаталитического разложения органических примесей в водных средах в присутствии катализаторов на основе диоксида титана (TiO_2) на примере модельной реакции фотодегградации метилового оранжевого (МО) под действием ультрафиолетового излучения. Для синтеза диоксида титана в стуктурных формах анатаза и рутила был использован гидротермальный метод. Фотокаталитическая активность синтезированных материалов выражена в терминах константы скорости фотодегградации метилового оранжевого. Структурные свойства синтезированных материалов исследованы методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и спектроскопии комбинационного рассеяния и рентгеноструктурного анализа.

It has been studied the kinetics of photocatalytic decomposition of organic pollutants in water using TiO_2 -based photocatalysts. The photodegradation of Methyl Orange (MO) under UV light was chosen as the model reaction for the study of the catalysts performance. Anatase and rutile TiO_2 were synthesized using hydrothermal method. The rate constant of photodegradation was used to express the catalytic reactivity of the catalyst. The synthesized catalysts were characterized by scanning electron microscopy (SEM), Raman spectroscopy and X-ray diffraction analysis (XRD).

Ключевые слова: фотокатализатор, диоксид титана, TiO_2 , фотодегградация, метиловый оранжевый, гидротермальный синтез, наноструктурированный фотокатализатор

Keywords: photocatalyst, titanium dioxide, TiO_2 , photodegradation, methyl orange, hydrothermal synthesis, nanostructured photocatalyst.

<https://doi.org/10.46646/SAKH-2022-2-308-311>

Очистка сточных вод от органических примесей является важнейшей задачей в сфере восстановления водных ресурсов, загрязняемых в результате деятельности предприятий, использующих, в частности, в технологических процессах органические красители, которые могут вызывать онкологические заболевания [1]. К настоящему времени разработан ряд методов очистки воды, основанных на явлении обратного осмоса, фильтрации, абсорбции на активированном угле и т. д. [2]. Однако перечисленные методы или недостаточно эффективны, или имеют высокую эксплуатационную стоимость [3]. В связи с этим актуален поиск новых и совершенствование существующих методов удаления органических примесей из водных сред.

Гетерогенный фотокатализ с использованием нанокатализаторов на основе оксида цинка и диоксида титана рассматривается как перспективный способ очистки водных сред от отходов фармакологической промышленности [4].

Одним из перспективных путей повышения эффективности фотокатализаторов является изменение морфологии и увеличение удельной площади их поверхности, а также использование наноматериалов.

В настоящее время интенсивно развивается гидротермальный метод синтеза материалов, позволяющий при варьировании температуры технологического процесса и состава исходных растворов целенаправленно изменять свойства и морфологию получаемого материала [5].

В настоящей работе исследованы структурные и фотокаталитические свойства катализаторов на основе диоксида титана, синтезированных гидротермальным методом.

Синтез образцов диоксида титана был проведен двумя способами.

В первом случае составляли раствор серной кислоты в пропорции: 100 частей воды и 4 части концентрированной серной кислоты, которую по каплям добавляли в воду. В процессе подготовки раствор помещали в ледяную баню, чтобы исключить значительное тепловыделение при растворении кислоты. После охлаждения до 0°C в раствор по каплям добавляли 2 части тетрахлорида титана. Раствор перемешивался в течение 1 часа, затем при перемешивании осуществлялся его нагрев до 60°C с последующим подогревом в течение 1–2 часов при непрерывном перемешивании на магнитной мешалке. При этом серый раствор становился прозрачным. Для увеличения pH раствора до 7 в него по каплям добавляли NH₃*H₂O, после чего раствор становился белым. При охлаждении раствора до комнатной температуры образовывался гель. Водный гель TiO₂ отфильтровывали и промывали дистиллированной водой, сушили при комнатной температуре и прокаливали при 400 °C в течение двух часов.

Другой способ синтеза катализатора оксида титана заключался в следующем: в охлажденный водный раствор соляной кислоты по каплям добавляли TiCl₄. Объемное соотношение компонентов составляло HCl:H₂O:TiCl₄=1:2:1. Полученный раствор перемешивался на магнитной мешалке в течение 6 часов при комнатной температуре. Затем раствор заливали в тефлоновый стакан, который помещали в герметично закрывающийся стальной контейнер-реактор, играющий роль автоклава. Реактор помещали в печь и отжигали при 13 °C и 16 °C в течение 3 часов. После окончания синтеза реактор вынимали из печи и охлаждали до комнатной температуры. Раствор с продуктами реакции переливали из тефлонового стакана в стеклянный стакан, затем полученный образец тщательно промывали дистиллированной водой и высушивали.

