

С.С. Ставицкая, В.В. Стрелко, Е.М. Никипелова, В.М. Викарчук,
Н.Н. Цыба, Т.П. Петренко, Н.А. Алексеенко

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ КОМБИНИРОВАННЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО УГЛЯ И ПРИРОДНЫХ ОКСИДОВ *

Разработаны новые комбинированные сорбенты (КС) на основе угля КАУ различной природы из фруктовой косточки и донных осадков (пелоидов) Черного моря с оптимальным составом и соотношением составляющих. Изучены их структурные характеристики, сорбционная способность по отношению к ионам тяжелых металлов, рассчитаны величины фрактальных размерностей поверхности КС, определено влияние состава КС на их реологические свойства (вязкость).

Проблема создания научных основ синтеза, разработка технологии получения эффективных энтеросорбентов нового типа с улучшенными детоксицирующими и декорпорирующими свойствами остается актуальной.

Проведенная нами сравнительная оценка функциональных свойств энтеросорбентов, имеющих на рынке в Украине, показала [1, 2], что фактически все они относятся к препаратам неспецифического полифункционального действия и не обладают (за исключением ферроцина) выраженной избирательностью хотя бы по радиоцезию, не говоря уже о радиостронции, трансурановых элементах и большой группы тяжелых металлов [2—4]. С учетом этого в последнее время успешно развивается (в том числе и нами) новая концепция энтеросорбции — разработка и внедрение композиционных энтеросорбентов селективного действия, способных, кроме общей детоксикации, обеспечивать селективное удаление из организма радионуклидов и тяжелых металлов, а также нормализовать основные биохимические показатели. Действительно, для решения широкого круга задач сорбционной терапии необходимы новые селективные адсорбционные материалы с полифункциональными и ионообменными центрами.

В ИСПЭ НАН Украины разработаны теоретические основы, дано научное обоснование созданию и получены новые эффективные композиционные сорбенты (КС); в лабораторных и опытно-промышленных условиях отработаны основные элементы технологий синтеза комбинированных энтеросорбентов, в которых успешно сочетаются свойства двух и более компонентов, вза-

имно дополняющих друг друга. Среди таких препаратов следует отметить в первую очередь сорбенты Ультрасорб [4—8] и Карбоксикам [9—11]. Их основой являются специальным образом модифицированные волокнистые углеродные сорбенты с комплексообразующей функцией и глинистый минерал палыгорскит, обладающий свойствами избирательного неорганического катионита (Ультрасорб) [4—8], катионзамещенные формы окисленного угля из дробленой фруктовой косточки КАУ_м и эламина (Карбоксикам) [9—11].

В последнее время рынок лечебных материалов, аппликационных и косметических средств расширился за счет использования для этих целей новых дешевых минеральных ресурсов Черного и Азовского морей, илов и грязей озер и лиманов — биологически активных дисперсных минералов и других составляющих донных отложений. Биологически активный органический компонент вместе с минеральной частью действительно дает уникальный природный органо-минеральный комплекс с потенциально возможными лечебными свойствами.

Учитывая опыт предыдущих лет [5—11], нами впервые были разработаны методы получения [12], проведены исследования свойств новых композитивов с оптимальным составом на основе модифицированного угля КАУ_м и биологически активных компонентов донных осадков Черного моря в качестве предполагаемых лечебных и бактерицидных форм [3, 12] для их использования в дальнейшем в качестве аппликаторов в травматологии, ревматологии, при лечении кожных заболеваний, воспалительных процессов в суставах, при радикулите, остеохондрозе, полиартрите и т.п.

* Работа выполнена при финансовой поддержке НАН Украины в рамках комплексной программы фундаментальных исследований “Новейшие медико-биологические проблемы и окружающая среда человека”.

Донные отложения (лечебные грязи) относятся к полезным ископаемым. В процессе их образования участвуют разнообразные природные факторы, под влиянием которых формируется определенный тип пелоида; для всех имеются общие закономерности в их лечебном действии [3, 12, 13]. Тепло лечебной грязи оказывает антисептическое, обезболивающее и противовоспалительное действие, повышает иммунитет и сопротивляемость организма к различным неблагоприятным факторам окружающей среды и болезням.

