

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ
РАСТВОРОВ

УДК 546.824-31:544.723.2

НАНОРАЗМЕРНЫЙ ДИОКСИД ТИТАНА ДЛЯ УДАЛЕНИЯ Cr(VI) И As(III)
ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

© 2022 г. Д. П. Ординарцев^{a,*}, Н. В. Печищева^a, А. А. Валеева^c, П. В. Зайцева^a,
А. Д. Коробицына^a, А. А. Белозерова^a, А. А. Сушникова^{a,b}, С. А. Петрова^a,
К. Ю. Шуняев^a, А. А. Ремпель^a

^a Институт металлургии УрО РАН, 620016 Екатеринбург, Россия

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

^c Институт химии твердого тела УрО РАН, 620108, Екатеринбург, Россия

*e-mail: denis_ordinartsev@mail.ru

Поступила в редакцию 23.03.2022 г.

После доработки 13.04.2022 г.

Принята к публикации 20.04.2022 г.

Представлены результаты исследования физико-химических свойств наноразмерных сорбентов с кристаллической структурой анатаза и рутила, приготовленных методом высокоэнергетического размола из порошков диоксида титана соответствующих модификаций. Морфология, фазовый состав, свойства поверхности изучены методами СЭМ, РСА, РФЭС. Измерен ζ -потенциал суспензий сорбентов в зависимости от pH, точка нулевого заряда измерена методом “сдвига pH”. Установлено, что размол в течение 8 ч в среде изопропилового спирта приводил к существенному увеличению количества кристаллитов с размером менее 10 нм, т.е. значительно улучшал сорбционные свойства диоксида титана по отношению к экотоксикантам – ионам гексавалентного хрома и трехвалентного мышьяка – по сравнению с исходным материалом. Максимальное удаление Cr(VI) из водных растворов достигнуто в среде ацетатного буфера при pH 5, As(III) – в солянокислой среде при pH 2–3. Предложен механизм адсорбции.

Ключевые слова: высокоэнергетический размол, диоксид титана, адсорбция Cr(VI) и As(III)

DOI: 10.31857/S0044453722110231

Мышьяк и хром – загрязнители поверхностных и подземных вод промышленно развитых регионов, поступающие в окружающую среду с продуктами сжигания топлива, промышленными стоками, из отвалов переработки руд и шламохранилищ. Cr(VI) и As(III) – наиболее токсичные формы мышьяка и хрома [1]; TiO₂ – распространенный сорбционный материал, который отличается низкой стоимостью, безопасностью для окружающей среды и химической стабильностью. Наноразмерные частицы TiO₂ в водных суспензиях обладают адсорбционными свойствами благодаря образованию поверхностных гидроксильных групп [2], эти свойства зависят от кристаллической модификации и метода синтеза TiO₂. Сорбция хрома и мышьяка на TiO₂, химически синтезированном различными способами, исследована в [3, 4]. Высокоэнергетический размол крупнокристаллического порошка – доступный метод получения наноструктурированного TiO₂ без многостадийного химического синтеза и без использования токсичных реактивов. В работах [5, 6] было показано улучшение сорбционных

свойств TiO₂ после такого размола к некоторым ионам металлов и красителям.

В данной работе изучено влияние размола на сорбционное поведение двух модификаций TiO₂ – анатаза и рутила – по отношению к ионам Cr(VI) и As(III). Образцы охарактеризованы методами сканирующей электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Исследовано, как продолжительность размола влияет на кристаллическую модификацию TiO₂ и размер областей когерентного рассеяния, удельную площадь поверхности, на электрокинетический потенциал и значение pH точки нулевого заряда, определенное методом “сдвига pH”. Рассмотрено, как характеристики образцов связаны с их сорбционными свойствами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Размол исследуемых образцов (R0 – рутил, ООО “Компонент-реактив” и A0 – анатаз, Sigma Aldrich, 99.8%) проводили в планетарной шаровой мельнице Retsch PM 200. Материал гарниту-

ры — ZrO_2 , стабилизированный Y_2O_3 . Массовое соотношение измельчающих шаров и порошка TiO_2 — 10 : 1. Размол проводили в изопропиловом спирте; скорость вращения опорного диска — 500 об./мин при продолжительности размола 4 и 8 ч с реверсом. Для предотвращения нагрева каждые 10 мин делали 15-минутные остановки. Образцы рутила и анатаза исходные и после размола в течение разного времени обозначены нами как образцы серии R (R0, R4, R8) и образцы серии A (A0, A4, A8), соответственно.

Для сравнения свойств использовали коммерчески доступный образец диоксида титана марки Hombifine N (Sachtleben Chemie GmbH), модификация — 100% анатаз.

Фазовый состав образцов определяли методом порошковой рентгеновской дифракции. Съемку дифрактограмм проводили при комнатной температуре на дифрактометре D8 ADVANCE ($CuK\alpha$ -излучение, 30 кВ, 40 мА, детектор VANTEC-1, β -фильтр). Данные записывали в интервале углов $5-102^\circ$ с шагом 0.021° по 2θ и экспозицией в точке 1487 с. Фазовый анализ определяли 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.

Морфологию изучали на двухлучевом сканирующем электронном микроскопе TESCAN SOLARIS FE-SEM (TESCAN, Чехия) с ускоряющим напряжением 20 кВ в режиме вторичных электронов.

