

БИОЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ, СОПРЯЖЕННЫЕ С ФЕНТОН-ПРОЦЕССАМИ, ДЛЯ ОЧИСТКИ СТОЧНЫХ ВОД

Р. В. Леникаш, С. В. Алферов, Д. Г. Лаврова

Тульский государственный университет, Тула, Россия

Введение. В условиях усиления индустриализации, быстрого роста населения мира и устойчивого социально-экономического развития энергетические и экологические проблемы становятся всё более актуальными. Особую озабоченность вызывает недостаточная очистка сточных вод, которая представляет серьезную угрозу экологической стабильности, так как около 40% населения мира до сих пор не имеет доступа к надлежащим системам обеспечения безопасности водной среды [1]. В этой связи особую важность приобретает разработка устойчивых передовых технологий, сочетающих эффективные методы очистки сточных вод от загрязняющих веществ с одновременным преобразованием энергии.

В качестве перспективных систем очистки сточных вод рассматривают микробные топливные элементы, способные преобразовывать органические соединения в электричество, что может быть использовано для выработки H_2O_2 в катодной части био-электро-Фентоновских систем. Образующийся в процессе высокоактивный радикал $\cdot OH$ способствует минерализации загрязнителей в составе сточных вод, что значительно повышает экологическую эффективность таких технологий [2]. Особый интерес представляют растительные микробные топливные элементы (РМТЭ), которые отличаются высокой автономностью работы и не требуют внесения дополнительного органического субстрата, что особенно важно при создании децентрализованных систем водоочистки [3].

Для повышения эффективности выработки H_2O_2 используют различные подходы к модификации катода [4], в частности, методы химического окисления, приводящие к образованию кислородсодержащих функциональных групп. Эти группы способствуют двухэлектронному каталитическому восстановлению кислорода до H_2O_2 в кислой среде [4,5]. В связи с этим целью данного исследования стала интеграция растительных микробных топливных элементов в систему электро-Фентона с последующим анализом синтезированного на катоде пероксида водорода.

Экспериментальная часть.

Культивирование биоматериала: Штамм бактерий *Pseudomonas chlororaphis* ВКМ В-2188D культивировали в жидкой среде LB в аэробных условиях при 29 °C в течении 24 часов. Биомассу отделяли центрифугированием (10000 об/мин, 10 мин). Суспензию микроорганизмов в концентрации 100 мг/мл наносили на анод РМТЭ.

Биомассу ряски выращивали в соответствии с ГОСТ 32426-2013 на мин. среде Штейнберга при температуре 22-25 °C с фотопериодом 12/12 часов.

Модификация углеродного материала: электроокисление углеродного войлока (УВ) осуществляли путем обработки в 5% растворе $(NH_4)_2HPO_4$ при потенциале 9В. Для повышения электропроводности окисленный образец (УВ-окисленный) подвергали термическому восстановлению (60 °C) в щелочном растворе аскорбиновой кислоты (40 мг/см³, pH=10). Полученный материал обозначали как УВ-восстановленный.

Характеризацию образцов углеродных материалов проводили с помощью спектроскопии комбинационного рассеяния (КР-спектроскопия) с использованием романовского микроскопа М532 (Россия), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе Hitachi TM4000Plus (Япония) с приставкой энергодисперсионного анализа (ЭДС) Bruker-Nano (Bruker, Германия).

Генерация перекиси водорода: Генерацию перекиси водорода проводили в трехэлектродной ячейке в потенциостатическом режиме при потенциале -0,5 В (против Ag/AgCl) с непрерывной аэрацией. Трехэлектродная ячейка состояла из рабочего электрода, в качестве которого использовали полученные образцы углеродного войлока, платинового вспомогательного электрода, электрода сравнения Ag/AgCl в насыщенном KCl.

Количественный анализ генерируемого H_2O_2 проводили спектрофотометрическим методом, основанным на окислении I⁻ до I₂ в кислой среде [6] с последующим образованием окрашенного комплекса KI₃ при длине волны $\lambda=350$ нм [7] на спектрофотометре СФ-2000 (Россия).

