

Математичне моделювання адсорбційних властивостей вуглецевих матеріалів

В. М. Черевко^{1,2}, І. В. Уварова^{1,2}

¹Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України, Київ

²Факультет біомедичної інженерії НТУУ "Київський політехнічний інститут", e-mail: v.cherevko@ukr.net; uvarovaira@ukr.net

Розглянуто питання використання вуглецевих сорбентів для очищення біологічних рідин і, зокрема, крові від інфекційних збудників як у випадку їх безпосереднього введення у кров, так і при закритті відкритих ран із витоком крові вуглецевими сорбуючими пов'язками з різною пористою структурою. Для цього побудовано адекватну модель руху крові з місця ураження у зовнішнє середовище (залежно від густини крові та розміру рани), а також у випадку дії дезінфікуючих добавок у вигляді нанорозмірних частинок вуглецю, що вводяться в кров з метою сорбції токсинів.

Ключові слова: вуглецеві сорбенти, біологічні середовища, виток крові, модель руху крові.

Визначальне місце у використанні вуглецевих матеріалів належить медицині та охороні навколишнього природного середовища. Вуглецеві матеріали відомі в якості сорбентів токсинів понад 3 тис. років, але й досі залишаються найрозповсюдженішими завдяки пористій структурі й великій площі питомої поверхні. Вуглецеві сорбенти застосовують для очищення різних біологічних рідин і, зокрема, крові від інфекційних збудників, за наявності імунних хвороб або сепсису — кров'яного отруєння, яке зустрічається у 18 мільйонах випадків щороку і досі не має ефективної терапії з використанням звичайних ліків [1].

Хімічна фільтрація або хемосорбція дозволяють вивести цитотоксини за межі тіла в обсязі, достатньому для суттєвого зниження запальних процесів, причому адсорбційні характеристики фільтраційного матеріалу є тут домінуючим чинником. Адсорбцією можна виводити токсини без введення інших речовин у кров. А це означає, що хемосорбція має певні переваги перед хімічною фільтрацією: за тієї самої чи кращої ефективності лікування запальних хвороб вона дешевша і комфортніша для пацієнтів як під час, так і після лікування [2]. Останнім часом дедалі більшої уваги набувають питання використання нанорозмірних вуглецевих матеріалів як носіїв ліків, і особливо з метою запобігання запальним процесам на відкритих ранах. У багатьох інститутах НАН України почали здійснювати роботи зі створення кровоспинних матеріалів на основі активованих вуглецевих волокнистих серветок [3, 4].

Таким чином, у даній роботі важливим є оцінювання можливості застосування найактивніших сорбентів із великою питомою поверхнею як з метою очищення крові, так і задля знезараження відкритих ран за рахунок використання плетених волокнистих вуглецевих пов'язок подвійної

дії, а також як кровоспинні препарати і бактерицидні засоби. Виходячи з цього, мета роботи — побудувати адекватну модель руху крові з місця ураження у зовнішнє середовище (залежно від густини крові та розміру рани), а також дії дезінфікуючих добавок у вигляді нанорозмірних частинок вуглецю, що вводяться в кров задля сорбції токсинів.

Як адсорбент було вибрано активований волокнистий вуглецевий наноструктурний матеріал (АВВНМ), отриманий в Інституті проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України лише за один технологічний цикл. Матеріал має достатньо добре розвинену структуру макро-, мезо- і мікропор та гарні сорбційні властивості, що найкращим чином підходять для виведення з організму відмерлих частинок [4, 5]. У табл. 1 наведено основні характеристики пористої структури АВВНМ залежно від ступеня відпалу, визначені за сорбцією парів бензолу. З табл. 1 випливає, що з підвищенням рівня відпалу зростає розмір мікропор. Для порівняння з даними табл. 1 у табл. 2 наведено результати

