

На правах рукописи

**МАЛАХОВА ИРИНА АЛЕКСАНДРОВНА**

**ШИРОКОПОРИСТЫЕ МОНОЛИТНЫЕ СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ  
НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА**

1.4.4. Физическая химия

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

**Владивосток 2022**

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки  
Институте химии Дальневосточного отделения  
Российской академии наук (ИХ ДВО РАН)

**Научный руководитель:** член-корреспондент РАН, доктор химических наук  
**Братская Светлана Юрьевна**

**Официальные оппоненты:** доктор химических наук, доцент  
**Кыдралиева Камиля Асылбековна**  
Московский авиационный институт (национальный  
исследовательский университет), профессор кафедры 912Б

кандидат химических наук  
**Артемьянов Андрей Павлович**  
Дальневосточный федеральный университет, доцент  
кафедры физической и аналитической химии Департамента  
химии и материалов

**Ведущая организация:** Уральский федеральный университет имени первого  
Президента России Б.Н. Ельцина

Защита состоится «\_\_» \_\_\_\_\_ 2022 г. в «\_\_» часов на заседании  
диссертационного совета Д 24.1.145.01 при Институте химии ДВО РАН по адресу:  
690022, г. Владивосток, проспект 100-летия Владивостока, 159, ИХ ДВО РАН.

С диссертацией можно ознакомиться в центральной научной библиотеке ДВО РАН и на  
сайте ИХ ДВО РАН

Автореферат разослан «\_\_» \_\_\_\_\_ 2022 г.

Автореферат размещен на сайте ВАК РФ «\_\_» \_\_\_\_\_ 2022 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета к.х.н.

Бровкина О.В.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы <sup>1</sup>

Адсорбция долгие годы остается одним из наиболее универсальных и экономически рентабельных подходов к очистке вод различного состава и извлечению ценных компонентов из технологических растворов. Несмотря на наличие огромного спектра коммерчески доступных сорбентов, ежегодно публикуются статьи по получению новых ионообменных смол, нано- и биосорбентов, продолжается активный поиск новых материалов для стремительно растущего рынка технологий водоочистки «point of use» (POU), т.е. очистки воды непосредственно у конечного потребителя. POU технологии актуальны не только для обеспечения водой питьевого качества небольших поселений в развивающихся странах, они незаменимы в зонах техногенных и природных катастроф в отсутствие доступа к централизованным сетям водоснабжения, а также для извлечения высокотоксичных поллютантов, имеющих локальное значение, например, ртути и мышьяка в регионах золотодобычи и обогащения или радионуклидов цезия в зонах радиоактивного загрязнения.

Актуальной задачей POU технологий является адаптация малогабаритных модульных систем под требования конечного потребителя, что достигается за счет использования сорбентов нескольких типов. Важным критерием при выборе материалов для таких систем является не только сорбционная емкость, но и высокая скорость сорбции. С целью улучшения кинетических характеристик широко применяющихся гелевых ионитов были разработаны их макропористые аналоги с размером пор 30-50 мкм. Им на смену приходят монолитные широкопористые материалы с размером пор  $> 100$  мкм, обладающие преимуществами сорбентов с малым размером зерна ( $< 10$  мкм), но лишенные их недостатков при применении в сорбционных колонках. За счет большого размера пор монолитные широкопористые материалы имеют также существенные преимущества как полимерные матрицы для разработки композитных сорбентов, содержащих неорганические наночастицы, в том числе селективные неорганические сорбенты, непригодные для самостоятельного применения в динамических условиях.

### Степень разработанности выбранной темы

Известно несколько способов генерирования широкопористой структуры полимерных сорбентов. Среди них получение криогелей полимеризацией мономеров или сшивкой полимеров при отрицательной температуре имеет ряд неоспоримых преимуществ не только с точки зрения простоты, универсальности и доступности метода, но и с точки зрения широты спектра

---

<sup>1</sup> СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМЫХ СОКРАЩЕНИЙ: АК – краситель ализариновый красный S; ВОЗ – Всемирная организация здравоохранения, ГК – гуминовая кислота; ДГЭ – диглицидиловый эфир; ДГЭБД – диглицидиловый эфир 1,4 бутандиола; ДГЭПЭГ – диглицидиловый эфир полиэтиленгликоля; ДГЭЭГ – диглицидиловый эфир этиленгликоля; ДСЕ – динамическая сорбционная емкость; к.о. – колоночный объем; ПДК – предельно допустимая концентрация; ПДСЕ – полная динамическая сорбционная емкость; ПЭИ – полиэтиленимин; РКС – модель распределения сорбционных центров по константам скоростей сорбции и десорбции; РКС-Д – РКС модель с учетом диффузии; СМ – степень модификации; СР – сшивающий реагент; ССЕ – статическая сорбционная емкость; СЭМ – сканирующая электронная микроскопия; Т : Ж – соотношение сорбент : раствор;  $K_s$  – логарифм константы скорости сорбции;  $K_d$  – логарифм константы скорости десорбции;  $K_{AFF}$  – логарифм константы аффинности

функциональных групп, механических характеристик и возможностей модификации полимерных материалов неорганическими наночастицами для придания им новых свойств, в том числе сорбционных. Криогели все чаще рассматриваются в качестве альтернативы коммерчески доступным ионитам для удаления ионов металлов и других поллютантов<sup>2</sup>. При этом в литературе практически отсутствуют сведения о монолитных широкопористых сорбентах на основе коммерчески доступных водорастворимых полимеров, применяющихся в качестве высокоэффективных флокулянтов для извлечения широкого спектра поллютантов. Кроме этого, развитая структура взаимосвязанных макропор в криогелях многими исследователями считается гарантией эффективного массопереноса и отсутствия диффузионных ограничений при сорбции ионов металлов, но исследований сорбционных свойств криогелей в динамических условиях крайне мало<sup>3</sup>, а имеющиеся отрицательные примеры<sup>4</sup> показывают, что особенности массопереноса в монолитных и гранулированных широкопористых материалах оказывают огромное влияние на эффективность сорбции. Однако этот вопрос слабо исследован как экспериментально, так и теоретически, что существенно ограничивает возможности прогнозирования ресурса монолитных сорбционных фильтров в зависимости от условий эксплуатации в реальных процессах.

### **Цель работы**

Разработка способов получения монолитных широкопористых сорбционных материалов на основе полиэтиленimina для извлечения ионов металлов и некоторых органических поллютантов в динамическом режиме.

Для достижения поставленной цели решались следующие **научные задачи**:

1. Разработать способ получения монолитных широкопористых материалов на основе ковалентно сшитого полиэтиленimina.
2. Установить корреляции между типом сшивающего реагента, концентрацией полимера в растворе, мольным отношением реагентов, температурой сшивки и морфологией, фильтрующими и сорбционными характеристиками полученных материалов.
3. Провести экспериментальную верификацию математической модели непрерывного распределения сорбционных центров по константам скоростей сорбции/десорбции (модель РКС) на примере сорбции ионов тяжелых металлов на полученных материалах. Обосновать возможность применения параметров сорбционных центров, рассчитанных по модели РКС из кинетических кривых сорбции в статических условиях, для прогностического моделирования динамики сорбции на монолитных материалах.
4. Разработать способы получения монолитных композитных материалов на основе криогелей ПЭИ для эффективного извлечения радионуклидов цезия и ионов ртути.

### **Научная новизна**

1. Разработан способ получения новых широкопористых сорбционных материалов на основе полиэтиленimina (ПЭИ) ковалентно сшитого диглицидиловыми эфирами этиленгликоля и 1,4-бутандиола при отрицательной температуре (криогели ПЭИ). Оптимизированы условия сшивки (температура, концентрация полимера в растворе, мольное соотношение сшивающий

---

<sup>2</sup> Baimenov A., Berillo D.A., Pouloupoulos S.G., Inglezakis V.J. // Adv. Colloid Interface Sci. 2020. Vol. 276. P. 102088–102162.; Önnby L. // Supermacroporous Cryogels. 2016. P. 335–364.

<sup>3</sup> Sahiner N., Demirci S. // J. Appl. Polym. Sci. 2016. Vol. 133, № 22. P. 43478–43491.; Shu Y. et al. // Water, Air, Soil Pollut. 2017. Vol. 228, № 9. P. 375.; Kil'deeva N.R. et al. // Fibre Chem. 2012. Vol. 43, № 6. P. 29–34.

<sup>4</sup> Yue Y. et al. // RSC Adv. 2015. Vol. 5, № 62. P. 50005–50010.

реагент: ПЭИ), обеспечивающие получение монолитных сорбентов для эффективного извлечения ионов тяжелых металлов, анионных красителей и гуминовых веществ в динамических условиях.

2. Исследованы сорбционные свойства криогелей ПЭИ в статических и динамических условиях по отношению к ионам Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Hg(II). Доказано, что внутренняя диффузия является лимитирующей стадией при сорбции ионов тяжелых металлов на криогранулах ПЭИ в статических условиях, но ее вклад резко снижается при сорбции в динамических условиях на монолитном криогеле. Полученные экспериментальные данные использованы для доказательства применимости новой модели непрерывного распределения сорбционных центров по константам скоростей сорбции/десорбции (модель РКС), разработанной к.х.н. А.П. Голиковым, ИХ ДВО РАН, для расчета характеристик сорбционных центров и прогностического моделирования выходных кривых сорбции в динамических условиях.

3. Разработаны способы получения новых широкопористых монолитных композитных сорбентов путем *in situ* формирования наночастиц сульфида цинка и ферроцианида цинка-калия в криогеле ПЭИ. С применением методов сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии исследованы морфология и элементный состав материалов, доказано равномерное распределение неорганической фазы по поверхности полимерной матрицы, определены средние размеры наночастиц.

4. Исследованы сорбционные свойства композитных криогелей ПЭИ/ZnS и ПЭИ/ферроцианид цинка-калия в статических и динамических условиях. Показано, что композитный монолитный криогель ПЭИ/ZnS с сорбционной емкостью по ионам Hg(II) 5.74 ммоль/г в динамических условиях существенно превосходит по эффективности криогель ПЭИ и обеспечивает при коэффициенте очистки  $10^5$  достижение ПДК по ртути для питьевой воды – 0.5 мкг/л (СанПиН 1.2.3685-21). Криогель ПЭИ/ферроцианид цинка-калия с динамической сорбционной емкостью 0.26 ммоль(Cs)/г продемонстрировал высокую эффективность сорбции радионуклидов цезия-137 при линейных скоростях потока минимум в 3 раза выше по сравнению с известными пористыми материалами. С применением модели РКС подтверждено наличие в композитном криогеле ПЭИ/ферроцианид цинка-калия двух типов сорбционных центров, отличающихся кинетическими характеристиками. Показано, что сорбция Cs<sup>+</sup> на центрах с высокой скоростью сорбции осуществляется за счет ионного обмена на ионы K<sup>+</sup>.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Разработаны способы получения новых широкопористых монолитных полимерных и композитных материалов на основе коммерчески доступных реагентов (патент РФ № 2741002) для глубокой очистки воды от ионов тяжелых металлов и радионуклидов цезия, красителей и высокомолекулярных веществ, присутствующих в поверхностных водах. Благодаря хорошим кинетическим свойствам и высокой аффинности материалы могут использоваться как в технологиях «point of use» в фильтрах малого объема, так и для аналитического разделения и концентрирования.

Экспериментально верифицирована новая модель непрерывного распределения сорбционных центров по константам скоростей сорбции/десорбции (модель РКС), предназначенная для исследования сорбционных характеристик материалов и описания неограниченного количества типов сорбционных центров в терминах «быстрые» и «медленные» (в зависимости от величины константы скорости сорбции) и «высокоаффинные» и «низкоаффинные» (в зависимости от величины константы скорости десорбции). Разработаны

протоколы исследований кинетики сорбции в статических условиях, которые позволяют получить необходимые экспериментальные данные для расчета функции РКС, применимой для моделирования сорбции в динамических условиях, прогнозирования взаимного влияния ионов при сорбции из многокомпонентных систем, а также возможности их разделения за счет разной скорости сорбции или аффинности. Программа для ЭВМ (свидетельство о регистрации № 2019614944 РФ), при создании и отладке которой использовались полученные в работе экспериментальные данные, может применяться для расчета ресурса фильтров, оптимизации режима проведения водоочистки в зависимости от состава воды и требуемой глубины очистки, а также для исследования свойств новых сорбционных материалов.