Конструкция двухкамерных систем РМТЭ: двухкамерная система РМТЭ представляла собой ячейку рабочим объемом 1 дм³. Анод площадью 50 см² изготавливали из углеродного войлока. В качестве почвенной подложки использовали кварцевый песок, предварительно прокаленный при 160 °С. В каждую ячейку последовательно вносили 100 см³ подготовленного песка, размещали анод с токоотводом из титановой проволоки и наносили бактериальную суспензию *Pseudomonas chlororaphis* ВКМ В-2188D с общей массой 250 мг. После внесения микробного инокулята в систему вносили 400 см³ прокаленного песка и 500 см³ питательной среды Штейнберга, после чего добавляли 8,6 г сырой биомассы растения *Lemna minor*. Анодную и катодную камеры соединяли солевым мостиком (0,27М КСl и 20 г/л агар-агара). Катодная камеры содержала 0,05 раствор Na₂SO₄ (рН=3), площадь катода из исследуемых образцов УВ составляла 4 см². Синтез H₂O₂ в катодном пространстве проводили в режиме замкнутой цепи при внешнем сопротивлении 100 Ом (рис. 1).

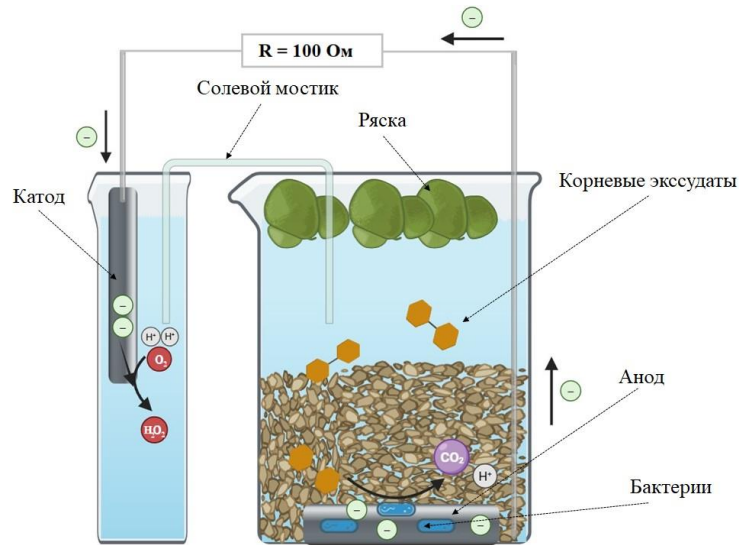


Рисунок 1. Схема функционирования двухкамерной системы РМТЭ

Потенциал анода (E_a) измеряли относительно Ag/AgCl электрода с помощью мультиметра UT-61D (Китай). Плотность мощности рассчитывали по измеренным значениям силы тока и напряжения при варьируемых внешних сопротивлениях. Внутреннее сопротивление систем РМТЭ рассчитывали как тангенс угла наклона поляризационной кривой, полученной при различных значениях нагрузки.

Обсуждение результатов. Характеризацию углеродного войлока проводили с использованием методов КР-спектроскопии, сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа.

