

SUMMARY. Mesomorphic and structures characteristic of homologous series of cadmium alcanoates have been studied by differential thermal analysis, polythermal polarizing microscopy, IR-spectroscopy and small angle X-ray scattering. It has been established that cadmium alcanoates 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°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 дробленного кокосового ореха 607-С (Chemviron, Бельгия), названные нами Chemviron_{акт}, а также специально обработанные в жидкой фазе 25 %-й HNO_3 окисленные модификации (Chemviron_{окисл}) [15].

Для заведомого улучшения (регулирования) поглотительной способности исследуемых композиционных материалов было осуществлено дополнительное активирование угля Chemviron по специально разработанной методике (Chemviron_{мезопор}).

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_м (соотношение уголь : ДО

Т а б л и ц а 1

Структурно-сорбционные свойства исходных компонентов

Исходный сорбент	Влаж-ность, %	A_{NaOH}	A_{HCl}	A_{Mg} , мг/г	A_{I_2} , %	W_s	$V_{\text{ми}}$	$V_{\text{ме}}$	$S_{\text{ми}}$ *	$S_{\text{БЭТ}}$	A_{N_2} , см ³ /г	r , Å
		мм/г										
Chemviron _{акт}	10.6	0.0	0.4	130	74	0.45	0.469	0.07	1150	1190	340	9
Chemviron _{окисл}	—	1.8	0.4	77	47	0.35	0.452	0.07	1110	1170	340	9
Chemviron _{акт.мезопор}	—			315	88	1.00	0.396	1.33	960*	1270	1075	27
КАУ _м **	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_м — 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_{Mg} , мг/г	A_{I_2} , %	V_s	$V_{\text{ми}}$	$S_{\text{ми}}$	$S_{\text{БЭТ}}$	A_{N_2} , см ³ /г	r , Å
					см ³ /г					
КС-16	КАУ _м + 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 _{акт} + 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 _{окисл} + 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 _{мезопор} + 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_{акт} и Chemviron_{мезопор}).