#### **Методология и методы диссертационного исследования**

Результаты диссертационной работы получены с использованием современных методов, включающих СНН-анализ, динамический механический анализ, конфокальную лазерную сканирующую микроскопию и сканирующую электронную микроскопию с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией. Оценка эффективности сорбционного извлечения проводили в статических и динамических условиях, содержание металлов определяли методами атомно-абсорбционной спектрометрии и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

#### **Положения, выносимые на защиту:**

1. Способ получения монолитных широкопористых материалов на основе полиэтиленimina для извлечения ионов тяжелых металлов, красителей и гуминовых веществ.
2. Результаты исследования влияния условий ковалентной сшивки полиэтиленimina диглицидиловыми эфирами гликолей на морфологию, проницаемость и сорбционные характеристики разработанных монолитных материалов в статических и динамических условиях.
3. Результаты верификации и применения математической модели непрерывного распределения сорбционных центров по константам скоростей сорбции/десорбции (модели РКС) для исследования сорбционных характеристик полученных материалов и прогностического моделирования динамики сорбции.
4. Способы получения монолитных широкопористых композитных материалов для извлечения ионов цезия и ртути и результаты исследования их сорбционных свойств.

#### **Соответствие диссертации паспорту научной специальности**

Диссертационная работа соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия (химические науки) в пунктах: 3 «Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях»; 10 «Связь реакционной способности реагентов с их строением и условиями осуществления химической реакции».

#### **Достоверность полученных результатов**

Достоверность полученных результатов обеспечена применением совокупности взаимодополняющих физико-химических методов исследования; хорошей воспроизводимостью результатов; использованием статистических методов обработки экспериментальных данных и государственных стандартных образцов для контроля содержания металлов; обсуждением установленных закономерностей на тематических российских и международных научных мероприятиях, публикацией результатов исследования в высокорейтинговых рецензируемых научных изданиях.

**Личный вклад автора** заключался в анализе научной литературы по теме исследования, разработке способов синтеза новых сорбционных материалов, получении и обработке основной

части экспериментальных данных, участии в обсуждении полученных результатов и подготовке публикаций, заявок на получение патентов, докладов на конференциях, в том числе международных. Автор принимал непосредственное участие в тестировании и отладке программы ЭВМ для обработки экспериментальных данных с использованием математической модели непрерывного распределения сорбционных центров по константам скоростей сорбции/десорбции (модель РКС), разработанной к.х.н. А.П. Голиковым

#### **Апробация работы**

Основные положения и результаты диссертационной работы были доложены на V Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов» (Иваново, 2021) (победитель конференции), The 48th World Polymer Congress “IUPAC-MACRO2020+” (Чеджу, Республика Корея, 2021), VI Всероссийской студенческой конференции с международным участием «Химия и химическое образование XXI века» (Санкт-Петербург, 2021), XII научной сессии-конкурсе молодых учёных ИХ ДВО РАН, посвященной 50-летию Института химии ДВО РАН (Владивосток, 2021), Восьмой Всероссийской Каргинской конференции «Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ «Полимеры-2020» (Москва, 2020), ASCO-NANOMAT 2020 Fifth Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials (Владивосток, 2020), Okinawa Colloids 2019 (Наго, Япония, 2019), XI International Conference on Chemistry for Young Scientists “Mendeleev 2019” (Санкт-Петербург, 2019) (2-е место в секции Polymer Science: the Next Generation), XI Научной сессии-конкурсе молодых ученых Института химии ДВО РАН (Владивосток, 2019) (1-е место), XXVIII Российской молодежной научной конференции с международным участием, посвященной 100-летию со дня рождения профессора В.А. Кузнецова (Екатеринбург, 2018), 7th International Symposium "Chemistry and Chemical Education" (Владивосток, 2017), Региональной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по естественным наукам (Владивосток, 2017).

#### **Публикации по теме диссертации**

По теме диссертации опубликовано 21 печатная работа, включая 7 статей в рецензируемых научных журналах, входящих в международные базы : Chemical Engineering Journal, Industrial & Engineering Chemistry Research, Gels, Journal of Environmental Chemical Engineering, Molecules; 1 патент РФ на изобретение; 1 программа для ЭВМ и 12 тезисов докладов научных конференций.

#### **Связь работы с научными программами**

Работа проводилась при поддержке РФФИ (проект 18-79-00093), РФФИ (проекты 18-33-00620\_ мол\_а и 19-33-90143\_Аспиранты)

#### **Структура работы**

Работа состоит из введения, пяти глав, выводов и списка литературы из 196 наименований. Работа изложена на 166 страницах, содержит 41 рисунок, 1 схему, 19 таблиц и 3 приложения.

#### **Содержание работы**

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулированы ее цели и задачи, проанализирована степень разработанности темы, отражены научная новизна и практическая значимость диссертации, изложены основные положения, выносимые на защиту.

**В первой главе** представлен литературный обзор, в котором рассмотрены методы получения полимерных и композитных монолитных сорбционных материалов, в том числе криогелей; проведен критический анализ современного состояния моделирования кинетики и динамики сорбции; обсуждены особенности сорбционных свойств широкопористых материалов,

определяющие перспективы их практического применения для водоподготовки, разделения и концентрирования.

**Во второй главе** приведены характеристики использованных реагентов, описан способ получения широкопористых материалов (криогелей) на основе разветвленного полиэтиленimina (ПЭИ) с молекулярной массой 25 кДа и методы исследования их характеристик (элементного состава, набухания, морфологии, проницаемости, механических свойств). Описаны методы исследования морфологии и элементного состава композитных криогелей. В данной главе также описаны методы исследования сорбционных свойств полученных материалов в статическом и динамическом режимах, способы определения концентраций адсорбатов методами атомно-абсорбционной спектроскопии, масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой, спектрофотометрии.

**В третьей главе** представлены результаты исследования типа сшивающего реагента (СР) и условий шивки на характеристики широкопористых сорбционных материалов на основе ПЭИ. На первом этапе исследований диглицидиловые эфиры (ДГЭ) гликолей были выбраны как более перспективные СР для получения криогранул ПЭИ по сравнению с эпихлоргидрином и глутаровым альдегидом (ГА)<sup>5</sup>. Дальнейшая оптимизация условий ковалентной шивки ПЭИ ДГЭ этиленгликоля (ДГЭЭГ), 1,4-бутандиола (ДГЭБД) и полиэтиленгликоля (ДГЭПЭГ, молекулярная масса ~500 Да) была направлена на получение непосредственно в сорбционных колонках монолитных широкопористых материалов с высокой проницаемостью и высокой статической сорбционной емкостью (ССЕ) по ионам Cu(II), и осуществлялась путем варьирования концентрации раствора полимера (5-10%), мольного соотношения СР : ПЭИ (1:1-1:12), температуры (-10 °C и +20 °C) и времени шивки. Криогели, шитые ДГЭЭГ, ДГЭБД и ДГЭПЭГ далее по тексту обозначены как ПЭИ-ЭГ, ПЭИ-БД и ПЭИ-ПЭГ соответственно с указанием мольного соотношения СР : ПЭИ : ПЭИ-ЭГ 1:8 обозначает кригель ПЭИ, шитый ДГЭЭГ при мольном соотношении ДГЭЭГ : ПЭИ 1:8.

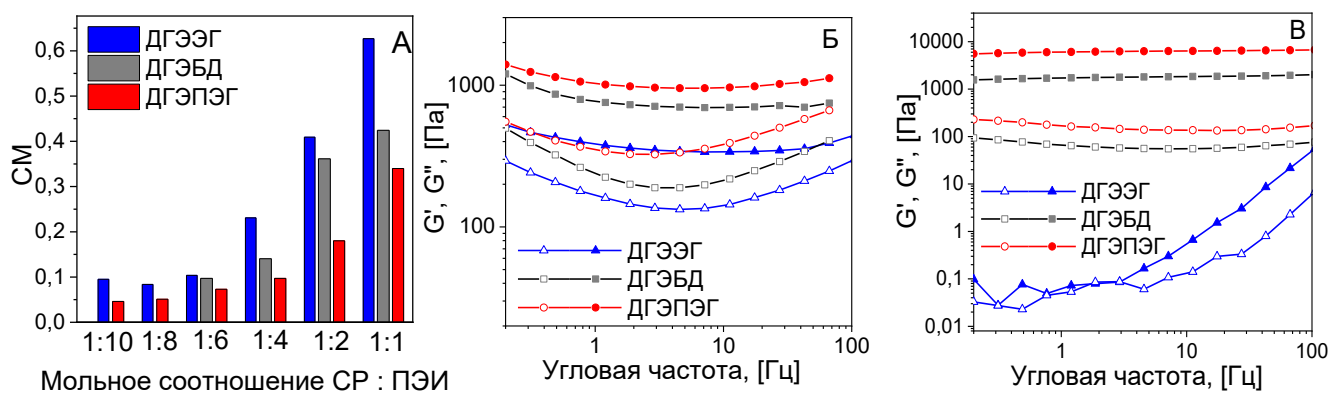


Рисунок 1 – Степень модификации (СМ) ПЭИ сшивающими реагентами, время реакции в 5 % растворе ПЭИ – 7 суток,  $T = -20\text{ }^{\circ}\text{C}$  (А). Зависимости модулей накопления ( $G'$ , открытые символы) и потерь ( $G''$ , заполненные символы) от угловой частоты: криогели (Б) и гидрогели (В) ПЭИ, полученные при мольном соотношении СР : ПЭИ 1:4 и времени шивки 24 ч, шивку проводили при  $T = -20\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Б) и  $T = +25\text{ }^{\circ}\text{C}$  (В)

Рассчитанная из данных элементного анализа степень модификации (СМ) ПЭИ сшивающими реагентами показывает, что реакционная способность ДГЭ гликолей при

<sup>5</sup> Privar Y. et al. // Chem. Eng. J. 2018. Vol. 334. P. 1392–1398.



температуре  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  снижалась с ростом длины цепи в ряду ДГЭЭГ>ДГЭБД>ДГЭПЭГ (рисунок 1 А). Однако из-за побочного процесса прививки боковых цепей (схема 1, структура 2), модули накопления ( $G'$ ) гидрогелей и криогелей ПЭИ, отражающие эффективность образования поперечных швов (схема 1, структура 1), напротив, увеличивались с ростом длины цепи СР в ряду ДГЭПЭГ> ДГЭБД> ДГЭЭГ (рисунок 1 Б). Сшивка ПЭИ с использованием ДГЭЭГ была возможна только благодаря эффекту криоконцентрирования, при комнатной температуре (рисунок 1 В) гидрогели ПЭИ не образовывались ( $G''>G'$ ), также гелеобразования не наблюдалось в 3 % растворе ПЭИ. Повышение температуры при сшивке до  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$  приводило к увеличению эффективности сшивки, но в форме монолитного криогеля такие материалы хуже прилегали к стенкам колонки и для применения в качестве сорбентов уступали криогелям, сшитым при температуре  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

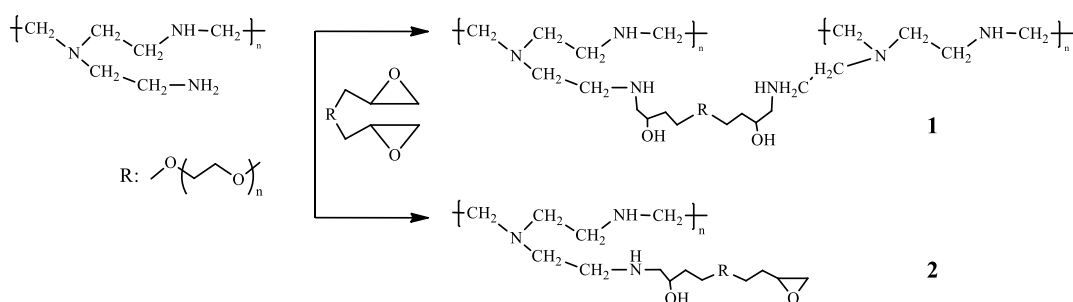


Схема 1 – Взаимодействие ПЭИ с диглицидиловыми эфирами гликолей:  
1 – поперечная сшивка, 2 – прививка

Набухание и проницаемость полученных криогелей ПЭИ значительно отличались в зависимости от выбранного СР и степени сшивки (рисунок 2).

