

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
ИНСТИТУТ ХИМИИ ДАЛЬНЕВОСТОЧНОГО ОТДЕЛЕНИЯ РОССИЙСКОЙ  
АКАДЕМИИ НАУК

На правах рукописи

МАЛАХОВА ИРИНА АЛЕКСАНДРОВНА

**ШИРОКОПОРИСТЫЕ МОНОЛИТНЫЕ СОРБЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ  
НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА**

Специальность 1.4.4. Физическая химия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Научный руководитель:  
чл.-корр. РАН, доктор химических наук  
Братская С.Ю.

Владивосток – 2022

## СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ.....	5
ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	13
1.1 Получение и применение монолитных материалов.....	13
1.2 Криогели как перспективные монолитные материалы.....	16
1.2.1 Получение криогелей.....	16
1.2.2 Эффект криоконцентрирования .....	17
1.2.3 Влияние различных параметров на структуру и свойства криогелей..	18
1.2.4 Функционализация криогелей и получение полимер-неорганических композитных криогелей.....	19
1.2.5 Особенности сорбционных свойств криогелей .....	22
1.3 Современное состояние моделирования кинетики и динамики сорбции.	26
ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ .....	34
2.1 Материалы .....	34
2.2 Получение криогелей ПЭИ.....	34
2.3 Получение композитных криогелей, содержащих ферроцианиды и сульфиды переходных металлов.....	36
2.4 Характеристики криогелей ПЭИ.....	37
2.4.1. Набухание и проницаемость криогелей ПЭИ.....	37
2.4.2. Элементный состав и механические свойства криогелей ПЭИ.....	38
2.4.3 Морфология и элементный состав композитных криогелей .....	38
2.5 Исследование сорбционных свойств .....	39
2.5.1 Приготовление растворов и методы определения концентрации адсорбатов .....	39
2.5.2 Исследование кинетики сорбции на криогелях ПЭИ.....	40
2.5.3 Исследование изотерм сорбции на криогелях ПЭИ.....	41
2.5.4 Исследование динамики сорбции на криогелях ПЭИ.....	44
2.5.5 Исследование динамики сорбции ионов цезия и ртути на композитных криогелях.....	45
2.5.6 Извлечение радионуклида Cs-137 композитным криогелем.....	46

2.5.7 Аналитическое концентрирование ионов Hg(II) на криогелях ПЭИ ...	46
ГЛАВА 3 ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КРИОГЕЛЕЙ .....	48
3.1 Влияние сшивающего реагента и условий сшивки на характеристики криогранул ПЭИ.....	48
3.2 Влияние длины цепи сшивающего реагента и условий сшивки на характеристики монолитных криогелей ПЭИ.....	55
ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ КРИОГЕЛЕЙ.....	60
4.1 Сорбционные свойства криогелей ПЭИ по отношению к адсорбатам различной природы .....	60
4.2 Исследование сорбции ионов металлов на криогелях ПЭИ в статических и динамических режимах .....	68
4.2.1 Модель распределения сорбционных центров по константам скоростей сорбции/десорбции (модель РКС).....	70
4.2.2 Верификация модели РКС на примере сорбции ионов металлов на криогелях ПЭИ в статических условиях.....	72
4.2.3 Верификация модели РКС-Д с учетом внутренней диффузии .....	81
4.2.4 Исследование сорбции ионов металлов на криогелях ПЭИ с применением модели РКС-Д.....	87
4.2.5 Прогностическое моделирование выходных кривых сорбции с применением модели РКС-Д.....	98
ГЛАВА 5 КОМПОЗИТНЫЕ КРИОГЕЛИ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ ЦЕЗИЯ И РТУТИ .....	104
5.1 Композитные криогели, содержащие ферроцианиды переходных металлов .....	104
5.1.1 Получение и характеристики композитных криогелей для извлечения ионов цезия .....	104
5.1.2 Сорбция Cs <sup>+</sup> на композитном криогеле ПЭИ/ZnFC .....	110
5.1.3 Извлечение Cs-137 композитным криогелем ПЭИ/ZnFC .....	113
5.2 Композитные криогели, содержащие сульфиды переходных металлов.	115
5.2.1 Сорбционные материалы для извлечения ионов ртути .....	115

5.2.2 Сорбция ионов Hg(II) на криогеле ПЭИ.....	117
5.2.3 Получение и сорбционные свойства композитных криогелей для извлечения ионов ртути.....	120
5.2.4 Механизм сорбции ионов Hg(II) на композитном криогеле ПЭИ, содержащем сульфид цинка.....	125
ВЫВОДЫ .....	129
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ .....	131
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	132
Приложение 1 .....	152
Приложение 2 .....	160
Приложение 3 .....	163
БЛАГОДАРНОСТИ .....	166

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность

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 [1–4], продолжается активный поиск новых материалов для стремительно растущего рынка технологий водоочистки «point of use» (POU) [5–7], 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 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 [8–12]. 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 [13–15], а имеющиеся отрицательные примеры [16] показывают, что особенности массопереноса в монолитных и гранулированных широкопористых материалах оказывают огромное влияние на эффективность сорбции. Однако, этот вопрос мало 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 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. Оценку эффективности сорбционного извлечения проводили в статических и динамических условиях, содержание металлов определяли методами атомно-абсорбционной спектрометрии и масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой.

#### **На защиту выносятся:**

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.

**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.

**Работа выполнена** в лаборатории органических и гибридных функциональных материалов под руководством чл.-корр. РАН,

д.х.н. С.Ю. Братской, при финансовой поддержке РФФИ (проект № 19-33-90143\_Аспиранты) и РНФ (проект № 18-79-00093).

**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 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.

### **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».

### **Структура и объем диссертации**

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.

## ГЛАВА 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Получение и применение монолитных материалов

Монолитные пористые сорбенты, характеризующиеся высокой проницаемостью и низким обратным сопротивлением, с 90-х годов прошлого века применяются для решения проблем, возникающих при использовании насадочных хроматографических колонок на высоких скоростях потока. В отличие от стандартных насыпных (не)пористых материалов, растворитель свободно протекает через монолитный материал с развитой структурой взаимосвязанных пор, и в результате эффективной доставки адсорбата к активным центрам на поверхности неподвижной фазы сорбента достигается высокая эффективность процесса разделения [17].

Попытки создания монолитных материалов для задач разделения и концентрирования имеют более чем 60-летнюю историю. Первые упоминания о них в начале 1950-х годов в теоретических дискуссиях нобелевских лауреатов Мартина, Синга и Тизелиуса [18] не получили развития, поскольку созданные в то время материалы разрушались под действием гидростатического давления, необходимого для обеспечения потока жидкости через слой геля [19]. Предложенные позже полиуретановые пены с открытой пористой структурой продемонстрировали большой потенциал для применения в жидкостной и газовой хроматографии [20], но также не нашли признания в хроматографическом сообществе. Можно сказать, что в полной мере эпоха монолитных материалов началась только на рубеже 1990-х годов.

Один из первых успешных примеров монолитного материала с высокой пропускной способностью опубликовали в 1989 году Гертен с соавторами, получившие высокосшитый гель полимеризацией N,N-метиленабисакриламида и акриловой кислоты в присутствии сульфата аммония в водной среде [21]. Монолитные материалы с размером пор около 300 нм были получены сополимеризацией глицидилметакрилата и этилендиметакрилата в пороженных

растворителях, после извлечения из формы монолитные диски использовали для разделения белков [22].

Важный вклад в развитие методов получения монолитных материалов внесли Танака с соавторами в середине 1990-х годов [23], разработав силикатные монолитные хроматографические колонки с контролируемой пористой структурой. Первая капиллярная колонка на основе диоксида кремния была получена Филдсом в 1996 году путем *in situ* отверждения силиката калия в формамиде [24]. Все эти подходы впоследствии были адаптированы для серийного производства, такие монолитные колонки сейчас коммерчески доступны, а разработкой монолитных материалов для разделения и концентрирования занимается большое количество научных групп во всем мире.

В настоящее время известен широкий спектр органических, неорганических и гибридных (органо-неорганических) монолитных материалов [22], которые получают термически иницируемой, фотоиницируемой и радикальной полимеризацией, поликонденсацией в присутствии темплатов, криотропным гелеобразованием и некоторыми другими методами [22, 25–28]. Формовать монолитные материалы можно не только непосредственно в корпусе будущей стальной [29], кварцевой [30] или полимерной [31, 32] разделительной колонки, но и в шприцах, наконечниках пипеток и полых трубках из различных материалов [33].

Размеры пор во многом зависят от способа получения и природы материала [33]. При сравнении коммерчески доступных кремнеземного и органического монолитных материалов установили, что средний размер пор в них составляет 13 нм и 1–2 мкм соответственно [34]. Различия в пористой структуре монолитных кремнеземных и полимерных органических материалов, наряду со склонностью последних набуханию в растворителях, существенно влияют на массоперенос и хроматографические характеристики. Наиболее заметно это для молекул малого размера, разделение которых обеспечивается наличием микропор и жесткой структурой неорганических материалов [33], но малоэффективно на полимерных монолитных материалах из-за диффузии в гелевую фазу [35]. При этом

органические полимерные монолитные материалы хорошо подходят для разделения больших молекул, в первую очередь белков. Первые материалы такого типа получали в одну стадию сополимеризацией мономера и сшивающего реагента в присутствии порообразователя. У данного метода есть ряд недостатков: ограниченное количество доступных мономеров с необходимыми функциональными группами, локализация функциональных групп не на поверхности, а во всем объеме материала, большие затраты на оптимизацию условий сополимеризации для каждого мономера [34]. Гибридные органо-кремниевые монолитные материалы обладают достоинствами обоих типов материалов: большая площадь поверхности, наличие мезопор, механическая стабильность, химическая стабильность, низкое сопротивление и простота изготовления [36].

Особое место занимают широкопористые монолитные материалы с диаметром пор более 10 мкм и толщиной стенок в несколько мкм [37]. Согласно классификации ИЮПАК, поры с диаметром более 50 нм считаются макропорами, но для широкопористых полимерных материалов больше подходит классификация пор по размерам, принятая в науках о жизни [37], согласно которой нанопоры имеют диаметр ( $d$ )  $< 0.1$  мкм, мезопоры  $0.1$  мкм  $< d < 100$  мкм, макропоры  $d > 100$  мкм. В отличие от микро- и мезопористых монолитных сорбентов, макропористые материалы с непористыми стенками имеют малую площадь поверхности 5–10 м<sup>2</sup>/г [10]. Их преимущества в процессах разделения в основном определяются возможностью разделения объектов микрометровых размеров, в том числе при высокой скорости потока и в вязких средах [10, 39], что нашло применение во многих областях, включая тканевую инженерию и клеточную биологию, биотехнологию, разделение и концентрирование в биомедицине и экологии [10, 11, 39–41].

Макропористая структура таких материалов может быть создана путем разделения фаз в присутствии порогенов [42], лиофилизации гидрогелей [43, 44], вспенивания или криогелирования [37]. Последний способ является одним из наиболее универсальных, используемых в последние десятилетия для получения

пористых гелей [45], отличается простотой и позволяет получать материалы с разной химической функциональностью, морфологией, проницаемостью и механическими свойствами.

## 1.2 Криогели как перспективные монолитные материалы

### 1.2.1 Получение криогелей

Первыми, кто предположил, что при замораживании растворов в системе наряду с твердой фазой остаются области жидкости между кристаллами растворителя, где концентрируются растворенные вещества, были Батлер и Брюс [46, 47]. Позже при исследовании кинетики реакций низкомолекулярных веществ в среде закристаллизованных растворителей (водных и органических) Пинкок и Киовски также пришли к выводу о протекании этих реакций в «содержащих высокие концентрации реагентов жидких включениях, находящихся между кристаллическим твердым веществом» [48, 49].

Термин «криогель» был введен в литературу Владимиром Ивановичем Лозинским в 1984 году для обозначения пористых гелей, полученных в замороженных средах [50]. Криогели – это трехмерные полимерные материалы со взаимосвязанными каналами макропор, которые образуются кристаллами растворителя, чаще всего льда, при физической или химической сшивке полимеров или полимеризации мономеров в замороженном растворе [26, 51].

Широкий спектр криогелей был получен полимеризацией таких мономеров, как 2-гидроксиметилметакрилат [45], акриламид [52], диметилакриламид [53], N-изопропилакриламид [54], N-винилкапролактам [55], применялись также смеси мономеров и сшивающих реагентов, чаще всего метиленбисакриламида и диакрилата полиэтиленгликоля, что позволило улучшить механические свойства макропористых материалов и предотвратить их растворение в процессе эксплуатации [55].

Самым распространенным типом криогелей остаются физические гели [56], прежде всего криогели поливинилового спирта, макропористая структура которых



формируется в нескольких циклах замораживания-оттаивания и стабилизируется за счет водородных связей. Известно огромное количество примеров криогелей на основе ковалентно сшитых при отрицательной температуре природных и синтетических полимеров; их получению, свойствам и применению, наряду с криогелями, полученными полимеризацией мономеров, посвящено достаточно много обзоров и монографий [22, 26, 33, 57], в связи с чем мы остановимся только на отдельных аспектах получения и исследования криогелей, важных для направленного синтеза новых широкопористых сорбентов.

### *1.2.2 Эффект криоконцентрирования*

Криоконцентрирование – явление, характерное для криогелирования, которое заключается в том, что в процессе замерзания раствора или реакционной смеси прекурсоры криогеля (мономеры, полимеры, инициаторы и сшивающие агенты) вытесняются из формирующихся кристаллов растворителя и попадают в незамерзшие микроканалы, в ограниченном пространстве которых впоследствии проходит полимеризация мономеров или сшивка полимеров. В результате криогели могут формироваться при значительно более низкой концентрации прекурсоров, чем гели при комнатной температуре [26].

Причина, по которой растворитель не замерзает в микроканалах, связана с понижением температуры замерзания в присутствии растворенных веществ [58]. Исследования криогелирования в органических растворителях [59] показали, что температуру криогелирования можно регулировать, выбирая подходящий растворитель, а для начала процесса криогелирования температура должна быть по крайней мере на 8 °C ниже температуры замерзания растворителя.

Механические свойства криогелей во многом определяются эффектом криоконцентрирования. Криогели, в отличие от гелевых структур, являются механически более стабильными даже при больших деформациях. При исследовании прочности гелей фиброина шелка [60], полученных при температуре + 50 ° и – 18 °C, было обнаружено, что гель, сшитый при плюсовой температуре, разрушался при минимальном сжатии, тогда как криогель сохранял стабильность

при сжатии на 99 %, а после набухания возвращался к исходным механическим характеристикам. Такие свойства являются результатом того, что стенки пор в криогелях представляют собой очень плотный полимерный гель из-за криоконцентрирования раствора прекурсоров криогеля вокруг кристаллов льда. Нужно отметить, что переход от режима гелеобразования к режиму криогелирования происходит за счет криоконцентрирования компонентов до начала реакции гелеобразования. Из-за образования кристаллов льда в геле, а не в растворе лиофилизация уже сформированного геля не приводит к получению материалов, аналогичных по свойствам криогелям.

Характеристики криогелей, прежде всего размер пор и толщина стенок, а следовательно, механические свойства, напрямую зависят от условий получения, концентрации мономера или полимера в растворе, скорости охлаждения, градиента температуры и других параметров [37, 57, 61], некоторые из них будут рассмотрены ниже.

### ***1.2.3 Влияние различных параметров на структуру и свойства криогелей***

#### **Температура**

Варьирование температурных режимов криополимеризации позволяет в определенных пределах регулировать морфологию материалов [58], выход гелевой фракции также зависит от температуры и часто имеет экстремум [57]. На размер порообразующих кристаллов льда можно влиять, изменяя температуру и скорость замерзания [58]. Для получения крупных кристаллов необходимо, чтобы температура замерзания была как можно выше, а время выдержки дольше. Для получения мелких кристаллов замораживание должно происходить при низкой температуре и при высокой скорости замерзания. Поскольку кристаллы растворителя в системах криогелирования выступают в качестве порогенных темплатов, такая же связь существует между размером пор криогелей и температурой гелеобразования [62]. Например, понижение температуры сшивки полимерного прекурсора на 15 °С привело в полиакриламидных криогелях к уменьшению среднего размера пор на 30 мкм [63].

### Концентрация полимера и мономера

Важным условием для формирования ковалентно сшитых криогелей является хорошая растворимость прекурсоров в растворителе, в том числе при понижении температуры. Если растворимость резко снижается при температуре, близкой к точке замерзания растворителя, то критическая концентрация гелеобразования не достигается, и пространственная сетка не формируется [26]. В ряде исследований показано, что структура и свойства гелей зависят от начальной концентрации мономера, при чрезмерно высокой концентрации мономеров могут проходить реакции циклизации, препятствующие образованию поперечных сшивок [26, 64–66].

В реакциях криогелирования, начинающихся с полимерных прекурсоров, увеличение концентрации полимеров приводит к образованию криогелей с более толстыми стенками, но с меньшим размером пор [27, 67], что обусловлено большим количеством незамерзших микрообластей во время гелеобразования при увеличении концентрации растворенных веществ [60]. Так, для криогелей фиброина шелка отмечалось уменьшение размера пор, когда концентрация полимера увеличивалась с 4 до 12 % [60]. Поскольку при формировании ковалентно сшитых гелей из полимерных прекурсоров в концентрированных или высоковязких растворах ограничиваются диффузия сшивающих реагентов и мобильность полимерных цепей, значительное влияние на процесс криогелирования оказывают не только концентрация полимера, но и молекулярная масса, определяющая вязкость замораживаемого раствора [26].

#### ***1.2.4 Функционализация криогелей и получение полимер-неорганических композитных криогелей***

Ограниченный набор мономеров и полимеров, подходящих для формирования криогелей, и большие затраты на оптимизацию условий криогелирования в каждом отдельном случае [34] сужают спектр возможных областей применения полимерных криогелей. Однако, постмодификация криогелей за счет прививания функциональных полимерных фрагментов или включение в криогель наночастиц

различной природы могут решить эту проблему и представляют большой интерес для применения криогелей в микрофлюидике, электрохроматографии, аффинном и энантиоселективном разделении, рамановской спектроскопии с усиленным поверхностным резонансом [17]. Известны также способы увеличения площади поверхности криогелей, актуальные для некоторых областей применения [27].

Модификация во время криополимеризации может осуществляться, например, включением определенных молекул в полимерную фазу с их последующим удалением, в результате чего создается уникальный «отпечаток» (молекулярный импринт), позволяющий с высокой селективностью извлекать молекулу-темплат из сложной смеси. Таким образом были получены криогели на основе поливинилового спирта для извлечения  $17\beta$ -эстрадиола [68].

Одним из вариантов постмодификации криогелей является метод нанесения на уже сформированную широкопористую матрицу смеси другого полимера и сшивающего реагента и повторное криогелирование [37]. Такой способ был опробован в работе [69], где было показано, что структура и проницаемость исходного криогеля сохраняются после модификации, что позволяет создавать материалы с уникальными свойствами, сочетая комбинацию свойств каждого полимера. Ковалентная иммобилизация аффинного лиганда на поверхности предварительно эпоксидированного монолитного криогеля на основе поливинилового спирта позволила создать эффективный материал для извлечения биотоксина [70].

Внедрение в структуру криогелей наночастиц позволяет контролировать механическую прочность, термическую и химическую стойкость, электропроводность, а также химические свойства, например, каталитическую или сорбционную активность. *Ex situ* полученные наночастицы могут быть введены в реакционную смесь на стадии полимеризации мономеров или сшивки полимеров, такие материалы за счет развитой поверхности хорошо себя зарекомендовали для экстракции и разделения [71, 72]. Модификация монолитного дивинилбензола нанопорошками диоксида титана и диоксида циркония [73] позволила повысить

емкость и селективность извлечения фосфорилированных пептидов из гидролизатов.

Модификация колонок для ионной хроматографии с помощью латексных наночастиц впервые была проведена в 1970 году компанией Dionex, покрывшей сульфированные непористые гранулы на основе сополимеров дивинилбензола и стирола латексными частицами [74]. В дальнейшем метод был адаптирован для модификации монолитных колонок на основе сополимеров бутилметакрилата, этилендиметилметакрилата и 2-акриламидо-2-метил-1-пропансульфоновой кислоты латексными частицами с четвертичными аминогруппами с целью применения для разделения углеводов [75]. Похожий подход был реализован при модификации монолитного материала наночастицами золота, на которые затем сорбировали 1-октантиол и 1-октадекантиол для обращенно-фазового разделения белков [34].

Модификацию наночастицами сульфида меди монолитной колонки на основе поливинилимидазола осуществили в работе [71] путем иммобилизации за счет координационных взаимодействий наночастиц оксида меди и обработки полученного композита раствором сульфида натрия. Материал характеризуется высокой эффективностью извлечения канамицина А по сравнению с коммерческими Cu(II)- и Ni(II)-металл-аффинными сорбентами, сохраняет сорбционные свойства в широком диапазоне pH и проявляет высокую селективность по отношению к пурину в присутствии нафталина. Благодаря характеристикам полученных разделительных колонок, авторы считают эти материалы перспективными для концентрирования других веществ, имеющих электронодонорные группы, например, аминсодержащих антибиотиков, гетероциклических поллютантов, имидазолсодержащих аналитов, включая белки и пептиды His-tag.

Осаждением двойных гидроксидов железа-алюминия в поровом пространстве полиакриламидного криогеля получены перспективные материалы для твердофазной экстракции As(III) при высоких скоростях потока [76]. В этом исследовании было установлено, что сорбционная емкость таких материалов в два

раза выше, чем у криогелей, полученных включением гидроксидов железа-алюминия в полимерную фазу на стадии полимеризации [77].

Наиболее часто композиты получают с использованием *ex situ* синтезированных наночастиц, однако, когда полимерная матрица может эффективно связывать ионы металлов – прекурсоры неорганических наночастиц, например, селективных сорбентов, неорганическая фаза может быть сформирована *in situ* в предварительно полученном монолитном материале, как это было показано для композитного криогеля карбоксиэтилхитозан/ферроцианид Co(II) для извлечения радионуклидов Cs-137 [78]. Таким способом значительно проще контролировать равномерность распределения и размер наночастиц в криогеле.

Присутствие наночастиц в криогеле влияет на набухание, жесткость [14] и, как следствие, на гидродинамические свойства композитных материалов, их проницаемость и устойчивость в проточном режиме [72], что требует тщательного подбора состава композита, от выбора подходящего мономера или полимера-прекурсора и степени сшивки до оптимизации размерности и содержания неорганической фазы [14, 34, 73].

### ***1.2.5 Особенности сорбционных свойств криогелей***

Макропористые ионообменные материалы пришли на смену традиционным гелевым ионитам в середине прошлого века как способ снизить диффузионные ограничения и улучшить кинетику сорбции. Однако, несмотря на значительное улучшение сорбционных характеристик, сохранились такие проблемы использования ионообменников на основе сополимеров стирола и дивинилбензола, как неэкологичность получения с использованием больших объемов токсичных неводных растворителей, трудности утилизации из-за высокой химической стойкости и образования в процессе деструкции высокотоксичных соединений. С ростом интереса к применению методов «зеленой» химии, к которым можно отнести и криогелирование, а также с развитием технологий водоочистки «point of use» (POU) [79] с использованием высокопористых керамических [6] или полимерных [7] фильтров, криогели все чаще рассматриваются в качестве

альтернативы коммерчески доступным сорбентам для удаления ионов металлов и других поллютантов [8–12].

В зависимости от типов функциональных групп в криогелях и природы адсорбатов, сорбция может проходить по нескольким механизмам [10]. Так, аминсодержащие материалы эффективны для извлечения анионных поллютантов за счет электростатических воздействий [80], ионного обмена [81, 82] и катионов металлов за счет координационных взаимодействий [83].

Широкопористая структура криогелей с размером пор от десятков до сотен микрон и толщиной полимерных стенок всего в несколько микрон обеспечивает высокую скорость потока через монолитный криогель без обратного сопротивления, характерного для гранулированных материалов с размером зерна в микронном диапазоне [38]. В отличие от микро- и мезопористых сорбентов, широкопористые криогели с непористыми стенками имеют малую площадь поверхности  $5 - 10 \text{ м}^2/\text{г}$  [10], и их преимущества в процессах разделения в основном определяются отсутствием или значительным снижением диффузионных ограничений за счет эффективного массопереноса [10, 38]. Однако, поскольку лимитирующей стадией сорбции может быть химическая реакция, развитая пористая структура и хорошая проницаемость криогеля не обязательно гарантируют высокую эффективность сорбции при высокой скорости потока.

Криогели могут быть получены в форме гранул (криогранул) или монолитных криогелей. Хотя не существует принципиальных ограничений для использования криогранул в сорбционных колонках, обычно криогели представляют собой мягкие, сильно деформируемые материалы, которым не хватает механической прочности при перемешивании, однако, этот недостаток в значительно меньшей степени характерен для монолитных материалов, получаемых непосредственно в сорбционных колонках. Önnby с соавторами показали, что, несмотря на очень хорошие сорбционные свойства криогелей, модифицированных иминодиуксусной кислотой, по отношению к ионам переходных металлов, из-за низкой механической прочности их необходимо получать в пластиковых контейнерах-каркасах [84] и применять в статических

условиях. Аналогичный подход был использован для получения композитных криогелей для извлечения броматов [85]. Гранулы криогеля сшитого хитозана с привитыми фрагментами низкомолекулярного полиэтиленimina предложены в качестве суперадсорбентов фосфатов [12], их сорбционные свойства в динамических условиях не были исследованы.

Хотя в большинстве случаев предполагается, что криогели для сорбции будут применяться в форме монолитных материалов, полученных непосредственно в сорбционных колонках, на удивление мало имеется работ, в которых детально исследуются оба аспекта – механическая стабильность и сорбционные характеристики криогелей в динамических условиях. В большинстве случаев эластичность (модуль Юнга) и проницаемость определяются для монолитных материалов, но сорбционные свойства в отношении ионов металлов и красителей исследуются преимущественно только в статических условиях на криогранулах [12, 87].

Примеры эффективности криогелей в сорбции в динамических условиях очень ограничены, причем выходные кривые часто получают только при одной скорости потока [13–15] или из очень разбавленных растворов, не достигая насыщения сорбента [87], что не позволяет оценить их потенциал для применения в реальных устройствах. Так, например, в работе [16] показали, что криогели с привитыми амидоксимными группами в статических условиях демонстрируют достаточно высокую эффективность извлечения ионов урана из морской воды, однако при концентрировании урана из больших объемов раствора в динамических условиях эффективность извлечения резко снижалась из-за плохого массопереноса в монолитном материале, который не был получен непосредственно в сорбционной колонке.

Было показано, что эффективная сорбционная емкость криогеля на основе N-метакрилоил-(L)-цистеин метилового эфира по ионам Cd(II) снижается примерно в десять раз, когда скорость потока увеличивается с 1 до 4 мл/мин [88]. Аналогичные результаты с менее выраженными, но все еще значительными отличиями в



динамической сорбционной емкости криогеля при разных скоростях потока были получены при извлечении ионов Fe(III) [89].

Большинство примеров, когда криогели были эффективными сорбентами в динамических условиях при высоких скоростях потока, связаны с извлечением биологически активных веществ (белков, ферментов и т. д.), когда очень низкая сорбционная емкость компенсировалась высокой эффективностью извлечения и элюирования ценного компонента [90, 91]. Однако, преимущества морфологии криогеля становятся значимыми для применения в водоподготовке только тогда, когда материалы имеют высокую сорбционную емкость и/или селективность и могут применяться в динамических условиях при высоких скоростях потока, обеспечивая преимущества перед известными гелевыми и макропористыми ионитами.

Несмотря на предположение многих авторов, что сорбция на криогелях свободна от диффузионных ограничений [10, 38], скорость сорбции ионов Pb(II) на частицах TiO<sub>2</sub> была заметно ниже, когда наночастицы были иммобилизованы в криогель [14]. Попытка определить лимитирующую стадию сорбции выявила в этом случае несколько областей линейности и значительное влияние внутренней диффузии на скорость сорбции. Как отмечено выше, помимо внешней и внутренней диффузии, скорость реакции также может быть лимитирующей стадией сорбции, или же все эти факторы могут вносить сопоставимые вклады. На этапе разработки способа получения нового монолитного материала важно понять, можно ли кинетические параметры, определенные в статических условиях для сорбции на криогранулах, переносить на сорбцию на монолитном сорбенте в динамических условиях. Несколько исследований продемонстрировали преимущества сорбции и катализа на криогранулах по сравнению с гранулами гелевых ионитов одного и того же состава в статических условиях [92, 93], но попытки соотнести кинетику сорбции на криогранулах в статических условиях с сорбционными свойствами монолитных материалов в динамических условиях и использовать полученные данные для прогностического моделирования динамики сорбции на монолитных криогелях в литературе неизвестны.

Анализ литературных источников показал, что перспективным направлением применения полимер-неорганических монолитных композитных криогелей является извлечение микрокомпонентов при высоких скоростях потока. Наряду с соединениями мышьяка и урана, ртуть является одним из самых высокотоксичных неорганических поллютантов, эффективное извлечение которых из природных вод имеет большое значение как для обеспечения качества питьевой воды в отдельных регионах, так и для аналитического концентрирования в мониторинге состояния окружающей среды.

### 1.3 Современное состояние моделирования кинетики и динамики сорбции

Модели кинетики сорбции применяются для описания кинетических кривых, понимания механизма сорбции и определения лимитирующей стадии. Для описания кинетики сорбции чаще всего используются модели Лагергрена псевдопервого порядка и Хо и Маккея псевдовторого порядка [94].

Модель Лагергрена [95] псевдопервого порядка является наиболее ранней кинетической моделью. Уравнение, описывающее кинетику сорбции из жидкой среды твердыми сорбентами, представлено в виде:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t), \quad (1)$$

где  $k_1$  – константа скорости псевдопервого порядка ( $\text{мин}^{-1}$ );  
 $q_e$  – равновесная сорбционная емкость;  $q_t$  – сорбционная емкость.

Интегрирование этого уравнения в пределах от  $t=0$  до  $t=t$ , при условии  $q_0=0$  и  $q_t=q_t$ , дает следующее уравнение:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2.303} t \quad (2)$$

Уравнение, используемое для обработки экспериментальных данных, обычно отличается от классического уравнения первого порядка по двум причинам: 1) параметр  $k_1(q_e - q_t)$  не отражает число доступных сорбционных центров; 2) параметр  $\log(q_e)$  является подгоночным параметром, и часто

оказывается, что он не равен точке пересечения графика  $\log(q_e - q_t)$  от  $t$ , тогда как при действительно первом порядке  $\log(q_e)$  должен быть равен отрезку графика  $\log(q_e - q_t)$  при  $t=0$  [96].

Для применения уравнения (2) к обработке экспериментальным данным необходимо знать равновесную сорбционную ёмкость ( $q_e$ ). К сожалению, хемосорбция обычно протекает весьма медленно, поэтому эта величина чаще всего неизвестна. В большинстве случаев уравнение Лагергрена псевдопервого порядка не подходит для описания всего диапазона времен сорбции.

Также кинетика сорбции может быть описана моделью псевдвторого порядка, которой соответствует следующее дифференциальное уравнение:

$$\frac{dq_t}{dt} = k(q_e - q_t)^2 \quad (3)$$

Проинтегрировав это уравнение в пределах от  $t=0$  до  $t=t$ , при условиях  $q_0=0$  и  $q_t=q_t$ , получим выражение:

$$\frac{1}{(q_e - q_t)} = \frac{1}{q_e} + kt \quad (4)$$

где  $q_e$  – равновесное количество сорбированного вещества, мг/г;  
 $k$  – константа скорости сорбции псевдвторого порядка, г/мг·мин,

В большинстве случаев сорбция на гранулированных материалах описывается как трехступенчатый процесс, который включает 1) диффузию адсорбата из объема раствора к внешней поверхности гранулы сорбента (внешняя или пленочная диффузия); 2) диффузию в гранулу с внешней поверхности и внутри гранулы (внутренняя диффузия); 3) химическую реакцию на поверхности. Для упрощения анализа кинетических кривых, обычно предполагается, что только одна из этих стадий является лимитирующей, что позволяет применять диффузионно или реакционно контролируемые модели, подробно рассмотренные недавно в обзорах [97, 98].

Реакционно контролируемые модели, модель Лагергрена псевдопервого порядка (ППП) и модель псевдвторого порядка (ПВП) [95], модель Еловича и их вариации обычно подвергаются критике за узкий диапазон концентрационной

применимости, ограниченной областью Генри и малой степенью заполнения поверхности [98, 100], что не позволяет прогнозировать максимальную сорбционную емкость материалов и, следовательно, моделировать динамическую кривую сорбции. В меньшем количестве публикаций кинетическая кривая рассматривается как сумма фрагментов с различными лимитирующими факторами, таким образом, для каждого фрагмента применяется отдельная кинетическая модель [98–100]. Однако из-за большого числа параметров, влияющих на форму кинетической кривой, ограниченной точности и полноты экспериментальных данных очень трудно различить химические и диффузионные факторы [98, 99, 101]. Таким образом, ни один из этих подходов не дает достоверной информации о механизме сорбции, давая при расчете параметры, зависящие в значительной степени от экспериментальных условий, а не от истинных сорбционных свойств материалов.

В идеальном случае кинетические исследования должны позволить определить истинные характеристики сорбентов в отсутствии диффузионных ограничений [98] для оценки состояния сорбционной системы в полном диапазоне концентраций адсорбата в любой момент процесса. Эта идея была воплощена с помощью кинетической модели Ленгмюра [102–106], которая связывает хорошо разработанное теоретическое описание адсорбционного равновесия и кинетические уравнения сорбции первого и второго порядков и дает более достоверные значения констант скорости (КС), чем модели ПВП и ППП. Поскольку химическое равновесие – это баланс между прямой (адсорбцией) и обратной (десорбцией) скоростями реакции, то как равновесные, так и кинетические константы могут быть определены посредством полных кинетических измерений [102].

Однако такой метод встречается с серьезными сложностями в обработке реальных экспериментальных данных и не может быть использован без значительных теоретических упрощений. Установлено, что во многих случаях на начальном этапе адсорбции скорость десорбции пренебрежимо мала, поэтому скорость адсорбции можно определить с помощью простой линеаризации [102].

Кроме того, в большинстве публикаций, основанных на кинетике Ленгмюра, предполагалось наличие только одного типа сорбционных центров [99, 102], и лишь в нескольких случаях экспериментальные данные можно было бы отнести к одной реакции псевдопервого порядка [107]. Разумным объяснением этого несоответствия являются неучтенные массообменные ограничения, неоднородность сорбента или наличие нескольких форм нахождения адсорбатов [107]. Если диффузионные ограничения можно преодолеть или как минимум уменьшить за счет диспергирования материала, проблему влияния неоднородности сорбента на форму кинетической кривой невозможно решить без теоретических разработок.

Проблемой реакционно контролируемых моделей сорбции является предположение, что константы скоростей сорбции и десорбции не зависят от времени, что не соответствует действительности для множества систем сорбент-адсорбат [101]. Скорость адсорбции может уменьшаться намного быстрее, чем остаточная сорбционная емкость, когда адсорбент имеет два или более типов сорбционных центров с различной реакционной способностью [108], в результате выходная кривая сорбции имеет асимметричную форму.

Существуют два основных подхода к учету неоднородности сорбента – использование компартментных моделей, предполагающих произвольное количество различных групп сорбционных центров [109, 110], и непрерывных моделей констант скоростей, предполагающих наличие континуума различных сорбционных центров [107, 111–113]. Хотя непрерывная модель констант скоростей была предложена для изучения кинетики различных химических реакций еще в 1980-х годах [114], ее применение было ограничено в связи со слабыми компьютерными мощностями того времени. Значительный прогресс в компьютерной науке в начале XXI века возродил этот подход в изучении кинетики различных процессов. Однако, как было отмечено в работе [115], из литературы неизвестны попытки рассчитать все функции распределения в рамках непрерывной модели констант скоростей сорбции, т.е. функции распределения констант скоростей (PKC) сорбции и десорбции и связывающую их корреляционную

функцию, которые могли бы полностью описать сорбционные свойства материалов.

Свител с соавторами [107] разработали теорию и предложили численный метод расчета функций РКС для кинетики связывания адсорбата на поверхности оптических биосенсоров с иммобилизованными лигандами. В этом случае экспериментальные преимущества метода поверхностного плазмонного резонанса (ППР) позволили разделить стадии адсорбции и десорбции с использованием осциллирующей проточной ячейки и определить концентрацию сорбата непосредственно в фазе сорбента при постоянстве его концентрации в растворе. Для таких экспериментальных данных функции РКС можно рассчитать из набора кинетических кривых, используя относительно простое интегральное уравнение Фредгольма первого порядка, для которого известны эффективные методы решения [121].

К сожалению, поддержание постоянной концентрации сорбата в растворе и определение содержания сорбата в адсорбенте *in situ* невозможно для большинства популярных методик исследования кинетики сорбции, где экспериментально определяется зависимость концентрации сорбата в растворе от времени контакта с сорбентом. Для такого типа экспериментальных данных интегральные уравнения для расчета функций РКС слишком сложны, и до недавнего времени подходы к решению таких уравнений не были разработаны. Так, для описания сорбции фосфатов в почве в статических условиях полное интегральное уравнение в модели РКС было упрощено, чтобы ограничить сорбцию областью Генри, где изотерма может быть аппроксимирована линейной функцией [113]. Это позволило найти численное решение интегрального уравнения, но ограничило его применимость преимущественно описанием сорбции микрокомпонентов в исследованиях окружающей среды [107, 109–113], где полная сорбционная емкость материала не так важна, как в промышленных процессах.

В отличие от упрощенных феноменологических описательных моделей, предполагающих диффузионную [118] или реакционно контролируруемую [95] кинетику сорбции и широко используемых для согласования экспериментальных

кинетических кривых с ограниченным числом регулируемых параметров, часто лишенных физического смысла [97, 98], модель кинетики Ленгмюра [102–106] связывает хорошо разработанное теоретическое описание уравнений адсорбционного равновесия и уравнений кинетики первого или второго порядка. Принимая во внимание неоднородность сорбента, модели распределения констант скоростей (РКС) [107, 111–113] позволяют идентифицировать «быстрые» и «медленные» сорбционные центры, а также центры с разной аффинностью к адсорбату, учитывая, что «быстрые» центры не обязательно наиболее аффинные, и описание кинетики сорбции во всем диапазоне степеней заполнения поверхности имеет решающее значение для прогнозирования эффективности сорбента в реальных условиях.

В большинстве исследований кинетика сорбции, влияющая на форму выходной кривой сорбции, исследуется в статическом режиме [98]. Эта информация часто используется для выявления механизма сорбции и лимитирующей стадии сорбции, но крайне редко для предсказания поведения сорбента в колонке в динамическом режиме. Детальные эксперименты с неподвижным слоем сорбента в колонке обычно выполняются для масштабирования процесса и оптимизации эксплуатационных параметров, сократить затраты на эти исследования позволяют различные модели динамики сорбции [119, 120].

Поскольку свойственные сорбентам кинетические параметры не зависят от режима сорбции (статический или динамический), наиболее привлекательным подходом к минимизации времени и затрат при проектировании сорбционных систем становится использование данных, полученных экспериментально в статическом режиме, для прогнозирования параметров сорбционных колонок с использованием моделей динамики сорбции [120–122].

Дифференциальное уравнение материального баланса для колонки с неподвижным слоем сорбента записывают следующим образом [122]:

$$u \frac{\partial C}{\partial z} + \frac{\partial C}{\partial \tau} + \frac{1-\varepsilon}{\varepsilon} \rho_p \frac{\partial Q}{\partial \tau} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial z^2}, \quad (5)$$

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

В этом уравнении для выражения  $\partial Q/\partial \tau$  может быть использовано любое подходящее уравнение кинетики сорбции. Коэффициент продольной диффузии обычно считают равным нулю, поскольку скорость продольной диффузии много меньше скорости конвективного переноса в большинстве случаев [119, 122].

Как диффузионная, так и реакционно контролируемая модели кинетики сорбции, детально рассмотренные в [97, 98], могут быть использованы в моделях для прогнозирования выходных кривых сорбции [120–122]. Однако, общая проблема этих моделей – пренебрежение неоднородностью сорбента для упрощения расчетов, что приводит к их низкой прогностической ценности в сложных системах.

Реакционно контролируемые модели динамики сорбции (модели Богарта–Адамса, Томаса, Юна–Нельсона) довольно популярны из-за простоты уравнений с несколькими параметрами, которые могут обеспечить хорошее соответствие экспериментальным данным для многих, но далеко не всех сорбционных систем [123], хотя эти модели основаны на стандартной логистической функции и математически идентичны [124]. Богарт и Адамс были первыми, кто предположил, что их аналитическое решение способно предсказать форму выходной кривой, они же установили зависимость между видом выходной кривой сорбции и характеристиками сорбента [108].

Использование изотермы Ленгмюра и кинетики обратимой реакции сорбции псевдвторого порядка в модели Томаса позволяет дать более адекватное описание для большинства систем сорбент-адсорбат [122, 125]. Большая популярность модели Богарта–Адамса, главным образом, определяется простотой, которая позволяет оценить сорбционные параметры с помощью линейной регрессии, в то



время как для описания экспериментальных данных с моделью Томаса используются только методы нелинейной регрессии [122].

Внешний массоперенос и внутренняя диффузия, которые могут значительно влиять на форму выходных кривых сорбции [101, 126], не учитываются в реакционно контролируемых моделях кинетики сорбции, но рассчитанные скорости сорбции не напрямую включают в себя диффузионные вклады, поскольку эти модели дают условные кинетические параметры, соответствующие условиям эксперимента и размеру частиц сорбента. Альтернативный подход к описанию динамики сорбции заключается в использовании диффузионно контролируемых моделей кинетики, которые предполагают мгновенное сорбционное равновесие и определяют в качестве переменных параметров коэффициент массопереноса и поверхностную диффузию для модели гомогенной поверхностной диффузии [119, 120] или эффективный коэффициент диффузии в порах [119]. Равновесные характеристики сорбентов в диффузионно контролируемой модели динамики сорбции были описаны с помощью изотерм Фрейндлиха [121], Ленгмюра [127] или Сипса [120] в зависимости от пары сорбент-адсорбат. Равновесные параметры могут быть определены в предварительных статических экспериментах и использованы модели динамики сорбции [121]. Также предлагалось совместно обрабатывать данные сорбционных экспериментов в статических и динамических условиях для поиска значений параметров, удовлетворяющих обоим наборам данных [127].

## ГЛАВА 2 ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

### 2.1 МАТЕРИАЛЫ

Разветвленный полиэтиленимин (ПЭИ) со средней молекулярной массой 25 кДа приобретен у «AlfaAesar». По данным  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии мольное соотношение между первичными, вторичными и третичными аминогруппами составляло 1:1:1. Диглицидиловые эфиры полиэтиленгликоля со средней молекулярной массой 500 Да (ДГЭПЭГ) и 1,4-бутандиола (ДГЭБД), глутаровый альдегид (ГА), гуминовая кислота, краситель ализариновый красный S приобретены у Sigma-Aldrich, диглицидиловый эфир этиленгликоля (ДГЭЭГ) у J&K Scientific Ltd. (Китай). Другие реагенты (HCl, NaOH, соли металлов) имели квалификацию не ниже ч.д.а. Для приготовления растворов использовалась деионизированная вода с удельным сопротивлением 18.2 МОм·см.

### 2.2 ПОЛУЧЕНИЕ КРИОГЕЛЕЙ ПЭИ

В предварительных экспериментах по выбору сшивающего агента для получения криогелей ПЭИ варьировали концентрацию полимера, pH, мольное соотношение сшивающий реагент : ПЭИ в соответствии с условиями, приведенными в таблице 1 (глава 3, раздел 3.1). Смесь полимера и сшивающего реагента помещали в трубки с внутренним диаметром 3.6 мм, герметично закрывали, одну часть оставляли при комнатной температуре + 23 °С, вторую – при температуре - 20 °С на 7 дней. Гели и криогели ПЭИ извлекали из трубок, промывали дистиллированной и разрезали на цилиндры длиной 4–5 мм. При использовании в качестве сшивающего реагента ГА раствор ПЭИ охлаждали на ледяной бане с NaCl, чтобы избежать сшивки до замораживания раствора. Для регулировки pH использовали 10 М раствор HCl.

Для получения широкопористых сорбентов, свойства которых обсуждаются в разделах 3.2, 3.3 главы 3 и в главах 4 и 5, ПЭИ сшивали диглицидиловыми

эффирами гликолей (ДГЭЭГ, ДГЭБД, ДГЭПЭГ) следующим образом: к 5 % раствору ПЭИ в воде (рН 11) при интенсивном перемешивании добавляли по точной навеске сшивающий реагент, после чего раствор помещали в инсулиновые шприцы с внутренним диаметром 4.8 мм, герметично закрывали с помощью ленты Parafilm® и помещали в морозильную камеру (Liebherr, Германия) при -10 °С (только в предварительных экспериментах) и -20 °С на 7 суток. Мольное соотношение сшивающий реагент : ПЭИ варьировали в диапазоне от 1:12 до 1:1. После оттаивания монолитные криогели промывали дистиллированной водой с использованием перистальтического насоса (Ismatec, Германия) для удаления непрореагировавших химикатов. Криогели, сшитые ДГЭЭГ, ДГЭБД и ДГЭПЭГ, были обозначены как ПЭИ-ЭГ, ПЭИ-БД и ПЭИ-ПЭГ соответственно с указанием мольного соотношения сшивающий реагент : полимер, например, ПЭИ-ЭГ 1:8 обозначает криогель ПЭИ, сшитый ДГЭЭГ при мольном соотношении ДГЭЭГ:ПЭИ 1:8.

Гелевые гранулы ПЭИ-БД 1:4 получали аналогично путем сшивки 5 % ПЭИ с ДГЭБД при мольном соотношении 1:4, помещали в трубки с внутренним диаметром 3.6 мм, герметично закрывали и оставляли при температуре + 23 °С в течение 7 дней, затем извлекали, промывали дистиллированной и разрезали на цилиндры длиной 4–5 мм в набухшем состоянии.

Для сорбционных экспериментов в статических условиях криогели извлекали из шприцов и разрезали на цилиндры длиной 4–5 мм в набухшем состоянии (криогранулы), мелкую фракцию криогелей получали ультразвуковым воздействием на набухший криогель в течение 5 минут с использованием ультразвукового диспергатора Bandelin SonoPlus, Германия.

Полученные криогели ПЭИ находятся в форме свободного основания, для перевода криогеля в  $H^+$ -форму (ПЭИ( $H^+$ )) через монолитный криогель пропускали 10 мл 0.1 М раствора HCl и промывали водой до нейтральной реакции.

### 2.3 ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИТНЫХ КРИОГЕЛЕЙ, СОДЕРЖАЩИХ ФЕРРОЦИАНИДЫ И СУЛЬФИДЫ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Композитные криогели были получены тремя разными методами. Метод 1 (*in situ*): 1) монолитные криогели ПЭИ-БД 1:4 были получены в форме свободного основания в сорбционных колонках (диаметр 4.8 мм, высота слоя 6 см) как описано в разделе 2.2; 2) раствор нитрата металла общей формулой  $M(NO_3)_2$ , где  $M = Cu(II)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Ni(II)$ ,  $Co(II)$ , с концентрацией металла 100 мг/л пропускали через колонку при скорости потока 100 к.о./ч до полного насыщения; для расчета содержания  $M(II)$  в каждом монолитном криогеле выходную концентрацию  $M(II)$  контролировали методом атомной абсорбционной спектроскопии (ААС) (раздел 2.5.1); 3) после отмывки криогеля дистиллированной водой через него пропускали 0.01М раствор  $K_4[Fe(CN)_6]$  при скорости потока 8 к.о./ч, необходимый объем  $K_4[Fe(CN)_6]$  был рассчитан для обеспечения мольного избытка по отношению к содержанию  $M(II)$  в монолитном криогеле. Полученные композиты тщательно промывали дистиллированной водой и оставляли набухшими до использования.

