

УДК 661.181.1.12.18

С.С. Ставицкая, В.М. Викарчук, В.П. Волынец, Т.П. Петренко, С.И. Трофименко

СТРУКТУРНЫЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА НОВОГО КОМПОЗИТА НА ОСНОВЕ БИОКОМПЛЕКСОВ ПРИРОДНОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ И ОКИСЛЕННОГО УГЛЯ

Изучены структурные характеристики и найдены величины сорбции метиленового голубого, иода, азота, а также ионов тяжелых металлов (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}) нового комбинированного сорбента (КС) на основе донных осадков (ДО) Черного моря (глубина залегания 2020 м), окисленного угля из кокосового ореха, а также исходных составляющих КС. Выяснена роль каждого из компонентов в исследуемых адсорбционных процессах. Рассчитаны коэффициенты избирательности по сорбируемому ионам, составлен ряд селективности сорбции ионов тяжелых металлов на КС, угле и ДО. Установлено, что по своим сорбционным свойствам исследуемый композит не уступает известным углеродным сорбентам.

ВВЕДЕНИЕ. Благодаря успехам науки в медицинской практике применяются различные по природе и механизму действия лечебные средства. В последнее время многие ученые обратились к проблеме использования композиционных сорбционных препаратов, в которых успешно сочетаются лечебные действия нескольких составляющих.

В ИСПЭ НАН Украины разработан ряд комбинированных энтеросорбентов (Ультрасорб, Карбоксикам, Пектопал) селективного действия, способных, кроме общей детоксикации, обеспечивать выделение из организма радионуклидов, тяжелых металлов, нормализуя при этом основные биохимические показатели [1—6]. Отработаны основные элементы способов синтеза указанных выше энтеросорбентов. Их основой служит специальным образом модифицированный углеродный материал (типа АУВМ, СКН, КАУ), глинистый минерал палыгорскит, а также пищевые добавки (эламин, пектины, альгинаты). Эти препараты имеют высокую сорбционную активность по отношению к тяжелым металлам — Pb, Co, Cd, Cu, Ni (коэффициент распределения K_d на них достигает 2000—3500), к вредным метаболитам и ядовитым веществам, обладают корректирующим действием на белковый, липидный и электролитный статус.

Кроме того, адсорбирующие средства (в том числе углеродные волокна, войлоки и другие материалы) используют в виде повязок, присыпок, мазей и паст для лечения поражений кожи, слизистой оболочки, способствуют заживлению ран, то есть они обладают и антимикробными (бактерицидными) свойствами [7—11]. В нашем случае эти свойства важны при разработке в дальнейшем новых лечебных и аппликационных материалов на основе биологически активных компонентов

донных отложений в композициях с активным углем.

К целесообразности комбинированного использования названных выше сорбентов (углеродной и неорганической составляющих) авторы пришли при выполнении предыдущих исследований [12, 13] морских, лиманных и озерных донных отложений (ДО), а также композитов на углеродной основе [12, 13] с использованием ДО.

Действительно, углеродные сорбенты медицинского назначения как в индивидуальном виде [7—9], так и в составе композиционных препаратов [1—3] давно и успешно применяют при отравлениях солями тяжелых металлов, алкалоидами, при пищевых интоксикациях, метеоризме и многих других заболеваниях.

Донные отложения (лечебные грязи, пелоиды) 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. Они оказывают выраженное терапевтическое действие благодаря теплофизическим свойствам, особому органо-минеральному составу, содержанию биологически активных соединений, а также гормоно-, антибиотико- и витаминоподобных веществ [14—16].

Настоящая работа посвящена синтезу и изучению свойств нового комбинированного сорбента (КС) на основе окисленного угля из кокосового ореха (607-С, Cheimviron Carbon, Бельгия), именуемого далее как Карбон, и природных биологически активных компонентов донных осадков Черного моря. Основная идея исследований состояла в использовании изученных нами ранее [11, 13] минеральных ресурсов Черного моря (биоло-

© С.С. Ставицкая, В.М. Викарчук, В.П. Волынец, Т.П. Петренко, С.И. Трофименко, 2011

гически активных дисперсных минералов и других составляющих донных отложений), в дальнейшем в качестве лекарственных субстанций лечебных препаратов, применяемых в случае воспалительных процессов в суставах, при кожных заболеваниях, а также как медицинские аппликационные материалы, косметические средства и др. [14—16].

