

PACS numbers: 61.46.Df, 81.07.Pr, 81.20.Fw, 82.33.Ln, 82.70.Gg, 82.70.Uv, 83.80.Kn

Дискретно-імпульсне введення енергії в наноструктуровані гетерогенні системи

Т. Л. Грабова

*Інститут технічної теплофізики НАН України,
вул. Акад. Булаховського, 2,
03164 Київ, Україна*

Проведено комплекс досліджень з вивчення впливу параметрів процесу гідродинамічного оброблення на властивості одержуваних наноструктурованих сорбентів. При створенні технології та устаткування для одержання нової форми кремнійорганічних сорбентів було використано методу дискретно-імпульсного введення енергії в гетерогенні середовища.

The influence of parameters of the hydrodynamic processing on properties of nanostructured sorbents is studied. The method of discrete-pulse energy input in heterogeneous environment is used at development of technology and equipment for fabrication of a new form of organosilicone sorbents.

Проведен комплекс исследований по изучению влияния параметров процесса гидродинамической обработки на свойства наноструктурированных сорбентов. При создании технологии и оборудования для получения новой формы кремнийорганических сорбентов использован метод дискретно-импульсного ввода энергии в гетерогенные среды.

Ключові слова: дискретно-імпульсний, гетерогенна система, сорбент, наноструктура, пора.

(Отримано 12 листопада 2008 р.)

1. ВСТУП

Експерти Інституту глобального прогнозування (Institute Global Future, USA) стверджують, що завдяки нанотехнологіям з'являються нові ефективні лікарські препарати та діагностичні засоби.

Посильний внесок в створення гелеподібних наносистем, в тому числі з вбудованими йонами металів, та створенню нових лікарських препаратів вносить ІТТФ НАНУ.

На сьогоднішній день вивчено вплив ряду факторів на гелеутворення й формування поруватої структури, що дозволило створити фізико-хімічні основи цілеспрямованого регулювання структури нового класу гідрофобно-гідрофільних та гідрофобних адсорбентів — поруватих поліорганосилоксанів та металкомплексополіорганосилоксанів, які мають просторово-зшиту конденсаційну структуру [1, 2]. Подібного роду структури отримали назву фрактальні. Така структура має особливу впорядкованість, фрактальний елемент якої повторюється в різних масштабах [3]. Відомо, що живі системи побудовані за фрактальним принципом, тому при виготовленні лікарських препаратів для підвищення їх ефективності важливо створювати фрактальні структури.

2. МОДЕЛЬНІ СУБСТАНЦІЇ

Прикладом фрактальних матеріалів є гідрогель метилкремнієвої кислоти (ГГМКК). Цей препарат має ентеросорбційну направленість та характеризується високою активністю та селективністю по відношенню до середньомолекулярних токсичних метаболітів, крім того високою сумісністю з живими тканинами, кров'ю та лімфою. Ю. М. Шевченко та групою співавторів створена унікальна промислова технологія направленої синтези ГГМКК «Ентеросгель». ГГМКК являє собою дисперсну систему з тривимірною просторово-зшитою матрицею, що складається зі скручених лінійних структур у вигляді колоїдних частинок-глобуль розміром 7–15 нм. На поверхні глобулі розміщені органічні радикали $-\text{CH}_3$, за рахунок чого ентеросорбент є гідрофобним, а за рахунок несконденсованих гідроксильних груп $-\text{OH}$ гідрофільним. Високопорувата структура такого матеріалу характеризується середнім радіусом пор від 45 до 100 нм і розвиненою питомою поверхнею від 400 до 650 м²/г [1, 4].

Також в якості ще одної модельної наноструктурованої системи було взято металкомплексополіорганосилоксан, до складу якого входять комплекси йонів металів, у представленій роботі це йони міді (1,4% від загальної маси) та цинку (0,4%) (надалі скорочення Cu^{2+} -Zn-МКПОС). Ксероформа такої системи має властивості адсорбенту з бактерицидними властивостями [1, 5].

3. МЕТОДИ ІНТЕНСИФІКАЦІЇ ФІЗИКО-ХІМІЧНИХ ПРОЦЕСІВ

Для створення нової форми ентеросорбційного препарату на основі ГГМКК у вигляді суспензійних паст фахівцями ІТТФ НАНУ було запропоновано застосувати методу дискретно-імпульсного введення енергії (ДІВЕ) в гетерогенні системи та її трансформації.