Для исследования морфологии синтезированных образцов методом сканирующей электронной микроскопии был использован электронный микроскоп Quanta 200i 3D. Спектры комбинационного рассеяния (рамановские спектры) получены на спектрометре Ntegra spectra (длина волны излучения лазера λ=473 нм).

Фотокаталитическую активность исследовали в модельной реакции разложения красителя метилового оранжевого (C₁₄H₁₄N₃NaO₃S, MO) под действием ультрафиолетового излучения в водных суспензиях синтезированных образцов. Суспензии катализаторов в водных растворах модельных веществ подвергали воздействию УФ-излучения. В качестве источника ультрафиолетового излучения использовали ртутно-кварцевую лампу ДРТ-240 (мощность 240 Вт). Уровень освещенности в зоне воздействия, оцененный с помощью люксметра ТКА-ЛЮКС, в видимой области и ближнем УФ-диапазоне составлял 150 кЛк. В процессе облучения контролировали изменение концентрации MO в растворе с помощью спектрофотометра SOLAR PB 2201 (SOLAR, Беларусь). Относительную концентрацию модельного вещества C_r определяли по данным измерений оптической плотности в максимуме поглощения:

$$C_r = \frac{C(t)}{C_0} \cdot 100\% = \frac{A_t}{A_0} \cdot 100\% \quad C_r = \frac{C(t)}{C_0} \cdot 100\% = \frac{A_t^{465}}{A_0^{465}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где C₀ – начальная концентрация модельного вещества, C(t) – концентрация модельного вещества после облучения его УФ излучением в момент времени t, A₀ и A_t – оптическая плотность раствора модельного вещества в максимуме поглощения (λ=272 нм) до начала облучения и в момент времени t после начала облучения образца соответственно.

Константу скорости реакции фотодеградации k, определяли по формуле (2) по наклону графика зависимости логарифма концентрации ln(C_r) от времени:

$$\ln C_r = \ln \frac{C(t)}{C_0} = -kt. \quad (2)$$

Константу скорости реакции фотодеградации k использовали в качестве количественной характеристики фотокаталитической активности образцов.

Перед началом измерений проводились предварительные эксперименты для установления возможности уменьшения концентрации модельного вещества вследствие адсорбции его молекул на поверхности катализатора при отсутствии облучения (определение сорбционной емкости катализатора, темновое поглощение).

На рисунке 1 представлены результаты темновой (в отсутствии облучения ультрафиолетовым светом) адсорбции MO для фотокатализаторов на основе диоксида титана, синтезированных с использования первого (образец TiO₂-4) и второго (образец TiO₂-1) способа.

Как видно из рисунка 2, сорбционная емкость катализатора TiO₂-4 несколько выше, чем катализатора TiO₂-1.

На рисунке 2 представлена кинетика реакции фотодеградации MO в присутствии фотокатализаторов TiO₂-4 и TiO₂-1. Там же приведены рассчитанные по формуле (2) константы скорости реакции фотодеградации.

Результаты рамановских исследований показывают, что образец TiO₂, полученный вторым способом, состоит из фазы рутила без примеси анатаза, а полученный первым способом – из фазы анатаза.