Цель настоящей работы — изучение структурных и сорбционных свойств нового комбинированного сорбента и его составляющих по отношению к некоторым органическим (метиленовой голубой) и неорганическим (иод, ионы тяжелых металлов) веществам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ. В наших предыдущих исследованиях [17—19] изучались КС с различным содержанием одного и того же угля из фруктовой косточки КАУ в К, Mg, Zn, Cu-форме с различным соотношением к ДО — от 1:1 до 1:500. Поскольку проведенные в УКРНИИ курортологии и медицинской реабилитации МЗ Украины испытания физиологической активности многих из этих КС [20] показали перспективность использования КС в основном с низким содержанием углеродной составляющей, в данной работе был выбран КС с соотношением угля к ДО 1:25 (4 % угля). Причем расширился спектр используемых в КС углей — вместо КАУ в данной работе был использован уголь из кокосового ореха (607-C, Cheimvignon Carbon, Бельгия), именуемый далее как Карбон, а также этот же уголь, специально окисленный (ОУ) в жидкой фазе 25 %-й азотной кислотой [6] до обменной емкости $COE = 1.8 \text{ мМ/г}$ в Н-форме [21].

В данной работе проведено изучение сорбционных свойств исходных компонентов и полученного из них КС с 4 % окисленного угля Карбон. Известно [21], что катионообменные свойства углей обусловлены наличием на поверхности ОУ различных протоногенных групп и возможностью обмена катионов из растворов на ионы водорода. Было показано [17, 21, 22] существенное различие в величинах и характере сорбции отдельных ионов различной природы и валентности от типа углеродного материала, подвергнувшись окислению.

О величине сорбции на ОУ и, следовательно, прочности связывания катионов можно судить, например, по характеру и взаимному расположению изотерм сорбции. Многочисленные исследования показали, что поглонительная способность

сорбента по извлекаемому иону в значительной степени определяется типом взаимодействия между ионом и поверхностным центром. Поэтому модификация химии поверхности путем создания определенных функциональных групп может привести к изменению в широких пределах как емкости, так и избирательности сорбентов.

Нами была исследована сорбционная способность КС и его составляющих по отношению к ионам тяжелых металлов (общеизвестными загрязнителями окружающей среды) Cd^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} из водных растворов их хлоридов.

Для оценки поглонительной способности, например, активных углей важное значение имеет изучение сорбции веществ-маркеров с относительно небольшой молекулярной массой ($M \sim 1000$) на исследованных поглотителях. Действительно, в настоящее время известно много методов испытания активных углей (АУ). В зависимости от области практического применения АУ их адсорбционную способность испытывают в отношении самых различных веществ: красителей, особенно метиленового голубого, иода, ароматических (фенол, бензойная кислота) и алифатических (жирные кислоты) соединений и др. [23]. В качестве таковых использовали водные растворы метиленового голубого (МГ) и иода. Сорбцию МГ ($M=320 \text{ а.е.}$) изучали, как и в работе [24], путем периодического взбалтывания определенной навески (обычно $m=0.25 \text{ г}$) высушенного при $100 \text{ }^\circ\text{C}$ образца сорбента в течение 4 ч с раствором МГ (объем 25 мл, исходная концентрация $C_0=1.5 \text{ г/л}$). Концентрацию МГ определяли фотокалориметрически в видимой части спектра (при 610 нм) на фотокалориметре КФК-3 [25].

При определении сорбции иода согласно [25] сорбент взбалтывали с 0.1 н. раствором иода ($m=0.25 \text{ г}$, $V=25 \text{ мл}$) в течение 4 ч. Равновесную концентрацию I_2 определяли титрованием стандартным раствором тиосульфата натрия с использованием крахмала в качестве индикатора [25].

Поскольку характеристика пористой структуры дает возможность прогнозировать эффективность сорбента в реальных условиях, для решения задач конкретной сорбционной технологии нами были изучены общепринятыми методами [26] структурно-сорбционные характеристики как исходных компонентов (Карбон, ДО), так и готового на их основе композиционного материала, названного нами Карбодон.