Метод 2 (*ex situ*): 1) 0.2 М растворы  $Zn(NO_3)_2$  и  $K_4[Fe(CN)_6]$  добавляли при мольном соотношении 2:1 в воду, объем которой составлял  $\frac{1}{2}$  от объема раствора ПЭИ для сшивки, и перемешивали в течение 18 часов; 2) 10 % раствор ПЭИ добавляли в дисперсию наночастиц ферроцианида цинка при интенсивном перемешивании в течение 1 минуты, таким образом, чтобы конечная концентрация ПЭИ в растворе составляла 5 %, а содержание  $Zn(II)$  – 110 мг/г ПЭИ, затем сшивающий реагент ДГЭБД добавляли при интенсивном перемешивании до достижения мольного соотношения ДГЭБД:ПЭИ 1:4; 3) сразу после добавления сшивающего реагента раствором заполняли инсулиновые шприцы и помещали их на 7 суток в морозильную камеру при температуре - 20 °С.

Метод 3: 1) 0.2 М раствор  $Zn(NO_3)_2$  добавляли к 10 % раствору ПЭИ (рН 7.40), чтобы содержание  $Zn(II)$  составляло 110 мг/г ПЭИ; после перемешивания в течение 30 минут добавляли 0.2 М раствор  $K_4[Fe(CN)_6]$  в мольном соотношении к  $Zn(II)$  1 : 2, а затем добавляли ДГЭБД до достижения мольного соотношения

ДГЭБД:ПЭИ 1:4. Растворы сразу заливали в инсулиновые шприцы и помещали на 7 суток в морозильную камеру при температуре – 20 °С.

Композитный монолитный криогель ПЭИ/ZnS получали согласно Методу 1 с тем отличием, что после насыщения колонки ионами Zn(II) через нее пропускали 10 мл 0.01 М раствора Na<sub>2</sub>S при скорости потока 8 к.о./ч. После этого композит промывали 150 мл воды и хранили в набухшем состоянии до использования. Композитные материалы ПЭИ/CuS, ПЭИ/NiS, ПЭИ/CoS получали аналогичным способом.

Для сорбционных экспериментов статическом режиме и исследования морфологии и элементного состава композитные криогели извлекали из шприцев, нарезали на цилиндры длиной 3–4 мм в набухшем состоянии и сушили на воздухе.

## 2.4 ХАРАКТЕРИСТИКИ КРИОГЕЛЕЙ ПЭИ

### 2.4.1. Набухание и проницаемость криогелей ПЭИ

Степень набухания (EWS) свежеприготовленных криогелей оценивали гравиметрически. Для определения степени набухания за счет несвязанной с полимером воды (свободная вода, циркулирующая в каналах макропор) набухший криогель сжимали вручную и взвешивали, затем для определения полной степени набухания криогель сушили при температуре 90 °С в течение 24 часов и взвешивали, расчет набухания проводили по формуле (6):

$$EWS = \frac{W_w}{W_t} \cdot 100 \%, \quad (6)$$

где  $W_w$  – масса воды в криогеле, удаляемая при сжатии (для расчета набухания за счет макропор) или масса воды в набухшем криогеле, определяемая по разнице массы криогеля в набухшем и сухом состоянии (для расчета полной степени набухания), г;  $W_t$  – общая масса набухшего криогеля, г. Набухание полимерной фазы рассчитывали по разнице полной степени набухания и набухания за счет макропор.

Проницаемость криогелей определяли как максимальную скорость потока воды, свободно проходящего через монолитный материал (диаметром 0.48 см и высотой 6 см). Предельные значения фиксировали на скорости потока, при которой

наблюдали либо выход криогеля через носик колонки, либо рост сопротивления на колонке.

#### **2.4.2. Элементный состав и механические свойства криогелей ПЭИ**

Элементный состав криогелей ПЭИ определяли с использованием анализатора EuroEA3000 CHNS (Eurovector, Италия). Степень модификации (СМ) ПЭИ сшивающим реагентом рассчитывали по следующей формуле (7):

$$CM = (C/N_{\text{cryogel}} - C/N_{\text{ПЭИ}}) / n, \quad (7)$$

где  $C/N_{\text{cryogel}}$  и  $C/N_{\text{ПЭИ}}$  - атомные соотношения углерод / азот в криогеле ПЭИ и исходном ПЭИ соответственно;  
 $n$  - число атомов углерода в сшивающем фрагменте ( $n = 7, 10, 23$  для ДГЭЭГ, ДГЭБД и ДГЭПЭГ соответственно).

Реологические измерения проводили на реометре Physica MCR 301 (Anton Paar GmbH, Австрия) с измерительной пластиной диаметром 25 мм. Механические спектры гидрогелей ПЭИ записывали через 24 часа после добавления сшивающего реагента в 5 % растворы ПЭИ при мольном соотношении СР : полимер 1:4 при температуре + 25 °С, - 10 °С и - 20 °С. Спектры записывали в частотном диапазоне от 0.1 до 100 Гц при температуре + 25 °С и величине сдвига 2 %, модули накопления и потерь, а также комплексную вязкость, рассчитывали, используя приборное программное обеспечение RheoPlus.

Модуль Юнга (E) рассчитывали по формуле (8) из линеаризованной зависимости нормальной силы ( $F_N$ ) от изменения высоты образца, измеренных при одноосном сжатии криогелей ПЭИ и ПЭИ/ZnS цилиндрической формы диаметром 25 мм и высотой 7 мм, при постоянной скорости 0.01 мм/с:

$$E = l_0 \cdot F_N / S \cdot \Delta l \quad (8)$$

где  $F_N$  - нормальная сила, Н;  $l_0$  - начальная высота образца, м;  $\Delta l$  - изменение высоты образца при сжатии, м;  $S$  - площадь материала, м<sup>2</sup>.

#### **2.4.3 Морфология и элементный состав композитных криогелей**

Морфологию и элементный состав лиофилизированных композитных криогелей ПЭИ/ZnS (до и после сорбции ионов Hg(II)) и ПЭИ/ферроцианид цинка исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) после

напыления на поверхность образцов хрома с использованием Q150T ES (Quorum Technologies), толщина покрытия составляла 10 нм. СЭМ-изображения для анализа морфологии криогелей и размеров кристаллитов неорганической фазы получали с помощью микроскопа Zeiss SIGMA 300 VP (Carl Zeiss Group, Германия) с вторичным SE2 детектором электронов при ускоряющем напряжении 20 кВ. Элементный состав изучали с помощью рентгеновского (EDX) спектрометра X-MAX (Bruker) X, установленного на сканирующем электронном микроскопе Evo 40 (Oxford Instruments) при ускоряющем напряжении 20 кВ. Элементный состав в атомных % рассчитывали из суммы элементов (N, Zn, S) и (N, Zn, S, Hg) для образцов до и после сорбции Hg(II) соответственно. Распределение неорганических частиц по размерам рассчитывали с помощью программного обеспечения ImageJ [155].

## 2.5 ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ

### *2.5.1 Приготовление растворов и методы определения концентрации адсорбатов*

Головные 0.1 М растворы  $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{CsCl}$  готовили по точным навескам, рабочие растворы – путем разбавления головных растворов водой или 1 М растворами нитрата/ацетата аммония. pH растворов при необходимости регулировали добавлением 0.1 М растворов  $\text{HNO}_3$  и  $\text{NaOH}$ . Точное содержание металлов в растворах определяли методом атомной абсорбционной спектроскопии (ААС) с использованием прибора AA-7000 (Shimadzu) и государственных стандартных образцов (ГСО) для приготовления калибровочных растворов.

Головной 0.2 М раствор  $\text{HgCl}_2$  готовили растворением точной навески 2.71 г сухого  $\text{HgCl}_2$  в 50 мл 0.1 М раствора  $\text{NaCl}/0.001$  М  $\text{HCl}$ , рабочие растворы – разбавлением головного раствора водой, pH и ионную силу при необходимости регулировали с использованием 0.1 М растворов  $\text{NaCl}$ ,  $\text{HCl}$  и  $\text{NaOH}$ . Точную концентрацию ртути определяли методом ААС с использованием гидридного

парогенератора HVG-1 и атомно-абсорбционного пламенно-эмиссионного спектрофотометра AA-6200 (Shimadzu), калибровочные растворы готовили разбавлением ГСО. Определение ртути при содержаниях ниже предела обнаружения метода ААС проводили методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-MS) с использованием спектрометра Agilent 7700x с октопольной реакционной системой (Agilent Technologies, США) для устранения помех, возникающих от плазмы и матрицы образца, раствор, содержащий 50 мкг/л индия, использовали в качестве внутреннего стандарта. Проверка калибровочной кривой проводилась с использованием стандартного раствора с концентрацией Hg(II) 0.5 мкг/л (стандарт 2A-Hg, Agilent Technologies, USA). Предел обнаружения ртути был 0.046 мкг/л, стандартное отклонение < 10 %.

Головные растворы гуминовой кислоты и ализаринового красного S готовили по точным навескам, для растворения гуминовой кислоты раствор подщелачивали раствором NaOH. Содержание анионных групп в гуминовой кислоте определяли методом коллоидного титрования при pH 10.5, как описано в [128]. Концентрации ализаринового красного S и гуминовой кислоты определяли спектрофотометрически с использованием спектрофотометра UV-1650PC (Shimadzu, Япония) на длинах волн 520 нм и 470 нм соответственно. Из-за зависимости оптических свойств от pH, перед проведением оптических измерений pH раствора доводили с помощью 0.1 М раствора NaOH до 8.8 и 10.0 для ализаринового красного S и гуминовой кислоты соответственно.

Электрокинетические свойства гуминовой кислоты и криогелей исследовали с помощью детектора заряда частиц (PCD-03, Mutek, Германия), криогели диспергировали ультразвуком. 20 мл дисперсии, содержащей 0.025 г криогеля, титровали от pH 11 до pH 4 0.1 М раствором HCl с использованием титратора 702 SM Titrino (Metrohm, Швейцария).

### ***2.5.2 Исследование кинетики сорбции на криогелях ПЭИ***

Кинетику сорбции ионов Cu(II) на пористых гранулах криогеля ПЭИ-ПЭГ и непористых гранулах ПЭИ-ПЭГ, полученных сшивкой 10 % ПЭИ и ДГЭПЭГ,



изучали в 1 М растворе  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  при рН 5.3, соотношение сорбент (г) : раствор (мл) 1:250, исходная концентрация ионов  $\text{Cu(II)}$  – 34 мг/л, время контакта 23 часа (раздел 3.1).

Кинетику сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ , и  $\text{Co(II)}$  на гранулах криогелей ПЭИ-БД 1:4 и ПЭИ-ЭГ 1:8 (при соотношениях сорбент:раствор 1:500–1:4000) и ионов  $\text{Cu(II)}$  на гранулах и мелкой фракции геля ПЭИ-БД 1:4 (при соотношениях сорбент : раствор 1:1000–1:4000) изучали из 1 М раствора ацетата аммония с содержанием металлов 50 мг/л при температуре + 23 °С и рН  $5.1 \pm 0.1$ . Кинетику сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$  на мелкой фракции криогеля ПЭИ-БД 1:4 изучали из 1 М раствора ацетата аммония при соотношении сорбент : раствор 1:1000 и начальных концентрациях  $\text{Cu(II)}$  – 79 мг/л, 150 мг/л, 226 мг/л и 353 мг/л.

Кинетику сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ , and  $\text{Cd(II)}$  на мелкой фракции криогеля ПЭИ-БД 1:4 изучали из водных растворов с концентрацией металлов 50 мг/л при температуре + 23 °С и рН  $5.1 \pm 0.1$  (при соотношении сорбент : раствор от 1:1000 до 1:6000).

Навески сорбента для удобства отделения от раствора помещали в проницаемые для раствора закрытые пористые мешки с размером пор 20 мкм. Предварительно было установлено, что материал, из которого изготовлены мешки, не проявляет сорбционных свойств по отношению ко всем исследованным ионам металлов.

Растворы с сорбентами постоянно перемешивали со скоростью 200 об/мин с использованием орбитального шейкера Biosan PSU-20i (Латвия), отбор проб проводили в фиксированных временных точках в течение 2000–3000 мин, для каждой кинетической кривой отбирали не менее 20 проб для анализа содержания металлов методом ААС, как описано в разделе 2.5.1. Объем отобранной пробы не превышал 1 % от общего объема раствора, изменения объема учитывались в расчетах.

### ***2.5.3 Исследование изотерм сорбции на криогелях ПЭИ***

Сорбцию ионов  $\text{Cu(II)}$  на гранулах и криогранулах ПЭИ-БД, ПЭИ-ГА и ПЭИ-ПЭГ, полученных сшивкой 5 % и 10 % ПЭИ с ДГЭБД, ГА и ДГЭПЭГ при мольном

соотношении СР:ПЭИ 1:1 и 1:2, исследовали из раствора нитрата меди с исходной концентрацией 10–300 мг/л в 1 М растворе  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  при рН 5.3 и температуре + 23 °С, время контакта составляло 24 часа.

Изотермы сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$  из 1 М раствора ацетата аммония на гранулах криогеля ПЭИ-БД 1:4 и ионов  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$  из водных растворов на мелкой фракции криогеля ПЭИ-БД 1:4 изучали при рН  $5.1 \pm 0.1$ . Изотермы сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$  на гранулах геля ПЭИ-БД 1:4, криогранулах и мелкой фракции криогеля ПЭИ-БД 1:4 изучали из 1 М раствора ацетат аммония при рН  $5.1 \pm 0.1$ .

Изотермы сорбции ионов  $\text{Hg(II)}$  на гранулах криогеля ПЭИ-БД 1:4 в форме свободного основания и в  $(\text{H}^+)$ -форме и гранулах ПЭИ/ $\text{ZnS}$  исследовали из 5 мМ растворов  $\text{NaCl}$  с исходной концентрацией  $\text{Hg(II)}$  от 0.02 до 10 ммоль/л.

Изотерму сорбции  $\text{Cs}^+$  на композитном криогеле ПЭИ/ $\text{ZnFC}$ , полученном Методом 1 (раздел 2.3), исследовали из 0.001 М растворов  $\text{NaNO}_3$  с концентрацией  $\text{Cs(I)}$  от 0.08 до 3.2 ммоль/л. Для этого эксперимента монолитный криогель ПЭИ/ $\text{ZnFC}$  диаметром 4.8 мм был разрезан на диски толщиной 1–2 мм.

Во всех случаях при исследовании изотерм сорбции соотношение сорбент : раствор составляло 1:1000, время контакта 72 ч, растворы постоянно перемешивали на орбитальном шейкере Biosan PSU-20i (Латвия) со скоростью 200 об/мин при температуре + 23 °С. Величину сорбции ( $\Gamma$ ) рассчитывали по формуле (9) по разнице исходной и равновесной концентраций иона металла, определенных методом ААС (раздел 2.5.1):

$$\Gamma = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad (9)$$

где  $C_0$  и  $C_e$  – исходная и равновесная концентрации металла в растворе (моль/л) соответственно;  $V$  – объем раствора (л);  $m$  – масса сорбента (г).

Изотермы сорбции ализаринового красного при рН 5.6 и гуминовой кислоты при рН 7.5 на криогранулах ПЭИ-БД 1:4 исследовали из растворов в дистиллированной воде с концентрациями от 180 до 1500 мг/л и от 20 до 200 мг/л соответственно. Соотношение сорбент : раствор составляло 1:1000, время контакта

– 7 дней. Равновесную концентрацию ализаринового красного и гуминовой кислоты определяли фотометрически как описано в разделе 2.5.1.

Изотермы сорбции аппроксимировали по модели Ленгмюра (формула (10)), с использованием программы Origin 2018

$$q = \frac{Q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (10)$$

где  $Q_{\max}$  - максимальная сорбционная емкость,  $K_L$  - константа Ленгмюра,  $C_e$  – равновесная концентрация.

Для определения статической обменной емкости (СОЕ) по ионам  $H^+$  к 10 мг воздушно сухого криогеля в основной форме добавляли 10 мл 0.02 М раствора  $HCl$ , приготовленного из фиксанала, и оставляли на 48 часов при перемешивании, величину СОЕ рассчитывали из данных обратного кислотно-основного титрования.

Для определения статической сорбционной емкости (ССЕ) по ионам  $Cu(II)$  к 5 мг воздушно сухого криогеля в основной форме добавляли 5 мл 0.008 М раствора  $Cu(NO_3)_2$ , условия сорбции были аналогичны снятию изотерм сорбции, величину ССЕ рассчитывали по уравнению (9).

Эффективность элюирования ионов металлов изучали из гранул криогеля ПЭИ-БД 1:4, насыщенных ионами  $Cu(II)$ ,  $Ni(II)$  и  $Co(II)$ , как описано выше для определения СОЕ по ионам  $Cu(II)$ . К тщательно отмытым после сорбции водой гранулам, добавляли 1 мл 1 М или 0.1 М раствора  $HNO_3$  и через 24 ч содержание металла в элюате определяли методом ААС (раздел 2.5.1).

Эффективность извлечения ионов  $Cs^+$  композитными криогелями, полученными Методом 1 (Раздел 2.3) с ферроцианидами  $Cu(II)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Ni(II)$  и  $Co(II)$  (далее обозначены как ПЭИ/ $CuFC$ , ПЭИ/ $ZnFC$ , ПЭИ/ $NiFC$ , ПЭИ/ $CoFC$  соответственно), определяли в статических условиях следующим образом: 5 мг композитного криогеля перемешивали в течение 72 ч с 5 мл раствора  $CsCl$ , содержащего 20 мг  $Cs$ /л (рН ~6). Равновесное содержание цезия определяли на ААС (Раздел 2.5.1). Эффективность извлечения рассчитывали по формуле (11):

$$\text{ЭФ} = \frac{(C_0 - C)}{C_0} \cdot 100 \%, \quad (11)$$

где  $C_0$  – исходная концентрация ионов металлов;  $C$  - равновесная концентрация.

Эффективность извлечения ионов Hg(II) из 0.5 мМ растворов NaCl с концентрацией ртути 0.5, 5 и 50 мг/л криогелем ПЭИ-БД 1:4 и композитными криогелями, полученными Методом 1 (Раздел 2.3) и содержащими сульфиды (Cu(II), Zn(II), Ni(II) и Co(II) (ПЭИ/CuS, ПЭИ/ZnS, ПЭИ/NiS, ПЭИ/CoS соответственно)), исследовали при pH 4.5 следующим образом: 5 мг гранул криогеля или композита и 5 мл раствора перемешивались при 200 об/мин в течение 72 часов. Концентрацию ртути определяли методом ААС (Раздел 2.5.1).

#### ***2.5.4 Исследование динамики сорбции на криогелях ПЭИ***

Динамику сорбции ионов Cu(II), Zn(II), Cd(II), ализаринового красного и гуминовой кислоты на монолитных криогелях ПЭИ-БД 1:4 (внутренний диаметр колонки – 4.8 мм, высота слоя – 6 см) исследовали из водных растворов, которые подавали при помощи перистальтического насоса (Ismatec, Германия) в диапазоне скоростей от 8 до 242 к.о./ч (скорости потока и концентрации адсорбатов приведены в подрисуночных подписях). Пробы на выходе из колонки отбирали каждые 5 мл, концентрацию металлов определяли методом ААС, ализаринового красного и гуминовой кислоты – спектрофотометрически (раздел 2.5.1).

Сорбцию ионов металлов из многокомпонентных систем исследовали аналогичным образом, начальные концентрации металлов приведены в подрисуночных подписях.

Динамическую сорбционную емкость (ДСЕ) рассчитывали интегрированием выходных кривых сорбции по уравнению (12). Для расчета полной динамической сорбционной емкости (ПДСЕ) величина  $V_t$  соответствовала выходу 100 % от исходной концентрации адсорбата. Эффективную динамическую сорбционную емкость по ализариновому красному и гуминовой кислоте рассчитывали для двух точек проскока: 1) концентрация ализаринового красного и гуминовой кислоты  $> 0$  мг/л, концентрация Cu(II)  $> 1$  мг/л (50 % от нормативного значения ВОЗ по качеству питьевой воды [129]).

$$DCE = \int_0^n f \left( \frac{(C_0 - C_i)V_i}{m} \right) dV_t, \quad (12)$$

где  $C_0$  – исходная концентрация адсорбата (мг/л);  
 $C_i$  – концентрация адсорбата в каждой  $i$ -й порции выходящего раствора (мг/л);  
 $V_i$  – объем  $i$ -й порции выходящего раствора (мл);  $m$  – масса сухого сорбента (г);  
 $V_t$  – объем раствора, прошедшего через колонку (мл).

Аппроксимацию выходных кривых сорбции по упрощенной модели Богарта-Адамса проводили по следующим уравнениям:

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + e^{(a-bt)}}, \quad (13)$$

$$a = \frac{K_{BA} \times N_{BA} \times L}{u}, \quad (14)$$

$$b = K_{BA} \times C_0, \quad (15)$$

где  $C_0$  – исходная концентрация адсорбата;  $C$  – концентрация адсорбата в выходном растворе в момент времени  $t$ ;  $K_{BA}$  – коэффициент скорости Богарта-Адамса,  $N_{BA}$  – сорбционная емкость на единицу объема;  $L$  – высота слоя;  $u$  – линейная скорость конвективного переноса.

### ***2.5.5 Исследование динамики сорбции ионов цезия и ртути на композитных криогелях***

Динамику сорбции ионов  $Cs^+$  на криогеле ПЭИ/ZnFC, полученном Методом 1 (раздел 2.3), изучали при пропускании растворов CsCl, содержащих 20, 40 или 80 мгCs/л (рН ~6) через монолитный криогель при скорости потока 100 или 145 к.о./ч, выходящий раствор отбирали каждые 5 мл, содержание цезия определяли методом ААС, в отдельных экспериментах концентрации цинка, железа и калия в выходящем растворе также определяли методом ААС (раздел 2.5.1).

Динамику сорбции ионов Hg(II) на монолитных криогелях ПЭИ и ПЭИ/ZnS изучали при пропускании 0.5 мМ раствора NaCl с содержанием ртути 200 мг/л при скорости потока 38 к.о./ч. Выходящий раствор отбирали каждые 5 мл, содержание цинка и ртути определяли методом ААС (раздел 2.5.1). Предел обнаружения ионов ртути ААС составлял 2 мкг(Hg)/л. При расчете эффективной динамической сорбционной емкости величину  $V_t$  (уравнение (12)) принимали за 1 % от начальной

концентрации Hg(II) и за 6 мкг/л для расчета емкости, соответствующей глубине очистки от ртути до уровня, рекомендованного ВОЗ для питьевой воды.

Способность криогелей ПЭИ и ПЭИ/ZnS извлекать ионы Hg(II) до уровня ПДК исследовали, пропуская 0.5 мМ раствор NaCl с концентрацией ртути 10 мг/л через монолитный сорбент при скорости потока 38 и 250 к.о./ч. Выходящий раствор отбирали каждые 5 мл и анализировали методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (Раздел 2.5.1).

Коэффициенты очистки (КО) рассчитывали согласно формуле (16):

$$КО = \frac{C_0}{C}, \quad (16)$$

где  $C_0$  и  $C$  исходная и конечная концентрации адсорбата в растворе соответственно.

### ***2.5.6 Извлечение радионуклида Cs-137 композитным криогелем***

Извлечение радионуклида Cs-137 с использованием монолитного криогеля ПЭИ/ZnFC, изготовленного по Методу 1 (внутренний диаметр колонки – 3 см, высота слоя – 1.2 см), было исследовано из 0.001 М раствора NaNO<sub>3</sub> с меткой Cs-137 (исходная удельная активность составляла 265 кБк/л). Раствор, содержащий Cs-137, подавался через монолитный криогель с помощью перистальтического насоса, скорость потока увеличивалась ступенчато с 40 мл/ч до 880 мл/ч, на каждом этапе собирали 20 мл выходящего раствора для записи гамма ( $\gamma$ ) спектров и определения удельной  $\gamma$ -активности с помощью гамма-бета-спектрометра АТ 1315 с детектором NaI (Tl) 63 × 63 мм (АТОМТЕХ, Минск, Беларусь). Время измерения было установлено максимальным (10 ч); за фоновое значение принимали активность 0.001 М раствора NaNO<sub>3</sub> без индикатора Cs-137. Коэффициент очистки, рассчитывался по формуле (16), вместо исходной и конечной концентрации адсорбата использовали величины  $\gamma$ -активности Cs-137 (удельная активность, Бк/л).

### ***2.5.7 Аналитическое концентрирование ионов Hg(II) на криогелях ПЭИ***

Для аналитического концентрирования ионов Hg(II) 10 литров 0.5 ммоль раствора NaCl с концентрацией Hg(II) 0.4 мкг/л пропускали через колонку с

монолитным криоглем ПЭИ (внутренний диаметр колонки – 4.8 мм, высота слоя – 6 см) при скорости потока 120 к.о./ч. После промывания колонки 10 мл воды раствор Hg(II) элюировали 1 М раствором HNO<sub>3</sub> при скорости потока 8 к.о./ч, элюат собирали каждые 0.5 мл, содержание ртути определяли методом ААС как описано в разделе 2.5.1.

## ГЛАВА 3 ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА КРИОГЕЛЕЙ

### 3.1 Влияние сшивающего реагента и условий сшивки на характеристики криогранул ПЭИ

Полиэтиленимин – коммерчески доступный и эффективный поликатион, который используется самостоятельно в водорастворимой форме для флокуляционной и ультрафильтрационной очистки воды [130–133] и как сорбент в форме гранул, полученных ковалентной сшивкой [134], также ПЭИ прививают на известные органические и неорганические сорбенты [135–137] и биомассу [131–133] для улучшения сорбционных характеристик.

Благодаря наличию в структуре первичных, вторичных и третичных аминогрупп (схема 1) ПЭИ является хорошим сорбентом ионов металлов [138], ковалентная сшивка с использованием нескольких типов сшивающих реагентов также осуществляется по аминогруппам.

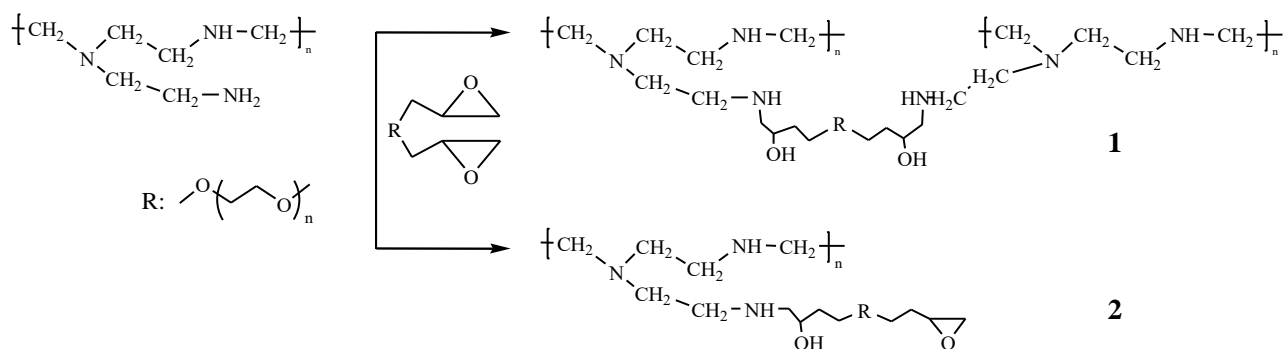


Схема 1 – Схема взаимодействия ПЭИ с диглицидиловыми эфирами гликолей (1 – сшивка, 2 – прививка)

Растворимость ПЭИ в широком интервале pH позволяет проводить сшивку как в кислой, так и в щелочной среде, что существенно расширяет выбор сшивающих реагентов. Из обычно используемых для сшивки ПЭИ реагентов – эпихлоргидрина [136, 141], диглицидиловых эфиров гликолей [13] и глутарового



альдегида [140] – только эпихлоргидрин неприменим для криогелирования, так как сшивка проходит эффективно при температуре выше + 50 °С.

Для выбора сшивающего реагента для получения криогелей ПЭИ на первом этапе работы ПЭИ сшивали глутаровым альдегидом (ГА), диглицидиловыми эфирами 1,4-бутандиола (ДГЭБД) и полиэтиленгликоля (ДГЭПЭГ) при комнатной температуре и в условиях криогеля (-20 °С). Оптимизация условий сшивки путем варьирования рН, концентрации раствора полимера и соотношения сшивающий реагент : полимер была направлена на получение механически прочных широкопористых материалов (криогранул) с высоким содержанием свободных аминогрупп, способных к ионному обмену и комплексообразованию с ионами переходных металлов. Эффективность сшивки оценивали по степени модифицирования, характеризующей количество сшивающего реагента в составе полученного материала, и по степени набухания, учитывая, что высокая степень модификации при сохраняющейся высокой степени набухания может свидетельствовать о преимущественной прививке сшивающего реагента с формированием боковой цепи и его невысокой реакционной способности в реакции сшивки.

Детальный совместный анализ значений степени модификации (СМ) (таблица 1) и степени набухания (рисунок 1) полученных криогранул ПЭИ показывает, что реакционная способность глутарового альдегида сохраняется в условиях криогеля, а диглицидиловых эфиров заметно снижается. В результате снижения реакционной способности второй глицидиловой группы, с уменьшением температуры скорость реакции amino-эпоксидирования падает, и вторая функциональная группа может реагировать не с полимером, а с растворителем или другой молекулой сшивающего реагента, формируя боковую цепь без сшивки (схема 1, структура 2).

Скорость сшивки снижается с понижением рН от 10 до 4.5 ед. и изменяется в ряду ГА > ДГЭБД > ДГЭПЭГ. Из-за высокой скорости сшивки (десятки секунд) при рН > 4.8, при использовании ГА криогели можно получить только в кислой

среде в узком диапазоне рН (4.5–4.8 ед.), где полное замораживание раствора происходит до формирования ковалентных связей.

Таблица 1 – Условия получения и характеристики гранул ПЭИ, полученных сшивкой при температуре плюс 23 °С (1-8) и в условиях криогеля при температуре минус 20 °С (1с-8с)\*

№	С(ПЭИ), рН	Соотношение СР:ПЭИ	С/Ν	СМ	СОЕ (Н <sup>+</sup> ), ммоль/г
Сшивка ДГЭБД					
1	10 %, рН 10	1:1	8.9±0.2	0.69±0.01	2.2±0.1
1с			7.0±0.1	0.49±0.01	2.5±0.1
2	10 % рН 4.4	1:1	8.0±0.6	0.59±0.06	2.3±0.1
2с			5.4±0.6	0.32±0.06	1.9±0.6
3	10 % рН 8.8	1:2	3.3±0.1	0.12±0.01	7.9±0.7
3с			5.2±0.1	0.29±0.01	4.6±0.2
4с	5 % рН 8.8	1:1	5.6±0.1	0.34±0.01	3.4±0.2
Сшивка ДГЭПЭГ					
5	10 % рН 8.8	1:1	9.8±0.6	0.33±0.03	2.2±0.2
5с			7.2±0.7	0.22±0.03	3.6±0.2
6	10 % рН 8.8	1:2	5.6±0.1	0.15±0.01	2.4±0.1
6с			6.9±0.4	0.21±0.02	3.1±0.9
7	5 % рН 8.8	1:1	11.5±0.1	0.41±0.01	2.5±0.1
7с			7.8±0.1	0.25±0.01	5.8±0.2
Сшивка ГА					
8	10 % рН 4.6	1:1	4.2±0.1	0.40±0.03	5.3±0.1
8с			4.3±0.1	0.43±0.03	5.2±0.1
* С(ПЭИ) – концентрация ПЭИ в растворе; соотношение СР :ПЭИ – мольное соотношение сшивающий реагент : мономерное звено ПЭИ;					
С/Ν – атомное отношение углерод/азот;					
СМ – степень модифицирования;					
СОЕ (Н <sup>+</sup> ) – статическая обменная емкость по ионам Н <sup>+</sup>					

Сшивка диглицидиловыми эфирами может осуществляться как в кислой, так и в щелочной среде. Сшивку ПЭИ в щелочной среде ДГЭБД (образцы 3, 3с, 4с) дает материалы с более высокой степенью набухания по сравнению со сшивкой ДГЭПЭГ (образцы 6, 6с, 7с) (рисунок 1) при сопоставимой или более высокой степени модифицирования (СМ) (таблица 1), что говорит о большей вероятности образования привитых фрагментов при использовании ДГЭБД. Эффективность формирования сшивок ДГЭБД повышается в кислой среде – такие материалы (образцы 2, 2с) по сравнению с полученными в щелочной среде характеризуются более низкой степенью набухания и СОЕ(Н<sup>+</sup>) при меньшей величине СМ. Однако,

сшивка ПЭИ в кислой среде при  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  происходит в течение 20–30 суток, а в щелочной – в течение 24–72 часов.

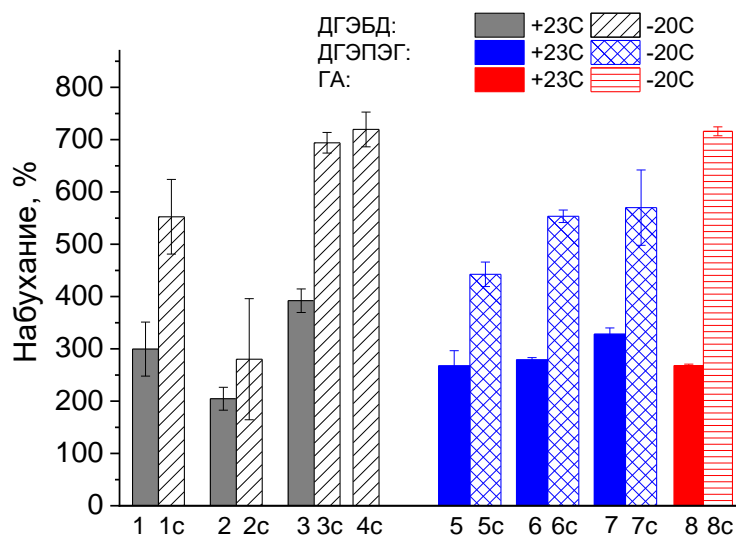


Рисунок 1 – Степень набухания гелей (сшивка при температуре плюс  $23\text{ }^{\circ}\text{C}$  (1-8)) и криогелей (сшивка при температуре минус  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  (1с-8с)) ПЭИ в зависимости от типа сшивающего реагента. Шифры материалов приведены согласно таблице 1

Для всех сшивающих реагентов и при всех условиях сшивки набухаемость криогелей ПЭИ с развитой пористой структурой (рисунок 2) была значительно выше по сравнению с гелевыми материалами, полученными при комнатной температуре. На рисунке 2 видна значительная разница в морфологии криогелей, сшитых разными реагентами при постоянном мольном отношении: объем пор уменьшается с увеличением длины цепи сшивающего фрагмента и повышением гидрофильности в ряду  $\text{ГА} > \text{ДГЭБД} > \text{ДГЭПЭГ}$ . Увеличение объема пор и набухаемости (рисунок 1) без потери механической прочности криогелей ПЭИ, сшитых ДГЭПЭГ, было достигнуто при сшивке в 5 % растворе полимера (образец 7с). Такие криогранулы (образец 7с) также характеризовались заметно более высоким значением  $\text{СОЕ}(\text{H}^+)$  (таблица 1) по сравнению с полученным из 10 % раствора (образец 5с). Таким образом, снижение концентрации ПЭИ с 10 % до 5 % приводило к снижению степени сшивки по аминок группам, при этом при сшивке в 5 % растворах СМ оставалась высокой за счет прививки и вероятной олигомеризации диглицидиловых эфиров в боковой цепи (схема 1, структура 2). При понижении концентрации ПЭИ до 3 % сшивка не происходила.

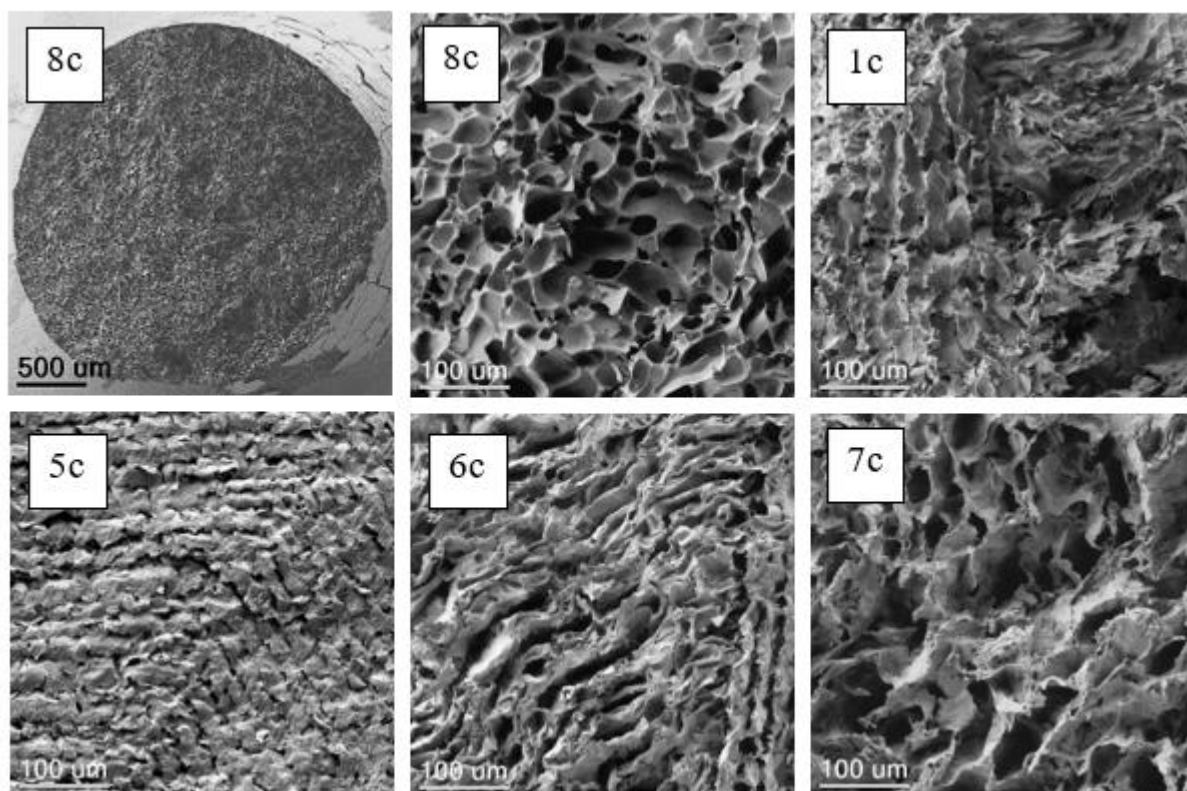


Рисунок 2 – Микрофотографии криогелей, сшитых ГА (8с), ДГЭБД (1с), ДГЭПЭГ (5с, 6с, 7с). Шифры сорбентов приведены согласно таблице 1

Из данных, приведенных в таблице 1, можно заключить, что условия сшивки ПЭИ значительно влияют на статическую обменную емкость (СОЕ). СОЕ ( $H^+$ ) характеризует количество свободных аминогрупп после сшивки, которые могут участвовать в ионном обмене и координировании ионов металлов. На рисунке 3 показано, что статическая сорбционная емкость (ССЕ) гранул и криогранул ПЭИ, сшитых ДГЭ и ГА, по катионам  $Cu(II)$  существенно варьирует, как в зависимости от типа сшивающего агента, так и от условий сшивки. За редкими исключениями, сорбционная емкость криогелей была значительно выше, чем емкость гелевых гранул ПЭИ, полученных при комнатной температуре. ССЕ криогранул ПЭИ по ионам  $Cu(II)$ , сшитых ГА (образец 8с), минимальна в ряду полученных материалов, низкой емкостью также отличаются ПЭИ, сшитые ДГЭБД в кислой среде как при комнатной температуре, так и в условиях криогеля (образцы 2, 2с), что отражает высокую эффективность образования сшивок в этих условиях. В целом, сорбционная емкость гранул и криогранул ПЭИ ожидаемо снижается с ростом

степени модифицирования (СМ) (рисунок 3Б). Уменьшение количества сшивающего реагента (мольное соотношение СР : ПЭИ 1:2) позволяет получить материалы с более высокой сорбционной емкостью при сшивке при комнатной температуре (образцы 3 и 6). Однако, из-за снижения в условиях криогеля эффективности реакции аминоэпоксидирования и возможной олигомеризации ДГЭ в боковой цепи, особенно в случае ДГЭБД, С/Н отношение заметно увеличивается, а ССЭ (Н<sup>+</sup>) и ССЭ по ионам Cu(II) падают (образец 3с). При сшивке ДГЭПЭГ этот эффект менее выражен, но также заметен [92].

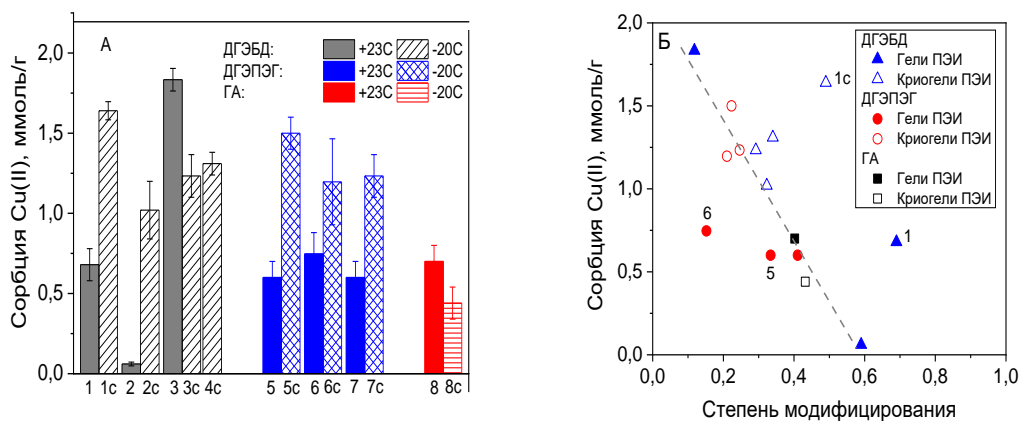


Рисунок 3 – Статическая сорбционная емкость (ССЭ) гелей и криогелей ПЭИ по ионам Cu(II), сорбция из 1 М раствора NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>, рН 5, температура – плюс 23°C (А). Зависимость ССЭ от степени модифицирования для гелей и криогелей ПЭИ, сшитых разными сшивающими реагентами (Б). Шифры сорбентов приведены согласно таблице 1

Все описанные выше криогели ПЭИ характеризовались хорошими механическими свойствами и достаточно высокой сорбционной емкостью, но при получении в монолитной форме не обладали пропускающей способностью из-за низкой пористости (рисунок 2). При этом время, необходимое для эффективного извлечения ионов Cu(II) в статических условиях, как для криогранул, так и для гелевых гранул ПЭИ составляло часы (рисунок 4).

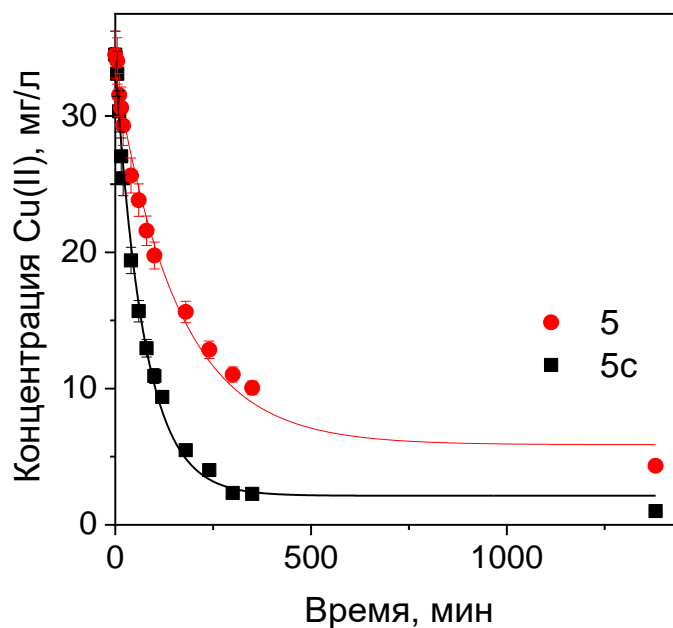


Рисунок 4 – Кинетика сорбции ионов Cu(II) на криогранулах (5с) и гелевых гранулах (5) ПЭИ из 1 М раствора  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , pH 5, температура – плюс 23°C. Шифры сорбентов приведены согласно таблице 1

Вместе с тем, имеющиеся в литературе сведения о высоких кинетических характеристиках монолитных широкопористых сорбентов в динамических условиях [13–15] позволяют предположить, что монолитные сорбенты на основе ПЭИ могут иметь значительные преимущества перед гранулированными. На основании выявленных закономерностей между типом сшивающего реагента, условиями сшивки и сорбционными свойствами криогелей ПЭИ, был сделан вывод, что наиболее подходящими сшивающими реагентами для получения монолитных широкопористых сорбентов на основе ПЭИ будут диглицидиловые эфиры гликолей, сшивку нужно проводить из 5 % раствора ПЭИ в щелочной среде. Дополнительные эксперименты показали, что криогранулы, полученные при pH 10 и pH 11 (pH 5 % раствора ПЭИ без корректировки), не отличаются по составу и сорбционным свойствам, на основании чего далее криогели получали при pH 11.

### 3.2 Влияние длины цепи сшивающего реагента и условий сшивки на характеристики монолитных криогелей ПЭИ

Для получения монолитных сорбентов ряд диглицидиловых эфиров, использовавшихся в качестве сшивающих реагентов в разделе 3.1, был дополнен диглицидиловым эфиром этиленгликоля (ДГЭЭГ). Время гелеобразования ( $G' > G''$ ) при комнатной температуре в 5 % растворе ПЭИ после добавления ДГЭЭГ, ДГЭБД и ДГЭПЭГ в мольном соотношении СР : ПЭИ 1:4 удалось установить только для ДГЭБД (90 минут) и ДГЭПЭГ (110 минут) – (реологические данные не приведены). Образование при сшивке ДГЭБД и ДГЭПЭГ прочных гидрогелей ПЭИ с  $G'/G''$  выше 10 наблюдали уже через 24 часа, тогда как в случае ДГЭЭГ сшивка не происходила ( $G'' > G'$ ) ни в течение 24 часов (рисунок 5А), ни в последующие 7 суток.

Из сравнения рисунков 5Б и 5В следует, что сшивка ПЭИ диглицидиловыми эфирами гликолей более эффективна при температуре  $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ , чем при  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  (для всех криогелей выше значения модуля накоплений  $G'$ ), а механические характеристики криогелей улучшаются в ряду используемых сшивающих реагентов следующим образом: ДГЭЭГ < ДГЭБД < ДГЭПЭГ, что отражает эффективность образования сшивок (схема 1 структура 1).

В отличие от реологических данных, элементный анализ состава криогелей и рассчитанная из него степень модифицирования ПЭИ сшивающим реагентом (СМ) показывают, что реакционная способность диглицидиловых эфиров гликолей изменяется в ряду ДГЭЭГ > ДГЭБД > ДГЭПЭГ (рисунок 5Г). Разнонаправленный характер зависимости модуля накоплений ( $G'$ ) и СМ от длины цепи сшивающего реагента в условиях криогелирования позволяет сделать вывод, что с увеличением длины цепи диглицидилового эфира снижается его реакционная способность, но увеличивается вероятность образования поперечных сшивок.

