

SUMMARY. Mesomorphic and structures characteristic of homologous series of cadmium alcanates have been studied by differential thermal analysis, polythermal polarizing microscopy, IR-spectroscopy and small angle X-ray scattering. It has been established that cadmium alcanates are mezo-genic compounds and will be perspective for generation liquid-crystalline composites and mesomorphic glassies.

1. *Mirnyaya T.A., Volkov S.V.* // Green Industrial Appl. of Ionic Liquids. NATO Science Ser. II (Mathematics, Physics and Chemistry) / Eds. R.D. Rogers K.R. Seddon, S.V. Volkov. -Dordrecht: Kluwer Academ. Publ., 2002. -P. 439—456.
2. *Taylor Richard A., Ellis. Henry A.* // Spectrochim. Acta Pt A. -2007. -**68**. -P. 99.
3. *Taylor Richard A., Ellis Henry A., Maragh Paul T.*

- et al.* // J. Molecular Structure. -2006. -**787**. -P. 113.
4. *Sanchez Arenas A., Garcia M.V., Redondo M.I. et al.* // Liquid Crystals. -1995. -**18**, № 3. -P. 431—441.
  5. *Konkoly-Thege I., Ruff I., Adeosun S.O. et al.* // Thermochim. Acta. -1978. -**24**, № 1. -P. 89.
  6. *Накамото К.* ИК-спектры и спектры КР неорганических и координационных соединений. -М.: Мир, 1991.
  7. *Вдовина Л.М., Коблова О.Е., Кохно Т.А.* // Изв. вузов СССР. Химия и хим. технол. -1977. -**20**, № 1. -С. 11—15.
  8. *Konarev P.V., Volkov V.V., Sokolova A.V. et al.* // Appl. Cryst. -2003. -**36**. -P. 1277.
  9. *Asaula V., Mirnyaya T., Volkov S.* // 23rd Int. Liquid Crystal Conf. (ILCC-2010), 11–16 July. -Krakow, Poland, 2010. -P. 766.

Інститут загальної та неорганічної хімії  
ім. В.І.Вернадського НАН України, Київ

Надійшла 06.12.2010

УДК 661.183.1.12.18

**С.С. Ставицкая, В.М. Викарчук, Н.В. Сыч, Н.Н. Цыба, Т.П. Петренко,  
Х. Буждакова, С.И. Трофименко**

## **ГИБРИДНЫЕ УГЛЕРОДНО-МИНЕРАЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ РАЗНОГО СОСТАВА, ИХ СТРУКТУРНЫЕ И СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА**

Синтезированы экспериментальные образцы новых гибридных сорбентов разного состава на основе донных осадков Черного моря с низким содержанием (1—4 %) углей различного происхождения и химической природы поверхности. Найдено влияние состава гибридных материалов на величины их удельной поверхности, сорбции метиленового голубого, иода и энергии активации адсорбции. Изучены их структурно-сорбционные характеристики, на основании которых рассчитаны величины поверхностных фрактальных размерностей. Показано, что эти величины изменяются в пределах 2.09—2.74 и мало чем отличаются от фрактальных размерностей природных глинистых минералов.

**ВВЕДЕНИЕ.** Основная цель исследования состояла в разработке новых аппликационных сорбционных материалов на основе дешевого и доступного природного сырья — минеральных донных осадков (ДО) Черного моря и специально модифицированных углей различного происхождения.

В данной работе проведено изучение структурных, фрактальных характеристик и сорбционных свойств исходных компонентов и полученных из них экспериментальных образцов комбинированных материалов с варьированием состава и соотношения составляющих с целью регулирования конечных свойств синтезированных новых гибридных материалов.

Создание эффективных, конкурентоспособных композиций из минеральных и биологических комплексов морских донных отложений является актуальным и перспективным [1—3].

Ранее [4—7] были проведены исследования природных минеральных донных отложений Черного моря, изучения минерального, химического состава, их структурно-сорбционных, бактерицидных свойств, а также способов сорбционного извлечения ионов тяжелых металлов, органических красителей исследуемыми ДО в сравнении с активными углями и некоторыми глинистыми сорбентами. В работе [8] был сделан вывод о возможности комбинированного использования донных оса-

© С.С. Ставицкая, В.М. Викарчук, Н.В. Сыч, Н.Н. Цыба, Т.П. Петренко, Х. Буждакова, С.И. Трофименко, 2011

дков в смеси с углями из природного сырья (из дробленной фруктовой косточки, именуемый нами далее как КАУ — разработка ИСПЭ НАНУ) и предлагаемых в качестве лечебных препаратов, бактерицидных средств [8], необходимых для детоксикации организма от органических загрязнителей [4], токсических металлов [7], при водоочистке и т.п. [8].

Действительно, первые поисковые опыты, проведенные в работе [8], показали целесообразность и необходимость создания подобных композиционных сорбентов (КС). Следует отметить, что эти композиты были созданы по аналогии с синтезированными и изученными нами препаратами Ультрасорб [9] и Карбоксикам [10]. Предполагается их использование прежде всего в качестве эффективных аппликационных материалов.