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-

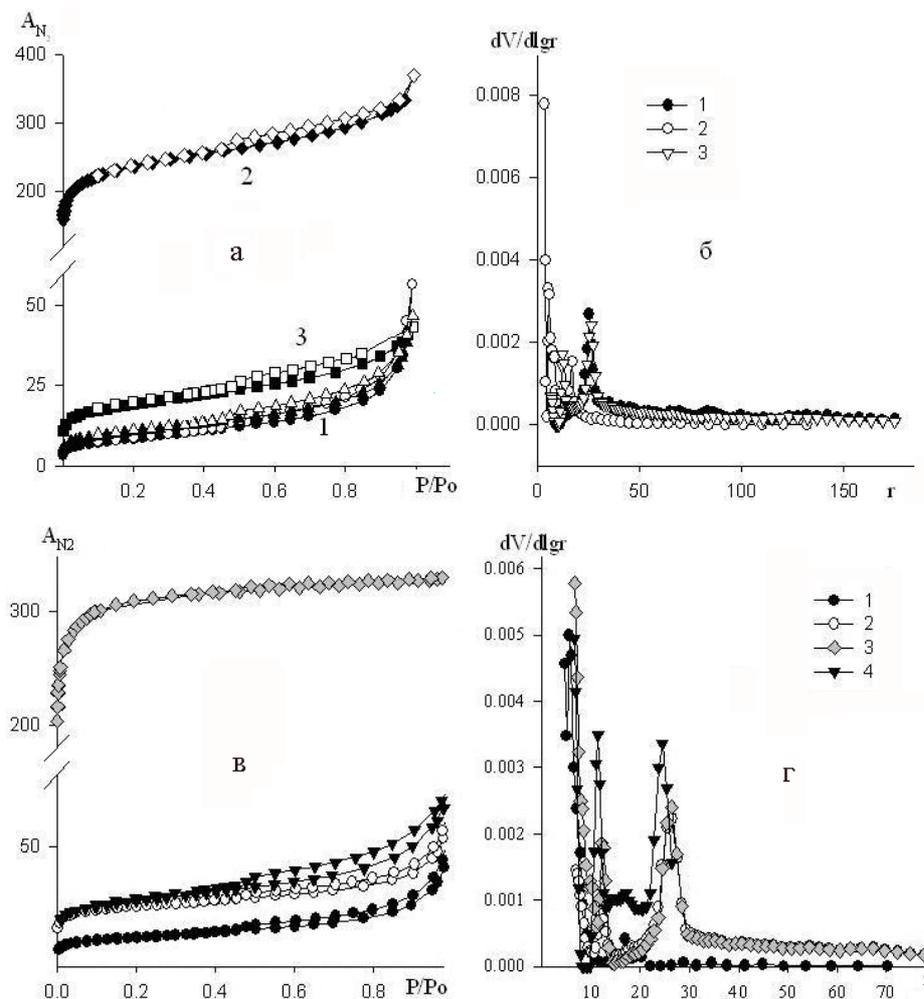


Рис. 1. Изотермы адсорбции (A_{N_2} , см³/г) азота (а, в) и распределение пор $dV/dlgr$ по радиусам (r , Å) (б, г) на различных сорбентах: 1 — донные осадки; 2 — уголь КАУ_М; 3 — КС-18 (4 % С) (а, б); 1 — Chemviron_{акт}, 2 — КС-21 (1 % Chemviron_{акт}), 3 — КС-19 (4 % Chemviron_{акт}), 4 — КС-25 (4 % Chemviron_{мезопор}) (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 ³ /г	$E_{\text{акт}}^*$, кДж/моль	Д
ДО	0.0	0.001	11	2.09
КАУ _м	100	0.293	23	2.54
Chemviron _{мезопор}	100	0.396	14	2.42
КС-18	КАУ _м 1 %	0.293	19	2.60
КС-16	КАУ _м 4 %	0.293	18	2.56
КС-19	Chemviron _{акт} 4 %	0.469	11	2.70
КС-22	Chemviron _{окисл} 4 %	0.452	13	2.74
КС-25	Chemviron _{мезопор} 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 (см³/г) при данном давлении и при заполнении монослоя; 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_м), Chemviron_{акт} и окисленного (Chemviron_{окисл}), специально полученного раз- активированного мезопористого образца (Chemviron_{мезопор}) 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 см³/г, их общая поверхность от 1.2 до 78 м²/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 м²/г (табл. 2).

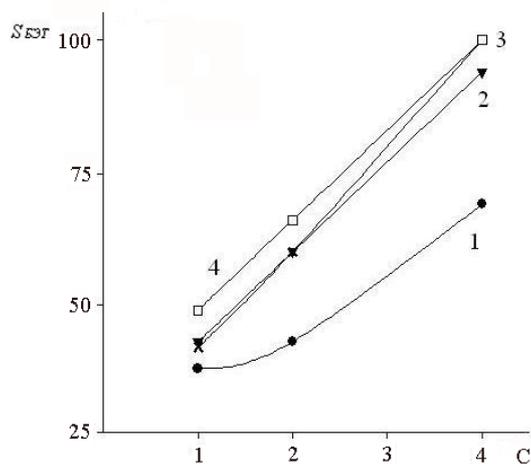


Рис. 2. Зависимость удельной поверхности ($S_{\text{БЭТ}}$, м²/г) комбинированных сорбентов (КС) различного состава от количества углеродной составляющей в них (С, %): 1 — КАУ_м; 2 — Chemviron_{акт}; 3 — Chemviron_{окисл}; 4 — Chemviron_{мезопор}.