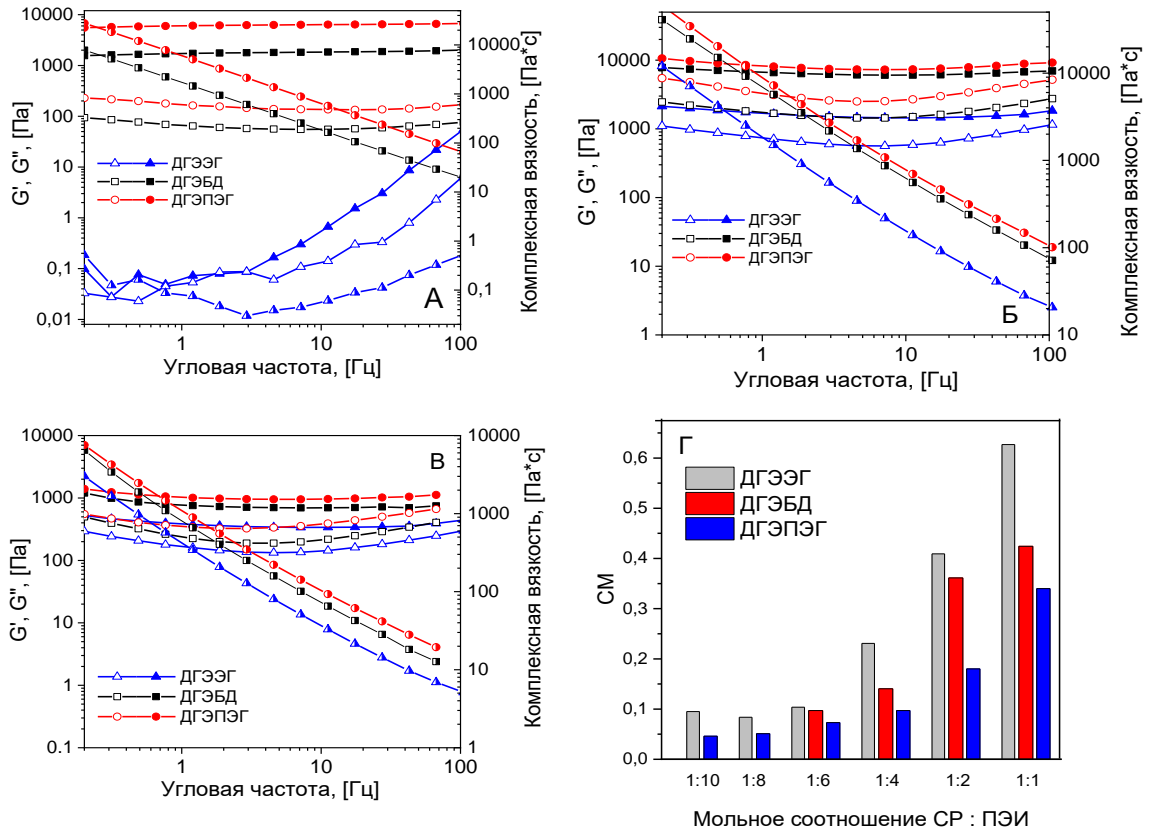


Рисунок 5 – Механические спектры растворов ПЭИ (5 %) через 24 ч после добавления сшивающих реагентов (мольное соотношение СР: ПЭИ 1: 4): сшивка при температуре плюс 23 °С (А), минус 10 °С (Б), минус 20 °С (В), заполненные символы - модуль накопления ( $G'$ ), открытые символы - модуль потерь ( $G''$ ), наполовину заполненные символы - комплексная вязкость. Степень модификации ПЭИ (СМ) сшивающими реагентами, время реакции 7 дней, температура минус 20 °С (Г)

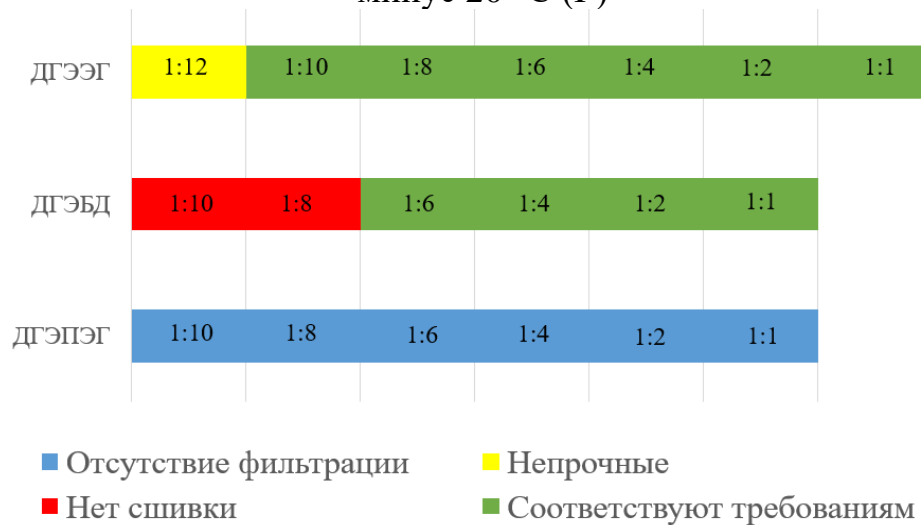


Рисунок 6 – Результаты сшивки ПЭИ диглицидиловыми эфирами этиленгликоля (ДГЭЭГ), 1,4-бутандиола (ДГЭБД), полиэтиленгликоля (ДГЭПЭГ) в зависимости от мольного соотношения сшивающий реагент:ПЭИ, время реакции 7 дней, температура минус 20 °С



Криогели могут быть получены либо в виде гранул (криогранул), либо в виде монолитных материалов. Хотя термин «монолитный материал» не совсем корректен для криогелей, форма которых существенно зависит от прочности на сжатие и содержания воды [50], криогели, полученные путем сшивки полимеров или полимеризации/поликонденсации мономеров непосредственно в сорбционной колонке, могут рассматриваться как монолитные материалы с точки зрения их функциональных свойств в динамических условиях, если поток жидкости не вызывает морфологических изменений.

Хотя сшивка ПЭИ при температуре минус 10 °С была более эффективна, чем при минус 20 °С (рисунки 5Б и 5В), предварительные эксперименты (рисунок 7) показали, что проницаемость монолитных криогелей, полнота их прилегания к стенкам колонки, необходимая для обеспечения потока адсорбата через весь объем криогеля, а также сорбционная емкость выше для криогелей, сшитых при температуре минус 20 °С. Криогели, полученные из 10 % раствора ПЭИ, имели проницаемость в 2–5 раз ниже, чем криогели, полученные из 5 % раствора, а также чаще имели проблемы с прилеганием к стенкам колонки. Поэтому сшивка для получения монолитных сорбентов проводилась при температуре минус 20 °С.

Применение криогелей в качестве монолитных материалов в сорбционных колонках требует оптимизации состава для обеспечения хорошей проницаемости и максимальной сорбционной емкости по отношению к целевым адсорбатам без потери механической стабильности.

Высокая скорость и степень набухания часто используются как показатель хорошей проницаемости криогелей, хотя зависимость максимальной скорости потока жидкости через слой криогеля исследуется нечасто [57]. На рисунке 8 представлены результаты, характеризующие зависимость набухания, проницаемости и морфологии криогелей ПЭИ от типа сшивающего реагента и соотношения сшивающий реагент : полимер.

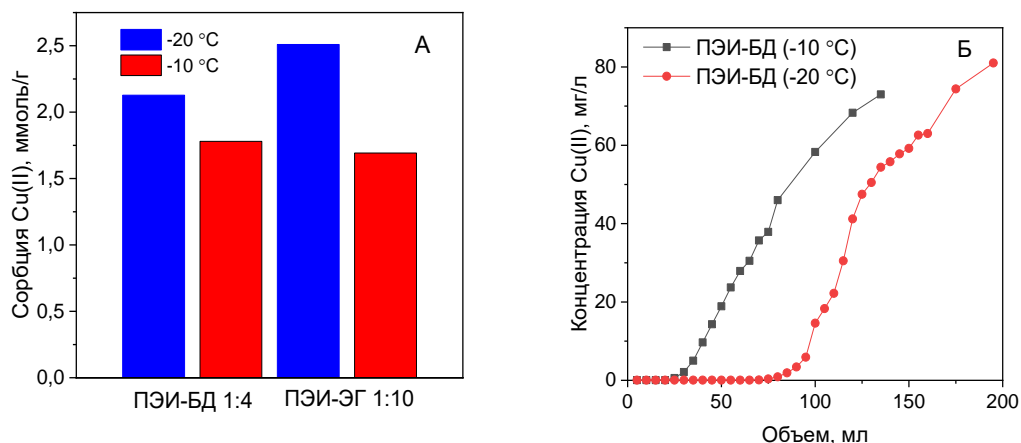


Рисунок 7 – Статическая сорбционная емкость по ионам  $\text{Cu(II)}$  криогелей ПЭИ-БД 1:4 и ПЭИ-ЭГ 1:10, полученных при температурах минус  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  и минус  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  (А) и выходные кривые сорбции  $\text{Cu(II)}$  из 1 М раствора ацетата аммония на криогелях ПЭИ-БД 1:4, полученных при температуре минус  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$  и минус  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Б)

Видно (рисунок 8 А, В, Д), что степень набухания криогелей ПЭИ уменьшается с увеличением степени сшивки, что ожидаемо, однако распределение воды между полимерной фазой и макропорами существенно зависит от типа сшивающего реагента. Наиболее высокая степень набухания отмечена для материалов, сшитых ДГЭЭГ, максимальная скорость потока жидкости через эти криогели (до 500 к.о./ч) обеспечивается за счет того, что значительная доля воды в набухом криогеле находится в макропорах и свободно перемещается по сквозным каналам. Криогели ПЭИ, сшитые ДГЭПЭГ, были непроницаемы при всех исследованных соотношениях сшивающий реагент : ПЭИ (рисунок б), для них в исследованном ряду сшивающих реагентов отмечен наиболее значительный вклад набухания полимерной фазы в общую степень набухания (рисунок 8 Д), что, вероятно, можно связать с очень высокой гидрофильностью ПЭГ.

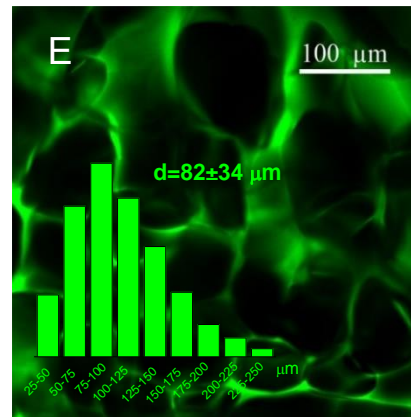
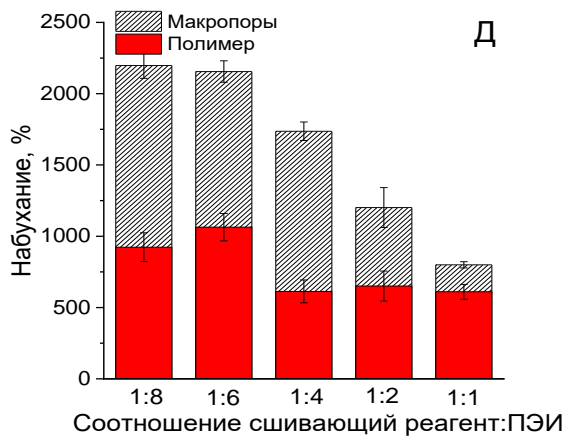
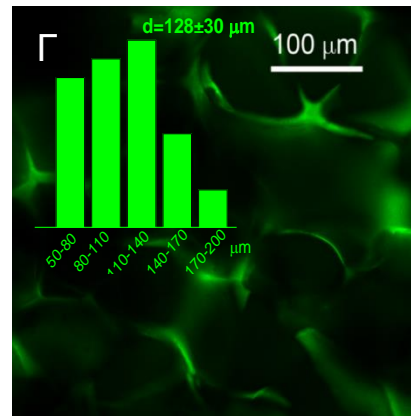
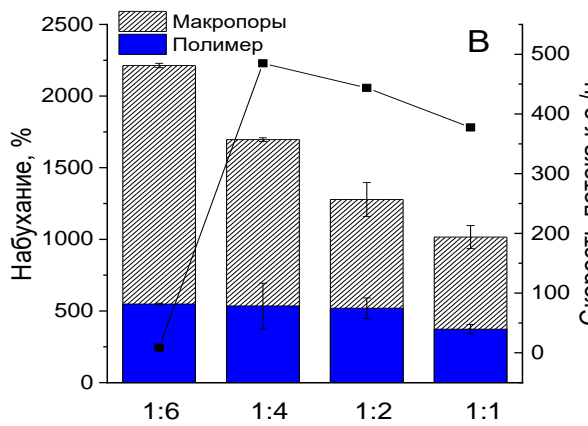
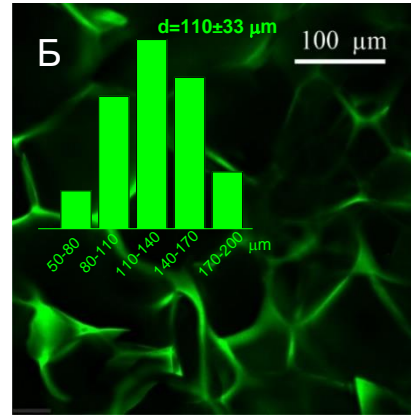
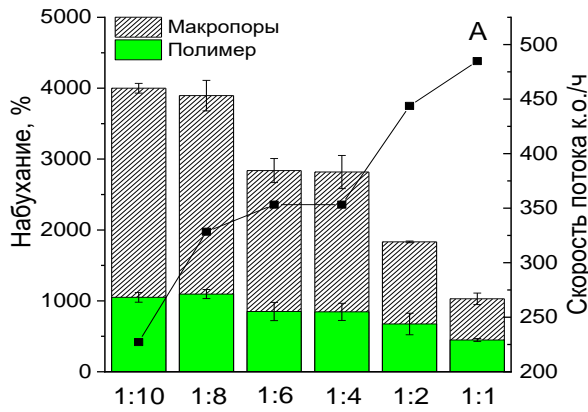


Рисунок 8 – Зависимость степени набухания криогелей ПЭИ и максимальной скорости прохождения потока воды (проницаемости) через монолитный криогель от типа сшивающего реагента (СР) и мольного соотношения СР:ПЭИ. Сшивающие реагенты: ДГЭЭГ (А), ДГЭБД (В) и ДГЭПЭГ (Д). СЭМ изображения криогелей ПЭИ и соответствующие распределения пор по размерам для криогелей ПЭИ-ЭГ (1:8) (Б), ПЭИ-БД (1:4) (Г), ПЭИ-ПЭГ (1:8) (Е)

## ГЛАВА 4 ИССЛЕДОВАНИЕ СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ КРИОГЕЛЕЙ

### 4.1 Сорбционные свойства криогелей ПЭИ по отношению к адсорбатам различной природы

Благодаря наличию не только первичных, но и вторичных и третичных аминогрупп криогели ПЭИ имеют положительный заряд поверхности в широком диапазоне рН. Соответственно, помимо сорбции ионов металлов за счет координационных взаимодействий, такие материалы могут применяться для извлечения за счет электростатических взаимодействий низко- и высокомолекулярных веществ, имеющих анионные функциональные группы, например, органических красителей и гуминовых веществ.

Анализ зависимости сорбционных свойств криогелей ПЭИ от типа сшивающего реагента и соотношений сшивающий реагент : ПЭИ проводили на примере ионов  $\text{Cu(II)}$ . Было установлено, что, несмотря на более высокие значения  $\text{CM}$ , криогели ПЭИ-ЭГ обладали более высокой сорбционной способностью, чем криогели ПЭИ-БД (рисунок 9 А), что согласуется с более низкой степенью сшивки и более высокой степенью прививки ДГЭЭГ в боковую цепь, в результате чего аминогруппы остаются свободными (схема 1, структура 2).

Так как помимо высокой проницаемости и сорбционной емкости важна аффинность материалов, которая может зависеть от структуры сшивок, были исследованы изотермы сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$  на криогелях, сшитых ДГЭЭГ и ДГЭБД в оптимальных для каждого реагента условиях, то есть при соотношениях  $\text{CR:ПЭИ}$  1:8 и 1:4 соответственно (рисунок 9 Б). Рассчитанные параметры уравнения Ленгмюра показали (таблица 2), что криогели, сшитые ДГЭБД, характеризуются более высокой константой сорбции. ДГЭБД также дешевле и производится в больших масштабах для получения эпоксидных смол, на основании чего он был выбран в качестве основного сшивающего реагента для получения монолитных широкопористых материалов на основе ПЭИ.

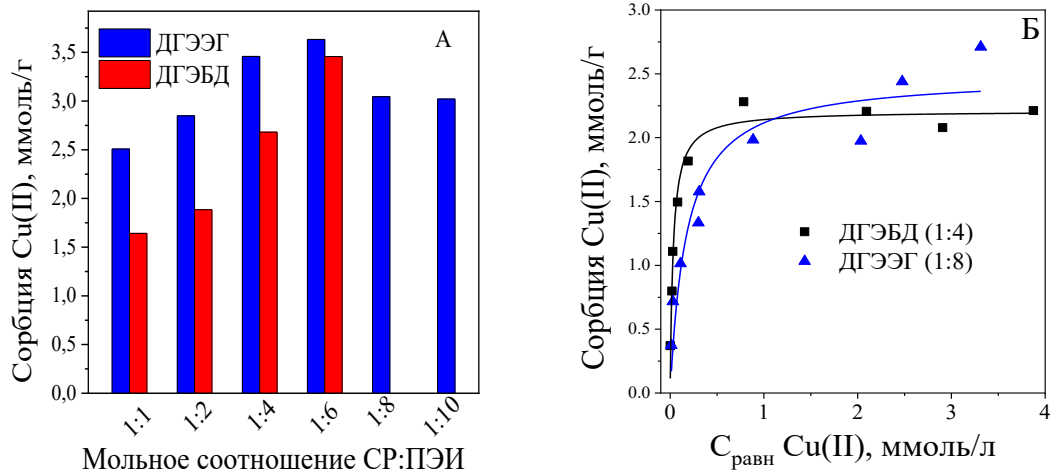


Рисунок 9 – Зависимость статической сорбционной емкости криогелей ПЭИ по ионам Cu(II) от типа сшивающего реагента (СР) и мольного соотношения СР:ПЭИ, сшивка при температуре минус 20 °С (А) и изотермы сорбции ионов Cu(II) на криогелях ПЭИ, рН 5, температура плюс 23 °С (Б)

Таблица 2 – Параметры уравнения Ленгмюра для сорбции ионов Cu(II) на криогелях ПЭИ ( $K_L$  – константа Ленгмюра (л/ммоль),  $Q_{\text{max}}$  – максимальная сорбционная емкость (ммоль/г))

Криогель	Сшивающий реагент	Соотношение сшивающий реагент:ПЭИ	$Q_{\text{max}}$ , ммоль/г	$K_L$ , л/ммоль	$R^2$
ПЭИ-БД 1:4	ДГЭБД	1:4	2.21	31.6	0.96
ПЭИ-ЭГ 1:8	ДГЭЭГ	1:8	2.48	5.6	0.89

Преимущества криогелей связывают в первую очередь с устранением диффузионных ограничений из-за хорошего массопереноса адсорбата к поверхности сорбента и малой толщины полимерных перемычек [84, 141]. Из рисунка 10 видно, насколько правомерными являются такие предположения для сорбции разных типов поллютантов – ионов Cu(II), анионного красителя (ализариновый красный) и анионного полиэлектролита (гуминовой кислоты). Величины сорбции на рисунке 10А выражены в единицах массы и в молях для облегчения сравнения с литературными данными и анализа механизма сорбции.

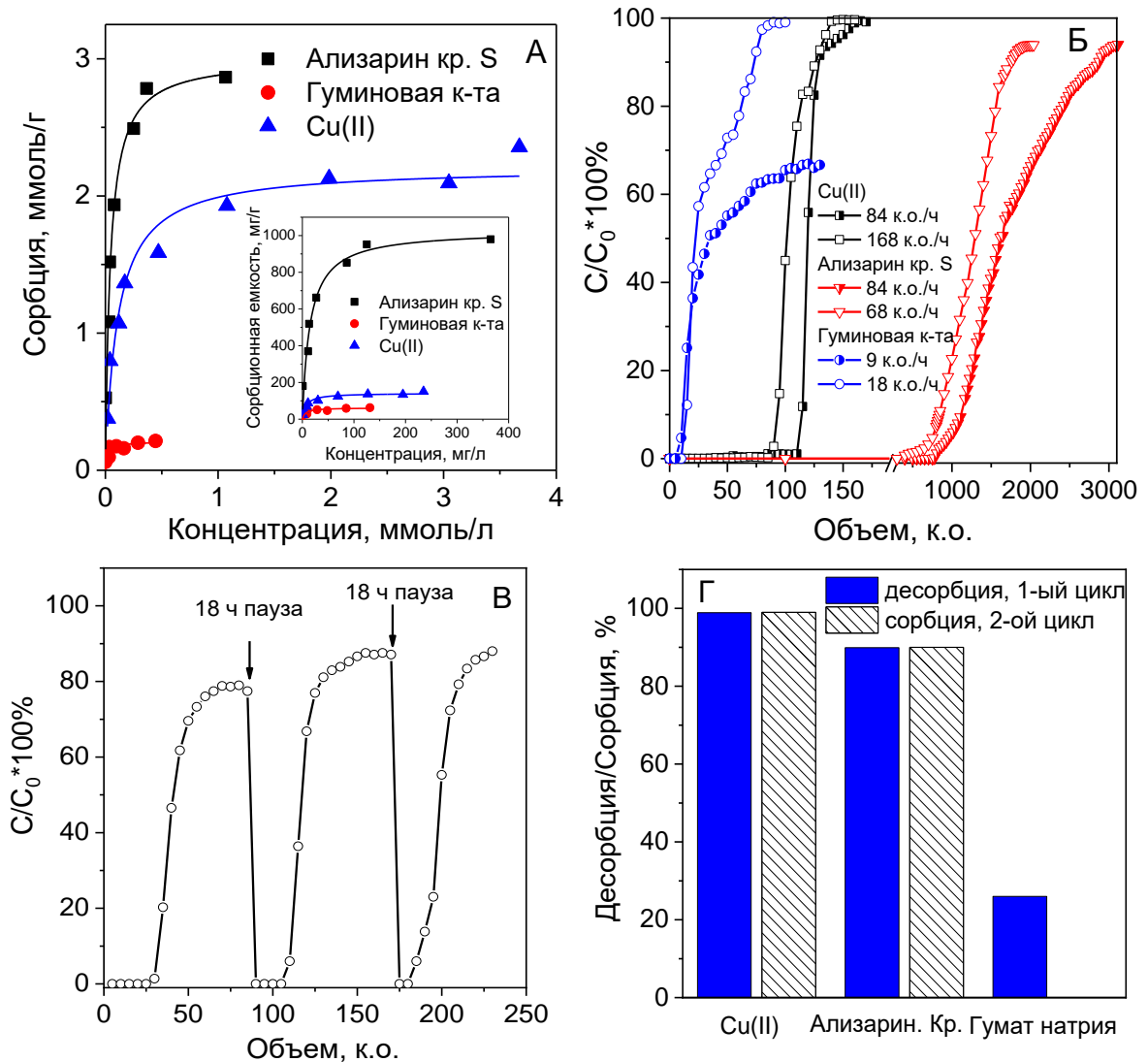


Рисунок 10 – Изотермы сорбции ионов Cu(II), ализаринового красного и гуминовой кислоты на криогеле ПЭИ-БД 1:4, рН 5.3 для Cu(II), рН 5.6 и 7 для ализаринового красного и гуминовой кислоты, соответственно (А). Выходные кривые динамики сорбции ионов Cu(II), ализаринового красного S и гуминовой кислоты на монолитном криогеле ПЭИ-БД 1:4 из водных растворов, содержащих 100 мг/л адсорбата (Б). Выходная кривая динамики сорбции гуминовой кислоты на криогеле ПЭИ-БД 1:4 при скорости потока 18 к.о./ч, концентрация гуминовой кислоты – 50 мг/л (В). Эффективность элюирования (десорбции) адсорбатов после первого цикла сорбции на криогеле ПЭИ-БД 1: 4 (элюент для ионов Cu(II) – 0.1 М раствор NaNO<sub>3</sub>, для ализаринового красного S и гуминовой кислоты – 0.3 М раствор NaOH). Сорбция во втором цикле показана как % от сорбции в первом цикле (Г)

Аминогруппы криогеля играют ключевую роль в сорбции, как за счет хелатирования ионов металлов, так и за счет электростатического взаимодействия (краситель и гуминовая кислота), поэтому статическая обменная емкость, СОЕ

(H<sup>+</sup>), криогеля ПЭИ-БД 1:4 является важной характеристикой для прогнозирования теоретической статической сорбционной емкости по отношению к различным адсорбатам.

Отсутствие диффузионных затруднений и высокая доступность сорбционных центров в колонке с неподвижным слоем предполагает, что выходные кривые будут иметь крутой участок подъема после точки проскока, а полная динамическая сорбционная емкость будет близка к равновесному значению статической сорбционной емкости. Из рисунка 10Б видно, что низкомолекулярные поллютанты (Cu(II) и ализариновый красный) эффективно извлекаются при высоких скоростях потока (84–168 к.о./ч), тогда как эффективная сорбция гуминовой кислоты возможна только при низких скоростях потока (9–18 к.о./ч).

Предполагая стехиометрический характер взаимодействия аминогрупп ПЭИ с красителем ализариновым красным, который имеет одну сульфогруппу на молекулу, максимальная сорбционная емкость криогеля ПЭИ-БД 1:4 для ализаринового красного может достигать значения 5.2 ммоль/г. В случае гуминовых веществ, которые имеют стохастическую структуру [142], мы можем опираться только на экспериментально установленное содержание анионных групп в исследуемом образце, которое по данным коллоидного титрования составило 3.4 ммоль/г. Сравнение изотерм сорбции красителя и гуминовой кислоты (рисунок 10 А, таблица 3

Таблица 3) показывает, что максимальная сорбционная емкость по ализариновому красному в 1.73 раза, а по гуминовой кислоте (0.2 ммоль/г) в ~25 раз ниже теоретического значения сорбционной емкости. Очевидно, что многоточечные контакты гуминовой кислоты с поверхностью сорбента, являющиеся типичными для сорбции полимеров, существенно ограничивают диффузию в глубину даже тонкого полимерного слоя. Экранирование положительного заряда поверхности криогеля ПЭИ первым адсорбированным слоем полианиона снижает электростатическое притяжение между сорбатом и сорбентом, что имеет решающее значение для эффективной адсорбции гуминовых

веществ на ПЭИ (рисунок 11). Более необратимый характер адсорбции гуминовой кислоты по сравнению с ализариновым красным также иллюстрируется более высокой константой сорбции (таблица 3) и более низкой эффективностью элюирования по сравнению с ализариновым красным (рисунок 10 Г).

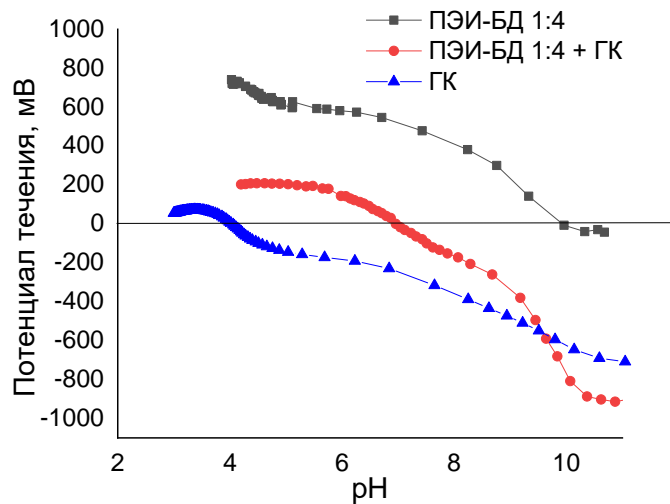


Рисунок 11 – Электрокинетические свойства гуминовой кислоты (ГК) и криогеля ПЭИ-БД 1: 4 до и после сорбции гуминовой кислоты (измерения проводились через 7 дней после сорбции гуминовой кислоты)

Эффективную динамическую сорбционную емкость по ионам  $\text{Cu(II)}$  рассчитывали для точки проскока 1 мг/л, что соответствует 50 % от рекомендуемого ВОЗ значения для меди в питьевой воде [22]. Значений ПДК для красителей и гуминовых веществ не установлено, но наличие красителей видно невооруженным глазом уже при очень низких содержаниях, что негативно влияет на субъективную оценку качества воды, а присутствие в воде гуминовых веществ связывают с образованием высокотоксичных побочных продуктов в процессе хлорирования воды, поэтому желательно максимально полное извлечение этих поллютантов из воды. Точку проскока для гуминовой кислоты и ализаринового красного фиксировали на объеме, с которого начинался рост оптической плотности в выходящем растворе. Для всех трех поллютантов также рассчитывали эффективные динамические сорбционные емкости для проскока при 10 % от начальной концентрации и полные динамические сорбционные емкости для оценки



доступности сорбционных центров монолитного криогеля при разных скоростях потока.

Таблица 3 – Параметры уравнения Ленгмюра для сорбции на ПЭИ-БД 1:4 криогеля ( $K_L$  – константа Ленгмюра,  $Q_{\max}$  – максимальная сорбционная емкость)

Адсорбат	$Q_{\max}$ , ммоль/г	$K_L$ , л/ммоль	$R^2$	$COE(H^+)/Q_{\max}$
Cu(II)	2.21	9	0.96	2.35
Ализариновый красный S	3.00	22	0.96	1.73
Гумат натрия	0.21 *	49	0.85	24.7
* ммоль-экв анионных групп/г				

Таблица 4 показывает незначительную разницу между статической и полной динамической адсорбционной емкостью криогеля ПЭИ-БД 1:4 по ионам Cu(II) при разных скоростях потока. Кроме того, при скорости потока 84 к.о./ч эффективная динамическая сорбционная емкость для точки проскока 1 мг/л составила 92.9 % от статической сорбционной емкости по Cu(II), что подтверждает высокую доступность сорбционных центров и незначительные диффузионные ограничения. Глубина извлечения ионов Cu(II) до уровня, рекомендованного ВОЗ для питьевой воды (остаточная концентрация меди до точки проскока не превышала 0.05 мг/л), демонстрирует перспективность полученного криогеля ПЭИ для очистки воды при высоких скоростях потока [143].

На рисунке 10Б и в таблице 4 показано, что форма выходных кривых сорбции ализаринового красного и гуминовой кислоты на криогеле ПЭИ-БД и значения динамической сорбционной емкости в большей степени зависели от скорости потока по сравнению с сорбцией ионов Cu(II). Эффективная динамическая сорбционная емкость по ализариновому красному в первой точке проскока снизилась с 86.8 до 36 % от статической сорбционной емкости при увеличении скорости потока с 84 до 168 к.о./ч (таблица 4). При проскоке выше 10 % от исходной концентрации красителя наклон выходных кривых сорбции значительно отличался при скоростях потока 84 и 168 к.о./ч, в результате динамические сорбционные емкости ПЭИ-БД 1:4 по ализариновому красному при этих скоростях составили 1899 мг/г и 1301 мг/г соответственно. Можно отметить тот факт, что оба значения намного выше, чем равновесная статическая сорбционная емкость для

ализаринового красного, достигаемая за 7 суток контакта с криогранулами ПЭИ-БД 1:4. Аналогичный эффект наблюдался для сорбции гуминовой кислоты (таблица 4).

Таблица 4 – Динамические и статические сорбционные емкости криогеля ПЭИ-БД 1: 4 по ионам Cu(II), ализариновому красному и гуминовой кислоте

Адсорбат	Статическая сорбционная емкость, мг/г	Эффективная динамическая сорбционная емкость, мг/г				Полная динамическая сорбционная емкость, мг/г	
		Точка проскока #1 <sup>a</sup>		Точка проскока #2 <sup>b</sup>			
		Скорость потока, к.о./ч		Скорость потока, к.о./ч		Скорость потока, к.о./ч	
		84	168	84	168	84	168
Cu <sup>2+</sup>	141	131	103	141	120	148	128
Ализариновый красный	1076	938	388	1364	1041	1899	1301
		Скорость потока, к.о./ч		Скорость потока, к.о./ч		Скорость потока, к.о./ч	
		9	18	9	18	9	18
Гуминовая кислота	62	12.5	12.5	15.5	15.5	77	41

<sup>a</sup> - точка проскока #1 для Cu(II) – 1 мг/л, для ализаринового красного и гуминовой кислоты D> 0 при 520 и 470 нм соответственно;  
<sup>b</sup> - точка проскока #2 – 10 % от начальной концентрации адсорбата.

Таким образом, анализ выходных кривых сорбции ализаринового красного и гуминовой кислоты при различных скоростях потока показывает (рисунок 10 В), что при определенной степени насыщения сорбента сорбция замедляется, и, если скорость потока слишком высока, проскок 100 % от концентрации адсорбата достигается задолго до полного насыщения сорбента (таблица 4). Когда эксперименты по сорбции с гранулами криогеля проводятся в статических условиях, внешний слой криогранулы быстро насыщается адсорбатом и перезаряжается, что препятствует дальнейшей адсорбции, пока адсорбированные молекулы не диффундируют с поверхности. В отсутствие принудительного потока внутрь набухшей криогранулы этот процесс намного медленнее, чем в монолитном криогеле в динамических условиях. Следует отметить, что динамическая сорбционная емкость криогеля ПЭИ-БД 1:4 по ализариновому красному при

скорости потока 84 к.о./ч составила 5.5 ммоль/г, что очень хорошо согласуется с величиной статической обменной емкости по ионам  $H^+$  (5.2 ммоль/г) и свидетельствует о значительных преимуществах сорбции на монолитных криогелях по сравнению с криогранулами того же состава.

Эффект экранирования заряда поверхности становится еще более выраженным при адсорбции полианиона (гуминовой кислоты). В этом случае на рисунке 10В виден очень быстрый проскок адсорбата при степени насыщения сорбента менее 25 % от равновесной статической сорбционной емкости (таблица 4). Очевидно, что диффузия адсорбированного полианиона внутрь сорбента происходит значительно медленнее, чем диффузия низкомолекулярного красителя, поэтому после адсорбции первого «монослоя» гуминовой кислоты сорбция резко замедляется, а обновление положительного поверхностного заряда требует более длительного времени. Остановки потока раствора с адсорбатом через монолитный криогель на 18 ч после 100 % проскока было достаточно для диффузии гуминовой кислоты с поверхности внутрь и создания условий для сорбции новой порции адсорбата (рисунок 10 В). Этот процесс можно повторять несколько раз, но, очевидно, с увеличением степени насыщения сорбента эффективность уменьшается с каждым следующим шагом. Можно отметить, что низкая скорость сорбции гуминовых веществ ограничивает применение криогелей ПЭИ для очистки поверхностных вод, но материалы перспективны для аналитических целей, например, определения доли ионов некоторых металлов, связанных в природных водах с органическим веществом.

Литературные экспериментальные данные, позволяющие установить корреляции между химической структурой и морфологией криогелей и их сорбционными свойствами в динамических условиях, очень ограничены. Однако, сравнение наших и литературных данных для нескольких типов адсорбатов позволяет сделать вывод, что структура криогеля и локализация функциональных групп или наночастиц в композитных криогелях (на поверхности или внутри полимерных стенок), степень набухания и механизм сорбции могут быть критичны

для перспективы применения криогелей в виде монолитных материалов в сорбционных колонках.

#### **4.2 Исследование сорбции ионов металлов на криогелях ПЭИ в статических и динамических режимах**

С учетом выявленного значительного влияния формы криогеля (криогранула или монолитный материал), а также условий проведения сорбции (статический или динамический режим), большое значение для оценки потенциала применения новых материалов приобретает оценка истинных сорбционных характеристик, то есть аффинности по отношению к разным типам адсорбатов при снижении влияния физических факторов (диффузия) и условий эксперимента на процесс сорбции. Такой подход важен для целенаправленной разработки сорбентов, поскольку он выявляет обусловленные природой материала пределы эффективности сорбентов, которые не могут быть компенсированы оптимизацией экспериментальных условий проведения сорбции и/или изменением морфологии материала для облегчения массопереноса.

Таким образом, для прогнозирования и оптимизации режима работы монолитных сорбционных фильтров необходимо: 1) установить влияние диффузии на константы скоростей сорбции на криогранулах и монолитных сорбентах; 2) иметь математическую модель для определения основных характеристик сорбента (аффинности, содержания центров связывания, констант скорости сорбции) по результатам кинетических экспериментов в статическом режиме, которые можно было бы применить для прогнозирования вида выходной кривой при сорбции в динамическом режиме.

Для снижения влияния внутренней диффузии в исследовании кинетики сорбции на гранулированных сорбентах обычно используется размер частиц ниже 10 мкм [98], хотя это значительно затрудняет отделение сорбента от раствора. В случае непористых или микропористых гранул ионообменных смол внутренняя диффузия связана с низкой подвижностью ионов в твердой или гелевой фазе. В

набухших криогелях глубина диффузии в полимерную фазу остается небольшой и ограничивается несколькими микрометрами толщины полимерных стенок. Эта структурная особенность определяет очень хорошие кинетические свойства криогелей в динамических условиях с принудительным потоком раствора через весь объем взаимосвязанных каналов пор. Однако, массообмен между раствором во внутриводном пространстве набухшей криогранулы и всем объемом раствора, содержащего адсорбат, в статических условиях даже при интенсивном перемешивании очень затруднен, криогранула становится фактически аналогом гелевой гранулы с низкой степенью сшивки (рисунок 12 А). Таким образом, отсутствие принудительного потока раствора с адсорбатом через весь объем криогеля в статическом режиме и его наличие при сорбции в динамике на монолитном материале того же состава могут оказывать более значительное влияние на кинетику сорбции и эффективность извлечения адсорбата, чем это наблюдается для гелевых полимерных сорбентов.

Предварительные эксперименты показали, что монолитный криогель ПЭИ-БД 1:4 обеспечивал эффективное извлечение ионов  $\text{Cu(II)}$  при скорости потока 125 к.о./ч, в то время как извлечение ионов  $\text{Cu(II)}$  тем же объемом набухшего криогеля в форме гранул с размерами 0.3x0.3–0.35 см, упакованных в сорбционную колонку, не превышало 18 % при той же скорости потока (рисунок 12 Б) вследствие значительного снижения эффективности массопереноса при нарушении монолитности сорбента. Это предполагает, что константы скоростей сорбции/десорбции, рассчитанные для криогранул из кинетических кривых в статическом режиме, могут быть существенно ниже, чем константы скорости сорбции на монолите в динамическом режиме. Поскольку литературные данные о сорбции на широкопопристых материалах обычно получают на криогранулах, на первом этапе мы также изучили кинетические характеристики криогелей ПЭИ в форме криогранул. Для установления роли внутренней диффузии и оптимизации экспериментальных протоколов для дальнейших исследований гранулы криогеля были разрушены ультразвуком и их кинетические характеристики по отношению к

ионам  $\text{Cu(II)}$  были определены в тех же условиях сорбции, что и для исходных криогранул.

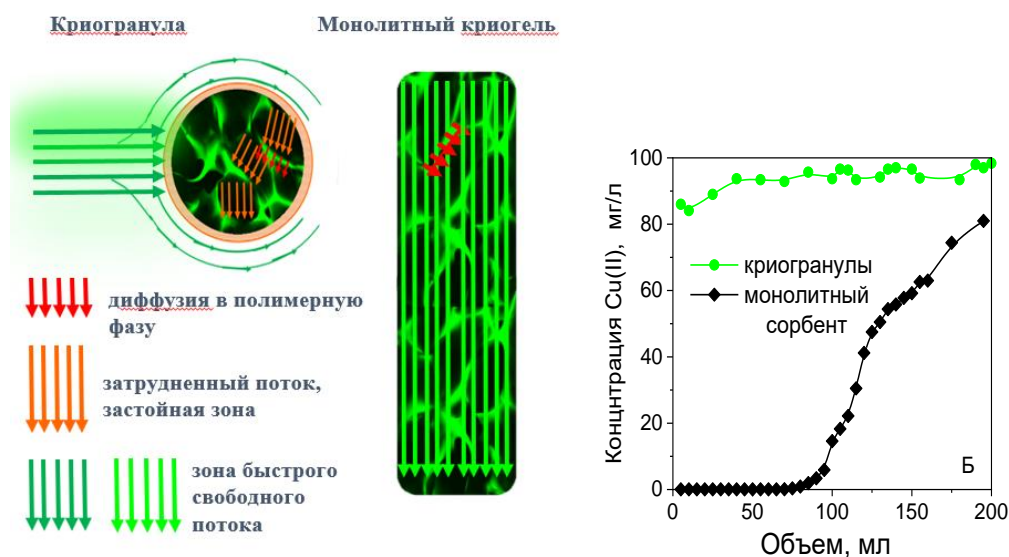


Рисунок 12 – Схема потока раствора в статическом (криогранулы) и в динамическом (монолитный криогель) режиме сорбции (А). Выходные кривые сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$  на монолитном криогеле и в колонке, заполненной криогранулами ПЭИ-БД 1:4, концентрация  $\text{Cu(II)}$  - 100 мг/л в 1М растворе ацетата аммония, рН 5, скорость потока 125 к.о./ч (Б)

#### 4.2.1 Модель распределения сорбционных центров по константам скоростей сорбции/десорбции (модель РКС)

С учетом обсужденных в разделе 4.2 недостатков имеющихся моделей для описания кинетики и динамики сорбции в лаборатории органических и гибридных функциональных материалов ИХ ДВО РАН к.х.н. А.П. Голиковым была разработана непрерывная модель распределения сорбционных центров по константам скоростей сорбции/десорбции (модель РКС). В данном диссертационном исследовании проводилась верификация этой модели, после чего она применялась для исследования сорбционных характеристик полученных материалов и прогностического моделирования выходных кривых сорбции.

Для моделирования сорбции из однокомпонентной системы на однородном сорбенте использовали модель кинетики сорбции Ленгмюра (уравнение (17)) [144], в рамках которой состояние системы в любой момент времени однозначно

определяется следующим набором параметров: объем раствора, масса сорбента, концентрация адсорбата в растворе и в сорбенте в начальный момент времени, константа скорости сорбции ( $K_s$ ), константа скорости десорбции ( $K_d$ ) и максимальная сорбционная емкость ( $Q_{\max}$ ).

$$\frac{dq}{dt} = K_s C (q_{\max} - q) - K_d, \quad (17)$$

где  $q$  – количество вещества, адсорбированного в любой момент времени  $t$ ;  $q_{\max}$  – максимальное значение  $q$  при заполнении всех сорбционных центров;  $C$  – концентрация адсорбата в любой момент времени  $t$ .

Моделирование кинетики сорбции при наличии сорбционных центров нескольких типов (сорбция на неоднородных сорбентах) проводили в рамках неоднородной модели кинетики сорбции Ленгмюра, собственно модели РКС. Теоретически, как количество сорбционных центров, так и диапазон изменений значений констант скоростей сорбции и десорбции может быть неограниченным. Математические детали модели (расширенное описание системы интегро-дифференциальных уравнений для описания кинетики сорбции на неоднородном сорбенте) изложены в приложении 1 и не являются предметом данного диссертационного исследования.

Важнейшим преимуществом разработанной модели РКС и программы ЭВМ для обработки данных кинетики и динамики сорбции на неоднородных сорбентах является ее высокий прогностический потенциал при экстраполяции за пределы исследованной экспериментально области. В результате применения модели РКС к обработке кинетических кривых и выходных кривых сорбции рассчитываются не два параметра – константа скорости сорбции и максимальная сорбционная емкость для выбранных условий кинетического эксперимента, как в применяемых моделях кинетики сорбции на основе уравнений псевдопервого и псевдвторого порядка, а функция РКС, из которой можно рассчитать несколько функций распределения, дающих полное описание сорбционных характеристик сорбента:

- трехмерное распределение сорбционных центров в пространстве констант скоростей сорбции и десорбции  $\rho(K_s, K_d)$ ;
- двумерное распределение сорбционных центров по константам скоростей сорбции ( $K_s$  или  $\log(k_s)$ ) –  $\rho(K_s)$ ;

– двумерное распределение сорбционных центров по константам скоростей десорбции ( $K_d$  или  $\log(k_d)$ ) –  $\rho(K_d)$ ;

– двумерное распределение сорбционных центров по константам аффинности ( $K_{AF} = \log(k_s/k_d) \times Q_{max}$ ) –  $\rho(K_{AF})$ .

Трехмерные функции можно рассчитать для описания распределения адсорбата по сорбционным центрам в любой момент времени для любой начальной концентрации и соотношения сорбент:раствор (сорбция в статических условиях) или скорости потока (динамика сорбции). Таким образом, функцию распределения (функция РКС), рассчитанную в результате обработки экспериментальных кинетических кривых сорбции в статическом режиме, теоретически можно использовать для моделирования динамики сорбции и предсказания не только минимального времени нахождения раствора в сорбционной колонке для эффективного извлечения адсорбата, но и вида выходной кривой. Такой подход позволил бы значительно сократить объем экспериментальных данных, необходимых для моделирования динамики сорбции, а также оценить роль конкурентной сорбции на основе разницы в константах скорости сорбции адсорбатов в многокомпонентных системах.

#### ***4.2.2 Верификация модели РКС на примере сорбции ионов металлов на криогелях ПЭИ в статических условиях***

Кинетические кривые сорбции ионов Cu(II), Co(II), Ni(II) на криогранулах ПЭИ-БД 1:4 и ПЭИ-ЭГ 1:8 были сняты в широком диапазоне соотношений сорбент:раствор, после всего все экспериментальные данные были обработаны с применением модели РКС (несколько типов сорбционных центров) и однородной модели кинетики сорбции Ленгмюра (один тип сорбционных центров) – рисунок 13. Целью данного этапа было установление количества типов сорбционных центров в криогелях ПЭИ.

Видно, что применение однородной модели дает достаточно высокую остаточную дисперсию (таблица 5), а рассчитанное значение максимальной



сорбционной емкости по ионам  $\text{Cu(II)}$  (1.34 ммоль/г) почти вдвое ниже экспериментального значения, полученного из изотермы Ленгмюра (рисунок 9).