Как справедливо было отмечено в работе [11], среди разработок отечественной сорбционной терапии — уникальные аппликационные сорбенты для лечения ран и ожогов. Аппликационная сорбция — вид сорбционной детоксикации [12], ускоряющий заживление ран и восстановление целостности кожи и слизистых оболочек путем сорбционного извлечения токсинов из ран. Интенсивность регенеративных процессов, а, следовательно, и скорость лечения во многом зависит от быстроты поглощения некротических веществ. Последнее прежде всего определяется физико-химическими свойствами самого аппликационного материала, его структурными характеристиками и сорбционной способностью по отношению к выделяемым продуктам.

Для оценки поглотительной способности, например, активных углей, предназначенных в качестве энтеросорбентов, аппликационных материалов, важное значение имеет изучение сорбции веществ-маркеров с относительно небольшой молекулярной массой ( $M \sim 1000$ ) на исследованных поглотителях [12]. Действительно, в настоящее время известно много методов испытания активных углей (АУ).

**РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ.** 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. [13].

В качестве таковых в работе использовали водный раствор метиленового голубого (МГ) и иода. Сорбцию МГ ( $M=320$  а.е.) находили по мето-

дике [13] путем периодического взбалтывания навески (обычно  $m=0.25$  г) высушенного при  $100^\circ\text{C}$  образца сорбента в течение 4 ч с растворами МГ (объем раствора  $V=25$  мл, исходная концентрация МГ  $C_0=1.5$  г/л). Концентрацию МГ определяли фотокалориметрически в видимой части спектра (при 610 нм) на фотокалориметре КФК-3.

При определении сорбции иода, согласно работе [14], сорбент взбалтывали с 0.1 н. раствором иода ( $m=0.25$  г,  $V=25$  мл) в течение 4 ч. Равновесную концентрацию  $I_2$  устанавливали титрованием стандартным раствором тиосульфата с использованием крахмала в качестве индикатора [14].

Поскольку сорбенты, связывающие различные вредные вещества, в принципе не должны влиять на общий минеральный баланс, для возможной коррекции солевого микроэлементного состава организма в данном исследовании была использована окисленная модификация [15] угля из дробленной фруктовой косточки КАУ- катионообменника, содержащая в определенных количествах жизненно важные катионы  $K^+$ ,  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ . В работе [8] подробно описаны методы приготовления ионных форм угля КАУ.

Помимо угля КАУ, впервые были исследованы углеродные сорбенты из дробленого кокосового ореха 607-С (Chemviron, Бельгия), названные нами Chemviron<sub>акт</sub>, а также специально обработанные в жидкой фазе 25 %-й  $HNO_3$  окисленные модификации (Chemviron<sub>окисл</sub>) [15].

Для заведомого улучшения (регулирования) поглотительной способности исследуемых композиционных материалов было осуществлено дополнительное активирование угля Chemviron по специально разработанной методике (Chemviron<sub>мезопор</sub>).

На основе полученных четырех модифицированных разными способами углей (табл. 1) различного происхождения и химической природы поверхности были получены 12 гибридных (КС-16—КС-27) углеродно-минеральных материалов (названные нами как Карбодон, см. также [8, 16, 17]), массовое соотношение углеродной и минеральной компонент в которых составляло 1:25, 1:50 и 1:100 соответственно (4, 2 и 1 % угля, табл. 2). Для их получения уголь тщательно перемешивали с донным осадком в выбранном соотношении и измельчали в диспергаторе, просеивали на сите с размером отверстий 0.1 мм.

В предыдущих наших исследованиях [8, 16—18] изучались КС с различным содержанием одного и того же угля КАУ<sub>м</sub> (соотношение уголь : ДО

Т а б л и ц а 1

## Структурно-сорбционные свойства исходных компонентов

Исходный сорбент	Влаж-ность, %	$A_{\text{NaOH}}$	$A_{\text{HCl}}$	$A_{\text{Mg}}$ , мг/г	$A_{\text{I}_2}$ , %	$W_s$	$V_{\text{ми}}$	$V_{\text{ме}}$	$S_{\text{ми}}^*$	$S_{\text{БЭТ}}$	$A_{\text{N}_2}$ , см <sup>3</sup> /г	$r$ , Å
		мм/г										
Chemviron <sub>акт</sub>	10.6	0.0	0.4	130	74	0.45	0.469	0.07	1150	1190	340	9
Chemviron <sub>окисл</sub>	—	1.8	0.4	77	47	0.35	0.452	0.07	1110	1170	340	9
Chemviron <sub>акт.мезопор</sub>	—	—	—	315	88	1.00	0.396	1.33	960*	1270	1075	27
КАУ <sub>м</sub> **	14.9	—	—	244	60	0.40	0.293	0.28	580	710	380	13
ДО	52.7	0.0	3.6	126	3.8	0.08	0.001	0.09	1.0	30	56	6

\*  $S_{\text{ме}} = 314 \text{ м}^2/\text{г}$ ; \*\* КАУ<sub>м</sub> — КАУ в К, Mg, Zn, Cu-форме.