Условия нахождения глубоководных пелоидов — постоянная низкая температура, отсутствие света, специфические для таких условий микроорганизмы-деструкторы, наличие сероводородного слоя-экрана на глубинах 200—400 м — позволяют говорить о длительной консервации таких систем и об их природной экологической чистоте. Наши опыты по установлению элементного состава пелоидов подтверждают это [14].

Лечебные эффекты глубоководных морских пелоидных систем обусловлены рядом факторов [12, 13]. Кроме теплового, присущего всем видам лечебных грязей и некоторым аппликационным материалам (парафину, озокериту), здесь присутствуют физико-химический, химический и биологический факторы. Физико-химический (коллоидно-химический) фактор, как сейчас становится ясным в результате проведенных исследований [2, 3, 13, 14], реализуется за счет высоких адсорбционных характеристик таких систем, их способности к эффективному осмотическому массопереносу [13] и каталитической активности их минеральной части. Это позволяет осуществлять направленный массообмен через кожные покровы, удалять или, наоборот, доставлять те или иные вещества в системы крове- и лимфообращения, в систему питания различных тканей организма и суставов и тем самым оказывать лечебное воздействие на них и на организм в целом. В минеральном составе поверхностных грязевых систем отсутствуют природные дисперсные минералы, обеспечивающие эти механизмы.

Химический фактор обусловлен наличием в глубоководных пелосистемах специфического набора веществ и микроэлементов в концентрации [13, 14], отличных от таковых в лечебных грязях поверхностного залегания и обеспечивающих целевое изменение важных лечебных процессов.

Углеродные же сорбенты издавна и успешно применяются в энтеросорбции при отравлениях со-

лями тяжелых металлов, алкалоидами, при пищевых интоксикациях (поглощают яды, препятствуя их всасыванию), при метеоризме и, что важно в нашем случае — в качестве эффективных лечебных повязок и бактерицидных аппликаторов.

Цель настоящей работы — исследование структурных характеристик синтезированных новых КС и их составляющих, расчет величин поверхностной фрактальной размерности полученных композитов, изучение некоторых реологических свойств (вязкости) в зависимости от состава КС, сорбционных свойств по отношению к ионам тяжелых металлов.

Глинистые минералы и донные морские отложения используют в лечебной практике; однако в литературе мало внимания уделяется свойствам их поверхности с точки зрения фрактальной геометрии [15]. Поэтому в данном исследовании впервые была сделана попытка установить величины фрактальной размерности (D) [15] пелоида, угля КАУ, его ионных форм и полученных на их основе КС (табл. 1).

Поскольку известные композиционные препараты [5, 9], как правило, содержали модифицирующие добавки, влияющие на общий минеральный баланс, в данной работе была использована окисленная модификация угля КАУ₀ — катионообменника, содержащая в определенных количествах катионы K^+ , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} . В работе [3] подробно описаны методы приготовления ионных форм угля КАУ, а также механизмы терапевтического действия донных отложений, различные факторы, определяющие их лечебные, антимикробные и другие свойства.

Массовое соотношение минеральной и углеродной составляющих изменяли от 1:1 до 500:1 (композиты КС-1—КС-13 соответственно, табл. 1). Для их получения уголь измельчали в диспергаторе, просеивали на сите с размером отверстий 0.16 мм, тщательно перемешивали с влажным донным осадком в выбранном соотношении. Подготовленные таким образом водные суспензии использовали для измерения структурно-механических свойств — вязкости. Для получения структурно-сорбционных характеристик влажный образец КС тщательно высушивали в вакуумном сушильном шкафу до постоянного веса согласно методике адсорбционных измерений, погрешность которых на данном приборе не превышала 1—2 %.

Структурно-сорбционные свойства исходных компонентов и готовых композиционных матери-

Т а б л и ц а 1

Структурно-сорбционные свойства образцов пелоида, модифицированного угля КАУ и их композитов разного состава

Образец	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{общ}$, см ³ /г	$S_{ми}$, м ² /г	$V_{ми}$, см ³ /г	$r_{пор}$, Å	D
Пелоид	19	0.177	0.01	0.077	20	2.11
КАУ _о , Н-форма	866	0.438	605.7	0.242	10	2.78
КАУ _о , Zn-форма	739	0.378	547	0.220	20	2.78
КАУ _о , Cu-форма	784	0.400	599	0.242	10	2.77
КАУ _о , Mg-форма	798	0.410	527	0.214	25	2.72
КАУ _о , K,Mg,Zn,Cu-форма	881	0.509	519	0.212	20	2.62
Композиты *						
КС-1	648	0.390	351	0.144	12; 40	2.72
КС-5	455	0.254	316	0.128	11; 50	—
КС-2	668	0.397	345	0.141	12; 50	—
КС-6	573	0.309	430	0.175	11; 25	2.74
КС-8	22	0.005	10.9	0.030	28; 75	2.55
КС-9	14	0.027	1.54	0.001	5; 10; 20; 25	2.26
КС-13	26	0.287	5.88	0.003	22; 25	2.53