Т а б л и ц я 1. Характеристики пористої структури АВВНМ залежно від ступеня відпалу, визначені за сорбцією парів бензолу [5, 6]

| Активация, відпал, % | Об'єм пор, см ³ /г | | | Основні характеристики мікропор | | |
|-------------------------|-------------------------------|----------|-------|------------------------------------|---------------------|----------|
| | V_{mi} | V_{me} | V_s | W_o , см/г | E_o , кДж/моль | X , нм |
| 18 | 0,18 | 0,03 | 0,21 | 0,18 | 27,0 | 0,46 |
| 25 | 0,26 | 0,06 | 0,32 | 0,27 | 27,1 | 0,48 |
| 37 | 0,28 | 0,22 | 0,50 | 0,99 | 28,0 | 0,54 |
| 41 | 0,51 | 0,25 | 0,76 | 0,51 | 18,6 | 0,87 |
| 55 | 0,56 | 0,35 | 0,91 | 0,56 | 15,9 | 0,91 |
| 66 | 0,65 | 0,33 | 0,98 | 0,64 | 14,8 | 0,93 |
| 72 | 0,80 | 0,31 | 1,11 | 0,79 | 14,7 | 0,98 |

Примітка: V_{mi} , V_{me} — об'єм мікро- та мезопор відповідно; V_s — загальний об'єм пор; W_o — граничний об'єм адсорбційного простору; E_o — характеристична енергія адсорбції; X — напівширина щілини мікропор для максимуму кривої розподілу.

Т а б л и ц я 2. Характеристики пористої структури АВВНМ залежно від ступеня відпалу, визначені за сорбцією за азотом [5, 6]

| Активация, відпал, % | Об'єм пор, см ³ /г | | | Основні характеристики мікропор | | |
|-------------------------|-------------------------------|----------|-------|------------------------------------|---------------------|----------|
| | V_{mi} | V_{me} | V_s | W_o , см ³ /г | E_o , кДж/моль | X , нм |
| 18 | 0,19 | 0,04 | 0,23 | 0,19 | 26,2 | 0,48 |
| 25 | 0,27 | 0,07 | 0,34 | 0,27 | 25,8 | 0,51 |
| 37 | 0,28 | 0,23 | 0,51 | 0,28 | 26,1 | 0,58 |
| 41 | 0,50 | 0,26 | 0,76 | 0,50 | 19,2 | 0,83 |
| 55 | 0,56 | 0,36 | 0,92 | 0,56 | 16,4 | 0,89 |
| 66 | 0,66 | 0,34 | 0,98 | 0,66 | 15,3 | 0,95 |
| 72 | 0,79 | 0,33 | 1,12 | 0,79 | 14,8 | 0,98 |

сорбції за азотом, обчисленої за рівнянням Дубініна—Радушкевича. У розрахунках властивостей АВВНМ суттєві відхилення відсутні.

Відомо, що за своїм складом кров гетерогенна і тому вважається ньютонівською в'язкою нестисливою рідиною. По мірі зменшення діаметра кровоносних судин монетні стовпці еритроцитів розпадаються на окремі клітини і тим самим знижують в'язкість крові (феномен Сігма / ефект Фареуса—Ліндквіста — зі зменшенням радіуса капілярів до менш як 150 мкм в'язкість крові знижується за рахунок міграції еритроцитів в осьовий кровоток і утворення пристінного шару плазми). Загоєння рани супроводжується створенням натягу на поверхні рани, що поступово розростається і покриває всю рану. Водночас слід пам'ятати, що це явище спостерігається на 5—6 добу після відторгнення некротизованих тканин. Медичною практикою доведено, що відкрита рана загоюється значно повільніше, ніж незаражена. Тож саме швидке утворення поверхневого натягу при регенерації шкіри є достатньо важливим чинником загоєння ушкодження, адже цей натяг зменшує площу рани і тим самим створює певний бар'єр між організмом і навколишнім середовищем.