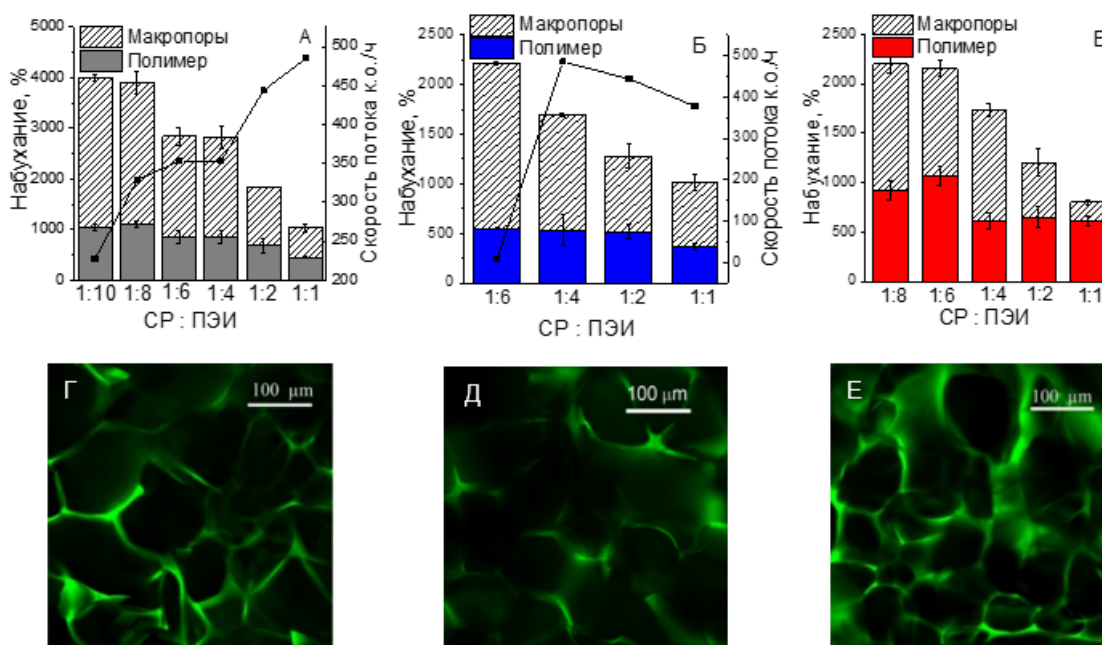


Рисунок 2 – Зависимость степени набухания (макропоры – свободная вода, полимер – связанная вода) и проницаемости криогелей ПЭИ от типа сшивающего реагента (СР) и мольного соотношения СР : ПЭИ : ДГЭЭГ (А), ДГЭБД (Б) и ДГЭПЭГ (В). СЭМ изображения криогелей ПЭИ-ЭГ 1:8 (Г), ПЭИ-БД 1:4 (Д), ПЭИ-ПЭГ 1:8 (Е). Проницаемость – максимальная скорость прохождения раствора через монолитный криогель (диаметр – 0.48 см, высота – 6 см)

С применением ДГЭЭГ получены криогели ПЭИ с максимальной степенью набухания и высоким вкладом воды, свободно перемещающейся в макропорах, что обеспечило скорость фильтрации до 500 колоночных объемов (к.о.)/ч. При шивке ДГЭБД общая степень набухания и вклад свободной воды были ниже, но такие криогели превосходили материалы, сшитые ДГЭЭГ, по механическим характеристикам и при степени шивки СР : ПЭИ 1:4 обеспечивали скорость фильтрации до 500 к.о./ч. Вследствие высокой степени набухания полимерной фазы и наименьшего в ряду полученных материалов размера пор ( $82\pm 34$  мкм) криогели ПЭИ, сшитые ДГЭПЭГ, были непроницаемы для потока раствора при всех исследованных соотношениях СР : ПЭИ.

Сравнительный анализ проницаемости (рисунок 2) и ССЕ по ионам  $\text{Cu(II)}$  криогелей ПЭИ, сшитых ДГЭЭГ и ДГЭБД при разных соотношениях СР : ПЭИ (рисунок 3 А), показал, что с учетом важности обоих параметров для монолитных сорбентов оптимальное отношение СР : ПЭИ составляет 1:4 для ДГЭБД и 1:6-1:8 для ДГЭЭГ. Однако вид изотерм (рисунок 3 Б) и выходных кривых (рисунок 3 В) сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$  на криогелях ПЭИ-БД 1:4 и ПЭИ-ЭГ 1:8 говорит о более высокой аффинности сорбентов, сшитых ДГЭБД. С учетом этого дальнейшие исследования кинетики и динамики сорбции различных поллютантов проводили на монолитном криогеле ПЭИ-БД 1:4 с размером пор ( $128\pm 30$  мкм), полученном из 5 % раствора ПЭИ (рН 11) шивкой ДГЭБД в течение 7 суток при температуре  $-20$  °С в колонках с внутренним диаметром 0.48 см и высотой слоя сорбента 6.0 см.

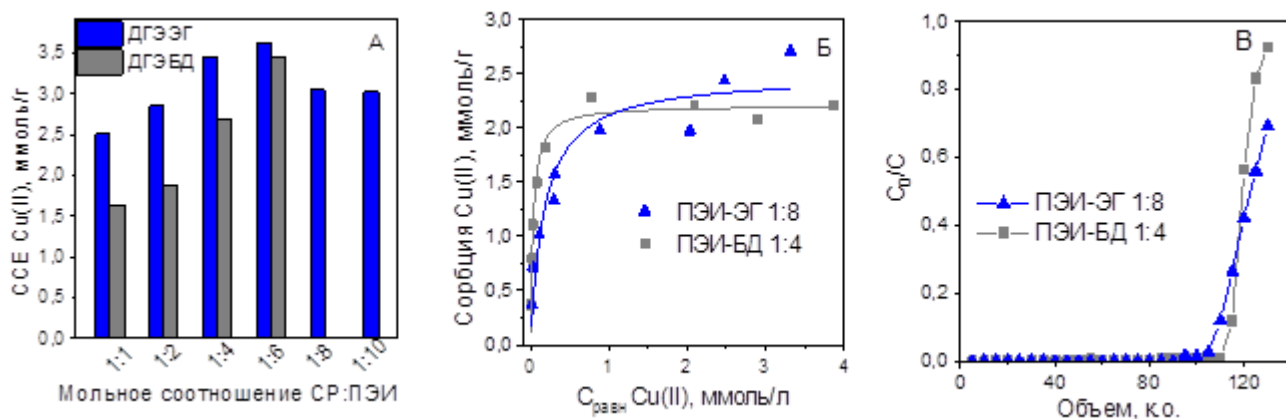


Рисунок 3 – Зависимость статической сорбционной емкости (ССЕ) криогелей ПЭИ по ионам  $\text{Cu(II)}$  от типа сшивающего реагента (СР) и мольного соотношения СР : ПЭИ (А); изотермы сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$  на криогелях ПЭИ-БД 1:4 и ПЭИ-ЭГ 1:8 из 1 М раствора ацетата аммония, рН=5, Т= + 23 °С, время контакта – 72 ч (Б); выходные кривые сорбции  $\text{Cu(II)}$  на монолитных криогелях ПЭИ-БД 1:4 и ПЭИ-ЭГ 1:8 из водного раствора с содержанием  $\text{Cu(II)}$  100 мг/л, скорость потока – 100 к.о./ч (В)

**В главе 4** представлены результаты исследования сорбционных свойств криогелей ПЭИ по отношению к ионам металлов, гуминовым веществам и анионному красителю в статических и динамических условиях, а также результаты верификации модели распределения центров сорбции по константам скоростей сорбции/десорбции (модель РКС), ее применения для описания кинетических характеристик центров сорбции ионов металлов на криогелях ПЭИ и прогностического моделирования вида выходных кривых сорбции на основании экспериментальных данных, полученных в статических условиях.

Эффективность извлечения адсорбатов различной природы криогелями ПЭИ. Благодаря наличию не только первичных, но и вторичных, и третичных аминогрупп криогели ПЭИ

сохраняют положительный заряд поверхности в широком диапазоне рН и, помимо сорбции ионов металлов за счет комплексообразования, могут за счет электростатических взаимодействий сорбировать низко- и высокомолекулярные поллютанты, имеющие анионные функциональные группы. Исследование динамики сорбции трех типов поллютантов (ионов металлов, красителя ализаринового красного S (АК) и гуминовой кислоты (ГК) в форме гумата натрия) показали, что, несмотря на высокую проницаемость криогеля ПЭИ-БД 1:4 и малую толщину стенок пор ( $6 \pm 2$  мкм), вклад диффузионных ограничений при сорбции АК и ГК был заметным (рисунок 4 А). В результате экранирования заряда поверхности криогеля ПЭИ первым адсорбционным слоем ГК даже при низкой скорости потока (9–18 к.о./ч) динамическая сорбционная емкость (ДСЕ) до проскока составляла 20 % от ССЕ по ГК на криогранулах ПЭИ-БД 1:4 размером  $3.5 \times 3.5$  мм (рисунки 4 Б и В). При сорбции АК и ионов Cu(II) при скорости потока 84 к.о./ч ДСЕ до проскока составила 87 % и 93 % от ССЕ соответственно. Важно отметить, что значения полной динамической сорбционной емкости (ПДСЕ) по АК и ионам Cu(II) были выше ССЕ (рисунок 4 В), что говорит о более высокой эффективности массопереноса в монолитном криогеле в динамических условиях по сравнению с сорбцией в статических условиях на криогранулах того же состава.

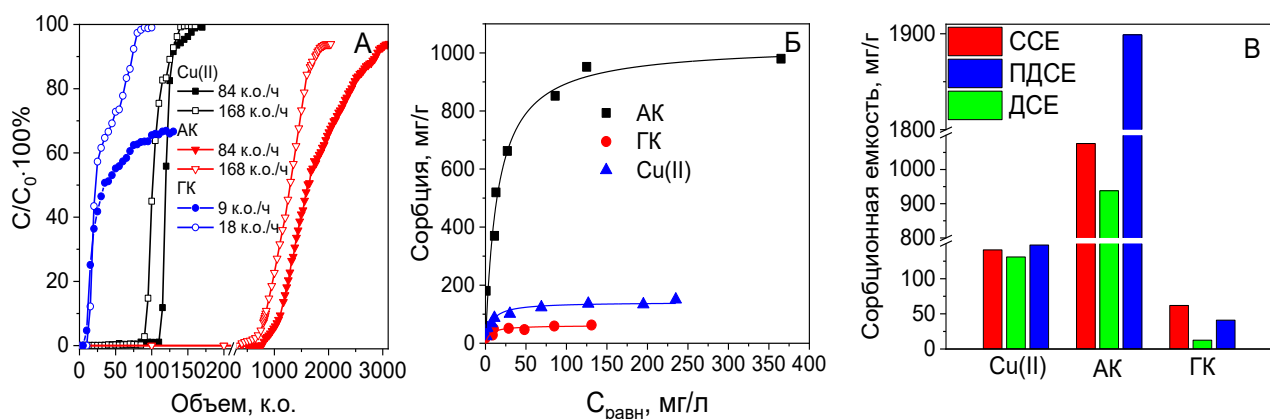


Рисунок 4 – Выходные кривые сорбции ионов Cu(II), ализаринового красного S (АК) и гуминовой кислоты (ГК) на монолитном криогеле ПЭИ-БД 1:4 (диаметр – 0.48 см, высота – 6 см) из водных растворов с концентрацией адсорбатов 100 мг/л (А). Изотермы сорбции ионов Cu (II), АК и ГК на криогранулах ПЭИ-БД 1:4, T= +23 °С, рН =5.0, 5.6 и 7 соответственно, время контакта – 72 ч (Б). Статические (ССЕ), полные динамические (ПДСЕ) и динамические (ПДС) сорбционные емкости криогеля ПЭИ-БД 1:4 по ионам Cu(II), АК и ГК (В); ДСЕ и ПДСЕ приведены для скорости потока 84 к.о./ч (сорбция Cu(II) и АК) и 18 к.о./ч (сорбция ГК), точка проскока для расчета ДСЕ – 1 % от исходной концентрации адсорбатов

Таким образом, условные константы скоростей сорбции/десорбции, рассчитанные для криогранул ПЭИ из кинетических кривых сорбции в статическом режиме, могут быть существенно ниже, чем константы скорости сорбции на монолитном сорбенте в динамических условиях. В то же время, если рассчитать истинные константы скорости сорбции и десорбции для сорбционных центров, определяющиеся только природой сорбента и сорбата, появляется возможность предсказать вид выходной кривой сорбции на основании параметров сорбционных центров, рассчитанных из кинетических кривых сорбции в статическом режиме. В рамках данной работы проводилась экспериментальная верификация модели непрерывного распределения констант скоростей сорбции/десорбции (модель РКС), предназначенной для реализации такого подхода.