Проблемам впливу ДІВЕ на рідкі гетерогенні системи присвячено багато теоретичних та експериментальних робіт [6–8]. Основна ме-



Рис. 1. Схема методів інтенсифікації фізико-хімічних процесів.

та ДІВЕ — це інтенсифікація фізико-хімічних процесів (ФХП) у таких гетерогенних системах. Як показав досвід, найбільш ефективними є методи інтенсифікації ФХП (рис. 1), які засновані на комплексному підході: технологічних та конструктивних методів. Технологія ДІВЕ реалізується у множині малих околиць технологічного об'єму при ефективній силі переносу за час, який вимірюється мільйонними долями секунди. Застосування принципу ДІВЕ можливо шляхом реалізації комплексу ефектів: локального спаду або підвищення тиску, адіабатичного скипання, гідравлічного удару, ударної хвилі, реалізації зсувних напружень, ефектів турбулентності, ефектів вихрових утворень та кавітації.

До апаратів, які реалізують методу спрямованого дискретного енергетичного впливу на ряд технологічних процесів (розчинення, диспергування, гомогенізації й ін.), відносять апарати роторно-пульсаційного типу [9, 10], робота яких базується на реалізації комплексу фізичних проявів принципу ДІВЕ.

4. ЕКСПЕРИМЕНТ

Спільно з фахівцями ЗАТ «Креома-Фарм» проведено комплекс досліджень впливу гідродинамічного оброблення на властивості наноструктурованих систем та визначення оптимальних параметрів теплотехнологічних процесів в гетерогенній системі «ГГМКЖ–вода» з метою відпрацювання нової технології одержання наноструктурованих кремнійорганічних сорбентів у вигляді паст.

Система, що досліджується, подається в апарат (ДІВЕ-генератор), де піддається багатофакторному обробленню під дією компле-

ксу процесів та фізичних ефектів. ДІВЕ-генератор створює гідродинамічні імпульси з частотою $1,2-3,6 \cdot 10^3$ Гц.

Досліджено вплив ряду факторів та параметрів процесу ДІВЕ-оброблення (співвідношення компонент системи, тривалість дискретно-імпульсного впливу, температурні режими оброблення) на теплофізичні та структурно-сорбційні властивості (кінетична стабільність, розміри частинок, розміри пор, сорбційний об'єм пор, питома поверхня) систем, які досліджуються. Гідродинамічне оброблення системи «ГГМКК–вода» проводили до одержання однорідної пастоподібної системи з розміром частинок не більше 200–300 мкм. Ступінь дисперсності пастоподібних зразків та гранулометричний склад ксерогелів оцінювали морфометричною методою на мікроскопі «МИКМЕД» за максимальним лінійним розміром частинок та ситовою методою відповідно.

Кінетична стабільність визначалась методом центрифугування при 6000 об/хв. та методом спостережень схильності до розшарування у часі.

Структурно-сорбційні характеристики ксерогелів зразків систем, що пройшли оброблення, визначали методом БЕТ шляхом низькотемпературної адсорбції *n*-гексану та азоту.

5. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Про характер спрямованого енергетичного впливу на структурно-сорбційні властивості системи «ГГМКК–вода» можна судити за кривими розподілу сорбційного об'єму пор V_s за радіусами пор $r_{\text{еф}}$. Як видно з рис. 2, зразки мають мезопорувату структуру, однак у

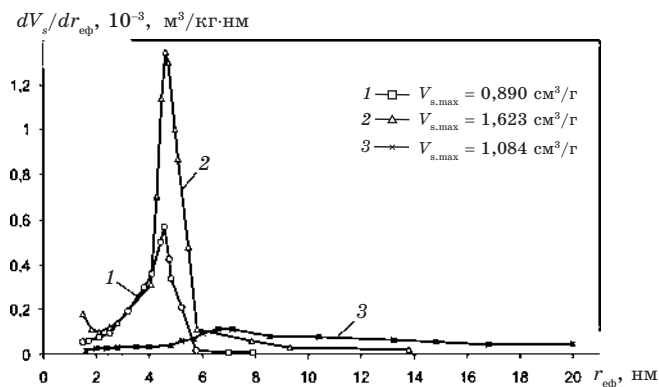


Рис. 2. Диференційні криві розподілу сорбційного об'єму пор (V_s) за значенням радіусів для ксерогелів систем «ГГМКК–вода», що оброблялись, з співвідношенням компонент 7:3: 1 — система до оброблення; 2 — система після 2 циклів ДІВЕ-оброблення; 3 — система після 10 циклів.