На высокоскоростном газовом сорбционном

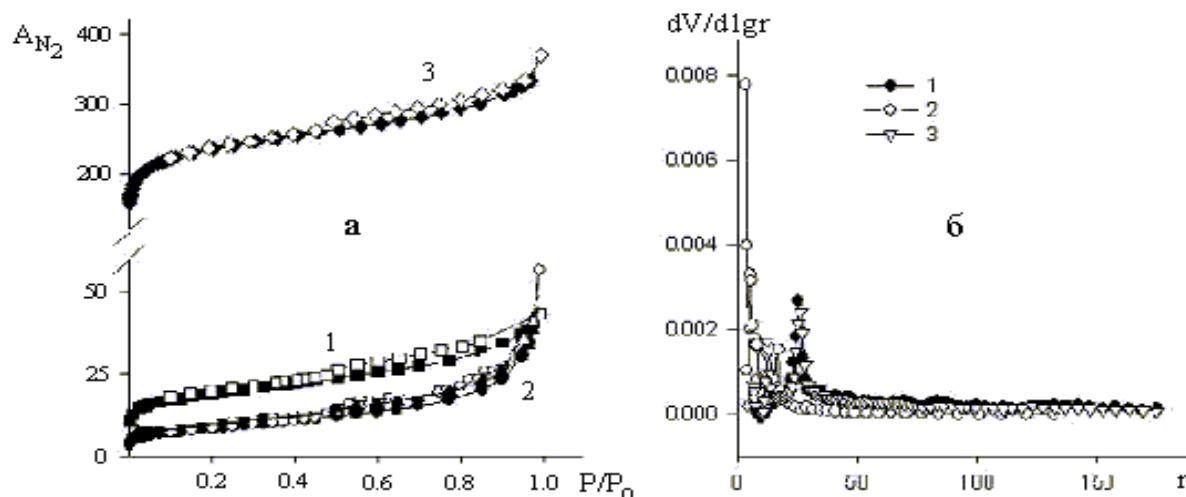


Рис. 1. Изотермы адсорбции (A_{N_2} , $\text{см}^3/\text{г}$) азота (а) и распределение пор $dV/dlgr$ по радиусам (r , Å) (б) на различных сорбентах: 1 — Карбодон (КС); 2 — ДО; 3 — окисленный уголь, $\text{COE}=1.8 \text{ мМ/г}$. P/P_0 — относительное давление.

Структурно-сорбционные свойства комбинированного сорбента Карбодон и его составляющих — донного осадка (ДО) и окисленного угля Карбон

Сорбент	$A_{\text{МГ}}$, мг/г	A_{I_2} , %	A_{N_2} , $\text{см}^3/\text{г}$	A , мМ/г, 0.1 н.		$S_{\text{БЭТ}}$	$S_{\text{ми}}$	$V_{\text{ми}}$	V_s
				HCl	NaOH				
ДО	126	3.8	56	3.6	—	30	1	0.001	0.08
Карбон	77	47	350	0.4	1.8	1170	1110	0.452	0.35
Карбодон	117	14	48	—	—	100	78	0.030	0.09

П р и м е ч а н и е. A — адсорбция; $S_{\text{БЭТ}}$ — удельная поверхность по БЭТ; $S_{\text{ми}}$ — поверхность микропор; $V_{\text{ми}}$ — объем микропор; V_s — общий объем сорбционных пор по бензолу.

анализаторе NOVA 2200E получали изотермы низкотемпературной (77 К) сорбции и десорбции азота на исследуемых сорбентах (рис. 1, а). Удельную поверхность рассчитывали при помощи уравнения БЭТ; t -метод использовали для оценки объема микро- ($V_{\text{ми}}$) и мезопор ($V_{\text{ме}}$), а также их поверхности ($S_{\text{ми}}$ и $S_{\text{ме}}$). Распределение пор по размерам рассчитывали при помощи метода теории функционала плотности (DFT) (рис. 1, б).