### Верификация модели РКС

В основе модели РКС лежит модель кинетики сорбции Ленгмюра<sup>6</sup>:

$$\frac{dq}{dt} = K_s C (q_{\max} - q) - K_d q, \quad (1)$$

где:  $q$  – количество вещества, адсорбированного в любой момент времени  $t$ ;  $q_{\max}$  – максимальное значение  $q$  при заполнении всех сорбционных центров;  $C$  – концентрация адсорбата в растворе в любой момент времени  $t$ ;  $K_s$  и  $K_d$  – константы скорости сорбции и десорбции соответственно

Теоретически, количество сорбционных центров и диапазон значений констант скоростей сорбции и десорбции могут быть неограниченными. В простейшем случае можно рассматривать сорбент с одним типом сорбционных центров (сорбция на однородных сорбентах, далее – однородная модель), в реальности химическая и структурная неоднородность сорбентов приводит к существованию нескольких типов сорбционных центров (сорбция на неоднородных сорбентах, далее – неоднородная модель, модель РКС). Подстановка уравнения (1), записанного для одного или нескольких типов сорбционных центров, в качестве выражения  $\partial Q/\partial t$  в дифференциальном уравнении материального баланса для колонки с неподвижным слоем сорбента (2) теоретически позволяет применить рассчитанные из кинетических кривых сорбции параметры для моделирования выходных кривых сорбции при произвольных условиях эксперимента:

$$u \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial t} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \rho \frac{\partial Q}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}, \quad (2)$$

где:  $u$  – линейная скорость конвективного переноса;  $C$  – концентрация адсорбата в растворе;  $z$  – пространственная координата;  $t$  – время;  $\varepsilon$  – порозность колонки;  $\rho$  – плотность сорбента;  $Q$  – содержание адсорбата в сорбенте;  $D_L$  – коэффициент продольной диффузии (принимается равным нулю).

В результате применения модели РКС к обработке кинетических кривых или выходных кривых сорбции на неоднородных сорбентах рассчитывается функция РКС, удовлетворяющая полному набору экспериментальных данных. Из функции РКС можно рассчитать несколько функций распределения, дающих полное описание сорбционных характеристик сорбента<sup>7</sup>:

- трехмерное распределение сорбционных центров в пространстве констант скоростей сорбции и десорбции  $\rho(\lg(K_s), \lg(K_d))$ ;
- двумерное распределение сорбционных центров по константам скоростей сорбции  $(\lg(K_s) - \rho(\lg(K_s)))$ ;
- двумерное распределение сорбционных центров по константам скоростей десорбции  $(\lg(K_d) - \rho(\lg(K_d)))$ ;
- двумерное распределение сорбционных центров по константам аффинности  $(\lg(K_{AF}) = \lg(K_s/K_d \cdot Q_{\max}) - \rho(\lg(K_{AF})))$ .

Для наборов кинетических кривых сорбции ионов Cu(II), Co(II), Ni(II) на криогранулах ПЭИ-БД 1:4 в широком диапазоне соотношений сорбент:раствор (Т:Ж) в статических условиях

<sup>6</sup> Loebenstein W. V. // J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A Phys. Chem. 1962. Vol. 66A, № 6. P. 503–516.

<sup>7</sup> Golikov A. et al. // Ind. Eng. Chem. Res. 2020. Vol. 59, № 3. P. 1123–1134.

(рисунок 5 А-В) были рассчитаны константы скоростей сорбции и десорбции в рамках однородной модели и функции распределения констант скоростей сорбции/десорбции с применением неоднородной модели РКС. Сравнение остаточных дисперсий показало, что однородная модель значительно хуже описывает экспериментальные данные и занижает расчетное значение ССЕ криогеля ПЭИ-БД 1:4 по всем исследованным ионам металлов (таблица 1). Применение неоднородной модели РКС обеспечило хорошее соответствие расчетных и экспериментальных значений ССЕ при снижении остаточной дисперсии до 10 раз по сравнению с однородной моделью. Более того, в результате обработки кинетических кривых сорбции в рамках модели РКС удалось корректно предсказать вид изотерм сорбции всех ионов металлов во всем концентрационном интервале (рисунок 5 Г).

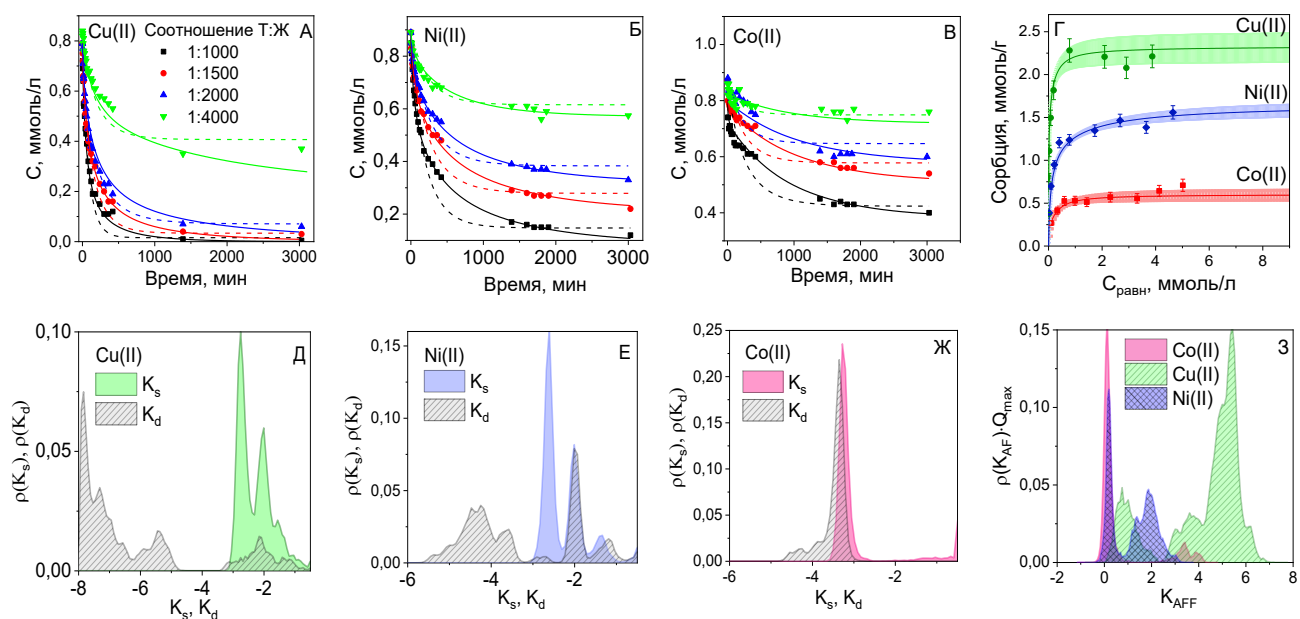


Рисунок 5 – Кинетические кривые (А-В) и изотермы (Г) сорбции ионов Cu(II), Ni(II), и Co(II) на криогранулах ПЭИ-БД 1:4 из 1 М раствора ацетата аммония, pH= 5, T= + 23 °С (точки – экспериментальные данные; пунктирные линии - однородная модель, сплошные линии – неоднородная модель РКС, цветом показаны доверительные интервалы).

Распределения сорбционных центров криогеля ПЭИ-БД 1:4 в пространствах логарифмов констант скоростей сорбции ( $\lg(K_s)$ ), десорбции ( $\lg(K_d)$ ) (Д-Ж) и логарифмов констант аффинности ( $\lg(K_{AF}) = \lg(K_s/K_d \cdot Q_{max})$ ) (3)

Таблица 1 – Средние значения параметров однородной модели (ОМ) и неоднородной модели (НМ) РКС для кинетики сорбции ионов Cu(II), Ni(II), Co(II) на криогранулах ПЭИ-БД 1:4

	ССЕ, ммоль/г	Остаточная дисперсия		$\langle \lg(K_s) \rangle^a$		$\langle \lg(K_d) \rangle^a$		$Q_{max}$ , ммоль/г <sup>б</sup>	
		ОМ	НМ	ОМ	НМ <sup>б</sup>	ОМ	НМ <sup>б</sup>	ОМ	НМ
Cu(II)	2.21	$3.4 \cdot 10^{-3}$	$7.4 \cdot 10^{-4}$	-1.34	-1.36	-2.63	-3.48	1.91	2.18
Ni(II)	1.48	$2.2 \cdot 10^{-3}$	$2.7 \cdot 10^{-4}$	-2.34	-3.31	-3.31	-2.98	1.15	1.65
Co(II)	0.57	$3.0 \cdot 10^{-3}$	$7.2 \cdot 10^{-4}$	-2.22	-8.0	-2.35	-3.96	0.39	0.58

<sup>a</sup> средневзвешенные константы скорости сорбции и десорбции, рассчитанные по уравнению (3);

<sup>б</sup> значения, соответствующие равновесному значению (бесконечный период времени сорбции)

$$\langle \lg(K_s) \rangle = \frac{1}{Q_{\max}} \sum_i q_{\max,i} \cdot \lg(K_{s,i}) \quad \langle \lg(K_d) \rangle = \frac{1}{Q_{\max}} \sum_i q_{\max,i} \cdot \lg(K_{d,i}), \quad (3)$$

где:  $\langle \lg(K_s) \rangle, \langle \lg(K_d) \rangle$  – средневзвешенные логарифмы констант скорости сорбции и десорбции соответственно;  $Q_{\max}$  – сорбционная емкость;  $\lg(K_{s,i}), \lg(K_{d,i}), q_{\max,i}$  – логарифмы констант скорости сорбции и десорбции и сорбционная емкость для  $i$ –типа сорбционного центра.

Анализ рассчитанных с применением модели РКС распределений констант скоростей сорбции/десорбции и аффинности для данной группы ионов на криогеле ПЭИ-БД 1:4 (рисунок 5 Д-З) позволил сделать следующие выводы: 1) для всех ионов существуют центры с разной скоростью сорбции, условно «быстрые» и «медленные», но вклады их в сорбционную емкость различны; 2) распределения сорбционных центров по константам скоростей сорбции для ионов Cu(II) и Ni(II) очень близки, но значительно более низкая скорость десорбции ионов Cu(II) определяет более высокую аффинность по отношению к этому иону и предполагает почти необратимую сорбцию в условиях проведения эксперимента; 3) константы аффинности ( $K_{AF}$ ) к ионам переходных металлов уменьшаются в ряду Cu(II)>Ni(II)>Co(II) в соответствии с рядом Ирвинга-Уильямса (рисунок 5 З). Хотя рассчитанные с применением модели РКС константы аффинности ( $K_{AF}$ ) являются условными, разница между  $K_{AF}$  для ионов Cu(II), Ni(II), Co(II) коррелирует со стабильностью соответствующих комплексов ионов металлов с N-лигандами, которые обычно на 3–6 порядков выше для комплексов с ионами Cu(II), чем с ионами Ni(II).