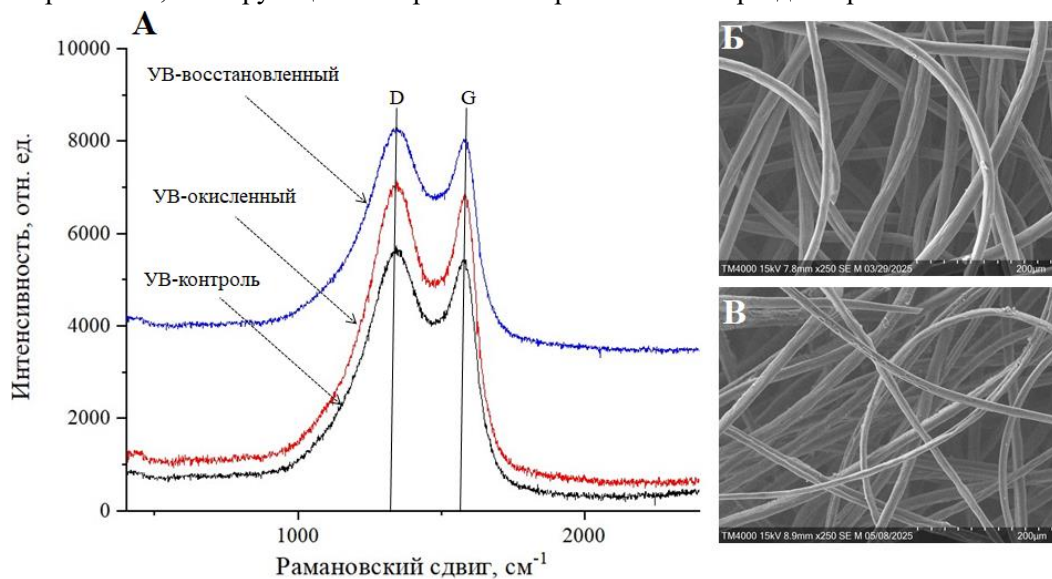


Рисунок 2. Характеристики углеродных материалов. А – КР-спектры, Б – СЭМ-изображение контрольного образца УВ; В – СЭМ-изображение окисленного УВ

СЭМ-изображения демонстрируют образование характерных структурных дефектов графитового материала в процессе электрохимического окисления в виде ямок, трещин [8] и участков вспучивания. Наблюдаемые морфологические изменения связаны с отслоением углеродных слоёв и образованием оксида графена, что подтверждается результатами исследований [9,10]. В таблице 1 представлены результаты КР-спектроскопии и ЭДС анализа.

Таблица 1 – Характеризация образцов углеродного войлока

Характеристика	Тип образца		
	УВ-контроль	УВ-окисленный	УВ-восстановленный
Соотношение S_D/S_G	8,7±0,6	10±1	11±2
Количество С, %	81,9±0,5	79±1	81±2
Количество О, %	8,1±0,2	9,6±0,8	8,8±1,3
Соотношение О/С	0,099±0,02	0,12±0,01	0,11±0,02

Анализ КР-спектров выявил наличие характерных изменений в структуре углеродного войлока: полоса D, соответствующая неупорядоченным атомам углерода, и полоса G, отражающая наличие sp^2 -гибридных атомов углерода [11]. В процессе окисления углеродного войлока наблюдается увеличение соотношения интенсивностей S_D/S_G , что говорит о снижении доли sp^2 -гибридизированных атомов углерода и росте структурной дефектности поверхности [12,13]. ЭДС анализ демонстрирует как увеличение количества кислородсодержащих групп, так и соотношения О/С. При этом восстановление электрохимически окисленного УВ в щелочном растворе аскорбиновой кислоты привело к незначительному уменьшению соотношения О/С. Известно, что восстановлению подвергаются эпоксидные группы (C-O-C), гидроксильные группы (C-OH) и в меньшей степени карбонильные функциональные группы C=O [14].

Далее в работе была проведена оценка генерации H_2O_2 на полученных образцах УВ в потенциостатическом режиме (рис. 3) в 0,05M Na_2SO_4 , pH = 3 при постоянном потенциале -0.5 В и при аэрации воздухом.

Полученные результаты свидетельствуют о значительном увеличении выработки H_2O_2 , однако для восстановленного образца УВ наблюдается снижение генерации H_2O_2 . Данный эффект объясняется уменьшением количества кислородсодержащих функциональных групп, играющих ключевую роль в каталитическом восстановлении кислорода до пероксида водорода [13].

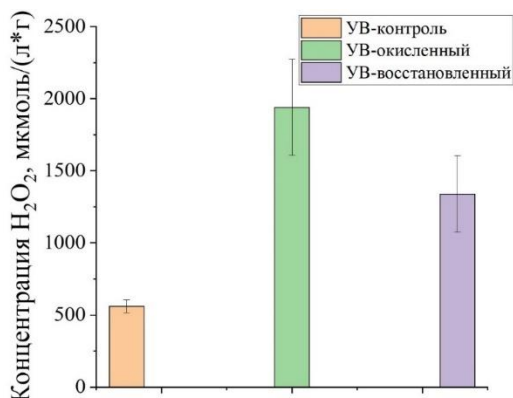


Рисунок 3. Концентрации H_2O_2 в зависимости от образца углеродного войлока

Особое значение в этом процессе имеет карбонильная группа (C=O) в составе хинонов, которая существенно влияет на эффективность двухэлектронного восстановления молекулярного кислорода [15]. Именно уменьшение количества этих каталитических центров после восстановления стало определяющим фактором снижения выхода H_2O_2 .