* КС — комбинированный сорбент на основе модифицированного ионами К, Mg, Zn, Cu угля КАУ (КАУ_{мод}) и пелоида с разным их соотношением; КС-1 — соотношение КАУ_{мод} : пелоид = 1.5:1; КС-2 — соотношение 2:1; КС-5 — соотношение 1:1; КС-6 — соотношение 1:2; КС-8 — соотношение 1:100; КС-9 и КС-13 — уголь КАУ в Н-форме + пелоид; КС-9 — соотношение 1:500; КС-13 — соотношение 1:100.

алов изучали с помощью общепринятых методов [16]. По сорбции паров бензола определяли удельный объем сорбционных пор V_s . Полную информацию о пористой структуре получали при помощи физической адсорбции азота при температуре 77 К с использованием газо-адсорбционного анализатора NOVA 2200E (Quantochrome, USA). Удельную поверхность рассчитывали при помощи уравнения БЭТ; t -метод использовали для оценки объема мезо- и микропор ($V_{ми}$), а также поверхности микропор ($S_{ми}$). Распределение пор по размерам рассчитывали при помощи метода функциональной теории плотности (DFT).

Для получения количественных данных о селективности сорбции ионов металлов композитами, именуемыми далее как Карбодон (рабочее название), и их составляющими опыты проводили в статических условиях при непрерывном перемешивании сорбента (до установления равновесного состояния — не менее 4 ч) с раствором соответствующей соли с разными начальными концентрациями на фоне стандартного солевого раствора Рингера–Локка. Соотношение твердой и жидкой фаз составляло 1:200. Исходные и равновес-

ные концентрации ионов металлов определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе КАС-120.1 (Selmi, Украина). Изотермы адсорбции ионов тяжелых металлов получали при 20 °С; из них рассчитывали коэффициенты распределения ионов (K_d , мл/г) в стандартных условиях при равновесных концентрациях растворов, равных 1 мМ/л в пределах физиологической нормы содержания каждого иона в крови организма [17].

Из приведенных данных видно (табл. 1), что выбранный для исследования образец пелоида (П) является микро-мезопористым сорбентом с радиусом пор $r \sim 20$ Å, общим объемом микропор ($V_{ми}$) 0.077 см³/г и низкой величиной поверхности $S_{уд} \sim 19$ м²/г. Следует отметить, что за счет наличия в КС модифицированного угля структурные показатели приготовленных комбинированных сорбентов улучшались по сравнению с пелоидом. Так, увеличился объем микропор от 0.077 до 0.175 см³/г, их общая поверхность по азоту выросла с 19 до 668 м²/г и размеры радиусов пор — до $r \sim 40$ –75 Å (табл. 1).

Для расчета величин фрактальных размерностей D использовали изотермы адсорбции азота

Т а б л и ц а 2

Структурно-сорбционные свойства композитов (КС) разного состава

Образец	Адсорбция азота, см ³ /г	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{общ}$, см ³ /г	$S_{ми}$, м ² /г	$V_{ми}$, см ³ /г	$r_{пор}$, Å	Влажность, %	η , Па·с
Пелоид (0 % С) *	49	19	0.177	0.01	0.077	20; 78; 150	64.8	0.257
КС-11 (5 % С)	90	33	0.141	10.1	0.005	20; 86	69.6	0.117
КС-12 (10 % С)	100	52	0.162	28.0	0.012	20; 63	68.1	0.094
КС-14 (30 % С)	115	103	0.178	73.8	0.033	35	69.3	0.068

* Содержание угля в исходном и комбинированных образцах КС.