Непротиворечивость полученных результатов известным закономерностям устойчивости комплексных соединений, корректный расчет изотерм сорбции из кинетических кривых, а также низкие остаточные дисперсии при использовании модели РКС для описания широких наборов экспериментальных кривых подтверждает применимость этой модели для исследования кинетики сорбции на неоднородных сорбентах. Вместе с тем, кинетическая кривая сорбции ионов Cu(II), смоделированная с использованием рассчитанной функции РКС для условий сорбции в динамике, показывает (рисунок 6 Г, модель РКС, кривая 1), что время нахождения адсорбата в колонке, необходимое для полного извлечения Cu(II), составляет 90 секунд. Однако, согласно экспериментальным выходным кривым сорбции (рисунок 4 А, скорость потока 168 к.о./ч), для извлечения ионов Cu(II) на монолитном криогеле ПЭИ-БД 1:4 до уровня ПДК достаточно 21 сек. Таким образом, диффузионные ограничения при сорбции на криогранулах не позволяют использовать РКС функцию, рассчитанную из кинетических кривых в статических условиях, для прогностического моделирования выходной кривой сорбции на монолитном сорбенте.

Для нахождения функции РКС, применимой для моделирования динамики сорбции, кинетические кривые снимали на мелкой фракции криогеля ПЭИ-БД 1:4, полученной разрушением криогранул ультразвуком (рисунок 6 Б), а для теоретического учета вклада внутренней диффузии была разработана новая версия модели РКС - модель РКС-Д, в которой используется закон Фика и условия материального баланса для диффузии из ограниченного объема раствора. Кроме того, в модель РКС вводится новый параметр – характеристическое время диффузии (математические детали подхода изложены в работе<sup>8</sup> и не являются предметом диссертации).

<sup>8</sup> Malakhova I. et al. // Gels. 2020. Vol. 6, № 2. P. 15.



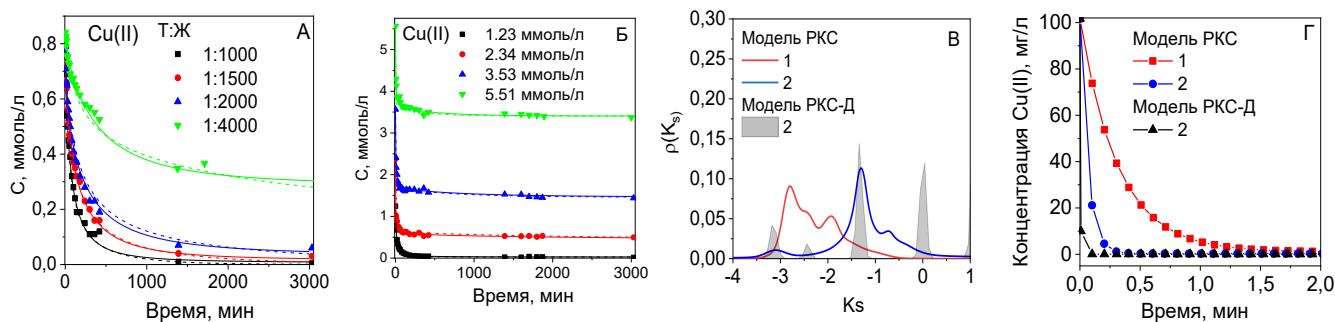


Рисунок 6 – Кинетические кривые сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$  на криогранулах (А) и мелкой фракции (Б) криогеля ПЭИ-БД 1:4 из 1 М раствора ацетата аммония,  $\text{pH}=5$ ,  $T=+23\text{ }^\circ\text{C}$  (точки – экспериментальные данные, пунктирные линии – модель РКС, сплошные линии – модель РКС-Д). Распределения центров сорбции по константам скоростей сорбции (В) и смоделированные с использованием функций РКС и РКС-Д для криогранул (1) и мелкой фракции (2) ПЭИ-БД 1:4 кинетические кривые сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$  – (Г). Параметры для моделирования: масса сухого сорбента – 0.085 г, объем раствора – 1 мл, концентрация  $\text{Cu(II)}$  – 100 мг/л.

Из данных, приведенных на рисунке 6 В, видно, что распределение условных констант скоростей сорбции на мелкой фракции в рамках модели РКС более, чем на 1 логарифмическую единицу сдвинуто в сторону более высоких скоростей относительно распределения для сорбции на криогранулах ПЭИ-БД 1:4. Моделирование кинетической кривой сорбции с использованием РКС функции для мелкой фракции (рисунок 6 Г, модель РКС, кривая 2) показывает, что для полного извлечения ионов  $\text{Cu(II)}$  достаточно 20 секунд, что хорошо согласуется с экспериментальными данными на рисунке 6 А. Применение модели РКС-Д к тем же экспериментальным данным не приводит к значительному сдвигу распределения центров по константам скоростей, но позволяет идентифицировать группу наиболее быстрых сорбционных центров (рисунок 6 В), наличие которых приводит к резкому снижению времени нахождения адсорбата в колонке на модельной кривой кинетики сорбции (рисунок 6 Г, модель РКС-Д, кривая 2). Рассчитанные таким образом модельные кривые не учитывают сорбционные емкости центров разного типа, но позволяют предполагать, что применение разработанных протоколов проведения кинетических экспериментов и модели РКС-Д для обработки данных может быть использовано для прогностического моделирования выходных кривых сорбции в динамических условиях.

#### Исследование кинетики и динамики сорбции ионов металлов на криогеле ПЭИ с применением модели РКС-Д.

Для двух наборов экспериментальных данных, полученных при сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$  и  $\text{Cd(II)}$  из водных растворов в статических (рисунок 7 А-В) и динамических (рисунок 7 Г-Е) условиях были рассчитаны распределения сорбционных центров по константам скоростей сорбции и десорбции. С применением модели РКС-Д к кинетическим кривым сорбции для всех ионов металлов установлено наличие нескольких групп сорбционных центров с разной скоростью сорбции и аффинностью (рисунок 7 Ж-И), что согласуется с химической неоднородностью криогеля ПЭИ. Изменение констант аффинности в ряду  $\text{Cu(II)} > \text{Zn(II)} > \text{Cd(II)}$  также соответствует ожидаемому, исходя из рядов устойчивости комплексов N-лигандов с двухзарядными ионами металлов. При этом видно, что характеристики центров сорбции существенно зависят от иона металла. Так, максимальное количество «быстрых» сорбционных центров найдено для сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$ , однако, высокоаффинные центры (с низким

значением  $K_d$ ) являются достаточно «медленными». Для сорбции ионов Zn(II), напротив, установлено наличие «быстрых» центров сорбции с константами скорости выше чем для ионов Cu(II). Вклад «быстрых» центров в сорбцию ионов Cd(II) крайне мал, для этого иона доминируют медленные центры сорбции с разной аффинностью. Соотношение центров с разной скоростью и аффинностью дает представление о возможности разделения компонентов смеси при разных скоростях потока и позволяет определить, скорость сорбции какого компонента будет лимитировать процесс в случае необходимости очистки раствора сложного состава.

Выходные кривые сорбции ионов Cu(II), Zn(II) и Cd(II) из однокомпонентных систем на монолитном криогеле ПЭИ-БД 1:4 при разных скоростях потока (рисунок 7 Г-Е) в целом отражают картину, ожидаемую из кинетических кривых – быстро сорбируются ионы Cu(II) и Zn(II). Доминирование «медленных» центров сорбции ионов Cd(II) приводит к наиболее выраженной зависимости ПДСЕ от скорости потока в ряду исследованных ионов.

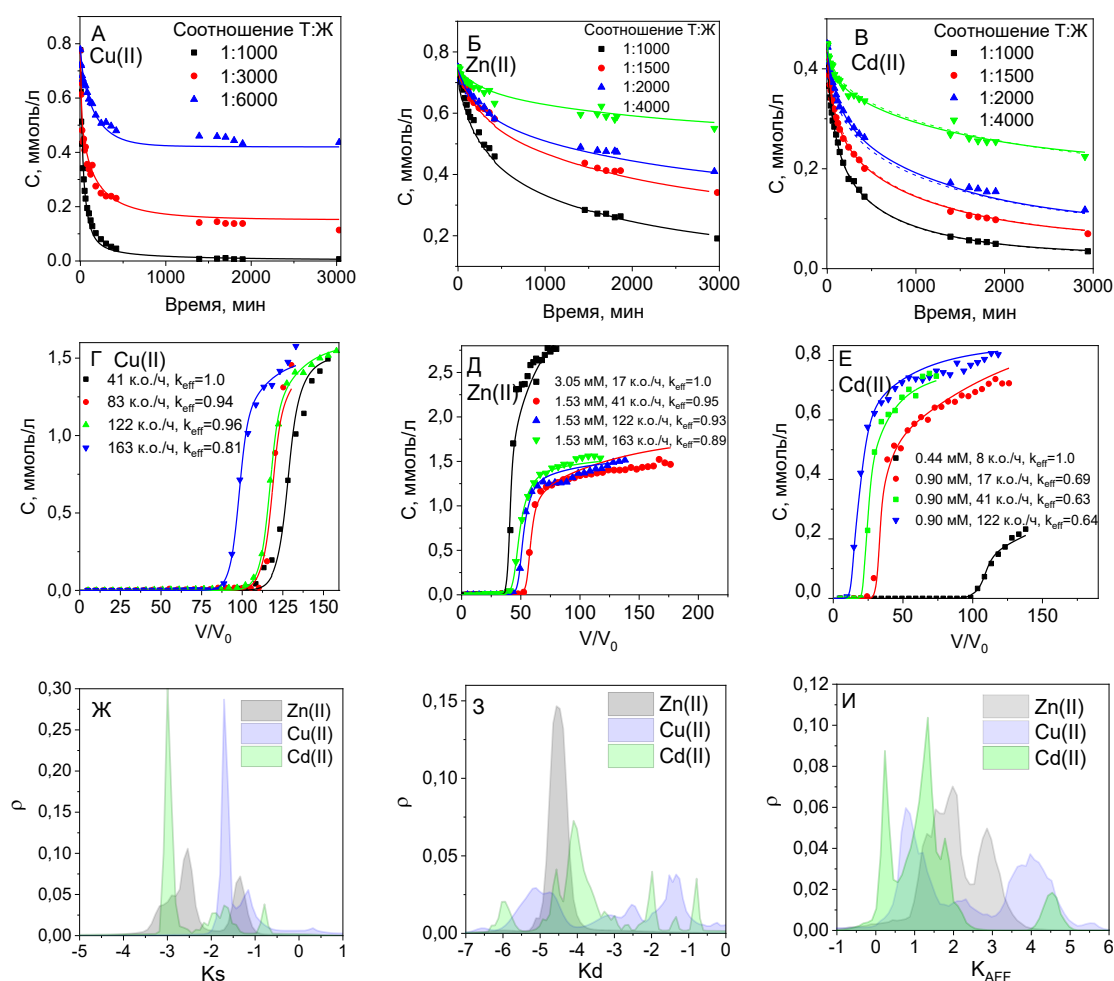


Рисунок 7 – Кинетические кривые (А-В) и выходные кривые (Г-Е) сорбции ионов Cu(II), Zn(II) и Cd(II) на криогеле ПЭИ-БД 1:4 из водных растворов, рН= 5, Т= + 23 °С, концентрация адсорбатов – 50 мг/л для рисунков А-В и 100 мг/л для рисунка Г, параметры колонки на рисунках Г-Е: диаметр – 0.48 см, высота – 6 см (точки - экспериментальные данные, сплошные линии - модель РКС-Д для А-В и РКС для Г-Е). Распределения сорбционных центров криогеля ПЭИ-БД 1:4 по константам скоростей сорбции (Ж), десорбции (З) и константам аффинности (И), модель РКС-Д для данных на рисунках А-В

Особенностью монолитных криогелей является возможное влияние на динамику сорбции двух типов дефектов, не характерных для гелевых и макропористых ионитов: 1) дефекты первого



типа (собственные) связаны с особенностями структуры монолитного материала и способом его получения, они будут возникать с определенной частотой и проявляться независимо от условий эксплуатации; 2) дефекты второго типа (эксплуатационные) могут возникать уже в процессе работы сорбционной колонки вследствие разрушения пористой структуры при высоких скоростях потока.

