

## САМООРГАНИЗУЮЩИЕСЯ СТРУКТУРЫ И НАНОСБОРКИ

УДК 544.65; 661.183.123.7; 620.3

### ЭЛЕКТРОДЕОКСИГЕНАЦИЯ ВОДЫ НАНОКОМПОЗИТОМ, СОДЕРЖАЩИМ МЕДНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ НАНОЧАСТИЦЫ И ИОНООБМЕННУЮ ПОЛИМЕРНУЮ МАТРИЦУ

© 2022 г. Д. Д. Вахнин<sup>1</sup>, Т. Е. Фертикова<sup>2</sup>, Л. Н. Полянский<sup>1</sup>,  
О. А. Козадеров<sup>1</sup>, Т. А. Кравченко<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup> Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия

<sup>2</sup> Воронежский государственный медицинский университет, Воронеж, Россия

\*E-mail: krav280937@yandex.ru

Поступила в редакцию 10.02.2022 г.

После доработки 28.04.2022 г.

Принята к публикации 15.05.2022 г.

Теоретически обоснован и реализован процесс электродеоксигенации воды в открытой проточной системе с помощью высокоемкого Cu(0)-содержащего нанокompозита на основе ионообменной матрицы Lewatit K2620(Na<sup>+</sup>). Функционирование обеспечивается одновременным восстановлением кислорода посредством поляризации внешним током и за счет окисления наночастиц меди с образованием твердофазных продуктов. Показано, что в многоступенчатом электрохимическом блоке, заполненном зернистым слоем нанокompозита, наблюдается со временем выход на стационарное течение процесса, скорость которого контролируется величиной поляризующего тока. Семиступенчатый электрохимический блок способен непрерывно обескислороживать воду на 95–96%. Дополнительный химический блок повышает уровень деоксигенации воды до 99.9% и более. Теоретический расчет показывает, что достаточно длительный период (~10<sup>4</sup> ч) остаточное содержание кислорода может составлять ~1–3 мкг/л (ppb).

DOI: 10.56304/S1992722322060140

#### ВВЕДЕНИЕ

Благодаря высокоразвитой поверхности и адсорбционной способности нанокompозитных материалов становится возможным их использование в качестве трехмерных пористых электродов для удаления растворенных окислителей (кислорода, хлора и др.) из воды, обеспечивая ее соответствием антикоррозионным и гигиеническим требованиям в широком масштабе [1]. Глубокая деоксигенация воды, необходимая для современных прецизионных технологий, как правило, осуществляется с помощью (Pt, Pd) катализаторов на полимерных носителях и требует чистого водорода или электрического тока в качестве восстановителя [2–8]. В таких системах происходит каталитическая или электрокаталитическая реакция восстановления растворенного в воде кислорода. В связи с ограниченными возможностями использования возникает вопрос о принципиально ином пути проведения процесса без требования драгоценных металлов и чистого водорода. В этом отношении интересны работы [9, 10], в которых восстановление кислорода происходит на ионообменнике, содержащем в порах внедренные активные частицы железа. Побочное выделе-

ние водорода из воды исключается применением медьсодержащих нанокompозитов на основе макропористых сульфокатионообменных матриц, особенно в замкнутых водных контурах [11, 12]. Для химически активных материалов требуется периодическая регенерация.

Постоянный режим деоксигенации воды металл-ионообменными нанокompозитами в проточной системе возможен при соблюдении специфических условий. Цель настоящей работы состояла в разработке физико-химических принципов организации, теоретическом анализе и практической реализации глубокой непрерывной деоксигенации воды в открытых проточных системах при совмещении процессов электрохимического и химического восстановления кислорода с применением электрохимически поляризованных нанокompозитов.

#### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

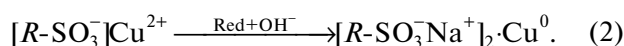
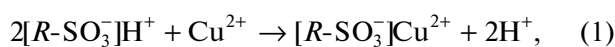
Основой для синтеза металлсодержащего нанокompозита (НК) служил макропористый сильнокислотный сульфокатионообменник Lewatit

**Таблица 1.** Физико-химические характеристики полимерной основы нанокompозита [13]

Ионообменная смола	Lewatit K 2620
Структура	Макропористая
Матрица	Сшитый полистирол
Функциональная группа	(сульфогруппа) $\text{SO}_3^-$
Ионообменная емкость, мэкв/см <sup>3</sup>	1.8–1.9
Диаметр пор, нм	41–45
Объем пор, см <sup>3</sup> /г	0.45–0.50
Площадь поверхности, м <sup>2</sup> /г	33–35

K2620 (Германия), отличительные характеристики которого приведены в табл. 1.