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 $AlK\alpha$ (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 $Ti2p_{3/2}$ с энергией связи 459.0 эВ.

Удельную площадь поверхности всех образцов измеряли методом БЭТ на анализаторе Nova 1200e (Quantachrome Instruments, США) с предварительной дегазацией при $150^\circ C$ в течение 60 мин.

Точку нулевого заряда сорбентов методом “сдвига pH” определяли аналогично методике, описанной в [7]. В данной работе использовали

0.1 М раствор $NaNO_3$, 0.1 г сорбента и время суспензирования (перемешивания) — 48 ч. После размола перед суспензированием образцы диоксида титана хранили 2–3 недели в герметичной емкости.

Определение электрокинетического потенциала образцов сорбентов в виде суспензий с различным значением pH, приготовленных таким же образом, как для определения pH_{PZC} , проводили на анализаторе DelsaNanoC. В основе определения лежит измерение электрофоретической подвижности частиц с использованием эффекта Доплера. Изоэлектрическую точку (pH_{iep}) определяли из пересечения графика $\xi = f(pH)$ с осью абсцисс.

Исследование адсорбции

Начальная концентрация растворов Cr(VI) — 50 мг/л. Основной раствор Cr(VI) 500 мг/л готовили растворением 0.3525 г $K_2Cr_2O_7$ в 250 мл деионизованной воды и разбавляли ацетатным буфером с pH от 4.0 до 6.3. Начальная концентрация растворов мышьяка — 10 мг/л. Основной раствор As(III) 1000 мг/л, приготовленный растворением 0.5602 г $Na_3AsO_3 \cdot H_2O$ в 200 мл деионизованной воды, разбавляли, доводя до необходимого значения pH в интервале от 1 до 12 растворами NaOH и HCl.

Сорбцию проводили в ротационном смесителе 0.05 г (для As) и 0.25 мг (для Cr) сорбента в 15 мл раствора в течение 3 ч. Сорбенты от растворов отделяли на центрифуге ОПн-8 на скорости 8000 об./мин в течение 15 мин. Концентрацию мышьяка и хрома после сорбции определяли на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой SpectroBlue (Spectro Analytical Instruments) с использованием спектральных линий мышьяка (189.042 нм) и хрома (267.716 нм).

Степень адсорбции (R , %) Cr(VI) и As(III) вычисляли по формуле:

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

где C_0 — начальная концентрация, мг/л; C_e — равновесная концентрация, мг/л.

Равновесную сорбционную емкость — количество адсорбированного элемента 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.

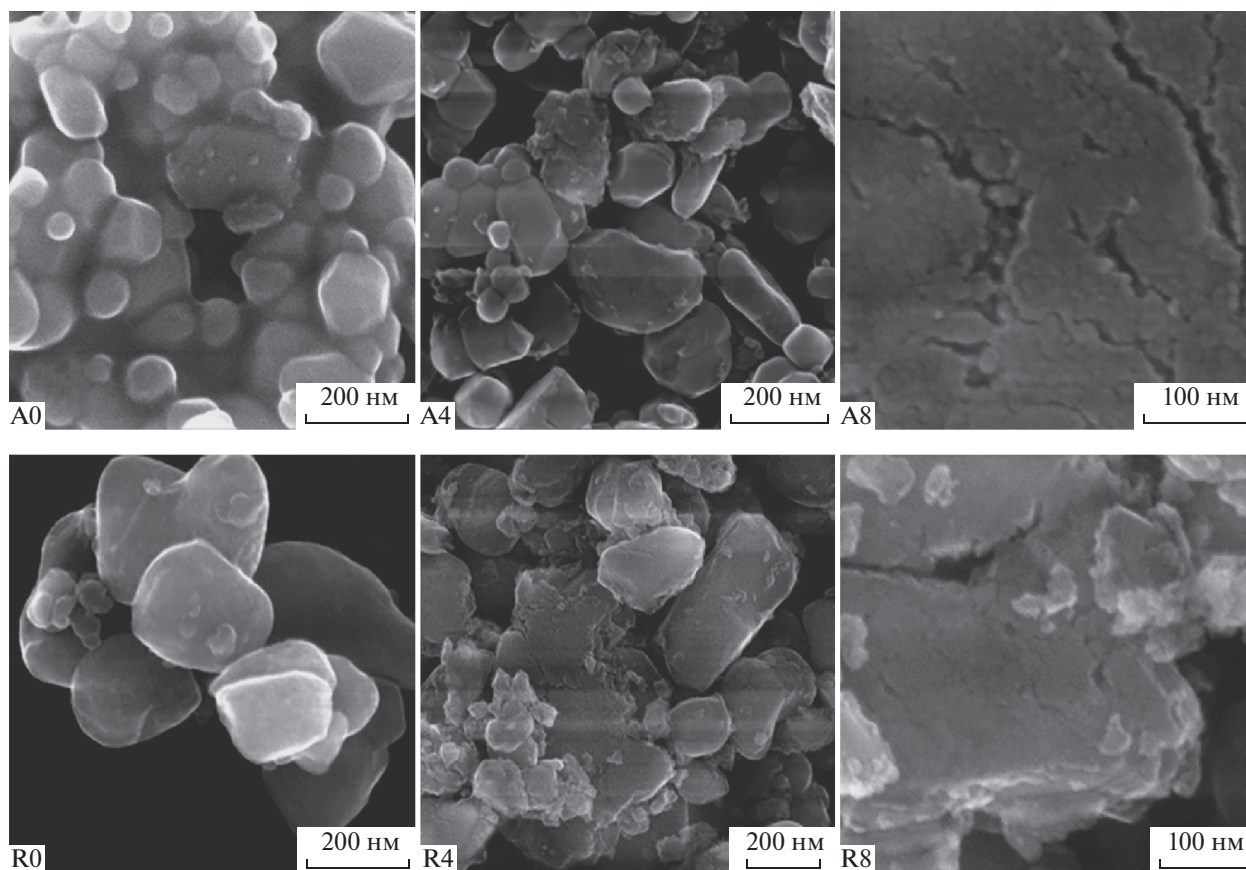


Рис. 1. Микрофотографии исследуемых образцов.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Характеризация сорбентов

