

## КОМПОЗИТНИЙ АДСОРБЕНТ-ФОТОКАТАЛІЗАТОР НА ОСНОВІ АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ І ТИТАНУ (IV) ОКСИДУ

Іваненко І.М., Кезікова Ю.Є., Кух А.А., Нагаєвська С.Д.  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»  
пр. Перемоги 37, корп. 4, 03056, м. Київ,  
[irinaivanenko@hotmail.com](mailto:irinaivanenko@hotmail.com)

Серед багатьох поллютантів водних акваторій особливу увагу привертають барвники. У роботі оцінювалась можливість застосування композитного адсорбенту-фотокатализатора на основі продукційного активованого вугілля і оксиду титану (IV) для видалення барвників. Для отримання композитного адсорбенту-фотокатализатора використовувалось промислове активоване вугілля марки Norit SAE SUPER і титану (IV) оксид марки Evonik P25. Вихідне активоване вугілля обробляли концентрованим розчином перексиду водню для отримання окисненої модифікації, потім і вихідне, окиснене активоване вугілля змішували з титаном (IV) оксидом Evonik P25 у рівному співвідношенні, ретельно перетираючи в агатовій ступці протягом години, для отримання двох композитів. Адсорбційну ефективність синтезованих зразків проводили в статичних умовах і оцінювали за ступенем адсорбції азобарвника аніонного типу конго червоного, розраховуючи значення питомої адсорбції. Фотокаталітичну активність синтезованих зразків проводили в статичних умовах і оцінювали за ступенем знебарвлення розчину основного (катионного) органічного барвника метиленового синього, розраховуючи значення ступеня фотодеградації. Вихідне активоване вугілля, його окиснена модифікація, а також обидва отриманих композита показали практично однакову питому адсорбцію на рівні 38-40 мг/г по відношенню до барвника конго червоного, а ступінь адсорбційного вилучення для всіх досліджених в цьому експерименті зразків становив ~99,8%. По відношенню ж до метиленового синього не один з цих адсорбентів не показав помітної адсорбційної ємності. Ступінь фотокаталітичного розкладання барвника метиленового синього дослідженими фотокатализаторами зростав в міру збільшення тривалості процесу, причому отримані композитні фотокатализатори виявляли більшу фотокаталітичну активність по відношенню до барвника, в порівнянні з відомим промисловим  $\text{TiO}_2$  Evonik P25: найбільший досягнутий ступінь фотокаталітичного розкладання метиленового синього у присутності  $\text{TiO}_2$  Evonik P25 складав 44%, а для композитних фотокатализаторів 64 і 65%. *Ключові слова:* активоване вугілля, оксид титану, адсорбент, фотокатализатор, барвник.

**Composite adsorbent-photocatalyst based on activated carbon and titanium (IV) oxide. Ivanenko I., Kezikova Yu., Kukh A., Nahaievska S.** Among many pollutants of aquatic areas, dyes attract particular attention. In this paper, the possibility of using a composite adsorbent-photocatalyst based on the production activated carbon and titanium (IV) oxide for the removal of dyes was evaluated. To obtain a composite adsorbent-photocatalyst the industrial activated carbon Norit SAE SUPER and titanium (IV) oxide Evonik P25 were used. The initial activated carbon was treated with a concentrated solution of hydrogen peroxide to obtain an oxidized modification, then the initial and oxidised activated carbon were mixed with titanium (IV) oxide Evonik P25 in an equal ratio, carefully grinding in an agate mortar during an hour, for obtaining two composites. The adsorption efficiency of the synthesized samples was carried out under static conditions and was evaluated by the adsorption degree of anionic type of Congo red azo dye, calculating the values of specific adsorption. The photocatalytic activity of the synthesized samples was carried out under static conditions and evaluated by the bleaching degree of the basic (cationic) organic dye methylene blue, calculating value of the photodegradation degree. The initial activated carbon, its oxidized modification, as well as both the resulting composite showed almost the same specific adsorption at the level of 38-40 mg/g toward Congo red dye, and the adsorption degree for all studied in this experiment samples were ~99.8%. Noone of these adsorbents showed a noticeable adsorption capacity toward methylene blue. The degree of photocatalytic decomposition of methylene blue dye by the studied photocatalysts increased with increasing of the process duration; obtained composite photocatalysts exhibited a greater photocatalytic activity toward the dye comparing to the known industrial  $\text{TiO}_2$  Evonik P25: the highest level of methylene blue photodegradation in the presence of  $\text{TiO}_2$  Evonik P25 amounted to 44%, and for composite photocatalysts it was at the level of 64 and 65%. *Key words:* activated carbon, titanium oxide, adsorbent, photocatalyst, dye.