Для оценки вклада дефектов обоих типов при расчете функции РКС из выходных кривых сорбции использовали коэффициент относительной эффективности работы сорбционной колонки, учитывающий долю сорбционных центров, задействованных в процессе сорбции.

$$m_{s,eff} = k_{eff} m_s, \quad (4)$$

где:  $m_s$  – масса сорбента в колонке,  $m_{s,eff}$  – «эффективная» масса сорбента в колонке.

Из рисунков 7 Г и Е видно, что коэффициент эффективности колонок при сорбции ионов Cu(II) и Zn(II) ниже 0.9 только при скоростях потока выше 122 к.о./ч (линейная скорость 7.3 м/ч), при скорости 163 к.о./ч (10.1 м/ч) сохраняется эффективность выше 80 %, при этом по обоим ионам достигается очистка до уровня ПДК (СанПиН 1.2.3685-21). Эксплуатационные дефекты возникали при скорости потока выше 220 к.о./ч (13.6 м/ч), такие экспериментальные данные при расчете РКС-функций не учитывались. Очевидно, что этот порог скорости потока определен для колонок определенного размера и геометрии.

Прогностическое моделирование. Одно из ожидаемых преимуществ модели РКС заключается в возможности прогнозировать вид выходных кривых сорбции в динамических условиях, используя РКС функцию, рассчитанную из экспериментальных кинетических кривых в статических условиях сорбции. На рисунке 8 представлены результаты моделирования выходных кривых сорбции ионов Cu(II), Zn(II), и Cd(II) с использованием такого подхода. Скорости потока и концентраций адсорбатов при моделировании соответствовали параметрам в реальных экспериментах.

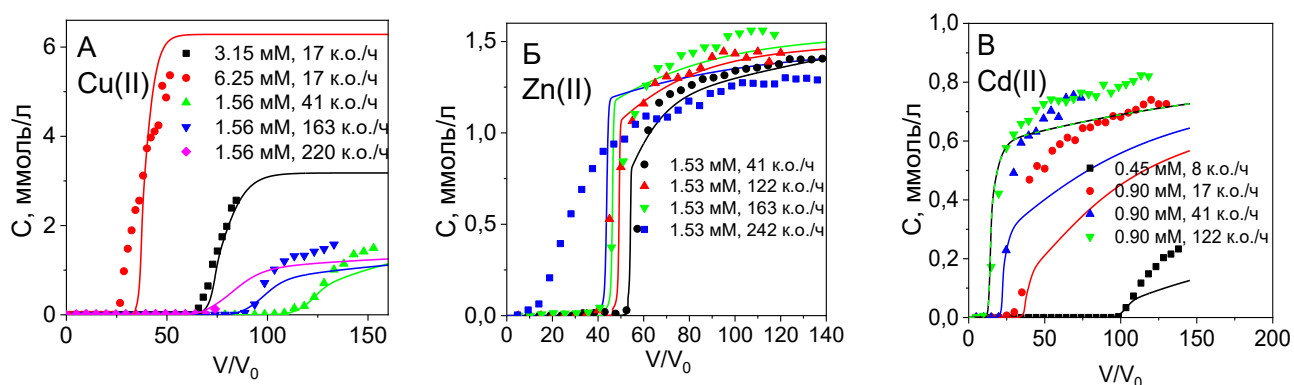


Рисунок 8 – Выходные кривые сорбции ионов металлов на монолитном криогеле ПЭИ-БД 1:4 (диаметр – 0.48 см, высота – 6 см) из водных растворов, pH= 5, T= + 23 °C: (А) – Cu(II), (Б) – Zn(II), (В) – Cd(II). Точки – экспериментальные данные, линии – модельные кривые, рассчитанные с использованием функции РКС, полученной из кинетических кривых сорбции (рисунки 7 А-В) в рамках модели РКС-Д

Видно, что модель РКС позволяет достаточно точно предсказывать точки проскока при разных скоростях потока для сорбции ионов Cu(II), Zn(II) и Cd(II) на монолитном криогеле ПЭИ, используя РКС функцию, рассчитанную с применением модели РКС-Д для кинетических кривых сорбции на мелкой фракции криогеля ПЭИ-БД 1:4 (рисунок 8). Однако форму всей выходной

кривой удалось предсказать только для сорбции ионов Cu(II) и Zn(II) при низких скоростях потока. Причина этого заключается в том, что при высоких скоростях потока работают только «быстрые» сорбционные центры. Наибольшие отклонения в форме модельных и экспериментальных выходных кривых сорбции наблюдали для ионов Cd(II) (рисунок 8 В), для которых доля «медленных» центров сорбции максимальна в ряду исследованных ионов металлов. В этом случае «медленные» сорбционные центры хорошо определяются из экспериментальных данных в статических условиях, но не вносят значительного вклада в сорбцию в динамических условиях.

**В пятой главе** представлены способы получения композитных криогелей для извлечения ионов цезия и ртути и результаты исследования их сорбционных свойств.

Расширить область применения криогелей ПЭИ можно за счет получения композитных материалов, содержащих в полимерной фазе наночастицы высокоэффективных неорганических сорбентов – ферроцианидов и сульфидов переходных металлов. Композитные сорбенты получали путем формирования наночастиц неорганической фазы *in situ* в широкопористой матрице ПЭИ путем последовательных ионообменных реакций (способ 1); диспергирования синтезированных *ex situ* наночастиц в реакционной смеси полимера и сшивающего реагента (способ 2) и получения наночастиц непосредственно в растворе ПЭИ с последующей сшивкой (способ 3). В результате сравнительной оценки был выбран способ 1 (рисунок 9 А), обеспечивающий сохранение широкопористой структуры криогеля, равномерное распределение неорганической фазы (рисунки 9 Б, В) и не приводящий к критичному изменению механических свойств монолитного материала.

В серии исследованных прекурсоров ионов металлов (Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II)), (рисунок 10 А), формирование сорбционно-активной фазы наблюдали только в случае ферроцианидов и сульфидов цинка.

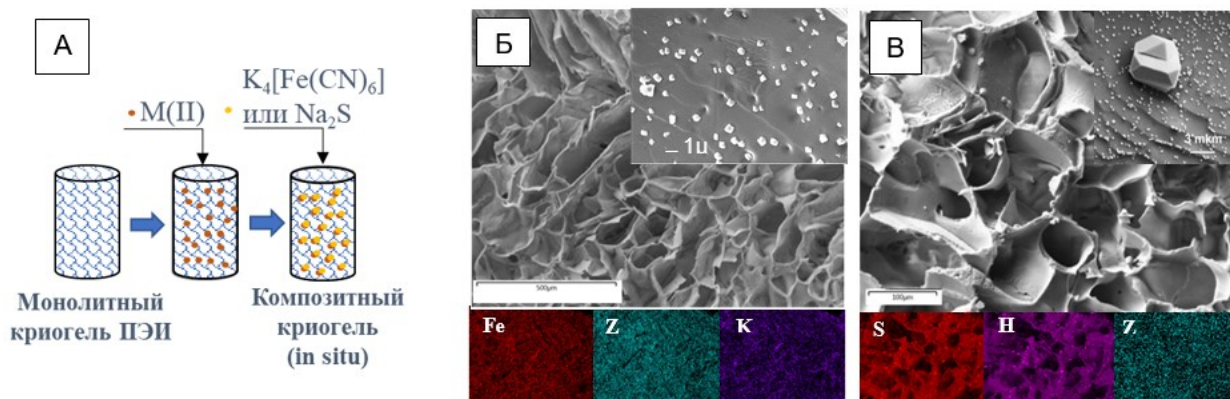


Рисунок 9 – Схема получения композитных криогелей ПЭИ, содержащих ферроцианиды и сульфиды переходных металлов (А), СЭМ изображения и карты распределения элементов для композитного криогеля ПЭИ/ZnFC, содержащего ферроцианид цинка-калия (Б), и композитного криогеля ПЭИ/ZnS после сорбции Hg(II) (В)

Наночастицы ферроцианида  $Zn_{1.85}K_{0.33} [Fe(CN)_6]$ , полученного *in situ*, имели средний размер частиц  $516 \pm 146$  нм и были равномерно распределены по поверхности, без включения в стенки пор (рисунок 9 Б), модуль Юнга увеличился после функционализации криогеля ПЭИ с 25 до 57 кПа, но композиты сохранили высокую проницаемость. Рисунок 10 Б показывает, что монолитные композитные материалы ПЭИ/ZnFC обеспечили извлечение ионов цезия с эффективностью более 99.99 % в динамических условиях, при этом ДСЕ до проскока при

скорости потока 100 к.о./ч составила 0.26 ммоль Cs/г и была ниже, чем ССЕ (0.36 ммоль Cs/г) – рисунок 10 Г. Большая крутизна выходной кривой сорбции и выраженный горизонтальный участок до проскока говорят о том, что широкопористая структура композита и равномерное распределение наночастиц ферроцианида обеспечивают эффективный массоперенос адсорбата. С применением модели РКС-Д для расчета кинетических параметров центров сорбции ионов Cs<sup>+</sup> установлено два типа сорбционных центров с разницей в константах скоростей сорбции в одну логарифмическую единицу (рисунок 10 В). Высвобождение ионов K<sup>+</sup> в раствор (рисунок 10 В) при сорбции до точки проскока предполагает, что ионный обмен между ионами Cs<sup>+</sup> в растворе и ионами K<sup>+</sup> в решетке Zn<sub>1.85</sub>K<sub>0.3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] происходит на «быстрых» сорбционных центрах и вносит значительный вклад в механизм сорбции на композитном криогеле ПЭИ/ZnFC в динамических условиях при высоких скоростях потока.