Согласно данным микроскопии (рис. 1), исходный образец R0 состоит из округлых частиц размерами ~ 100 нм, образующих дендритоподобные агломераты микронных размеров. На поверхности агломератов наблюдаются кристаллиты от 10 до 50 нм. После 4 ч размла размер основных агломератов не изменился, однако на поверхности крупных кристаллитов наблюдается существенно большее число частиц с размерами ~ 10 нм. Размол в течение 8 ч привел к образованию микротрещин и пористой структуры, наночастицы на поверхности также несколько уменьшились в размерах. Образец A0 состоит из округлых частиц размерами от 20 до 200 нм, образующих агломераты с размерами порядка нескольких микрон. После размла в течение 4–8 ч на поверхности крупных кристаллитов наблюдаются нанометровые частицы (10–20 нм), начинают наблюдаться микротрещины и зернистость поверхности. Размер зерен при этом ~ 5 –10 нм.

В спектрах РФЭС образцов серий А и R обнаружены пики, соответствующие Ti, O и C, а также относящиеся к примесным элементам. Относи-

тельные концентрации элементов в приповерхностном слое образцов, определенные методом РФЭС, представлены в табл. 1. В образцах серии А содержание примесей незначительное. Образец R0 содержит на поверхности существенное количество Al и Si, после размла концентрация Al и Si на поверхности падает, что, вероятно, связано с их диффузией в объем сорбента. Химический анализ образцов серии R методом ИСП-АЭС также показал наличие в них значительных примесей Al и Si – 1.54 и 0.67 мас. % соответственно в R0, причем при размле содержание примесей меняется несущественно (до 1.42 и 0.94 мас. % Al и Si в R8). В то же время размол приводит к появлению Zr на поверхности.

$2p$ -Уровень титана вследствие спин-орбитального взаимодействия расщепляется на два подуровня $Ti2p_{3/2}$ и $Ti2p_{1/2}$, спин-орбитальное расщепление составляет 5.66 эВ. Пик $Ti2p_{3/2}$ имеет симметричную форму, при этом энергия связи $Ti2p_{3/2}$ составляет 459.0 эВ, что соответствует титану в состоянии Ti^{4+} в структуре TiO_2 . В работах [8, 9] для TiO_2 приводятся значения энергии связи $Ti2p_{3/2}$ в диапазоне 458.7–459.2 эВ, для титана в состоянии Ti^{3+} – в диапазоне 456.2–457.4 эВ. Так-

Таблица 1. Относительные атомные концентрации элементов в приповерхностном слое образцов и энергия связи Ti2p, O1s и C1s

Образец	[Ti ³⁺]	[C]	[O]	Примеси			Энергия связи, эВ		
							Ti ³⁺ Ti2p _{3/2}	O1s	C1s
A0	0.01	2.38	3.25	[S] 0.03	[P] 0.12	[K] 0.12	—	530.3	285.3
A4	0.08	4.81	3.35	0.02	0.06	0.02	457.8	530.3	285.2
A8	0.11	6.18	3.56	0.02	0.05	0.01	457.8	530.3	285.2
R0	0.04	8.80	12.20	[Al] 2.66	[Si] 0.67	[Zr] 0.00	457.8	530.3	285.3
R4	0.05	4.98	5.44	0.62	0.17	0.04	457.8	530.2	285.3
R8	0.05	7.55	5.46	0.46	0.31	0.04	457.8	530.3	285.3

Примечание. Все соотношения нормированы на [Ti].

Таблица 2. Результаты определения фазового состава, характеристик поверхности и адсорбции исследуемых образцов

Образец	Фазовый состав (основные фазы)			Средний размер ОКР, нм	S, м ² /г	pH _{iep}	pH _{pzc}	Характеристики сорбции			
	Фаза	Содержание, %	Размер ОКР, нм					As(III), pH 3		Cr(VI), pH 5	
								q _e , мг/г	R, %	q _e , мг/г	R, %
R0	Рутил	95.6	120	117.8	8	4.8	6.5	0.6	19.5	0.02	0.8
	Анализ	4.4	70								
R4	Рутил	55.9	53.4	33.5	21	4.4	6.4	2.6	88.3	0.3	9.1
	Рутил	43.6	7.9								
R8	Анализ	0.5	40	30.6	30	3.3	6.2	2.9	95.5	0.5	17.9
	Рутил	47.4	53								
A0	Рутил	50.1	7	70.7	8	3.5	5.8	0.3	10.7	0	0
	Анализ	2.5	80								
A4	Рутил	1.6	110	61.9	16	4.8	6.1	2.2	74.5	0.06	2.1
	Анализ	98.5	70								
A8	Рутил	1.3	53	66.0	31	3.2	6.3	2.7	91.9	0.4	13.2
	TiO ₂ (Pbcn)	39.7	5								
H*	Анализ	55.7	115	10	260	н/о	н/о	3.0	99.5	2.5	82.4
	Анализ	100	10								

Обозначение: H* – Hombifine N.