Моделювання процесу руху крові дає змогу уявити весь характер її поведінки у контакті з навколишнім середовищем і застосувати кращий кровоспинний та дезінфікуючий матеріал на основі вуглецю й, зокрема, підібрати оптимальне співвідношення розмірів пор у АВВНМ. Отже, там, де витік крові буде "активнішим", варто розмістити пори з кращою адсорбуючою здатністю, адже розподіл розміру пор у пористому вуглецевому матеріалі, серед іншого, впливає на його адсорбційні характеристики стосовно різних типів інфекцій. Відповідно до використовуваної фахівцями сучасної номенклатури пори в адсорбенті вважаються мікропорами, якщо їхній розмір менший за 2 нм в діаметрі, мезопорами — якщо цей розмір перебуває у діапазоні 2—50 нм, а макропорами — коли перевищують 50 нм. Пори діаметром більше 500 нм зазвичай не дають значного внеску в поглинальну здатність пористих матеріалів. Тому для практичних цілей типовішими є пори з діаметрами 50—300 або 50—200 нм, які й можуть бути класифіковані як макропори [7].

Для цілей моделювання у роботі використано програмне середовище ANSYS-2014 і відповідне програмне забезпечення з обчислювальної гідродинаміки, яке застосовується інженерами для проектування та аналізу [8]. Завдяки цим програмам можна моделювати потоки рідини у віртуальному середовищі: наприклад, гідродинаміку суднових корпусів, газотурбінних двигунів, насосів, вентиляторів, систем вентиляції та кондиціонування, змішувальних ємностей і гідроциклонів тощо.

Моделювання кровоносної судини проводили з такими початковими умовами: густина крові — 1,05—1,06 г/см³, швидкість руху крові — 0,001—0,1 м/с, потенційні масштаби ураження — 0,01—0,1 м, в'язкість — 4—6 мПа·с. При цьому передбачали, що як кровоспинний та дезінфікуючий матеріал використовуватимуться вуглецеві серветки на основі АВВНМ різної пористості. На Броварському заводі порошкової металургії (Київська обл.) свого часу було налагоджено виробництво вуглеволокнистого активованого матеріалу АУВМ "Дніпро" з тканинною та трикотажною структурами [9]: відповідні сорбенти мають питому поверхню до 2000 м²/г, сумарний об'єм сорбційних пор (за бензолом) — 0,8—1,3 см³/г, а

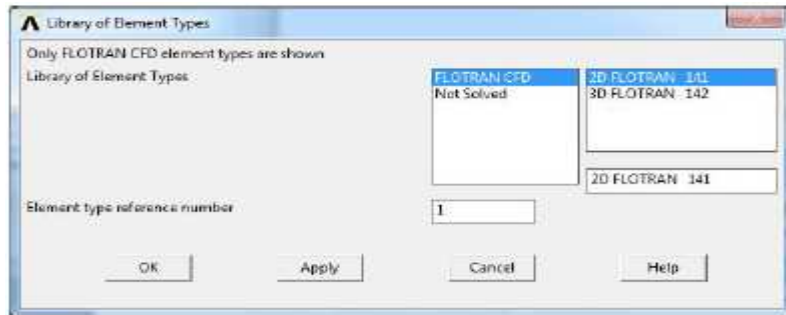


Рис. 1. Вибір типу елементів.

адсорбційну активність за метиленовим блакитним — 400—800 мг/г. Пористість АВВНМ залежить від ступеня відпалу, тобто показника втрати маси гідратцелюлози на виході за термічної обробки матеріалу. У даній роботі розглядали матеріал із ступенями відпалу 18, 25, 37, 41, 55 та 66%.

Рух крові судинами характеризується ламінарним та турбулентним потоками, причому останній виникає за умови збільшення швидкості її руху (у цілому явище визначається критичним числом Рейнольдса — 2300). Виходячи з цього, робимо висновок, що форма і характер ураження безпосередньо впливають на вихід крові з місця поранення.

Алгоритм побудови моделі наступний (за довжини порізу $L = 10$ мм).

