

Корисна модель стосується способів отримання полімерних гідрогелів, що містять синтетичні подвійні шаруваті гідроксиди металів (ПШГ), для застосування в процесах очищення забрудненої води та промислових стічних вод від забруднювачів аніонної природи.

Використання подвійних шаруватих гідроксидів металів як сорбентів, у першу чергу для вилучення поліантів аніонної природи, як органічні барвники, важкі метали в аніонній формі, природні токсини, пов'язано з відносною простотою їх синтезу та доступністю прекурсорів для їх отримання, а також широкими можливостями регулювання структури і сорбційних характеристик шляхом добору вихідних реагентів, способу та умов синтезу [1].

Одним з найпоширеніших механізмів вилучення забруднювачів із водного середовища подвійними шаруватими гідроксидами є іонний обмін. Відомий спосіб використання ПШГ Mg-Al для вилучення неорганічних іонів з розчину за механізмом іонного обміну, в якому найкращий зразок ПШГ мав сорбційну ємність близько 0,61 ммоль/г [2]. Відомий також інший спосіб вилучення забруднювачів, наприкладі барвника метилоранжу (МО), з водного розчину при використанні структурно модифікованих ПШГ Zn-Al, що забезпечило досягнення рівноважної сорбційної ємності 0,5 ммоль/г [3].

Недоліками використання чистих ПШГ як сорбентів для вилучення забруднювачів з водних середовищ, як і дрібнодисперсних сорбентів загалом, є необхідність застосування додаткових технологічних стадій відділення шляхом декантації, центрифугування або фільтрації відпрацьованого сорбенту від середовища для регенерації, що призводить до збільшення часу оброблення, зростання втрат цільового продукту та подорожчання технології використання.

Найбільш близьким до корисної моделі є спосіб отримання композитних гранул хітозану, наповненого ПШГ Mg-Al, шляхом введення готового дисперсного ПШГ до розчину хітозану або синтезу ПШГ методом сумісного осадження гідроксидів металів у розчині хітозану, з подальшою грануляцією у розчині натрію гідроксиду, що передбачає подальше очищення сорбенту від надлишку луку [4]. Рівноважна сорбційна ємність синтезованих композитних сорбентів до оксоаніонів Se(VI) становить 0,023 ммоль/г. Недоліком такого методу отримання композитного гідрогелевого сорбенту є використання лужної осаджувальної ванни, що потребує додаткової стадії очищення сорбенту перед його використанням.

Задача корисної моделі - удосконалення способу отримання сорбентів на основі ПШГ для очищення водних середовищ шляхом синтезу композитних сорбентів з полімерних гідрогелів, що містять ПШГ.

Поставлена задача вирішується тим, що для отримання композитного сорбенту попередньо синтезований ПШГ у кількості від 30 до 70 мас. % від маси органічної складової диспергують у водному розчині суміші ненасичених органічних мономерів та каталізаторів з подальшою їх полімеризацією за температури 70-80 °C впродовж 2-3 год з утворенням композитного полімерного гідрогелевого сорбенту, без використання додаткових стадій осадження та очищення.

Корисна модель підтверджується такими прикладами.

Приклад 1. 0,5 г акриламід у та 0,035 г бісакриламід розчинили в 2,8 мл деіонізованої води, додали 0,2 г 2-гідроксіетилметакрилату і 0,2 мл 10 % розчину натрію персульфату. Отриманий розчин мономерів змішували з суспензією 0,3 г ПШГ нікелю та алюмінію (ПШГ Ni-Al) у 1,5 мл деіонізованої води до утворення гомогенної суміші. Отриману суміш нагрівали за температури 70 °C впродовж 2 год для завершення реакції полімеризації та стабілізації структури композитного полімерного гідрогелю.

Сорбційні властивості синтезованих гідрогелів визначали колориметричним методом за зниженням оптичного поглинання розчину МО за довжини хвилі 475 нм. До зразка гелю масою 1,5 г додавали фіксований об'єм розчину барвника за концентрації $5,0 \cdot 10^{-5}$ моль/л⁻¹. Знебарвлювання оцінювали за відношенням інтенсивностей поглинання водного розчину барвника до і після контакту з композитним полімерним гідрогелем впродовж визначеного часового проміжку. Рівноважне поглинання зразком, отриманим за прикладом 1, становить 0,021 ммоль/г.

Регенерацію відпрацьованого композитного гідрогелю проводили методом іонного обміну з використанням розчину натрію карбонату за концентрації 0,01 моль/л. Відпрацьований композитний полімерний гідрогель заливали фіксованою аліквотою елюенту об'ємом 50 мл. Ступінь вилучення сорбованого барвника, що досягається за п'ять циклів десорбції, становить 80 %. Втрата сорбенту, що розраховується як відношення маси сухого сорбенту після проведення регенерації до вихідної маси сухого сорбенту, становить < 0,01 мас. %

Приклад 2. Суспензію 0,5 г ПШГ Mg-Al (2:1 • моль/моль) в 1 г деіонізованої води змішували з розчином 0,5 г полівінілового спирту в 3,5 г деіонізованої води та додавали розчин 0,115 г глутарового альдегіду в 1 мл 0,1 М хлоридної кислоти. Отриману суміш нагрівали за температури 80 °C впродовж 3 год для завершення реакції поліконденсації та стабілізації структури композитного полімерного гідрогелю.