же в спектрах Ti2p титана всех образцов, за исключением A0, наблюдается малоинтенсивный дублет в районе меньших энергий связи (энергия связи Ti2p_{3/2} составляет 457.8 эВ), который, согласно литературным данным, может быть отнесен к титану в состоянии Ti³⁺. Спектры O1s описываются несколькими пиками, соответствующими кислороду в различном окружении. Пик O1s в районе 530.3 эВ относится к кислороду в

структуре TiO₂, пик в спектрах O1s в районе 531.9 эВ для образцов серии А относится к поверхностным OH-, сульфатным/сульфитным, фосфатным группам, пик в районе и 533.6 эВ – к адсорбированной воде. Для образцов серии R в спектрах O1s наблюдается широкий пик в районе 532.1–532.3 эВ, который относится к кислороду в составе примесных оксидов Al₂O₃, ZrO₂ и SiO₂.

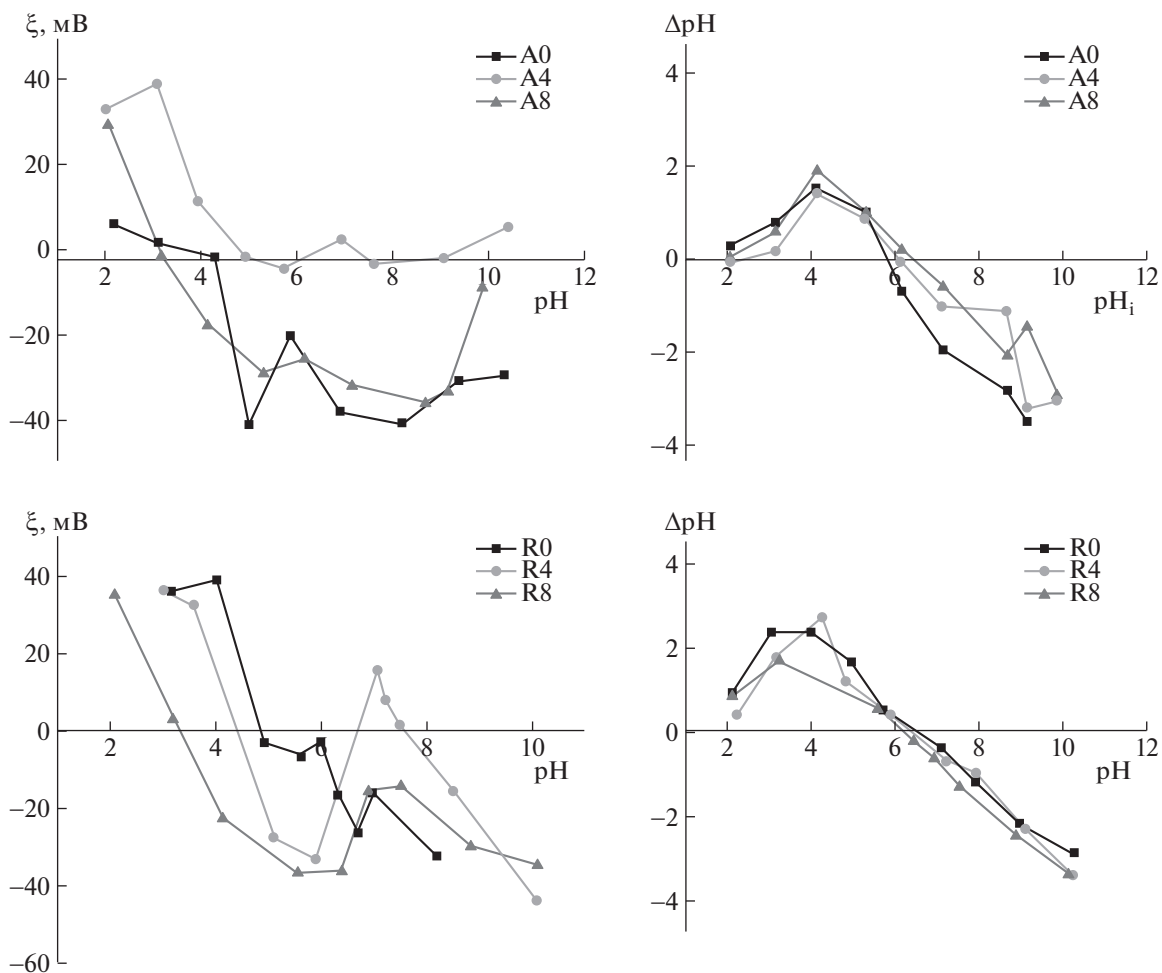


Рис. 2. Электрокинетические кривые исследуемых образцов, а также зависимости для определения pH_{PZC} методом “сдвига pH”.

Результаты определения удельной площади поверхности (S) методом БЭТ, определения фазового состава и размеров областей когерентного рассеяния (ОКР) приведены в табл. 2.