Кроме того, определяли общий объем сорбционных пор V_s по бензолу [26], а также для некоторых исходных образцов находили их влажность [26], а по сорбции 0.1 н. NaOH и 0.1 н. HCl характеризовали химическую природу поверхности [21] составляющих компонент изученного композита (таблица).

Из приведенных данных видно (рис. 1), что выбранный для исследования образец ДО являет-

ся микропористым с малой полушириной радиусов пор $w \sim 9 \text{ Å}$, общим объемом микропор $V_{\text{ми}} = 0.001 \text{ см}^3/\text{г}$ и низкой величиной удельной поверхности $S_{\text{БЭТ}} \sim 30 \text{ м}^2/\text{г}$.

Следует отметить, что за счет наличия в композитах угля структурные показатели приготовленного КС улучшались по сравнению с ДО. Так, увеличился объем микропор в 7—30 раз от 0.001 до 0.0320 $\text{см}^3/\text{г}$, их общая поверхность возросла от 1.0 до 80 $\text{м}^2/\text{г}$ и увеличились размеры полуширин пор — наряду с образцами, имеющими $w \sim 6—19 \text{ Å}$, были получены сорбенты с $w \sim 20—40 \text{ Å}$.

Интересно отметить, что исследуемый образец ДО оказался сильнощелочным: сорбция 0.1 н. HCl на нем была довольно высока — 3.6 мМ/л. Кроме того, ДО проявлял высокую сорбционную способность по отношению к МГ — 126, по сравнению с углем — 77 мг/г. Полученный из этих со-

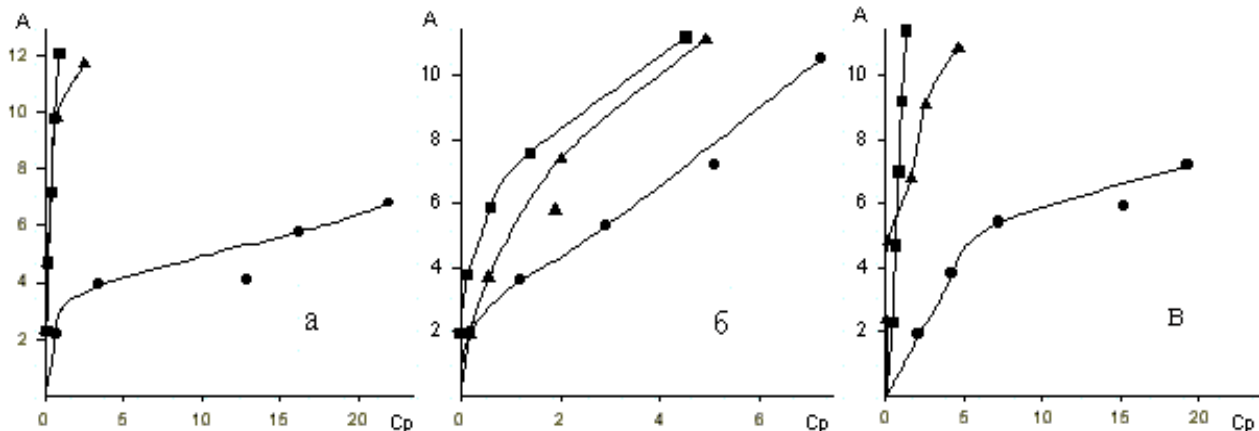


Рис. 2. Изотермы сорбции (A , мг/г) ионов меди (а), кадмия (б) и цинка (в) на угле (1), Карбодоне (2) и ДО (3). C_p — равновесная концентрация, мг/л.

ставляющих сорбент Карбодон также хорошо поглощал МГ из водного раствора (117 мг/г). Наличие углеродной компоненты способствовало и увеличению адсорбции I_2 на КС по сравнению с исходным ДО.