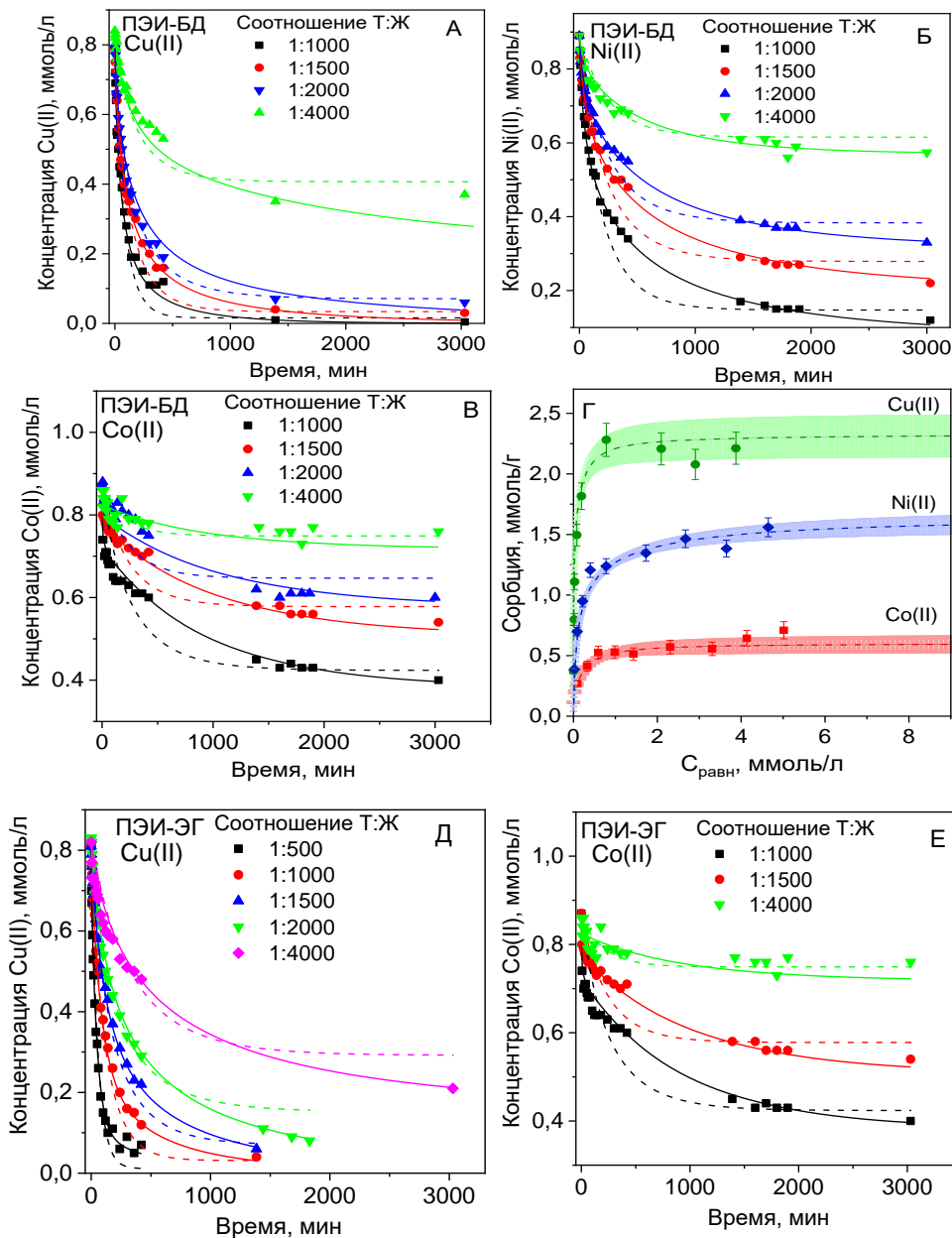


Рисунок 13 – Кинетика сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ , и  $\text{Co(II)}$  на криогранулах ПЭИ-БД 1:4 (А-В) и ПЭИ-ЭГ 1:8 (Д, Е) и изотермы сорбции на ПЭИ-БД 1:4 (Г) из 1 М раствора ацетата аммония (рН 5, + 23 °С): пунктирные линии - для однородной модели, сплошные линии – для неоднородной модели, точки – экспериментальные данные (А-Е); точки – экспериментальные данные, пунктирные линии – модель РКС, цветом показаны доверительные интервалы (Г)

Рисунок 13 и таблица 5 показывают, что неоднородная модель РКС значительно лучше описывает экспериментальные кинетические кривые сорбции с

остаточной дисперсией в несколько раз ниже, чем однородная модель, что говорит о неоднородности сорбентов и наличии нескольких типов сорбционных центров. Несколько более высокое теоретическое значение предельной сорбционной емкости ( $Q_{\max}$ ) в неоднородной модели обуславливается ограниченным временем контакта в эксперименте (72 ч), что, как было показано выше, может быть недостаточно для достижения равновесия в случае криогранул.

Таблица 5 – Параметры однородной модели (ОМ) и неоднородной модели (НМ) РКС для кинетики сорбции ионов Cu(II), Ni(II), Co(II) на криогранулах ПЭИ (экспериментальные данные приведены на рисунке 13)

	ССЕ, ммоль/г	Остаточная дисперсия		Константа скорости сорбции ( $K_s$ ) <sup>a</sup>		Константа скорости десорбции ( $K_d$ ) <sup>a</sup>		$Q_{\max}$ , ммоль/г <sup>b</sup>	
		ОМ	НМ	ОМ	НМ <sup>b</sup>	ОМ	НМ <sup>b</sup>	ОМ	НМ
<b>Криогель ПЭИ-БД 1:4</b>									
<b>Cu(II)</b>	2.21	$3.4 \cdot 10^{-3}$	$7.4 \cdot 10^{-4}$	- 1.34	- 1.36	-2.63	-3.48	1.91	2.18
<b>Ni(II)</b>	1.48	$2.2 \cdot 10^{-3}$	$2.7 \cdot 10^{-4}$	-2.34	-3.31	-3.31	-2.98	1.15	1.65
<b>Co(II)</b>	0.57	$3.0 \cdot 10^{-3}$	$7.2 \cdot 10^{-4}$	-2.22	-8.0	-2.35	-3.96	0.39	0.58
<b>Криогель ПЭИ-ЭГ 1:8</b>									
<b>Cu(II)</b>	3.23	$2.1 \cdot 10^{-3}$	$8.6 \cdot 10^{-4}$	-2.51	-2.53	-3.41	-4.07	2.59	3.68
<b>Co(II)</b>	1.04	$3.7 \cdot 10^{-3}$	$5.1 \cdot 10^{-4}$	-2.28	-2.04	-3.34	-2.90	0.80	1.26
<sup>a</sup> средневзвешенные константы скорости сорбции и десорбции, рассчитанные по уравнению (18); <sup>b</sup> значения, соответствующие бесконечному периоду времени сорбции									

$$K_s = \frac{1}{Q_{\max}} \sum_i q_{\max, i} \cdot (K_{s, i}) \quad (18)$$

$$K_d = \frac{1}{Q_{\max}} \sum_i q_{\max, i} \cdot (K_{d, i})$$

где  $K_s$ , and  $K_d$  – логарифмы средневзвешенных констант скорости сорбции и десорбции соответственно;  $Q_{\max}$  – максимальная сорбционная емкость;  $K_{s, i}$  /  $K_{d, i}$  и  $q_i$  – логарифмы констант скорости сорбции и десорбции и сорбционной емкости для  $i$ -типа сорбционного центра.

Криогель ПЭИ-ЭГ с меньшей степенью шивки характеризуется более высокой сорбционной емкостью по исследованным ионам металлов, чем криогель ПЭИ-БД. И, хотя неоднородная модель обеспечила хорошее описание

кинетических кривых сорбции при всех изученных соотношениях сорбент:раствор (рисунок 13), максимальная сорбционная емкость криогеля ПЭИ-ЭГ по ионам  $\text{Cu(II)}$  не была достигнута даже при минимальном соотношении сорбент:раствор 1:4000, что привело к некоторой недооценке в модели РКС значения  $Q_{\max}$  (набор данных #2, рисунок 14 А) относительно экспериментального значения статической сорбционной емкости (ССЕ), а при снятии кинетических кривых сорбции при минимальном соотношении сорбент:раствор 1:2000 недооценка значения  $Q_{\max}$  стала очень значительной (набор данных #1, рисунок 14 А). Эти факты говорят о необходимости правильного выбора условий проведения сорбционных экспериментов для получения корректных параметров модели РКС [145].

Для высокоаффинных изотерм сорбции значение  $Q_{\max}$  очень сложно предсказать на основе кинетических кривых сорбции, если полное насыщение сорбента в эксперименте не достигается. Таким образом, оптимальный протокол исследования кинетики сорбции должен начинаться с экспериментального исследования изотермы сорбции; затем должны быть выбраны соотношения сорбент : раствор или концентрации адсорбата (при фиксированном соотношении сорбент : раствор), чтобы охватить весь диапазон равновесных степеней заполнения сорбента в области изотермы Ленгмюра. Достигнутое соответствие между экспериментальными изотермами сорбции и рассчитанными по модели РКС является дополнительным подтверждением надежности модели РКС.

Рисунок 14 показывает различные типы двумерных функций распределения рассчитанных из РКС-функции для сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  и  $\text{Co(II)}$  на криогранулах ПЭИ-БД 1:4. Наличие по крайней мере двух типов сорбционных центров с разными аффинностями согласуется с химически неоднородной структурой ПЭИ и наличием первичных, вторичных и третичных аминогрупп. Кроме того, сшивка влияет на подвижность цепи и, следовательно, на конфигурацию возможных сорбционных центров, что также повышает химическую неоднородность сорбентов.

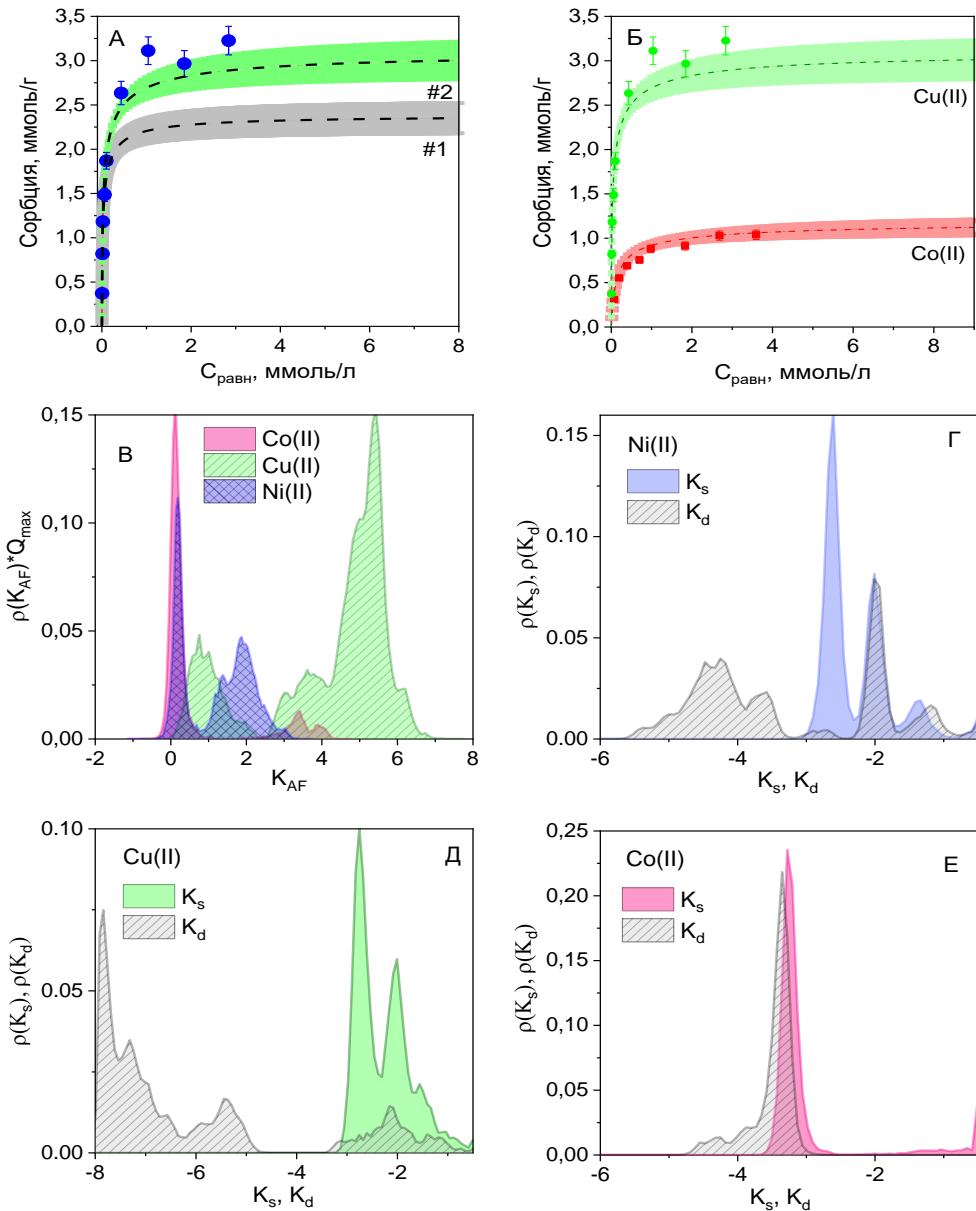


Рисунок 14 – Изотермы сорбции ионов Cu(II) на криогранулах ПЭИ-ЭГ 1:8 (А) и Cu(II) и Co(II) на криогранулах ПЭИ-БД 1:4 из 1 М раствора ацетата аммония (рН 5, + 23 °С) (Б): точки – экспериментальные данные; пунктирные линии – модель РКС (цветом показаны доверительные интервалы), моделирование на рисунке А проведено для наборов экспериментальных данных при соотношениях сорбент : раствор #1 – 1:500, 1:1000, 1:1500, 1:2000; #2 – 1:1000, 1:1500, 1:2000, 1:4000. Двумерные распределения сорбционных центров криогеля ПЭИ-БД 1:4 в пространствах констант аффинности ( $K_{AF} = \log(K_s/K_d) \times Q_{max}$ ) (В), констант скоростей сорбции ( $K_s$ ) и десорбции ( $K_d$ ) (Г-Е) для ионов Cu(II), Ni(II) и Co(II)

Константы аффинности криогеля ПЭИ-БД 1:4 ( $K_{AF}$ ) к ионам переходных металлов уменьшаются в ряду Cu(II)>Ni(II)>Co(II) в соответствии с рядом Ирвинга-Уильямса (рисунок 14 В) [146]. 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  $Ni(II)$ . Так, было показано, что более высокая устойчивость комплексов  $Cu(II)$  позволяет селективно извлекать ионы  $Cu(II)$  из смеси ионов  $Ni(II)$ ,  $Co(II)$ ,  $Zn(II)$ ,  $Cs(I)$ ,  $Mn(II)$ , и  $Pb(II)$ , используя сорбент на основе полиэтиленimina в статических условиях при pH 3.5–4.0 [147].

Из рисунка 14 видно, что 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 высокую аффинность по отношению к этому иону и предполагает почти необратимую сорбцию в условиях проведения эксперимента. Неожиданно низкая аффинность криогеля ПЭИ к ионам  $Co(II)$  с небольшой разницей между константами скоростей сорбции и десорбции, напротив, предполагает высокую обратимость сорбции этого иона. Однако, эффективность элюирования  $Co(II)$  разбавленными растворами азотной кислоты оказалась неожиданно мала (около 30 %) по сравнению с ~80 % для ионов  $Cu(II)$  и  $Ni(II)$  (рисунок 15). О необратимом характере сорбции ионов  $Co(II)$  на кремнеземном сорбенте с привитыми фрагментами ПЭИ сообщалось в работе [148], что удалось связать с медленным окислением  $Co(II)$  до  $Co(III)$  растворенным кислородом и образованию очень прочных комплексов ПЭИ- $Co(III)$ . В наших экспериментах изменение окраски гранул ПЭИ после адсорбции ионов  $Co(II)$  наблюдалось примерно через 12 часов, что позволяет предположить, что в процессе сорбции (время снятия кинетических кривых более 50 часов) происходит изменение формы нахождения адсорбата, соответственно, полученные в рамках модели РКС данные могут быть некорректными, так как используемая модель кинетики сорбции Ленгмюра предполагает постоянство форм нахождения адсорбата.

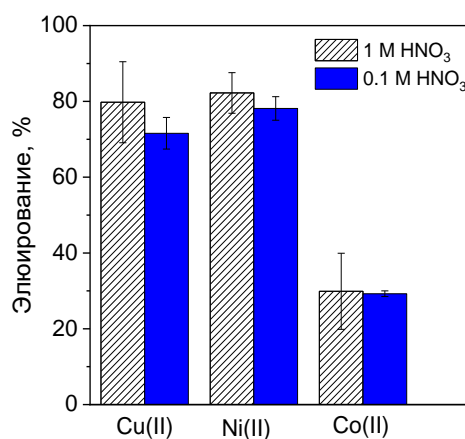


Рисунок 15 – Эффективность элюирования растворами HNO<sub>3</sub> ионов Cu(II), Ni(II) и Co(II), адсорбированных на криогеле ПЭИ-БД 1:4

Для демонстрации различий в сорбции ионов Cu(II), Ni(II) и Co(II) на криогеле ПЭИ-БД 1:4, мы сравнили распределения адсорбатов между сорбционными центрами, отличающимися кинетическими характеристиками и аффинностью, в момент времени, соответствующий последней экспериментальной точке на кинетической кривой, при различных соотношениях сорбент : раствор (рисунок 16). Чем больше была разница между константами скоростей сорбции и десорбции, тем более выраженная разница наблюдалась для распределения адсорбата по сорбционным центрам с разной аффинностью в зависимости от соотношения сорбент : раствор. Очевидно, что высокоаффинные центры не обязательно самые «быстрые». Так, видно, что при соотношении сорбент : раствор 1 : 1000 в условиях, близких к равновесным, ионы Cu(II) и Ni(II) локализованы на более «медленных», но более аффинных центрах сорбции. При соотношении 1 : 4000 в последней точке кинетической кривой сорбент близок к насыщению, и низкоаффинные центры были также частично заняты. Похожее, несмотря на некоторое смещение по оси констант скорости десорбции, рисунки изолиний для сорбции ионов Cu(II) и Ni(II) предполагают, что ионы Cu(II) и Ni(II) сорбируются на одних и тех же сорбционных центрах по одному механизму. Характер изолиний для ионов Co(II) разительно отличается, демонстрируя локализацию адсорбата на одном типе центров сорбции, независимо от степени насыщения сорбента. Учитывая близость химических свойств Ni(II) и Co(II), такая разница в поведении,

наиболее вероятно, отражает изменения в механизме сорбции  $\text{Co(II)}$  в результате его окисления до  $\text{Co(III)}$ .

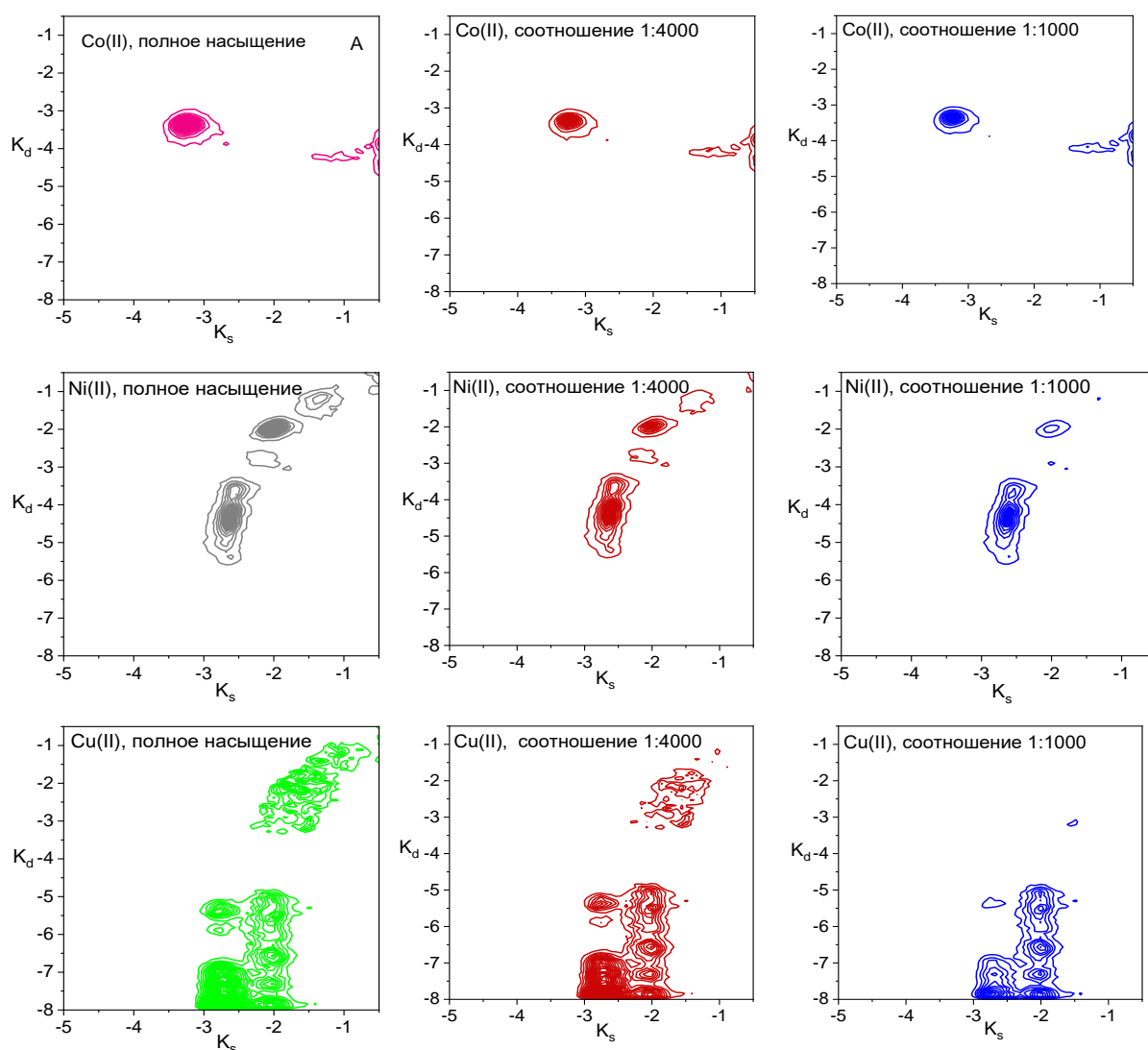


Рисунок 16 – Изолинии распределения  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  и  $\text{Co(II)}$  по сорбционным центрам криогеля ПЭИ-БД 1:4 при полном насыщении и в конечных точках кинетических кривых, снятых при соотношениях сорбент : раствор 1 : 1000 и 1 : 4000 (экспериментальные данные приведены на рисунке 13, расчет – модель РКС)

Параметры, рассчитанные с применением модели РКС для сорбционных центров криогеля ПЭИ-БД 1:4 из кинетических кривых сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$  на криогранулах, применили для моделирования кинетики сорбции при низком соотношении сорбент : раствор, соответствующем динамике сорбции на монолитном криогеле в колонке. Такая кинетическая кривая может быть

использована для определения минимального времени нахождения раствора в сорбционной колонке, необходимого для достижения определенной степени извлечения адсорбата.

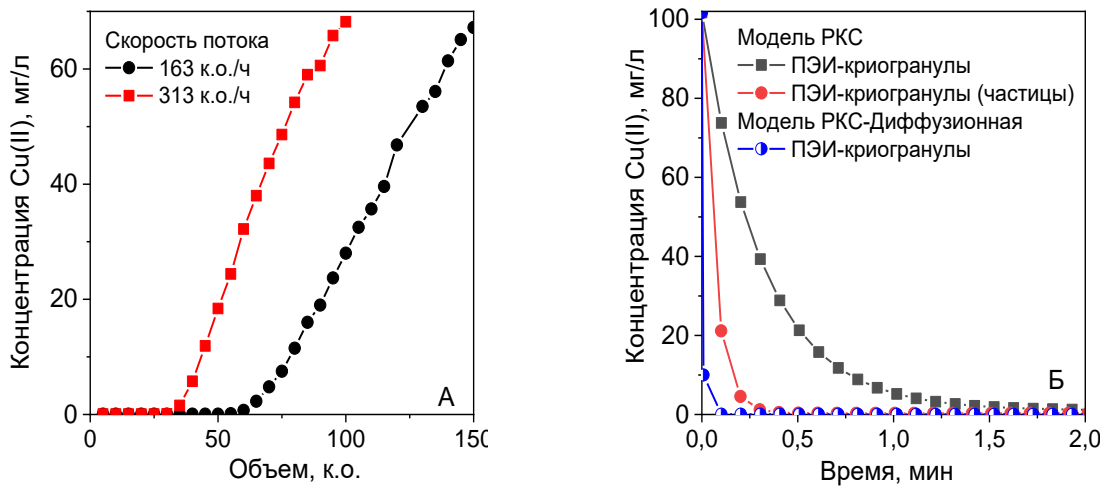


Рисунок 17 – Выходные кривые сорбции ионов Cu(II) на монолитном ПЭИ-криогеле из 1 М раствора ацетата аммония, рН 5, концентрация Cu(II) – 100 мг/л при скорости потока 163 и 313 к.о./ч (А). Смоделированные кинетические кривые сорбции ионов Cu (II) на криогеле ПЭИ-БД 1:4 с использованием функций РКС, рассчитанных из экспериментальных кинетических кривых сорбции Cu(II) на гранулах и мелкой фракции криогеля (Б); параметры для моделирования: масса сухого сорбента – 0.085 г, объем раствора – 1 мл, концентрация Cu(II) – 100 мг/л

Экспериментальные выходные кривые сорбции ионов Cu(II) на монолитном криогеле ПЭИ-БД 1:4 (рисунок 15 А) показывают, что 100 % извлечение ионов Cu(II) было достигнуто при очень высоких скоростях потока – 163 к.о./ч и 313 к.о./ч, что соответствует времени пребывания адсорбата в колонне 0.35 мин и 0.19 мин соответственно. Однако, кинетическая кривая, смоделированная с использованием функции РКС для условий сорбции в динамике, показывает, что ожидаемые в динамике степени извлечения Cu(II) значительно ниже экспериментальных и составляют 65 % для скорости потока 163 к.о./ч и 45 % для 313 к.о./ч (рисунок 17 Б), если для моделирования использовать РКС функцию, рассчитанную из кинетических кривых сорбции ионов Cu(II) на криогранулах ПЭИ-БД 1:4. Этот факт подтверждает существенные диффузионные ограничения для сорбции на криогранулах в статических условиях и необходимость их учета как экспериментально, снимая кинетические кривые на мелкой фракции криогеля, так



и теоретически, для применения рассчитанных функций РКС при моделировании выходных кривых сорбции на монолитных материалах в динамических условиях.

#### 4.2.3 Верификация модели РКС-Д с учетом внутренней диффузии

Для оценки влияния диффузионных ограничений кинетику сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$  исследовали на пористых криогранулах и непористых гелевых гранулах ПЭИ-БД 1:4, а также мелкой фракции обоих материалов (рисунок 18). Полученные данные обрабатывали с использованием кинетических моделей псевдопервого порядка (ППП) и псевдвторого порядка (ПВП) (уравнения (1) и (3)), модели РКС и диффузионной модели РКС-Д, математические детали которых описаны в Приложениях 1 и 2 и не являются предметом данного диссертационного исследования.

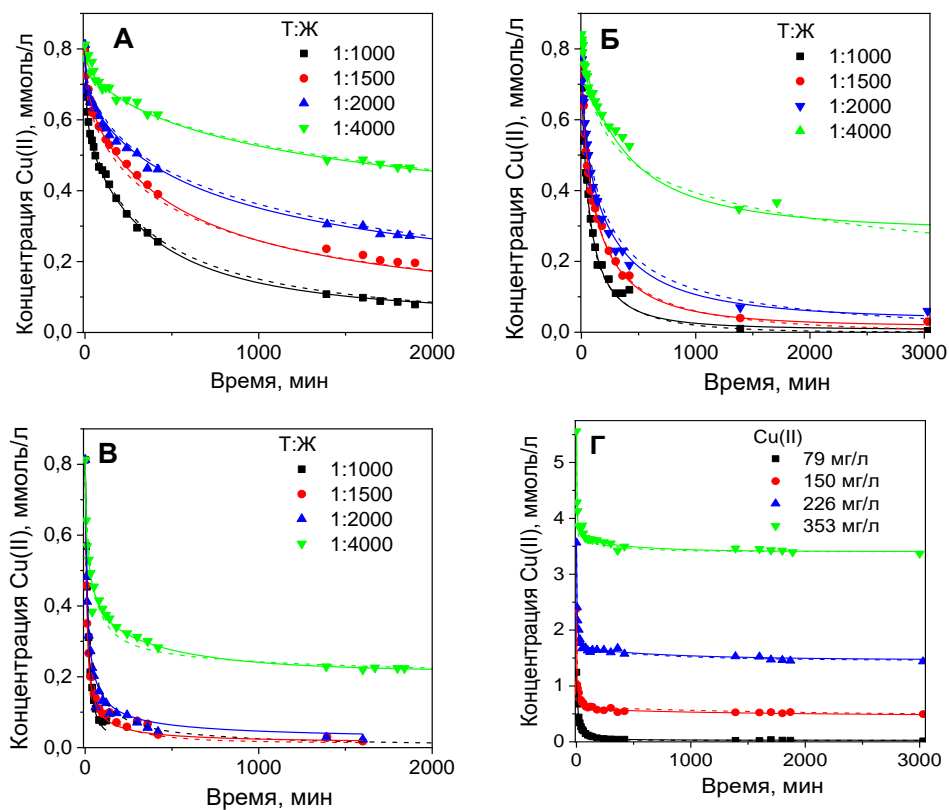


Рисунок 18 – Кинетические кривые сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$  из 1 М раствора ацетата аммония, pH 5 на гранулах (А) и мелкой фракции (В) геля ПЭИ-БД 1:4; на криогранулах (Б) и мелкой фракции (Г) криогеля ПЭИ-БД 1:4 (точки – экспериментальные данные, пунктирные линии – модель РКС, сплошные линии – модель РКС-Д)

Таблица 6 – Параметры модели псевдопервого порядка (ППП) для кинетических кривых сорбции ионов Cu(II) на криогелях и гелях ПЭИ-БД 1:4

Сорбент	Соотношение Т:Ж	$k_1^a$ , мин <sup>-1</sup>	$Q_e^b$ , ммоль/г	$R^2$
Гель, гранулы	1:1000	0.00151	0.49	0.97
Гель, мелкая фракция	1:1000	0.05039	0.69	0.99
Криогранулы	1:1000	0.00315	0.46	0.96
Гель, гранулы	1:4000	0.00231	1.28	0.88
Гель, мелкая фракция	1:4000	0.00358	1.12	0.96
Криогранулы, мелкая фракция	1:4000	0.00113	1.88	0.92
<sup>a</sup> - константа скорости сорбции псевдопервого порядка; <sup>b</sup> - величина сорбции ионов Cu(II) при квазиравновесии				

Таблица 7 – Параметры модели псевдвторого порядка (ПВП) для кинетических кривых сорбции ионов Cu(II) на криогелях и гелях ПЭИ-БД 1:4

Сорбент (время сорбции для линеаризации)	Соотношение Т:Ж	$k_2^a$ , г·ммоль <sup>-1</sup> мин <sup>-1</sup>	$Q_e^b$ , ммоль/г	$R^2$
Гель, гранулы ( $\tau = 3000$ мин)	1:1000	0.01194	0.76	0.99
	1:1500	0.00655	0.96	0.99
	1:2000	0.00542	1.18	0.99
	1:4000	0.00237	1.61	0.97
Гель, гранулы ( $\tau = 100$ мин)	1:1000	0.16579	0.38	0.98
	1:1500	0.13191	0.38	0.97
	1:2000	0.18806	0.46	0.93
	1:4000	0.02641	0.58	0.47
Криогранулы ( $\tau = 3000$ мин)	1:1000	0.02409	0.80	0.99
	1:1500	0.00996	1.20	0.99
	1:2000	0.00452	1.58	0.98
	1:4000	0.00189	2.32	0.99
Криогранулы ( $\tau = 100$ мин)	1:1000	0.05159	0.63371	0.98
	1:1500	0.02602	0.88339	0.94
	1:2000	0.01356	1.1976	0.98
	1:4000	0.03052	0.91075	0.94
Гель, мелкая фракция ( $\tau = 3000$ мин)	1:1000	0.10369	0.83	0.99
	1:1500	0.06905	1.192	0.99
	1:2000	0.04156	1.59	0.99
	1:4000	0.01013	2.43	0.99
Гель, мелкая фракция ( $t = 100$ мин)	1:1000	0.09258	0.84746	0.99
	1:1500	0.11845	1.14943	0.99
	1:2000	0.07871	1.47493	0.99
	1:4000	0.05793	1.81403	0.99
<sup>a</sup> – константа скорости сорбции псевдвторого порядка; <sup>b</sup> – количество ионов Cu(II), адсорбированное при квазиравновесии				

Установлено, что модель ПВП лучше, чем модель ППП, описывает все кинетические кривые (параметры моделей ППП и ПВП приведены в таблицах 6 и

7). Поскольку феноменологические модели описывают кинетику сорбции без разделения стадий сорбции (внешней и внутренней диффузии, химической реакции), определяемые в моделях ПВП и ППП константы скорости сорбции являются средними значениями.

Из рисунка 19А видно, что константы скоростей сорбции  $\text{Cu(II)}$  на гранулах и мелкой фракции криогеля и геля ПЭИ-БД 1:4 зависят от отношения Т:Ж, начальной концентрации адсорбата и временного интервала, используемого для линеаризации. При линеаризации по модели ПВП полной кинетической кривой константы скорости сорбции на криогранулах были в 2–3 раза выше, чем на гелевых гранулах аналогичного размера. Когда линеаризация была выполнена для интервалов времени, соответствующих 0.5 ммоль/г адсорбированных ионов  $\text{Cu(II)}$  (заполнение ~20 % от сорбционной емкости), разница в константах скоростей была незначительной. В то же время, константы скорости сорбции на мелкой фракции геля ПЭИ-БД 1:4 были в 5–10 раз выше, чем на гранулах геля и криогеля (Таблица 3), что свидетельствует о том, что пористая структура криогранул не обеспечивает существенного улучшения кинетики сорбции в статических условиях, и диффузионные вклады очень значительны. Кроме того, рисунок 19 Б демонстрирует отсутствие линейной корреляции между начальной концентрацией адсорбата и константой скорости сорбции на криогранулах ПЭИ-БД 1:4 при фиксированном отношении Т:Ж, что можно объяснить наличием различных факторов (стадий сорбции), влияющих на среднее значение констант скорости, рассчитанных с использованием ПВП модели. Таким образом, применение феноменологических кинетических моделей ППП и ПВП к этим экспериментальным данным (рисунок 19) может дать наборы средних условных констант скоростей сорбции, которые позволяют сравнивать материалы в одинаковых условиях сорбции, но имеют низкую прогностическую ценность для произвольно выбранных условий сорбции и, тем более, для применения рассчитанных кинетических параметров в моделях динамики сорбции [149].

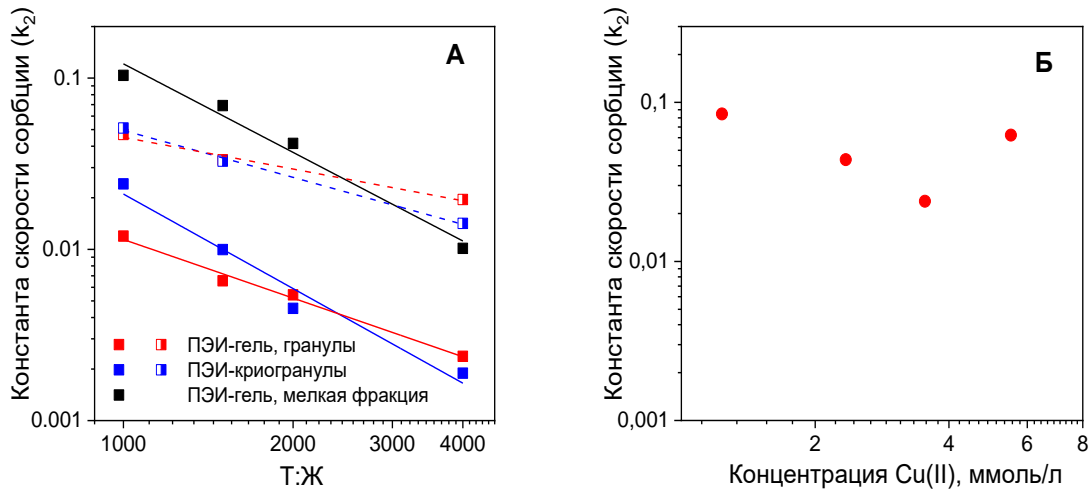


Рисунок 19 – Константы скорости сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$  ( $\text{г ммоль}^{-1} \text{ мин}^{-1}$ ) на геле и криогеле ПЭИ-БД 1:4: (А) концентрация  $\text{Cu(II)}$  – 50 мг/л, время сорбции – 3000 мин: линейаризация с использованием модели ПВП (заполненные символы, сплошные линии) и в промежутке времени, соответствующем адсорбции  $\text{Cu(II)}$  0.5 ммоль/г (полузаполненные символы, пунктирные линии); (Б) Константы скорости сорбция ионов  $\text{Cu(II)}$  на криогранулах ПЭИ-БД 1:4 при отношении сорбент:раствор 1 : 1000 и разных начальных концентраций  $\text{Cu(II)}$ , линейаризация с использованием модели ПВП выполнена для времени сорбции 3000 мин

Для максимально корректного расчета кинетических характеристик сорбционных центров из экспериментальных данных необходимо, чтобы РКС-функция отражала истинные, свободные от диффузионных ограничений параметры системы. Для учета диффузии в рамках модели РКС-Д использовали закон Фика и условия материального баланса для диффузии из ограниченного объема раствора с введением нового параметра – характеристического времени диффузии ( $t^*$ ), математические детали подхода изложены в приложении 2:

$$t^* = r_b^2 / D \quad (19)$$

где  $r_b$  – радиус гранулы сорбента,  $D$  – коэффициент диффузии.

Рисунок 20 демонстрирует результаты применения моделей РКС и РКС-Д к кинетическим кривым сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$  на геле и криогеле ПЭИ-БД 1:4 с разным размером частиц (рисунок 18).

Поскольку изотерма сорбции соответствует равновесному состоянию, изотермы сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$  на криогранулах и мелкой фракции криогеля ПЭИ-БД 1:4 не имеют значимых различий (рисунок 20 Г). При этом скорость сорбции на

сильно набухших криогранулах (набухание – 1700 %) в статических условиях в 5–10 раз ниже, чем на мелкой фракции этого же криогеля (таблица 6), что подтверждает выводы о высоких диффузионных ограничениях в статических условиях сорбции на криогранулах, несмотря на наличие широкопористой структуры.

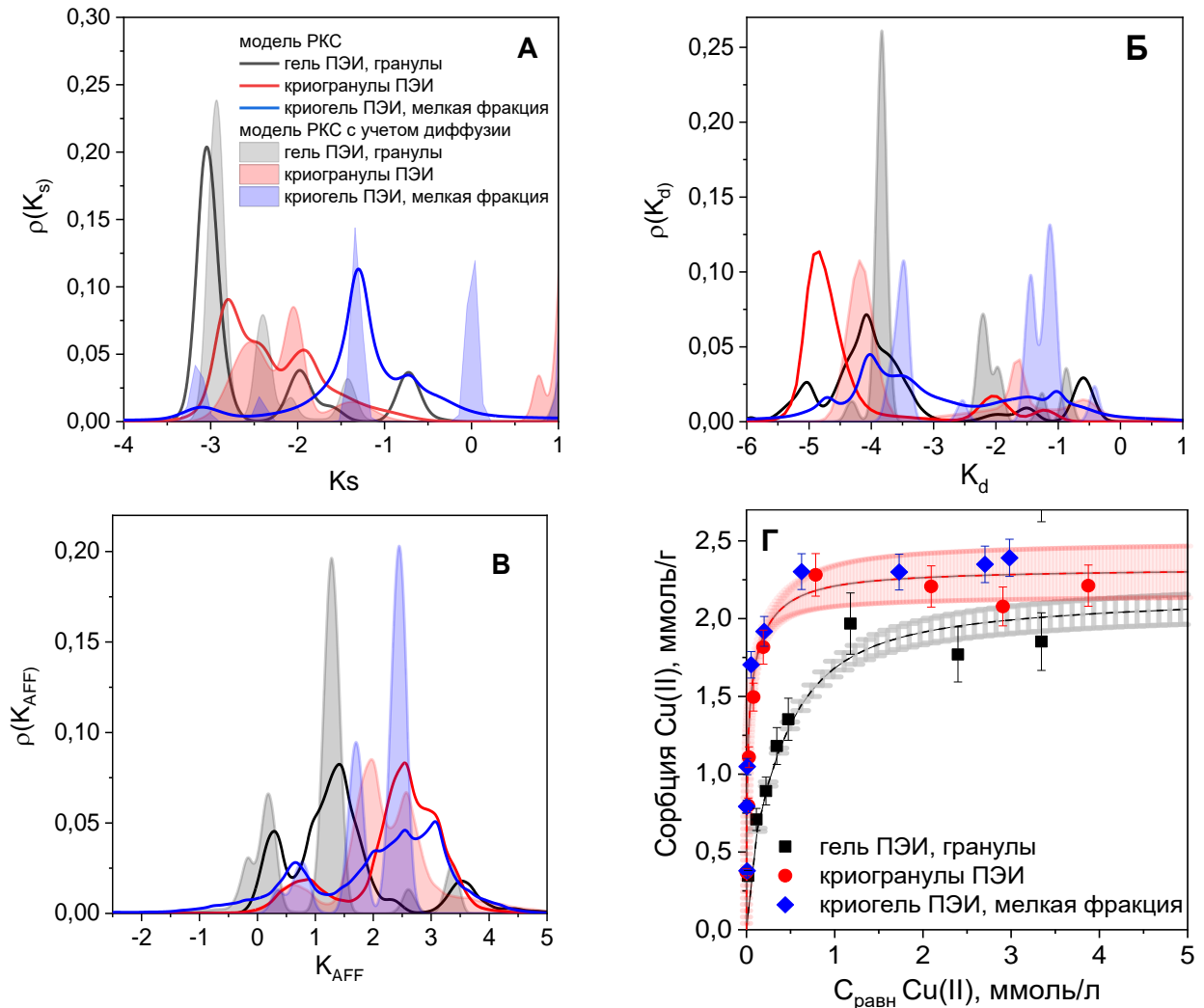


Рисунок 20 – Двумерные функции распределения центров сорбции Cu(II) для геля и криогеля ПЭИ-БД 1:4: А – по константам скоростей сорбции ( $K_s$ ); Б – по константам скоростей десорбции ( $K_d$ ); В – по константам аффинности ( $K_{AFF}$ ), легенда на рисунке А применяется для рисунков Б и В. Изотермы сорбции ионов Cu(II) на геле и криогеле ПЭИ-БД 1:4 из 1 М раствора ацетата аммония (pH 5, + 23 °С) (Г): точки - экспериментальные данные, пунктирные линии с доверительными интервалами (заштрихованные области) – модель РКС (серый цвет – для геля, красный – для криогранул)

Сравнение функций распределения констант скоростей сорбции (рисунок 20А) и десорбции (рисунок 20 Б), полученных с применением модели РКС и РКС-

Д, показывает, что, независимо от пористости и размера гранул, для ПЭИ-БД 1:4 можно идентифицировать несколько типов сорбционных центров. Центры медленной сорбции с  $K_s$  ( $\log k_s$ ) < -2.5 преобладают для гранул геля, но также характерны для мелкой фракции криогеля. Функции распределения констант скоростей десорбции ( $K_d$ ) показывают наличие двух типов сорбционных центров, которые можно обозначить как низкоаффинные (высокие значения  $K_d$ ) и высокоаффинные (низкие значения  $K_d$ ). Чтобы упростить сравнение кинетических характеристик материалов, средневзвешенные константы скорости сорбции и десорбции были рассчитаны и обобщены в таблице 8. Поскольку «быстрые» сорбционные центры с высокими константами скорости сорбции ( $K_s$ ) могут быть низкоаффинными, то есть характеризоваться высокими значениями  $K_d$ , функция распределения констант аффинности ( $K_{AFF}=K_s/K_d$ ) (рисунок 20В) более информативна для визуализации количества типов и характеристик сорбционных центров.

Диффузионные ограничения влияют как на скорость сорбции, так и на скорость десорбции; следовательно, различия между константами аффинности к ионам  $Cu(II)$  для геля и криогеля ПЭИ-БД 1:4 (как криогранул, так и мелкой фракции) становятся значительно менее выраженными, чем можно предположить только на основании функций распределения констант скоростей сорбции ( $K_s$ ). Рисунок 20 Г демонстрирует хорошее совпадение экспериментальных и расчетных изотерм сорбции ионов  $Cu(II)$  на криогранулах и мелкой фракции криогеля ПЭИ-БД 1:4, различий между изотермами в зависимости от размера зерна сорбента не наблюдается, что говорит о достижении состояния равновесия при снятии кинетических кривых сорбции. Гранулы геля ПЭИ-БД 1:4 характеризуются меньшей сорбционной емкостью из-за более высокой степени модификации сшивающим реагентом при получении материалов при комнатной температуре.

Кинетическая кривая, смоделированная с использованием функции РКС-Д, рассчитанной из экспериментальных кинетических кривых сорбции ионов  $Cu(II)$  на мелкой фракции криогранул ПЭИ-БД 1:4, обеспечивает достаточно хорошее соответствие прогнозируемого и экспериментального минимального времени

нахождения адсорбата в колонке, необходимого для 100 % извлечения при сорбции в динамических условиях (рисунок 17 Б). На основании результата моделирования и рассчитанных средневзвешенных констант скорости сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$  для криогранул и мелкой фракции криогеля ПЭИ-БД 1:4 (таблица 8) можно сделать вывод, что скорость сорбции на монолитном криогеле более чем в десять раз выше, чем на криогранулах, а сорбция на мелкой фракции криогеля все еще ограничена внутренней диффузией, вклад которой значим для моделирования выходных кривых сорбции на монолитных материалах в динамических условиях. Таким образом, для получения экспериментальных кинетических кривых в статических условиях, которые можно будет с высокой степенью вероятности использовать для прогностического моделирования сорбции в динамических условиях, необходимо не только снижать влияние диффузии в процессе снятия кинетических кривых, но учитывать теоретически с применением модели РКС-Д.

Таблица 8 – Параметры моделей РКС и РКС-Д для кинетических кривых сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$  на криогелях и гелях ПЭИ-БД 1:4

Сорбент	Остаточная дисперсия		$K_s^a$		$K_d^a$		$Q_{\max}$ , ммоль/г <sup>б</sup>	
	РКС-Д	РКС	РКС-Д	РКС	РКС-Д	РКС	РКС-Д	РКС
Криогранулы	$4.5 \cdot 10^{-4}$	$7.4 \cdot 10^{-4}$	-1.66	-2.34	-3.51	-4.43	2.31	2.36
Криогранулы, мелкая фракция	$1.0 \cdot 10^{-4}$	$1.4 \cdot 10^{-3}$	-0.5	-1.36	-2.10	-3.13	2.13	2.19
Гель, гранулы	$2.1 \cdot 10^{-4}$	$5.2 \cdot 10^{-4}$	-2.39	-2.47	-3.12	-3.42	2.41	2.37
Гель, мелкая фракция	$2.8 \cdot 10^{-4}$	$3.4 \cdot 10^{-3}$	-1.13	-1.04	-3.03	-2.08	2.45	2.37

<sup>a</sup> – средневзвешенные константы скорости сорбции и десорбции, рассчитанные по уравнению (18); <sup>б</sup> – равновесное значение для бесконечного периода времени сорбции

#### 4.2.4 Исследование сорбции ионов металлов на криогелях ПЭИ с применением модели РКС-Д

На рисунках 21 и 22А–В представлены изотермы сорбции и кинетические кривые сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$  на криогеле ПЭИ-БД 1:4 (все экспериментальные данные получены на мелкой фракции). Кинетические кривые

сорбции Cu(II) на криогеле ПЭИ в широком диапазоне соотношений сорбент : раствор (рисунок 22 А) характеризуются резким снижением концентрации ионов Cu(II) в растворе в течение первого часа сорбции, но поскольку равновесие полностью не достигается через 2000-3000 минут сорбции, можно предположить наличие «быстрых» и «медленных» сорбционных центров, а также возможность перераспределения адсорбата между ними до достижения равновесия. Распределения сорбционных центров по константам скоростей сорбции/десорбции и аффинности к ионам Cu(II), Zn(II), Cd(II) представлены на рисунке 22Г-Е.