Из табл. 2 следует, что при размолке образцов R0 и A0 их удельная поверхность увеличилась в ~ 3.8 раза, несколько увеличилась доля рутила в образце R8, в образце A8 анатаз перешел в модификацию TiO_2 высокого давления. Доля кристаллитов с размером менее 10 нм после 8 ч размолки достигла для R8 – 50.1%, для A8 – 39.7%, средний размер ОКР в результате меньше у R8, чем у A8.

Определение pH изoeлектрической точки и точки нулевого заряда сорбентов

Поверхность раздела твердое/жидкость имеет зависящий от pH поверхностный заряд, обычно положительный при низких значениях pH и отрицательный при высоких. Его знак и величина влияют на взаимодействие с ионами, присутствующими в растворе, и на физические свойства дисперсий, например, их устойчивость к коагуляции. Поэтому значение pH_0 , при котором общий заряд равен нулю, – важная характеристика твердых поверхностей. Величину pH_0 , полученную посредством электрокинетических измерений, обозначают pH_{IEP} , полученную методом потенциометрического титрования – pH_{PZC} (pH_0 , определенную методом “сдвига pH”, можно считать в первом приближении величиной pH_{PZC}) [8]. Результаты определения pH_{IEP} и pH_{PZC} исследуемых образцов приведены на рис. 2, а также в табл. 2.

Как видим, ξ -потенциал образца A0 положителен при $pH < 3.5$, образца R0 – при $pH < 5$. Значение pH_{IEP} обоих исходных образцов находится несколько ниже, чем обычно у образцов TiO_2 . Так, в обзоре [10] можно видеть, что наиболее часто встречаются значения pH_{IEP} 6.0 ± 0.5 . Возможно, низкие значения pH_{IEP} связаны с загрязнением поверхности исследуемых образцов, о котором

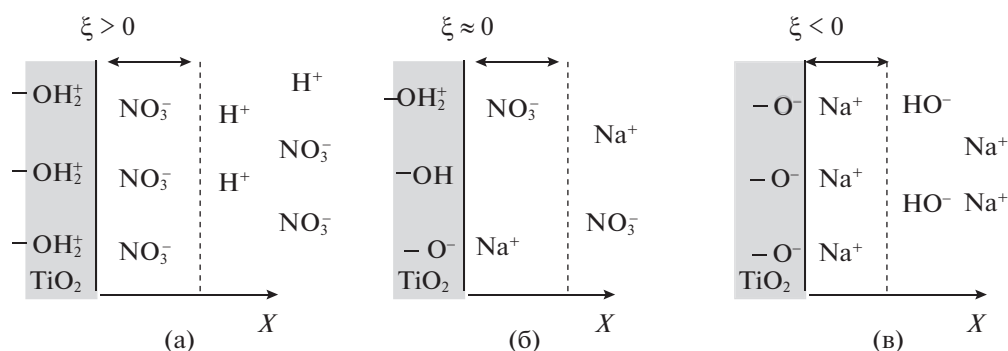


Рис. 3. ДЭС в зависимости от величины ξ -потенциала.

свидетельствуют приведенные выше результаты РФЭС. На такую возможность указывается, например, в [11]. В результате размола pH_{IEP} рутила смещается в более кислую область ($\text{pH}_{\text{PZC}} \sim 3$ у R8), у анатаза в целом тоже, хотя картина не столь однозначна. Зависимость ξ -потенциала от pH имеет сложную форму: наблюдаются минимумы и максимумы и даже изменение знака потенциала для образцов A4 и R4. Такое поведение электрокинетических кривых характерно, скорее, для образцов TiO_2 в случае специфического взаимодействия с многозарядными анионами либо анионными ПАВ [12]. По нашему мнению, возможные причины подобной формы электрокинетических кривых:

- различный состав и количество поверхностных примесей в исходных образцах, содержание которых изменяется в процессе размола;
- довольно высокая ионная сила раствора (данные о монотонно уменьшающемся ξ -потенциале в зависимости от pH получают обычно, при использовании фоновых растворов электролитов с концентрацией 0.01–0.001 М);
- увеличение поверхностной энергии частиц сорбента и их способности образовывать агрегаты под влиянием механоактивации.

В целом характер изменения ξ -потенциала образцов серий А и R в зависимости от pH схож, и ДЭС их частиц в водных растворах, вероятно, имеет схожее строение.

Зависимости сдвига pH раствора от его начального значения для образцов серий А и R имеют сходный вид. Положение pH_{PZC} мало отличается в зависимости от модификации TiO_2 и времени размола и находится в типичном для образцов TiO_2 диапазоне pH 5.8–6.5 [10], выше значений pH_{IEP} . Отличие значений pH_{PZC} и pH_{IEP} свидетельствует о том, что в формировании ДЭС, помимо H^+ и OH^- , участвуют и другие ионы, присутствующие в растворе. Таким образом, pH_{PZC} – характеристика, которая меньше, чем pH_{IEP} , за-

висит от дисперсности образцов и склонности к агрегации, менее чувствительна к загрязнениям поверхностного слоя и к явлениям, происходящим в процессе высокоэнергетического помола.

Можно предложить схему строения ДЭС исследуемых образцов, приведенную на рис. 3. В целом, для всех исследуемых образцов справедливо следующее: при $\text{pH} < 3$ их поверхность положительно заряжена.