**Постановка проблеми.** Однією з найважливіших екологічних проблем світового масштабу є забруднення водних акваторій, прибережних зон та ґрунтів внаслідок роботи промислових підприємств. Серед багатьох поллютантів особливу увагу привертають барвники, оскільки більшість із них є токсичними та небезпечними для оточуючого середовища.

Основними джерелами забруднення барвниками є підприємства легкої, хімічної, целюлозно-паперової та фармацевтичної промисловості, оскільки вагома

частка таких підприємств скидає відпрацьовані води до водойм без належного очищення. Потрапляючи у довкілля, барвники забруднюють воду і оточуюче середовище, погіршують її органолептичні властивості, істотно впливають на здатність мешканців водойм до фотосинтезу, зменшують інтенсивність проникнення світла і можуть бути токсичними для деяких водних видів флори і фауни. У зв'язку з цим пошук шляхів ефективного вилучення барвників зі стічної води є наразі актуальним питанням.

У наш час розроблено багато різноманітних методів очищення стічних вод від барвників, в основу яких покладено фізико-хімічні або біохімічні процеси. Проте недосконалість існуючих технологій зумовлює необхідність пошуку альтернативних методів, які б забезпечували необхідний ступінь вилучення барвника. При такому підході одним з перспективних методів очищення стічних вод від барвників є метод очищення композитними вуглецевими адсорбентами-фотокаталізаторами.

На сьогоднішній день спостерігається зростаючий інтерес до фотокаталізаторів на основі оксиду титану (TiO<sub>2</sub>). Пов'язано це з тим, що фотокаталіз є досить недорогою і легко застосовуваною технологією, що не потребує високих витрат, але здатна вирішувати багато завдань. Для фотокаталізу потрібен сам каталізатор (TiO<sub>2</sub>) і сонячне світло або ультрафіолетове випромінювання [1–13].

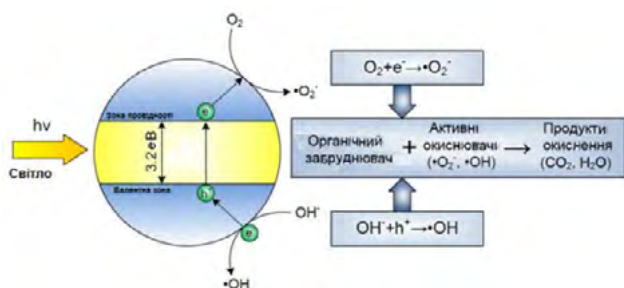


Рис. 1. Схематичне зображення процесу фотокаталітичного розкладання на поверхні часточок титану (IV) оксиду

Оксид титану при поглинанні кванта світла з енергією більше 3,2 eV (це світло з довжиною хвилі менше 390 нм – ультрафіолет) генерує вільні носії зарядів – негативні електрони і позитивні вакансії (дірки). Електрони і дірки, виходячи на поверхню TiO<sub>2</sub>, вступають в окиснювально-відновні реакції з киснем і парами води з повітря або водою [1]. В процесі цих реакцій утворюються сильні окиснювачі (O<sub>2</sub><sup>-</sup>, OH<sup>-</sup> і радикали), які вступають в безпосередню взаємодію з різними органічними забрудненнями, як це показано на Рис. 1. Утворення таких радикалів робить поверхню TiO<sub>2</sub> дуже сильним окиснювачем, що дозволяє розкласти шкідливі речовини шляхом їх фотокаталітичного окиснення до безпечних H<sub>2</sub>O і CO<sub>2</sub> [1].