Синтез НК, содержащего дисперсную медь, можно рассматривать как процесс насыщения матрицы ионами меди из раствора с последующим их восстановлением:



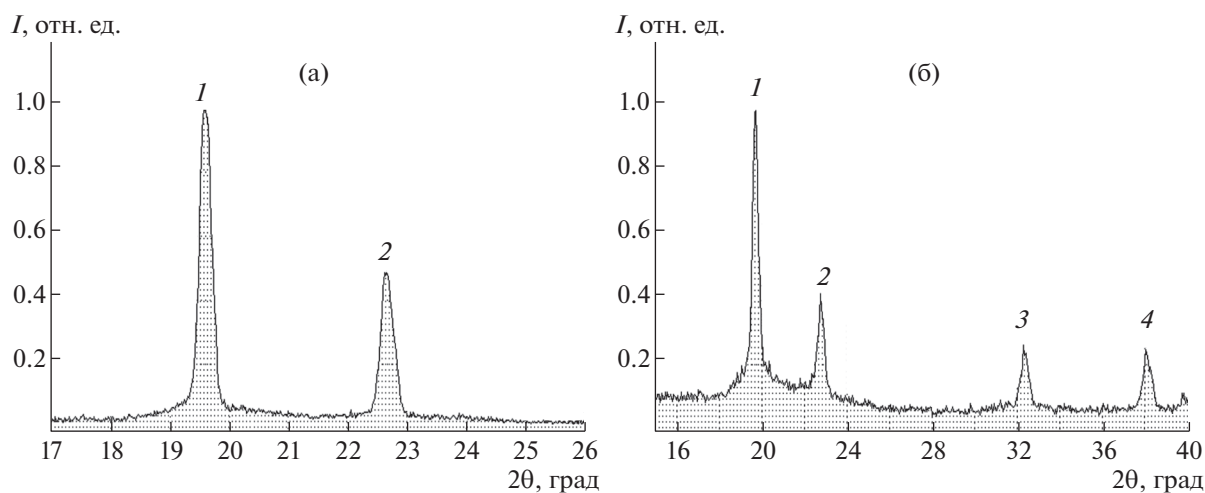
В качестве восстановителя использовали щелочной раствор дитионита натрия. Многократное повторение этого цикла позволяет получить осажденную на поверхности и в порах ионообменника медь в необходимых количествах. После каждого цикла образец отмывали обескислороженной дистиллированной водой. В результате 10-кратных циклов насыщения осаждения емкость изготовленного нанокompозита  $\text{Cu}^0\text{-Lewatit K 2620}(\text{Na}^+)$  по металлической меди, определенная

комплексометрическим титрованием 0.1 М трилоном Б и мурексидом в качестве индикатора, составила  $\epsilon_{\text{Cu}^0} = 9.6 \pm 0.1$  мэкв/см<sup>3</sup>.

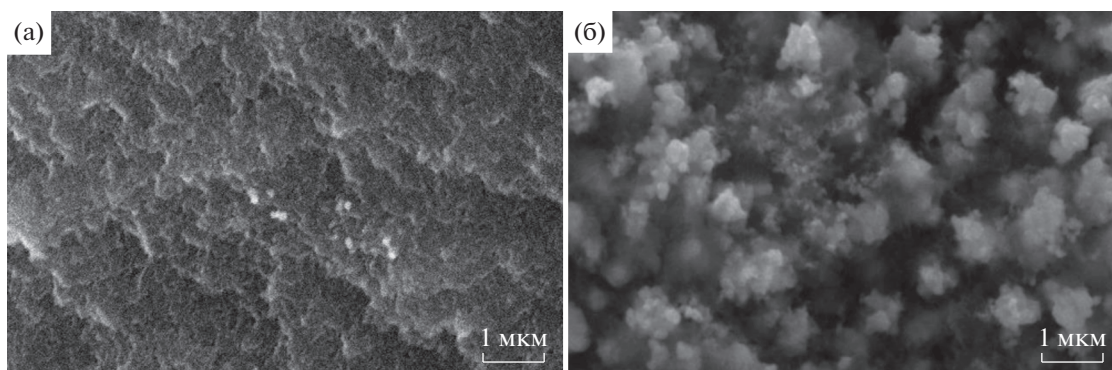
Синтезированный НК исследовали физическими методами. На рис. 1 представлены дифрактограммы медьсодержащего НК, полученные в ходе рентгенофазового анализа (РФА). Согласно полученным рентгенограммам в интервале углов  $15^\circ < 2\theta < 40^\circ$  для образца  $\text{Cu}^0\text{-Lewatit K2620}(\text{Na}^+)$  средний размер медных частиц  $d$ , рассчитанный по уравнению Селякова–Шеррера в предположении отсутствия микронапряжений кристаллической решетки [14], составил  $30 \pm 1$  нм.