Для получения количественных данных о селективности сорбции разных ионов металлов композитом КС были выполнены сорбционные опыты в статических условиях: непрерывное перемешивание сорбента с раствором соответствующей соли с разными начальными концентрациями. Соотношение твердой и жидкой фаз составляло 1:200. Исходные и равновесные концентрации ионов металлов (Zn^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+}) определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе КАС-120.1. Результаты поглощения ионов тяжелых металлов при температуре 20 °С сорбентом КС и его составляющими представлены в виде изотерм сорбции, из которых рассчитывали, как и в работе [1], коэффициенты распределения (K_d , мл/г) по каждому из ионов, приведенных к стандартным условиям (равновесные концентрации ионов в растворах 1 мМ/л). Полученные данные представлены также в виде рядов селективности сорбции комбинированным материалом по отношению к токсическим ионам тяжелых металлов, что дает возможность проводить оценку эффективности сорбирующего препарата по конкретным металлам и сравнивать с иными известными препаратами-аналогами.

На рис. 2 представлены изотермы сорбции ионов металлов Карбодоном и его составляющими. Полученные кривые представлены в интервале концентраций C_p 2—20 мМ/л. При этом абсолютные

величины сорбции ионов достаточно близки в широком интервале концентраций, достигая максимального уровня в пределах 2—6 мМ/л. Из экспериментальных значений величин сорбции ионов можно легко рассчитать коэффициенты распределения (рис. 3) и проследить характер их изменения в широком концентрационном интервале.

Зависимости величин коэффициентов распределения для различных ионов в широком интервале их равновесных концентраций в растворе представлены на рис. 3. Из данных рисунка можно судить о том, что ряд селективности сорбции ионов тяжелых металлов сорбентом Карбодон в интервале концентраций 2—20 мг/л имеет вид: $Cu^{2+} > Zn^{2+} > Cd^{2+}$.

Полученный ряд селективности является типичным для большинства окисленных углей различного генезиса [21].

Следует отметить, что глинистая компонента (ДО) в данном случае является активной в исследуемом композите (см. рис.2,3) в отличие, например, от ранее изученного нами препарата Ультрасорб [1, 27], где составляющий его палыгорскит не изменял природу сорбции ионов модифицированным углеродным волокнистым материалом. Действительно, величины сорбции ионов меди, цинка и кадмия на исходном ДО совпадали с аналогичными значениями для КС, в то время как уголь хуже сорбировал указанные выше ионы металлов, чем ДО и КС. Скорее всего, высокая сорбционная активность ДО обусловлена его сильно выраженной щелочными свойствами.

Приведенная диаграмма на рис. 3 характеризует комбинированный сорбент Карбодон как до-

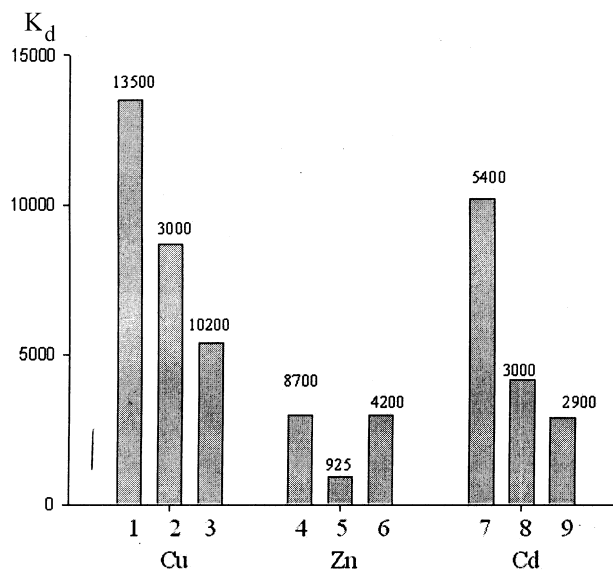


Рис. 3. Диаграмма значений коэффициентов распределения (K_d , мл/г) при адсорбции ионов меди (1–3), цинка (4–6) и кадмия (7–9) на ДО (1, 4, 7), угле (2, 5, 8) и Карбодоне (3, 6, 9) в стандартных условиях ($C_p = 1$ мМ/л).

статочно высокоизбирательный материал по отношению к ионам тяжелых металлов. Рассчитанные из экспериментальных значений величин сорбции ионов коэффициенты распределения для исследуемых материалов были на порядок выше, чем K_d для Ультрасорба [1, 27]. Поэтому такой сорбционный материал может быть перспективным для эффективного снижения повышенных концентраций указанных металлов в организме (при так называемых металлозах) до требуемого (физиологического) уровня.