1. Обираємо тип аналізу: ANSYS Main Menu → Preferences → FLOTRAN CFD-аналіз дво- і тривимірних полів потоку рідини і газу.

2. Обираємо тип елементів: ANSYS Main Menu → Preprocessor → Element Type → Add/Edit/Delete (рис. 1).

3. Створюємо базові точки: ANSYS Main Menu → Preprocessor → Modeling → Create → Keypoints → In Active CS. Вводимо координати базових точок згідно з табл. 3.

| Т а б л и ц я 3. Координати базових точок | | |
|--|-----|-------|
| Номер базової точки | X | Y |
| 1 | 0 | 0 |
| 2 | 0 | 0,19 |
| 3 | 0 | 0,2 |
| 4 | 10 | 0,2 |
| 5 | 10 | 0,19 |
| 6 | 10 | 0 |
| 7 | 10 | -0,19 |
| 8 | 10 | -0,2 |
| 9 | 5,5 | -0,2 |
| 10 | 5,5 | -0,19 |
| 11 | 4,5 | -0,19 |
| 12 | 4,5 | -0,2 |
| 13 | 0 | -0,2 |
| 14 | 0 | -0,19 |

4. Створюємо поверхні для каналу потоку: ANSYS Main Menu → Preprocessor → Modeling → Create → Areas → Arbitrary → Through KPs (рис. 2).

Вводимо базові точки у такій послідовності (порядок введення точок важливий): 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 12, 13, 14; 2, 3, 4, 5; 7, 8, 9, 10; 11, 12, 13, 14.

5. Видаляємо поверхню клапана з поверхні каналу і створюємо сітки на лініях та поверхнях: ANSYS Main Menu → Preprocessor → Modeling → Operate → Booleans → Subtract → Areas; ANSYS Main Menu → Preprocessor → Modeling → Operate → Booleans → Subtract → Areas; Utility Menu → Plot → Lines; Utility Menu → Plot Ctrl → Numbering (рис. 3).

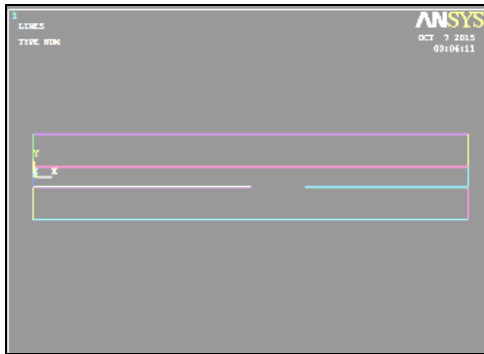


Рис. 2. Поверхня каналу потоку.

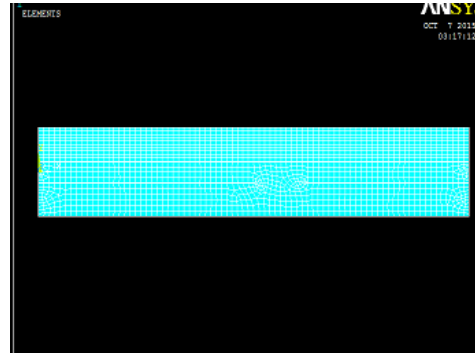


Рис. 3. Сітка на лініях та поверхнях.

6. Граничні умови

За відповідними базовими точками будували модель кровоносної судини, якою рухалася кров, та її поверхню і робили отвір для витоку крові. Надалі створювали сітку за лініями і поверхнями, виходячи з принципу "чим частіше розбиття, тим кращий аналіз моделі". Початкові та граничні умови визначалися розподілом швидкості кровотоку (тиску крові) у початковий момент часу в кожній простій кровоносній судині. Ці умови характеризувалися такими параметрами, як характер рідини, діаметр, довжина судини та швидкість потоку крові в ній, швидкість потоку крові біля стінок судини (0 м/с), тиск, густина тощо (рис. 4, 5).

