

УДК 66.063.6:615.45

ГРАБОВ Л.Н., МЕРЩИЙ В.И.,  
ГРАБОВА Т.Л., ОБODOVИЧ А.Н.*Институт технической теплофизики НАН Украины*

## ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ГИДРОДИНАМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫХ СИСТЕМ НА СВОЙСТВА СОРБЕНТОВ

При створенні технології та устаткування для одержання нової форми кремнійорганічних сорбентів було використано метод дискретно-імпульсного введення енергії в гетерогенні середовища. Проведено комплекс досліджень з вивчення впливу параметрів процесу гідродинамічної обробки на властивості одержуваних наноструктурованих сорбентів.

При создании технологии и оборудования для получения новой формы кремнийорганических сорбентов был использован метод дискретно-импульсного ввода энергии в гетерогенные среды. Проведен комплекс исследований по изучению влияния параметров процесса гидродинамической обработки на свойства получаемых наноструктурированных сорбентов.

The method of discrete-pulse input of energy in heterogeneous environments was used at creation of technology and equipment for reception of new forms of polymethylsiloxane sorbents. The influence of the parameters of the hydrodynamic processing on properties of nano-structured sorbents have been studied.

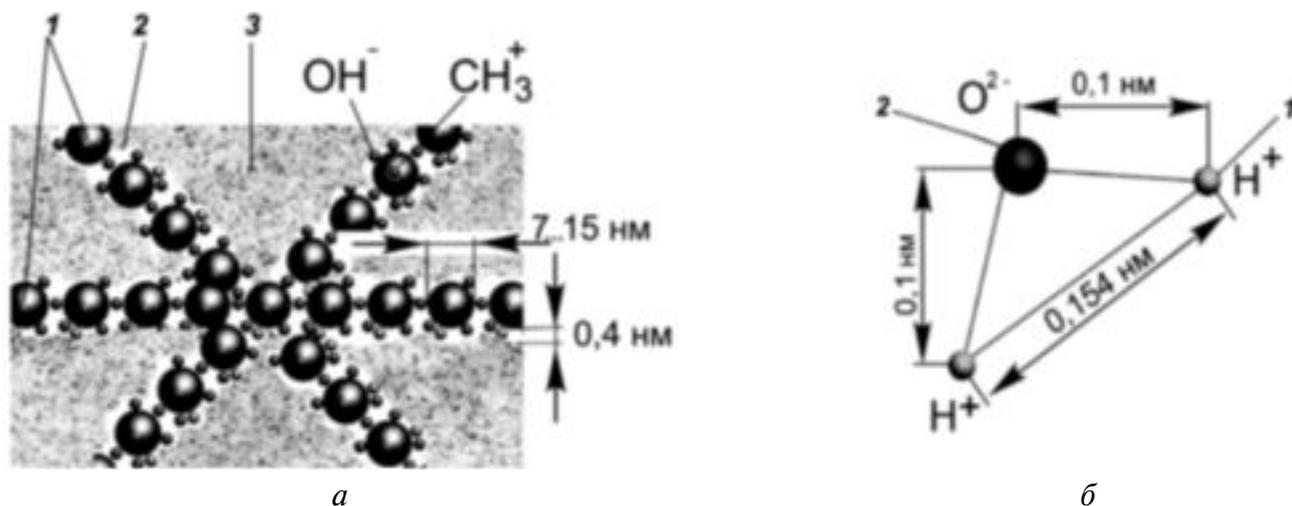
$r$  – радиус;  
 $S$  – поверхность;  
 $V$  – объем.

**Индексы:**  
 $s$  – сорбционный;  
уд – удельный;  
эф – эффективный.

Двадцать первое столетие называют началом третьей научно-технической революции [1] и связывают его с переходом к нанотехнологиям и созданием новых наноструктур, состоящих из элементов (частиц, слоев, пленок и т.д.) размером от 0,1 нм до 100 нм.