**Метою** представленого дослідження було вивчення можливості застосування композитного адсорбенту-фотокаталізатору на основі продукційного активованого вугілля і оксиду титану (IV) для видалення барвників.

**Підготовка зразків та методи дослідження.** У роботі для отримання композитного адсорбенту-фотокаталізатору використовувалось промислове активоване вугілля марки Norit SAE SUPER, характеристики якого представлені в Табл. 1, а також титану (IV) оксид марки Evonik P25, основні характеристики якого наведені в табл. 2.

Вихідне активоване вугілля (AB<sub>in</sub>) обробили концентрованим розчином пероксиду водню для отримання окисненої модифікації (AB<sub>ox</sub>). І вихідне і окиснене активоване вугілля змішували з титаном (IV) оксидом Evonik P25 у співвідношенні 1:1, ретельно перетираючи в агатовій ступці протягом години, для отримання двох композитів AB<sub>in</sub>TiO<sub>2</sub> та AB<sub>ox</sub>TiO<sub>2</sub>.

Таблиця 1

**Фізико-хімічні властивості Norit SAE SUPER**

Характеристика	Значення
Йодне число	1050
Питома площа поверхні (БЕТ)	1150 м <sup>2</sup> /г
Насипна густина	425 кг/м <sup>3</sup>
Часточки з розміром >150 мкм	3% мас.
Ефективний діаметр D <sub>50</sub>	15 мкм
pH	лужний

Таблиця 2

**Фізико-хімічні властивості TiO<sub>2</sub> P25 Evonik**

Характеристика	Значення
Питома площа поверхні (БЕТ)	50±15 м <sup>2</sup> /г
pH	3,5-4,5
Насипна густина	130 г/дм <sup>3</sup>
Вологість (2 години при 105 °C)	≤1,5%
Втрата при розжарюванні	≤2,0%
Вміст TiO <sub>2</sub>	>99,5%

Адсорбційну ефективність синтезованих зразків досліджували в статичних умовах і оцінювали за ступенем адсорбції азобарвника аніонного типу конго червоного, формула якого та спектр поглинання представлені на Рис. 2. Вихідна концентрація модельного розчину барвника становила 150 мг/дм<sup>3</sup>. Залишкову концентрацію конго червоного визначала на спектрофотометрі UNICO 2150 при довжині хвилі поглинання 505 нм. Питому адсорбцію (G, mg/g) та ступінь адсорбції (X,%) розраховували за відповідними формулами:

$$G = V (C_0 - K C_p) / m, \quad (1)$$

$$X = (C_0 - C_p) / C_0, \quad (2)$$

де V – об'єм розчину барвника, дм<sup>3</sup>; m – маса адсорбента, г; C<sub>0</sub> – початкова концентрація барвника, мг/дм<sup>3</sup>; K – коефіцієнт розбавлення; C<sub>p</sub> – рівноважна концентрація барвника, мг/дм<sup>3</sup>.

Фотокаталітичну активність синтезованих зразків досліджували в статичних умовах і оцінювали за ступенем знебарвлення розчину основного (катионного) органічного барвника метиленового синього, структурна формула та спектр поглинання якого представлені на рис. 3. Лабораторна установка для дослідження фотокаталітичної активності складалась із магнітної мішалки, скляного стакану ємністю 70 см<sup>3</sup> та УФ лампи з довжиною хвилі 368 нм. Вихідна концентрації модельних розчинів барвника

становили 5 мг/дм<sup>3</sup> та 3 мг/дм<sup>3</sup>. Залишкову концентрацію метиленового синього визначала на спектрофотометрі UNICO 2150 при довжині хвилі поглинання 600 нм. Ступінь фотодеградації розраховували за формулою (2).