Т а б л и ц а 2

## Структурно-сорбционные свойства композиционных сорбентов (КС) различного состава и соотношения компонентов

Компо-зит	Состав	С, %	$A_{\text{Mg}}$ , мг/г	$A_{\text{I}_2}$ , %	$V_s$	$V_{\text{ми}}$	$S_{\text{ми}}$	$S_{\text{БЭТ}}$	$A_{\text{N}_2}$ , см <sup>3</sup> /г	$r$ , Å
					см <sup>3</sup> /г					
КС-16	КАУ <sub>м</sub> + ДО	4	152	7.6	0.08	0.018	30	70	48	19
КС-17		2	132	5.1	0.08	0.006	30	40	48	39
КС-18		1	131	5.1	0.07	0.004	8	40	44	34
КС-19	Chemviron <sub>акт</sub> + ДО	4	131	6.4	0.09	0.028	26	90	66	22
КС-20		2	119	5.1	0.08	0.013	33	60	56	24
КС-21		1	112	5.1	0.07	0.007	20	40	46	40
КС-22	Chemviron <sub>окисл</sub> + ДО	4	125	14.0	0.09	0.032	80	100	56	15
КС-23		2	117	7.6	0.08	0.014	30	60	48	23
КС-24		1	112	5.1	0.07	0.004	10	40	44	41
КС-25	Chemviron <sub>мезопор</sub> + ДО	4	162	14.0	0.14	0.024	60	100	76	23
КС-26		2	139	10.2	0.11	0.014	55	70	50	23
КС-27		1	136	5.1	0.10	0.007	16	50	52	33

было от 1:1 до 1:500). Поскольку проведенные в УКРНИИ курортологии и медицинской реабилитации МЗ Украины испытания физиологической активности многих из этих КС показали перспективность использования КС с низким содержанием углеродной составляющей, в данной работе и были выбраны соответствующие соотношения угля к донным осадкам (не более 4 % угля). Кроме того, расширился спектр используемых в КС углей — различного происхождения, разной химической природы поверхности и с отличающимися показателями пористой структуры (Chemviron<sub>акт</sub> и Chemviron<sub>мезопор</sub>).

Поскольку характеристика пористой структуры дает возможность прогнозировать эффектив-

ность сорбента в реальных условиях, для решения задач конкретной сорбционной технологии нами были изучены общепринятыми методами [19] структурно-сорбционные характеристики как исходных компонентов (КАУ, Chemviron, ДО), так и готового композиционного материала Карбодон на их основе.

На высокоскоростном газовом сорбционном 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 радиусам рас-