на исследуемых образцах. Фрактальную мерность определяли, исходя из теории полимолекулярной адсорбции с использованием наиболее популярного метода Frenkel–Hasley–Hill (ФНН) по уравнению [15]:

$$a/a_m \sim [RT \ln P_0/P]^S,$$

где P и P_0 — относительное давление и давление насыщенного пара; a и a_m — адсорбция, см³/г, при данном давлении и при заполнении монослоя; R — универсальная газовая константа; T — температура адсорбции; S — показатель, связанный со значениями фрактальной размерности D [15].

Расчеты показали (табл. 1), что все исследуемые образцы имели фрактальную мерность в диапазоне 2.78—2.26 и незначительно отличались от таковых для природных глинистых минералов, глауконита, гидрослюды, которые исследовались в работе [18]. Наиболее высокой фрактальной мерностью характеризуются образцы КС-1 и КС-6. Фрактальная размерность образца КС-9 ($D=2.26$) приближается к размерности плоскости ($D=2.0$) также, как и самого пелоида (П) ($D=2.11$). Для других образцов фрактальная размерность увеличивается (до 2.78), что свидетельствует об изменении формы агломератов в образцах от плоской до объемной ($2D \rightarrow 3D$).

При использовании сорбента в качестве аппликационного материала, помимо его структурных характеристик, важное значение имеют вязкостные показатели лечебного препарата.

С помощью реологических методов были изучены структурно-механические свойства специально полученных трех образцов композитов пелоида с разным содержанием углеродной составляющей — 5, 10 и 30 % (табл. 2); были проведены опыты по определению влияния состава компози-

тов на их структурно-механические свойства (вязкость). Реологические свойства полученных образцов и исходного донного осадка исследовали на ротационном вискозиметре Реотест-2 (Medingen GmbH, Germany) с использованием цилиндрической измерительной системы по методике, описанной в работе [16].

Структурную (эффективную) вязкость (η , Па·с) рассчитывали из отношения напряжения сдвига (P , Па) к скорости сдвига ($\dot{\gamma}$, с⁻¹): $\eta = P/\dot{\gamma}$. Для того чтобы исследовать реологические свойства выбранных материалов необходимо было получить и построить графики зависимости вязкости η и скорости сдвига $\dot{\gamma}$ от напряжения сдвига P и времени t .

Для описания реологических кривых в широком интервале скоростей сдвига использовали уравнение Гершеля—Балкли [19]:

$$P = P_k + k \cdot \dot{\gamma}^n,$$

где P и P_k — напряжение сдвига и граница текучести; n — постоянная; k — коэффициент консистенции ($n=1$ — для ньютоновских жидкостей, $n < 1$ — для псевдопластичных жидкостей и $n > 1$ — для дилатантных систем).

Изучение взаимосвязи вязкости от времени t и скорости сдвига показало, что при увеличении концентрации угля в композиции с пелоидом вязкость уменьшается: более высокую величину η имеет образец исходного пелоида (0.257 Па·с), затем при добавлении 5 % угля вязкость уменьшается до 0.117 Па·с. С увеличением количества угля в композите (до 30 %) вязкость продолжает падать уже до 0.068 Па·с (табл. 2). Изменяется и влажность этих образцов — КС содержат больше влаги по сравнению с исходным пелоидом.

Следует также отметить, что в случае образ-

цов с близкой влажностью (это образцы с 5 и 30 % угля и количеством влаги 69.6 и 69.3 % соответственно, табл. 2) вязкость уменьшается с увеличением содержания угля в образце, что свидетельствует о влиянии присутствия угля в пелоиде. Таким образом, структурная вязкость наших систем зависит не только от количества угля, но и от наличия влаги в образцах.

Системы пелоид—уголь тиксотропны [19], так как наблюдается уменьшение вязкости η при росте напряжения сдвига (прямой ход, рис. 1)

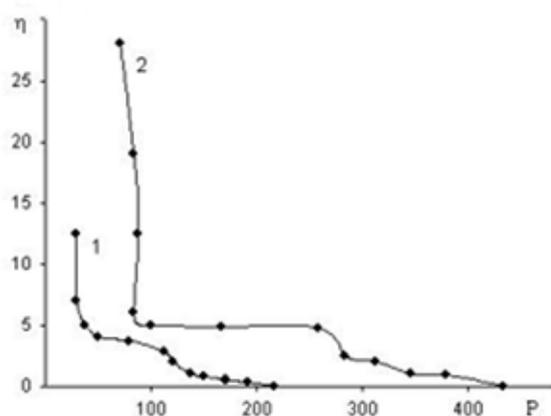


Рис. 1. Зависимость вязкости η , Па·с образца КС-10 от напряжения сдвига P , Па: 1 — обратный ход; 2 — прямой ход.