В 1998 г. журнал «Science» прогнозировал, что первое практическое применение нанотехнологии найдут в медицине, фармации, биологии и биофизике. Одна из научных проблем связана с созданием комплексных методов обработки, позволяющих получать требуемую наноструктуру объекта с прогнозируемыми свойствами. Эти обстоятельства определяют необходимость проведения комплекса исследований по изучению влияния теплофизических и гидродинамических параметров обработки на свойства гетерогенных наноструктурированных систем: суспензий и эмульсий. В настоящей работе в качестве рабо-

чей гетерогенной системы рассмотрена смесь гидрогеля метилкремниевой кислоты (ГГМКК) и воды. Такая система необходима для создания новой формы кремнийорганического сорбента – пасты ГГМКК. ГГМКК (рис. 1а) относится к трехмерным наноструктурам, имеющим макро- и микрочастицы (до  $2 \cdot 10^{-2}$  м), которые в свою очередь имеют тонкую объемную структуру, состоящую из наночастиц – глобул (7...15 нм) и соединяющихся между собой в жесткий каркас (матрицу). Количество фрагментов ( $\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5}$ ) в глобуле ГГМКК колеблется в диапазоне от 17 до 35. Кроме того, синтезированные наноструктурированные дисперсные системы, полученные методом золь-гель технологии, в частности кремнийорганические сорбенты, имеют тонкопористую структуру. На поверхности глобул пространственно сшитой матрицы образуется сольватная оболочка в результате взаимодействия дисперси-



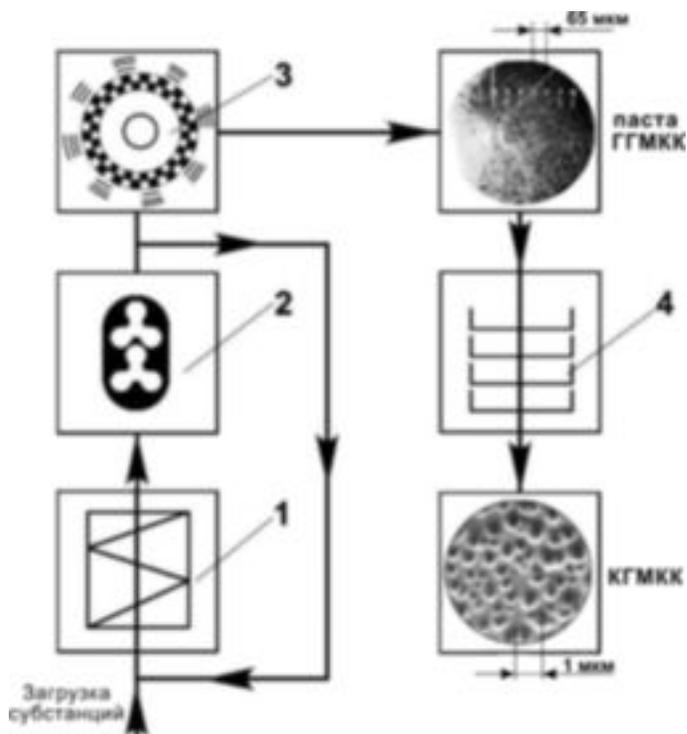
**Рис. 1. Модельное представление строения составляющих кремнийорганического сорбента – пасты ГГМКК. а – структура ГГМКК  $((\text{CH}_3\text{SiO}_{1,5})_m \cdot n\text{H}_2\text{O})_\infty$ : 1 – глобула; 2 – сольватная оболочка; 3 – поры с водой; б – структура и размеры молекулы воды ( $\text{H}_2\text{O}$ ): 1 – атом водорода; 2 – атом кислорода.**

онной среды (воды) с поверхностью матрицы: за счет электростатических сил и за счет гидрофобного связывания с молекулами воды. Благодаря этому на поверхности глобулы могут удерживаться до четырех слоев воды толщиной 0,6 нм [2].

В качестве дисперсионной среды взята очищенная вода. Схематическое представление структуры и размеры молекулы воды представлено на рис. 1б. Видно, что между атомом кислорода и атомами водорода расстояние примерно 0,1 нм, а между атомами водорода – 0,15 нм. Причем силы взаимодействия между атомами в несколько десятков раз превышают силы межмолекулярного взаимодействия.