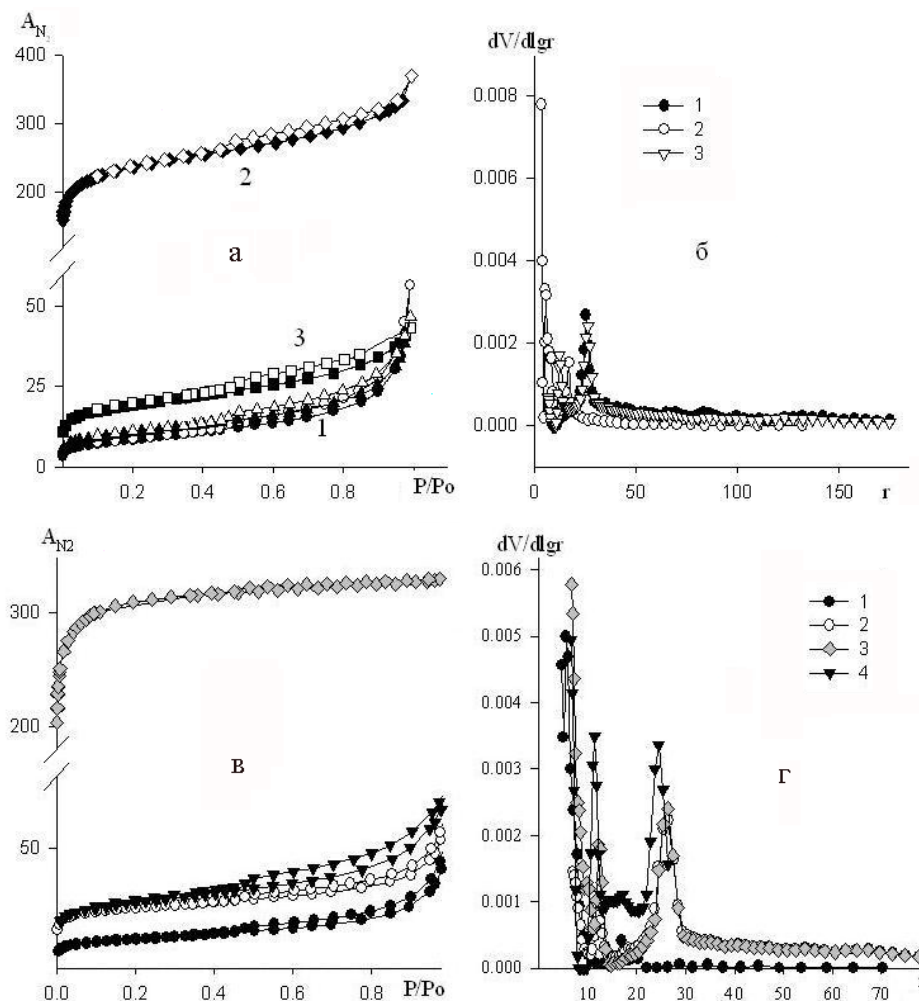


Рис. 1. Изотермы адсорбции ( $A_{N_2}$ , см<sup>3</sup>/г) азота (а, в) и распределение пор  $dV/dlgr$  по радиусам ( $r$ , Å) (б, г) на различных сорбентах: 1 — донные осадки; 2 — уголь КАУ<sub>М</sub>; 3 — КС-18 (4 % С) (а, б); 1 — Chemviron<sub>акт</sub>, 2 — КС-21 (1 % Chemviron<sub>акт</sub>), 3 — КС-19 (4 % Chemviron<sub>акт</sub>), 4 — КС-25 (4 % Chemviron<sub>мезопор</sub>) (в, г).  $P/P_0$  — относительное давление.

считывали при помощи метода функциональной теории плотности (DFT) (рис. 1, б).

Следует отметить, что АУ характеризуются развитой полидисперсной структурой [15]. Специальными синтезами могут быть получены образцы и с узким распределением пор по радиусам.

Наиболее мелкие поры адсорбентов — микропоры — соизмеримы с размерами адсорбируемых молекул. В результате наложения полей дисперсионных сил противоположных стенок микропор энергии адсорбции в микропорах значительно повышены. Специфической особенностью, обязанной дисперсионным силам физической адсорбции га-

зов и паров в микропорах углеродных сорбентов, является тесная связь адсорбции со структурными параметрами микропор.

По результатам адсорбции азота на исследуемых образцах (табл. 1, 2) в работе были найдены величины энергий активации адсорбции этого газа (табл. 3).

Кроме того, по сорбции паров бензола эксикаторным методом [19] определяли общий объем сорбционных пор  $V_s$  (табл. 1, 2), а также для некоторых исходных образцов находили их влажность, а по сорбции 0.1 н. NaOH и 0.1 н. HCl характеризовали химическую природу поверхности [15] составляющих компонент изученных композитов (табл. 1).

Поверхность углеродных и глинистых частичек может иметь разную степень гетерогенности и шероховатости, что усложняет описание их поверхности только на основании измерения удельной поверхности. Рассмотрение поверхности частиц с точки зрения фрактальной геометрии [20, 21] дает возможность характеризовать гетерогенность (неупорядоченность) одной величиной

— поверхностной фрактальной размерностью ( $D$ ), она принимает значения между 2 (для гладких поверхностей) и 3 (для поверхностей настолько неровных, что они занимают весь доступный объем). Фрактальный показатель  $D$  может использоваться для определения меры неровности реальных поверхностей.

В работе [20] рассмотрены физико-химические и реологические свойства водных дисперсий смектитов, исходя из представлений фрактальной геометрии и механизмов физико-химических процессов в этих системах. Это описание более полное по сравнению с тем, где используются толь-

Т а б л и ц а 3

**Физико-химические свойства некоторых исходных и комбинированных на их основе сорбентов КС с различным содержанием углеродной составляющей (УС) в них**

Образец	УС, ее количество в КС, %	$V_{\text{ми}}$ в УС, см <sup>3</sup> /г	$E_{\text{акт}}^*$ , кДж/моль	Д
ДО	0.0	0.001	11	2.09
КАУ <sub>м</sub>	100	0.293	23	2.54
Chemviron <sub>мезопор</sub>	100	0.396	14	2.42
КС-18	КАУ <sub>м</sub> 1 %	0.293	19	2.60
КС-16	КАУ <sub>м</sub> 4 %	0.293	18	2.56
КС-19	Chemviron <sub>акт</sub> 4 %	0.469	11	2.70
КС-22	Chemviron <sub>окисл</sub> 4 %	0.452	13	2.74
КС-25	Chemviron <sub>мезопор</sub> 4 %	0.396	13	2.68

\*  $E_{\text{акт}}$  — энергия активации адсорбции азота на КС.

ко реологические данные. В [21] подтверждено, что агрегаты, образованные в процессе коагуляции при формировании донных морских осадков, имеют фрактальную структуру, размерность которой связана с особенностями межчастичного взаимодействия в природных системах.

Глинистые минералы и донные морские осадки используют в лечебной практике [1, 2]. Однако в литературе мало внимания уделяется свойствам их поверхности с точки зрения фрактальной геометрии. Поэтому в работе [16] была сделана первая попытка установить величины поверхностной фрактальной размерности (Д) глубоководного пелоида (ДО), угля КАУ, его ионных форм и полученных на их основе композитов (КС, [16]).

Для расчета величин фрактальных размерностей Д в данной работе использовали изотермы адсорбции азота на исследуемых образцах. Фрактальность поверхности определяли, исходя из теории полимолекулярной адсорбции с использованием наиболее популярного метода Frenkel–Halsey–Hill (ФНН) по уравнению [21]:

$$a/a_m \sim [RT \ln P_0/P]^S, \quad (1)$$

где  $P$  и  $P_0$  — относительное давление и давление насыщения (мм. рт.ст.);  $a$  и  $a_m$  — адсорбция (см<sup>3</sup>/г) при данном давлении и при заполнении моно слоя;  $R$  — универсальная газовая константа;  $T$  — температура адсорбции;  $S$  — показатель, связанный со значениями фрактальной размерности Д [21]. Известно [22], что в отличие от обычных геомет-

рических фигур в составе дисперсий и тел — точки, линии, квадрата, куба, имеющих целочисленную размерность (0, 1, 2 и 3 соответственно), фрактальные структуры имеют дробную размерность.