7. Аналіз результатів

На рис. 6 і 7 наведено зовнішній вигляд отвору залежно від зміни густини крові та розміру рани. За результатами візуального аналізу та накладання отриманих зображень можна зробити висновок, що за однакових швидкості потоку крові V та діаметра судини d і змінних густини крові ρ та довжини рани L (інші параметри не враховували; рис. 6, 7) кров поводиться по-різному і швидкість "вбивання" в пори кровоспинного

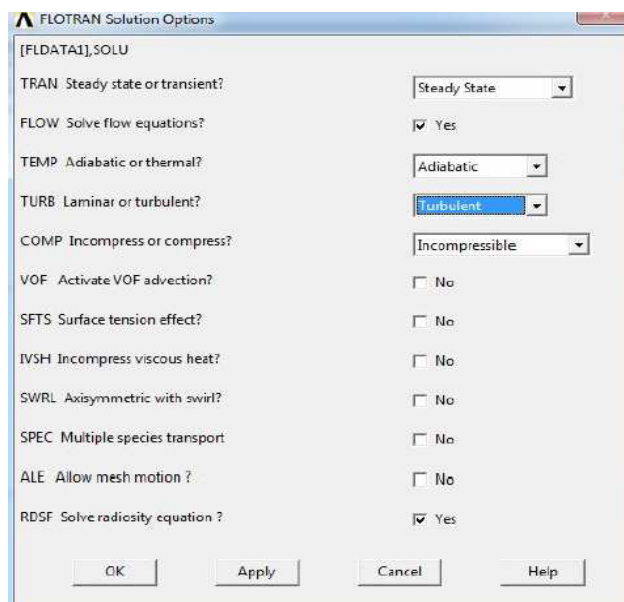


Рис. 4. Діалогове вікно характеру рідини.

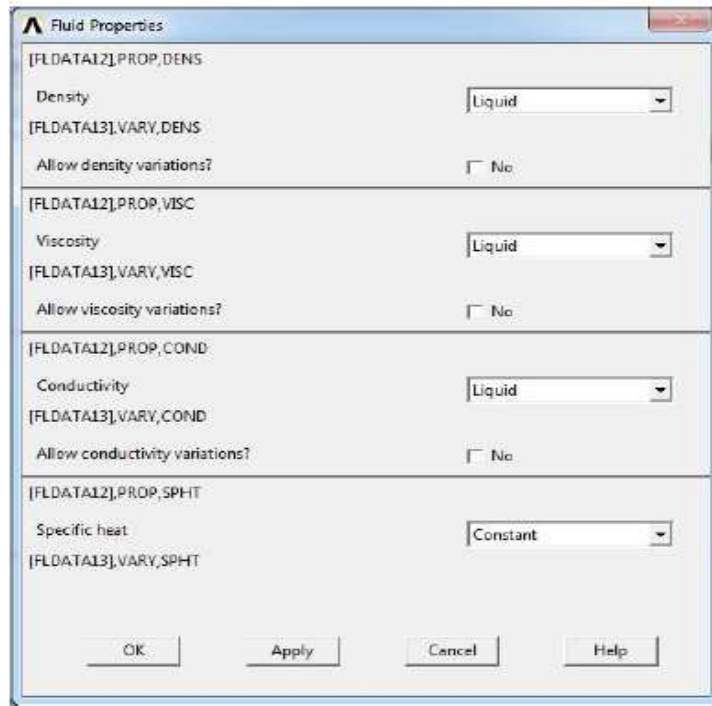


Рис. 5. Властивості рідини.

матеріалу неоднакова. Тому задля покращення ефекту загоснення важливо насичувати матеріал вуглецевими частинками з урахуванням характеру витoku крові з рани. Оскільки біля поверхні рани швидкість потоку незначна і навіть якщо збільшити розмір картинки, важко побачити напрямok руху, то й було вп'ятеро збільшено стрілки (рис. 6, 7). Як видно на рис. 6, 7, густина крові та розмір рани впливають на поведінку потоку, а саме: його швидкість змінюється, хоча й несуттєво.