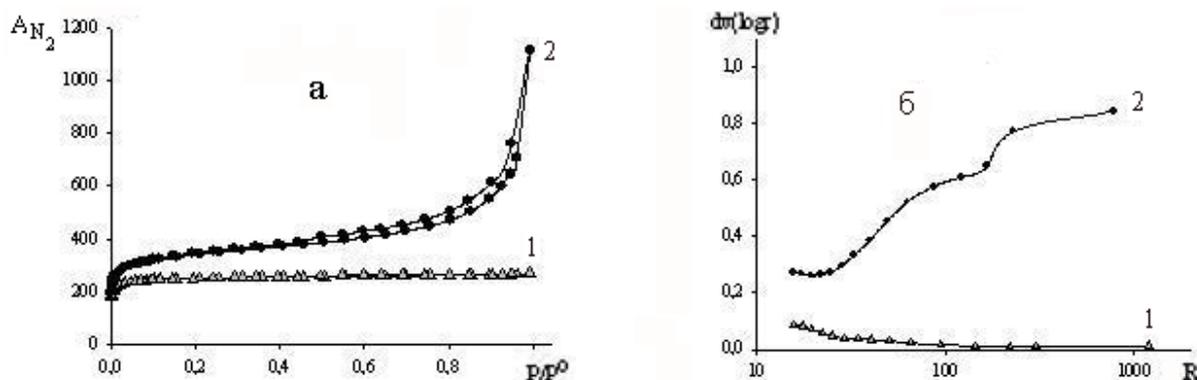


Рис. 3. Изотермы адсорбции (A_{N_2} , $см^3/г$) азота (а) и распределение пор $dV/dlg r$ по радиусам (r , Å) (б) на активированном угле $Chemviron_{акт}$ (1) и на дополнительно активированном образце $Chemviron_{мезопор}$ (2).

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

Следует отметить, что специальная обработка угля $Chemviron_{акт}$ привела к увеличению его $S_{БЭТ}$ с 1190 до 1270 $м^2/г$ за счет образования мезопор с поверхностью $S_{ме} = 315$ $м^2/г$ наряду с наличием в таком угле и микропор с $S_{ми} = 60$ $м^2/г$. При этом увеличилась и сорбционная способность полученного образца. Так, адсорбция метиленового голубого $A_{МГ}$ изменилась при дополнительной обработке со 130 до 315 $мг/г$, 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 $Chemviron_{акт}$ (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 $КАУ_м$ с меньшей $S_{БЭТ}$ (700 $м^2/г$) и тем более ДО ($S_{БЭТ} = 30$ $м^2/г$) проявляли значительную сорбционную активность, например, к МГ (244 и 126 $мг/г$ соответственно), а уголь из кокосового ореха $Chemviron_{акт}$ с $S_{БЭТ} = 1190$ $м^2/г$ сорбировал только 130 $мг/г$ МГ (табл. 1, 2). В случае с иодом угли с лучшими величинами адсорбции иода ($КАУ$ — 60 %, $Chemviron_{акт}$ — 74 %) в составе КС уступали по этому показателю композиту на основе $Chemviron_{окисл}$ имеющему $A_{I_2} = 47$ % (рис. 4, б), хотя по $S_{БЭТ}$ и $Chemviron_{акт}$ и $Chemviron_{окисл}$ были близки (1190 и 1170 $м^2/г$ соответственно).

С использованием имеющейся программы расчетов по резуль-

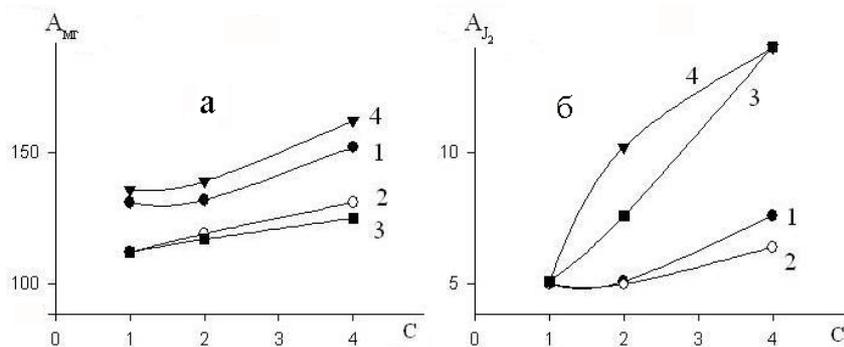


Рис. 4. Зависимость сорбции метиленового голубого ($A_{МГ}$) (а) и иода (A_{I_2}) (б) на КС от содержания угля в них (С, %): 1 — $Chemviron_{окисл}$; 2 — $Chemviron_{акт}$; 3 — $Chemviron_{мезопор}$; 4 — $КАУ_м$.

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_{N_2} была уже $\sim 50\text{--}80 \text{ см}^3/\text{г}$, рассчитанная $E_{\text{акт}}$ уменьшалась до ~ 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). Используются 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_м, Chemviron_{акт}, Chemviron_{окисл}) и мезопористыми (специально обработанный уголь Chemviron_{мезопор}). 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 ~ 13 кДж/моль, а адсорбционная способность к 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 SO₃H-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 SO₃H-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