ВЫВОДЫ. Изучены адсорбционные свойства биоконплексов природного происхождения (донных отложений Черного моря, ДО), окисленного угля из кокосового ореха и нового комбинированного сорбента КС, полученного из этих составляющих. Найдены величины сорбции метиленового голубого, йода и азота, получены изотермы сорбции ионов меди, цинка и кадмия на ДО, угле и КС. Определена роль каждого из компонентов в исследуемых процессах.

Установлено, что в процессе сорбции исследованных ионов наибольшую сорбционную активность проявляют биоконплексы природного происхождения, а также композиты на их основе.

Рассчитаны коэффициенты избирательности по сорбируемым ионам, составлен ряд селективности сорбции ионов тяжелых металлов — $Cu^{2+} >$

$Zn^{2+} > Cd^{2+}$, который аналогичен для обычных окисленных углей.

РЕЗЮМЕ. Вивчено структурні характеристики та знайдені величини сорбції метиленового синього, йоду, азоту, а також іонів важких металів (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}) нового комбінованого сорбенту на основі донних осадів Чорного моря (глибина залягання 2020 м), окисленого вугілля із кокосового горіха, а також вихідних складових комбінованого сорбенту. З'ясовано роль кожного із компонентів в адсорбційних процесах, що досліджувались. Розраховано коефіцієнти вибірковості по іонах, що сорбувалися, складено ряд селективності сорбції іонів важких металів на комбінованих сорбентах, вугіллі та донних осадах. Встановлено, що за своїми сорбційними властивостями досліджуваній композит не поступається відомим вуглецевим сорбентам.

SUMMARY. Structural characteristic has been studied and the sizes of sorption of methylene blue, iodine, nitrogen, and also ions of heavy metals (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+}) has been found of the new combined sorbent prepared on the basis of the ground sediment of the Black sea (depth of bedding 2020 m), oxidized coal from a coconut, and also initial constituents of combined sorbent. A role of each of components in probed adsorption processes has been found. Coefficients of distribution of sorptions of ions of heavy metals has been calculated; the row of selectivity of sorption of ions of heavy metals has been made for combined sorbent, coal and ground sediment. It was found that the sorptions properties of the investigated composite were as the known carbon sorbents.

1. Картель Н.Т., Ставицкая С.С., Викарчук В.М. и др. // Теорет. и эксперим. химия. -2000. -№ 1. -С. 53—57.
2. Ставицкая С.С., Петренко Т.П., Герасименко Н.В., Давыдов В.И. // Журн. прикл. химии. -1995. -68, № 11. -С.1792—1797.
3. Kartel M.T., Strelko V.V., Stavitskaya S.S. et al. // Combined and Hybrid Adsorbents: fundamentals and Applications. -2006. -P. 165—179.
4. Ставицкая С.С., Кирсенко В.В., Карпенко В.Н. и др. // Укр. биохим. журн. -1996. -№ 4. -С. 95—100.
5. Картель Н.Т., Ставицкая С.С., Стрелко В.В. и др. // Эфферентная терапия. -2005. -11, № 2. -С. 27—35.
6. Картель Н.Т., Ставицкая С.С., Купчик Л.А. и др. // Там же. -2004. -10, № 4. -С. 66—69.
7. Николаев В.Г., Стрелко В.В. Гемосорбция на активных углях. -Киев: Наук. думка, 1979.
8. Энтеросорбция / Под ред. Н.А.Белякова. -Л.: ЦСТ, 1991.
9. Сорбенты и их клиническое применение / Пер. с англ. под ред. К.Джиордано. -Киев: Вищ. шк., 1981.
10. Ставицкая С.С., Гоба В.Е., Картель Н.Т. // Журн. прикл. химии. -2002. -75, № 12. -С. 1997—2001.
11. Ставицкая С.С., Томашевская А.Н., Гоба В.Е., Картель Н.Т. // Там же. - 2003. -76, № 1. -С. 46—49.
12. Ставицкая С.С., Викарчук В.М., Цыба Н.Н. и др.