Сорбционные свойства образцов анатаза и рутила

На рис. 4 приведена зависимость степени сорбции Cr(VI) и As(III) от pH на исследуемых образцах. Максимум адсорбции Cr(VI) находится при pH 5–6. Используя схему строения ДЭС, можно предположить следующий механизм адсорбции Cr(VI) на исследуемых образцах. Согласно диаграмме состояния ионов Cr(VI) в водных растворах [13], при pH 4–6 80% Cr(VI) существует в форме аниона HCrO_4^- и ~15% – в форме $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. В исследуемом интервале pH ξ -потенциал образцов диоксида титана преимущественно отрицателен (рис. 2), максимум отрицательного заряда приходится на pH 5–6. TiO_2 при этом не должен сорбировать анионы Cr(VI) по электростатическому механизму, однако для образца A8 наблюдается сорбция ~13%, для R8 ~ 18%.

Можно предположить, что Cr(VI) сорбируется именно в виде $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Анионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ способны деформировать ДЭС диоксида титана и сорбироваться на внутренней положительно заряженной обкладке ДЭС [7] (внутренняя обкладка ДЭС обозначена пунктирной линией на рис. 3). Оставшийся Cr(VI) в форме аниона HCrO_4^- не сорбируется, так как не может деформировать ДЭС, а при $\text{pH} < 4$, когда заряд поверхности положителен, этот анион не может конкурировать с ацетат-анионом ни зарядом, ни подвижностью, ни стерически более выгодным строением. Для образца A4 обнаружен пик адсорбции при pH 6, что связано с

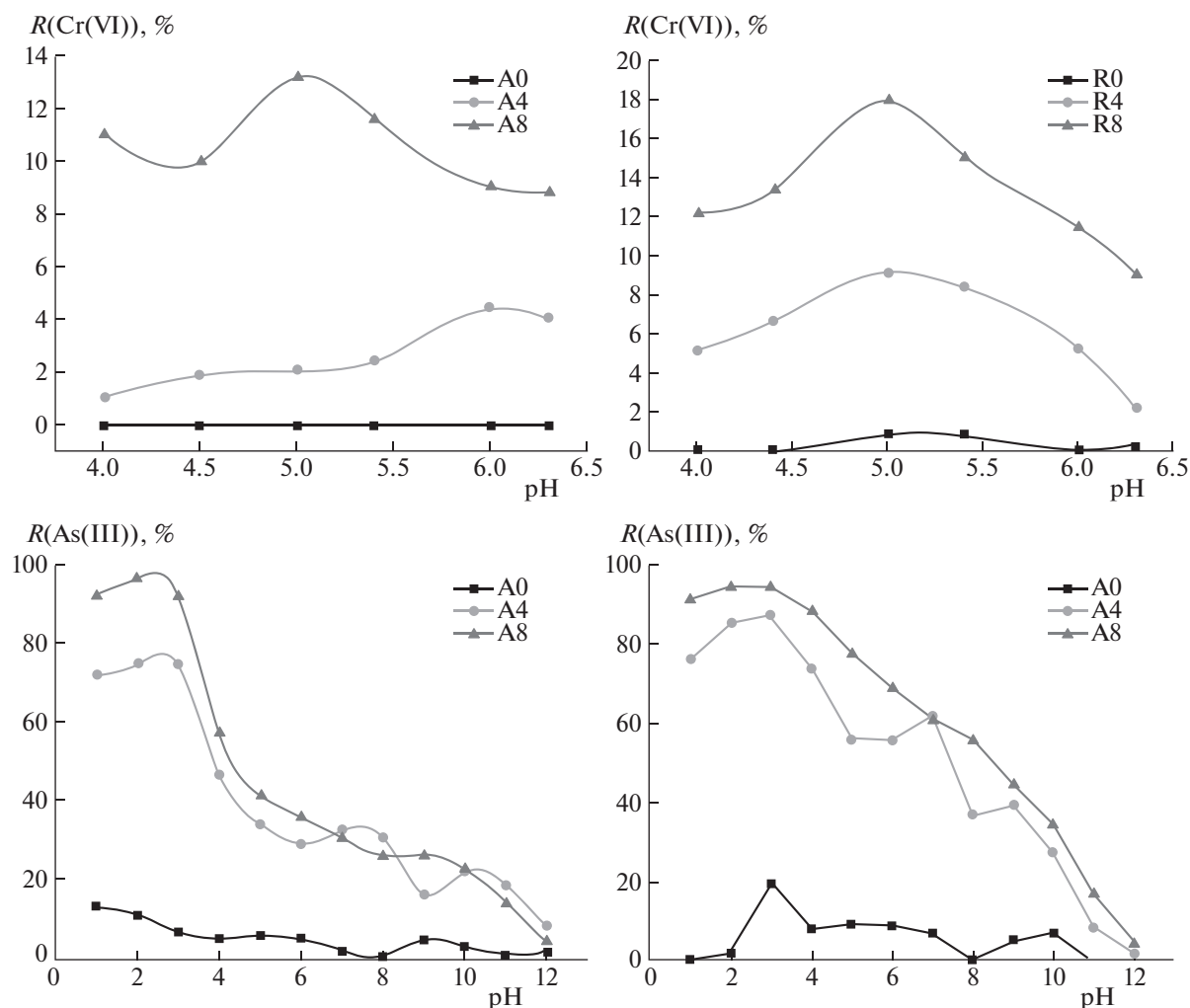


Рис. 4. Адсорбция Cr(VI) и As(III) на исследуемых образцах в зависимости от pH.