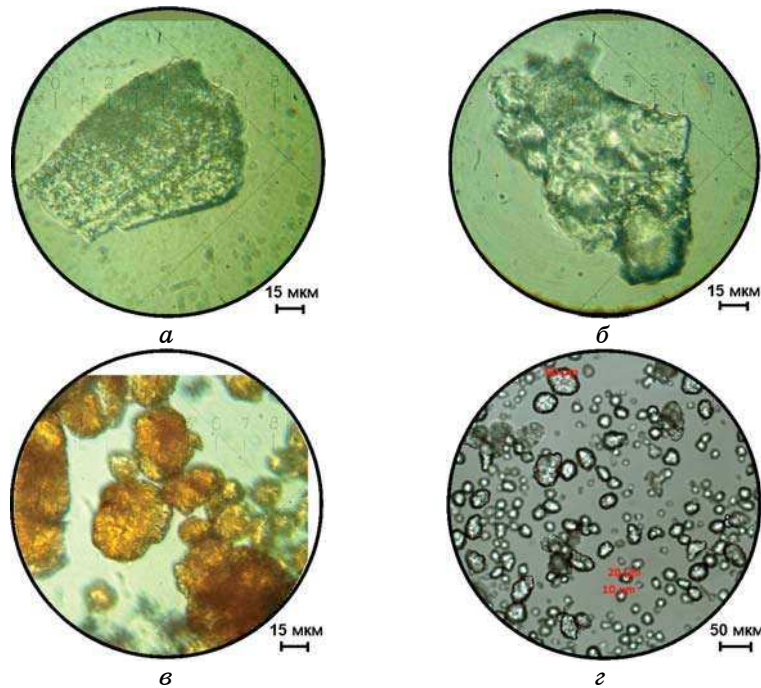


Рис. 3. Морфологія ксерогелів: *a, в* — ксерогелі метилкремнієвої кислоти; *б, г* — ксерогелі Cu^{2+} -Zn-МКПОС.

зразка, що пройшов тривале гідродинамічне оброблення (поз. 3) відбувається порушення монопоруватості структури та зменшується граничний V_s . Збільшення тривалості оброблення призводить спочатку до стрибкоподібного підвищення в'язкості системи, а в подальшому — до різкого її зниження. Крім того, збільшується схильність до розшарування.

Система зі співвідношенням компонент 7:3 має монопорувату структуру з переважним розміром пор $r_{\text{еф}} = 4,6$ нм, про що свідчить чіткий максимум (поз. 2) в області цього значення. Ксерогелі систем зі співвідношенням компонент 1:1 й 3:2 (табл. 1) мають по 2 максимуми, що свідчить про порушення монопоруватості структури системи, крім того, збільшується розкид розмірів пор.

За аналізом результатів досліджень (табл. 1) питома поверхня S_n має максимальне значення для зразків вихідного ГГМКК. Однак, розвинена питома поверхня такої системи не забезпечує максимальної сорбційної активності, тому що транспорт молекул адсорбату від зовнішніх границь адсорбенту до різних ділянок внутрішньої поверхні у вихідній системі утруднений через високий вміст агрегованих і великих за розміром частинок. Зразки системи, які оброблялися зі співвідношенням 2:3; 1:1 мають низькі значення S_n при

ТАБЛИЦЯ 1. Результати експериментальних досліджень ДІВЕ-оброблення.

Параметри процесу ДІВЕ-оброблення					Характеристики дослідних зразків системи			
Співвідношення компонент «ГМКК-вода»	Кількість циклів	Питомий час оброблення, хв./кг	Температура системи, °С	Розмір дисперсних частинок δ , мкм	Питома поверхня S_p , м ² /г	Гранично-сорбційний об'єм пор V_{cs} , см ³ /г	Ефективний радіус пор r_{ef} , нм	Кінетична стабільність системи
вихідний ГМКК				до $2 \cdot 10^4$	280	1,09	4,7	драглисті гранулі
7:3	2	0,03	19–20	60–290	210	1,62	4,61	не схильна до розшарування
6:4	91	1,27	20–32	45–130	60,6	1,06	2,8/5,4	після 12 годин незначне розшарування
5:5	116	1,17	23–31	30–120	57,8	1,78	3,0/5,4	схильна до розшарування
4:6	225	1,8	19–27	20–100	10	1,06	6,6	схильна до розшарування

досить високих значеннях граничного сорбційного об'єму пор. Це можливо пояснити тим, що в даних системах за рахунок агрегування частинок дисперсної фази, які призводять до утворення так званих вторинних пор, зберігаються високі показники сорбційного об'єму пор. Однак таке явище носить несистемний характер і призводить до седиментаційного розшарування.