На рис. 2 представлены микрофотографии срезов зерен медьсодержащего НК различной емкости, полученные методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). На микрофотографии наблюдаются сгруппированные металлические частицы гроздевидной формы. Можно отметить рост частиц с увеличением емкости НК. Путем обработки в графическом редакторе “Corel Draw” был оценен размер агрегатов меди. Распределение частиц металла по размеру носит нормальный характер и представлено в виде диаграммы на рис. 3а. Наиболее часто встречаются агломераты меди размером 150–200 нм.

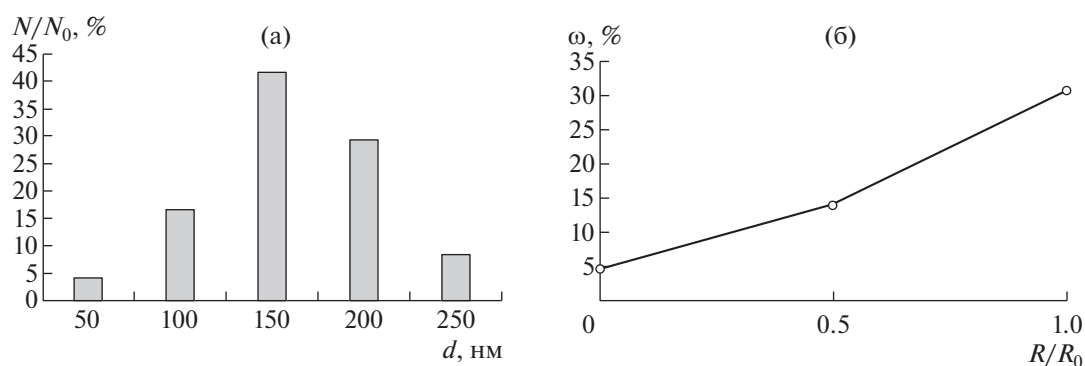
Радиальное распределение частиц меди по грануле НК, полученное с помощью энергодисперсионного анализа (ЭДА), представлено на рис. 3б. Металл по объему зерна распределен неравномерно: при переходе от центра гранулы к краю происходит увеличение содержания меди, и наночастицы в большей мере сосредоточены вблизи поверхности композита. Это, вероятно, связано с транспортными ограничениями при пе-



**Рис. 1.** Рентгеновские дифрактограммы для медного порошка (эталон) (а) и нанокompозита  $\text{Cu}^0\text{-Lewatit K2620}(\text{Na}^+)$  с емкостью по меди  $\epsilon = 9.6 \pm 0.1$  мэкв/см<sup>3</sup> (б).



**Рис. 2.** Микрофотографии срезов гранул нанокompозита  $\text{Cu}^0\text{-Lewatit K2620}(\text{Na}^+)$  после первого цикла с  $\epsilon_{\text{Cu}^0} = 0.9 \pm 0.1$  мэкв/см<sup>3</sup> (а) и десятого цикла с  $\epsilon_{\text{Cu}^0} = 9.6 \pm 0.1$  мэкв/см<sup>3</sup> (б) насыщения—восстановления металла при увеличении  $\times 14000$ , полученные методом СЭМ.



**Рис. 3.** Диаграмма распределения частиц металла по размерам  $d$  (СЭМ) (а) и вдоль радиальной координаты  $R$  (ЭДА) (б) на срезе гранулы нанокompозита  $\text{Cu}^0\text{-Lewatit K2620}(\text{Na}^+)$ .  $R_0$  — радиус зерен.

реводе металла в нульвалентное состояние. Полученный НК содержит ~18 мас. % меди (~10 об. %).

Таким образом, получен и охарактеризован высокеемкий по металлическому компоненту нанокompозит  $\text{Cu}^0\text{-Lewatit K2620}(\text{Na}^+)$ . Свойства синтезированного медьсодержащего НК представлены в табл. 2. Высокая емкость по металлу и противоионам обеспечивает такому НК совместную электронную и ионную проводимость и делает возможным электровосстановление кислорода из воды.

Изучена динамика поглощения кислорода из воды при катодной поляризации зернистых слоев НК в сорбционно-мембранных электролизерах, для чего использовали ступенчатый метод электродеоксигенации воды [15]. Динамику электровосстановления кислорода исследовали с помощью трехкамерной сорбционно-мембранной установки с зернистым слоем НК, высота которого составляла  $l = 6 \times 10^{-2}$  м, сечение катодной камеры  $S = 1.2 \times 10^{-4}$  м<sup>2</sup> и объем загрузки набухшего НК  $V = 7.2 \times 10^{-6}$  м<sup>3</sup>. Электролизер состоял из двух анодных отделений с анодами из нержавеющей