Для исследования влияния гидродинамической обработки на свойства наноструктурированных систем и определения оптимальных режимных параметров для получения таких систем с заданными сорбционно-текстурными свойствами был разработан стенд, принципиальная схема которого представлена на рис. 2. Диссипативный подвод энергии к системе в процессах перемешивания производится в реакторе 1, транспортировка исследуемой системы обеспечивается роторным насосом 2, комплекс процессов, основанный на использовании принципа дискретно-импульсного ввода энергии (ДИВЭ) [3,4], реализуется в роторно-пульсационном генераторе дисково-цилиндрического типа 3. На экспериментальном стенде исследовано влияние

ряда параметров процесса обработки (концентрации ГГМКК в воде, продолжительности дискретно-импульсного воздействия, последовательности выполнения технологических операций,



**Рис. 2. Принципиальная схема экспериментального стенда: 1 – реактор с перемешивающим устройством; 2 – роторный насос; 3 – ДИВЭ-генератор; 4 – конвективная сушилка.**

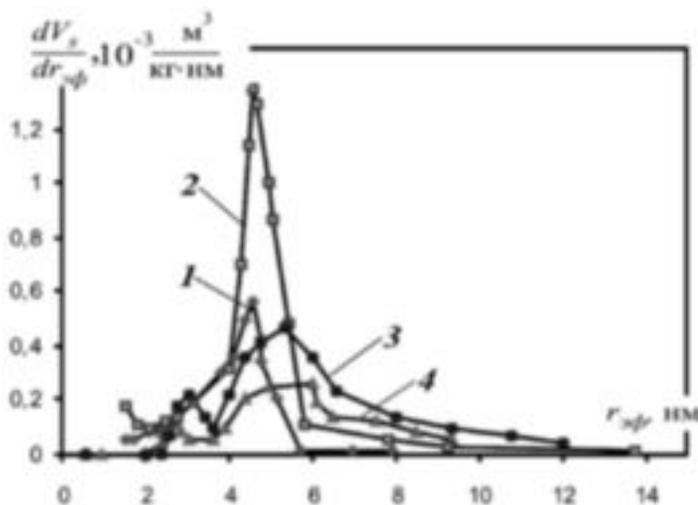
Табл. 1. Структурно-сорбционные характеристики исследуемых систем

Параметры процесса обработки					Выходные характеристики образцов системы				
Соотношение компонентов системы	Удельное время обработки, мин/кг	Кол-во циклов обработки	Температура системы, °С		Размер частиц дисперсной фазы (ГГМКК), мкм	Удельная поверхность $S_{уд}$ , м <sup>2</sup> /г	Гранично-сорбционный объем пор $V_s$ , см <sup>3</sup> /г	Эффективный радиус пор $r_{эф}$ , нм	Консистенция и стабильность системы
			$T_n$	$T_k$					
исходные ГГМКК					до $2 \cdot 10^4$	280	1,09	4,7	желеобразные гранулы
система «ГГМКК-вода»									
7:3	0,02	1	19	20	65...290	210	1,62	4,61	пластичная система, не подвержена расслоению
7:3	0,29	10	19	28	50...170	81	1,08	7,1	пластичная формоудерживающая система, не подвержена расслоению
3:2	1,27	91	20	32	45...130	60,6	1,06	2,8/5,4	нетекучая система, через 12 часов незначительное расслоение
1:1	1,17	116	23	31	30...120	57,8	1,78	3,0/5,4	слабодвижная система, наблюдаются агрегатированные частицы, подвержена расслоению
2:3	1,8	225	19	27	20...100	менее 10	1,06	6,6	жидкотекучая система с высоким содержанием агрегатированных частиц, подвержена расслоению

температурных режимов) на свойства получаемых систем (размеры частиц, размеры пор, сорбционный объем пор, удельная поверхность). Гидродинамическое диспергирование системы ГГМКК в воде проводили до получения однородной пастообразной системы с размером частиц дисперсной фазы не более 300 мкм, что определялось морфометрическим методом с помощью окулярного микрометра микроскопа. Дисперсионный анализ осуществлялся методом БЭТ по образцам ксерогелей (обезвоженных систем) [5]. Результаты экспериментальных исследований и анализ структурно-сорбционных характеристик исследуемых систем представлен в табл.1. Из анализа следует, что все известные методы диспергирования наноструктурированных систем приводят к получению метастабильного состояния. С одной стороны, это затрудняет проведение исследований, а, с другой – позволяет создать системы с новыми свойствами.