появлением в растворе ионов CrO_4^{2-} , которые сорбируются по аналогичному механизму, что и ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.

При адсорбции мышьяка на всех исследуемых образцах наблюдается максимум сорбции в диапазоне pH 1–3, в котором ξ -потенциал положителен, а $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$. В этом диапазоне pH As(III) может присутствовать в растворе в виде недиссоциированных молекул мышьяковистой кислоты H_3AsO_3 , так как константа ее диссоциации по первой ступени равна 9.23 [14]. Таким образом, As(III) не может электростатически сорбироваться на поверхности исследуемых образцов TiO_2 при pH 1–3. Обычно его максимум адсорбции фиксируют на диоксиде титана при pH ~ 7 –8, максимум для As(V) – при ~ 3 [14, 15]. Можно предположить, что в условиях эксперимента – при перемешивании растворов As(III), из которых предварительно не удален кислород, с TiO_2

при доступе воздуха – As(III) перешел в As(V). На такую возможность указано в работах [16, 17]. Преобладающими частицами для As(V) в диапазоне pH 2.3–6.8 являются анионы H_2AsO_4^- , и, вероятно, это именно они активно сорбируются по электростатическому механизму при pH 1–3 на положительно заряженной поверхности образцов серий A и R.

То, что в условиях нашего эксперимента As(III) перешел в As(V) в присутствии TiO_2 еще до сорбции, подтверждают данные рис. 5, на котором изображены зависимости степени сорбции As(III) и As(V) на образце A8 от pH. Можно видеть, что эти зависимости практически совпадают. Для сравнения на рис. 5 приведены зависимости адсорбции Cr(VI) и Cr(III) от pH на A8, можно видеть существенное их различие. Вероятно, Cr(III) хорошо сорбируется на отрицательно заряженной поверхности TiO_2 , поскольку присутствует в растворе в форме катиона Cr^{3+} . Это со-

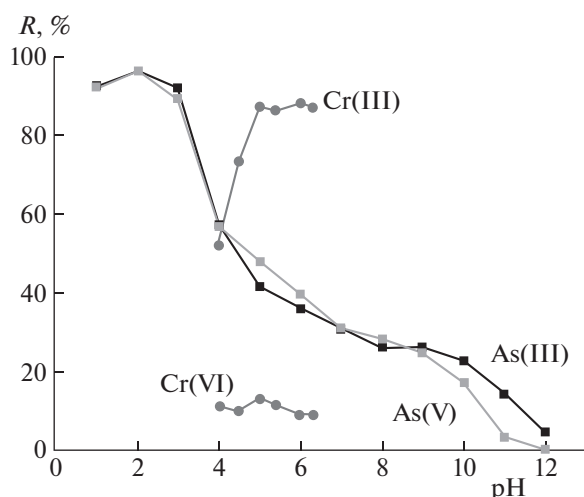


Рис. 5. Сорбция As(III) и As(V) на образце A8 и сорбция Cr(III) и Cr(VI) на образце A8.

гласуется с предложенным нами механизмом адсорбции (при pH > 3 поверхность A8 заряжена отрицательно).

Интересны пики адсорбции As(III) на образцах A4 и R4 (рис. 4) при pH 7, которым соответствуют пики ξ -потенциала на рис. 4. В этой области pH находится вторая ступень диссоциации мышьяковой кислоты.

В табл. 2 можно видеть значения максимальной степени сорбции и сорбционной емкости ионов As(III) и Cr(VI) на исследуемых образцах в условиях эксперимента, для сравнения приведены аналогичные характеристики для коммерческого катализатора Hombifine N. Исходные R0 и A0 мало сорбируют ионы Cr(VI) и As(III), но после высокоэнергетического размола степень сорбции и емкость сорбентов возрастают, что коррелирует с увеличением удельной площади поверхности (табл. 2). Емкость R8 и A8 по отношению к мышьяку (2.9 и 2.7 мг/г соответственно) ненамного отличаются от емкости Hombifine N (3.0 мг/г), удельная поверхность которого гораздо больше. По отношению к хрому наблюдается значительная разница емкости — 0.50 и 0.40 мг/г для образцов R8 и A8 соответственно и 2.5 мг/г для Hombifine N, она практически линейно зависит от площади поверхности. Это также может быть свидетельством различия механизма сорбции As(III) и Cr(VI).

Максимальная сорбционная емкость образцов серии R в условиях эксперимента несколько выше, чем у образцов серии A, и по отношению к хрому, и по отношению к мышьяку, хотя удельная площадь их поверхности отличается незначительно. Одной из причин может быть большее содержание кристаллитов малых размеров и меньший средний размер ОКР у образцов R4, R8 (см.

табл. 2, R8 содержит 50% кристаллитов с ОКР менее 10 нм). В пользу этого предположения могут служить данные работы [18], где рутил с размерами ОКР 14–15 нм, размолотый в воздушной атмосфере без добавления изопропилового спирта, имел сорбционную емкость по отношению к мышьяку(III) 164 мг/г. В работе [2] также отмечена важность высокой доли кристаллитов с размерами до 10 нм для проявления диоксидом титана высокой сорбционной способности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, показана эффективность высокоэнергетического размола для интенсификации сорбционных свойств анатаза и рутила по отношению к экотоксикантам — ионам Cr(VI) и As(III). Размол в течение 8 ч приводил к увеличению поверхности образцов обеих модификаций в ~4 раза, снижению среднего размера ОКР рутила в ~4 раза, анатаза — на 6%. Сорбционная активность размолотых материалов увеличилась по отношению к Cr(VI) у рутила — более чем в 20 раз в установленных оптимальных условиях, исходный образец анатаза стал сорбировать Cr(VI) только после размола. По отношению к As(III) у рутила сорбционная емкость возросла в ~5 раз, у анатаза — в 9.