Наступна серія експериментів спрямована на дослідження впливу параметрів процесу одержання ксерогелів на їх властивості. Процес одержання проводився в 3 стадії: перемішування та подрібнення слабкозв'язаних агрегованих частинок компонент гетерогенної системи дисипативним введенням енергії, гідродинамічне ДІВЕ-оброблення для одержання гомогенної дисперсної системи та зневоднення систем. Остання стадія проводилася за 2 методами конвективного сушіння: 1 — у сушильній шафі, 2 — методом розпорошення в потоці теплоносія (відповідна нумерація у табл. 2).

Параметри процесів та характеристики одержаних ксерогелів зведено до табл. 2.

Як видно з табл. 2 та рис. 3 зразки, що пройшли ДІВЕ-оброблення та зневоднені 2-ою методом є дрібнодисперсними та їх частинки мають обтічну форму. Структурно-сорбційні характеристики ксерогелів Cu^{2+} -Zn-МКПОС, одержаних такою методом, свідчать про мономезопорувату структуру з $r_{ef} = 4,6$ нм.

ТАБЛИЦЯ 2. Результати експериментальних досліджень з отримання ксерогелів.

Система та співвідношення компонентів	Вихідні параметри та параметри процесу ДІВЕ-обробки					Вихідні параметри та параметри процесу зневоднення						
	$W_{\text{пол}} \%$	Дисипативне підведення енергії		ДІВЕ-обробка		$\delta_k, \text{мкм}$	Метод	$W_{\text{пол}} \%$	$T_{\text{т}}, \text{°C}$	$W_{\text{к}}, \%$	$\rho, \text{г/см}^3$	Гранулометричний склад, розмір та форма частинок (рис. 3)
		$\tau_1, \text{хв/кг}$	$T_1, \text{°C}$	$\tau_2, \text{хв/кг}$	$T_2, \text{°C}$							
ГГМКК-вода 7:3	92	2,3	17	0,04	18	50–200	1	92	120–150	1,5		>300 — 83% 100...300 — 8,8% (рис. 3, а)
ГГМКК-вода 7:3	90	0,6	15	0,03	16	60–250	2	93	90–210	0,49	0,12–0,13	<50 мкм — 4,6% 50–100 мкм — 85% (рис. 3, б)
Cu^{2+} -Zn-МКПОС-вода 4:1	92			0,2	17	65–260	2	95	85–215	3,7	0,27	< 50 мкм — 42,2% 50–100 мкм — 57% > 100 мкм — 0,8%
Cu^{2+} -Zn-МКПОС-вода 3:1	92	0,4	17	0,3	18–20	30–130	2	96	80–215	0,51	0,23	max — 80 мкм min — < 5 мкм (рис. 3, в)
Cu^{2+} -Zn-МКПОС –вода 4:1				0,5	14	30–130	2	95	85–205	1,2	0,35–0,36	max — 40 мкм min — < 5 мкм