Результаты экспериментальных исследований показали, что удельная поверхность  $S_{уд}$  имеет максимальное значение  $S_{уд} = 280 \text{ м}^2/\text{г}$  для обра-

зцов исходного ГГМКК. Однако развитая удельная поверхность не обеспечивает максимальной сорбционной способности системы, так как транспорт молекул адсорбата от внешних границ пористого сорбента к разным участкам внутренней поверхности в исходной системе затруднен из-за высокого содержания агрегатированных и крупных частиц. Образцы системы с соотношением компонентов 2:3; 1:1 имеют низкие значения  $S_{уд}$  при достаточно высоких значениях гранично-сорбционного объема пор. Это объясняется тем, что в данных системах за счет агрегатирования частиц дисперсной фазы, которые приводят к образованию так называемых вторичных пор, сохраняются высокие показатели сорбционного объема пор  $V_s = 1,1...1,7 \text{ см}^3/\text{г}$ . Однако такое явление носит несистемный характер и приводит к седиментационному расслоению. Максимальный сорбционный объем пор системы  $V_s = 1,1...1,9 \text{ см}^3/\text{г}$  достигнут при соотношении компонентов системы «ГГМКК-вода» 7:3, и образцы такой системы имеют развитую удельную поверхность  $S_{уд} = 80...210 \text{ м}^2/\text{г}$ .



**Рис. 3. Кривые распределения сорбционного объема пор ( $V_s$ ) по значениям радиусов для ксерогелей обрабатываемых систем «ГГМКК-вода» со следующими соотношениями компонентов: 1 – исходный ГГМКК ( $V_{smax} = 0,890 \text{ см}^3/\text{г}$ ); 2 – 7:3 ( $V_{smax} = 1,623 \text{ см}^3/\text{г}$ ); 3 – 3:2 ( $V_{smax} = 1,064 \text{ см}^3/\text{г}$ ); 4 – 1:1 ( $V_{smax} = 1,774 \text{ см}^3/\text{г}$ ); 2-4 – системы после гидродинамической обработки.**

Степень доступности внутренней поверхности сорбента зависит от распределения пор по размерам, поэтому на сорбционную способность влияют текстурные характеристики системы. Дифференциальные кривые распределения сорбционного объема пор по радиусам пор (рис. 3) позволяют судить о характере пористости структурированных сорбентов и о влиянии гидродинамической обработки на структурно-сорбционные показатели исследуемых систем. Как видно на рис. 3, и согласно классификации размеров пор Международного союза по теоретической и прикладной химии (IUPAC) [6], ксерогели систем «ГГМКК-вода» относятся к мезопористым структурам ( $r_{эф} = 1...100 \text{ нм}$ ). Система с соотношением компонентов 7:3 (кривая 2) имеет монопористую структуру с преобладающим размером пор  $r_{эф} = 4,6 \text{ нм}$ , о чем свидетельствует четкий максимум на кривой 2 в области этого значения.

Ксерогели систем с соотношением компонентов 1:1 и 3:2 (соответственно кривые 3 и 4) имеют по 2 максимума, что свидетельствует о нарушении монопористости структуры системы, при этом увеличивается разброс размеров пор. Такие системы уже содержат и макропоры ( $\approx 5\%$ ), ад-

сорбция в которых очень мала, и они играют в основном роль транспортных пор.

Результаты исследования влияния количества циклов (продолжительности) гидродинамической обработки на текстурно-сорбционные свойства, рассмотренные в работе [7] показали, что исследуемые системы с соотношением компонентов 7:3, прошедшие 1-2 цикла обработки имеют монопористую структуру с высокими сорбционными показателями.

Кроме того, увеличение продолжительности обработки приводит к скачкообразному повышению вязкости системы, что существенно понижает возможность ее транспортировки.