стали, покрытой нитридом титана. Анодные отделения наполнены ионообменным зернистым слоем Lewatit K2620 в натриевой форме для обеспечения ионной проводимости, которые отделены от центрального катодного отделения катионообменными мембранами МК-40. Катод был выполнен из тонкой медной проволоки с загрузкой отделения зернистым слоем  $\text{Cu}^0\text{-Lewatit K2620}(\text{Na}^+)$ . Воду, насыщенную кислородом воздуха, пропускали через электролизер снизу вверх с линейной скоростью  $u = 0.33 \times 10^{-2}$  м/с. Поляризацию проводили от источника питания Б5-47 (Россия) постоянным током  $I$ . Концентрацию окислителя фиксировали анализатором кислоро-

**Таблица 2.** Физико-химические свойства нанокompозита  $\text{Cu}^0\text{-Lewatit K2620}(\text{Na}^+)$

Емкость по металлу, мэкв/см <sup>3</sup>	9.6 ± 0.1
Ионообменная емкость, мэкв/см <sup>3</sup>	1.8–1.9
Средний размер частиц металла $d$ , нм	СЭМ 150–200
	РФА 30 ± 1

**Таблица 3.** Расчетные значения концентрации кислорода в воде на выходе из электрического блока деоксигенатора на основе  $\text{Cu}^\circ\text{-Lewatit K2620}(\text{Na}^+)$  и предельного поляризующего тока для начального содержания кислорода  $C_0 = 8$  мг/л

Число ступеней $N$	Высота колонны $L = N \cdot l$ , см	Концентрация кислорода на выходе из зернистого слоя $C(L)$ , мг/л	Предельный ток на каждой ступени $I_{lim}(l_j)$ , мА
1	6	2.32	19.70
2	12	0.83	7.20
3	18	0.30	2.51
4	24	0.11	0.90
5	30	0.04	0.44
6	36	0.01	0.11
7	42	0.007	0.05
Общее			30.54

да АКПМ-01 (Россия), защищенным металлической сеткой от внешних электромагнитных полей. Концентрацию кислорода во входящей дистиллированной воде поддерживали постоянной в течение эксперимента путем непрерывного аэрирования воды атмосферным воздухом. Значение водородного показателя воды на выходе из катодного отделения определяли с помощью иономера АНИОН-4100 (Россия). Значения электропроводности воды фиксировали кондуктометром Cond 7110 (Германия). Ионообменные материалы использовали в натриевой форме для нейтрализации избытка водородных ионов в целях образования более стабильных твердофазных продуктов окисления меди, чем ионные.

Использовали запатентованную систему глубокого непрерывного обескислороживания воды, содержащую функциональные отделы: электрохимический, химический, предварительной и постобработки [16].

По модели внешнедиффузионного переноса кислорода, т.е. в условиях восстановления кислорода только током на поверхности зерен НК [17], расчеты предельно допустимого тока выполнены для семиступенчатого электродеоксигенатора, каждая из ступеней которого имела высоту  $l = 6 \times 10^{-2}$  м и была поляризована индивидуальным током. Общая высота колонны составляла  $L = 42 \times 10^{-2}$  м, сечение  $S = 1.2 \times 10^{-4}$  м<sup>2</sup>. Линейной скорости потока воды  $u = 0.33 \times 10^{-2}$  м/с соответствовала объемная скорость  $u_{vol} = 1.43 \times 10^{-3}$  м<sup>3</sup>/ч. При этих условиях рассчитаны значения концентрации кислорода на выходе из зернистого слоя и предельного тока на каждой ступени  $I_{lim}(l_j)$  (табл. 3).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

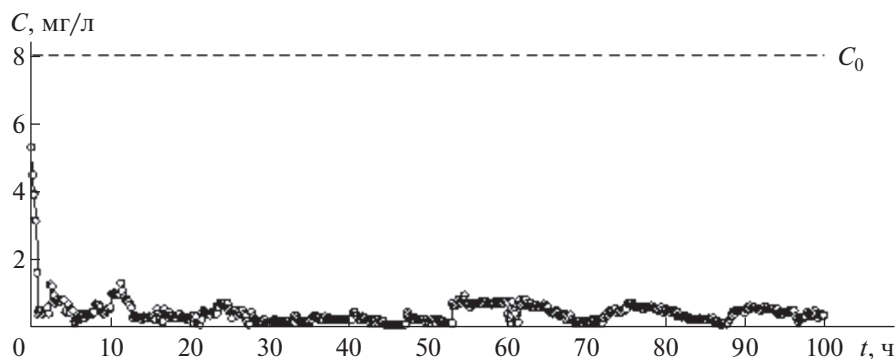
Поляризацию выполняли в гальваностатическом режиме. Экспериментально значения поляризующего тока задавали таким образом, чтобы

не допустить выделения водорода, постепенно повышая их на каждой ступени, при этом сохраняя постоянным их соотношение.