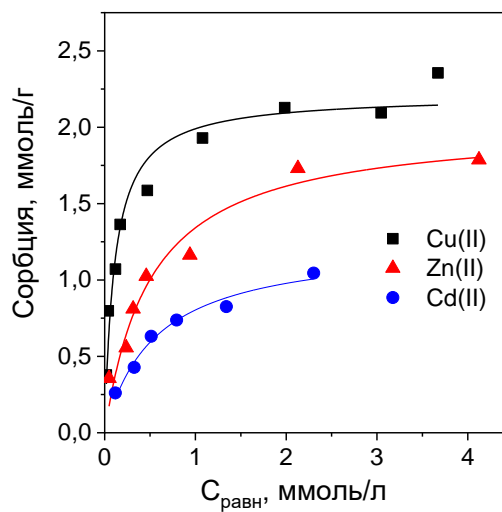


Рисунок 21 – Изотермы сорбции ионов Cu(II), Zn(II) и Cd(II) на криогеле ПЭИ-БД 1:4 (мелкая фракция), pH 5, + 23 °С, время контакта 72 ч

Наличие для всех ионов металлов, по крайней мере, двух групп сорбционных центров с разной скоростью сорбции и аффинностью согласуется с химически неоднородной структурой ПЭИ, обусловленной наличием первичных, вторичных и третичных аминогрупп. Кроме того, сшивка влияет на подвижность полимерной цепи и, следовательно, на конфигурацию возможных сорбционных центров, что также вносит вклад в неоднородность сорбента. Константы аффинности криогеля ПЭИ изменяются в ряду Cu(II)>Zn(II)>Cd(II), что соответствует представлениям об устойчивости комплексных соединений двухзарядных ионов металлов.



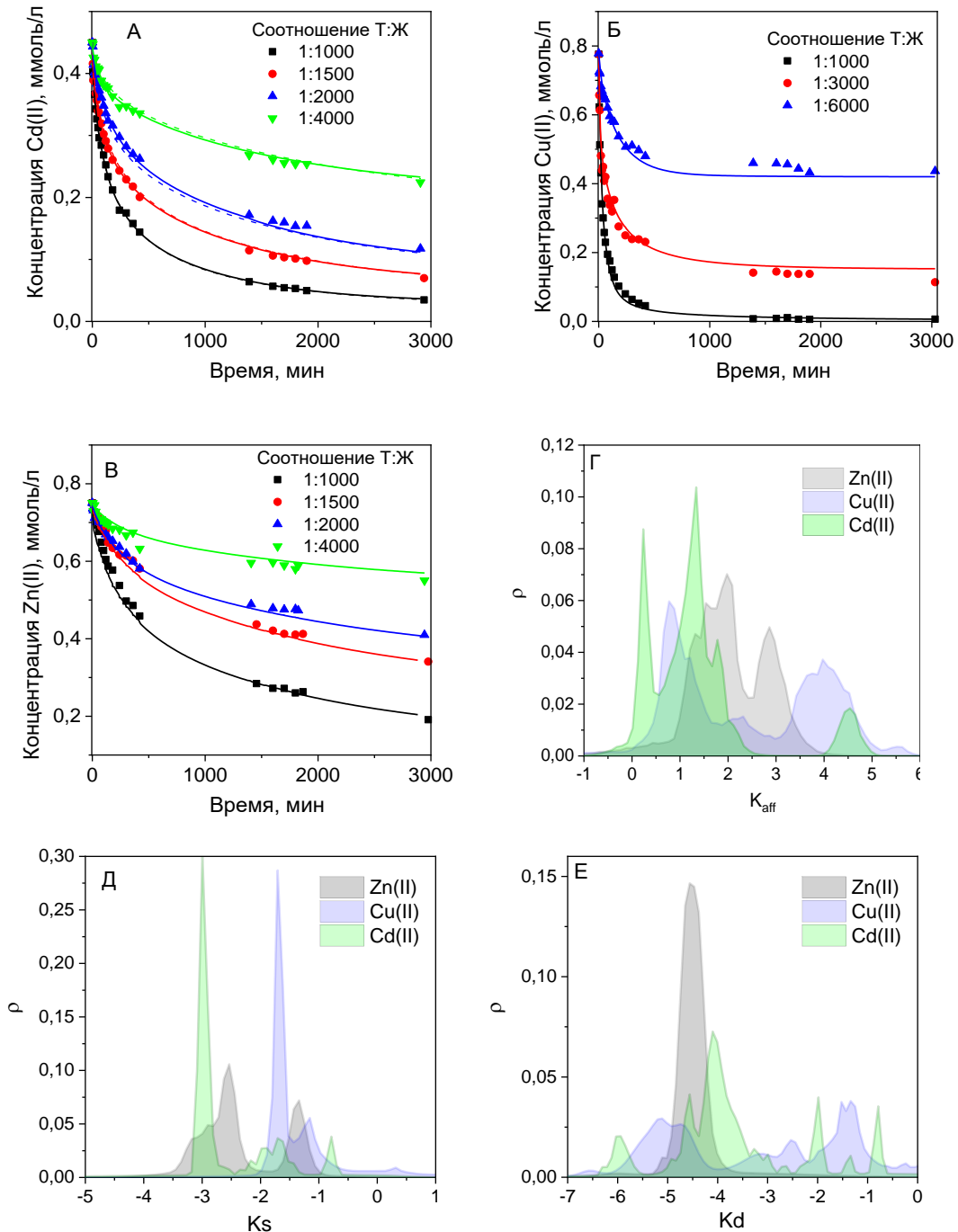


Рисунок 22 – Кинетические кривые сорбции ионов Cd(II), Cu(II) и Zn(II) на криогеле ПЭИ-БД 1:4 (мелкая фракция) из водных растворов, pH 5, + 23 °С: точки – экспериментальные данные, сплошные линии – модели РКС-Д (А-В). Распределения центров сорбции ионов Cu(II) Zn(II), и Cd(II) на криогеле ПЭИ-БД 1:4 по константам скоростей сорбции ( $K_s$ ) (Д), скоростей десорбции ( $K_d$ ) (Е), аффинности (Г), полученные в рамках модели РКС-Д

Как отмечено выше, модель РКС позволяет рассчитывать функцию РКС не только по кинетическим кривым сорбции, но и по выходным кривым. В идеальном

случае эти функции должны совпадать. Для выявления влияния условий эксперимента на расчет функции РКС выходные кривые динамики сорбции ионов Cu(II) на монолитных криогелях ПЭИ-БД 1:4 снимали при фиксированной исходной концентрации Cu(II) и при разных скоростях потока (набор #1) – рисунок 23 А и когда оба параметра варьировались (набор #2) – рисунок 23 Б. В наборе данных #2 исходная концентрация адсорбата была увеличена в два и в четыре раза для стимулирования работы «медленных» центров, когда «быстрые» центры полностью заполнялись адсорбатом при высоких скоростях потока. Также скорость потока снижали, чтобы обеспечить благоприятные условия для эффективной работы «медленных» центров. Параметры модели РКС для гранул (мелкая фракция, сорбция в статических условиях) и монолитных материалов (сорбция в динамических условиях) с соответствующими остаточными дисперсиями представлены в таблице 9. На рисунке 23В и в таблице 9 показано, что функция РКС обеспечивает достаточно хорошее соответствие для всех экспериментальных кривых в данном расширенном наборе данных #2.

Таблица 9 – Параметры моделей РКС-Д (статические условия) и РКС (динамические условия)

Адсорбат/ условия сорбции	$K_s^a$	$K_d^a$	$Q_{max}$ , ммоль/г	Остаточная дисперсия
Cu(II)/ статические условия <sup>б</sup>	-1.10	-3.04	2.27	$6.07 \cdot 10^{-4}$
Cu(II)/динамические условия, набор#1 <sup>б</sup>	-0.42	-1.14	2.85	$7.44 \cdot 10^{-4}$
Cu(II)/ динамические условия, набор#2 <sup>б</sup>	-1.05	-1.61	3.85	$3.18 \cdot 10^{-3}$
Cd(II)/ статические условия <sup>в</sup>	-2.13	-3.34	1.54	$1.31 \cdot 10^{-4}$
Cd(II)/ динамические условия <sup>в</sup>	-1.67	-2.24	1.50	$6.13 \cdot 10^{-4}$
Zn(II)/ статические условия <sup>в</sup>	-1.59	-3.02	1.85	$2.42 \cdot 10^{-4}$
Zn(II)/ динамические условия <sup>в</sup>	-1.09	-1.86	1.98	$1.72 \cdot 10^{-3}$

<sup>а</sup> средневзвешенные константы скорости сорбции и десорбции, рассчитанные по уравнению (18);  
<sup>б</sup> данные по сорбции ионов Cu(II) на криогеле ПЭИ-БД 1:4 из рисунка 22 для статических условий и рисунка 23 для динамических условий;  
<sup>в</sup> данные по сорбции ионов Zn(II) и Cd(II) на криогеле ПЭИ-БД 1:4 из рисунка 22 для статических условий и рисунка 24 для динамических условий.

При оценке эксплуатационных свойств фильтров при масштабировании рассматривали следующие причины потенциальных дефектов монолитной структуры сорбентов: 1) дефекты первого типа (собственные) связанные с

особенностями структуры монолитного материала и способом его получения. Такие дефекты будут возникать с определенной частотой и проявляться независимо от условий эксплуатации. Наиболее вероятная причина – нарушение целостности монолита (образование трещин) и пористой структуры (образование каналов, изменение распределения пор по размерам и т.п.). 2) дефекты второго типа (эксплуатационные) могут возникать уже в процессе работы сорбционного фильтра. Так, вследствие недостаточной механической прочности, пористая структура может разрушаться при высоких скоростях потока.

Для оценки вклада дефектов обоих типов при расчете по модели РКС использовали коэффициент относительной эффективности работы сорбционной колонки, учитывающий долю сорбционных центров, задействованных в процессе сорбции. Для каждого набора данных, которые могут отличаться скоростью потока очищаемого раствора, геометрией и массой монолитного сорбционного фильтра, эффективность колонки с максимальной для данной скорости динамической сорбционной емкостью на 1 г сорбента принимается равной единице. Такой подход позволяет оценить как воспроизводимость метода получения монолитных материалов (частоту возникновения дефектов), так и изменение эффективности при масштабировании и изменении геометрии фильтра и/или при изменении параметров сорбции (скорость потока, начальная концентрация сорбата).

$$m_{s,eff} = k_{eff} m_s, \quad (20)$$

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

Так, из рисунка 23А видно, что коэффициент эффективности колонки падает ниже 0.9 только для наибольшей концентрации адсорбата – 6.25 мМ. Это позволяет заключить, что в диапазоне скоростей потока до 122 к.о./ч монолитный криогель ПЭИ-БД 1:4 не претерпевает структурных изменений в процессе эксплуатации. Важно отметить, что даже при высоких скоростях потока и исходной концентрации адсорбата применение монолитного криогеля гарантирует удаление ионов Cu(II) до уровня ниже ПДК для питьевой воды (приложение 3, таблицы 1-3).

Преимущество модели РКС заключается в применимости ко всему диапазону концентраций изотермы сорбции Ленгмюра, что позволяет рассчитывать

теоретические изотермы сорбции как из кинетических кривых сорбции, так и из выходных кривых сорбции. Из представленных на рисунке 23 В данных видно, что функция РКС, рассчитанная из экспериментальных данных в статических условиях при длительном времени сорбции, позволяет очень хорошо предсказать вид изотермы сорбции в отличие от функции РКС, рассчитанной из экспериментальных данных в динамических условиях.

Таблица 10 – Параметры модели Богарта-Адамса (уравнения 13-15) для сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$  на монолитном криогеле ПЭИ-БД 1:4\*

Исходная концентрация $\text{Cu(II)}$ , ммоль/л	Линейная скорость потока, см/мин	$K_{В-А}$ , л/ммоль·мин	$N_{В-А}$ , ммоль/л	ПДСЕ, ммоль/г
1.56	3.96	0.057	209.7	2.42
1.56	12.18	0.204	200.7	2.33
1.56	15.75	0.299	149.3	1.87
3.15	1.82	0.019	244.0	2.81
6.25	1.82	0.007	242.0	2.65

\* данные по сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$  на криогеле ПЭИ-БД 1:4 из рисунка 23

Экспериментальные значения полных динамических емкостей (ПДСЕ) криогеля ПЭИ-БД 1:4 по ионам  $\text{Cu(II)}$ , рассчитанных по уравнению (12), и значения  $N_{В-А}$ , рассчитанные с применением модели Богарта-Адамса [124] (таблица 10), показывают, что динамическая сорбционная емкость криогеля зависит от скорости потока и начальной концентрации адсорбата, и при оптимальных условиях сорбции (коэффициент эффективности колонки  $>0.95$ ) выше, чем статическая сорбционная емкость (ССЕ) криогранул.

Хотя обычно величина ПДСЕ несколько ниже, чем ССЕ из-за дефектов заполнения колонки и снижения эффективности массопереноса, сорбция в динамических условиях на монолитных материалах с принудительным потоком адсорбата через высокопористую структуру обеспечивает лучший доступ к сорбционным центрам и, таким образом, более эффективное использование всей массы сорбента. Данные таблицы 10 также показывают, что константа Богарта-Адамса снижается при высокой начальной концентрации ионов  $\text{Cu(II)}$  и низкой линейной скорости потока адсорбата, то есть в условиях, когда сорбция на

«медленных» сорбционных центрах вносит намного больший вклад в выходную кривую сорбции.

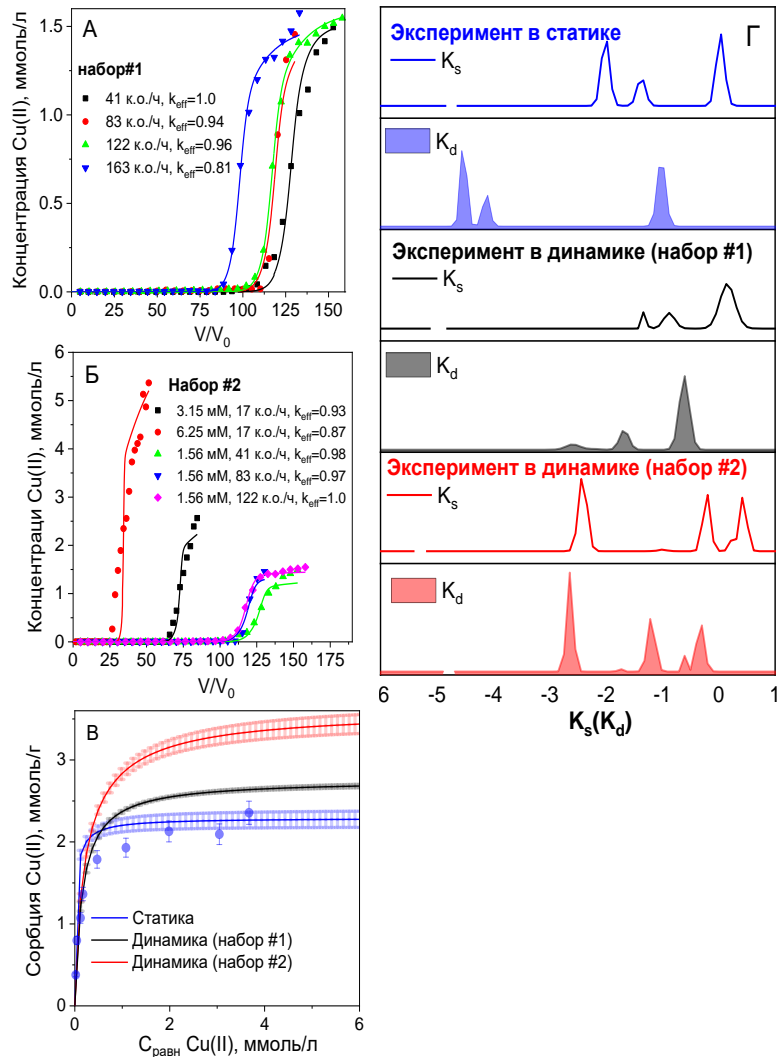


Рисунок 23 – Выходные кривые сорбции ионов Cu(II) на монолитных криогелях ПЭИ-БД 1:4: точки – экспериментальные данные, линии – модель РКС (А, Б). Изотермы сорбции ионов Cu(II) на криогеле ПЭИ-БД 1:4 (мелкая фракция): точки – экспериментальные данные, линии – теоретические изотермы, полученные для разных наборов данных на основе модели РКС-Д (статические условия) и РКС (динамические условия), цветом показаны доверительные интервалы (В). Распределения сорбционных центров ионов Cu(II) криогеля ПЭИ-БД 1:4 по константам скоростей сорбции ( $K_s$ ) и десорбции ( $K_d$ ), рассчитанные с использованием модели РКС для различных наборов данных (Г). Сорбция проводилась из водных растворов (рН 5, + 23 °С)

Эффективность сорбентов на основе ПЭИ по отношению к ионам тяжелых металлов активно исследовалась многими авторами [116, 117, 132, 150, 151]. В большинстве случаев при сорбции из сложных смесей отмечали преимущественное

извлечение ионов  $\text{Cu(II)}$ , к которым ПЭИ демонстрирует очень высокую аффинность [116, 117, 147, 152, 153]. В частности, преимущественную сорбцию ионов  $\text{Cu(II)}$  в присутствии ионов  $\text{Zn(II)}$  и  $\text{Cd(II)}$  наблюдали в статических условиях на пористом магнитном сорбенте с привитыми фрагментами ПЭИ [137].

Однако, в случае сорбции на монолитном сорбенте в динамических условиях разница в константах скоростей сорбции различных ионов может повлиять на эффективность извлечения разных компонентов и возможность их разделения, поскольку высокоаффинные центры могут быть не самыми быстрыми. Например, есть сведения о более высоких скоростях диффузии ионов  $\text{Zn(II)}$  по сравнению с ионами  $\text{Cu(II)}$  при сорбции из морской воды на пленках ПЭИ [152], в результате чего ионы  $\text{Cu(II)}$  вытесняют адсорбированные ионы  $\text{Zn(II)}$  только при долгом времени контакта при приближении к равновесному состоянию системы.

Хотя средневзвешенные константы скоростей сорбции и десорбции (таблица 9) дают лишь приблизительное представление о кинетических параметрах материалов для различных адсорбатов, они раскрывают общие тенденции сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$  и  $\text{Cd(II)}$  на криогеле ПЭИ-БД 1:4: 1) константы скорости, определенные в статическом режиме, ниже, чем константы, определенные из экспериментов на монолитных материалах, с разницей в пределах 0.6 логарифмических единиц; 2) сорбция ионов  $\text{Cu(II)}$  характеризуется самой высокой константой скорости сорбции и самой низкой константой скорости десорбции, т.е. самой высокой аффинностью; 3) сорбция ионов  $\text{Cd(II)}$  характеризуется самыми низкими константами скоростей. Однако, из рисунка 24Б видно, что, несмотря на низкое значение усредненной константы скорости сорбции ( $K_s$ ), сорбция ионов  $\text{Cd(II)}$  не нулевая при высокой скорости потока 122 к.о./ч, что предполагает наличие быстрых сорбционных центров.

С применением модели РКС-Д для обработки кинетических кривых сорбции (рисунки 22 А-В) и модели РКС для обработки выходных кривых сорбции (рисунки 23 А и 24 А, Б) были рассчитаны РКС функции для сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$  и  $\text{Cd(II)}$  на криогеле ПЭИ-БД 1:4. Представленные в виде изолиний на рисунках 24 В и Г распределения сорбционных центров в пространстве констант скоростей

сорбции/десорбции показывают, что, исходя из функций РКС, полученных из кинетических кривых, можно ожидать значительную разницу в зависимости эффективности сорбции этих ионов от скорости потока, что полностью подтверждается характером выходных кривых сорбции. Из рисунка 24 В видно, что основные группы сорбционных центров для ионов Zn(II) лежат в области более высоких скоростей сорбции, но меньшей аффинности, чем для ионов Cu(II). В результате эффективность сорбции ионов Zn(II) (рисунок 24 А) намного меньше зависит от скорости потока, чем это наблюдается для ионов Cu(II) (рисунок 23 А).

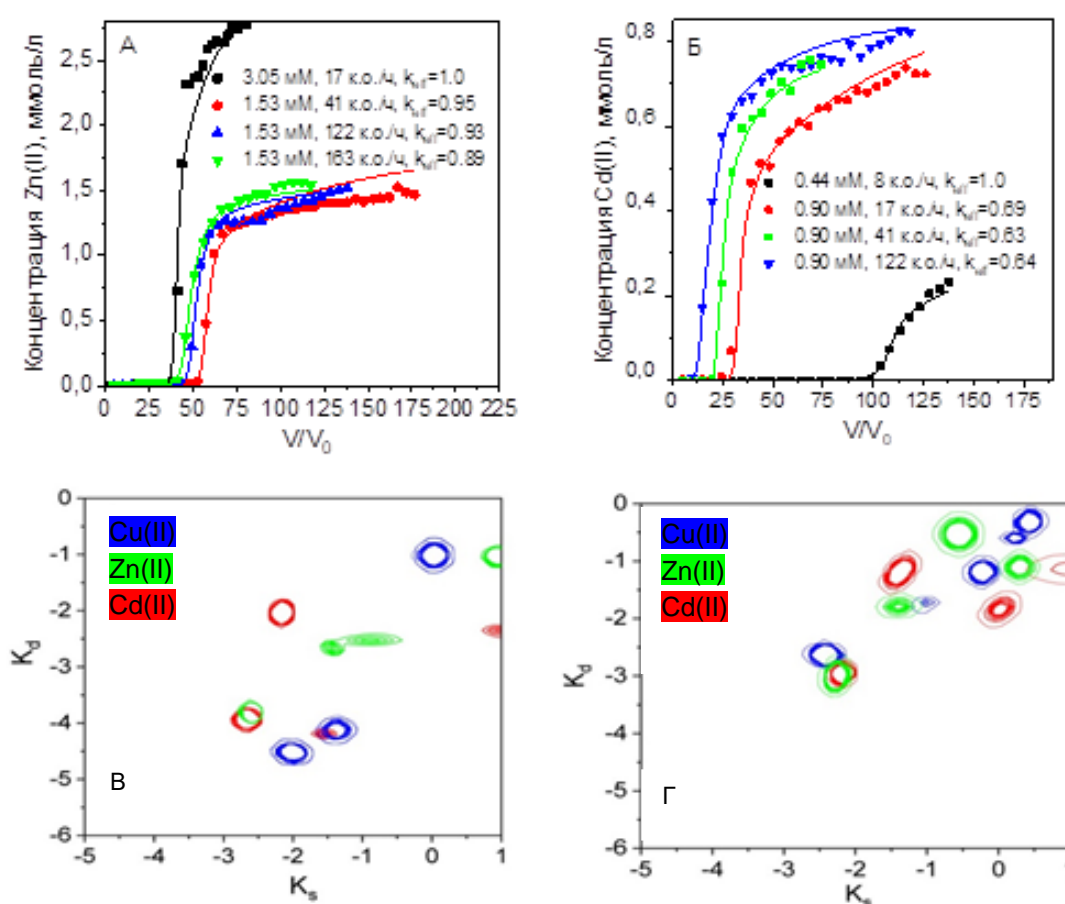


Рисунок 24 – Выходные кривые сорбции ионов Zn(II) и Cd(II) на монолитном криогеле ПЭИ-БД 1:4 (А и Б, соответственно): точки – экспериментальные данные, линии – модель РКС. Изолинии распределения адсорбатов по сорбционным центрам криогеля ПЭИ-БД 1:4 в пространстве констант скоростей сорбции ( $K_s$ ) и десорбции ( $K_d$ ), рассчитанные из кинетических кривых сорбции в статических условиях (В) и выходных кривых сорбции в динамических условиях (Г). Сорбция проводилась из водных растворов (рН 5, + 23 °С)

Можно отметить, что наличие «быстрых» центров определялось для всех ионов, включая Cd(II), при расчете из обоих наборов данных. Однако, при применении модели РКС к данным, полученным в динамическом режиме, не удастся надежно разделить «медленные» сорбционные центры для разных ионов (рисунок 24 Г), наиболее вероятно, из-за того, что «медленные» центры вносят намного меньший вклад в выходные кривые сорбции из-за неравновесных условий сорбции в колонке при больших скоростях потока. Это особенно важно для ионов Cd(II), для которых расчетные коэффициенты эффективности колонки ( $k_{\text{eff}}$ ) оказались значительно ниже, чем для ионов Cu(II) и Zn(II). Поскольку ожидается, что дефекты монолитных криогелей будут одинаково влиять на сорбцию всех ионов, можно заключить, что низкое значение  $k_{\text{eff}}$  в данном случае отражает неполное задействование «медленных» сорбционных центров в условиях эксперимента.

Анализ изолиний (рисунки 24 В и Г) показывает также наличие для ионов Cu(II) и Zn(II) двух типов «быстрых» центров сорбции с близкими константами скорости сорбции, но разной аффинностью, что позволяет предположить, что в зависимости от условий эксперимента преимущественно может сорбироваться тот или другой ион, что объясняет экспериментальные данные в работе [152] по преимущественной сорбции ионов Zn(II) в присутствии ионов Cu(II) на коротком временном промежутке. В то же время, заключение о преимущественной сорбции ионов металлов на ПЭИ в следующем порядке Cu(II) > Zn(II) > Cd(II), которое было сделано в работе [121], кажется спорным, по крайней мере для того типа ПЭИ, который использовался в нашей работе.

В таблице 11 приведены результаты сорбции ионов металлов в статическом режиме из двухкомпонентных систем для следующих пар Cu(II)/Cd(II), Cu(II)/Zn(II), Zn(II)/Cd(II). Полученные данные демонстрируют преимущественную сорбцию ионов Cu(II) над Cd(II) и Zn(II) на криогеле ПЭИ-БД 1:4 (смеси № 1 и 2, 3 и 4, соответственно), но почти сопоставимую аффинность сорбента к ионам Cd(II) и Zn(II) в условиях квазиравновесия (смесь № 5 и 6). Хотя средняя константа скорости сорбции ионов Cd(II) ниже, чем ионов Zn(II) (таблица



9), существует определенная доля центров сорбции ионов Cd(II) с более высокой константой скорости, а также с большей аффинностью (рисунки 24 В и Г). Это позволяет предполагать, что соотношение ионов металлов в фазе сорбента при извлечении из двухкомпонентной смеси в динамическом режиме будет зависеть от скорости потока и степени заполнения сорбента.

Таблица 11 – Статическая сорбционная емкость (ССЕ) криогеля ПЭИ-БД 1:4 по ионам Cu(II), Zn(II), и Cd(II), сорбция из двухкомпонентных систем при соотношении сорбент:раствор 1:1000 и времени контакта 72 часа

Смесь #	Адсорбат		C <sub>0</sub> , ммоль/л	ССЕ, ммоль/г	M1/M2 мольное соотношение	
					раствор	сорбент
1	M1	Cu(II)	3.77	1.93	1:1.09	23.5:1
	M2	Cd(II)	4.14	0.08		
2	M1	Cu(II)	1.88	1.76	1:1.09	8.8:1
	M2	Cd(II)	2.07	0.20		
3	M1	Cu(II)	3.66	2.00	1:1.15	33.3:1
	M2	Zn(II)	4.21	0.06		
4	M1	Cu(II)	1.83	1.66	1:1.15	5.13:1
	M2	Zn(II)	2.12	0.32		
5	M1	Zn(II)	4.18	0.72	1:1	1:0.72
	M2	Cd(II)	4.13	1.00		
6	M1	Zn(II)	2.09	0.71	1:1	1:1.11
	M2	Cd(II)	2.06	0.79		

На рисунке 25 показаны выходные кривые сорбции ионов Zn(II) и Cd(II) на криогеле ПЭИ-БД 1:4 из эквимольных смесей при скоростях потока 17 к.о./ч и 163 к.о./ч. Можно заметить, что при обеих скоростях потока присутствие ионов Zn(II) не повлияло значительно на положение точки проскока ионов Cd(II). Положение точки проскока ионов Zn(II) при скорости потока 163 к.о./ч хорошо согласовывалось с прогнозом для неконкурентной сорбции из эквимольной смеси; однако, при прохождении объема раствора, соответствующего ~40 % заполнению центров сорбции Zn(II), наблюдали резкое увеличение концентрации Cd(II) в растворе с превышением его исходной концентрации в смеси, что говорит о вытеснении ионов Cd(II) ионами Zn(II) из «быстрых» сорбционных центров.

При низкой скорости потока (17 к.о./ч), когда и «быстрые» и «медленные» центры могут участвовать в сорбции обоих ионов, резкое увеличение

концентрации Cd(II) в растворе при той же степени заполнения сорбционных центров ионами Zn(II) не наблюдали (рисунок 25). В результате мольное соотношение Zn/Cd в фазе сорбента после проскока Zn(II) составило 2.89 и 5.55 для скоростей потока 17 к.о./ч и 163 к.о./ч, соответственно, что значительно отличается от соотношения при сорбции в статических условиях (таблица 11, смеси № 5 и 6). Поскольку из полученных результатов очевидно, что во времени происходит перераспределение ионов Zn(II) и Cd(II) между центрами с разной скоростью сорбции и аффинностью, можно сделать вывод, что сорбция этих ионов на криогеле ПЭИ-БД 1:4 является конкурентной.

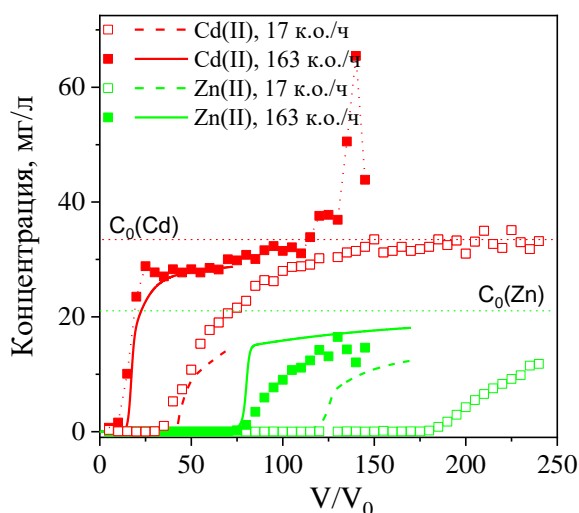


Рисунок 25 – Выходные кривые сорбции ионов Zn(II) и Cd(II) на криогеле ПЭИ-БД 1:4 из двухкомпонентных систем (начальные концентрации Zn(II) – 20.3 мг/л, Cd(II) – 33.9 мг/л, pH 5): точки – экспериментальные данные, линии – модель РКС с использованием функции РКС, рассчитанной из кинетических кривых сорбции (см. раздел 4.2.5) для случая неконкурентной сорбции ионов

#### ***4.2.5 Прогностическое моделирование выходных кривых сорбции с применением модели РКС-Д***

Целью сорбции в динамических условиях может быть как разделение и концентрирование, так и извлечение одного или нескольких компонентов из смеси для достижения требуемой глубины очистки. Очевидно, условия сорбции будут определяться составом раствора и задачами в конкретных областях применения. Как отмечалось в литературном обзоре, 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 рисунках 26 А-В представлены результаты моделирования выходных кривых сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ , и  $\text{Cd(II)}$  с использованием такого подхода. Скорости потока и концентраций адсорбатов при моделировании соответствовали параметрам в реальных экспериментах (рисунки 23 и 24).

Видно, что модель РКС-Д для монолитного криогеля позволяет достаточно точно предсказывать точки проскока при разных скоростях потока для сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ , and  $\text{Cd(II)}$  на монолитном криогеле ПЭИ, используя кинетические характеристики сорбционных центров, рассчитанные с применением модели РКС-Д из кинетических кривых сорбции (рисунки 26А-В). Однако, форму выходных кривых сорбции удалось хорошо предсказать только для начальной концентрации ионов  $\text{Cu(II)}$  3.15 и 6.25 ммоль/л при скорости потока 17 к.о./ч из набора данных #2 (рисунок 23 Б) и для ионов  $\text{Zn(II)}$ . Причина этого несоответствия понятна из распределений констант скоростей сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$ , рассчитанных для разных наборов данных (рисунок 23 Г), из которых видно, что распределения, полученные для функций  $\text{РКС}_{\text{статика}}$  и  $\text{РКС}_{\text{набор\#2}}$ , имеют сопоставимый вклад «медленных» и «быстрых» сорбционных центров. При высоких скоростях потока работают только «быстрые» сорбционные центры, однако в модельной кривой учитывается вклад медленных центров, в результате чего крутизна выходной кривой уменьшается, и форма реальной и модельной кривой не совпадают (рисунок 26 А).

Наибольшие отклонения в форме модельных и экспериментальных выходных кривых сорбции наблюдали для ионов  $\text{Cd(II)}$  (рисунок 26 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 (рисунок 24 В), но не вносят значительного вклада в сорбцию в динамических условиях.

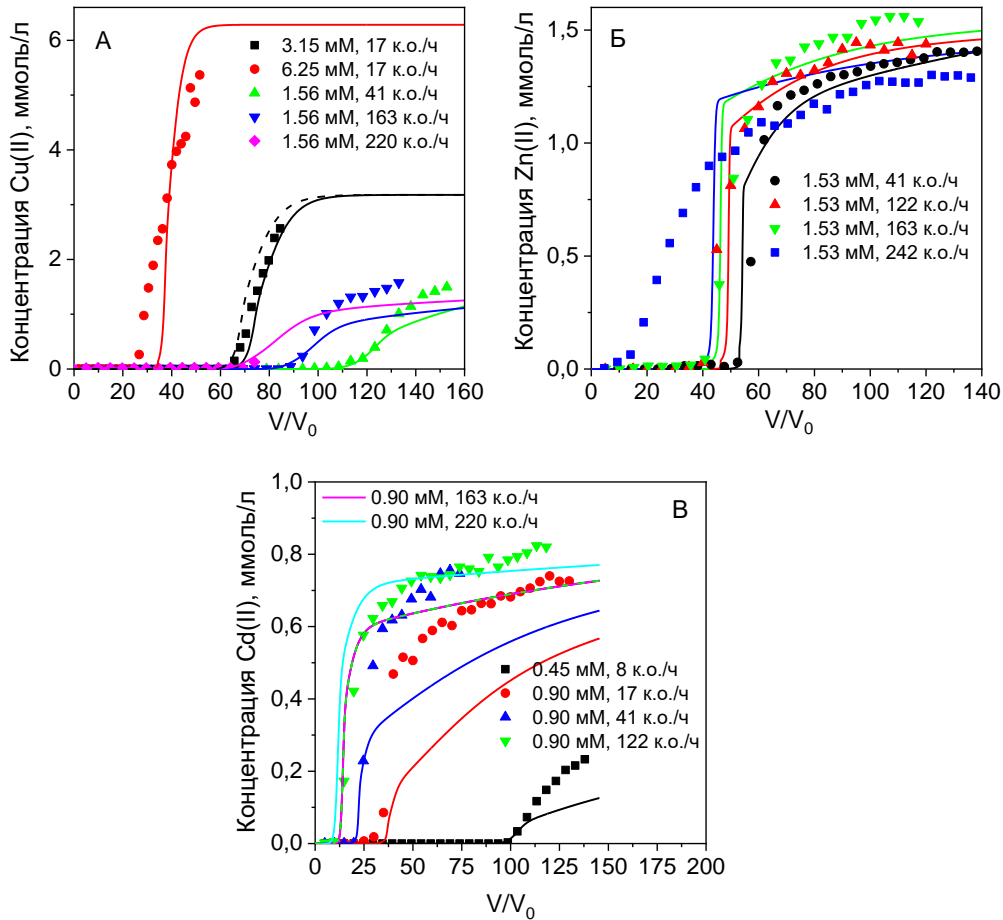


Рисунок 26 – Выходные кривые сорбции ионов металлов на монолитном криогеле ПЭИ-БД 1:4: А – Cu(II), Б – Zn(II), В – Cd(II). Точки – экспериментальные данные, линии – модель РКС с использованием функции РКС, рассчитанной из данных в статических условиях сорбции по модели РКС-Д (РКС<sub>статика</sub>),

$$k_{\text{eff}} = Q_{\text{max(динамика)}} / Q_{\text{max(статика)}}$$

Можно заметить (таблицы 9 и 12), что статическая ( $Q_{\text{max(статика)}}$ ) и полная динамическая ( $Q_{\text{max(динамика)}}$ ) сорбционные емкости не равны для всех исследованных ионов. Таким образом, значения сорбционной емкости при подстановке функции РКС-Д, полученной из данных в статических условиях, в модель РКС для моделирования выходной кривой сорбции в динамике, требует корректировки, что можно сделать с использованием коэффициента эффективности, как показано на рисунке 26. На практике, корректировку можно осуществлять по единственной снятой выходной кривой сорбции для самой низкой скорости потока, после чего удастся предсказать зависимость эффективности сорбции от скорости потока для произвольных параметров колонки и составов

раствора. Можно отметить, что при доминировании «быстрых» центров сорбции этот этап прогностического моделирования не требуется. Модельная выходная кривая сорбции  $\text{Cu(II)}$  для скорости потока 220 к.о./ч, которую не использовали на в наборе данных #1 для расчета функции РКС, показала, тем не менее, хорошее совпадение экспериментального и прогнозируемого положения точки проскока (рисунок 26 А).

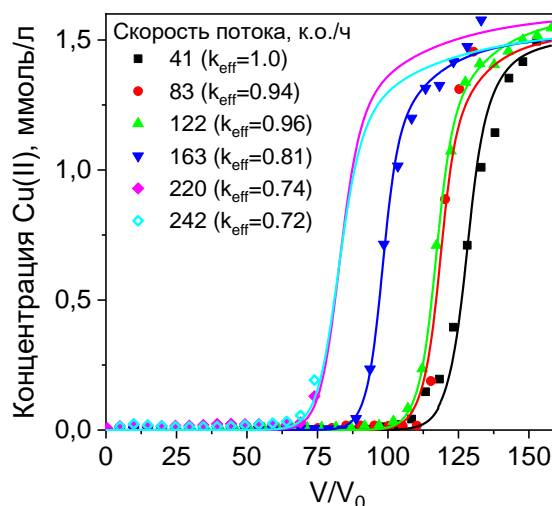


Рисунок 27 – Выходные кривые сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$  на монолитном криогеле ПЭИ-БД 1:4 (внутренний диаметр колонки – 0,48 см, высота слоя – 6 см): точки – экспериментальные данные; сплошные линии – прогностическая модель РКС (функция РКС рассчитана для набора данных #1 в статических условиях сорбции),  $k_{\text{eff}}$  были подогнаны для обеспечения соответствия модели экспериментальным данным

Для сравнения мы использовали функцию РКС (набор данных #1) для моделирования выходных кривых сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$  при скоростях потока 220 и 242 к.о./ч (рисунок 27), хорошее совпадение теории и эксперимента обеспечивалось при  $k_{\text{eff}}$  равном 0,74 и 0,72 соответственно. Однако видно, что полную выходную кривую снять не удалось из-за роста сопротивления. Косвенно это может свидетельствовать о возникновении эксплуатационных дефектов, с которыми может быть связано и значительное отличие экспериментальной и модельной выходных кривых сорбции ионов  $\text{Zn(II)}$  при скорости потока 242 к.о./ч (рисунок 26 Б). Для подтверждения этой гипотезы после сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$  при

скоростях потока 79 и 220 к.о./ч, колонку регенерировали 0.1 М раствором  $\text{HNO}_3$ , переводили в форму свободного основания и проводили второй цикл сорбции. После сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$  при скорости потока 79 к.о./ч была отмечена минимальная разница между выходными кривыми в первом и втором циклах, (рисунок 28 А), тогда как после сорбции при скорости потока 220 к.о./ч эффективность регенерированной колонки резко падала (рисунок 28 Б).

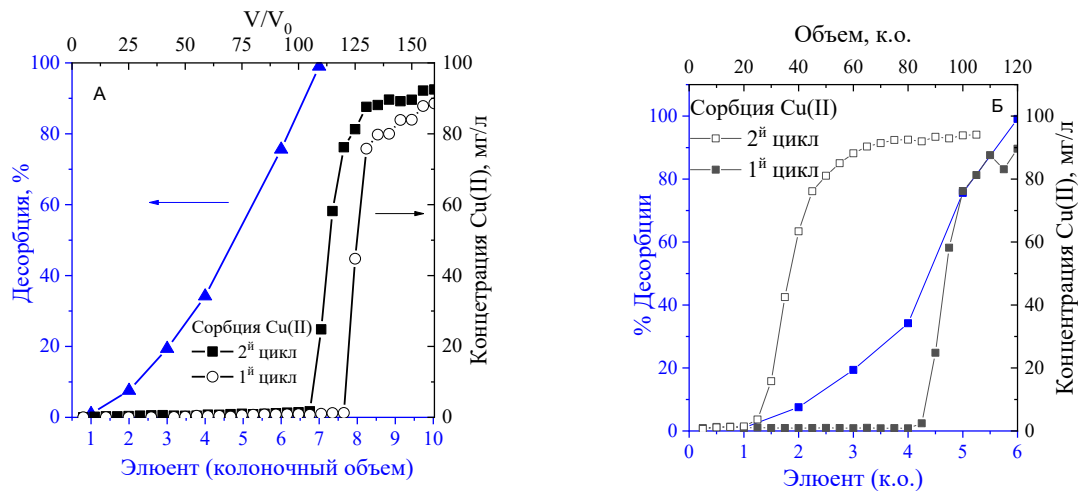


Рисунок 28 – Выходные кривые сорбции ионов  $\text{Cu(II)}$  на монолитном криогеле ПЭИ-БД 1:4 в первом цикле сорбции и во втором цикле (после регенерации 0.1М раствором  $\text{HNO}_3$ : при скорости потока адсорбата 79 к.о./ч (А) и 200 к.о./ч (Б)

Таблица 12 – Положение точек прорыва и полные динамические сорбционные емкости (ПДСЕ) для сорбции ионов металлов на монолитном криогеле ПЭИ-БД 1:4

	$C_0$ , ммоль/л	Скорость потока, к.о./ч	Точка прорыва (5 % от начальной концентрации), к.о.	ПДСЕ, ммоль/г*
$\text{Cu(II)}$	1.56	41	106	2.42
$\text{Cu(II)}$	1.56	122	88	2.33
$\text{Cu(II)}$	1.56	163	88	1.87
$\text{Cu(II)}$	6.25	41	30	2.65
$\text{Cu(II)}$	3.15	17	75	2.81
$\text{Zn(II)}$	1.53	17	57	1.70
$\text{Zn(II)}$	1.53	25	41	1.19
$\text{Zn(II)}$	1.53	163	39	1.10
$\text{Zn(II)}$	1.53	242	16	0.9
$\text{Cd(II)}$	0.9	17	31	0.69
$\text{Cd(II)}$	0.9	41	25	0.39
$\text{Cd(II)}$	0.9	122	15	0.37

\*Определены из экспериментальных кривых с рисунков 23 и 24

Таким образом, результаты прогностического моделирования доказывают, что кинетические и емкостные характеристики сорбционных центров,

рассчитанные с применением модели РКС-Д из экспериментальных данных в статических условиях, действительно, могут быть использованы для прогнозирования положения точки проскока и зависимости эффективности сорбции от скорости потока в широком диапазоне концентраций [154]. С применением этого подхода для сорбентов с большим вкладом «быстрых» центров сорбции или для сорбции при низких скоростях потока возможно прогнозирование не только положения точки проскока, но и формы всей выходной кривой сорбции.

## ГЛАВА 5 КОМПОЗИТНЫЕ КРИОГЕЛИ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ ИОНОВ ЦЕЗИЯ И РТУТИ

### 5.1 Композитные криогели, содержащие ферроцианиды переходных металлов

#### 5.1.1 Получение и характеристики композитных криогелей для извлечения ионов цезия

Сорбенты на основе ферроцианидов переходных металлов для извлечения радионуклидов цезия хорошо известны, их сорбционные свойства детально исследованы [155–161] многие материалы коммерчески доступны. Обычно ферроцианиды получают в виде мелкодисперсных порошков, которые не подходят для применения в сорбционных колонках из-за высокого гидравлического сопротивления и малой механической прочности [155, 161–163]. Эти проблемы решают путем иммобилизации ферроцианидов в механически стабильные неорганические [155] или полимерные [157, 162–165] матрицы.

Органо-неорганические композитные материалы, содержащие ферроцианиды, привлекают внимание благодаря возможности контролировать кинетические свойства сорбентов, используя в качестве носителей волокна и пористые гранулы [163, 165], также такие композиты проще утилизировать, чем сорбенты с неорганической матрицей, которые имеют свои преимущества. Такие композиты могут быть получены путем соосаждения коллоидов ферроцианидов переходных металлов и полимера в растворе [163] или суспензии [165]; внесением *ex situ* полученного порошка ферроцианида в смесь для полимеризации при получении ионо-обменных смол или внедрением в инертную пористую матрицу с использованием полимерных связующих [162]. Еще одним способом получения композитных материалов на основе полимерных ионообменных материалов является проведение последовательных ионообменных реакций с прекурсорами неорганических сорбентов [157]. Применимость последнего подхода была продемонстрирована на примере получения композитного криогеля N-(2-



карбоксиил)хитозан/ферроцианид  $\text{Co(II)}$ , который обеспечил высокую эффективность извлечения ионов цезия в динамических условиях при скорости потока до 40 к.о./ч [78]. Применение этого материала при более высоких скоростях потока ограничивалось низким модулем Юнга ( $6 \pm 2$  кПа). Известен также пример иммобилизации ферроцианида никеля-калия в пористых хитиновых дисках, полученных лиофильной сушкой, которые укладывали стопкой в колонку и многократно рециркулировали через них очищаемый от радионуклидов цезия раствор [166]. Из-за нарушения монолитности сорбента эффективность сорбции в динамических условиях была намного ниже, чем для монолитного криогеля N-(2-карбоксиил)хитозан/ферроцианид  $\text{Co(II)}$  [78].

Криогели ПЭИ могут быть более дешевой альтернативой дорогим матрицам на основе карбоксиалкилхитозана и хитина. Дополнительным преимуществом является высокий положительный заряд поверхности криогелей ПЭИ в широком диапазоне pH (рисунок 11), что может быть использовано для получения композита путем осаждения отрицательно заряженных коллоидов ферроцианидов в макропорах криогеля.

С целью разработки наиболее приемлемого подхода к получению полимер-неорганических широкопористых композитных сорбентов для применения в технологиях водоочистки «point of use» и аналитическом концентрировании мы оценили эффективность трех методов, схематично представленных на рисунке 29.

Метод 1, заключающийся в проведении последовательных ионообменных реакций с прекурсорами неорганических сорбентов, был опробован для ферроцианидов  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$  и  $\text{Co(II)}$ , из которых только для ферроцианида цинка была отмечена высокая эффективность извлечения ионов цезия (таблица 13). В этом случае количество ферроцианида в матрице определяется сорбционной емкостью криогеля по иону металла.

Метод 2 заключается в диспергировании полученных *ex situ* наночастиц ферроцианида переходного металла в растворе полимера и сшивающего реагента с последующей заморозкой для получения композитного криогеля. В этом случае можно контролировать содержание неорганической фазы в композите, но

осаждение наночастиц сорбента в процессе стадий заморозки и сшивки может привести к неравномерному распределению неорганической фазы в пористой полимерной матрице.

Метод 3 (рисунок 29) отличается тем, что последовательные ионообменные реакции проводятся в растворе полимера, а ковалентная сшивка осуществляется как в методе 2. По сравнению с методом 2, такой подход выигрывает за счет стабилизации полимером формирующихся наночастиц [167].