- // Экотехнологии и ресурсосбережение. -2006. -№ 6. -С. 58—63.
13. Ставицкая С.С., Стрелко В.В., Картель Н.Т. и др. // Там же. -2007. -№ 5. -С. 65—71.
14. Верба О.Ю., Потапова О.В., Курнявкин В.Н. и др. // Бюллетень СО РАН. -2005. -№ 2 (116). -С. 134—138.
15. Вайсфальд Д.Н., Голуб Т.Д. Лечебное применение грязей. -Киев: Здоров'я, 1980.
16. Татевосов С.Р. Грязелечение. -М.: Медгиз, 1983.
17. Ставицкая С.С., Викарчук В.М., Петренко Т.П. и др. // Экотехнологии и ресурсосбережение. -2008. -№ 4. -С. 21—28.
18. Ставицкая С.С., Стрелко В.В., Никителова Е.М. и др. // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 11. -С. 29—34.
19. Пат. України № 84246. С 2.В 01J20/20. -Опубл. 2008; Бюл. изобрет. № 18.
20. Никителова Е.М., Николенко С.И., Ставицкая С.С., Миронюк Т.И. // Уч.записки Таврического ун-та. Сер. Биология, химия. -2009. -22 (61), № 4. -С. 322—333.
21. Тарковская И.А. Окисленный уголь -Киев: Наук.думка, 1981.
22. Тарковская И.А., Ставицкая С.С., Тихонова Л.П., Стрелко В.В. // Теорет. и эксперим. химия. -2000. -36, № 6. -С. 376—382.
23. Стражеско Д.Н. Дис. ... докт. хим. наук. -Киев. 1951.
24. ГОСТ 6217-74. Уголь активный древесный дробленый.
25. Бабко А.К., Пятницкий И.В. Количественный анализ. -М.: Высш. шк., 1968.
26. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. -М.: Химия, 1984.
27. Пат. № 20718. -Опубл. 15.06.2001; Бюл. изобрет. № 5.

Институт сорбции и проблем эндоэкологии
НАН Украины, Киев

Поступила 08.09.2010

УДК 544.77.052.22 : 544.77.052.5

В.Ю. Третиник, Т.С. Слипенюк, С.Д. Борук, А.С. Макаров

ИНТЕНСИВНОСТЬ ПРОЦЕССОВ МЕЖЧАСТИЧНОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ В ГИДРОСУСПЕНЗИЯХ НИТРИДА КРЕМНИЯ

Исследовано влияние внешних факторов на устойчивость суспензий нитрида кремния. Рассчитаны величины энергии парного межчастичного взаимодействия. Установлено влияние физико-химической природы поверхности частиц и свойств дисперсионной среды на характер межчастичного взаимодействия. Предложен способ регулирования седиментационной и агрегативной устойчивости гидросуспензии.

ВВЕДЕНИЕ. Процессы контактного взаимодействия частиц в гидросуспензиях высокодисперсных синтетических порошков являются удобной моделью для изучения влияния ряда физико-химических характеристик поверхности частиц и дисперсионной среды на межфазные процессы в дисперсных системах [1—3].

Известно, что интенсивность межчастичных взаимодействий в дисперсных системах в существенной мере определяется электростатической составляющей расклинивающего давления. Вместе с тем эту составляющую можно изменять, вводя в систему неорганические и органические вещества [4, 5].

Большой интерес вызывает совместное действие электролитов и флокулянтов на устойчивость дисперсных систем, поскольку полиэлектролиты могут способствовать как сохранению системой

своих характеристик, играя при этом защитную роль, так и ее полному разрушению, агрегируя частицы, то есть способствуя образованию крупных, быстро оседающих флокул [2]. Поэтому изучение механизма совместного действия указанных добавок является интересной и важной задачей, решение которой имеет как теоретическое, так и практическое значение.

Цель данной работы — исследование влияния физико-химических свойств ряда веществ (водорасторимых полимеров и электролитов) на потенциальную энергию парного межчастичного взаимодействия частиц высокодисперсного нитрида кремния в водной среде и ее взаимосвязь с кинетической устойчивостью дисперсной фазы.

В качестве объектов исследования были выбраны: полученный плазмохимическим синтезом ни-

© В.Ю. Третиник, Т.С. Слипенюк, С.Д. Борук, А.С. Макаров, 2011