Затем образцы окисленного УВ были использованы в двухкамерных РМТЭ в качестве катода. Характеристики исследуемых систем представлены на рисунке 4 и в таблице 2.

Таблица 2 – Характеристики двухкамерных РМТЭ

Характеристика	Вид катода	
	РМТЭ-УВ-контроль	РМТЭ-УВ-окисленный
Потенциал разомкнутой цепи, E_{ocp} , мВ	540±20	407±7
Мощность P, мВт	16±3	29,5±0,3
Внутреннее сопротивление $R_{внт}$, кОм	5,1±0,4	1,39±0,09
Сопротивление катода R, кОм	1,9±0,2	0,08±0,02
Сопротивление анода R, кОм	3,3±0,3	1,31±0,07
Выработка H_2O_2 , мкмоль/л	2,1±0,9	3,6±0,6

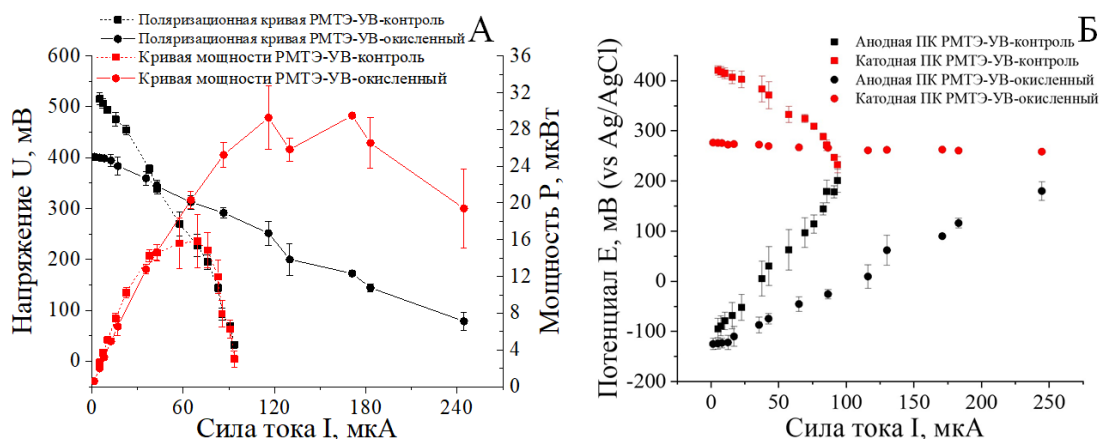


Рисунок 4. Характеристики исследуемых двухкамерных систем РМТЭ. А – поляризационные кривые и кривые мощности; Б – катодные и анодные поляризационные кривые

Приведенные исследования демонстрируют, что РМТЭ с модифицированным катодом характеризуется значительным снижением внутреннего сопротивления ($1,39 \pm 0,09$ кОм против $5,1 \pm 0,4$ кОм) и более высокой выходной мощностью ($29,5 \pm 0,3$ мВт против 16 ± 3 мВт) по сравнению с немодифицированным образцом. Уменьшение внутреннего сопротивления связано в первую очередь со снижением активационных потерь при замыкании цепи [16], что обусловлено увеличением электрохимически активной поверхности катода и образованием каталитически активных кислородсодержащих групп. При этом наблюдаемый низкий катодный потенциал, измеренный при высоких значениях сопротивления и в режиме разомкнутой цепи, объясняется повышенным сопротивлением модифицированного катода, вызванным увеличением количества структурных дефектов и образованием непроводящих кислородсодержащих функциональных групп после электроокисления. Важно отметить, что в режиме замкнутой цепи с нагрузкой 100 Ом РМТЭ с модифицированным катодом продемонстрировал на 71% более высокую продукцию H_2O_2 по сравнению с системой, использующей немодифицированный углеродный войлок.