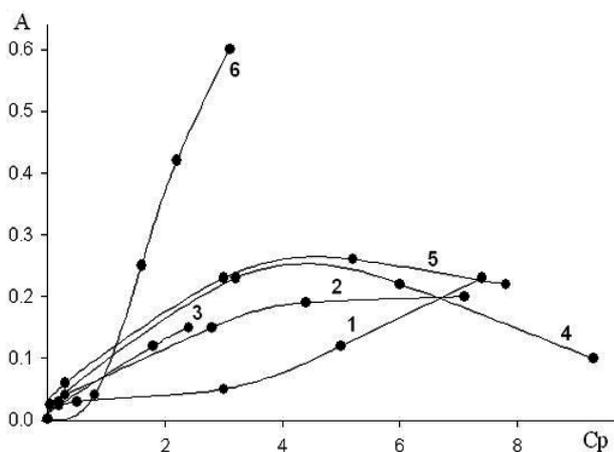


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов тяжелых металлов A , мМ/г на комбинированном сорбенте КС-9: 1 — Cd^{2+} ; 2 — Ni^{2+} ; 3 — Pb^{2+} ; 4 — Zn^{2+} ; 5 — Co^{2+} ; 6 — Cu^{2+} .

Т а б л и ц а 3

Сорбционная активность (K_d) к ионам различных тяжелых металлов на фоне солевого раствора Рингера адсорбционного материала Карбодон, его составляющих и (для сравнения) комбинированных сорбентов Ультрасорб и Карбоксикам

Композиции или их составляющие	K_d , мл/г					
	Cd	Co	Zn	Ni	Cu	Pb
Ультрасорб	325	11700	1650	3250	17000	31500
Карбоксикам	520	—	—	—	—	46000
КАУ ₀ -модифицированный	170	10000	2400	4100	12100	34800
Донные осадки	452	—	—	—	—	51000
Карбодон	593	14000	6000	6000	32450	58500

и восстановление вязкости при падении P (Па) (обратный ход).

На рис. 2 и в табл. 3 приведены данные о сорбционной активности адсорбционного комбинированного сорбента КС-9 с оптимальным составом компонент к ионам тяжелых металлов на фоне солевого раствора Рингера.

Полученный ряд сорбируемости ($\text{Cu} > \text{Co} > \text{Zn}, \text{Ni} > \text{Pb} > \text{Cd}$) является типичным для большинства окисленных углей и практически совпадает с данными для Ультрасорба [4—8]. Установлено, что пелоидная компонента фактически не изменяет природу сорбции изученных ионов. Сделано предположение о возможности снижения концентрации указанных ионов до физиологически допустимых норм в организме с помощью комбинированных материалов на основе донных осадков.

Таким образом, синтезированы новые композиционные сорбенты (КС) разного состава на основе пелоида — глубоководного донного осадка и специально модифицированного катионами металлов (K, Mg, Zn, Cu) угля КАУ из дробленной фруктовой косточки.

Установлено, что все образцы имеют фрактальную мерность в разных интервалах относительного давления; впервые рассчитанные величины фрактальных размерностей D исследуемых образцов изменяются в пределах 2.26—2.78, как и для известных природных глинистых минералов.

Определено влияние состава композитов на их характеристики вязкости: с увеличением количества углеродной составляющей в образцах величины вязкости КС падают.

Изучены структурно-сорбционные свойства ис-

ходных компонентов и полученных на их основе КС. Определены их удельная поверхность ($S_{уд} \sim 450\text{--}670 \text{ м}^2/\text{г}$), общий объем сорбционных пор по бензолу ($V_s \sim 0.2 \text{ см}^3/\text{г}$), получены изотермы сорбции азота при 77 К; на их основе рассчитаны величины объемов микропор исследуемых сорбентов ($V_{ми} \sim 0.11 \text{ см}^3/\text{г}$), их поверхности ($S_{ми} \sim 5\text{--}110 \text{ см}^2/\text{г}$). Установлено улучшение показателей пористой структуры разработанных КС по сравнению с обычными ДО.