**Результати досліджень.** Результати адсорбційних досліджень представлені на рис. 4, на якому видно, що вихідне активоване вугілля, його окиснена модифікація, а також обидва отриманих композита показують практично однакову питому адсорбцію на рівні 38-40 мг/г по відношенню до барвника конго червоного. Ступінь адсорбційного вилучення для всіх досліджених в цьому експерименті зразків сягав ~99,8%. По відношенню ж до метиленового синього не один з цих адсорбентів не показав помітної адсорбційної ємності.

Результати фотокаталітичних досліджень представлені на Рис. 5, на якому видно, що ступінь фото-

каталітичного розкладання барвника метиленового синього дослідженими фотокаталізаторами зростає в міру збільшення тривалості процесу. Також видно, що отримані композитні фотокаталізатори виявляють більшу фотокаталітичну активність по відношенню до барвника, в порівнянні з відомим промисловим TiO<sub>2</sub> Evonik P25. Найбільший досягнутий ступінь фотокаталітичного розкладання метиленового синього у присутності TiO<sub>2</sub> Evonik P25 становить 44%, а для композитних фотокаталізаторів він складає 64 і 65%.

Це відбувається завдяки поєднанню властивостей двох матеріалів, на основі яких отримано композити, і рівномірному розподіленню фотокаталітичних центрів, представлених частинками TiO<sub>2</sub>, на розвиненій поверхні вуглецевого носія, внаслідок чого відбувається поєднання двох гетерогенних процесів – адсорбційного та фотокаталітичного.

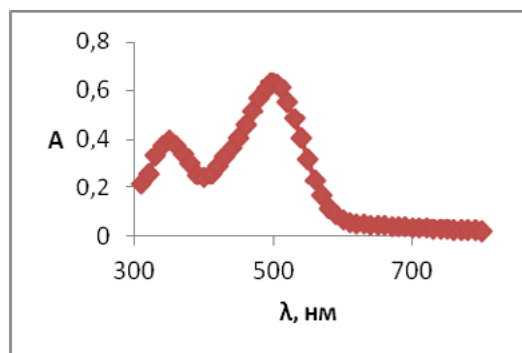
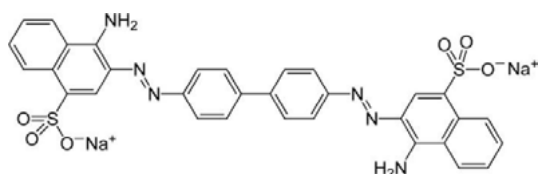