В табл. 1, 2 и на рис. 1 приведены результаты исследования структурно-сорбционных свойств исходного ДО, модифицированного угля КАУ (КАУ<sub>м</sub>), Chemviron<sub>акт</sub> и окисленного (Chemviron<sub>окисл</sub>), специально полученного раз активированного мезопористого образца (Chemviron<sub>мезопор</sub>) и КС на их основе с различным количеством угля в них. Из приведенных данных видно, что выбранный для исследования образец ДО является микропористым с малым радиусом пор  $r \sim 9 \text{ \AA}$ , общим объемом микропор  $V_{\text{ми}} = 0.08 \text{ см}^3/\text{г}$  и низкой величиной поверхности  $S_{\text{БЭТ}} \sim 30 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Следует отметить, что за счет наличия в композитах угля структурные показатели приготовленных КС улучшались по сравнению с ДО. Так, увеличились объем микропор в 7—30 раз от 0.001 до 0.032 см<sup>3</sup>/г, их общая поверхность от 1.2 до 78 м<sup>2</sup>/г и размеры радиусов пор: наряду с образцами, имеющими  $r \sim 6—19 \text{ \AA}$ , были получены сорбенты с  $r \sim 20—40 \text{ \AA}$ .

На композите с одним и тем же углем с увеличением его содержания в КС возрастала удельная поверхность  $S_{\text{БЭТ}}$  (рис. 2) с 40 до 100 м<sup>2</sup>/г (табл. 2).

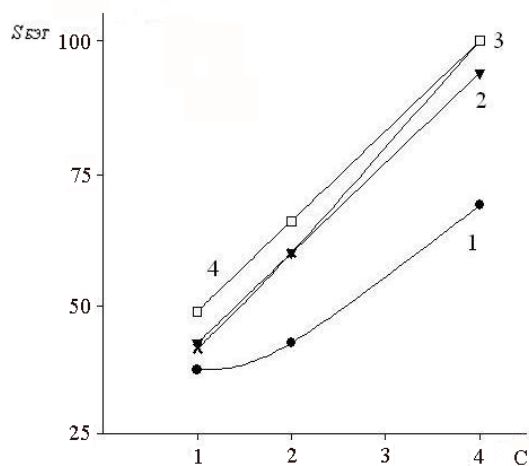


Рис. 2. Зависимость удельной поверхности ( $S_{\text{БЭТ}}$ , м<sup>2</sup>/г) комбинированных сорбентов (КС) различного состава от количества углеродной составляющей в них (С, %): 1 — КАУ<sub>м</sub>; 2 — Chemviron<sub>акт</sub>; 3 — Chemviron<sub>окисл</sub>; 4 — Chemviron<sub>мезопор</sub>.

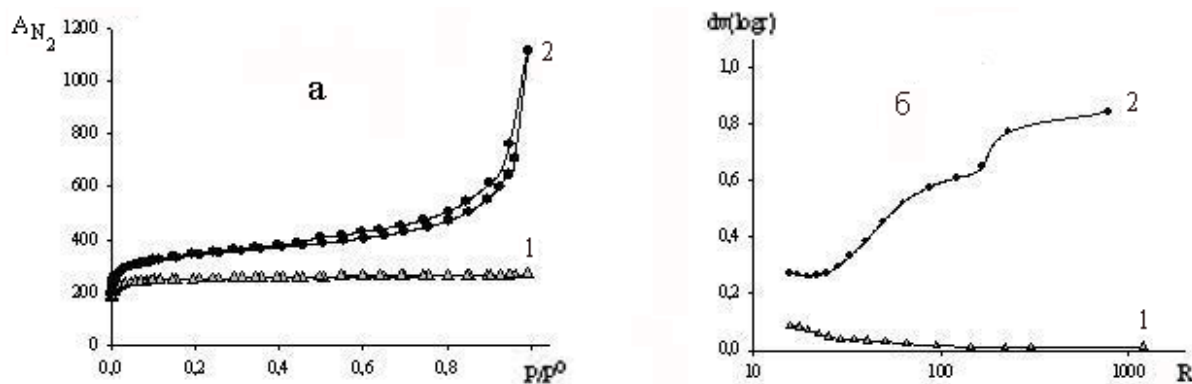


Рис. 3. Изотермы адсорбции ( $A_{N_2}$ ,  $\text{см}^3/\text{г}$ ) азота (а) и распределение пор  $dV/dlg r$  по радиусам ( $r$ , Å) (б) на активированном угле Chemviron<sub>акт</sub> (1) и на дополнительно активированном образце Chemviron<sub>мезопор</sub> (2).