Як бачимо, є наявними такі умови: швидкість у всіх напрямках дорівнює нулю на всіх стінках, тиск дорівнює нулю на виході, швидкість на вході в напрямку осі $y = 0$. Має значення також і характер рідини, а саме обраної для дослідження крові, що, як вже зазначалося, є ньютонівською в'язкою нестисливою рідиною. Отримані результати моделювання свідчать про те, що за певних умов на краях рани ламінарний потік крові може

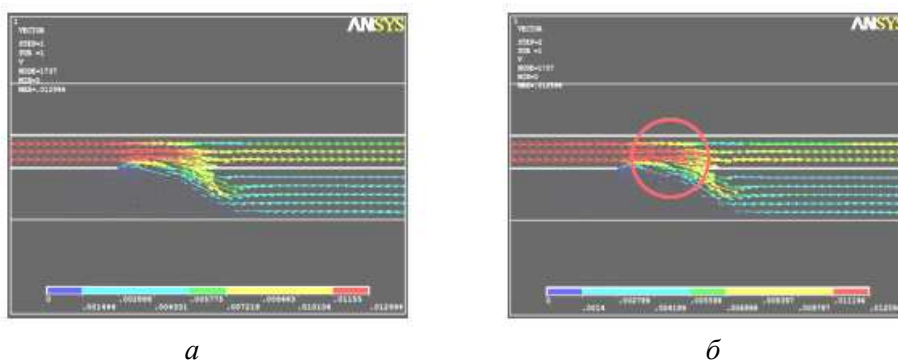


Рис. 6. Аналіз структури потоку крові залежно від її густини за $L = 10$ мм:
a — $V = 0,01$ м/с; $d = 4$ мкм; $\rho = 1,05$ г/см³; *б* — $V = 0,01$ м/с; $d = 4$ мкм;
 $\rho = 1,06$ г/см³.

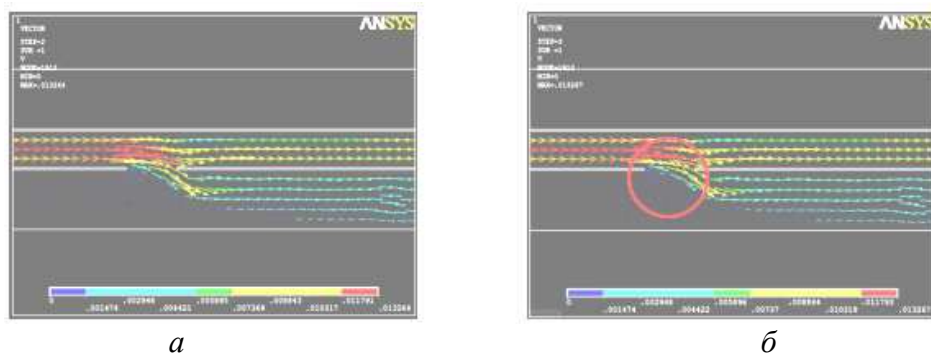


Рис. 7. Аналіз структури потоку крові залежно від її густини за $L = 5$ мм: *a* — $V = 0,01$ м/с; $d = 4$ мкм; $\rho = 1,05$ г/см³; *б* — $V = 0,01$ м/с; $d = 4$ мкм; $\rho = 1,06$ г/см³.

переходити у турбулентний, а це суттєво впливає на вибір необхідних характеристик вуглецевого матеріалу і, передусім, його пористої структури, яка, в свою чергу, й визначатиме кровоспинні можливості такого матеріалу.