Рис. 2. Формула та спектр поглинання азобарвника конго червоного

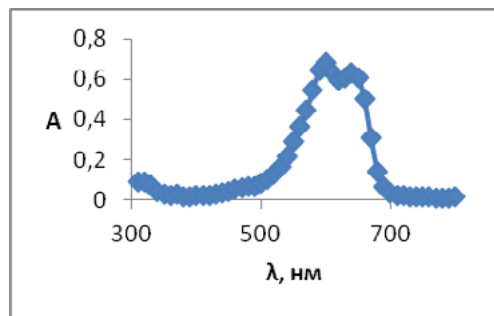


Рис. 3. Формула та спектр поглинання барвника метиленового синього

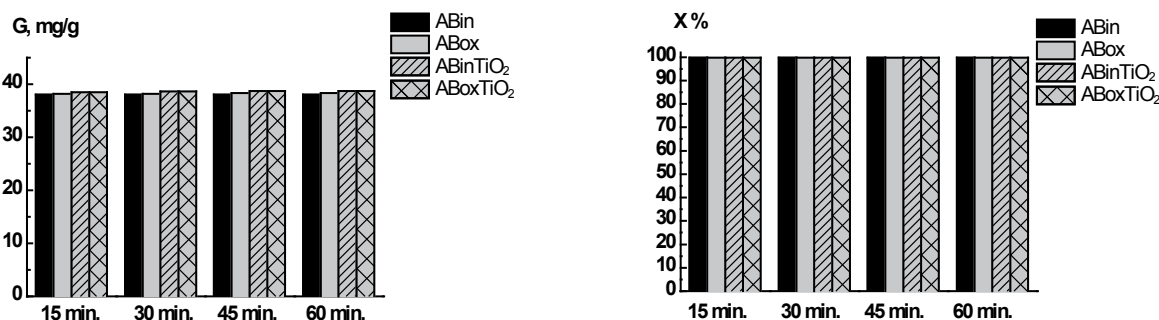


Рис. 4. Питому адсорбція та ступінь адсорбції азобарвника конго червоного вихідним активованим вугіллям, його окисненою модифікацією та отриманими композитами

Такі експериментальні дані не тільки підтверджують високу фотокаталітичну ефективність отриманих композитів, а й свідчать про безперечну перспективність такого роду композитних матеріалів. Відносно барвника конго червоного, жоден із досліджених фотокаталізаторів не проявив істотної фотокаталітичної активності.

Результати дослідження ступеня фотокаталітичного розкладання метилового синього в залежності від дози досліджених фотокаталізаторів за різної тривалості ультрафіолетового випромінювання наведені на Рис. 6-8.

Як видно на Рис. 6, оптимальна доза для промислового  $\text{TiO}_2$  Evonik P25 знаходиться в діапазоні 2-4 мг при тривалості фотокаталітичного процесу 20-30 хвилин.

Оптимальною дозою отриманого композитного фотокаталізатора  $\text{AB}_{\text{in}}\text{TiO}_2$  є 4-5 мг при тривалості фотокаталітичного процесу 20-30 хвилин, як видно з даних, представлених на рис. 7.

Експериментальні дані, отримані при дослідженні композитного фотокаталізатору  $\text{AB}_{\text{ox}}\text{TiO}_2$ , наведені на Рис. 8. Так, фотокаталітична активність цього зразка в найбільшому ступені залежить від його дози та тривалості процесу. Так, наприклад, його фотокаталітична активність коливається в межах 30-62% при 25-хвилинному контактуванні з розчином барвника, і в діапазоні 40-67% при 30-хвилинному. Однак найбільше значення фотокаталітичного розкладання метилового синього, досягнуте для цього зразка композита, припадає на дозу 5 мг за півгодини процесу.

**Перспективи використання результатів дослідження.** Таким чином, отримані і досліджені в представленій роботі композитні вуглецеві адсорбенти-фотокаталізатори продемонстрували високу і конкурентну фотокаталітичну ефективність без втрати адсорбційної активності. Представлені дослідження демонструють можливість використання таких композитних матеріалів в процесах адсорбційного та фотокаталітичного очищення стічних вод.

**Висновки.** На основі вихідного і окисненого промислового активованого вугілля марки Norit SAE SUPER, яке змішували з титаном (IV) оксидом Evonik P25 у співвідношенні 1:1, було отримано два композити  $\text{AB}_{\text{in}}\text{TiO}_2$  та  $\text{AB}_{\text{ox}}\text{TiO}_2$ . І вихідні матеріали, і отримані композити були досліджені в модельних адсорбційних та фотокаталітичних процесах.

За результатами адсорбційних досліджень на модельному розчині барвника конго-червоного проаналізовано адсорбційну ємність отриманих зразків композитів та встановлено, що композитні зразки на основі активованого вугілля та діоксиду титану показують ступінь адсорбційного вилучення ~99,9% при питомій адсорбції на рівні 37 мг/г.