Исходная поверхность углеродного сорбента, естественно, была намного большей (табл. 1) — 700—1270  $\text{м}^2/\text{г}$ . Такая же картина наблюдалась и для общего объема пор ( $V_s$ ): как для чистого ДО, так и для многих КС она составляла  $\sim 0.08 \text{ см}^3/\text{г}$ , для КС с мезопористым углем  $V_s$  возросла до  $0.14 \text{ см}^3/\text{г}$ .

Следует отметить, что специальная обработка угля Chemviron<sub>акт</sub> привела к увеличению его  $S_{БЭТ}$  с 1190 до  $1270 \text{ м}^2/\text{г}$  за счет образования мезопор с поверхностью  $S_{ме} = 315 \text{ м}^2/\text{г}$  наряду с наличием в таком угле и микропор с  $S_{ми} = 60 \text{ м}^2/\text{г}$ . При этом увеличилась и сорбционная способность полученного образца. Так, адсорбция метиленового голубого  $A_{МГ}$  изменилась при дополнительной обработке со 130 до  $315 \text{ мг}/\text{г}$ , возросла и адсорбция иода  $A_{I_2}$  с 74 до 88 % (табл. 1).

На рис. 3 приведены зависимости  $A_{N_2}$  от  $P/P_0$  для угля Chemviron<sub>акт</sub> (кривая 1) и полученного из него мезопористого сорбента (кривая 2), а также распределение пор по радиусам для указанных выше образцов. Из полученных данных видно, что

специальная обработка привела к значительному улучшению структурно-сорбционных показателей такого угля.

Изменилась адсорбционная способность синтезированных КС по отношению к МГ и  $I_2$  в зависимости от количества угля в КС (рис. 4): с увеличением содержания угля в них от 1 до 4 % она заметно возрастала как для МГ, так и для иода (см. табл. 2). Причем КС на основе мезопористого угля с лучшими показателями  $V_s$  и  $S_{БЭТ}$  проявляли лучшую сорбционную активность по отношению к МГ и  $I_2$  по сравнению с остальными исследуемыми углями.

Однако взаимосвязь, например, между удельной поверхностью углеродной составляющей и величинами адсорбции МГ и  $I_2$  на КС, полученными на основе данного угля, наблюдалась не всегда. Так, уголь КАУ<sub>м</sub> с меньшей  $S_{БЭТ}$  ( $700 \text{ м}^2/\text{г}$ ) и тем более ДО ( $S_{БЭТ} = 30 \text{ м}^2/\text{г}$ ) проявляли значительную сорбционную активность, например, к МГ (244 и  $126 \text{ мг}/\text{г}$  соответственно), а уголь из кокосового ореха Chemviron<sub>акт</sub> с  $S_{БЭТ} = 1190 \text{ м}^2/\text{г}$  сорбировал только  $130 \text{ мг}/\text{г}$  МГ (табл. 1, 2). В случае с иодом угли с лучшими величинами адсорбции иода (КАУ — 60 %, Chemviron<sub>акт</sub> — 74 %) в составе КС уступали по этому показателю композиту на основе Chemviron<sub>окисл</sub> имеющему  $A_{I_2} = 47 \%$  (рис. 4, б), хотя по  $S_{БЭТ}$  и Chemviron<sub>акт</sub> и Chemviron<sub>окисл</sub> были близки (1190 и  $1170 \text{ м}^2/\text{г}$  соответственно).

С использованием имеющейся программы расчетов по резуль-

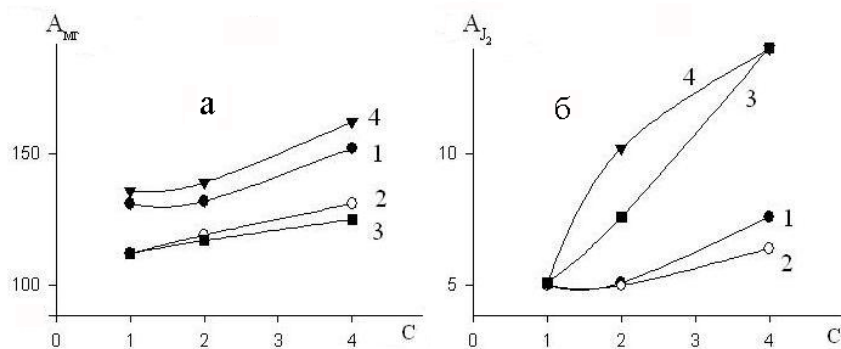


Рис. 4. Зависимость сорбции метиленового голубого ( $A_{МГ}$ ) (а) и иода ( $A_{I_2}$ ) (б) на КС от содержания угля в них ( $C$ , %): 1 — Chemviron<sub>окисл</sub>; 2 — Chemviron<sub>акт</sub>; 3 — Chemviron<sub>мезопор</sub>; 4 — КАУ<sub>м</sub>.