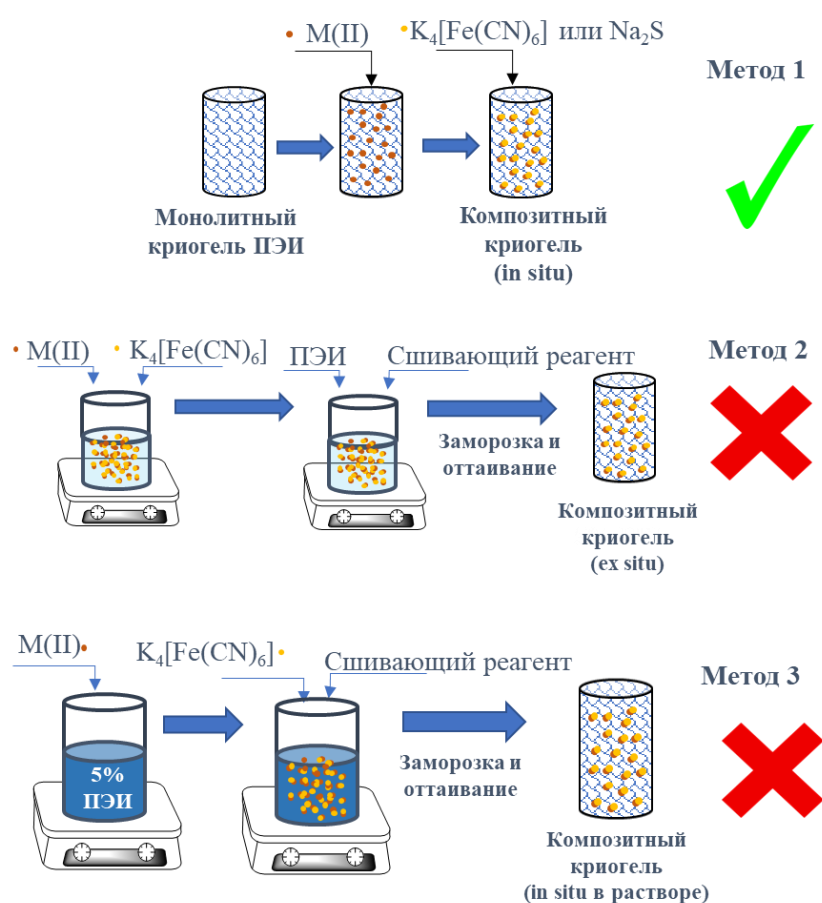


Рисунок 29 – Схемы получения композитных криогелей, модифицированных ферроцианидами и сульфидами переходных металлов

Из рисунков 30 А и Б видно, что модификация криогеля ПЭИ по методу 1 не приводит к изменению пористой структуры. На поверхности криогеля, содержащего ферроцианиды цинка (ZnFC), визуализировались скопления наночастиц ZnFC ( $516 \pm 146$  нм) и их агрегатов размером более 3 мкм. При этом

поверхность композита, содержащего ферроцианид меди (CuFC), при том же разрешении микроскопа оставалась гладкой, аналогичную картину наблюдали для композитов, содержащих ферроцианиды Co(II) и Ni(II) (CoFC и NiFC, соответственно). Анализ элементного состава композитов методом энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии во всех случаях подтвердил равномерное распределение Cu/ Zn/ Ni/ Co и Fe с атомными отношениями, близкими к теоретическому значению 2. Только в случае криогеля ПЭИ/ZnFC было обнаружено значительное количество калия, что подтверждает формирование смешанного ферроцианида калия-цинка (таблица 13).

Таблица 13 – Элементный состав композитных криогелей, содержащих ферроцианиды (FC) переходных металлов, и их сорбционная активность по отношению к ионам Cs<sup>+</sup>

Композитный криогель	M <sup>a</sup> , мг/г	M, ат%	Fe, ат %	K, ат %	Состав ферроцианида	Эффективность удаления Cs <sup>+</sup> <sup>б</sup> , %
ПЭИ/CuFC	134	66.70	33.28	0.02	Cu <sub>2</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	2
ПЭИ/ZnFC	114	58.21	31.35	10.44	Zn <sub>1.85</sub> K <sub>0.3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	84
ПЭИ/NiFC	59	65.49	32.82	1.69	Ni <sub>1.99</sub> K <sub>0.02</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	5
ПЭИ/CoFC	29	65.31	32.77	1.92	Co <sub>1.99</sub> K <sub>0.02</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	0

<sup>a</sup> Содержание Cu(II), Zn(II), Ni(II), или Co(II) в композитном криогеле;  
<sup>б</sup> Эффективность удаления Cs<sup>+</sup> из растворов с концентрацией 20 мгCs/л (pH~6) при соотношении Т : Ж 1:1000

Из-за нестабильности ферроцианидов в щелочной среде в растворе ПЭИ (pH ~11) наночастицы ферроцианида цинка (ZnFC) формировались сразу же после добавления раствора K<sub>4</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] к раствору комплекса Zn(II)-ПЭИ, но растворялись за десятки секунд. Понижение pH раствора ПЭИ до 7.4 позволило получить стабильную дисперсию наночастиц, в которую добавляли сшивающий реагент и замораживали. После оттаивания композитный криогель был проницаем для потока, но анализ методом сканирующей электронной микроскопии показал значительные отличия в морфологии между композитными криогелями, полученными методами 1 и 2 (рисунок 30 В). Хотя типичная макропористая структура криогеля ПЭИ сохранялась, большие вторичные поры размером от 1 до

15 мкм образовались в стенках. Атомное отношение Zn/Fe в композите варьировалось в широком диапазоне, на большинстве участков цинк находился в нестехиометричном избытке, достигая атомного отношения Zn/Fe 15 [168]. Общее содержание Zn и Fe было значительно ниже, чем в композитах, полученных Методом 1 и 2, хотя количества вводимых прекурсоров ( $Zn(II)$  и  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ) было одинаковым для всех методов получения. Наиболее вероятно, что на этапе сшивки (7 дней) нанокристаллы ферроцианда цинка растворялись в присутствии ПЭИ и в большей степени играли роль темплата, чем сорбционно активного компонента, из чего был сделан вывод, что метод 3 не подходит для получения композитного сорбента такого состава.

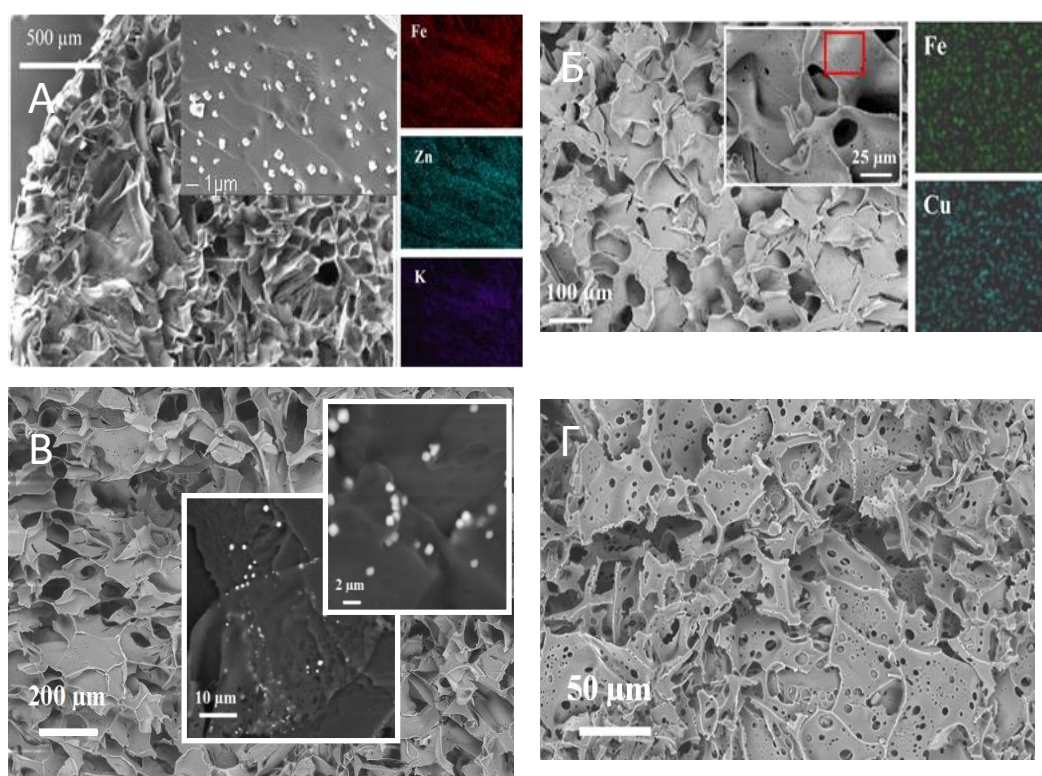


Рисунок 30 – СЭМ изображения и картирование по элементам композитных криогелей ПЭИ-БД 1:4, содержащих ферроцианид цинка (А) и меди (Б), полученных методом 1, и криогелей ПЭИ-БД 1:4, содержащих ферроцианид цинка, полученных методом 2 (В) и методом 3 (Г)

Таким образом, для получения композитных сорбентов на основе ПЭИ и ферроцианидов переходных металлов наиболее подходящим является метод 1. При этом на примере криогеля полиаллиламина мы показали [169], что модификация

может осуществляться и осаждением коллоидов ферроцианидов на поверхности, но в случае ПЭИ применение этого способа осложнялось жесткостью криогеля и нарушением прилегания монолитного материала к стенкам колонки.

При получении композита методом 1 достигалось равномерное распределение неорганической фазы по всей поверхности криогеля, что является важным преимуществом метода получения композитов *in situ* [168]. Сравнение набухания и механических свойств исходного криогеля ПЭИ и композита ПЭИ/ZnFC показало (рисунок 31), что присутствие наночастиц и их агрегатов несколько повышало жесткость, но незначительно влияло на общую степень набухания и вклады свободной (макропоры) и связанной (полимер) воды. Как ранее было показано для композитных криогелей [17, 22], внедрение неорганической фазы в пористую полимерную матрицу может иметь разнонаправленное влияние на механические свойства. Например, иммобилизация наночастиц  $\text{TiO}_2$  размером 6 нм в стенках криогеля привела к заметному увеличению модуля Юнга [22], тогда как включение более крупных частиц  $\text{TiO}_2$  (25-27 нм) приводило как к улучшению [17], так и к ухудшению [22] механических свойств композитов.

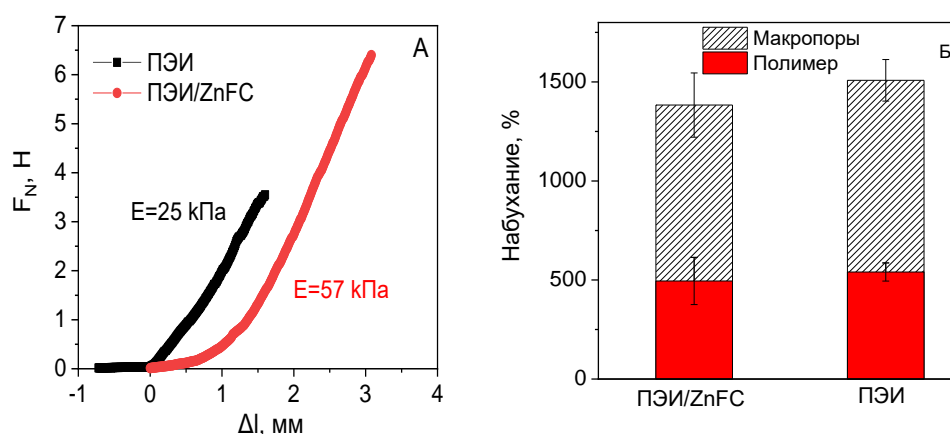


Рисунок 31 – Диаграмма сжатия (А) и набухания (Б) криогеля ПЭИ-БД 1:4 и композитного криогеля ПЭИ/ZnFC, полученного на его основе методом 1

Однако, даже небольшое изменение степени набухания композитного криогеля может повлиять на увеличение модуля Юнга, поскольку механические свойства криогелей во многом зависят от количества воды. Следует отметить, что в наших предварительных экспериментах, направленных на контроль степени

заполнения сорбента с помощью регулирования степени сшивки ПЭИ (т.е. содержания свободных аминогрупп, способных связывать прекурсоры ионов металлов), было обнаружено, что сильносшитые и наименее набухающие криогели не могут применяться в колонках, поскольку увеличение жесткости после образования наночастиц *in situ* приводило либо к потере проницаемости, либо к сжатию криогеля и образованию пристеночных каналов в сорбционной колонке, и, таким образом, раствор проходил через эти каналы, а не через объем криогеля.

### 5.1.2 Сорбция $Cs^+$ на композитном криогеле ПЭИ/ZnFC

Хотя присутствие щелочных ионов (в основном  $K^+$ ) в ферроцианидах часто коррелирует с улучшением кинетики сорбции и увеличением сорбционной емкости, хорошая сорбционная активность композитного криогеля, содержащего только ферроцианид цинка, не может быть напрямую связана с образованием в этом случае смешанного ферроцианида (таблица 13). Ионный обмен ионов  $Cs^+$  на ионы  $K^+$  не является единственным возможным сорбционным механизмом [161]. Например, при сорбции ионов цезия на криогеле полиаллиламин/ферроцианид  $Cu(II)$ , полученном осаждением коллоидов ферроцианида в пористой матрице, в раствор при сорбции ионов  $Cs^+$  высвобождались ионы  $Cu^{2+}$  [169].

На рисунке 32 А показаны выходные кривые сорбции ионов  $Cs^+$  на монолитном криогеле ПЭИ/ZnFC, полученном методом 1. Во всех случаях остаточная концентрация цезия в выходящих растворах до точки проскока была ниже предела обнаружения ААС ( $<0.1$  мг/л), таким образом, эффективность извлечения  $Cs^+$  составила более 99.5 %. Наблюдаемые при высоких скоростях потока ( $100$  к.о./ч =  $5.53$  м/ч) крутые выходные кривые с резким подъемом концентрации адсорбата после проскока типичны для сорбции без значительных диффузионных затруднений, что отличает композитные криогели ПЭИ/ZnFC от ранее рассмотренных композитных криогелей, которые демонстрируют выходные кривые без начального горизонтального участка даже при более низких линейных скоростях [77, 170].

Высвобождение ионов  $K^+$  в раствор (рисунок 32 Б) предполагает, что ионный обмен между ионами  $Cs^+$  в растворе и ионами  $K^+$  в решетке  $Zn_{1.85}K_{0.3}[Fe(CN)_6]$  вносит значительный вклад в сорбционный механизм на композите ПЭИ/ZnFC (метод 1) в динамических условиях. Однако, статическая сорбционная емкость (0.36 ммоль/г), определенная из изотермы сорбции  $Cs^+$  (рисунок 32 Г), выше, чем полная динамическая сорбционная емкость (0.26 ммоль/г), определенная из выходных кривых сорбции (рисунок 32 А), и выше значения 0.31 ммоль/г, которое можно ожидать, исходя из содержания ферроцианида цинка-калия в композите  $Zn_{1.85}K_{0.3}[Fe(CN)_6]$  (таблица 13). Наиболее вероятно, что ионнообменный механизм реализуется именно на «быстрых» сорбционных центрах, которые вносят основной вклад в динамических условиях при высоких скоростях потока. Однако, при продолжительном времени сорбции, другие механизмы сорбции или другие сорбционные центры могут вносить свой вклад в статическую сорбционную емкость. Присутствие сорбционных центров с разными энергиями сорбции в композите, содержащем калий-никелевые ферроцианиды, было предположено в статье [170].

Применение модели РКС к анализу выходных кривых сорбции ионов  $Cs^+$  на композите ПЭИ/ZnFC, полученных при разной начальной концентрации цезия (метод 1, рисунок 32 А), позволило обнаружить два типа сорбционных центров с разницей в константах скоростей сорбции более чем на 1 логарифмическую единицу (рисунок 32 В). Наиболее вероятно, что вклад «медленных» центров не был значительным при сорбции в динамических условиях, но эти центры учитывались в модели РКС при расчете полной сорбционной емкости; в результате, теоретическая сорбционная емкость, рассчитанная из РКС функции для данных, полученных в динамических условиях, хорошо согласовывалась с экспериментальной изотермой сорбции (рисунок 32 Г).

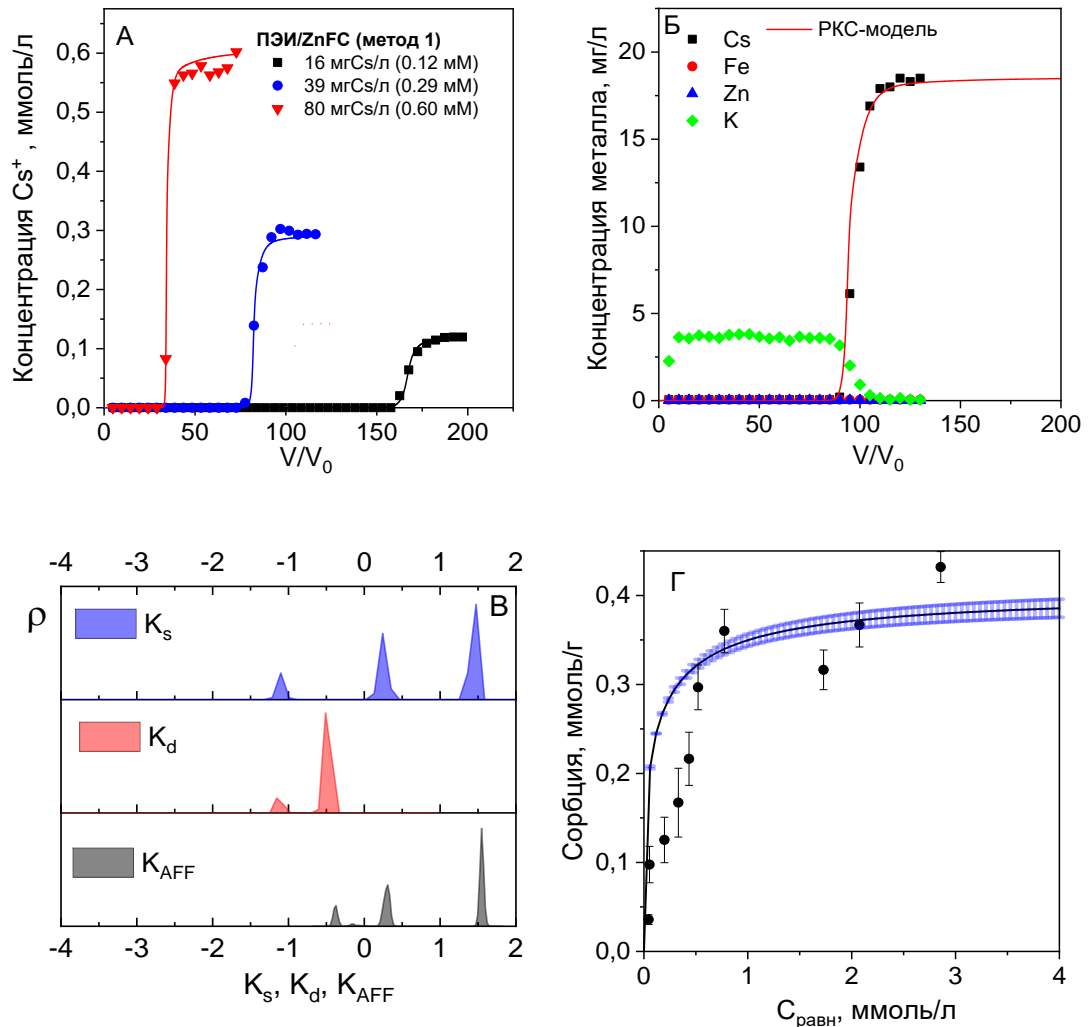


Рисунок 32 – Выходные кривые сорбции ионов Cs<sup>+</sup> на композитном криогеле ПЭИ/ZnFC, полученном методом 1, точки – экспериментальные данные, линии – модель РКС: исходные концентрации указаны на графике, скорость потока – 100 к.о./ч, рН 5 (А); концентрация цезия – 19 мг/л, скорость потока – 145 к.о./ч, рН 5 (Б). Распределения центров сорбции Cs<sup>+</sup> криогеля ПЭИ/ZnFC по константам скорости сорбции, десорбции и константам аффинности (В). Изотерма сорбции ионов Cs<sup>+</sup> на криогеле ПЭИ/ZnFC: точки – экспериментальные данные, линии – модель РКС (Г)

Стоит отметить, что изучение сорбции на композитном криогеле в статических условиях при длительном времени контакта было осложнено постепенным разрушением материала с высвобождением наночастиц ферроцианида в раствор. Поэтому, в отличие от экспериментов по сорбции ионов тяжелых металлов, большие экспериментальные ошибки на начальном участке изотермы сорбции и отклонения между РКС моделью и экспериментальными данными можно объяснить разрушением композита и переходом в раствор не



отделяемых фильтрованием наноразмерных частиц ферроцианида с сорбированными ионами цезия.

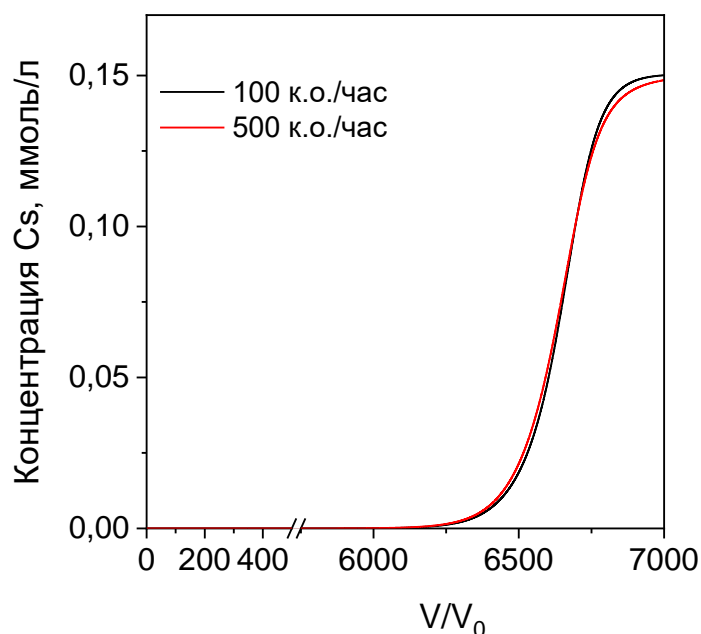


Рисунок 33 – Теоретические (РКС модель) выходные кривые сорбции ионов Cs<sup>+</sup> на композите ПЭИ/ZnFC, полученном Методом 1, 19 мгCs/л (0.14мМ), диаметр монолитной колонки 3 см, высота слоя 1.2 см

Моделирование выходных кривых сорбции ионов Cs<sup>+</sup> на криогеле ПЭИ/ZnFC с использованием модели РКС показало (рисунок 33), что константа скорости сорбции достаточно высока для обеспечения эффективного извлечения Cs<sup>+</sup> при скоростях потока до 500 к.о./ч. Однако, помимо скорости сорбции, важным лимитирующим фактором может быть механическая стабильность композита, т.е. возникновение эксплуатационных дефектов из-за разрушения пористой структуры, как ранее наблюдалось для сорбции ионов Zn(II) и Cu(II) на криогелях ПЭИ при скорости потока 242 к.о./ч (линейная скорость 13.3 м/ч).

### 5.1.3 Извлечение Cs-137 композитным криогелем ПЭИ/ZnFC

Для избежания влияния эксплуатационных дефектов оценка эффективности извлечения радионуклида Cs-137 криогелем ПЭИ/ZnFC изучалась при объемных скоростях потока до 880 мл/ч. На рисунке 34А показано, что увеличение скорости

от 40 до 880 мл/ч не оказывает систематического влияния на коэффициент очистки. Более точные расчеты коэффициента очистки ограничивались чувствительностью спектрометра, но слабые сигналы при 662 кэВ в  $\gamma$ -спектрах, соответствующие излучению Cs-137, были обнаружены только для растворов, очищавшихся при скоростях потока 345 и 880 мл/ч, при скорости 40 мл/ч пиков не наблюдалось (рисунок 34 Б).

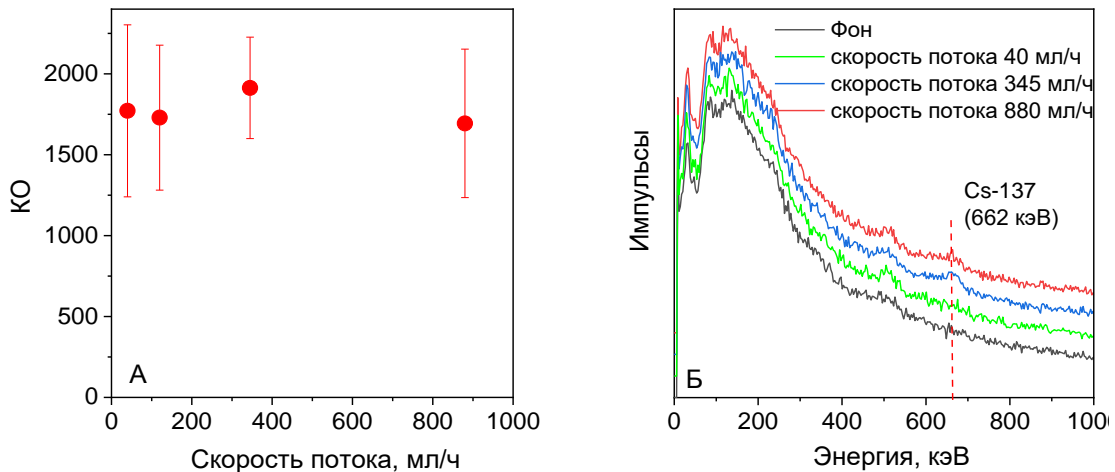


Рисунок 34 – Зависимость коэффициента очистки (КО) от скорости потока при извлечении Cs-137 композитным криогелем ПЭИ/ZnFC (А) и  $\gamma$ -спектры очищенных растворов и фона (Б). Параметры монолитной колонки: внутренний диаметр – 3 см, высота слоя – 1.2 см

Эти данные демонстрируют перспективы применения и преимущества криогеля ПЭИ/ZnFC по сравнению с пористыми хитиновыми дисками с иммобилизованными наночастицами  $K_2Ni[Fe(CN)_6]$ , которые были эффективны в статических условиях, но не обеспечивали высокие коэффициенты очистки даже при малых линейных скоростях потока (0.3 м/ч) без рециркуляции раствора [170].

Дополнительно для извлечения радионуклидов Cs-137 были протестированы колонки той же геометрии, как и в экспериментах при скоростях потока 40, 80, 120 мл/ч (рисунок 32 А, линейные скорости потока – 2.21, 4.22 и 6.63 м/ч соответственно). Во всех случаях остаточная  $\gamma$ -активность в очищенных растворах соответствовала фоновому уровню. Таким образом, можно сделать вывод, что эффективное удаление Cs-137 композитным криогелем ПЭИ/ZnFC, полученным методом 1, может быть достигнуто при скорости потока не менее 6.6 м/ч.

## 5.2 Композитные криогели, содержащие сульфиды переходных металлов

### 5.2.1 Сорбционные материалы для извлечения ионов ртути

Ртуть является одним из наиболее токсичных поллютантов, в связи с чем за последние десятилетия были значительно ужесточены требования к ее содержанию в сточных водах, сбрасываемых в окружающую среду: Агентство по охране окружающей среды США установило ПДК по ртути в сбрасываемых водах на уровне 2 мкг/л [171]. ПДК по ртути в питьевой воде составляет 6 мкг/л по версии Всемирной организации здравоохранения (ВОЗ), и 0.5 мкг/л в Российской Федерации согласно СанПиН 1.2.3685-21.

За последние десятилетия было разработано и внедрено несколько технологий извлечения ртути из водных сред [172] – химическое осаждение [173], электролиз [174], мембранное разделение [175] и адсорбция [181–184]. С точки зрения соотношения цена/качество, простоты оборудования и применимости в устройствах разного размера, адсорбция остается наиболее привлекательным методом извлечения ионов Hg(II). Учитывая высокую эффективность взаимодействия полиаминов с ионами Hg(II) в широком диапазоне pH, на их основе было разработано большое количество сорбентов [150, 175, 180–183]. Некоторые из этих материалов характеризуются достаточно высокой сорбционной емкостью, но плохая кинетика сорбции и недостаточная эффективность извлечения ртути при низких концентрациях (на уровне мкг/л) значительно ограничивают потенциал их применения.

Самым эффективным способом увеличения аффинности сорбентов к ионам ртути является введение серусодержащих функциональных групп или иммобилизация сульфидов металлов, например, наночастиц MoS<sub>2</sub> [172, 184–186]. Однако, в большинстве описанных примеров материалы получают трудоемкими способами в несколько стадий, а вопрос об их применимости в проточных сорбционных фильтрах остается открытым. Лишь несколько сорбентов с развитой пористой структурой были протестированы для извлечения ионов Hg(II) в динамических условиях [150, 186], хотя задачу разработки таких материалов

решали многие авторы [150, 182, 185–187]. Несмотря на растущую популярность криогелей для очистки воды при чрезвычайных ситуациях [188], в том числе, от соединений Hg(II) [187], отсутствуют примеры криогелей, применимых для быстрого и эффективного извлечения ртути до уровня ПДК.

Большинство исследований сорбции ионов ртути проводятся при концентрации на уровне десятков мг/л, и широкий круг материалов демонстрирует эффективность извлечения на уровне 90–99 % [150, 176, 183–186], однако требуемая глубина очистки до ПДК не достигается [176, 184–186]. Создание эффективных сорбентов может осуществляться за счет модификации известных мезо- и макропористых материалов путем повышения аффинности и селективности. В работе [176] прививкой органического лиганда к поверхности пористого кремнезема удалось получить материалы, обладающие высокой механической стабильностью и селективностью извлечения ионов ртути из реальных природных объектов. Допированный S- и N-содержащими функциональными группами оксид графена также показал более высокую эффективность извлечения ртути по сравнению с исходным материалом в статических условиях, которая, тем не менее, заметно снижалась в морской воде [185].

В таблице 14 приведены сравнительные характеристики некоторых материалов для извлечения ионов Hg(II).

Таблица 14 – Сорбционные характеристики материалов по ионам Hg(II)

Материал	Сорбционная емкость, мг/г		Исходная концентрация ртути, мг/л	Остаточная концентрация ртути, мг/л	Извлечение, %	
	ССЕ <sup>a</sup>	ДСЕ <sup>b</sup>				
Макропористая целлюлоза с привитыми фрагментами полиэтиленimina	288	260	10	0.05	99.5	[150]
Гидрогелевый пористый композит восстановенный оксид графена/ (MoS <sub>2</sub> )	340		80	<2 мкг/л	>99.95	[186]
Аэрогель поливинилового спирта, модифицированный «наноцветами» MoS <sub>2</sub>			15	0.0901	99.1	[184]
Криогель на основе сополимеров аллиламина и метакриловой кислоты	263		100	0.90	99	[187]

Криогель на основе аллиламин-2-акриламидо-2-метил-1-1-пропансульфоновой кислоты	240		100	0.31	99	[187]
Пленочный нанокомпозит на основе аморфного углерода, Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> и полиэтиленimina	0.71		0.5		91.4	[183]
Мезопористый кремнезем с привитыми N,N-дисалицилиден-4,5-диметилфениловыми фрагментами	179		2		89	[176]
Пена на основе оксида графена	35		0.05		93	[185]
Металл-органический каркас (MOF-808), функционализированный тиогликолевой кислотой	977		100		99	[172]
2-амино-1,3,4-тиодиазол (полиякрилонитрил)	527	460	200			[189]
Поливиниламин, модифицированный 2-аминобензойной кислотой	249		50		98.7	[190]
Композит на основе взаимопроникающих сеток карбоксиметил хитозана и полиэтиленimina	1594		798.1	0.02		[191]
<sup>a</sup> ССЕ – статическая сорбционная емкость;						
<sup>b</sup> ДСЕ – динамическая сорбционная емкость						

### 5.2.2 Сорбция ионов Hg(II) на криогеле ПЭИ

Сорбция ионов Hg(II) на различных типах сорбентов на основе природных и синтетических полиаминов, включая полиэтиленимин (ПЭИ), активно исследовалась многими авторами, при этом основное внимание уделялось сорбционной емкости и механизму сорбции [150, 175, 181, 182, 190, 191]. Эффективность предлагаемых материалов в динамическом режиме и при низких начальных содержаниях ртути практически не исследовалась, хотя именно эти условия сорбции интересны и для водоподготовки, и для аналитического концентрирования в мониторинге состояния окружающей среды.

Рисунок 35 Б демонстрирует, что криогранулы ПЭИ-БД 1:4 в H<sup>+</sup>-форме и в форме свободного основания в статических условиях сорбции обеспечивают эффективность извлечения ионов Hg(II) более 99.5 % при концентрации ртути 5 и 50 мг/л и более 95% при концентрации 0.5 мг/л, что соответствует литературным данным для многих сорбционных материалов (таблица 14). Однако, остаточная

концентрация Hg(II) в очищенных растворах во всех случаях была намного выше ПДК (0.5 мкг/л) [192] и рекомендуемого значения ВОЗ для питьевой воды (6 мкг/л) – рисунок 35 А [129].

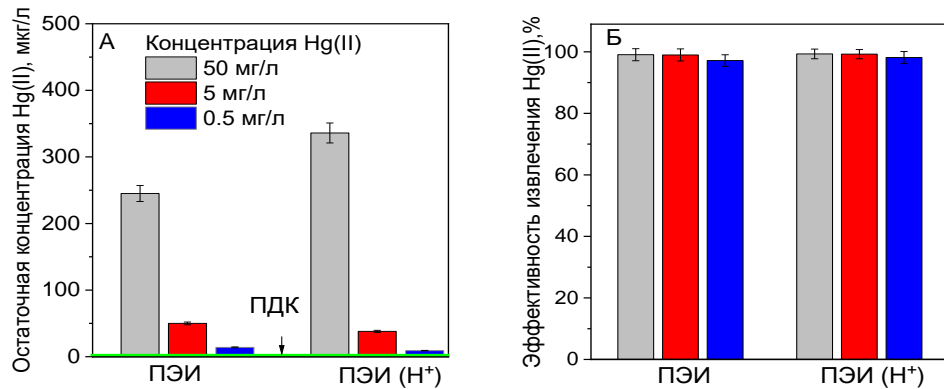


Рисунок 35 – Остаточная концентрация ртути (А) и соответствующая ей эффективность извлечения ртути (Б) для сорбции на криогранулах ПЭИ-БД 1:4 в форме свободного основания (ПЭИ) и H<sup>+</sup>-форме (ПЭИ(H<sup>+</sup>)) из 0.5 мМ растворов NaCl с исходными концентрациями ртути 0.5, 5.0 и 50 мг/л (pH 4.5, + 23 °C, соотношение Т : Ж – 1:1000, время контакта 72 часа)

Хотя часто предполагается, что электростатические взаимодействия между протонированными аминогруппами и анионными формами ртути [HgCl<sub>3</sub>]<sup>-</sup> и [HgCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> вносят значительный вклад в механизм сорбции ртути на азотсодержащих сорбентах [193], разница в эффективности криогеля ПЭИ-БД 1:4 в форме свободного основания и в H<sup>+</sup>-форме была незначительной (рисунок 35). Согласно расчетам ионных форм Hg(II) с использованием программы Visual MINTEQ (таблица 15), в наших условиях сорбции преобладающей формой Hg(II) был нейтральный комплексный ион [HgCl<sub>2</sub>], что позволяет говорить об основном вкладе в механизм сорбции ионов Hg(II) на криогеле ПЭИ комплексообразования.

Исследование изотерм сорбции ионов Hg(II) на криогеле ПЭИ-БД 1:4 в двух формах и аппроксимация экспериментальных данных с применением модели Ленгмюра (рисунок 36 А, таблица 16) подтвердили более высокую аффинность и сорбционную емкость криогеля ПЭИ-БД 1:4 в форме свободного основания вследствие конкуренции между H<sup>+</sup> и Hg<sup>2+</sup> за сорбционные центры при сорбции на криогеле в H<sup>+</sup>-форме.

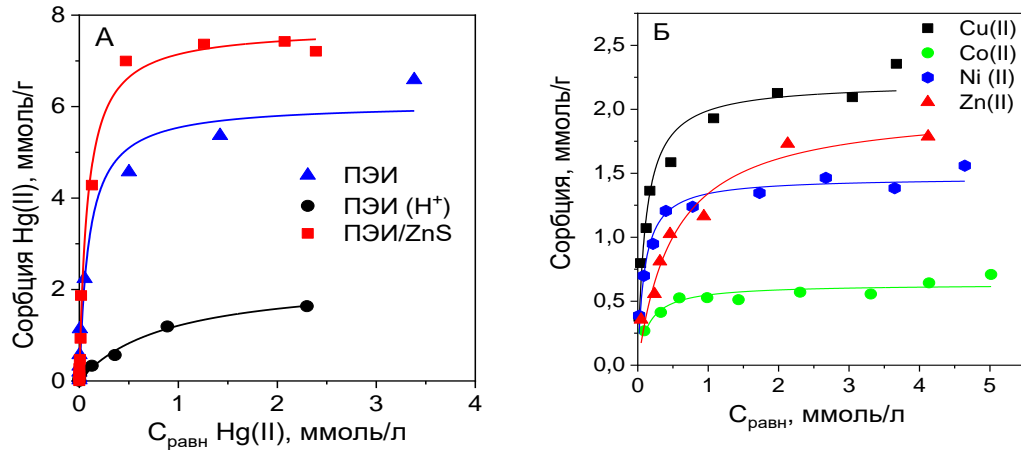


Рисунок 36 – Изотермы сорбции Hg(II) на криогелях ПЭИ-БД 1:4 и ПЭИ/ZnS из 5 мМ раствора NaCl, pH 4.5, + 23 °С (А), изотермы сорбции Cu(II), Co(II), Ni(II) и Zn(II) на криогеле ПЭИ-БД 1:4 из водных растворов, pH 5, + 23 °С (Б)

Таблица 15 – Формы нахождения Hg(II) в 0.5 мМ растворе NaCl (pH 4.5), концентрация ртути 50 мг/л. Расчеты выполнены с использованием программы Visual MINTEQ версия 3.0

Ионная форма	Концентрация, ммоль/л	Activity	Log activity
HgCl <sub>2</sub> (aq)	$2.1404 \cdot 10^{-4}$	$2.1406 \cdot 10^{-4}$	-3.669
HgClOH (aq)	$3.3595 \cdot 10^{-5}$	$3.3598 \cdot 10^{-5}$	-4.474
[HgCl] <sup>+</sup>	$1.2043 \cdot 10^{-6}$	$1.1812 \cdot 10^{-6}$	-5.928
Hg(OH) <sub>2</sub>	$1.057 \cdot 10^{-6}$	$1.057 \cdot 10^{-6}$	-5.976
[HgCl <sub>3</sub> ] <sup>-1</sup>	$7.8921 \cdot 10^{-8}$	$7.7402 \cdot 10^{-8}$	-7.111
[HgOH] <sup>+</sup>	$1.9931 \cdot 10^{-8}$	$1.9547 \cdot 10^{-8}$	-7.709
Hg <sup>+2</sup>	$1.6667 \cdot 10^{-9}$	$1.542 \cdot 10^{-9}$	-8.812
[HgCl <sub>4</sub> ] <sup>-2</sup>	$1.2043 \cdot 10^{-11}$	$1.1142 \cdot 10^{-11}$	-10.953
[Hg <sub>2</sub> OH] <sup>+3</sup>	$4.52 \cdot 10^{-17}$	$3.7947 \cdot 10^{-17}$	-16.421
[Hg <sub>3</sub> (OH) <sub>3</sub> ] <sup>+3</sup>	$5.6133 \cdot 10^{-20}$	$4.7126 \cdot 10^{-20}$	-19.327

Таблица 16 – Параметры уравнения Ленгмюра для сорбции ионов Hg(II) на криогелях ПЭИ-БД 1:4 и ПЭИ/ZnS (K<sub>L</sub> – константа Ленгмюра, Q<sub>max</sub> – максимальная сорбционная емкость)

Кригель	Q <sub>max</sub> , ммоль/г	K <sub>L</sub> , л·ммоль <sup>-1</sup>	R <sup>2</sup>
ПЭИ	6.07	10.37	0.97
ПЭИ(H <sup>+</sup> )	2.27	1.13	0.98
ПЭИ/ZnS	7.73	12.19	0.99

Поскольку, несмотря на высокую сорбционную емкость, аффинность криогеля ПЭИ-БД 1:4 по отношению к ионам Hg(II) была недостаточной для очистки воды до уровня ПДК, было предложено улучшить сорбционные

характеристики за счет модификации криогеля ПЭИ нанчастицами сульфидов переходных металлов.

### ***5.2.3 Получение и сорбционные свойства композитных криогелей для извлечения ионов ртути***

О синергетическом эффекте механизмов сорбции ионов Hg(II) за счет вкладов полимерной матрицы и неорганической фазы ранее сообщалось в работах по получению пористых композитов, содержащих MoS<sub>2</sub> «наноцветов» в аэрогелях поливинилового спирта [184] и гидрогелях оксида графена [186] – таблица 14. Однако, для получения материалов с равномерно распределенной неорганической фазой и хорошими сорбционными характеристиками требовался многостадийный и тщательно оптимизированный протокол, поскольку небольшие отклонения от оптимального состава композита приводили к резкому ухудшению сорбционных свойств.

Подход последовательных ионообменных реакций, реализованный для получения композитных криогелей ПЭИ, содержащих ферроцианиды (метод 1, рисунок 29), показался наиболее предпочтительным с учетом низких затрат и простоты получения. В отличие от упомянутых выше пористых композитов, содержащих MoS<sub>2</sub>, в качестве прекурсоров используются дешевые реагенты – соли металлов и сульфид натрия, модификация проводится при комнатной температуре. Кроме того, очень высокая эффективность исходного криогеля ПЭИ при извлечении ионов Hg(II) по сравнению с оксидом графена и аэрогелем поливинилового спирта, которые ранее использовались в качестве полимерной матрицы [184, 186], позволяет ожидать в данном случае более выраженного синергетического эффекта от вклада нескольких механизмов сорбции ионов Hg(II).



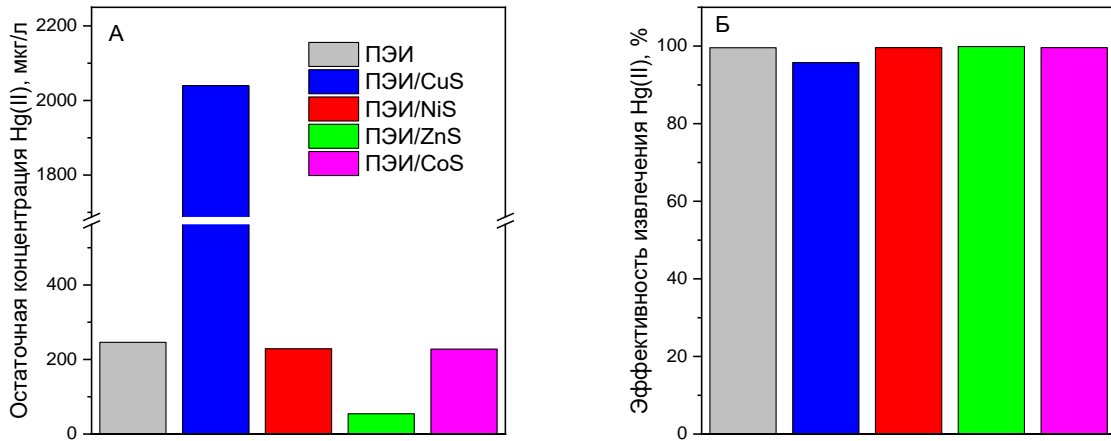


Рисунок 37 – Остаточная концентрация ртути (А) и соответствующая ей эффективность извлечения ртути (Б) для сорбции на криогранулах ПЭИ-БД 1:4 и композитных криогелях, модифицированных *in situ* сульфидами Cu(II), Ni(II), Zn(II), и Co(II) (ПЭИ/CuS, ПЭИ/NiS, ПЭИ/ZnS и ПЭИ/CoS, соответственно) из 0.5 мМ растворов NaCl с исходной концентрацией ртути 50 мг/л (рН 4.5, + 23°C, соотношение Т : Ж – 1:1000, время контакта 72 часа)

С использованием метода 1 и солей Cu(II), Co(II), Ni(II) и Zn(II) в качестве прекурсоров (рисунок 29) было получено несколько композитных криогелей, степень насыщения которых ионами металла определялась сорбционной емкостью криогеля ПЭИ-БД 1:4 (рисунок 36 Б) и уменьшалась в следующем ряду Cu(II)>Zn(II)>Ni(II)>Co(II).

Сравнение эффективности извлечения ионов Hg(II) в статическом режиме на ПЭИ-БД 1:4 и композитных криогелях, содержащих сульфиды Cu(II), Co(II), Ni(II) и Zn(II), выявило значительный синергетический эффект матрицы и неорганического сорбента только для композитного криогеля ПЭИ/ZnS, заключавшийся в пятикратном снижении остаточной концентрации Hg(II) по сравнению с немодифицированным криогелем ПЭИ (рисунок 37 А). Модификация ПЭИ-БД 1:4 сульфидом меди, напротив, заметно уменьшала эффективность сорбции, что, с одной стороны, можно отнести к высокой сорбционной емкости ПЭИ-БД 1:4 по ионам Cu(II), и таким образом занятию в матрице аминогрупп, способных к взаимодействию с ионами Hg(II), с другой – к небольшой разнице в произведениях растворимости CuS и HgS (таблица 17), что препятствует

эффективной сорбции Hg(II) за счет образования связей Hg-S. Сравнение изотерм сорбции Hg(II) на композите ПЭИ/ZnS и немодифицированном криогеле ПЭИ-БД 1:4 (рисунок 36 А, таблица 16) подтверждает увеличение сорбционной емкости и аффинности криогеля ПЭИ-БД 1:4 в результате модификации, что свидетельствует о синергетическом вкладе полимерной матрицы и ZnS в сорбционные характеристики.

Таблица 17 – Произведения растворимости для сульфидов металлов [194]

Формула	$pK_{sp}$	$K_{sp}$
$\alpha$ -CoS	20.40	$4.0 \cdot 10^{-21}$
$\beta$ -CoS	24.70	$2.0 \cdot 10^{-25}$
CuS	35.20	$6.3 \cdot 10^{-36}$
HgS красный	52.4	$4.0 \cdot 10^{-53}$
HgS черный	51.8	$1.6 \cdot 10^{-52}$
$\alpha$ -NiS	18.5	$3.2 \cdot 10^{-19}$
$\beta$ -NiS	24.0	$1.0 \cdot 10^{-24}$
$\gamma$ -NiS	25.7	$2.0 \cdot 10^{-26}$
$\alpha$ -ZnS	23.8	$1.6 \cdot 10^{-24}$
$\beta$ -ZnS	21.6	$2.5 \cdot 10^{-22}$

В большинстве случаев сорбционные свойства материалов по отношению к ионам Hg(II) исследовались в статическом режиме без обоснования применимости в динамическом режиме. В то же время, изучение кинетики сорбции на гранулах широкопористой целлюлозы, модифицированной ПЭИ, выявило высокие диффузионные ограничения, которые частично устранялись в динамическом режиме [150]. Хотя причина медленной внутренней диффузии осталась для авторов неясной [150], она достаточно понятна с учетом выявленных в нашей работе особенностей сорбции на широкопористых материалах в статических и динамических условиях, когда скорости сорбции ионов металлов на монолитном материале были по крайней мере в 10 раз выше, чем на криогранулах в статическом режиме.

Сравнение выходных кривых сорбции ионов Hg(II) на монолитных криогелях ПЭИ-БД 1:4 и ПЭИ/ZnS (рисунок 38 А) показало преимущество

композитного криогеля как по глубине очистки от ионов Hg(II), так и по динамической сорбционной емкости (таблица 18). 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 выше, чем ПДК в Российской Федерации. Эти результаты по сравнению с данными по сорбции в статических условиях (рисунки 38А и 40А) показали, что эффективность извлечения ионов Hg(II) широкопористыми монолитными материалами в динамических условиях намного выше, чем при сорбции на криогранулах в статических условиях.