Полученные результаты подтверждают перспективность интеграции систем РМТЭ в электро-Фентоновские процессы для последующего применения в деградации высокотоксичных органических соединений. Предложенный подход открывает новые возможности для разработки эффективных технологий очистки сточных вод с одновременной генерацией электроэнергии.

Исследование выполнено при финансовой поддержке гранта ректора ФГБОУ ВО «Тулский государственный университет» для поддержки молодых ученых № ЭиМБ/25/01/ГРР и Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания № FEWG-2024-0003 «Биокаталитические системы на основе клеток микроорганизмов, субклеточных структур и ферментов в сочетании с наноматериалами».

Литература

1. He Y., Liu X., Wang X. How can environment get better? A research review of pollution governance // *Measurement: Ecology and the Environment (MEQ)*. 2022. Vol. 33. № 2. P. 406–418.
2. Lv J., Zhang Y., Wang C. et al. A critical review of approaches to enhance the performance of bio-electro-Fenton and photo-bio-electro-Fenton systems // *Journal of Environmental Management*. 2024. Vol. 365. 121633.
3. Suransh J., Kumar P., Singh L. et al. Scalable architecture of low-cost household microbial fuel cell for domestic wastewater treatment and simultaneous energy recovery // *Science of the Total Environment*. 2023. Vol. 857. 159671.
4. Lin Y., Wang A., Zhao X. et al. A critical review on cathode modification methods for efficient Electro-Fenton degradation of persistent organic pollutants // *Chemical Engineering Journal*. 2022. Vol. 450. 137948.
5. Chen R., Li Z., Zhang H. et al. Construction of integrated oxygen-rich carbon-based metal-free cathode to simultaneous boost wastewater treatment performance and energy recovery in bio-electro-Fenton system // *Chemical Engineering Journal*. 2024. Vol. 487. 150532.
6. Sunil K., Narayana B. Spectrophotometric determination of hydrogen peroxide in water and cream samples // *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*. 2008. Vol. 81. № 4. P. 422–426.
7. Алуер Н.Л., Неррманн М. Спектрофотометрическое определение форм присутствия йода в растворах соединений йода // *Оптика и спектроскопия*. 2021. Vol. 129. № 5. P. 659–665.
8. Raghuvanshi R., Atrey I., Shukla A. A highly active partially reduced graphite oxide electrode for the electro-oxidation of aqueous sulfur dioxide // *Chemical Engineering Journal*. 2024. Vol. 482. 148821.
9. Martins M.V.A., Pereira A.R., Sedenho G.C. et al. Evidence of short-range electron transfer of a redox enzyme on graphene oxide electrodes // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2014. Vol. 16. № 33. P. 17426–17436.
10. Choo H.-S., Lunsford J.H., Pak C. et al. Mechanism for electrochemical oxidation of highly oriented pyrolytic graphite in sulfuric acid solution // *Journal of the Electrochemical Society*. 2007. Vol. 154. № 10. P. B1017–B1024.

11. Miao J., Zhu Y., Lang J. et al. Graphite felt electrochemically modified in H₂SO₄ solution used as a cathode to produce H₂O₂ for pre-oxidation of drinking water // *Chemical Engineering Journal*. 2014. Vol. 250. P. 312–318.
12. Abaalkhail A.A., Alshammari B.M., Al-Mayouf A.M. et al. Enhancing the performance of a metal-free self-supported carbon felt-based supercapacitor with facile two-step electrochemical activation // *Nanomaterials*. 2022. Vol. 12. № 3. 427.
13. Xu H., Guo X., Zhang H. et al. Electrogeneration of hydrogen peroxide by oxygen reduction using anodized graphite felt // *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. 2021. Vol. 125. P. 387–393.
14. De Silva K.K.H., Huang H.-H., Yoshimura M. Progress of reduction of graphene oxide by ascorbic acid // *Applied Surface Science*. 2018. Vol. 447. P. 338–346.
15. Zhang H., Liu X., He G. et al. Crucial role for oxygen functional groups in the oxygen reduction reaction electrocatalytic activity of nitrogen-doped carbons // *Electrochimica Acta*. 2018. Vol. 292. P. 942–950.
16. Rismani-Yazdi H., Carver S.M., Christy A.D. et al. Cathodic limitations in microbial fuel cells: An overview // *Journal of Power Sources*. 2008. Vol. 180. № 2. P. 683–694.