На основі аналізу отриманих даних можна зробити висновок про ефективність застосування кровоспинних та дезінфікуючих засобів на основі вуглецю і, передусім, АУВМ, а також про те, що залежно від напрямку руху крові з рани можна підбирати ту чи іншу пористість відповідного вуглецевого сорбенту, який не лише знезаражуватиме рану, а й прискорюватиме регенерацію ушкоджених тканин. Ураження кровносної системи можуть призводити до серйозних наслідків, тому необхідно у кожному конкретному випадку з усією відповідальністю ставитися до вибору того чи іншого кровоспинного та дезінфікуючого засобу. А оскільки останнім часом дедалі більшої популярності набувають матеріали на основі вуглецю (АУВМ тощо), які здатні суттєво полегшувати загоєння ран, тому й набуває практичного значення побудована під час виконання цієї роботи алгоритмічна модель, що має допомогти оптимізувати вибір певного кровоспинного та дезінфікуючого засобу завдяки моделюванню поведінки крові безпосередньо на виході з місця поранення.

1. Уварова І. В. Наноматеріали медичного призначення / [І. В. Уварова, П. П. Горбик, С. В. Горобець та ін.]. — К. : Наук. думка, 2004. — 416 с.
2. Mikhalovsky S. V. The human IgG and rat anti-human IgG // *Perfusion*. — 2003. — **16**, No. 2. — P. 47—55.
3. *Кровоостанавливающие средства*: Медицинская энциклопедия [Електронний ресурс. Режим доступу: http://dic.academic.ru/dic.nsf/enc_medicine].
4. Машковский М. Д. Лекарственные средства. — Ч. 1. — М. : Медицина, 1986.
5. Щербицька О. В. Дослідження процесів формування вуглецевих наноструктур при термодеструкції та карбонізації гідратцелюлозних волокон. Ч. 2 / [О. В. Щербицька, В. В. Гарбуз, В. Д. Кліпов та ін.] // *Наноструктурное материаловедение*. — 2010. — № 4. — С. 39—44.
6. Щербицька О. В. Дослідження сорбційних властивостей активованих вуглеволокнистих матеріалів. Ч. 1 / [О. В. Щербицька, В. М. Клевцов, В. Д. Кліпов та ін.] // *Наноструктурное материаловедение*. — 2009. — № 1. — С. 60—65.
7. Елецкий А. В. Сорбционные свойства углеродных наноструктур // *Успехи физ. наук*. — 2004. — **174**, № 11. — С. 1191—1230.

8. Раковский В. Образование гуминовых кислот в торфах / [В. Раковский, В. По-зерняк, М. Раковская, В. Шиманский] // Труды Института торфа АН БССР. — 1954. — III. — С. 79—94.
9. Материал активированный углеродный волокнистый АУВМ "Днепр". Технические условия ТУ У 88.023.026.

Математическое моделирование адсорбционных свойств углеродных материалов

В. М. Черевко, И. В. Уварова

Рассмотрены вопросы использования углеродных сорбентов для очистки биологических жидкостей и, в частности, крови от инфекционных возбудителей как в случае их непосредственного введения в кровь, так и при закрытии открытых ран с вытоком крови углеродными сорбирующими повязками с разной пористой структурой. Для этого построена адекватная модель движения крови из места поражения во внешнюю среду (в зависимости от плотности крови и размера раны), а также в случае действия дезинфицирующих добавок в виде наноразмерных частиц углерода, которые вводятся в кровь с целью сорбции токсинов.

Ключевые слова: углеродные сорбенты, биологические среды, выток крови, модель движения крови.

Mathematic modelling of sorption properties for carbon materials

V. M. Cherevko, I. V. Uvarova

The questions of carbon sorbents application for cleaning the biological media, in particular blood from pathogenic agents under their introduction into blood as well as under shutting the open wound with outflow of blood by carbon sorption bandage with different porous structure. There is adequate model for blood motion from a place of wound into outdoor environment has been made in dependence of blood density and wound dimension as well as in the case of action of disinfectants as nanosized carbon particles, which introduces into blood for toxin sorption.

Keywords: carbon sorbents, biological media, outflow of blood, model of blood motion.