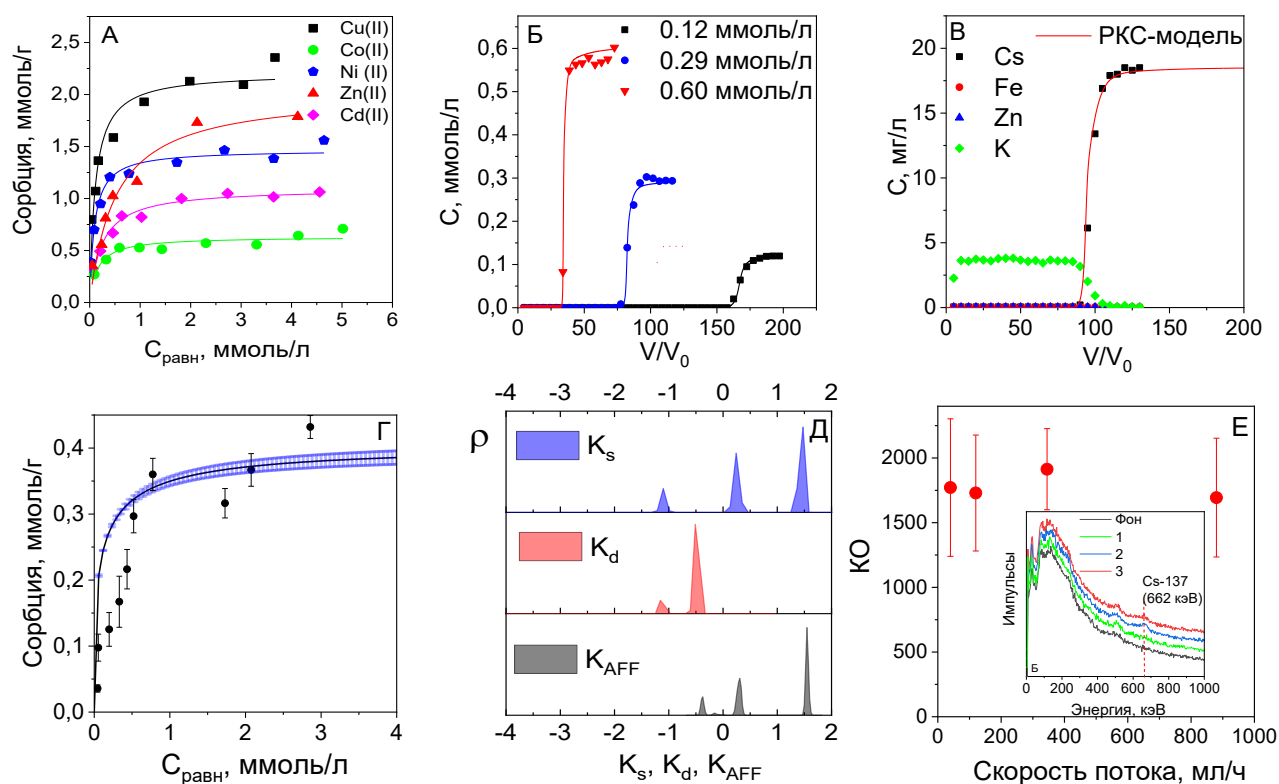


Рисунок 10 – Изотермы сорбции ионов Cu(II), Co(II), Ni(II), Zn(II) и Cd(II) на криогеле ПЭИ-БД 1:4, pH= 5, T= + 23 °С, время контакта – 72 ч (А). Выходные кривые сорбции ионов Cs<sup>+</sup> на композитном криогеле ПЭИ/ZnFC: скорость потока – 100 к.о./ч, концентрации цезия указаны на графике (Б); скорость потока – 145 к.о./ч, концентрация цезия – 19 мг/л (В), pH=5, T= + 23 °С, параметры монолитной колонки: диаметр – 0.48 см, высота слоя – 6 см (точки – экспериментальные данные, линии – модель РКС). Изотерма сорбции ионов Cs<sup>+</sup> на криогеле ПЭИ/ZnFC: точки – экспериментальные данные, линии – модель РКС (Г). Распределения центров сорбции Cs<sup>+</sup> криогеля ПЭИ/ZnFC по константам скорости сорбции, десорбции и константам аффинности (Д). Зависимость коэффициента очистки (КО) раствора с удельной γ-активностью 265 кБк/л от скорости потока на криогеле ПЭИ/ZnFC, на вставке – γ-спектры очищенных растворов и фона (скорости потока: 1 – 40 мл/ч, 2 – 345 мл/ч, 3 – 880 мл/ч) (Е), параметры монолитной колонки: диаметр – 3 см, высота слоя – 1.2 см

Эффективность применения монолитных криогелей ПЭИ/ZnFC для извлечения радионуклида Cs-137 оценивали на колонках различной геометрии с линейной скоростью потока

до 6.6 м/ч. Полученные данные подтвердили неизменность коэффициента очистки в широком диапазоне скоростей и возможность снижения удельной  $\gamma$ -активности с 265 кБк/л до фонового уровня (рисунок 10 Е).

В отличие от ионов цезия, ионы ртути достаточно хорошо сорбируются на криогеле ПЭИ в форме свободного основания и в  $H^+$ -форме. В статических условиях эффективность извлечения ионов  $Hg(II)$  при начальной концентрации ртути 5 и 50 мг/л превышала 99 %, при концентрации 0.5 мг/л – 95 % (рисунок 11 Б). При этом остаточная концентрация ртути в очищенных растворах во всех случаях была намного выше ПДК (0.5 мкг/л) и рекомендуемого ВОЗ уровня для питьевой воды (6 мкг/л) – рисунок 11 А. Исследование изотерм сорбции ионов  $Hg(II)$  на криогеле ПЭИ-БД 1:4 в двух формах и аппроксимация экспериментальных данных с применением модели Ленгмюра (рисунок 12 А) подтвердили более высокую аффинность и сорбционную емкость криогеля ПЭИ-БД 1:4 в форме свободного основания вследствие конкуренции между  $H^+$  и  $Hg^{2+}$  за сорбционные центры при сорбции на криогеле в  $H^+$ -форме.

Для достижения глубины очистки от ионов ртути до уровня ПДК криогель ПЭИ модифицировали сульфидами  $Cu(II)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Co(II)$  с использованием того же способа, который был наиболее эффективным для получения композитного криогеля ПЭИ/ $ZnFC$  (рисунок 7 А), в качестве прекурсоров использовали соли металлов и сульфид натрия. Значительный синергетический эффект матрицы и неорганического сорбента наблюдался только для композитного криогеля ПЭИ/ $ZnS$ .

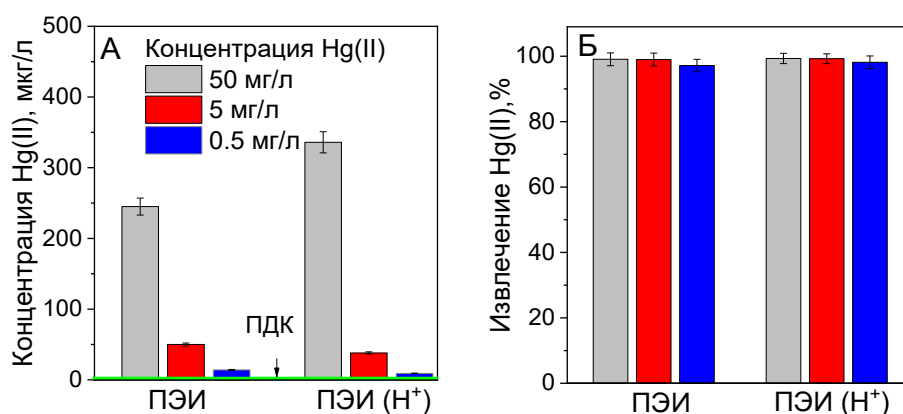


Рисунок 11 – Остаточная концентрация ртути (А) и соответствующая ей эффективность извлечения ртути (Б) в зависимости от исходной концентрации ртути при сорбции на криогранулах ПЭИ-БД 1:4 в форме свободного основания (ПЭИ) и  $H^+$ -форме (ПЭИ( $H^+$ )) из 0.5 мМ растворов  $NaCl$ , легенда на рисунке А применяется для рисунка Б, (рН 4.5, + 23 °С, соотношение Т : Ж – 1:1000, время контакта 72 часа)

Сравнение выходных кривых сорбции ионов  $Hg(II)$  на монолитных криогелях ПЭИ-БД 1:4 и ПЭИ/ $ZnS$  (рисунок 12 Б-В) показало преимущество композитного криогеля как по глубине очистки от ионов  $Hg(II)$ , так и по величине ДСЕ (таблица 2). Концентрация ртути после сорбции на композитном криогеле ПЭИ/ $ZnS$  из раствора с начальной концентрацией 200 мг/л была ниже предела обнаружения ААС (2 мкг/л) при коэффициенте очистки  $>10^5$ , в то же время немодифицированный криогель ПЭИ-БД 1:4 обеспечил остаточную концентрацию ртути в растворе  $3.9 \pm 0.3$  мкг/л, что удовлетворяет требованиям ВОЗ для питьевой воды (6 мкг/л), но не ПДК по ртути в питьевой воде в Российской Федерации.

ДСЕ криогеля ПЭИ/ZnS была более чем в два раза выше (94 % от величины ПДСЕ), чем емкость немодифицированного криогеля ПЭИ-БД 1:4 (таблица 2) для точки проскока 6 мкг/л. Статические сорбционные емкости криогелей ПЭИ-БД 1:4 и ПЭИ/ZnS оказались значительно выше емкостей известных сорбционных материалов разного типа<sup>9</sup>.

Таблица 2 – Сорбционные емкости криогелей ПЭИ и ПЭИ/ZnS по ионам Hg(II)

Криогель	Статическая сорбционная емкость, мг/г (ммоль/г)	Динамическая сорбционная емкость, мг/г (ммоль/г)		Полная динамическая сорбционная емкость, мг/г (ммоль/г)
		#1 <sup>а</sup>	#2 <sup>б</sup>	
ПЭИ-БД 1:4	1214 (6.07)	533 (2.66)	942 (4.71)	1141 (5.7)
ПЭИ /ZnS	1478 (7.39)	1148 (5.74)	1167 (5.83)	1215 (6.08)

<sup>а</sup> – точка проскока #1 – Hg(II) – 0.006 мг/л;  
<sup>б</sup> – точка проскока #2 – 1 % от исходной концентрации (2 мг/л);

Высокая эффективность криогелей ПЭИ-БД 1:4 и ПЭИ/ZnS при сорбции Hg(II) при более высоких скоростях потока и низкой исходной концентрации подтверждается данными, представленными на рисунке 12 В. Увеличение скорости потока до 250 к.о./ч, что соответствует времени пребывания адсорбата в колонке менее 15 секунд, незначительно повлияло на остаточную концентрацию ртути, которая в случае композитного криогеля была ниже ПДК. С учетом риска возникновения эксплуатационных дефектов матрицы криогеля при скорости выше 200 к.о./ч данная скорость не является рекомендуемой для практического применения, но характеризует высокие кинетические характеристики материалов.

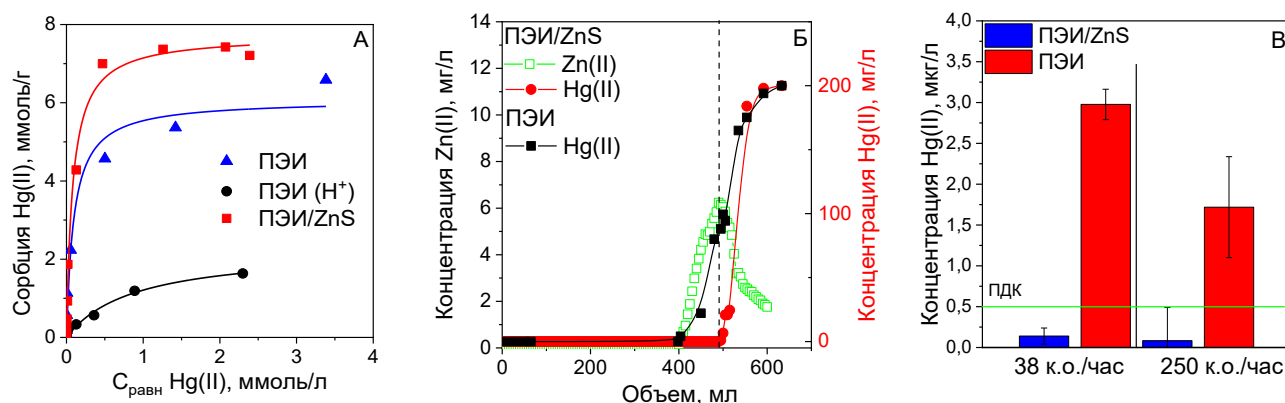


Рисунок 12 – Изотермы сорбции Hg(II) на криогелях ПЭИ-БД 1:4 и ПЭИ/ZnS из 5 мМ раствора NaCl, pH= 4.5, T= + 23 °С (А), выходные кривые сорбции Hg(II) на монолитных криогелях ПЭИ-БД 1:4 и ПЭИ/ZnS при скорости потока 38 к.о./ч из 0.5 мМ раствора NaCl с содержанием ртути 200 мг/л, pH= 4.5 и профиль выхода Zn(II) в раствор из криогеля ПЭИ/ZnS (Б). Остаточная концентрация Hg(II) в растворах после сорбции на монолитных криогелях ПЭИ-БД 1:4 (ПЭИ) и ПЭИ/ZnS: исходная концентрация ртути 10 мг/л в 0.5 мМ NaCl, pH= 4.5 (В).  
 Параметры колонки: внутренний диаметр 0.48 см, высота слоя – 6 см

<sup>9</sup> Baimenov A.Z. et al. // J. Hazard. Mater. 2020. Vol. 399. P. 123056.

Профиль высвобождения ионов Zn(II) при сорбции Hg(II) на композитном криогеле ПЭИ/ZnS (рисунок 12 Б) показал, что до достижения объема, соответствующего точке проскока по ионам Hg(II) на криогеле ПЭИ-БД 1:4, ионы Zn(II) в выходящем растворе не обнаруживались. Концентрация цинка резко увеличилась и достигала максимума в точке проскока Hg(II), что предполагает, что обмен Zn(II) на Hg(II) в сульфиде становится основным механизмом сорбции ионов Hg(II) только после того, как все сорбционные центры матрицы ПЭИ полностью заполняются ионами Hg(II).