УДК 541.183

DOI: <http://doi.org/10.20914/2304-4691-2025-1-65-66>

СОРБЦИЯ ИОНОВ КАДМИЯ (II) ВОЛОКНИСТЫМ ИМИНОДИУКСУСНЫМ ИОНООБМЕННИКОМ

А.В. Астапов, *О.И. Долматова, *Ю.С. Перегудов, С.С. Потемкин

ВУНЦ ВВС "Военно-воздушная академия им. профессора Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина", Воронеж, Россия
*ФГБОУ ВО "Воронежский государственный университет инженерных технологий", Воронеж, Россия

Экологическая безопасность является одной из важнейших составляющих национальной безопасности. Очистка сточных вод - важная составная часть комплекса мероприятий по снижению масштабов и темпов отрицательного воздействия деятельности людей на окружающую среду. Источником появления ионов кадмия в природных водах являются стоки предприятий различных производств. Кадмий относится к ряду тяжелых металлов, ионы которого обладают высокотоксичным действием. Одним из методов извлечения катионов кадмия является ионный обмен. Эффективными сорбентами для ионов переходных и тяжелых металлов являются ионообменные волокна. Волокна представляют собой пространственно-сшитые полимерные структуры, содержащие функциональные группы. Данные группы способны диссоциировать в жидких средах и обмениваться противоионами, а также проявлять хемосорбционные свойства. По сравнению с гранульными ионитами волокна при использовании в процессах водоочистки обладают следующими основными преимуществами: широкий выбор конструктивного оформления технологических процессов, большая удельная поверхность, высокая скорость сорбции-регенерации, сочетание механической и ионообменной (хемосорбционной) очистки.

Объектом исследования являлось аминокарбоксильное ионообменное волокно Фибан X-1 в Na-форме, содержащее преимущественно иминодиуксусные функциональные группы. В работе были проведены калориметрические исследования и получены изотермы сорбции ионов кадмия из водных растворов при 298 К.

Взаимодействие волокна с растворами солей кадмия (II) проводили на дифференциальном теплопроводящем микрокалориметре. По результатам калориметрических измерений получены термокинетические кривые. Данные кривые представляют собой энергию процесса как функцию от времени $W = f(\tau)$.

При анализе термокинетических кривых установлено, что взаимодействие волокна Фибан X-1 с ионами кадмия сопровождается поглощением тепла. Следует отметить, что величина максимума теплотеплопоглощения сорбции и время процесса увеличивается с ростом концентрации ионов кадмия в растворе. Продолжительность процесса составила 1,7-2,7 часа. Из термокинетических кривых были рассчитаны энтальпии процесса.

Полученные изотермы сорбции ионов кадмия имеют вид изотерм Ленгмюра. Предельная емкость волокна по ионам кадмия составляет 1,1 ммоль/г. Отсутствие перегибов на изотермах свидетельствует об одинаковом механизме поглощения во всем диапазоне исследованных концентраций.

Анализ полученных результатов позволяет предположить, что сорбция ионов кадмия волокном осуществляется за счет ионно-координационного взаимодействия с функциональными группами. Известно, что данный процесс является экзотермическим. Одновременно, протекают процессы дегидратации функциональных групп сорбента и ионов кадмия, сопровождающиеся затратами тепла. Кроме того, сорбция связана с изменением конформационного состояния полимерных цепей ионообменника для образования координационных центров, определяемых электронным строением ионов кадмия. Этот процесс энергозатратный.

Суммарный эндотермический эффект процесса можно объяснить тем, что в данной системе затраты энергии превышают тепловой эффект ионно-координационного взаимодействия катионов металла и групп волокна.