Сорбційні властивості синтезованого гелю і його регенерацію досліджували за методиками, описаними в прикладі 1. Рівноважне поглинання барвника МО становить 0,016 ммоль/г. Ступінь вилучення сорбованого барвника за п'ять циклів десорбції становить 74 %. Втрати сорбенту під час його регенерації < 0,01 мас. %

Приклад 3. Суспензію 0,7 г ПШГ Ni-Al у 1,5 мл деіонізованої води змішували з розчином, що містить 0,65 г акриламід, 0,35 г акрилової кислоти і 0,035 г бісакриламід у 2,8 мл деіонізованої води. В суміш додавали 0,2 мл 10 %-го розчину натрію персульфату. Суміш нагрівали за температури 70 °C впродовж 2 год для завершення реакції полімеризації та стабілізації структури композитного полімерного гідрогелю.

Сорбційні властивості синтезованого сорбенту і його регенерацію проводили відповідно до опису, наданого в прикладі 1. Рівноважне поглинання барвника МО зразком становить 0,023 ммоль/г. Ступінь вилучення сорбованого барвника за п'ять циклів десорбції становить 83 %. Втрати сорбенту при регенерації < 0,01 мас. %.

Приклад 4к. Як контрольний зразок використовували суспензію ПШГ Zn-Al за мольного співвідношення Zn-Al=2:1.

Сорбційні властивості дисперсного ПШГ і регенерацію досліджували за методикою, описаною в прикладі 1. Рівноважне поглинання барвника МО становить 0,060 ммоль/г. Відпрацьований дисперсний ПШГ із суспензії відділяли центрифугуванням за швидкості 8000 хв⁻¹ впродовж 20 хв. Ступінь вилучення сорбованого барвника за п'ять циклів десорбції становить 87 %. Втрати сорбенту при регенерації становлять 14,8 %.

У таблиці наведено конкретні приклади (пр. 1-3) здійснення способу, контрольний приклад (пр. 4к), що виходить за рамки корисної моделі, і приклад за найближчим аналогом (пр. 5).

Спосіб використання ГТШГ як наповнювача композитних полімерних гідрогелів дає змогу отримати сорбенти багаторазового використання для вилучення аніонних сполук з водного середовища з покращеними технологічними та експлуатаційними характеристиками, а саме спрощеною технологією отримання композитних полімерних гідрогелів, меншою кількістю технологічних відходів виробництва, меншими втратами сорбенту в процесі регенерації, скороченим часом регенерації, покращеною енергоефективністю завдяки виключенню стадії фільтрування або центрифугування, зі збереженням задовільних сорбційних характеристик матеріалів.

Таблиця

Приклад		Склад ПШГ (моль/моль)	Полімерний гідрогель	Сорбційна ємність, ммоль/г	Показник десорбції ⁴ , %	Втрати сорбенту під час регенерації, %
Приклади корисної моделі	1	Ni-Al	ПААм/ГЕМА ¹	0,021	80	<0,01
	2	Mg-Al	ПВС ²	0,016	74	<0,01
	3	Zn-Al	ПААм/Ак ³	0,023	83	<0,01
	4к	Zn-Al	-	0,060	87	14,8
Найближчий аналог	5	Mg-Al	хітозан	0,023	51	~0,5

¹ПААм/ГЕМА - кополімер акриламід у 2-гідроксіетилметакрилату

²ПВС - полівініловий спирт

³ПААм/Ак - кополімер акриламід у акрилової кислоти

⁴розраховується як ступінь вилучення сорбованого барвника з відпрацьованого ПШГ

Отримані композитні полімерні гідрогелеві сорбенти, що містять ПШГ, корисні для екологічної (вилучення органічних і неорганічних забруднювачів), лабораторної (концентрування та сепарація таргетних речовин) і медичної (засоби контрольованої доставки лікарських речовин) галузей застосувань.

Джерела інформації:

1. Rojas, R. Layered Double Hydroxides Applications as Sorbents for Environmental Remediation. Hydroxides Synth. Types Appl.2012, 40-73.

2. Goh K.-H., Lim T.-T., Dong Z. Environ. Sci. Technol. 2009, 43, 2537-2543.

3. Ni Z.-M., Xia S.-J., Wang L.-G., Xing F.-F., Pan G.-X. J. Colloid Interf. Sci. 2007, 316,284-291.

4. Li M., Dopika A., Kraetz A.N., Jing H., Chan C.K. Ind. Eng. Chem. Res. 2018, 57(14), 4978-4987.