На основі фотокаталітичних досліджень розкладання модельного розчину барвника метилового синього проаналізовано залежність ступеня фотодеградації барвника від тривалості фотоокиснення і визначено, що при тривалості ультрафіолетового

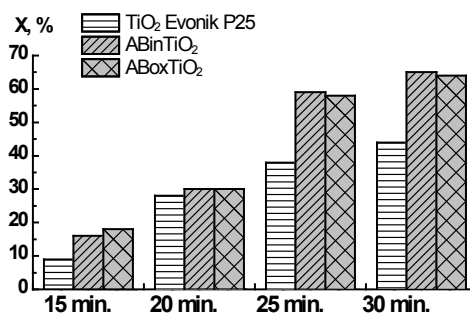


Рис. 5. Залежність ступеня розкладання метилового синього від тривалості ультрафіолетового випромінювання  $\text{TiO}_2$  Evonik P25 та отриманими композитами

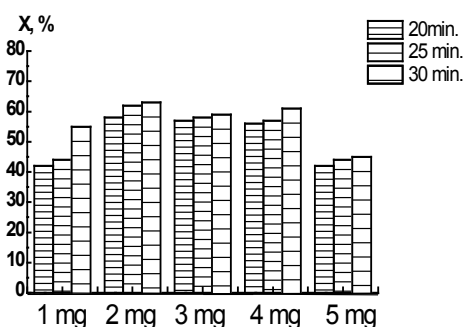


Рис. 6. Ступінь фотокаталітичного розкладання метилового синього в залежності від дози  $\text{TiO}_2$  Evonik P25 за різної тривалості ультрафіолетового випромінювання

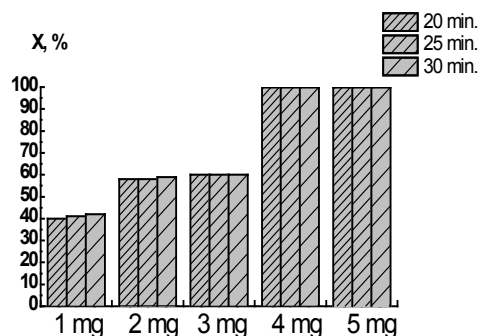


Рис. 7. Ступінь фотокаталітичного розкладання метилового синього в залежності від дози  $\text{AB}_{\text{in}}\text{TiO}_2$  за різної тривалості ультрафіолетового випромінювання

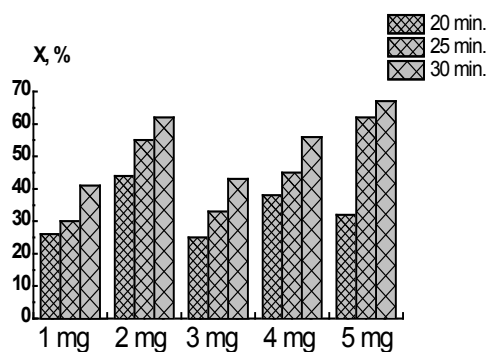


Рис. 8. Ступінь фотокаталітичного розкладання метилового синього в залежності від дози  $\text{AB}_{\text{ox}}\text{TiO}_2$  за різної тривалості ультрафіолетового випромінювання

випромінювання 30 хвилин для  $\text{TiO}_2$  Evonik P25 максимально отриманий ступінь фотокаталітичного розкладання становить 44%, а для композитних зразків за цей же час досягнуто ступінь розкладання в 65%.

Залежність ступеня вилучення від дози зразка показала, що для титану (IV) оксиду Evonik P25 оптимальною є доза 2 мг, а для композитів  $\text{AB}_{\text{in}}\text{TiO}_2$  та  $\text{AB}_{\text{ox}}\text{TiO}_2$  вона становить 5 мг.