Проведенные исследования позволили определить оптимальные параметры процесса и последовательность технологических операций получения наноструктурированных паст на основе ГГМКК с заданными свойствами. После загрузки компонентов в реактор с мешалкой (60 об/мин) обрабатываемая система циркулирует по контуру реактор 1 (рис. 3) – насос 2 – реактор в течение 15 мин (в расчете на 100 кг загрузки). На этом этапе за счет диссипативного подвода энергии происходят процессы перемешивания и смешения субстанций по всему объему обрабатываемой смеси. Также за счет динамического разнонаправленного движения потоков происходит разрушение слабосвязанных коагуляционных структур, которые имеются в исходном ГГМКК. Размер дисперсных частиц на этом этапе достигает 0,5...2 мм. После подготовительного этапа процесс обработки продолжается во 2-м контуре: реактор 1 – насос 2 – ДИВЭ-генератор 3 – реактор. На этой стадии активной гидродинамической обработки за счет широкого спектра физических проявлений механизма ДИВЭ, реализуемых в ДИВЭ-генераторе, осуществляются процессы диспергирования, гомогенизации и происходит текстурная перестройка структуры. В ДИВЭ-генераторе создаются пульсации гидродинамических параметров с частотой 3,5...4,0 кГц, что позволяет осуществлять комплексное воздействие на обрабатываемую систему теплофизических и гидродинамических эффектов: гидравлического удара, ударной волны, звуковых и ультразвуковых колебаний, разряжения, сдвигового напряжения, турбулентности, кавитации и других па-

раметров. Оптимальный температурный диапазон процесса обработки – 20...40 °С.

### Выводы

1. Для получения лекарственных сорбционных паст на основании проведенных исследований разработана и изготовлена опытно-промышленная установка производительностью 100 кг/ч. В настоящее время установка эксплуатируется на ЗАО «Креома-Фарм», на котором выпущено более 5 тонн пасты «Энтеросгель» с высокими сорбционными и селективными свойствами. Разработанная технология и конструктивное исполнение установки позволили получать мезопористую с развитой удельной поверхностью (80...210 м<sup>2</sup>/г) структуру, размеры частиц которой 60...140 мкм. Такой диапазон размеров частиц обеспечивает седиментационную и агрегативную устойчивость получаемых паст, а также высокий лечебный эффект.

2. Перспективными являются работы по расширению применения наноструктурированных паст. В настоящее время ведутся работы по разработке новых видов и форм биосорбционных препаратов, в частности кремнийорганических сорбентов модифицированных ионами металлов. Предложенная установка может использоваться в технологических линиях получения пористых аппликационных сорбентов на основе ГГМКК и его модификаций, инъекционных тонких суспензий ГГМКК, а также аэрозольных форм сорбентов.

3. Следует отметить некоторые особенности получения наноструктурированных препаратов в виде ксерогелей. Паста после конвективной сушки 4 (рис. 3) становится гидрофобной. Кроме того, изучение зависимости изменения теплопроводности от температуры показали, что теплопроводность ксерогеля меньше чем тепло-

проводность воздуха. Низкая теплопроводность позволяет использовать ксерогели не только в лечебных целях, но и для создания гидрофобных изоляционных материалов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. *Алексеев А.Г.* Нанотехнология как основа новой научно-технической революции // Наука и технологии в промышленности. – 2004. – № 3–4. – С. 56–61.
2. *Шевченко Ю.Н., Беляева О.А.* Перспективы создания препаратов сорбционно-детоксикационного действия на основе пористых кремнийорганических матриц // Перша науково-практична конференція «Біосорбційні методи і препарати в профілактичній та лікувальній практиці». – Київ, 1997. – С. 10–15.
3. *Тарасевич Ю.И., Трофимчук А.К. и др.* Структурные особенности силикагеля, модифицированного кремнийорганическими соединениями, по данным адсорбции паров воды и Н-гексана // Коллоидный журнал. – 2004. – Т. 66, №1. – С. 88–94.
4. *Долинский А.А., Басок Б.И.* Наномасштабные эффекты при дискретно-импульсной трансформации энергии // Инж.-физ.журнал. – 2005. – Т. 78, №1. – С. 15–22.
5. *Накорчевский А.И., Басок Б.И.* Гидродинамика и тепломассоперенос в гетерогенных системах и пульсирующих потоках. – К.: Наукова думка, 2001. – 346 с.
6. *Грег С., Синг К.* Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1984. – 306 с.
7. *Грабова Т.Л.* Воздействие дискретно-импульсного ввода энергии на свойства кремнийорганических сорбентов // Промышленная теплотехника. – 2004. – Т. 26, №6. – С. 9–15.

Получено 21.03.2007 г.