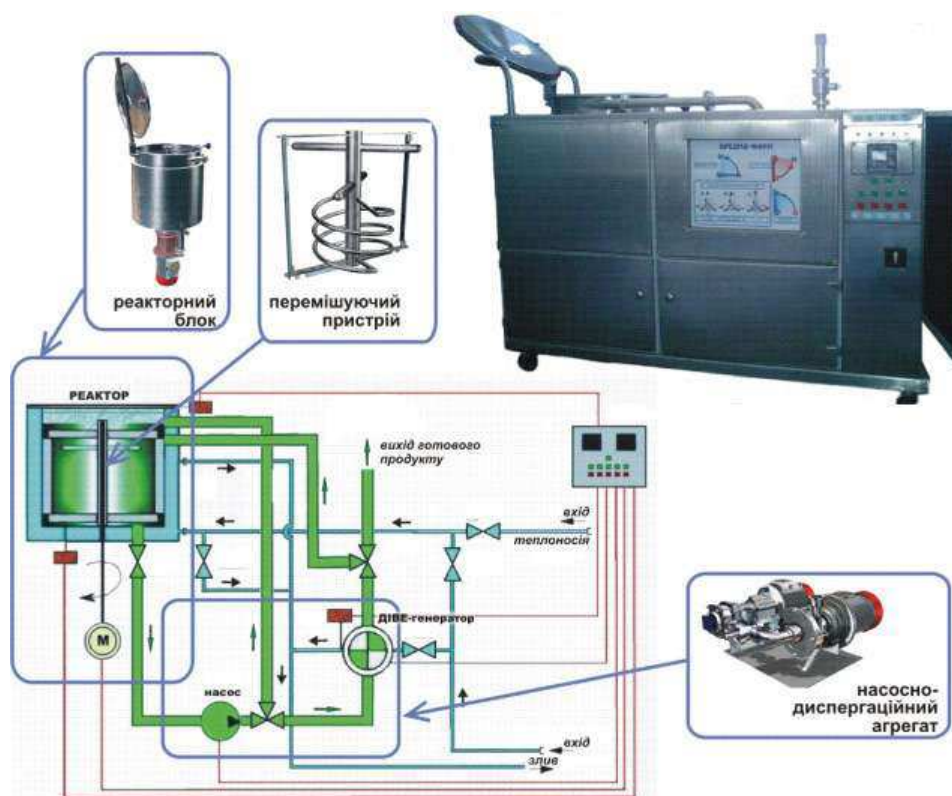


Рис. 4. Технологічна схема та загальний вид устави для одержання пастоподібних сорбентів.

6. ДОСЛІДНО-ПРОМИСЛОВА УСТАВА

Інститут технічної теплофізики НАНУ разом із ЗАТ «Креома-Фарм» розробив дослідно-промислову уставу для виготовлення паст на основі ГГМКК.

Запропоновано технологічну схему та вихідні теплотехнологічні параметри ДІВЕ-технології для одержання пастоподібних кремнійорганічних сорбентів у вигляді пасту зі співвідношенням компонент ГГМКК–вода 7:3 у розрахунку на 100 кілограм завантаження (рис. 4). На уставі, яка пройшла експлуатаційні випробування на ЗАТ «Креома-Фарм», виготовлено більше 10 тон пасту ГГМКК.

7. ВИСНОВКИ

Запропонована інноваційна технологія та нове обладнання для одержання кремнійорганічних сорбентів дозволила одержати нову лі-

карську форму — однорідну суспензійну пасту з розміром частинок 40–140 мкм, седиментаційно стійку у часі та яка зберігає насамперед задані властивості вихідного ГГМКК [2].

Проведений комплекс досліджень з вивчення впливу теплофізичних та гідродинамічних факторів при дискретно-імпульсному введенні енергії у гетерогенні системи в процесах одержання різноманітних лікарських форм (суспензій, аерогелів та ксерогелів) підтверджує, що роботи є актуальними та перспективними.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. *Advanced Research Workshop 'Sol-Gel Approaches to Materials for Pollution Control, Water Purification and Soil Remediation' (October 25–27, 2007, Pushcha-Voditsa, Ukraine).*
2. *Перша науково-практична конференція «Біосорбційні методи і препарати в профілактичній та лікувальній практиці» (13–14 лютого, 1997, Київ).*
3. И. В. Золотухин, *Соровский образовательный журнал*, **7**: 108 (1998).
4. Ю. М. Шевченко та ін., *Гідрогелі метилкремнієвої кислоти «Ентеросгель-супер» як адсорбенти середньо-молекулярних метаболітів та спосіб їх одержання* (Патент України № 7472).
5. Ю. М. Шевченко та ін., *Металокомплексополіорганосилоксани, що містять триядерні комплекси іонів 3d-металів* (Патент України № 18977. С08G77/58).
6. А. А. Долінський, *Принцип ДІВЕ та його використання у технологічних процесах* (Київ: Наукова думка: 2001).
7. А. А. Долинский, Б. И. Басок, *Инж.-физ. ж.*, **78**: 15 (2005).
8. А. А. Долинский, А. И. Накорчевский, *Промышленная теплотехника*, **19**, № 6: 5 (1997).
9. Л. М. Грабов, В. І. Мерщій, В. Т. Жилеев, *Реактронний гомогенізатор* (Патент України №20698).
10. Т. Л. Грабова, *Автореферат дис. ... канд. техн. наук* (Київ: 2007).