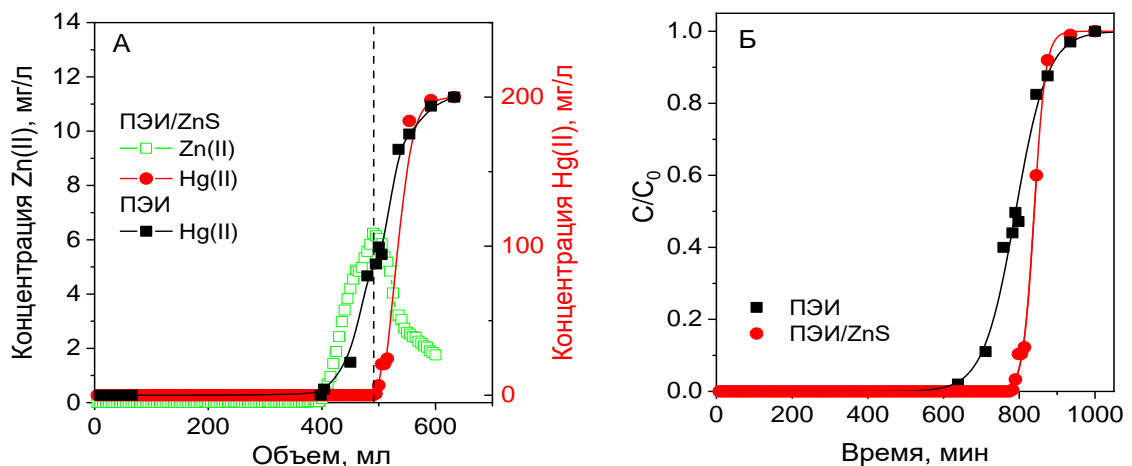


Рисунок 38 – Выходные кривые сорбции Hg(II) на монолитных криогелях ПЭИ-БД 1:4 и ПЭИ/ZnS при скорости потока 38 к.о./ч из 0.5 мМ раствора NaCl с содержанием ртути 200 мг/л, pH 4.5 и кривая высвобождения ионов Zn(II) в раствор из криогеля ПЭИ/ZnS при сорбции (А). Аппроксимация выходных кривых с помощью модели Богарта-Адамса: точки – экспериментальные данные, линии – модель (Б)

Для обоих криогелей (ПЭИ-БД 1:4 и ПЭИ/ZnS) отмечалась большая крутизна выходной кривой сорбции с минимальной разницей между статической и полной динамической сорбционной емкостью по ионам Hg(II), что подтверждает высокую эффективность массопереноса в широкопористых монолитных материалах. Важно

подчеркнуть, что эффективная динамическая сорбционная емкость криогеля ПЭИ/ZnS была более чем в два раза выше (94 % от величины ПДСЕ), чем емкость немодифицированного криогеля ПЭИ-БД 1:4 (таблица 18) для точки проскока 6 мкг/л (рекомендация ВОЗ для питьевой воды). Сорбционные емкости криогелей ПЭИ-БД 1:4 (1214 мг/г) и ПЭИ/ZnS (1478 мг/г) были значительно выше по сравнению с известными материалами, приведенными в таблице 14, а также с другими органическими, неорганическими и гибридными сорбентами, рассмотренными в обзоре [187]. При этом ни один из криогелей, рассматриваемых в обзоре [187], не исследовался для сорбции ионов Hg(II) в динамических условиях.

Таблица 18 – Динамические сорбционные емкости и параметры модели Богарта-Адамса для сорбции ионов Hg(II) на криогелях ПЭИ-БД 1:4 и ПЭИ/ZnS

Криогель	Статическая сорбционная емкость, мг/г (ммоль/г)	Эффективная динамическая сорбционная емкость, мг/г (ммоль/г)		Полная динамическая сорбционная емкость, мг/г (ммоль/г)	Параметры модели Богарта-Адамса <sup>в</sup>	
		#1 <sup>а</sup>	#2 <sup>б</sup>		K <sub>ВА</sub> , мл/мг·мин	N <sub>0</sub> , мг/мл
ПЭИ	1214 (6.07)	533 (2.66)	942 (4.71)	1141 (5.7)	0.118	100
ПЭИ /ZnS	1478 (7.39)	1148 (5.74)	1167 (5.83)	1215 (6.08)	0.297	106

<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);  
<sup>в</sup> – рассчитанные по данным из рисунка 38 Б

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 39А. 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.

Для оценки применимости разработанных материалов при низких концентрациях ртути, исследовали сорбцию ионов Hg(II) на криогеле ПЭИ-БД 1:4 из раствора с концентрацией 0.4 мкг/л. После прохождения 10 л этого раствора через монолитный криогель объемом 1 мл выходная концентрация ртути была ниже предела обнаружения ИСР-МС (0.046 мкг/л). Эффективность элюирования Hg(II) 1 М раствором HNO<sub>3</sub> достигла 98 % от теоретического значения (рисунок 39Б).

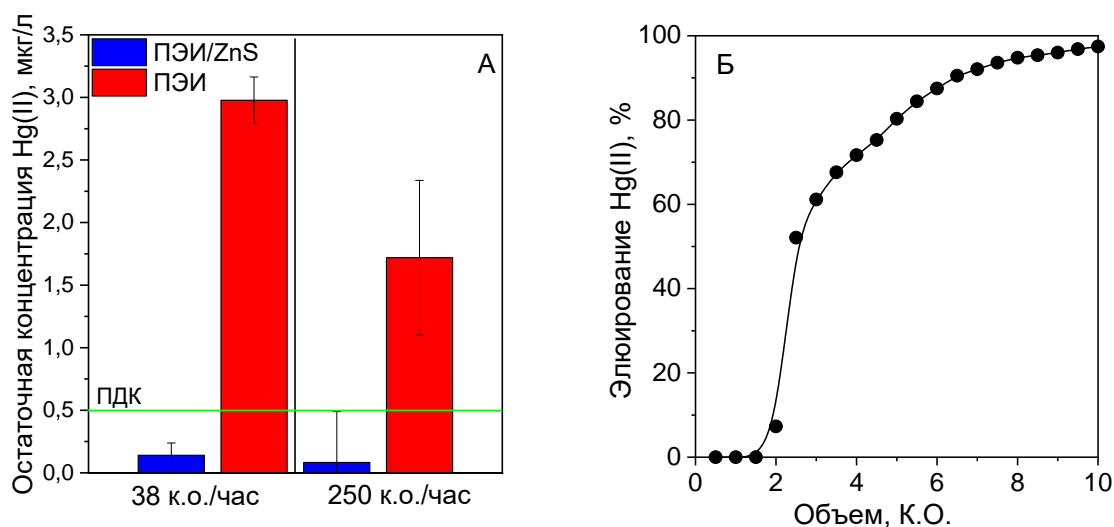


Рисунок 39 – Остаточная концентрация ионов Hg(II) в растворах после сорбции на монолитных криогелях ПЭИ-БД 1:4 (ПЭИ) и ПЭИ/ZnS: исходная концентрация ртути 10 мг/л в 0.5 мМ NaCl, pH 4.5 (А) и кумулятивная кривая элюирования Hg(II) после концентрирования на криогеле ПЭИ-БД 1:4 из 0.5мМ раствора NaCl с концентрацией ртути 0.4 мкг/л, pH 4.5; объем пропущенного раствора 10 л, скорости потока – 120 и 8 к.о./ч для сорбции и элюирования, соответственно (Б)

#### **5.2.4 Механизм сорбции ионов Hg(II) на композитном криогеле ПЭИ, содержащем сульфид цинка**

Механизмы сорбции ионов Hg(II) на материалах на основе ПЭИ были детально исследованы авторами [150, 175, 191] с выводом об определяющей роли хелатирования и возможным вкладом электростатического взаимодействия в случае сорбции анионных форм ртути. Поэтому в данной работе мы сфокусировались только на механизме сорбции ионов Hg(II) на криогеле ПЭИ/ZnS.

Образование связей Hg-S при адсорбции ионов Hg(II) предполагает высвобождение в раствор ионов Zn(II) из сульфида цинка. Эти ионы могут быть либо адсорбированы полимерной матрицей (ПЭИ), либо обнаружиться в выходном растворе. Профиль высвобождения ионов Zn(II) при сорбции Hg(II) на композитном криогеле ПЭИ/ZnS (рисунок 38 А) 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, превышая значение, установленное ВОЗ для питьевой воды (3 мг/л) [129], и достигла максимума в точке проскока Hg(II). Это 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). До этого момента неорганическая фаза в основном обеспечивает доочистку раствора, а основной вклад вносит полимерная матрица.

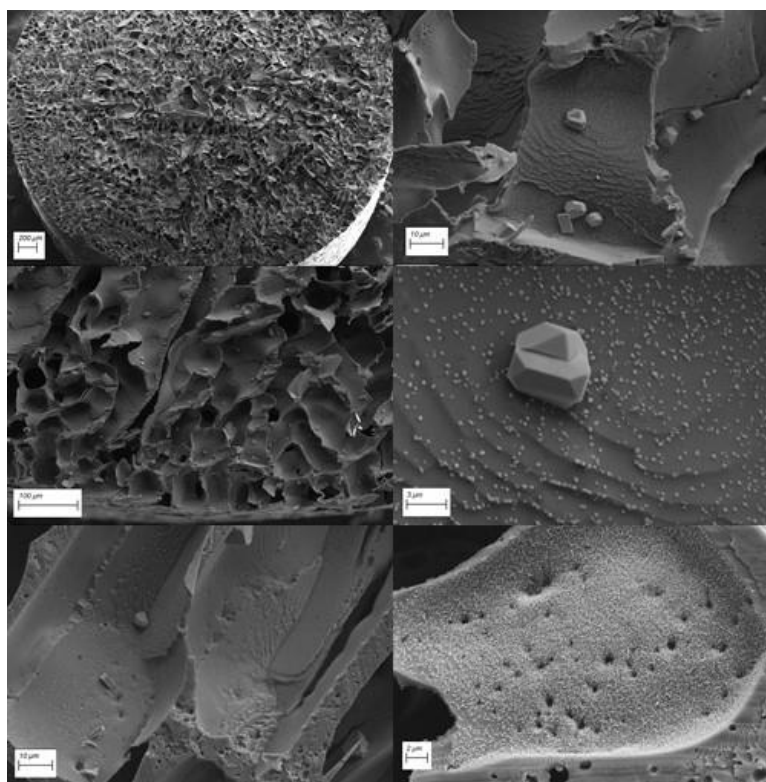


Рисунок 40 –СЭМ изображения композитного криогеля ПЭИ/ZnS после сорбции Hg(II)

Исследование композита ПЭИ/ZnS (рисунок 40) 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, которые могли значительно уменьшить эффективность извлечения ионов Hg(II), как это наблюдалось для композитов, содержащих MoS<sub>2</sub>, способ получения которых приводил к образованию большого количества агрегатов [184, 186].

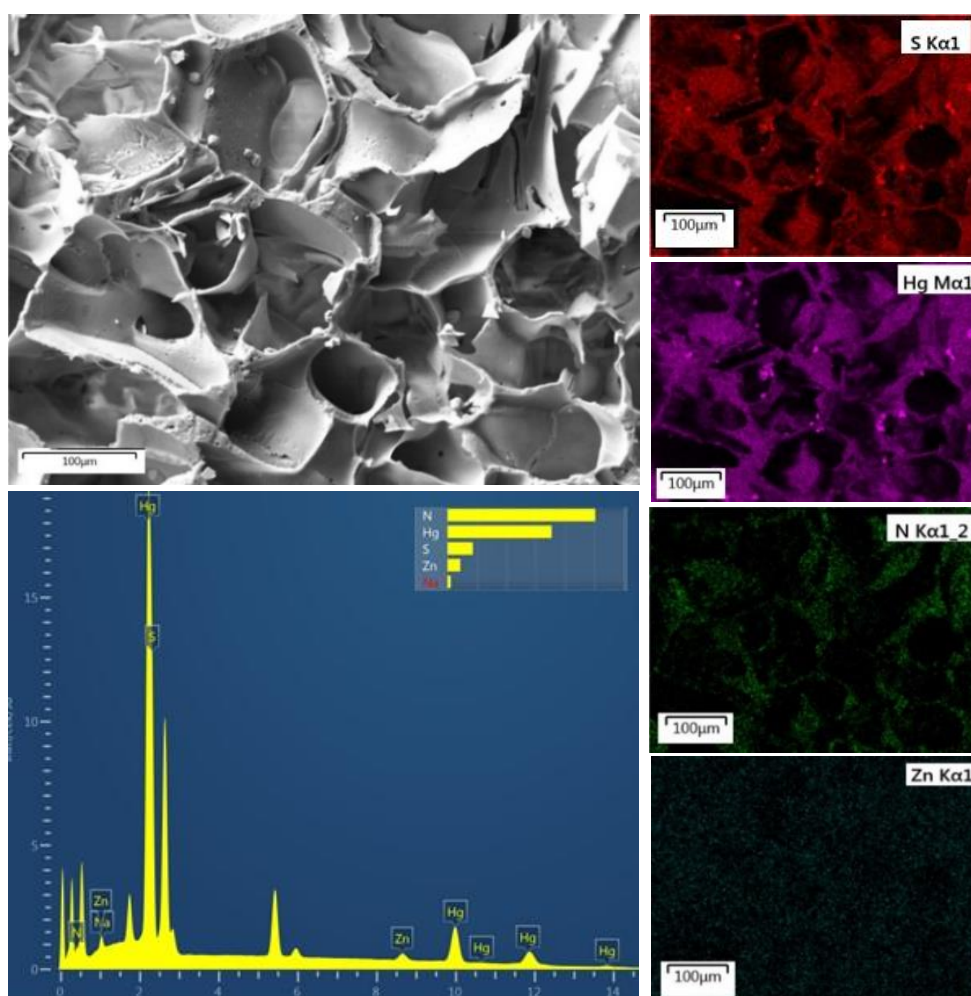


Рисунок 41 – СЭМ EDX анализ и картирование элементов композитного криогеля ПЭИ/ZnS после сорбции Hg(II)

Методом СЭМ в комбинации с энергодисперсионной рентгеновской спектроскопией (рисунок 41) подтверждено равномерное распределение элементов N, S, Zn и Hg в композите, детальное картирование поверхности позволило соотнести частицы со средним размером  $4.9\pm 0.9$  мкм с фазой HgS. Анализ атомных

отношений Hg/S и Zn/S для криогеля ПЭИ/ZnS до и после сорбции Hg(II) (таблица 19), во-первых, выявил высокую эффективность *in situ* модификации криогеля ПЭИ-БД 1:4 сульфидом цинка (соотношение Zn/S близко к стехиометрическому для ZnS); во-вторых, подтвердил высокий вклад матрицы ПЭИ в механизм сорбции ионов Hg(II), поскольку атомное отношение Hg/S после сорбции было значительно выше стехиометрического для HgS.

Таблица 19 – Элементный состав композитного криогеля ПЭИ/ZnS до и после сорбции Hg(II) (Из СЭМ EDX анализа)

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



## 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 минус 20 °С, 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, pH>10, температура – минус 20 °С, 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 Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), 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/ $Zn_{1.85}K_{0.33}[Fe(CN)_6]$  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 Hg(II) матрицей ПЭИ и ионный обмен на ZnS позволил достичь с помощью композитного криогеля ПЭИ/ZnS глубины очистки воды от ртути до уровня ПДК (0.5 мкг/л) с коэффициентом очистки  $>10^5$ . Эффективная динамическая сорбционная емкость криогеля ПЭИ/ZnS по ионам Hg(II) составила 5.74 ммоль/г, что значительно превышает емкость известных на сегодняшний день материалов.

## СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И ОБОЗНАЧЕНИЙ

Сокращение или условное обозначение Значение	Значение
СМ	степень модификации
C/N	атомное соотношение углерод/азот
КО	коэффициент очистки
G'	модуль накопления
G''	модуль потерь
K <sub>L</sub>	константа Ленгмюра, л/ммоль
K <sub>BA</sub>	коэффициент скорости Богарта-Адамса
K <sub>s</sub>	log константы скорости сорбции
K <sub>d</sub>	log константы скорости десорбции
K <sub>AFF</sub>	log константы аффинности
N <sub>B-A</sub>	сорбционная емкость в модели Богарта-Адамса
Q <sub>max</sub>	сорбционная емкость сорбента в модели Ленгмюра
ICP-MS	масс-спектрометрия с индуктивно связанной плазмой
POU	технология водоочистки Point of Use, т.е. у конечного потребителя
ААС	атомная абсорбционная спектрометрия
ВОЗ	Всемирная Организация Здравоохранения
ГА	глутаровый альдегид
ДСЕ	динамическая сорбционная емкость, ммоль/г
ДГЭБД	диглицидиловый эфир 1,4 бутандиола
ДГЭПЭГ	диглицидиловый эфир полиэтиленглюколя
ДГЭЭГ	диглицидиловый эфир этиленглюколя
КС	константы скорости
РКС	модель распределения констант скоростей
РКС-Д	диффузионная модель распределения констант скоростей
ПВП	модель псевдвторого порядка
ПВС	поливиниловый спирт
ПДСЕ	Полная динамическая сорбционная емкость, ммоль/г
ПДК	предельно допустимая концентрация
ППП	модель Лагергрена псевдопервого порядка
ППР	поверхностный плазменный резонанс
ПЭИ	полиэтиленимин
СЭМ	сканирующий электронный микроскоп
ССЕ	статическая сорбционная емкость, ммоль/г
Т : Ж	соотношение сорбент (Т) : раствор (Ж)

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Nandanwar S.U., Coldsnow K., Utgikar V., Sabharwall P., Eric Aston D. Capture of harmful radioactive contaminants from off-gas stream using porous solid sorbents for clean environment – A review // *Chem. Eng. J.* 2016. Vol. 306. P. 369–381.
2. Tofik A.S., Taddesse A.M., Tesfahun K.T., Girma G.G. Fe–Al binary oxide nanosorbent: Synthesis, characterization and phosphate sorption property // *J. Environ. Chem. Eng.* 2016. Vol. 4, № 2. P. 2458–2468.
3. Bagheri H., Asgharinezhad A.A., Ebrahimzadeh H. Determination of Trace Amounts of Cd(II), Cu(II), and Ni(II) in Food Samples Using a Novel Functionalized Magnetic Nanosorbent // *Food Anal. Methods.* 2016. Vol. 9, № 4. P. 876–888.
4. Crini G., Badot P.-M. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature // *Prog. Polym. Sci.* 2008. Vol. 33, № 4. P. 399–447.
5. Pooi C.K., Ng H.Y. Review of low-cost point-of-use water treatment systems for developing communities // *Clean Water.* 2018. Vol. 1, № 1. P. 11.
6. Ehdaie B., Krause C., Smith J.A. Porous Ceramic Tablet Embedded with Silver Nanopatches for Low-Cost Point-of-Use Water Purification // *Environ. Sci. Technol.* 2014. Vol. 48, № 23. P. 13901–13908.
7. Fan M., Gong L., Huang Y., Wang D., Gong Z. Facile preparation of silver nanoparticle decorated chitosan cryogels for point-of-use water disinfection // *Sci. Total Environ.* 2018. Vol. 613–614. P. 1317–1323.
8. Dragan E.S., Humelnicu D., Dinu M.V. Development of chitosan-poly(ethyleneimine) based double network cryogels and their application as superadsorbents for phosphate // *Carbohydr. Polym.* 2019. Vol. 210. P. 17–25.
9. Dragan E.S., Loghin D.F.A. Fabrication and characterization of composite cryobeads based on chitosan and starches-g-PAN as efficient and reusable biosorbents for removal of Cu<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, and Co<sup>2+</sup> ions // *Int. J. Biol. Macromol.* 2018. Vol. 120. P. 1872–1883.
10. Baimenov A., Berillo D.A., Pouloupoulos S.G., Inglezakis V.J. A review of

cryogels synthesis, characterization and applications on the removal of heavy metals from aqueous solutions // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2020. Vol. 276. P. 102088–102162.

11. Önnby L. Application of Cryogels in Water and Wastewater Treatment // *Supermacroporous Cryogels*. 2016. P. 335–364.

12. Dragan E.S., Lazar M.M., Dinu M.V., Doroftei F. Macroporous composite IPN hydrogels based on poly(acrylamide) and chitosan with tuned swelling and sorption of cationic dyes // *Chem. Eng. J.* 2012. Vol. 204–206. P. 198–209.

13. Sahiner N., Demirci S. Poly ionic liquid cryogel of polyethyleneimine: Synthesis, characterization, and testing in absorption studies // *J. Appl. Polym. Sci.* 2016. Vol. 133, № 22. P. 43478–43491.

14. Shu Y., Huang R., Wei X., Liu L., Jia Z. Pb(II) Removal Using TiO<sub>2</sub>-Embedded Monolith Composite Cryogel as an Alternative Wastewater Treatment Method // *Water, Air, Soil Pollut.* 2017. Vol. 228, № 9. P. 375.

15. Kil'deeva N.R., Veleshko I.E., Vladimirov L. V, Nikonorov V. V, Lozinskii V.I., Ivanov R. V, Perminov P.A., Mikhailov S.N. Modification of chitosan cryogels by pyridoxal phosphate to improve sorption capacity // *Fibre Chem.* 2012. Vol. 43, № 6. P. 29–34.

16. Yue Y., Mayes R.T., Gill G., Kuo L.-J., Wood J., Binder A., Brown S., Dai S. Macroporous monoliths for trace metal extraction from seawater // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5, № 62. P. 50005–50010.

17. Acquah C., Obeng E., Agyei D., Ongkudon C., Moy C., Danquah M. Nano-Doped Monolithic Materials for Molecular Separation // *Separations*. 2017. Vol. 4, № 1. P. 2–22.

18. Mould D.L., Synge R.L.M. Electrokinetic ultrafiltration analysis of polysaccharides. A new approach to the chromatography of large molecules // *Analyst*. 1952. Vol. 77, № 921. P. 964–969.

19. Mould D.L., Synge R.L.M. Separations of polysaccharides related to starch by electrokinetic ultrafiltration in collodion membranes // *Biochem. J.* 1954. Vol. 58, № 4. P. 571–585.

20. Schnecko H., Bieber O. Foam filled columns in gas chromatography //

Chromatographia. 1971. Vol. 4, № 3. P. 109–112.

21. Hjertén S., Liao J.-L., Zhang R. High-performance liquid chromatography on continuous polymer beds // *J. Chromatogr. A*. 1989. Vol. 473, № C. P. 273–275.

22. Svec F. Porous polymer monoliths: Amazingly wide variety of techniques enabling their preparation // *J. Chromatogr. A*. 2010. Vol. 1217, № 6. P. 902–924.

23. Minakuchi H., Nakanishi K., Soga N., Ishizuka N., Tanaka N. Octadecylsilylated porous silica rods as separation media for reversed-phase liquid chromatography. // *Anal. Chem.* 1996. Vol. 68, № 19. P. 3498–3501.

24. Fields S.M. Silica Xerogel as a Continuous Column Support for High-Performance Liquid Chromatography // *Anal. Chem.* 1996. Vol. 68, № 15. P. 2709–2712.

25. Silverstein M.S. PolyHIPEs: Recent advances in emulsion-templated porous polymers // *Prog. Polym. Sci.* 2014. Vol. 39, № 1. P. 199–234.

26. Auriemma F., Bannerman A.D., De Rosa C., Di Girolamo R., Lozinsky V., Mak H., Mattiasson B., Okay O., Petrov P.D., Shlyakhtin O., Tsvetanov C., Wan W., Yang L. Polymeric Cryogels // *Advances in Polymer Science* / ed. Okay O. 2014. Vol. 263. 49–102 p.

27. White B. Supermacroporous polyHIPE and cryogel monolithic materials as stationary phases in separation science: a review // *Anal. Methods*. 2015. Vol. 7, № 17. P. 6967–6982.

28. Mai N.A., Duc N.T., Irgum K. Sizeable Macroporous Monolithic Polyamide Entities Prepared in Closed Molds by Thermally Mediated Dissolution and Phase Segregation // *Chem. Mater.* 2008. Vol. 20, № 19. P. 6244–6247.

29. Svec F., Lv Y. Advances and Recent Trends in the Field of Monolithic Columns for Chromatography // *Anal. Chem.* 2015. Vol. 87, № 1. P. 250–273.

30. Guiochon G. Monolithic columns in high-performance liquid chromatography // *J. Chromatogr. A*. 2007. Vol. 1168, № 1–2. P. 101–168.

31. Iacono M., Connolly D., Heise A. Fabrication of a GMA-co-EDMA Monolith in a 2.0 mm i.d. Polypropylene Housing // *Materials*. 2016. Vol. 9(4), № 263. P. 1–10.

32. Ishizuka N., Minakuchi H., Nakanishi K., Soga N., Nagayama H., Hosoya

K., Tanaka N. Performance of a Monolithic Silica Column in a Capillary under Pressure-Driven and Electrodriven Conditions // *Anal. Chem.* 2000. Vol. 72, № 6. P. 1275–1280.

33. Masini J.C., Svec F. Porous monoliths for on-line sample preparation: A review // *Anal. Chim. Acta.* 2017. Vol. 964. P. 24–44.

34. Lv Y., Alejandro F.M., Fréchet J.M.J., Svec F. Preparation of porous polymer monoliths featuring enhanced surface coverage with gold nanoparticles // *J. Chromatogr. A.* 2012. Vol. 1261. P. 121–128.

35. Nischang I., Teasdale I., Brüggemann O. Porous polymer monoliths for small molecule separations: advancements and limitations // *Anal. Bioanal. Chem.* 2011. Vol. 400, № 8. P. 2289–2304.

36. Cao Q., Xu Y., Liu F., Svec F., Fréchet J.M.J. Polymer Monoliths with Exchangeable Chemistries: Use of Gold Nanoparticles As Intermediate Ligands for Capillary Columns with Varying Surface Functionalities // *Anal. Chem.* 2010. Vol. 82, № 17. P. 7416–7421.

37. Gun'ko V.M., Savina I.N., Mikhalovsky S. V. Cryogels: Morphological, structural and adsorption characterisation // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2013. Vol. 187–188. P. 1–46.

38. Lozinsky V.I., Galaev I.Y., Plieva F.M., Savina I.N., Jungvid H., Mattiasson B. Polymeric cryogels as promising materials of biotechnological interest // *Trends Biotechnol.* 2003. Vol. 21, № 10. P. 445–451.

39. Hixon K.R., Lu T., Sell S.A. A comprehensive review of cryogels and their roles in tissue engineering applications // *Acta Biomater.* 2017. Vol. 62. P. 29–41.

40. Savina I.N., Ingavle G.C., Cundy A.B., Mikhalovsky S. V. A simple method for the production of large volume 3D macroporous hydrogels for advanced biotechnological, medical and environmental applications // *Sci. Rep.* 2016. Vol. 6, № 1. P. 21154.

41. Lozinsky V.I. Polymeric cryogels as a new family of macroporous and supermacroporous materials for biotechnological purposes // *Russ. Chem. Bull.* 2008. Vol. 57, № 5. P. 1015–1032.

42. Chen B., He J., Yang H., Zhang Q., Zhang L., Zhang X., Xie E., Liu C.,

Zhang R., Wang Y., Huang L., Hao D. Repair of spinal cord injury by implantation of bFGF-incorporated HEMA-MOETACL hydrogel in rats // *Sci. Rep.* 2015. Vol. 5, № 1. P. 9017–9027.

43. Lee M.K., Rich M.H., Baek K., Lee J., Kong H. Bioinspired Tuning of Hydrogel Permeability-Rigidity Dependency for 3D Cell Culture // *Sci. Rep.* 2015. Vol. 5, № 1. P. 8948–8955.

44. Wang Z., Zhang Y., Zhang J., Huang L., Liu J., Li Y., Zhang G., Kundu S.C., Wang L. Exploring natural silk protein sericin for regenerative medicine: an injectable, photoluminescent, cell-adhesive 3D hydrogel // *Sci. Rep.* 2015. Vol. 4, № 1. P. 7064–7075.

45. Plieva F.M., Galaev I.Y., Mattiasson B. Macroporous gels prepared at subzero temperatures as novel materials for chromatography of particulate-containing fluids and cell culture applications // *J. Sep. Sci. Protista Biotechnology AB, Lund, Sweden.*, 2007. Vol. 30, № 11. P. 1657–1671.

46. Bruice T.C., Butler A.R. Catalysis in Water and Ice. II. 1 The Reaction of Thiolactones with Morpholine in Frozen Systems // *J. Am. Chem. Soc.* 1964. Vol. 86, № 19. P. 4104–4108.

47. Bruice T.C. Catalysis in Water and Ice. A Comparison of the Kinetics of Hydrolysis of Acetic Anhydride,  $\beta$ -Propiolactone, and p -Nitrophenyl Acetate and the Dehydration of 5-Hydro-6-hydroxydeoxyuridine in Water and Ice // *J. Am. Chem. Soc.* 1964. Vol. 86, № 3. P. 313–319.

48. Pincock R.E., Kiovsky T.E. Bimolecular Reactions in Frozen Organic Solutions 1 // *J. Am. Chem. Soc.* 1965. Vol. 87, № 9. P. 2072–2073.

49. Pincock R.E., Kiovsky T.E. Kinetics of reactions in frozen solutions // *J. Chem. Educ.* 1966. Vol. 43, № 7. P. 358–360.

50. Lozinsky V. Cryostructuring of Polymeric Systems. 50.† Cryogels and Cryotropic Gel-Formation: Terms and Definitions // *Gels.* 2018. Vol. 4, № 3. P. 77–89.

51. Plieva F.M., Karlsson M., Aguilar M.R., Gomez D., Mikhalovsky S., Galaev I.Y., Mattiasson B. Pore structure of macroporous monolithic cryogels prepared from poly(vinyl alcohol) // *J. Appl. Polym. Sci.* 2006. Vol. 100, № 2. P. 1057–1066.



52. Yao K., Yun J., Shen S., Wang L., He X., Yu X. Characterization of a novel continuous supermacroporous monolithic cryogel embedded with nanoparticles for protein chromatography // *J. Chromatogr. A*. 2006. Vol. 1109, № 1. P. 103–110.
53. Kumar A., Plieva F.M., Galaev I.Y., Mattiasson B. Affinity fractionation of lymphocytes using a monolithic cryogel. // *J. Immunol. Methods*. 2003. Vol. 283, № 1–2. P. 185–194.
54. Galaev I.Y., Dainiak M.B., Plieva F., Mattiasson B. Effect of Matrix Elasticity on Affinity Binding and Release of Bioparticles. Elution of Bound Cells by Temperature-Induced Shrinkage of the Smart Macroporous Hydrogel // *Langmuir*. 2007. Vol. 23, № 1. P. 35–40.
55. Petrov P., Petrova E., Tsvetanov C.B. UV-assisted synthesis of supermacroporous polymer hydrogels // *Polymer*. 2009. Vol. 50, № 5. P. 1118–1123.
56. Lozinsky V.I. Cryotropic gelation of poly(vinyl alcohol) solutions // *Russ. Chem. Rev.* 1998. Vol. 67, № 7. P. 573–586.
57. Lozinsky V. Криогели На Основе Природных И Синтетических Полимеров: Получение, Свойства И Области Применения // *Успехи Химии*. 2002. Vol. 71, № 6. P. 559–585.
58. Okay O., Lozinsky V.I. Synthesis and Structure–Property Relationships of Cryogels // *Polymeric Cryogels* / ed. Okay O. 2014. Vol. 263. P. 103–157.
59. Ozmen M.M., Okay O. Superfast responsive ionic hydrogels with controllable pore size // *Polymer (Guildf)*. 2005. Vol. 46, № 19 SPEC. ISS. P. 8119–8127.
60. Ak F., Oztoprak Z., Karakutuk I., Okay O. Macroporous Silk Fibroin Cryogels // *Biomacromolecules*. 2013. Vol. 14, № 3. P. 719–727.
61. *Macroporous Polymers* / ed. Mattiasson B., Kumar A., Galeaev I.Y. CRC Press, 2009. 530 p.
62. Plieva F., Huiting X., Galaev I.Y., Bergenstahl B., Mattiasson B. Macroporous elastic polyacrylamide gels prepared at subzero temperatures: Control of porous structure // *J. Mater. Chem.* 2006. Vol. 16, № 41. P. 4065–4073.
63. Ivanov R. V., Lozinsky V.I., Noh S.K., Han S.S., Lyoo W.S. Preparation and characterization of polyacrylamide cryogels produced from a high-molecular-weight

precursor. I. Influence of the reaction temperature and concentration of the crosslinking agent // *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. Vol. 106, № 3. P. 1470–1475.

64. Okay O. Macroporous copolymer networks // *Prog. Polym. Sci.* 2000. Vol. 25, № 6. P. 711–779.

65. Gundogan N., Okay O., Oppermann W. Swelling, Elasticity and Spatial Inhomogeneity of Poly(N,N-dimethylacrylamide) Hydrogels Formed at Various Polymer Concentrations // *Macromol. Chem. Phys.* 2004. Vol. 205, № 6. P. 814–823.

66. Naghash H.J., Okay O. Formation and structure of polyacrylamide gels // *J. Appl. Polym. Sci.* 1996. Vol. 60, № 7. P. 971–979.

67. Plieva F.M., Karlsson M., Aguilar M.R., Gomez D., Mikhalovsky S., Galaev I.Y. Pore structure in supermacroporous polyacrylamide based cryogels // *Soft Matter*. 2005. Vol. 1, № 4. P. 303–309.

68. Le Noir M., Plieva F., Hey T., Guieysse B., Mattiasson B. Macroporous molecularly imprinted polymer/cryogel composite systems for the removal of endocrine disrupting trace contaminants // *J. Chromatogr. A*. 2007. Vol. 1154, № 1–2. P. 158–164.

69. Plieva F.M., Ekström P., Galaev I.Y., Mattiasson B. Monolithic cryogels with open porous structure and unique double-continuous macroporous networks // *Soft Matter*. 2008. Vol. 4, № 12. P. 2418–2428.

70. Ingavle G.C., Baillie L.W.J., Zheng Y., Lis E.K., Savina I.N., Howell C.A., Mikhalovsky S. V., Sandeman S.R. Affinity binding of antibodies to supermacroporous cryogel adsorbents with immobilized protein A for removal of anthrax toxin protective antigen // *Biomaterials*. 2015. Vol. 50. P. 140–153.

71. Shan Y., Shi X., Xu G. Novel affinity monolithic column modified with cuprous sulfide nanoparticles for the selective enrichment of low-molecular-weight electron-rich analytes // *J. Sep. Sci.* 2015. Vol. 38, № 6. P. 982–989.

72. Otero-González L., Mikhalovsky S. V., Václavíková M., Trenikhin M. V., Cundy A.B., Savina I.N. Novel nanostructured iron oxide cryogels for arsenic (As(III)) removal // *J. Hazard. Mater.* 2020. Vol. 381. P. 120996–121044.

73. Rainer M., Sonderegger H., Bakry R., Huck C.W., Morandell S., Huber L.A., Gjerde D.T., Bonn G.K. Analysis of protein phosphorylation by monolithic extraction

columns based on poly(divinylbenzene) containing embedded titanium dioxide and zirconium dioxide nano-powders // *Proteomics*. 2008. Vol. 8, № 21. P. 4593–4602.

74. Stevens T.S., Langhorst M.A. Agglomerated pellicular anion exchange columns for ion chromatography // *Anal. Chem.* 1982. Vol. 54, № 6. P. 950–953.

75. Hilder E.F., Svec F., Fréchet J.M.J. Latex-functionalized monolithic columns for the separation of carbohydrates by micro anion-exchange chromatography // *J. Chromatogr. A*. 2004. Vol. 1053, № 1–2. P. 101–106.

76. Kumar P.S., Önnby L., Kirsebom H. Reversible in situ precipitation: a flow-through approach for coating macroporous supports with metal hydroxides // *J. Mater. Chem. A*. 2014. Vol. 2, № 4. P. 1076–1084.

77. Suresh Kumar P., Önnby L., Kirsebom H. Arsenite adsorption on cryogels embedded with iron-aluminium double hydrous oxides: Possible polishing step for smelting wastewater? // *J. Hazard. Mater.* 2013. Vol. 250–251. P. 469–476.

78. Bratskaya S., Privar Y., Slobodyuk A., Shashura D., Marinin D., Mironenko A., Zheleznov V., Pestov A. Cryogels of carboxyalkylchitosans as a universal platform for the fabrication of composite materials // *Carbohydr. Polym.* 2019. Vol. 209. P. 1–9.

79. Dankovich T.A., Smith J.A. Incorporation of copper nanoparticles into paper for point-of-use water purification // *Water Res.* 2014. Vol. 63. P. 245–251.

80. Berillo D., Mattiasson B., Kirsebom H. Cryogelation of Chitosan Using Noble-Metal Ions: In Situ Formation of Nanoparticles // *Biomacromolecules*. 2014. Vol. 15, № 6. P. 2246–2255.

81. Tamahkar E., Bakhshpour M., Andaç M., Denizli A. Ion imprinted cryogels for selective removal of Ni(II) ions from aqueous solutions // *Sep. Purif. Technol.* 2017. Vol. 179. P. 36–44.

82. Türkmen D., Bereli N., Derazshamshir A., Perçin I., Shaikh H., Yilmaz F. Megaporous poly(hydroxy ethylmethacrylate) based poly(glycidylmethacrylate-N-methacryloyl-(l)-tryptophan) embedded composite cryogel // *Colloids Surfaces B Biointerfaces*. 2015. Vol. 130. P. 61–68.

83. Akilbekova D., Shaimerdenova M., Adilov S., Berillo D. Biocompatible scaffolds based on natural polymers for regenerative medicine // *Int. J. Biol. Macromol.*

2018. Vol. 114. P. 324–333.

84. Onnby L., Giorgi C., Plieva F.M., Mattiasson B. Removal of heavy metals from water effluents using supermacroporous metal chelating cryogels. // *Biotechnol. Prog.* 2010. Vol. 26, № 5. P. 1295–1302.

85. Hajizadeh S., Kirsebom H., Galaev I.Y., Mattiasson B. Evaluation of selective composite cryogel for bromate removal from drinking water. // *J. Sep. Sci.* 2010. Vol. 33, № 12. P. 1752–1759.

86. Dobritoiu R., Patachia S. A study of dyes sorption on biobased cryogels // *Appl. Surf. Sci.* 2013. Vol. 285, № PART A. P. 56–64.

87. Sahiner N. Super macroporous poly(N-isopropyl acrylamide) cryogel for separation purpose // *Polym. Adv. Technol.* 2018. Vol. 29, № 8. P. 2184–2191.

88. Aşir S., Uzun L., Türkmen D., Say R., Denizli A. Ion-selective imprinted superporous monolith for cadmium removal from human plasma // *Sep. Sci. Technol.* 2005. Vol. 40, № 15. P. 3167–3185.

89. Alkan H. Poly(hydroxyethyl methacrylate)-co-N-methacryloyl-(L)-histidine methyl ester Based Cryogel for the Removal of Fe<sup>3+</sup> from Human Plasma effected with Beta Thalassemia // *Hacettepe J. Biol. Chem.* 2015. Vol. 43, № 3. P. 179–185.

90. Pan M., Shen S., Chen L., Dai B., Xu L., Yun J., Yao K., Lin D.Q., Yao S.J. Separation of lactoperoxidase from bovine whey milk by cation exchange composite cryogel embedded macroporous cellulose beads // *Sep. Purif. Technol.* 2015. Vol. 147. P. 132–138.

91. Plieva F.M., Seta E. De, Galaev I.Y., Mattiasson B. Macroporous elastic polyacrylamide monolith columns: processing under compression and scale-up // *Sep. Purif. Technol.* 2009. Vol. 65, № 1. P. 110–116.

92. Privar Y., Malakhova I., Pestov A., Fedorets A., Azarova Y., Bratskaya S. Polyethyleneimine cryogels for metal ions sorption // *Chem. Eng. J.* 2018. Vol. 334. P. 1392–1398.

93. Sahiner N., Demirci S. PEI-based hydrogels with different morphology and sizes: Bulkgel, microgel, and cryogel for catalytic energy and environmental catalytic applications // *Eur. Polym. J.* 2016. Vol. 76. P. 156–169.

94. Ho Y.S., McKay G. Kinetic Models for the Sorption of Dye from Aqueous Solution by Wood // *Process Saf. Environ. Prot.* 1998. Vol. 76, № 2. P. 183–191.
95. Lagergren S. About the Theory of So-called Adsorption of Soluble Substances // *Sven. Vetenskapsakad. Handlingar.* 1898. Vol. 24. P. 1–39.
96. Ho Y.S., McKay G. A Comparison of Chemisorption Kinetic Models Applied to Pollutant Removal on Various Sorbents // *Process Saf. Environ. Prot.* 1998. Vol. 76, № 4. P. 332–340.
97. Alberti G., Amendola V., Pesavento M., Biesuz R. Beyond the synthesis of novel solid phases: Review on modelling of sorption phenomena // *Coord. Chem. Rev.* 2012. Vol. 256, № 1–2. P. 28–45.
98. Tan K.L., Hameed B.H. Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions // *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 2017. Vol. 74. P. 25–48.
99. Douven S., Paez C.A., Gommers C.J. The range of validity of sorption kinetic models // *J. Colloid Interface Sci.* 2015. Vol. 448. P. 437–450.
100. Malash G.F., El-Khaiary M.I. Piecewise linear regression: A statistical method for the analysis of experimental adsorption data by the intraparticle-diffusion models // *Chem. Eng. J.* 2010. Vol. 163, № 3. P. 256–263.
101. Hu Q., Xie Y., Feng C., Zhang Z. Fractal-like kinetics of adsorption on heterogeneous surfaces in the fixed-bed column // *Chem. Eng. J.* 2019. Vol. 358, № 15. P. 1471–1478.
102. Kuan W.-H., Lo S.-L., Chang C.M., Wang M.K. A geometric approach to determine adsorption and desorption kinetic constants // *Chemosphere.* 2000. Vol. 41, № 11. P. 1741–1747.
103. Novak L.T., Adriano D.C. Phosphorus Movement in Soils: Soil-Orthophosphate Reaction Kinetics // *J. Environ. Qual.* 1975. Vol. 4, № 2. P. 261–266.
104. Liu Y., Shen L. From Langmuir Kinetics to First- and Second-Order Rate Equations for Adsorption // *Langmuir.* 2008. Vol. 24, № 20. P. 11625–11630.
105. Zhang J. Physical insights into kinetic models of adsorption // *Sep. Purif. Technol.* 2019. Vol. 229. P. 115832–115874.

106. Salvestrini S. Analysis of the Langmuir rate equation in its differential and integrated form for adsorption processes and a comparison with the pseudo first and pseudo second order models // *React. Kinet. Mech. Catal.* 2018. Vol. 123, № 2. P. 455–472.
107. Svitel J., Balbo A., Mariuzza R.A., Gonzales N.R., Schuck P. Combined affinity and rate constant distributions of ligand populations from experimental surface binding kinetics and equilibria // *Biophys. J.* 2003. Vol. 84, № 6. P. 4062–4077.
108. Bohart G.S., Adams E.Q. Some aspects of the behavior of charcoal with respect to chlorine // *J. Franklin Inst.* 1920. Vol. 189, № 5. P. 523–544.
109. Kirchner G., Baumgartner D. Migration rates of radionuclides deposited after the Chernobyl accident in various North German soils // *Analyst.* 1992. Vol. 117, № 3. P. 475–479.
110. Garnier J.-M., Ciffroy P., Benyahya L. Implications of short and long term (30 days) sorption on the desorption kinetic of trace metals (Cd, Zn, Co, Mn, Fe, Ag, Cs) associated with river suspended matter // *Sci. Total Environ.* 2006. Vol. 366, № 1. P. 350–360.
111. Choi H., Al-Abed S.R. PCB congener sorption to carbonaceous sediment components: Macroscopic comparison and characterization of sorption kinetics and mechanism // *J. Hazard. Mater.* 2009. Vol. 165, № 1–3. P. 860–866.
112. Monazam E.R., Shadle L.J., Miller D.C., Pennline H.W., Fauth D.J., Hoffman J.S., Gray M.L. Equilibrium and kinetics analysis of carbon dioxide capture using immobilized amine on a mesoporous silica // *AIChE J.* 2013. Vol. 59, № 3. P. 923–935.
113. Warrinnier R., Goossens T., Braun S., Gustafsson J.P., Smolders E. Modelling heterogeneous phosphate sorption kinetics on iron oxyhydroxides and soil with a continuous distribution approach // *Eur. J. Soil Sci.* 2018. Vol. 69, № 3. P. 475–487.
114. Scott K.F. Extraction of rate constant distributions from heterogeneous chemical kinetics // *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases.* 1980. Vol. 76. P. 2065–2079.

115. Rudzinski W., Panczyk T. The Langmuirian adsorption kinetics revised: A farewell to the XXth century theories? // *Adsorption*. 2002. Vol. 8, № 1. P. 23–34.
116. Rietsch E. On an Alleged Breakdown of the Maximum-Entropy Principle // *Maximum-Entropy and Bayesian Methods in Inverse Problems*. 1985. P. 67–82.
117. Phillips D.L. A Technique for the Numerical Solution of Certain Integral Equations of the First Kind // *J. ACM*. 1962. Vol. 9, № 1. P. 84–97.
118. Weber W.J., Morris J.C., Sanit J. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solution // *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.* 1963. Vol. 89. P. 31–38.
119. Ma A., Abushaikha A., Allen S.J., McKay G. Ion exchange homogeneous surface diffusion modelling by binary site resin for the removal of nickel ions from wastewater in fixed beds // *Chem. Eng. J.* 2019. Vol. 358, № February 2018. P. 1–10.
120. Dadwhal M., Ostwal M.M., Liu P.K.T., Sahimi M., Tsotsis T.T. Adsorption of Arsenic on Conditioned Layered Double Hydroxides: Column Experiments and Modeling // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009. Vol. 48, № 4. P. 2076–2084.
121. Sperlich A., Schimmelpfennig S., Baumgarten B., Genz A., Amy G., Worch E., Jekel M. Predicting anion breakthrough in granular ferric hydroxide (GFH) adsorption filters // *Water Res.* 2008. Vol. 42, № 8–9. P. 2073–2082.
122. Chu K.H. Fixed bed sorption: Setting the record straight on the Bohart–Adams and Thomas models // *J. Hazard. Mater.* 2010. Vol. 177, № 1–3. P. 1006–1012.
123. Hu Q., Xie Y., Feng C., Zhang Z. Prediction of breakthrough behaviors using logistic, hyperbolic tangent and double exponential models in the fixed-bed column // *Sep. Purif. Technol.* 2019. Vol. 212. P. 572–579.
124. Chu K.H. Breakthrough curve analysis by simplistic models of fixed bed adsorption: In defense of the century-old Bohart-Adams model // *Chem. Eng. J.* 2020. Vol. 380. P. 122513–122521.
125. Długosz O., Banach M. Sorption of  $\text{Ag}^+$  and  $\text{Cu}^{2+}$  by Vermiculite in a Fixed-Bed Column: Design, Process Optimization and Dynamics Investigations // *Appl. Sci.* 2018. Vol. 8, № 11. P. 2221–2236.
126. Figaro S., Avril J.P., Brouers F., Ouensanga A., Gaspard S. Adsorption studies of molasse’s wastewaters on activated carbon: Modelling with a new fractal

kinetic equation and evaluation of kinetic models // *J. Hazard. Mater.* 2009. Vol. 161, № 2–3. P. 649–656.

127. Park H.-J., Tavlarides L.L. Adsorption of Chromium(VI) from Aqueous Solutions Using an Imidazole Functionalized Adsorbent // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2008. Vol. 47, № 10. P. 3401–3409.