Таблица 3 – Элементный состав композитного криогеля ПЭИ/ZnS до и после сорбции Hg(II)

Криогель	Атомное содержание, %				Атомные соотношения		
	N	S	Zn	Hg	N/S	Zn/S	Hg/S
ПЭИ/ZnS	58.73	17.9	17.12	n/a	3.27	0.96	
ПЭИ/ZnS/Hg(II)	47.91	9.66	3.97	37.18	4.95	0.41	3.84

Исследование композита ПЭИ/ZnS (рисунок 7 Б) методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) высокого разрешения подтвердило, что пористая структура матрицы сохраняется после *in situ* модификации криогеля ПЭИ сульфидом цинка. Неорганическая фаза после сорбции Hg(II) представлена двумя популяциями частиц со средним размером  $280 \pm 56$  нм и  $4.9 \pm 0.9$  мкм. Частицы меньшего размера равномерно распределены по поверхности криогеля без формирования агрегатов. Анализ атомных соотношений Hg/S и Zn/S в криогеле ПЭИ/ZnS до и после сорбции Hg(II) выявил, во-первых, высокую эффективность *in situ* модификации ПЭИ сульфидом цинка (соотношение Zn/S было близко к стехиометрическому для ZnS) и подтвердил высокий вклад матрицы ПЭИ в механизм сорбции Hg(II), поскольку атомное соотношение Hg/S было значительно выше чем стехиометрическое для HgS (таблица 3). Таким образом, неорганическая фаза преимущественно обеспечивает глубину очистки, и вносит заметный вклад в сорбционную емкость только после заполнения всех сорбционных центров полимерной матрицы.



## ВЫВОДЫ

1. Разработаны способы получения новых монолитных широкопористых сорбентов (криогелей) на основе полиэтиленimina (ПЭИ) и полимер/неорганических композитов ПЭИ с сульфидами и ферроцианидами переходных металлов для эффективного извлечения ионов тяжелых металлов, в том числе ртути, радионуклидов цезия и органических поллютантов анионной природы в динамическом режиме.

2. Установлены корреляции между длиной цепи сшивающих реагентов из ряда диглицидиловых эфиров этиленгликоля (ДГЭЭГ), 1,4-бутандиола (ДГЭБД), полиэтиленгликоля (ДГЭПЭГ), их реакционной способностью при взаимодействии с ПЭИ при температуре  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , пористой структурой и проницаемостью получаемых криогелей. Оптимизированы условия получения широкопористых монолитных сорбентов на основе ПЭИ для применения в динамических условиях сорбции при скоростях потока до 12 м/ч: 5 % раствор ПЭИ,  $\text{pH} > 10$ , температура  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ , время сшивки – 7 суток, мольное соотношение ДГЭЭГ:ПЭИ 1:8 и ДГЭБД:ПЭИ 1:4.

3. Экспериментально верифицирована новая модель распределения сорбционных центров по константам скоростей сорбции и десорбции (РКС модель) и ее версия, учитывающая внутреннюю диффузию. На примере сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$  на криогранулах и монолитных криогелях ПЭИ в статических и динамических режимах показано, что рассчитанные РКС-функции применимы для описания кинетических и емкостных характеристик сорбционных центров неоднородных сорбентов, а также для предсказания скоростной зависимости вида выходных кривых сорбции и положения точки проскока с использованием данных, полученных в статическом режиме сорбции. Такой подход позволяет значительно сократить объем экспериментальных данных, необходимых для моделирования динамики сорбции и оптимизации параметров сорбционных фильтров.

4. Разработаны способы получения новых широкопористых монолитных композитных криогелей ПЭИ, содержащих сульфид цинка и ферроцианид цинка/калия, для извлечения ионов ртути и цезия соответственно. Полученный композит ПЭИ/ $\text{Zn}_{1.85}\text{K}_{0.33}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  обеспечивает коэффициент очистки от радионуклидов Cs-137 выше 1900 при линейной скорости потока 6.6 м/ч и снижении  $\gamma$ -активности до фонового уровня. Синергетический эффект хелатирования  $\text{Hg(II)}$  матрицей ПЭИ и ионный обмен на  $\text{ZnS}$  позволил достичь с помощью композитного криогеля ПЭИ/ $\text{ZnS}$  глубины очистки воды от ртути до уровня ПДК (0.5 мкг/л) с коэффициентом очистки  $> 10^5$ . Эффективная динамическая сорбционная емкость криогеля ПЭИ/ $\text{ZnS}$  по ионам  $\text{Hg(II)}$  составила 5.74 ммоль/г, что значительно превышает емкость известных на сегодняшний день материалов.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ

### Статьи, опубликованные в изданиях, входящих в базы WoS и Scopus

1. Privar Y., Malakhova I., Pestov A., Fedorets A., Azarova Y., Schwarz S., Bratskaya S. Polyethyleneimine cryogels for metal ions sorption // *Chem. Eng. J.* 2018. Vol. 334. P. 1392–1398
2. Golikov A., Malakhova I., Azarova Y., Eliseikina M., Privar Y., Bratskaya S. Extended Rate Constant Distribution Model for Sorption in Heterogeneous Systems. 1: Application to Kinetics of Metal Ion Sorption on Polyethyleneimine Cryogels // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. vol. 59, № 3. P. 1123–1134.
3. Malakhova I., Golikov A., Azarova Y., Bratskaya S. Extended rate constants distribution (RCD) model for sorption in heterogeneous systems: 2. importance of diffusion limitations for sorption kinetics on cryogels in batch // *Gels.* 2020. vol. 6. no. 2. P. 1–15.
4. Malakhova I. Privar Y., Parotkina Y., Golikov A., Skatova A., Bratskaya S., Eliseikina M. Supermacroporous monoliths based on polyethyleneimine: Fabrication and sorption properties under static and dynamic conditions // *J. Environ. Chem. Eng.* 2020. vol. 8, № 6 P. 104395.
5. Golikov A., Malakhova I., Privar Y., Parotkina Y., Bratskaya S. Extended Rate Constant Distribution Model for Sorption in Heterogeneous Systems: 3. From Batch to Fixed-Bed Application and Predictive Modeling // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2020. Vol. 59, № 43. P. 19415–19425.
6. Malakhova I., Privar Y., Parotkina Y., Mironenko A., Eliseikina M., Balatskiy D., Golikov A., Bratskaya S. Rational Design of Polyamine-Based Cryogels for Metal Ion Sorption // *Molecules.* 2020. Vol. 25, № 20. P. 4801.
7. Malakhova I., Parotkina Y., Palamarchuk M., Eliseikina M., Mironenko A., Golikov A., Bratskaya S. Composite Zn(II) Ferrocyanide/Polyethylenimine Cryogels for Point-of-Use Selective Removal of Cs-137 Radionuclides // *Molecules.* 2021. Vol. 26, № 15. P. 4604.

### Публикации в сборниках и материалах конференций

1. Малахова И. А. Высокопористые сорбенты ионов переходных металлов на основе полиэтиленимина // *Материалы Региональной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых по естественным наукам.* – Владивосток. 2017. С. 461-463.
2. Привар Ю. О. Структура и свойства высокопористого полиэтиленимина, полученного методом криогелирования // *Сборник научных трудов "Chemistry and chemical education".* Владивосток. 2017. с. 139.
3. Малахова И. А. Криогели полиэтиленимина как сорбенты ионов металлов // *Тезисы докладов XXVIII Российской молодежной научной конференции с международным участием, посвященной 100-летию со дня рождения профессора В.А. Кузнецова.* – Екатеринбург. 2018. с. 21.
4. Малахова И.А., Азарова Ю.А., Голиков А.П., Братская С.Ю. Получение и сорбционные свойства супермакропористых материалов на основе полиэтиленимина // *Сборник трудов «XI Научная сессия-конкурс молодых ученых Института Химии ДВО РАН».* Владивосток. 2019. с.32-33.
5. Malakhova I., Golikov A., Azarova Yu., Bratskaya S., Kinetics and Dynamics of Metal Ions Sorption on Monolith Polyethyleneimine-Based Porous Sorbents // *Okinawa Colloids* 2019. vol. 01. 2019.
6. Malakhova I.A., Azarova Yu.A., Golikov A.P., Bratskaya S. Yu. Influence of the type of crosslinking agent on hydrodynamic and sorption properties of supermacroporous sorbents based on polyethyleneimine // *Book of abstracts "XI International Conference on Chemistry for young scientists "Mendeleev 2019"".* Saint-Petersburg. 2019. p.190.



7. Malakhova I.A., Privar Yu.O., Azarova Yu.A., Mironenko A.Yu., Bratskaya S.Yu. Composite cryogel for Hg(II) ions recovery // Fifth Asian School-Conference on Physics and Technology of Nanostructured Materials. Vladivostok. Russia. July 30 – August 03, 2020: Proceedings. Vladivostok : Dalnauka Publishing. 2020. p. 191.

8. Малахова И.А., Голиков А.П., Привар Ю.О., Братская С.Ю. Высокопористые полимерные материалы для водоподготовки и сорбции экотоксикантов // Восьмая Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры в стратегии научно-технического развития РФ «Полимеры-2020» (г. Москва, 9-13 ноября 2020 г.): сборник тезисов. М.: Химический факультет МГУ им. М.В.Ломоносова, 2020. С. 478.

9. Малахова И.А., Балацкий Д.В., Привар Ю.О., Братская С.Ю. Высокопористые композитные сорбенты для извлечения ионов цезия // Химия и химическое образование XXI века: сборник материалов VI Всероссийской студенческой конференции с международным участием, посвященной 310-летию со дня рождения М.В. Ломоносова / Отв. ред.: С.В. Макаренко, Е.И. Исаева, Р.И. Байчурин. – СПб.: Изд-во РГПУ им. А. И. Герцена, 2021. С. 144.

10. Malakhova I., Azarova Yu., Privar Yu., Bratskaya S. Monolith Polymer and Composite Cryogels for Hg(II) Ions Removal // Materials of The 48<sup>th</sup> World Polymer Congress “IUPAC-MACRO2020+”. May 16-20, 2021 International Convention Center Jeju, Jeju Island, Korea.

11. Малахова И.А., Голиков А.П., Привар Ю.О., Паротькина Ю.А., Паламарчук М.С., Братская С.Ю. Высокопористые полимерные материалы для сорбции ионов металлов // XII научная сессия-конкурс молодых учёных ИХ ДВО РАН, посвященная 50-летию Института химии ДВО РАН. Сборник материалов. – Владивосток: Изд-во Дальневосточного федерального университета (ДВФУ), 2021. С. 74.

12. Малахова И.А., Паротькина Ю.А., Паламарчук М.С., Балацкий Д.В., Братская С.Ю. Супермакропористые композитные материалы для извлечения ионов Hg(II) и Cs(I) // Материалы V Всероссийской научной конференции (с международным участием) «Актуальные проблемы теории и практики гетерогенных катализаторов и адсорбентов». 30 июня – 2 июля 2021 г. Иваново: Материалы конференции. ФГБОУ ВО Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново. 2021. С. 506.

### **Патенты**

1. Патент РФ на изобретение № RU 2741002 С1, МПК В01J 20/26, В01D 15/00, В01J 20/28, Малахова И. А, Привар Ю. О., Азарова Ю. А, Братская С. Ю. Монолитные сорбционные материалы на основе полиэтиленimina для извлечения тяжелых металлов и органических загрязнителей. Опубл. 22.01.2021.

2. Свидетельство о государственной регистрации программы для ЭВМ № 2019614944 РФ. Малахова И. А., Голиков А. П. Расчёт функции плотности распределения сорбционных центров по константам скорости сорбции/десорбции из экспериментальных данных по динамике сорбции : № 2019613562 : заявл. 03.04.2019 : опубл. 16.04.2019.

Малахова Ирина Александровна  
ШИРОКОПОРИСТЫЕ МОНОЛИТНЫЕ СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ  
НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА

Автореферат  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Подписано в печать ....  
Формат 60x90/16. Усл. п. л. 1,56. Уч.-изд. л. 1,03  
Тираж 100 экз. Заказ ...