татам низкотемпературной адсорбции азота были найдены величины энергий активации ( $E_{\text{акт}}$ ) адсорбции этого газа (табл. 3), что дало возможность дифференцировать их по адсорбционной способности в зависимости от пористой структуры сорбентов, их состава, химической природы поверхности составляющих. Как видно из результатов расчета, приведенных в табл. 3, существенно отличающиеся энергии активации адсорбции азота являются основной причиной кардинального различия адсорбции на микропористых сорбентах (КС-16, КС-19, КС-22, КС-25) и на менее пористом КС-18, где объем микропор составлял всего  $0.004 \text{ см}^3/\text{г}$  по сравнению с перечисленными выше КС, для которых  $V_{\text{ми}}$  составлял  $0.02\text{—}0.03 \text{ см}^3/\text{г}$ , то есть в 5—7 раз превышал  $V_{\text{ми}}$  для КС-18.

Действительно, для менее пористого образца КС-18 величина  $E_{\text{акт}}$  (табл. 3) составляла 23 кДж/моль ( $A_{\text{N}_2} = 44 \text{ см}^3/\text{г}$ ), а для микропористых КС-16, 19, 22 и 25, на которых  $A_{\text{N}_2}$  была уже  $\sim 50\text{—}80 \text{ см}^3/\text{г}$ , рассчитанная  $E_{\text{акт}}$  уменьшалась до  $\sim 13.5$  кДж/моль, то есть на таких образцах (для сравнения выбраны КС с равным количеством угля в них) лучше протекает адсорбция азота.

Изотермы адсорбции азота были использованы также для расчета величин фрактальных размерностей  $D$  на исследуемых образцах (табл. 3). Расчеты показали, что все исследуемые образцы имели фрактальную размерность в диапазоне  $2.09\text{—}2.74$  и незначительно отличались от таковых для природных глинистых минералов, глауконита, гидрослюда, которые исследовались в работе [23]. Наиболее высокой фрактальной размерностью характеризуются образцы КС-19, КС-25. Фрактальная размерность образца ДО ( $D=2.09$ ) приближается к размерности плоскости ( $D=2.0$ ). Для других образцов фрактальная размерность увеличивается (до  $2.74$ ), что свидетельствует об изменении формы агломератов в образцах от плоской до объемной ( $2D \rightarrow 3D$ ), что характерно для угля из кокосового ореха.

Можно предположить, что полученные новые гибридные материалы, как и ранее изученные нами комбинированные сорбенты, по своей консистенции, вязкостным [16, 18, 23], фрактальным характеристикам, адсорбционным и другим физико-химическим свойствам вполне могут быть пригодными для использования в качестве эффективных аппликационных повязок, накладок, а также мазей при лечении многих кожных заболеваний, болезней суставов и пр.

**ВЫВОДЫ.** Синтезированы новые гибридные углеродно-минеральные материалы с разным соотношением в них угля и глубоководных донных осадков (1:25, 1:50 и 1:100). Использованы угли различного происхождения (из дробленой фруктовой косточки и кокосового ореха), отличающиеся химической природой поверхности и пористой структурой. Изучены структурные характеристики как исходных, так и комбинированных сорбентов; получены величины удельной поверхности по БЭТ, объемы и поверхности микро- и мезопор, общий объем пор по бензолу, размеры радиусов пор исследуемых сорбентов. Найдено, что исходные компоненты гибридных материалов были микропористыми (ДО, КАУ<sub>м</sub>, Chemviron<sub>акт</sub>, Chemviron<sub>окисл</sub>) и мезопористыми (специально обработанный уголь Chemviron<sub>мезопор</sub>). За счет наличия в гибридных сорбентах углеродной составляющей улучшались их структурные показатели: с возрастанием количества угля в композициях увеличивалась удельная поверхность синтезированных КС, а также улучшалась сорбционная активность по отношению к метиленовому голубому, иоду и азоту. На основании построенных изотерм адсорбции азота были рассчитаны величины поверхностных фрактальных размерностей  $D$  исследуемых образцов. Найдено, что образцы проявляют поверхностную фрактальность, а величины  $D$  изменяются в пределах  $2.09\text{—}2.74$  и мало чем отличаются от  $D$  природных глинистых минералов. Определены величины энергий активации ( $E_{\text{акт}}$ ) адсорбции азота на исследуемых гибридных сорбентах. Показано, что с увеличением объема микропор в углеродных составляющих от  $0.293$  до  $0.469 \text{ см}^3/\text{г}$   $E_{\text{акт}}$  уменьшается от 23 до  $\sim 13$  кДж/моль, а адсорбционная способность к  $\text{N}_2$  возрастает. Низкая величина  $E_{\text{акт}}$  (11 кДж/моль) отмечалась и для исходного микропористого донного осадка.

**РЕЗЮМЕ.** Синтезовано нові гібридні адсорбенти різного складу на основі донних осадків (ДО) Чорного моря з низьким вмістом (1—4 %) вугілля різного походження та хімії поверхні. Встановлено вплив складу гібридних матеріалів на величини їх питомої поверхні, сорбцію метиленового блакитного, йоду та енергії активації адсорбції. Вивчено їх структурно-сорбційні характеристики, на основі яких розраховані величини поверхневих фрактальних розмірностей ( $D$ ). Показано, що  $D$  змінюється у межах  $2.09\text{—}2.74$  та мало чим відрізняється від фрактальних розмірностей природних глинистих мінералів.