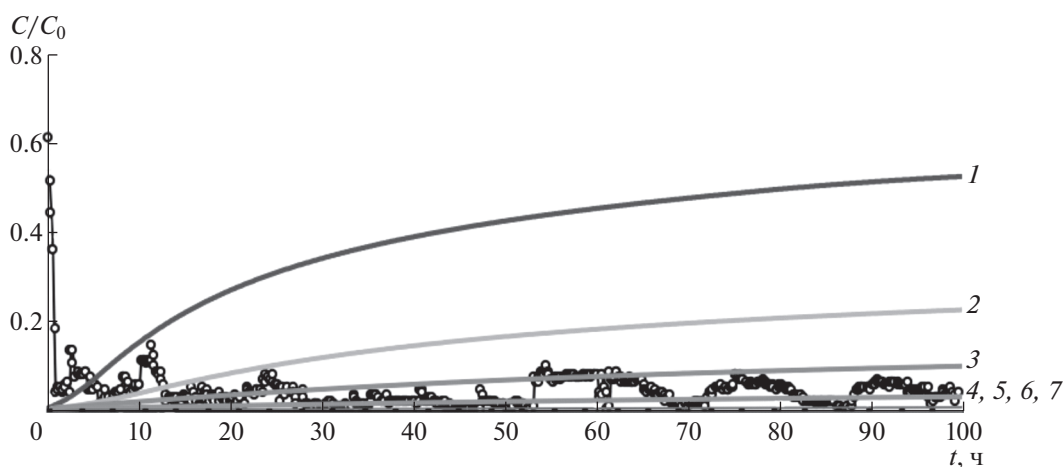
Полученные результаты динамического эксперимента на семиступенчатом электролизере колоночного типа представлены на рис. 4. Как видно, концентрация кислорода в воде на выходе снижается до  $0.30 \pm 0.05$  мг/л. В реальности редокс-сорбция кислорода на зернистом слое НК, поляризуемом током, меньшим предельного внешнедиффузионного, осложнена внутренними стадиями (диффузия кислорода в порах полимерной матрицы и химическая реакция окисления наночастиц металла) и протекает со смешанным внутридиффузионно-кинетическим контролем. В более общей предложенной электродинамической модели [18] учитываются оба маршрута — электрохимический и химический. Так как наночастицы меди обладают высокой химической активностью, в присутствии катодной поляризации совместное действие этих маршрутов приводит к ускорению процесса редокс-сорбции кислорода из воды.

Проведен теоретический анализ динамики электровосстановления кислорода на каждой  $j$ -й ступени. На рис. 5 представлено отношение концентрации на выходе из  $j$ -й ступени и исходной концентрации на входе  $C_0$  в зернистый слой НК. Концентрация кислорода на выходе изначально нарастает, со временем скорость ее роста замедляется.

Количество поглощенного кислорода и скорость электровосстановления растворенного в воде кислорода при катодной поляризации семиступенчатого зернистого слоя представлены на рис. 6. Превышение в начальный период количества поглощенного кислорода в сравнении с законом Фарадея происходит из-за активного химического окисления наночастиц меди кислородом. Далее скорость восстановления кислорода



**Рис. 4.** Динамические выходные кривые для концентрации  $C$  растворенного в воде кислорода на выходе из катодно-поляризуемого семиступенчатого зернистого слоя нанокompозита  $\text{Cu}^\circ\text{-Lewatit} (\text{Na}^+)$  по отношению к исходной концентрации окислителя  $C_0$ .



**Рис. 5.** Экспериментальные кривые и теоретический расчет относительной концентрации кислорода в воде на выходе из семиступенчатого зернистого слоя нанокompозита  $\text{Cu}^\circ\text{-Lewatit} (\text{Na}^+)$ . Номер ступени  $N$ : 1 –  $C_0 = 8.0 \text{ мг/дм}^3$ ,  $I = 15.2 \times 10^{-3} \text{ А}$ , 2 –  $C_0 = 4.2 \text{ мг/дм}^3$ ,  $I = 7.2 \times 10^{-3} \text{ А}$ , 3 –  $C_0 = 2.0 \text{ мг/дм}^3$ ,  $I = 2.5 \times 10^{-3} \text{ А}$ , 4 –  $C_0 = 0.8 \text{ мг/дм}^3$ ,  $I = 0.9 \times 10^{-3} \text{ А}$ , 5 –  $C_0 = 0.3 \text{ мг/дм}^3$ ,  $I = 0.44 \times 10^{-3} \text{ А}$ , 6 –  $C_0 = 0.04 \text{ мг/дм}^3$ ,  $I = 0.11 \times 10^{-3} \text{ А}$ , 7 –  $C_0 = 0.01 \text{ мг/дм}^3$ ,  $I = 0.05 \times 10^{-3} \text{ А}$ .