Было установлено, что характеристики заряда поверхности — pH_{PZC} и pH_{iep} — по-разному реагируют на размол. Значение pH_{PZC} почти не изменяется при размоле, величина pH_{iep} больше подвержена влиянию изменений поверхности, происходящих под влиянием высокоэнергетического размола — увеличению дисперсности, склонности к агрегации, изменению степени загрязненности поверхности. Эти две величины не совпадают, $pH_{PZC} > pH_{iep}$, что указывает на то, что в формировании двойного электрического слоя участвуют не только pH-определяющие ионы. Поведение электрокинетических кривых коррелирует с изменением степени адсорбции Cr(VI) и As(III) в зависимости от pH. Их сопоставление с информацией о кислотно-основных равновесиях ионов хрома и мышьяка в водных растворах позволило предположить различные для Cr(VI) и As(III) механизмы адсорбции экотоксикантов на поверхности исследуемых образцов. Сделано предположение, что As(III) предварительно каталитически окисляется до As(V) и максимально сорбируется при значении pH от 2 до 3 на положительно заряженной поверхности диоксида титана в виде аниона $H_2AsO_4^-$. Максимальная сорбция Cr(VI) наблюдается при pH 5, он сорбируется в виде двузарядных анионов $Cr_2O_7^{2-}$, деформируя двойной электрический слой, на внутренней его обкладке.

В перспективе планируется исследовать, как влияет освещение на сорбцию Cr(VI) и As(III) на образцах рутила и анатаза, подвергнутых высокоэнергетическому помолу.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке РНФ 21-73-20039 с использованием оборудования ЦКП ИК СО РАН и ЦКП Урал-М. Отдельную благодарность коллектив авторов выражает А.В. Вараксину за помощь в определении удельной поверхности диоксида титана.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Rivas B., Urbano B., Bryjaletal M.* Occurrence and Toxicity of Arsenic and Chromium / in: *Innovative Materials and Methods for Water Treatment: Solutions for Arsenic and Chromium Removal*. Ed. by M. Bryaket al. L., 2016. 488 p.
2. *Demina P.A., Zybinskii A.M., Kuz'micheva G.M. et al.* // *Crystallogr. Rep.* 2014. V. 59. P. 430. <https://doi.org/10.1134/S1063774514030079>
3. *Kurttekin B., Özer D., Altuntaş Öztaş N.* // *Turk. J. Chem.* 2019. V. 43. P. 492. <https://doi.org/10.3906/kim-1808-6>
4. *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>
5. *Мельчакова О.В., Печищева Н.В., Коробицына А.Д.* // *Цветные металлы*. 2019. № 1. С. 32. <https://doi.org/10.17580/tsm.2019.01.05>
6. *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>
7. *Pechishcheva N., Korobitsyna A., Ordinartsev D. et al.* // *Sep. Sci. Technol.* 2022. V. 57. P. 180. <https://doi.org/10.1080/01496395.2021.1891436>
8. *Luan Z., Maes E.M., van der Heide P.A.W. et al.* // *Chem. Mater.* 1999. V. 11. P. 3680. <https://doi.org/10.1021/cm9905141>
9. *Kaichev V.V., Chesalov Y.A., Saraev A.A. et al.* // *J. Catal.* 2016. V. 338. P. 82. <https://doi.org/10.1016/j.jcat.2016.02.022>
10. *Kosmulski M.* *Adv. Colloid Interface Sci.* 2021. V. 296. 102519. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2021.102519>
11. *Khalameida S., Skwarek E., Janusz W. et al.* // *Cent. Eur. J. Chem.* 2014. V. 12. P. 1194. <https://doi.org/10.2478/s11532-014-0568-5>
12. *Kosmulski M., Mączka E., Ruchomski L.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2019. V. 533. P. 34. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2018.08.050>
13. *Balan C., Volf I., Bilba D.* // *Chem. Ind. & Chem. Eng. Q.* 2013. V.19. P. 615. <https://doi.org/10.2298/CICEQ120531095B>
14. *Wei Z., Liang K., Wu Y. et al.* // *J. Colloid Interface Sci.* 2016. V. 462 P. 252. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2015.10.018>
15. *Pena M.E., Korfiatis G.P., Patel M. et al.* // *Water Res.* 2005. V. 39. No 11. P. 2327. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2005.04.006>
16. *Foster A.L., Brown G.E., Parks G.A.* // *Environ. Sci. Technol.* 1998. V. 32. P. 1444. <https://doi.org/10.1021/es970846b>
17. *Bang S., Patel M., Lippincott L., Meng X.* // *Chemosphere.* 2005. V. 60. P. 389. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2004.12.008>
18. *Pechishcheva N., Belozeroва A., Shunyaev K.* // *Proceedings of 18th Israeli-Russian Bi-National Workshop on Optimization of the Composition, Structure and Properties of Metals, Oxides, Composites, Nano and Amorphous Materials.* Ein Bokek, 2019. P. 194.