SUMMARY. Novel hybrids of different compositions on the base of bottom sediments (BS) of Black sea with low maintenance (1–4 %) of different origin carbon and surface chemistry have been synthesized. Effect of hybrids composition on the surface area, methylene-blue sorption, iodine sorption and the energy of activation have been established. Their structural-sorption characteristics as well as surface fractal dimensions (D) have been studied. It was shown that the value of D is verified between 2.09–2.74 and differs few from fractal dimensions for natural clay minerals.

1. Сало Д.П., Овчаренко Ф.Д., Круглицкий Н.Н. Высокодисперсные минералы в фармацевтике и медицине. -Киев: Наук. думка, 1969.
2. Гатевосов С.Р. Грязелечение. -М.: Медгиз., 1983.
3. Мельник Р.М., Лебовка С.В., Паховчишин С.В., Огенько В.Н. // Доп. НАН України. -2003. -№ 11. -С. 89–113.
4. Ставицкая С.С., Викарчук В.М., Цыба Н.Н. и др. // Журн. прикл химии. -2007. -80, № 1. -С. 49–53.
5. Ставицкая С.С., Викарчук В.М., Цыба Н.Н. и др. // Там же. -2007. -80, № 3. -С. 381–387.
6. Ставицкая С.С., Картель Н.Т., Цыба Н.Н. и др. // Экотехнологии и ресурсосбережение. -2006. -№ 6. -С. 58–62.
7. Ставицкая С.С., Стрелко В.В., Картель Н.Т. и др. // Экотехнологии и ресурсосбережение. -2007. -№ 5. -С. 65–71.
8. Ставицкая С.С., Викарчук В.М., Стрелко В.В. и др. // Там же. -2008. -№ 4. -С. 21–28.
9. Пат. № 20718. Украина, А 1997 В 01J20/04. -Опубл. 2001; Бюл. изобрет. № 5.
10. Пат. № 80423. Украина, В 01J20/20. -Опубл. 2007; Бюл. изобрет. № 15.
11. Стрелко В.В. // Зеркало недели. -20.09. 1997. -С. 13.
12. Давыдов В.И., Ставицкая С.С., Стрелко В.В., Картель Н.Т. Энтеросорбция: состояние проблемы и перспективы применения. -Киев: Препринт. ИСПЭ 93/03, 1993.
13. Стражеско Д.Н. Дис. ... докт. хим. наук. -Киев, 1951.
14. Бабко А.К., Пятницкий И.В. Количественный анализ. -М.: Высш. шк., 1968.
15. Тарковская И.А. Окисленный уголь. -Киев: Наук. думка, 1981.
16. Ставицкая С.С., Стрелко В.В., Цыба Н.Н. и др. // Журн. прикл химии. -2009. -82, № 4. -С. 581–587.
17. Пат. № 84246. Украина, С 2В 01J20/20. -Опубл. 2008; Бюл. изобрет. № 18.
18. Ставицкая С.С., Стрелко В.В., Никителова Е.М. и др. // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 11. -С. 29–34.
19. Кельцев Н.В. Основы адсорбционной техники. -М.: Химия. 1984.
20. Avnir D. The fractal approach to heterogeneous chemistry. -New York.: Jon Willey&Sons, 1989.
21. Van Damme. The fractal approach to heterogeneous chemistry. -New York.: Jon Willey&Sons, 1990. -P. 199–226.
22. Паховчишин С.В., Прокопенко В.А., Грищенко В.Ф. и др. // Наносистемы, наноматериалы, нанотехнологии. -2004. -2, № 3. -С. 1069–1074.
23. Паховчишин С.В., Корякина Е.В., Прокопенко В.А. // Коллоид. журн. -2005. -67, № 5. -С. 718–719

Институт сорбции и проблем эндоэкологии  
НАН Украины, Киев  
Университет Коменюса, Братислава, Словакия

Поступила 14.05.2010

УДК 661.183.2+541.128.13

В.Є. Діюк, Л.М. Грищенко, О.М. Задерко, Т.М. Безугла, В.К. Яцимирський

## ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЯ ПОВЕРХНІ АКТИВОВАНОГО ВУГІЛЛЯ ДЛЯ ОДЕРЖАННЯ ГЕТЕРОГЕННИХ КИСЛОТНИХ КАТАЛІЗАТОРІВ

Проведено модифікування поверхні активованого вугілля (АВ) та синтезовано кислотно-основні каталізатори з прищепленими функціональними  $\text{SO}_3\text{H}$ -групами. Показано, що попереднє галогенування АВ та модифікування S-вмісними сполуками дозволяє одержати зразки з вищим вмістом кислотних груп у поверхневому шарі. Хімічна природа поверхні АВ та умови галогенування зразків визначають концентрацію  $\text{SO}_3\text{H}$ -груп у модифікованих зразках. Проведено тестування синтезованих зразків у реакції дегідратації ізопропілового спирту. Показано, що найвищу каталітичну активність мають системи на основі хлорованого активованого вугілля.

**ВСТУП.** Активоване вугілля (АВ) як адсорбент та носій каталізаторів має унікальні властивості, які визначаються текстурними характеристиками і хімічною природою поверхні. Однак ви-

© В.Є. Діюк, Л.М. Грищенко, О.М. Задерко, Т.М. Безугла, В.К. Яцимирський, 2011