(рис. 6б) имеет практически постоянное значение, что говорит о стационарности процесса. Согласно рис. 7 к 100 ч формируется определенный профиль концентрации кислорода в зависимости от числа ступеней. Он соответствует силе заданного тока, пропорционального концентрации кислорода на входе в каждую ступень. Важно отметить, что стационарный процесс в электрохимическом блоке сохраняется вплоть до 250 ч эксперимента, что следует из постоянства концен-

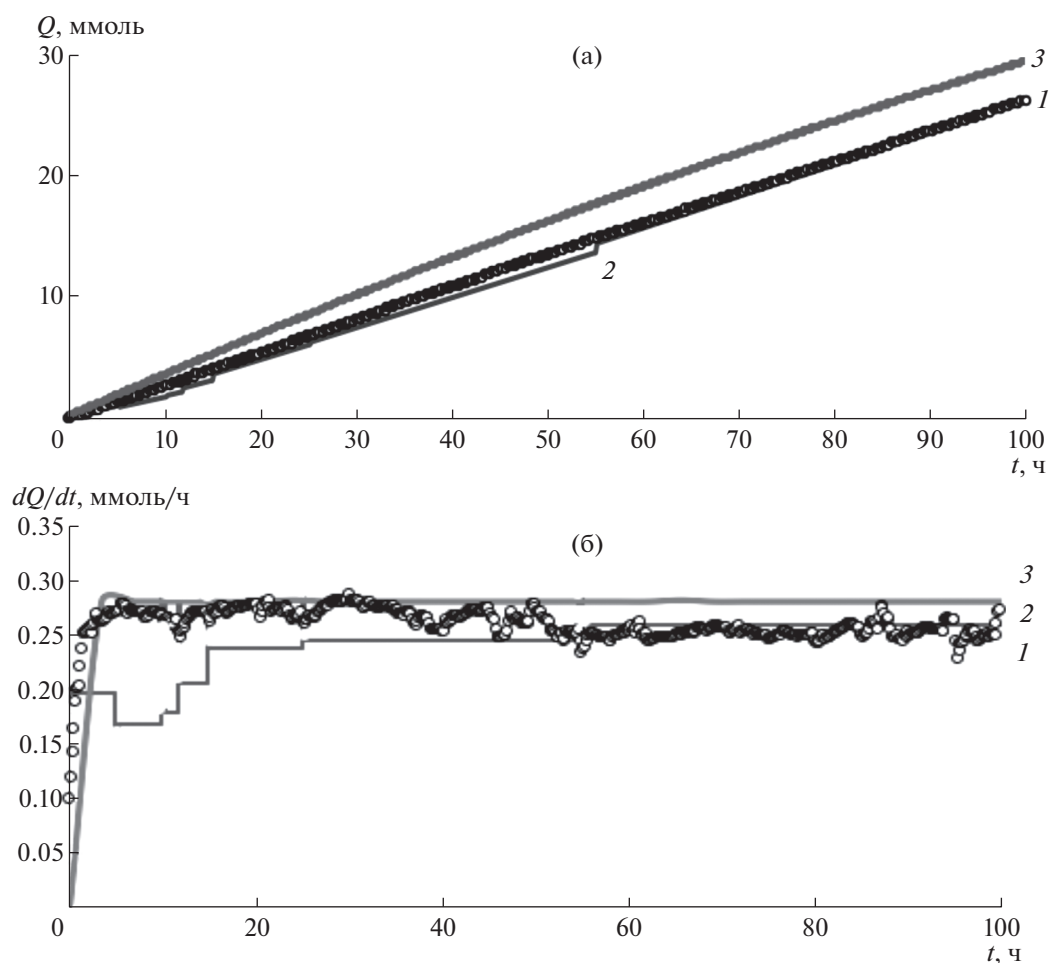
трации кислорода  $0.30 \pm 0.05 \text{ мг/л}$  в воде на выходе (табл. 4).

Созданный семиступенчатый последовательный электрохимический блок, заполненный зернистым слоем НК, способен непрерывно обескислороживать воду на 95–96%.

После электрохимических фильтров был подключен химический фильтр. Дополнительный химический фильтр имел такие размеры, чтобы его легко можно было встроить в традиционную

**Таблица 4.** Результаты лабораторных испытаний предложенного деоксигенатора. Время эксперимента 250 ч

Блок деоксигенатора	$I$ , мА	$C_0$ , мг/л	$C$ , мг/л	Расчетное время поддержания $C \leq 0.001 \text{ мг/л}$ $t$ , ч
Электрохимический	31	$6.50 \pm 0.50$	$0.30 \pm 0.05$	$2 \times 10^4$
Химический	0	$0.30 \pm 0.05$	0.00	



**Рис. 6.** Экспериментальные кривые и теоретический расчет на выходе из семиступенчатого зернистого слоя нанокompозита  $\text{Cu}^\circ\text{-Lewatit} (\text{Na}^+)$ : а – количество растворенного в воде кислорода  $Q$ ; б – скорость восстановления кислорода  $dQ/dt$ ; 1 – эксперимент, 2 – расчет по закону Фарадея, 3 – теория.