128. Bratskaya S., Golikov A., Lutsenko T., Nesterova O., Dudarchik V. Charge characteristics of humic and fulvic acids: comparative analysis by colloid titration and potentiometric titration with continuous pK-distribution function model. // *Chemosphere.* 2008. Vol. 73, № 4. P. 557–563.

129. World health organisation. Guidelines for drinking-water quality: fourth edition incorporating the first addendum // *WHO Library Cataloguing-in-Publication Data.* 2017. 631 p.

130. Kuncoro E.P., Roussy J., Guibal E. Mercury Recovery by Polymer-Enhanced Ultrafiltration: Comparison of Chitosan and Poly(Ethylenimine) Used as Macroligand // *Sep. Sci. Technol.* 2005. Vol. 40, № 1–3. P. 659–684.

131. Jin X., Xiang Z., Liu Q., Chen Y., Lu F. Polyethyleneimine-bacterial cellulose bioadsorbent for effective removal of copper and lead ions from aqueous solution // *Bioresour. Technol.* 2017. Vol. 244. P. 844–849.

132. Won S.W., Park J., Mao J., Yun Y.S. Utilization of PEI-modified *Corynebacterium glutamicum* biomass for the recovery of Pd(II) in hydrochloric solution // *Bioresour. Technol.* 2011. Vol. 102, № 4. P. 3888–3893.

133. Won S.W., Mao J., Kwak I.S., Sathishkumar M., Yun Y.S. Platinum recovery from ICP wastewater by a combined method of biosorption and incineration // *Bioresour. Technol.* 2010. Vol. 101, № 4. P. 1135–1140.

134. Bratskaya S., Privar Y., Ustinov A., Azarova Y., Pestov A. Recovery of Au(III), Pt(IV), and Pd(II) Using Pyridylethyl-Containing Polymers: Chitosan Derivatives vs Synthetic Polymers // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2016. Vol. 55, № 39. P. 10377–10385.

135. Fujiki J., Yogo K. Carbon Dioxide Adsorption onto Polyethyleneimine-Functionalized Porous Chitosan Beads // *Energy & Fuels.* 2014. Vol. 28, № 10. P. 6467–



6474.

136. Kawamura Y., Mitsuhashi M., Tanibe H., Yoshida H. Adsorption of metal ions on polyaminated highly porous chitosan chelating resin // *Ind. Eng. Chem. Res.* 1993. Vol. 32, № 2. P. 386–391.

137. Pang Y., Zeng G., Tang L., Zhang Y., Liu Y., Lei X., Li Z., Zhang J., Xie G. PEI-grafted magnetic porous powder for highly effective adsorption of heavy metal ions // *Desalination*. 2011. Vol. 281. P. 278–284.

138. Bratskaya S., Voit A., Privar Y., Ziatdinov A., Ustinov A., Marinin D., Pestov A. Metal ion binding by pyridylethyl-containing polymers: experimental and theoretical study // *Dalt. Trans.* 2016. Vol. 45, № 31. P. 12372–12383.

139. Saad D.M., Cukrowska E.M., Tutu H. Development and application of cross-linked polyethylenimine for trace metal and metalloid removal from mining and industrial wastewaters // *Toxicol. Environ. Chem.* 2011. Vol. 93, № 5. P. 914–924.

140. Lindén J.B., Larsson M., Kaur S., Skinner W.M., Miklavcic S.J., Nann T., Kempson I.M., Nydén M. Polyethyleneimine for copper absorption II: kinetics, selectivity and efficiency from seawater // *RSC Adv.* 2015. Vol. 5, № 64. P. 51883–51890.

141. Lozinsky V. Polymeric Cryogels // *Advances in Polymer Science* / ed. Okay O. 2014. Vol. 263. 1–17 p.

142. Jones M.N., Bryan N.D. Colloidal properties of humic substances // *Adv. Colloid Interface Sci.* 1998. Vol. 78, № 1. P. 1–48.

143. Malakhova I., Privar Y., Parotkina Y., Eliseikina M., Golikov A., Skatova A., Bratskaya S. Supermacroporous monoliths based on polyethyleneimine: Fabrication and sorption properties under static and dynamic conditions // *J. Environ. Chem. Eng.* 2020. Vol. 8, № 6. P. 104395–104404.

144. Loebenstein W. V. Batch adsorption from solution // *J. Res. Natl. Bur. Stand. Sect. A Phys. Chem.* 1962. Vol. 66A, № 6. P. 503–516.

145. 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.

146. Irving H., Williams R.J.P. The stability of transition-metal complexes // J. Chem. Soc. 1953. P. 3192–3210.

147. Lakiza N. V., Tissen O.I., Neudachina L.K., Ezhikova M.A., Kodess M.I., Pestov A. V. Preparation of a chelating sorbent based on pyridylethylated polyethylenimine for recovering transition metal ions // Russ. J. Appl. Chem. 2013. Vol. 86, № 9. P. 1383–1387.

148. Allen J., Rosenberg E., Chierotti M.R., Gobetto R. Surface oxidation of  $\text{Co}^{2+}$  and its dependence on ligand coordination number in silica polyamine composites // Inorganica Chim. Acta. 2010. Vol. 363, № 3. P. 617–624.

149. 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, № 2. P. 1–15.

150. Navarro, R.R.; Sumi, K.; Fujii, N.; Matsumura M. Mercury removal from wastewater using porous cellulose carrier modified with polyethyleneimine // Water Res. 1996. Vol. 30, № 10. P. 2488–2494.

151. Beatty S.T., Fischer R.J., Hagers D.L., Rosenberg E. A Comparative Study of the Removal of Heavy Metal Ions from Water Using a Silica–Polyamine Composite and a Polystyrene Chelator Resin // Ind. Eng. Chem. Res. 1999. Vol. 38, № 11. P. 4402–4408.

152. Lindén J.B., Larsson M., Coad B.R., Skinner W.M., Nydén M. Polyethyleneimine for copper absorption: kinetics, selectivity and efficiency in artificial seawater // RSC Adv. 2014. Vol. 4, № 48. P. 25063–25066.

153. Chen Y., Pan B., Li H., Zhang W., Lv L., Wu J. Selective Removal of Cu(II) Ions by Using Cation-exchange Resin-Supported Polyethyleneimine (PEI) Nanoclusters // Environ. Sci. Technol. 2010. Vol. 44, № 9. P. 3508–3513.

154. 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.

155. Vu Ca D., Cox J.A. Solid Phase Extraction of Cesium from Aqueous Solution Using Sol-Gel Encapsulated Cobalt Hexacyanoferrate // *Microchim. Acta*. 2004. Vol. 147, № 1–2. P. 31–37.

156. Ramaswamy M. Sorption of cesium by hexacyanoferrate composites from neutral and acidic media // *Solvent Extr. Ion Exch.* 1997. Vol. 15, № 6. P. 1119–1131.

157. Valsala T.P., Joseph A., Shah J.G., Raj K., Venugopal V. Synthesis and characterization of cobalt ferrocyanides loaded on organic anion exchanger // *J. Nucl. Mater.* 2009. Vol. 384, № 2. P. 146–152.

158. Motl A., John J., Sebesta F. Composite absorbers of inorganic ion-exchangers and polyacrylonitrile binding matrix // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1997. Vol. 222, № 1–2. P. 205–207.

159. Won H.-J., Moon J.-K., Jung C.-H., Chung W.-Y. Evaluation of ferrocyanide anion exchange resins regarding the uptake of Cs<sup>+</sup> ions and their regeneration // *Nucl. Eng. Technol.* 2008. Vol. 40, № 6. P. 489–496.

160. Mu. Naushad. Inorganic and Composite Ion Exchange Materials and their Applications // *Ion Exch. Lett.* 2009. Vol. 2. P. 1–14.

161. Haas P.A. A Review of Information on Ferrocyanide Solids for Removal of Cesium from Solutions // *Sep. Sci. Technol.* 1993. Vol. 28, № 17–18. P. 2479–2506.

162. Rao S.V.S., Lal K.B., Narasimhan S. V, Ahmed J. Copper ferrocyanide — polyurethane foam as a composite ion exchanger for removal of radioactive cesium // *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 1999. Vol. 240, № 1. P. 269–276.

163. Nilchi A., Atashi H., Javid A.H., Saberi R. Preparations of PAN-based adsorbers for separation of cesium and cobalt from radioactive wastes // *Appl. Radiat. Isot.* 2007. Vol. 65, № 5. P. 482–487.

164. Stejskal J., Soukup J., Doležal J., Kouřim V. Improved inorganic ion-exchangers // *J. Radioanal. Chem.* 1974. Vol. 21, № 2. P. 371–379.

165. Veleshko I.E., Veleshko A.N., Kosyakov V.N. Determination of Cs-137 in seawater in expeditionary conditions // *Fourth Russian conference on radiochemistry Radiochemistry-2003 Abstracts of reports. Russian Federation, 2003. P. 311.*

166. Vincent T., Vincent C., Guibal E. Immobilization of Metal Hexacyanoferrate Ion-Exchangers for the Synthesis of Metal Ion Sorbents—A Mini-Review // *Molecules*. 2015. Vol. 20, № 11. P. 20582–20613.
167. Rozenberg B.A., Tenne R. Polymer-assisted fabrication of nanoparticles and nanocomposites // *Prog. Polym. Sci.* 2008. Vol. 33, № 1. P. 40–112.
168. 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. 1–14.
169. 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. 1–17.
170. Vincent C., Hertz A., Vincent T., Barré Y., Guibal E. Immobilization of inorganic ion-exchanger into biopolymer foams - Application to cesium sorption // *Chem. Eng. J.* 2014. Vol. 236. P. 202–211.
171. Water Quality Association. Mercury in Drinking Water [Electronic resource]. URL: <https://www.wqa.org/Learn-About-Water/Common-Contaminants/Mercury>.
172. Ji C., Ren Y., Yu H., Hua M., Lv L., Zhang W. Highly efficient and selective Hg(II) removal from water by thiol-functionalized MOF-808: Kinetic and mechanism study // *Chem. Eng. J.* 2022. Vol. 430. P. 132960–132969.
173. Lu X., Huangfu X., Ma J. Removal of trace mercury(II) from aqueous solution by in situ formed Mn–Fe (hydr)oxides // *J. Hazard. Mater.* 2014. Vol. 280. P. 71–78.
174. Tunsu C., Wickman B. Effective removal of mercury from aqueous streams via electrochemical alloy formation on platinum // *Nat. Commun.* 2018. Vol. 9, № 1. P. 1–9.
175. Mo Y., Zhang Y., Vincent T., Faur C., Guibal E. Investigation of mercury(II) and copper(II) sorption in single and binary systems by alginate/polyethylenimine membranes // *Carbohydr. Polym.* 2021. Vol. 257. P. 117588–117599.

176. Awual M.R. Novel nanocomposite materials for efficient and selective mercury ions capturing from wastewater // *Chem. Eng. J.* 2017. Vol. 307. P. 456–465.

177. Blue L.Y., Van Aelstyn M.A., Matlock M., Atwood D.A. Low-level mercury removal from groundwater using a synthetic chelating ligand // *Water Res.* 2008. Vol. 42, № 8–9. P. 2025–2028.

178. Vernon J.D., Bonzongo J.C.J. Volatilization and sorption of dissolved mercury by metallic iron of different particle sizes: Implications for treatment of mercury contaminated water effluents // *J. Hazard. Mater.* 2014. Vol. 276. P. 408–414.

179. Deliz Quiñones K., Hovsepian A., Oppong-Anane A., Bonzongo J.-C.J. Insights into the mechanisms of mercury sorption onto aluminum based drinking water treatment residuals // *J. Hazard. Mater.* 2016. Vol. 307. P. 184–192.

180. Li K., Wang Y., Huang M., Yan H., Yang H., Xiao S., Li A. Preparation of chitosan- graft -polyacrylamide magnetic composite microspheres for enhanced selective removal of mercury ions from water // *J. Colloid Interface Sci.* 2015. Vol. 455. P. 261–270.

181. Ge H., Hua T., Wang J. Preparation and characterization of poly (itaconic acid)-grafted crosslinked chitosan nanoadsorbent for high uptake of  $Hg^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  // *Int. J. Biol. Macromol.* 2017. Vol. 95. P. 954–961.

182. Wang X., Deng W., Xie Y., Wang C. Selective removal of mercury ions using a chitosan–poly(vinyl alcohol) hydrogel adsorbent with three-dimensional network structure // *Chem. Eng. J.* 2013. Vol. 228. P. 232–242.

183. El-Sayed Eid M. Polyethylenimine-functionalized magnetic amorphous carbon fabricated from oil palm leaves as a novel adsorbent for Hg(II) from aqueous solutions // *Egypt. J. Pet.* 2018. Vol. 27, № 4. P. 1051–1060.

184. Ma C.-B., Du Y., Du B., Wang H., Wang E. Investigation of an eco-friendly aerogel as a substrate for the immobilization of  $MoS_2$  nanoflowers for removal of mercury species from aqueous solutions // *J. Colloid Interface Sci.* 2018. Vol. 525. P. 251–259.

185. Henriques B., Gonçalves G., Emami N., Pereira E., Vila M., Marques P.A.A.P. Optimized graphene oxide foam with enhanced performance and high selectivity for mercury removal from water // *J. Hazard. Mater.* 2016. Vol. 301. P. 453–

461.

186. Zhuang Y.T., Zhang X., Wang D.H., Yu Y.L., Wang J.H. Three-dimensional molybdenum disulfide/graphene hydrogel with tunable heterointerfaces for high selective Hg(II) scavenging // *J. Colloid Interface Sci.* 2018. Vol. 514. P. 715–722.

187. Baimenov A.Z., Berillo D.A., Moustakas K., Inglezakis V.J. Efficient removal of mercury (II) from water by use of cryogels and comparison to commercial adsorbents under environmentally relevant conditions // *J. Hazard. Mater.* 2020. Vol. 399, № April. P. 123056.

188. Loo S.-L., Krantz W.B., Lim T.-T., Fane A.G., Hu X. Design and synthesis of ice-templated PSA cryogels for water purification: towards tailored morphology and properties // *Soft Matter.* 2013. Vol. 9, № 1. P. 224–234.

189. Xiong C., Li Y., Wang G., Fang L., Zhou S., Yao C., Chen Q., Zheng X., Qi D., Fu Y., Zhu Y. Selective removal of Hg(II) with polyacrylonitrile-2-amino-1,3,4-thiadiazole chelating resin: Batch and column study // *Chem. Eng. J.* 2015. Vol. 259. P. 257–265.

190. Shandil Y., Dautoo U.K., Chauhan G.S. New modified poly(vinylamine)-gels as selective and efficient Hg<sup>2+</sup> ions adsorbents // *Chem. Eng. J.* 2017. Vol. 316. P. 978–987.

191. Zeng H., Wang L., Zhang D., Yan P., Nie J., Sharma V.K., Wang C. Highly efficient and selective removal of mercury ions using hyperbranched polyethylenimine functionalized carboxymethyl chitosan composite adsorbent // *Chem. Eng. J.* 2019. Vol. 358. P. 253–263.

192. СанПин 1.2.3685-21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания». Федеральная служба по надзору в сфере защиты прав потребителей и благополучия человека, 2021. P. 998.

193. Borreguero A.M., Leura A., Rodríguez J.F., Vaselli O., Nisi B., Higuera P.L., Carmona M. Modelling the mercury removal from polluted waters by using TOMAC microcapsules considering the metal speciation // *Chem. Eng. J.* 2018. Vol. 341. P. 308–316.

194. Dean J.A. Lange's Handbook of chemistry // Materials and Manufacturing Processes. 12th ed. McGraw-Hill, 1990. Vol. 5, № 4. 688 p.
195. Thomas H.C. Heterogeneous Ion Exchange in a Flowing System // J. Am. Chem. Soc. 1944. Vol. 66, № 10. P. 1664–1666.
196. Igel C., Hansen N., Roth S. Covariance Matrix Adaptation for Multi-objective Optimization // Evol. Comput. 2007. Vol. 15, № 1. P. 1–28.

**Приложение 1: Кинетика сорбции на неоднородных сорбентах с использованием модели непрерывного распределения сорбционных центров по константам скоростей сорбции/десорбции (модель РКС)**

1. Сорбция на однородных сорбентах

1.1. Однокомпонентная система

Пусть в некоторый момент времени  $\tau$  от начала процесса сорбции, в растворе, объемом  $v$ , содержится 1 единица массы сорбента. При этом концентрация адсорбата в растворе -  $C_L(\tau)$ , в сорбенте -  $C_s(\tau)$ . Если в момент времени  $\tau = 0$  концентрации в растворе и сорбенте равны  $C_L^0$  и  $C_s^0$ , уравнение материального баланса выглядит следующим образом:

$$C_s^0 + vC_L^0 = C_s(\tau) + vC_L(\tau) \quad (1)$$

Для кинетики сорбции в рамках модели Томаса [195] (соответствующей изотерме Лэнгмюра) изменение концентрации (и, в данном случае, содержания) в сорбенте описывается следующим дифференциальным уравнением:

$$\frac{dC_s(\tau)}{d\tau} = k_s C_L(\tau)(Q_{\max} - C_s(\tau)) - k_d C_s(\tau) \quad (2)$$

где  $Q_{\max}$  – емкость сорбента;  $k_s, k_d$  – константы скорости сорбции и десорбции, соответственно.

Аналитическое решение системы (1)-(2) выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} n_0 &= vC_L^0 + C_s^0 \\ a_1 &= \frac{k_d}{k_s} + \frac{Q_{\max} - n_0}{v} \\ a_2 &= -\frac{k_d}{k_s} \frac{n_0}{v} \\ D &= \sqrt{a_1^2 - 4a_2} \\ C_L(\tau) &= \frac{(D - a_1)C_L^0 - 2a_2 + ((D + a_2)C_L^0 + 2a_2)e^{-k_s D \tau}}{2C_L^0 + a_1 + D - (2C_L^0 + a_1 - D)e^{-k_s D \tau}} \\ C_s(\tau) &= (C_L^0 - C_L(\tau))v + C_s^0 \end{aligned} \quad (3)$$



Состояние системы в любой момент времени однозначно определяется следующим набором параметров:  $v, C_L^0, C_s^0, k_s, k_d, Q_{\max}$ .

## 2. Сорбция на неоднородных сорбентах

Определяющим отличием неоднородных сорбентов от однородных является то, что в последних присутствуют сорбционные центры по крайней мере двух разных типов. При этом один тип центров отличается от другого исключительно в кинетическом смысле, т.е. константами скорости сорбции/десорбции.

### 2.1. Однокомпонентная система

Введем функцию плотности распределения содержания сорбированного вещества в момент времени  $\tau$  по константам скорости сорбции/десорбции -  $c_s(k_s, k_d, \tau)$ . При этом функция плотности обладает следующими свойствами:

$$\begin{aligned} \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} c_s(k_s, k_d, \tau) dk_s dk_d &= C_s(\tau) \\ c_s^0(k_s, k_d) &= c_s(k_s, k_d, 0) \\ \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} c_s^0(k_s, k_d) dk_s dk_d &= C_s^0 \\ \lim_{C_L^0, \tau \rightarrow \infty} c_s(k_s, k_d, \tau) &= c_s^{\max}(k_s, k_d) \\ \int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} c_s^{\max}(k_s, k_d) dk_s dk_d &= Q_{\max} \end{aligned} \quad (4)$$

где  $c_s^0(k_s, k_d)$  – исходная плотность распределения вещества в сорбенте;  $c_s^{\max}(k_s, k_d)$  – предельная плотность распределения сорбированного вещества на центрах  $(k_s, k_d)$ ;  $Q_{\max}$  – емкость сорбента.

С учетом (4), уравнение материального баланса не изменяется, а уравнение (2) преобразуется в:

$$\frac{dc_s(k_s, k_d, \tau)}{d\tau} = k_s C_L(\tau) (c_s^{\max}(k_s, k_d) - c_s(k_s, k_d, \tau)) - k_d c_s(k_s, k_d, \tau) \quad (5)$$

Система интегро-дифференциальных уравнений описывает кинетику сорбции на неоднородном сорбенте (в рамках модели кинетики сорбции Томаса).

Состояние системы в любой момент времени однозначно определяется следующим набором параметров (функций):  $v, C_L^0, c_s^0(k_s, k_d), c_s^{\max}(k_s, k_d)$ .

### 3. Численное решение уравнений кинетики сорбции на неоднородных сорбентах

Все вышеприведенные уравнения, описывающие кинетику сорбции на неоднородных сорбентах, в силу очевидных причин, малоприспособлены для практического использования. Использование этих уравнений для моделирования кинетики и обработки экспериментальных данных возможно лишь после их преобразования в форму, пригодную для численных расчетов.

Поскольку диапазон изменений констант скорости весьма велик (нижний и верхний пределы отличаются на порядки), для практических вычислений необходимо, во-первых, перейти от констант скорости к их логарифмам (далее в вычислительной части под обозначением  $K_s, K_d$  подразумеваются *логарифмы* констант скоростей сорбции/десорбции) и, во-вторых, перейти от бесконечных пределов интегрирования к неким предельным значениям логарифмов констант, обусловленных природой исследуемых сорбентов и используемых единиц измерения концентраций. Следующий шаг – переход от интегралов к интегральным суммам и преобразование плотностей распределения содержания сорбированного вещества по сорбционным центрам в содержание вещества на отдельных центрах. С учетом сказанного, получим:

$$\int_0^{+\infty} \int_0^{+\infty} q(K_s, K_d, \tau) dK_s dK_d = \sum_{k_{d,i}, k_{s,j}} q(K_{s,j}, K_{d,i}, \tau) \Delta K_s \Delta K_d$$

$$K_d^{\min} \leq K_{d,i} \leq K_d^{\max} \quad (6)$$

$$K_s^{\min} \leq K_{s,j} \leq K_s^{\max}$$

Индексами  $\min, \max$  обозначены предельные значения констант скорости. Произведение  $q(K_{s,j}, K_{d,i}, \tau) \Delta K_s \Delta K_d$  – абсолютное содержание вещества на сорбционных центрах с константами от  $(K_s, K_d)$  до  $(K_s + \Delta K_s, K_d + \Delta K_d)$ . Чтобы не вводить новых обозначений, примем, что в теоретической части  $q(K_s, K_d, \tau)$  обозначает функцию *плотности распределения* количества вещества, а в

вычислительной –  $q(K_{s,j}, K_{d,i}, \tau) = q(K_{s,j}, K_{d,i}, \tau) \Delta K_s \Delta K_d$  абсолютное содержание вещества на центре  $(K_{s,j}, K_{d,i})$  в момент времени  $\tau$ . Аналогичное соглашение применяется и для функций  $q^0(K_s, K_d), q^{\max}(K_s, K_d)$ . С учетом сказанного, уравнение (6) преобразуется в:

$$\frac{dq(K_{s,j}, K_{d,i}, \tau)}{d\tau} = e^{K_{s,j}} C(\tau) \left( q^{\max}(K_{s,j}, K_{d,i}) - q(K_{s,j}, K_{d,i}, \tau) \right) - e^{K_{d,i}} q(K_{s,j}, K_{d,i}, \tau) \quad (7)$$

Таким образом, описание кинетики сорбции на неоднородных сорбентах сводится к численному решению системы нелинейных дифференциальных уравнений.

Пусть получено  $M$  экспериментальных кинетических кривых, снятых при разных соотношениях Т : Ж и (или) разных начальных концентрациях сорбируемого компонента в растворе. Каждая кривая содержит  $N_i$  экспериментальных точек ( $i = 0 \dots M - 1$ ). Обозначим  $C_{ij}^{\text{exp}}$  – концентрация сорбируемого компонента в растворе на кривой  $i$  в момент времени  $\tau_{ij}, j = 0 \dots N_i - 1$ . Введем сетку на области определения логарифмов констант  $(K_s, K_d)$  равномерным разбиением по каждой координате на  $n$  узлов:

$$\begin{aligned} \Delta K_s &= (K_s^{\max} - K_s^{\min}) / n \\ \Delta K_d &= (K_d^{\max} - K_d^{\min}) / n \\ K_{s,i} &= K_s^{\min} + i \cdot \Delta K_s \\ K_{d,j} &= K_d^{\min} + j \cdot \Delta K_d \end{aligned} \quad (8)$$

$\Delta K_s \times \Delta K_d$  – размер ячейки узла. Каждому узлу  $(K_{s,i}, K_{d,j})$  соответствует значение  $q_{ij}^{\max}$ . Совокупность этих величин и образует искомую функцию РКС. Очевидно, что даже при не слишком больших значениях ( $n \approx 50$ ) количество определяемых значений  $q_{ij}^{\max} \approx 2500$ . Однако, если область определения логарифмов констант скорости достаточно широка (поскольку характер РКС

функции заранее неизвестен), большая часть  $q_{ij}^{\max} = 0$ . К сожалению, заранее неизвестно, какие из этих величин равны 0, а какие – нет. Предположим, мы каким-то образом все же определили, что  $m$  узлов на сетке имеют ненулевое значение содержания. Проиндексируем их (в произвольном порядке) от 0 до  $m - 1$ . Тогда:

$$\begin{aligned} Q(\tau) &= \sum_{i=0}^{m-1} q_i(K_{s,i}, K_{d,i}, \tau) \\ Q^0 + V \cdot C^0 &= Q(\tau) + V \cdot C(\tau) \\ \frac{dq_i(K_{s,i}, K_{d,i}, \tau)}{d\tau} &= e^{K_{s,i}} C(\tau) (q_i^{\max} - q_i(K_{s,i}, K_{d,i}, \tau)) - e^{K_{d,i}} q_i(K_{s,i}, K_{d,i}, \tau) \end{aligned} \quad (9)$$

Численное решение (9) для конкретных значений  $V, K_{s,i}, K_{d,i}, q_i^{\max}, Q^0, C^0$  позволяет вычислить концентрации в растворе и сорбенте в любой момент времени. Для решения обратной задачи – построения РКС для экспериментальных значений  $C_{ij}^{\text{exp}}, V_i, C_i^0$  необходимо минимизировать следующую целевую функцию:

$$\Psi(\mathbf{K}_s, \mathbf{K}_d, \mathbf{q}^{\max}) = \sum_{i=0}^{M-1} \sum_{j=0}^{N_i-1} \left( \frac{C_{ij}^{\text{exp}} - C(\mathbf{K}_s, \mathbf{K}_d, \mathbf{q}^{\max}, \tau_{ij})}{C_i^0} \right)^2 + \Omega(\mathbf{K}_s, \mathbf{K}_d, \mathbf{q}^{\max}) \quad (10)$$

где  $\mathbf{K}_s, \mathbf{K}_d, \mathbf{q}^{\max}$  – вектора с компонентами  $K_{s,i}, K_{d,i}, q_i^{\max}$ ,  $i = 0..m - 1$ ;  $\Omega$  – стабилизатор целевой функции:

$$\Omega(\mathbf{K}_s, \mathbf{K}_d, \mathbf{q}^{\max}) = \beta_1 \|\mathbf{q}^{\max}\| + \beta_2 \sum_{i=0}^{m-1} \frac{q_i^{\max}}{Q^{\max}} \cdot \ln^2(K_{d,i}) \quad (11)$$

$\beta_1, \beta_2$  – параметры регуляризации

Первый терм в стабилизаторе ограничивает значение  $Q^{\max}$ , исключая узлы, не влияющие на кинетическую кривую, но имеющие большие значения  $q^{\max}$ ; второй терм ограничивает снизу значения констант десорбции, для сорбентов обладающих высокоаффинными центрами (т.е. центрами, десорбция с которых крайне мала и не оказывает значимого влияние на вид кинетической кривой). В настоящей работе для минимизации использовался алгоритм СМА-ES [196].

Минимизация осуществлялась следующим образом. Во-первых, задавали определенное количество «базисных» сорбционных центров ( $n_b = 100$ ). Для запуска процесса нелинейной минимизации необходимо задать начальные значения логарифмов констант сорбции/десорбции и  $q^{\max}$ . В настоящей работе для получения начальных значений этих параметров выполнялась предварительная обработка экспериментальных кривых в модели сорбции на однородном сорбенте:

$$\begin{aligned} Q^0 + V \cdot C^0 &= q(\tau) + V \cdot C(\tau) \\ \frac{dq(\tau)}{d\tau} &= k_s C(\tau)(q^{\max} - q(\tau)) - k_d q(\tau) \end{aligned} \quad (12)$$

Система уравнений (12) имеет аналитическое решение:

$$\begin{aligned} n_0 &= V \cdot C^0 + q^0 \\ a_1 &= \frac{k_d}{k_s} + \frac{q^{\max} - n_0}{V} \\ a_2 &= -\frac{k_d}{k_s} \frac{n_0}{V} \\ D &= \sqrt{a_1^2 - 4a_2} \\ C(\tau) &= \frac{(D - a_1)C_L^0 - 2a_2 + ((D + a_2)C_L^0 + 2a_2)e^{-k_s D \tau}}{2C_L^0 + a_1 + D - (2C_L^0 + a_1 - D)e^{-k_s D \tau}} \\ q(\tau) &= (C^0 - C(\tau))V + q^0 \end{aligned} \quad (13)$$

Минимизируемая целевая функция аналогична (с учетом очевидных изменений), но без добавления стабилизатора. Как показали предварительные расчеты, начальные значения констант скоростей и емкости сорбента (для запуска минимизации) могут быть выбраны достаточно произвольно, при этом процесс минимизации быстро и устойчиво сходится к оптимальным значениям параметров. Таким образом, начальными значениями всех базисных центров будут:

$$\begin{aligned} K_{s,i}^b &= \ln(k_s^0), K_{d,i}^b = \ln(k_d^0), q_i^{\max,b} = q^{\max,0} / n^b \\ i &= 0 \dots n^b - 1 \end{aligned} \quad (14)$$

$k_s^0, k_d^0, q^{\max,0}$  – оптимальные значения, найденные для однородной модели.

При расчете целевой функции перед началом интегрирования уравнений (9) производится проецирование базисных центров на сетку (14). Во-первых, обнуляются все  $q_{ij}^{\max}$ . Далее для каждого базисного центра определяются сеточные индексы ячейки, соответствующие координатам  $(K_{s,i}^b, K_{d,i}^b) - i_b, j_b$ . И, наконец, значение  $q_i^{\max,b}$  добавляется к сеточным значениям  $q_{ij}^{\max}$  с координатами  $(i_b, j_b), (i_b + 1, j_b), (i_b + 1, j_b + 1), (i_b, j_b + 1)$  пропорционально долям площади перекрытия базисной ячейки с соседними. В результате получаем текущее представление сеточной функции РКС, для которого известны все узлы с ненулевой емкостью. Дальнейшие вычисления были описаны выше. Для численного интегрирования (9) в настоящей работе, после опробования различных методов интегрирования, был выбран метод разложения искомой функции в ряд Тейлора, посредством последовательного дифференцирования (9) по времени. Были выведены рекуррентные соотношения между производными соседних порядков, что позволило эффективно и с заданной точностью (контролируемой остаточным членом разложения) находить численное решение данной системы уравнений в широком диапазоне оптимизируемых параметров.

#### 4. Моделирование динамики сорбции

Основным принципом моделирования динамики сорбции (в данной работе) является разделение процесса динамики на две стадии: 1) стадия конвективного переноса; 2) стадия сорбции. Формально необходимо учитывать еще и стадию диффузионного переноса (продольной диффузии), однако учитывая соотношение между характерным временем моделирования, размерами сорбционной колонки и скоростью пропускания раствора, можно показать, что в исследуемых системах этой стадией можно пренебречь, т.к. диффузионный фронт не получает сколько-нибудь существенного развития. Предварительные расчеты показали, что результаты моделирования динамики сорбции с учетом стадии диффузионного переноса и без учета оной статистически не различимы (в пределах ошибок экспериментальных данных). С другой стороны, учет стадии диффузионного

переноса: 1) резко увеличивает время моделирования; 2) требует введения еще одного параметра модели – коэффициента продольной диффузии (величина которого, априори, неизвестна).

Сорбционная колонка условно разбивается на  $n_s$  частей (в данной работе 25) сечениями, перпендикулярными оси колонки. Время, необходимое для заполнения раствором одной части колонки определяется, как шаг конвективного переноса ( $\Delta\tau_c$ ):

$$\Delta\tau_c = \frac{1}{w} \cdot \frac{1-\varepsilon}{n_s} \quad (15)$$

$w$  – расход раствора (объемов колонки в ед. времени);  $\varepsilon$  – порозность колонки (доля объема колонки, занятая сорбентом).

В начальный момент времени раствор и сорбент во всех частях колонки свободен от адсорбата. Стадия конвективного переноса моделируется следующим образом: раствор из части  $i-1$  замещает раствор из части  $i$ , а раствор из части  $i$  замещает раствор из части  $i+1$ . При этом в часть колонки, соответствующую ее началу, поступает исходный раствор, а раствор, удаляющийся из последней части колонки (точнее, концентрация адсорбата в нем) формирует выходную кривую. На стадии сорбции моделируется процесс сорбции в течение времени  $\Delta\tau_c$  для текущих концентраций адсорбата в растворе и сорбенте по уравнениям (4), (7). Описанные шаги повторяются до достижения требуемого времени моделирования. Описанный способ моделирования динамики сорбции позволяет, с одной стороны, избежать численного решения дифференциального уравнения конвективного переноса и, с другой стороны, обеспечить приемлемую точность моделирования (регулируя число сечений) и скорость расчета.

## Приложение 2: Разностная схема описания внутренней диффузии в сферических гранулах

Расширение модели РКС выполнено с применением второго закона Фика для внутренней диффузии с целью получения функции РКС, максимально свободной от диффузионных вкладов, для моделирования динамики сорбции на основании кинетических параметров сорбционных центров, полученных в статических условиях [149].

Постановка задачи: необходимо составить разностную схему численного решения уравнения диффузионного переноса вещества из раствора ограниченного объема вглубь гранул пористого сорбента. Начальные условия: объем раствора —  $V$ ; исходная концентрация сорбата в растворе —  $c_e^{(0)}$ ; масса сорбента —  $m_s$ ; в начальный момент времени сорбат в гранулярном растворе отсутствует. Пусть  $r_b$  — средний радиус гранул. Разобьем весь объем гранулы на  $n_d$  концентрических диффузионных слоев с равным шагом  $\Delta r = r_b/n_d$  между ними. Начало координат поместим в центр гранулы.

Обозначим:  $\rho_s$  — плотность сорбента (т.е. плотность вещества, образующего гранулу сорбента, на поверхности которого и происходит процесс сорбции);  $\rho_b$  — плотность гранулы сорбента (т.е. отношение массы сорбента, образующего гранулу, к ее объему; предполагается, что весь объем гранулы за исключением объема сорбента заполняется раствором);  $\varepsilon = \rho_b/\rho_s$  — коэффициент порозности гранулы, т.е. доля объема сорбента в объеме гранулы;  $r_i = i \cdot \Delta r$  — расстояние от центра гранулы до внутренней поверхности диффузионного слоя  $i$  (будем считать внутренней поверхностью ту, которая расположена ближе к центру гранулы);  $\bar{V} = V/m_s$  — удельный объем раствора;  $D$  — коэффициент диффузии;  $\Delta \tau_d$  — шаг по времени диффузионного переноса.

Используя закон Фика и условия материального баланса (для диффузии из ограниченного объема раствора), для данной системы несложно получить



следующие разностные соотношения между концентрациями компонента в момент времени  $\tau_k$  и  $\tau_{k+1}$ :

$$\Delta\tau_d \leq \frac{\tau^*}{6n_d^2} \quad (16)$$

$$\begin{aligned} c_0^{(k+1)} &= \left(1 - 3n_d^2 \frac{\Delta\tau_d}{\tau^*}\right) c_0^{(k)} + 3n_d^2 \frac{\Delta\tau_d}{\tau^*} c_1^{(k)} \\ c_i^{(k+1)} &= \left(1 - 3n_d^2 \frac{\Delta\tau_d}{\tau^*} \frac{2i^2 + 2i + 1}{3i^2 + 3i + 1}\right) c_i^{(k)} + \\ &\quad + 3n_d^2 \frac{\Delta\tau_d}{\tau^*} \frac{i^2 + 2i + 1}{3i^2 + 3i + 1} c_{i+1}^{(k)} + 3n_d^2 \frac{\Delta\tau_d}{\tau^*} \frac{i^2}{3i^2 + 3i + 1} c_{i-1}^{(k)}; \quad 1 \leq i \leq n_d - 2 \\ c_{n_d-1}^{(k+1)} &= \left(1 - 3n_d^2 \frac{\Delta\tau_d}{\tau^*} \frac{2n_d^2 - 2n_d + 1}{3n_d^2 - 3n_d + 1}\right) c_{n_d-1}^{(k)} + \\ &\quad + 3n_d^2 \frac{\Delta\tau_d}{\tau^*} \frac{n_d^2}{3n_d^2 - 3n_d + 1} c_e^{(k)} + 3n_d^2 \frac{\Delta\tau_d}{\tau^*} \frac{n_d^2 - 2n_d + 1}{3n_d^2 - 3n_d + 1} c_{n_d-2}^{(k)} \\ c_e^{(k+1)} &= \left(1 - 3n_d \frac{\Delta\tau_d}{\tau^*} \frac{1 - \varepsilon}{\bar{V}\rho_b}\right) c_e^{(k)} + 3n_d \frac{\Delta\tau_d}{\tau^*} \frac{1 - \varepsilon}{\bar{V}\rho_b} c_{n_d-1}^{(k)} \end{aligned} \quad (17)$$

Неравенство (16) ограничивает максимальный шаг по времени диффузионного переноса, исходя из условия получения устойчивой разностной схемы.

Как видно из (17), по результатам обработки кинетических экспериментов с учетом внутренней диффузии принципиально невозможно одновременно определить как радиус гранул, так и коэффициент диффузии. Можно определить лишь значение «характерного времени» диффузии для данной кинетической кривой. Учитывая возможность существенной дисперсии средних радиусов гранул в различных кинетических экспериментах (плюс то, что радиус частицы входит в выражение характерного времени в виде квадрата) необходимо определять значение «характерного времени» отдельно для каждой кинетической кривой. С другой стороны, при исследовании систем, отличающихся лишь средним радиусом частиц, появляется возможность определения относительных средних радиусов частиц, как корень из отношения «характерных времен».

Каждый шаг моделирования процесса кинетики сорбции с учетом внутренней диффузии разбивается на два шага: 1) моделирование внутренней диффузии; 2) моделирование кинетики сорбции в каждом диффузионном слое. Пусть  $\Delta\tau_s$  – выбранный шаг по времени моделирования кинетики сорбции. Если в момент времени моделирования  $\tau$ , величина  $\Delta\tau_d(\tau)$  (вычисленная по ур.(17) больше  $\Delta\tau_s$ , шаг 1 выполняется для интервала времени  $\Delta\tau_s$ , после чего для того же интервала времени выполняется шаг 2. В противном случае шаг 1 выполняется необходимое число раз для интервалов времени  $\Delta\tau_d(\tau^{(k)})$ , пока  $\tau^{(k)} \leq \tau + \Delta\tau_s$ . Где:

$$\begin{aligned}\tau^{(k+1)} &= \tau^{(k)} + \Delta\tau_d(\tau^{(k)}) \\ \tau^{(0)} &= \tau\end{aligned}\tag{18}$$

После чего выполняется шаг сорбции для интервала  $\Delta\tau_s$ .

**Приложение 3: Численные значения выходных кривых сорбции ионов  
Cu(II), Zn(II) и Cd(II) на монолитных криогелях ПЭИ-БД 1:4**

Таблица 1 – Выходные кривые динамики сорбции ионов Cu(II) на монолитном криогеле ПЭИ-БД 1:4 (параметры колонки: высота слоя 6 см, диаметр – 0.48 см, масса сорбента – 0.085 г)

C0= 102 мг/л, u= 41 к.о./ч		C0= 102 мг/л, u= 122 к.о./ч		C0= 102 мг/л, u= 160 к.о./ч		C0= 200 мг/л, u= 17 к.о./ч		C0= 400 мг/л, u= 17 к.о./ч	
V, мл	C, мг/л	V, мл	C, мг/л	V, мл	C, мг/л	V, мл	C, мг/л	V, мл	C, мг/л
5	0.03	5	0.03	5	0.05	2.5	0	2	0
10	0.03	10	0.03	10	0.05	5	0	4	0
15	0.03	15	0.03	15	0.05	7.5	0	6	0
20	0.03	20	0.03	20	0.05	10	0	8	0
25	0.03	25	0.003	25	0.05	12.5	0	10	0
30	0.03	30	0.045	30	0.05	15	0	12	0
35	0.03	35	0.099	35	0.05	17.5	0	14	0
40	0.03	40	0.12	40	0.21	20	0	16	0
45	0.03	45	0.29	45	0.13	22.5	0	18	0
50	0.03	50	0.31	50	0.21	25	0	20	0
55	0.03	55	0.36	55	0.15	27.5	0	22	0
60	0.03	60	0.42	60	0.25	30	0	24	0
65	0.03	65	0.39	65	0.26	32.5	0	<b>26</b>	<b>0.114</b>
70	0.03	70	0.56	70	0.46	35	0	28	16.81
75	0.03	75	0.64	75	0.34	37.5	0	30	62.07
80	0.03	80	0.69	80	0.28	40	0	32	94.02
85	0.03	<b>85</b>	<b>0.89</b>	<b>85</b>	<b>0.22</b>	42.5	0	34	120.2
90	0.03	90	1.023	90	2.8	45	0	36	149.2
95	0.22	95	1.13	95	14.9	47.5	0	38	162.5
<b>100</b>	<b>0.81</b>	100	2.15	100	45.4	50	0	40	198.1
105	1.33	105	5.26	105	64.5	52.5	0	42	236.9
110	2.68	110	14.96	110	76.2	55	0	44	252.5
115	9.35	115	45.15	115	83.5	57.5	0	46	261.1
120	12.45	120	68.2	120	84.2	60	0	48	269.7
125	25.12	125	85	125	90	62.5	0	50	326.1
130	45.15	130	89.5	130	93.7	65	0.02	52	309.4
135	64.19	135	89.3	135	100.2	<b>67.5</b>	<b>0.18</b>	54	341
140	72.65	140	92.6			70	9.44		
145	86	145	95.3			72.5	25		
150	90	150	96.4			75	41		
155	95	155	98.3			77.5	72		
						80	90.7		
						82.5	111		
						85	126		
						87.5	152		
						90	163		

Таблица 2 – Выходные кривые динамики сорбции ионов Zn(II) на монолитном криогеле ПЭИ-БД 1:4 (параметры колонки: высота слоя 6 см, диаметр – 0.48 см, масса сорбента – 0.085 г)

C0= 100 мг/л, u= 41 к.о./ч		C0= 100 мг/л, u= 122 к.о./ч		C0= 110 мг/л, u= 160 к.о./ч		C0= 104 мг/л, u= 220 к.о./ч	
V, мл	C, мг/л	V, мл	C, мг/л	V, мл	C, мг/л	V, мл	C, мг/л
5	0.02	5	0.01	5	0.02	5	0.02
10	0.02	10	0.01	10	0.02	10	0.02
15	0.02	15	0.01	15	0.5	15	0.02
20	0.02	20	0.01	20	0.5	<b>20</b>	<b>1.15</b>
25	0.02	25	0.013	25	0.5	25	1.14
30	0.02	30	0.016	<b>30</b>	<b>0.9</b>	30	1.21
35	0.02	35	0.053	35	1.16	35	1.01
<b>40</b>	<b>2.64</b>	40	0.46	40	2.88	40	6.02
45	16	<b>45</b>	<b>0.7</b>	45	24.4	45	29.7
50	32.4	50	19.5	50	55.2	50	59.9
55	47.2	55	61.1	55	72.2	55	78.6
60	63.4	60	76	60	82.3	60	90.9
65	66.8	65	80	65	88.6	65	96
70	70.4	70	83	70	89.4	70	99
75	80.8	75	81.6	75	93.2	75	101.2
80	81.6	80	82.4	80	94.1	80	101.3
85	80	85	82.3	85	96	85	101.5
90	83.8	90	82.9	90	96	90	102
95	88.8	95	86.2	95	100	95	102.1
100	85.6	100	89.4	100	101		
105	84.6	105	89.6	105	102		
110	88	110	91	110	102		
115	87.8	115	92.6	115	100.5		
120	88.2	120	92.9	5	0.02		
125	89.3	125	95	10	0.02		
130	91.2	130	97.4	15	0.5		
135	91.6	135	98.1	20	0.9		
140	95.4						
145	98						

Таблица 3 – Выходные кривые динамики сорбции ионов Cd(II) на монолитном криогеле ПЭИ-БД 1:4 (параметры колонки: высота слоя 6 см, диаметр – 0.48 см, масса сорбента – 0.085 г)

C0= 101 мг/л, u= 17 к.о./ч		C0= 102 мг/л, u= 41 к.о./ч		C0= 101 мг/л, u= 160 к.о./ч	
V, мл	C, мг/л	V, мл	C, мг/л	V, мл	C, мг/л
5	0.08	5	0.02	5	0.2
10	0.12	10	0.02	10	0.68
15	0.12	15	0.025	<b>15</b>	<b>19.4</b>
20	0.11	20	0.058	20	47.4
25	0.79	<b>25</b>	<b>25.7</b>	25	64.8
<b>30</b>	<b>7.67</b>	30	55.3	30	70
35	9.57	35	66.8	35	74

Продолжение таблицы 3

40	52.5	40	69.5	40	75.2
45	57.7	45	71	45	79.4
50	56.7	50	76	50	81.6
55	63.5	55	79	55	83.4
60	66	60	76.6	60	83
65	68.5	65	83.9	65	82.6
70	67.5	70	85	70	83.6
75	72.1	75	84	75	86
80	72.4			80	85.4
85	74.4			85	84.6
90	74.3				89
95	76.7				86
100	76.4				88.2
105	78				89.2
110	79.1				90.4
115	81.1				92.6
120	82.9				92.2
125	81.2				
130	81.3				
135	83.8				
140	85				
145	83.6				
150	85.5				
155	86.7				

Значения ПДК согласно СанПиН 1.2.3685-21: для Cu(II) – 1 мг/л, Zn(II) – 1 мг/л, Cd(II) – 0.001 мг/л.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Автор выражает благодарность своему научному руководителю чл.-корр. РАН, д.х.н. Братской С.Ю. за помощь в работе и организацию научно-исследовательского процесса, к.х.н. Голикову А.П., с.н.с. лаборатории органических и гибридных функциональных материалов ИХ ДВО РАН, за плодотворное сотрудничество и возможность использования в исследованиях разработанные им математические модели РКС и РКС-Д, сотрудникам ДВО РАН, получившим часть экспериментальных данных, использованных в данной работе.

Элементный CHNS-анализ проведен м.н.с. лаборатории органических и гибридных функциональных материалов ИХ ДВО РАН Привар Ю.О. (разделы 3.1 и 3.2), анализ содержания металлов методом атомной абсорбционной спектроскопией – н.с. лаборатории молекулярного и элементного анализа ИХ ДВО РАН к.х.н. Паротькиной Ю.А и ведущим инженером той же лаборатории Шашиной Ю.И. (разделы 4.1, 4.2, 5.1.1, 5.2), анализ содержания ртути методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой – м.н.с. лаборатории аналитической химии ДВГИ ДВО РАН Еловским Е.В. (раздел 5.2.3). Изображения композитных криогелей методом сканирующей электронной микроскопии получены с.н.с. лаборатории органических и гибридных функциональных материалов ИХ ДВО РАН к.х.н. Мироненко А.Ю. (раздел 5.1) и с.н.с. лаборатории сравнительной цитологии ННЦМБ ДВО РАН к.б.н. Елисейкиной М.Г. (разделы 3.3, 5.2.4). Оценка эффективности извлечения радионуклида Cs-137 полученными в работе композитными материалами проведена н.с. лаборатории сорбционных процессов ИХ ДВО РАН Паламарчук М.С. (раздел 5.1.2).