### Література

1. Ivanenko I., Dontsova T., Astrelin I. Nanoplasmonics, Nano-Optics, Nanocomposites and Surface Studies (Chapter 19: Synthesis and Characterization of Titanium (IV) Oxide from Various Precursors). Selected Proceedings of the Second FP7 Conference and Third International Summer School Nanotechnology: From Fundamental Research to Innovations, August 23-30, 2014, Yaremche-Lviv (Springer, Proceedings in Physics 167). Springer International Publishing, Switzerland, 2015. P. 275-293.
2. Chekem C.T., Goetz V., Richardson Y., Plantard G., Blin J. Modelling of adsorption/photodegradation phenomena on AC-TiO<sub>2</sub> composite catalysts for water treatment detoxification. *Catalysis Today*, 2018. doi.org/10.1016/j.cattod.2018.12.038.
3. Haider A.J., AL-Anbari R.H., Kadhim G.R., Salame C.T. Exploring potential environmental applications of TiO<sub>2</sub> Nanoparticle. *Energy Procedia*. 2017. Vol. 119. P. 332-345.
4. Marien C.B.D., Cottineau T., Robert D., Drogui P., TiO<sub>2</sub> Nanotube arrays: Influence of tube length on the photocatalytic degradation of Paraquat. *Applied Catalysis B: Environmental*. 2016. Vol. 194. P. 1-6.
5. Kukh A.A., Ivanenko I.M., Astrelin I.M. TiO<sub>2</sub> and its composites as effective photocatalyst for glucose degradation processes. *Applied Nanoscience*. 2018. doi.org/10.1007/s13204-018-0691-2.
6. Zouzelka R., Kusumawati Y., Remzova M., Rathousky J., Pauporté T. Photocatalytic activity of porous multiwalled carbon nanotube-TiO<sub>2</sub> composite layers for pollutant degradation. *J. Hazard. Mater.* 2016. Vol. 317. P. 52-59.
7. Czech B., Buda W. Photocatalytic treatment of pharmaceutical wastewater using new multiwall-carbon nanotubes/TiO<sub>2</sub>/SiO<sub>2</sub> nanocomposites. *Environm. Res.* 2015, Vol. 137. P. 176-184.
8. Luo J., Li F., Zhou Y., Liu S., Ma J., Liu J. Paper-like TiO<sub>2</sub>/graphene-carbon nanotube hybrid electrode with high mass loading: Toward high-performance lithium ion battery. *J. Alloys Compoun.* 2018. Vol. 749. P. 697-704.
9. Wang C., Cao M., Wang P., Ao Y., Hou J., Qian J. Preparation of graphene-carbon nanotube-TiO<sub>2</sub> composites with enhanced photocatalytic activity for the removal of dye and Cr(VI). *Appl. Catal. A: Gen.* 2014. Vol. 473. P. 83-89.
10. Ong W.L., Wong J.H.M., Ling Ng S.W., Ho G.W. Light-induced remediation of environmental pollutants by highly adsorptive activated carbon centered TiO<sub>2</sub> nanoflowers. *Proced. Engin.* 2017. Vol. 215. P. 152-162.
11. Alalm M.G., Tawfik A., Ookawara S. Enhancement of photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> by immobilization on activated carbon for degradation of pharmaceuticals. *J. Environ. Chem. Engin.* 2016. Vol. 4(2). P. 1929-1937.
12. Martins A.C., Cazetta A.L., Pezoti O., Souza J.R.B., Zhang T., Pilau E.J., Asefa T., Almeida V.C. Sol-gel synthesis of new TiO<sub>2</sub>/activated carbon photocatalyst and its application for degradation of tetracycline. *Ceram. Intern.* 2017. Vol. 43 (5). P. 4411-4418.
13. Ivanenko I.N., Dontsova T.A., Astrelin I.M., Trots V.V. Low-temperature synthesis, structure-sorption characteristics and photocatalytic activity of TiO<sub>2</sub> nanostructures. *J. Water Chem. Technol.* 2016. Vol. 37 (1). P. 14-20.