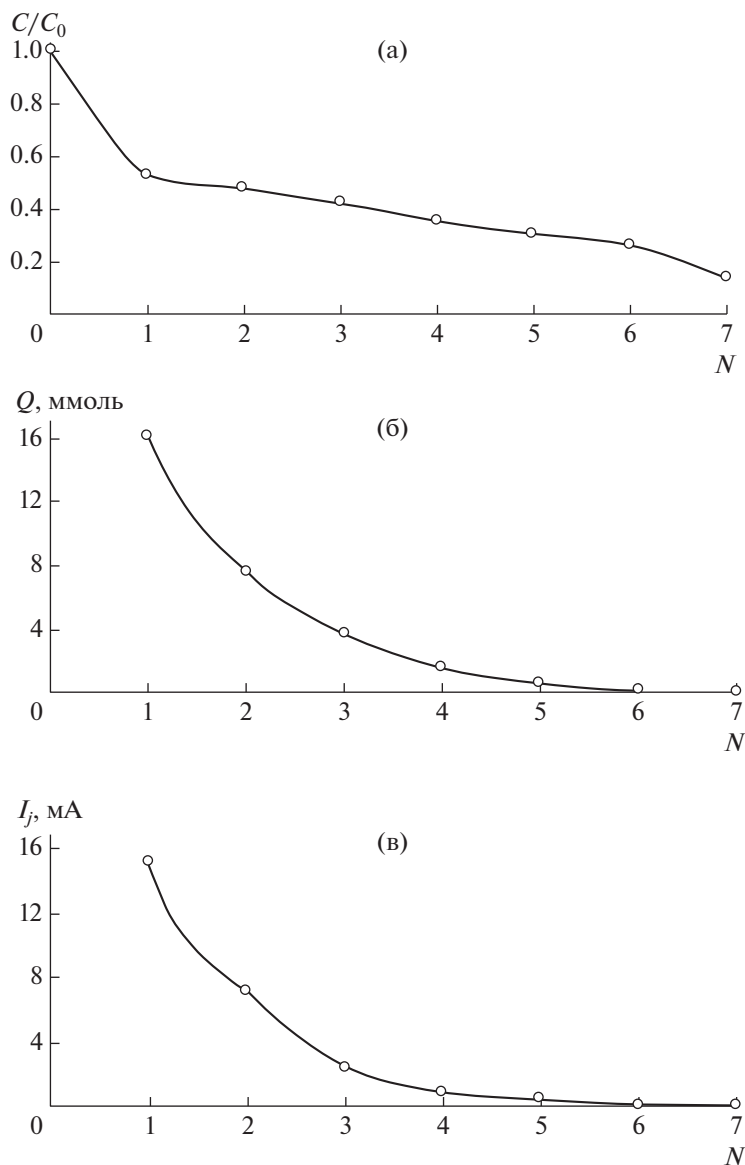
систему фильтров для обессоливания бытовой водопроводной воды. Фильтр имел высоту  $L = 28.5 \times 10^{-2}$  м, сечение  $S = 6.83 \times 10^{-4}$  м<sup>2</sup> и объем загрузки  $V = 2.0 \times 10^{-4}$  м<sup>3</sup>. Экспериментальное значение концентрации кислорода в воде на выходе из химического блока к 250 ч составило 0.00 мг/л (табл. 4). Данный уровень содержания остаточного кислорода соответствует степени чистоты воды 99.9%. Для определения времени проскока кислорода из химического блока использовали предложенную и апробированную ранее электродинамическую модель [18]. При выбранных геометрических и гидродинамических параметрах химического блока рассчитали время достижения 0.001 мг/л, т.е. уровня, требуемого современными прецизионными производствами. Оно составило  $2 \times 10^4$  ч.