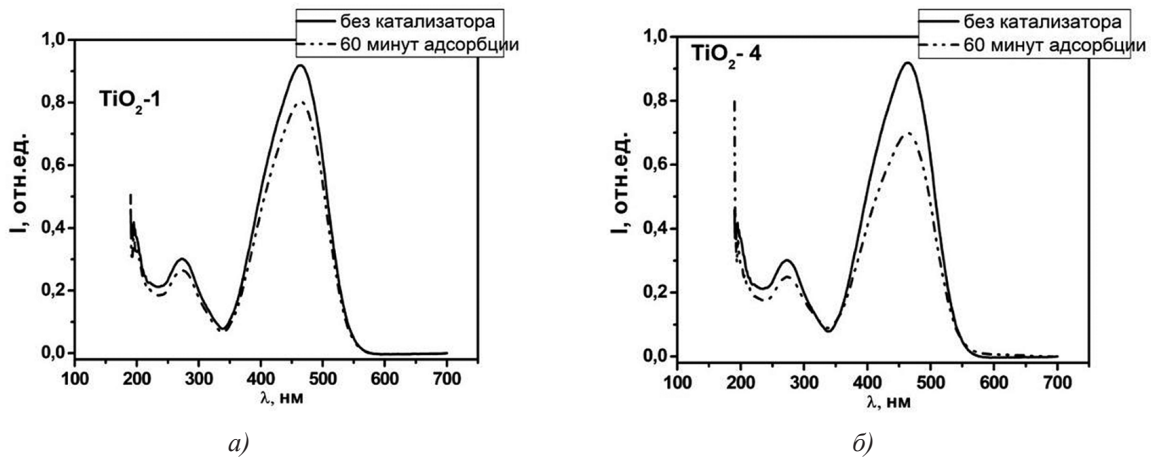


Рисунок 1 – Изменения спектров поглощения МО в результате темновой адсорбции на поверхности TiO_2-4 (а) и TiO_2-1 (б)

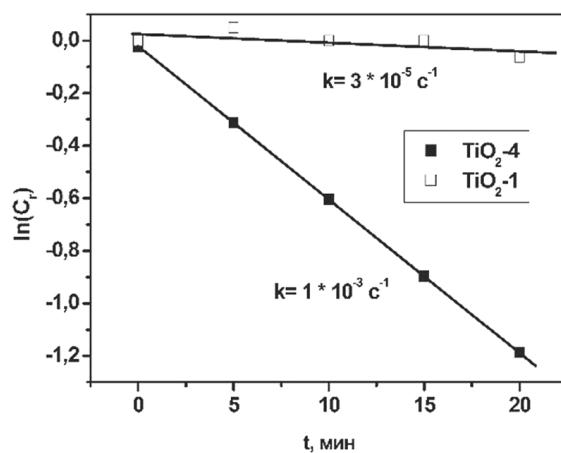
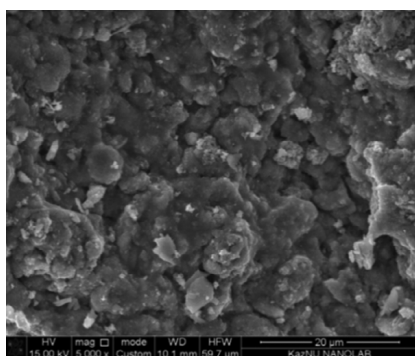
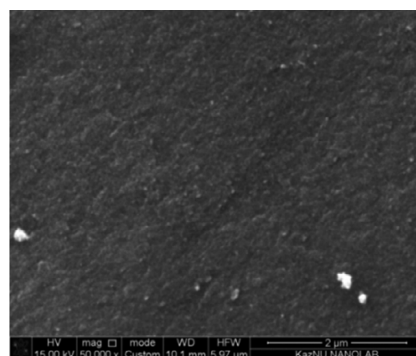


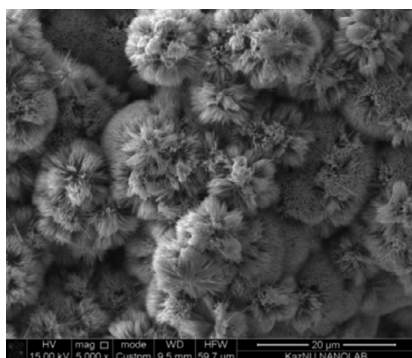
Рисунок 2 – кинетика реакции фотодegradации МО в присутствии фотокатализаторов TiO_2-4 и TiO_2-1



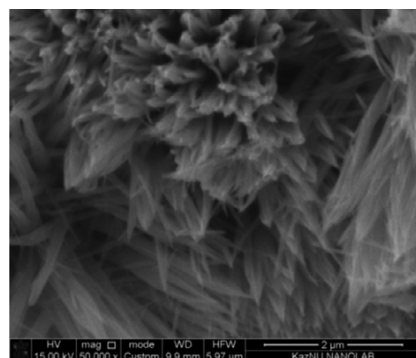
а)



б)



в)



г)

Рисунок 3 – СЭМ- изображения поверхности фотокатализаторов TiO_2-4 (а) и (б) и TiO_2-1 (в) и (г), полученные при различном увеличении

Анализ рентгенограмм образцов TiO₂-4 и TiO₂-1 вместе с рентгенограммами стандартных порошков TiO₂ фазы рутила и анатаса показывает, что образец TiO₂-1 представляет собой образец с решеткой рутила, а образец TiO₂-4 – анатаса. При этом линии рутила (TiO₂-1) имеют заметную полуширину, по которой можно оценить размеры нанокристаллических областей. Оценки по формуле Шеррера дают размеры 10.5 нм для рефлекса 110, 13 нм для рефлекса 101 и 8 нм для рефлекса 211 рутила.