Получен ряд сорбируемости ионов тяжелых металлов (Pb^{2+} , Fe^{3+} , Ni^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}) на одном из синтезированных КС с оптимальным соотношением составляющих. Установлено, что пеллоидная компонента фактически не изменяет природу сорбции изученных ионов, характерную для обычных окисленных углеродных сорбентов. Сделано предположение о возможности снижения концентрации указанных ионов в организме с помощью комбинированных материалов на углеродной и неорганической основе.

РЕЗЮМЕ. Розроблено нові комбіновані сорбенти (КС) на основі вугілля КАВ з фруктової кісточки різноманітної природи і донних осадів (пеллоїдів) Чорного моря з оптимальним складом та співвідношенням складових. Вивчено їх структурні характеристики, сорбційну здатність по відношенню до йонів важких металів, розраховано величини поверхневих фрактальних розмірностей КС, знайдено вплив складу КС на їх реологічні властивості (в'язкість).

SUMMARY. Novel combined adsorbents (CA) on the base of carbon KAU from fruit stones different by nature and Black Sea bottom sediments (peloides) with optimal ingredients ratios have been elaborated. Their structural characteristics, sorption capacity concerning heavy metals ions have been investigated. The values of surface fractal dimensions of elaborated CA have been calculated. The influence of composition (ratios) constituents on their reological (viscosity) properties have been defined.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии
НАН Украины, Киев
УКРНІІ курортологии и медицинской реабилитации
МЗ Украины, Одесса

1. Купчик Л.А., Картель М.Т. // 36. наук. практик. семінару "Планета без стійких органічних забруднювачів (СОЗ)". -Киев, 2005. -С. 79—82.
2. Ставицкая С.С., Викарчук В.М., Цыба Н.Н., Картель Н.Т. // Экотехнологии и ресурсосбережение. -2006. -№ 6. -С. 58—63.
3. Ставицкая С.С., Стрелко В.В., Викарчук В.М. и др. // Там же. -2008. -№ 1. -С. 21—27.
4. Ставицкая С.С., Петренко Т.П., Герасименко Н.В. и др. // Укр. биохим. журн. -1996. -68. № 4. -С. 95—100.
5. Пат. № 20718 Украина, В 01 J.20/04. -Опубл. 15.06.2001; Бюл. № 5. -С. 17.
6. Картель Н.Т., Ставицкая С.С., Викарчук В.М. и др. // Теорет. и эксперим. химия. -2000. -35, № 1. -С. 53—57.
7. Ставицкая С.С., Картель Н.Т., Стрелко В.В. и др. // Экотехнологии и ресурсосбережение. -2007. -№ 5. -С. 65—71.
8. Ставицкая С.С., Стрелко В.В., Картель Н.Т. и др. // Эфферентная терапия. -2005. -№ 2. -С. 27—35.
9. Пат. № 80423, Украина, В 01/ J.20/20. -Опубл. 2007; Бюл. № 15. -С. 8.
10. Картель Н.Т., Ставицкая С.С., Купчик Л.А. и др. // Эфферентная терапия. -2004. -№ 4. -С. 66—69.
11. Kartel M.T, Strelko V.V, Stavitskaya S.S. et al. // Combined and Hybrid Adsorbents / Eds. J.M. Loureiro, M.T. Kartel. -Kiev: Springer, 2006. -P. 165—179.
12. Пат. № 84246, Украина, В 01 J.20/20. -Опубл. 25.09.2008; Бюл. № 8. -С. 16.
13. Верба О.Ю., Потапова О.В., Курнявкин В.Н. // Бюлл. СО РАН. -2005. -№ 2 (116). -С. 134—138.
14. Ставицкая С.С., Картель Н.Т., Цыба Н.Н. и др. // Журн. прикл. химии. -2007. -80, № 3. -С. 381—387.
15. Van Damme H. The fractal approach to heterogeneous chemistry. -New York: Jon Willey & Sons, 1990. -P. 199—226.
16. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. -Л.: Химия, 1984.
17. Некоторые вопросы токсичности ионов металлов / Под ред. Х. Зигеля, А. Зигеля. -М.: Мир, 1993.
18. Паховчишин С.В., Панько А.В., Пивоварова Н.С., Прокопенко В.А. // Наноструктурное материаловедение. -2006. -№ 1. -С. 59—66.
19. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. -М.: Химия, 1995.

Поступила 25.05.2009