Таким образом, расчеты показали, что при подключении дополнительного химического фильтра можно довести уровень кислорода в воде

до 1–3 мкг/л (ppb). Срок службы установки ограничивается временем окисления наночастиц металла в НК химического блока, после чего необходима химическая регенерация.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании экспериментальных данных и теоретического расчета характеристик процесса обескислороживания воды сделан выбор эффективных условий его проведения в предложенном сорбционно-мембранном электродеоксигенаторе. Рекомендуется высокоемкий медьсодержащий НК на основе макропористой сульфокатионообменной полимерной матрицы в натриевой форме для обеспечения электронной проводимости материала в целом и химической стойкости продуктов окисления; заполнение анодных камер ионообменной матрицей в натриевой форме для обеспечения ионной проводимости; поляризация припредельным током по кислороду для ис-



**Рис. 7.** Теоретические зависимости: а – относительной концентрации кислорода на выходе  $C/C_0$ , б – количества растворенного в воде кислорода  $Q$ , в – силы тока, задаваемого на каждую  $j$ -ю ступень  $I_j$ , от номера ступени  $N$  для семи-ступенчатого зернистого слоя нанокompозита  $\text{Cu}^\circ\text{-Lewatit} (\text{Na}^+)$ .  $C_0 = 8.0$  мг/л, время эксперимента  $t = 100$  ч.

ключения побочного электровыделения водорода и нарушения проводимости насыпного слоя НК; многоступенчатый электродеоксигенатор для задания возможно большего поляризующего тока в целом; дополнительный химический блок, загруженный высокоемким НК, для практически полного удаления растворенного кислорода из воды.

Теоретически обоснован, рассчитан и реализован электродеоксигенатор воды с помощью высокоемкого медь-сульфокатионообменного НК, в частности  $\text{Cu}^\circ\text{-Lewatit K2620}$ . Функционирование обеспечивается одновременным восстанов-

лением кислорода посредством поляризации внешним катодным током и за счет окисления наночастиц меди с образованием твердофазных продуктов. Показано, что в семиступенчатом электрохимическом блоке, заполненном зернистым слоем НК, наблюдается стационарное течение процесса, скорость которого регулируется значением поляризующего тока. Дополнительный химический блок, заполненный зернистым слоем НК, позволяет длительно ( $\sim 10^4$  ч) получать воду с очень низким остаточным содержанием кислорода ( $\sim 1-3$  мкг/л), т.е. удалить кислород не менее чем на 99.9% без применения драгоценных

металлов-катализаторов, водорода-восстановителя и растворимых электролитов.

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 20-08-00404а).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. СанПиН 1.2.3685-21 “Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания”. 1143 с.
2. Ion Exchangers / Ed. Dorfner K. Berlin; New York: Walter de Gruyter, 1991. 1496 p.  
<https://doi.org/10.1515/9783110862430>
3. The official website of the company “Lanxess”.  
<https://lanxess.com/en/Products-and-Solutions/Products/1/LEWATIT-K-3433>.
4. Gross M.S., Pisarello M.L., Pierpauli K.A. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2010. V. 49. P. 81.  
<https://doi.org/10.1021/ie9007369>
5. Егузаров Ю. // Наука и инновации. 2011. № 11 (105). С. 27.
6. Волков В.В., Кравченко Т.А., Ролдугин В.И. // Успехи химии. 2013. Т. 82. № 5. Р. 465.
7. Гурский В.С., Кирпиков Д.А., Харитонова Е.Ю. и др. // Журн. прикл. химии. 2015. Т. 88. Вып. 10. С. 1473.
8. Vazhenov S.D., Bilyukevich A.V., Volkov A.V. // Fibers. 2018. V. 6. № 76. P. 76.  
<https://doi.org/10.3390/fib6040076>
9. Вольф И.В., Романов А.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6. Вып. 6. Ч. 4. С. 1318.
10. Вольф И.В., Романов А.В., Синякова М.А. // Журн. прикл. химии. 2010. Т. 83. Вып. 5. С. 858.
11. Хорольская С.В., Полянский Л.Н., Крысанов В.А. и др. // Журн. прикл. химии. 2014. Т. 87. Вып. 11. С. 1588.
12. Фертикова Т.Е., Фертиков С.В., Исаева Е.М. и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2021. Т. 23. № 43. С. 614.
13. Информация о продукте Lewatit K 2620.  
<https://lanxess.com/en/Products-and-Solutions/Products/1/LEWATIT-K-2620>
14. Иверонова В.И., Ревкевич Г.П. Теория рассеяния рентгеновских лучей М.: Изд-во МГУ, 1978. 275 с.
15. Полянский Л.Н., Горшков В.С., Вахнин Д.Д. и др. // Российские нанотехнологии. 2015. Т.10. № 7–8. С. 46.
16. Вахнин Д.Д., Крысанов В.А., Полянский Л.Н. и др. Устройство для деоксигенации воды в проточных системах Пат. на полез. модель 208692 (Россия). 2021.
17. Кравченко Т.А., Золотухина Е.В., Чайка М.Ю., Ярославцев А.Б. Электрохимия нанокompозитов металл-ионообменник. М.: Наука, 2013. 365 с.
18. Кравченко Т.А., Конев Д.В., Вахнин Д.Д. и др. // Российские нанотехнологии. 2019. Т. 14. № 11–12. С. 15.