На рисунке 3 представлены микрофотографии синтезированных образцов, полученных методом сканирующей электронной микроскопии.

Как видно из рисунка 3, образец TiO₂-1 состоит из тонких перьев длиной 2-3 мкм и поперечными размерами менее 50 нм и имеет более развитую наноструктуру по сравнению с образцом TiO₂-4, однако его фотокаталитическая активность ниже активности образца TiO₂-4.

Таким образом, выполненные исследования позволяют сделать вывод о том, что фаза диоксида титана является определяющим фактором для реакции фотодegradации MO.

Работа выполнена в рамках ГПНИ «Конвергенция-2025», задание 2.2.02, НИР 1 «Разработка основ комбинированного воздействия плазмы, электромагнитных полей и бихроматического лазерного излучения на материалы и биологические объекты для использования в новых технологиях» и НИР 8 «Создание научных основ плазмоактивированного взаимодействия наночастиц с поверхностью функциональных материалов с целью разработки новых методов направленного синтеза и модификации наноструктурированных каталитических материалов», а также гранта Министерства образования РБ по проекту «Фотокаталитические свойства диоксида титана, синтезированного гидротермальным методом».

ЛИТЕРАТУРА

1. Kansal, S.K. Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts / S. K. Kansal, M. Singh, D. Sud // Journal of hazardous materials. – 2007. – Vol. 141. – iss. 3. – P. 581–590.
2. Rajeshwar, K. Heterogeneous photocatalytic treatment of organic dyes in air and aqueous media / K. Rajeshwara, M.E. Osugi, W. Chanmanee, C.R. Chenthamarakshana, M.V.B. Zaroni, P. Kajitvichyanukul, R. Krishnan-Ayera // J. Photochem. Photobiol. – 2008. – Vol. 9. – P. 171–192.
3. Atmani, F. Synthetic Textile Effluent Removal by Skin Almonds Waste / F. Atmani, A. Bensmaili, N.Y. Mezenner // Journal of Environmental Science and Technology. – 2009. – Vol. 2. – P. 153–169.
4. Sarkar, S. Photocatalytic degradation of pharmaceutical wastes by alginate supported TiO₂ nanoparticles in packed bed photo reactor (PBPR) / S. Sarkar, S. Chakraborty and C. Bhattacharjee // Ecotoxicology and Environmental Safety. – 2015. – V. 121. – P. 263–270.
5. Guo, M. Hydrothermal growth of well-aligned ZnO nanorod arrays: Dependence of morphology and alignment ordering upon preparing conditions / Min Guo, Peng Diao, Shengmin Cai // J. Solid State Chem. – 2005. – Vol. 178. – P. 1864–1873.

АНАЛИЗ СОДЕРЖАНИЯ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В ПОДЗЕМНЫХ ВОДАХ ВБЛИЗИ ЗАКРЫТОГО ПОЛИГОНА КОММУНАЛЬНЫХ ОТХОДОВ МИНСКОЙ ОБЛАСТИ

ANALYSIS OF THE CONTENT OF POLLUTANTS IN GROUNDWATER NEAR THE CLOSED POLYGON OF SOLID WASTE IN MINSK REGION

А. Д. Никитич^{1,2}, В. М. Мисюченко^{1,2}

A. D. Nikitich^{1,2}, V. M. Misiuchenka^{1,2}

¹Белорусский государственный университет, БГУ, г. Минск, Республика Беларусь

²Учреждение образования «Международный государственный экологический институт имени А. Д. Сахарова» Белорусского государственного университета, МГЭИ им. А. Д. Сахарова БГУ, г. Минск, Республика Беларусь
kem@iseu.by, anastasianikitic@gmail.com

¹Belarusian State University, BSU, Minsk, Republic of Belarus

²International Sakharov Environmental Institute of Belarusian State University, ISEI BSU, Minsk, Republic of Belarus

Рассмотрено содержание загрязняющих веществ в подземных водах вблизи закрытого полигона коммунальных отходов Минской области в течение трех сезонов года – весна, лето и осень. Выявлено, что колебания содержания железа общего, сульфат-ионов, хлорид-ионов менялось незначительно по сезонам года. В то время как минерализация воды увеличилась с весеннего периода к осени, а содержание аммоний-ионов уменьшилось за исследуемый период. Наибольшими значениями характеризовалось содержание таких тяжелых металлов как цинк, медь и марганец, в то время как превышений содержания свинца, хрома, кадмия и ртути по сравнению с фоновой скважиной не выявлено за рассматриваемый период.