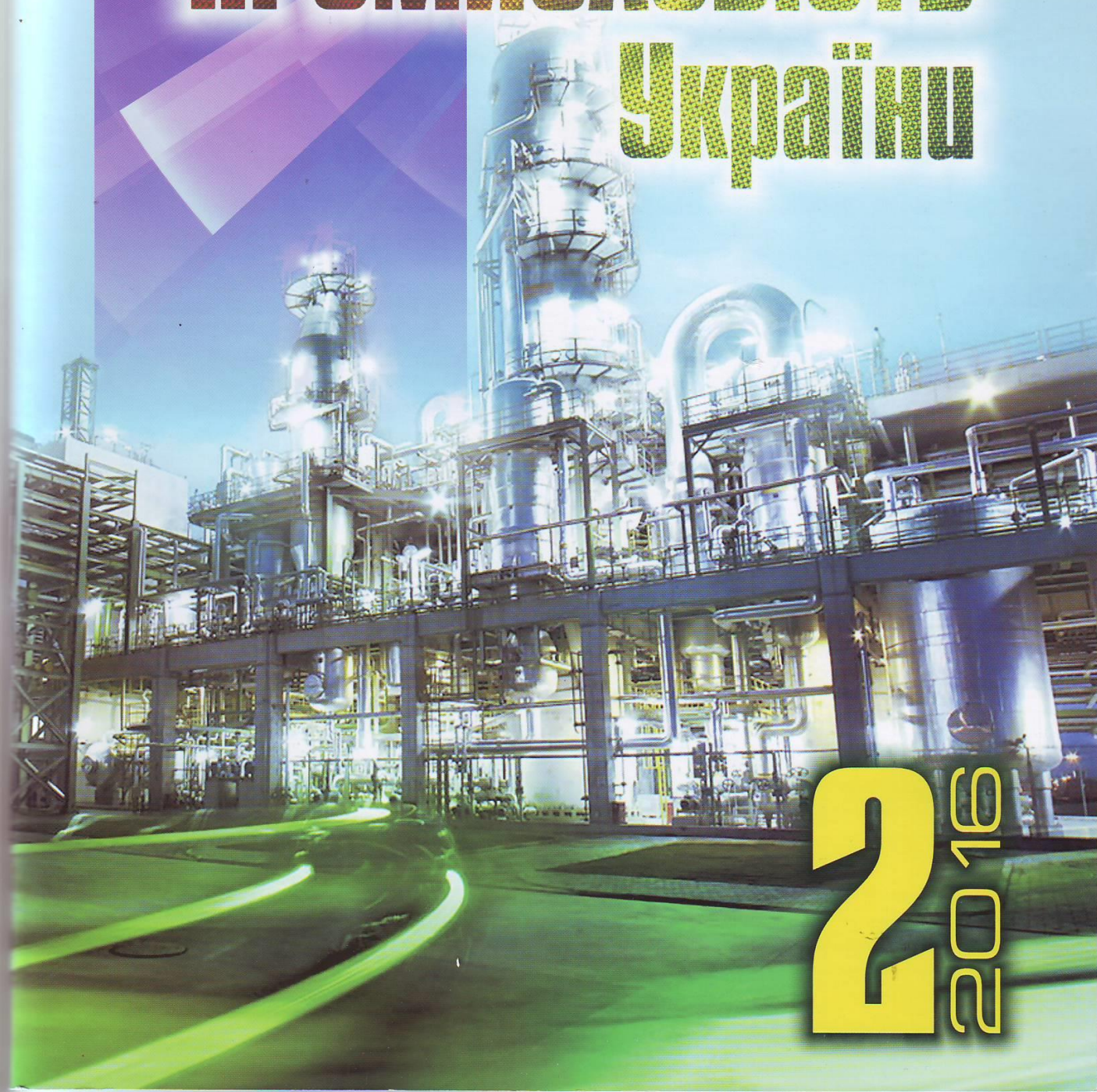


Індекс 74555

ХІМІЧНА ПРОМИСЛОВІСТЬ України



2
2016

СОЮЗ ХІМІКІВ УКРАЇНИ

НАУКОВО-ВИРОБНИЧИЙ ЖУРНАЛ

ХІМІЧНА ПРОМИСЛОВІСТЬ України

№ 2 (133)

2016

Заснований у вересні 1993 р.
Виходить 6 разів на рік

ЗМІСТ

НОВІ ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРОЦЕСИ

- Большанина С.Б., Яновская А.А., Кузнецов В.Н.,
Рогольский Ю.В., Станиславов А.С., Ильшченко В.Ю.,
Сони А.К.*
Адсорбция ионов цинка капсулами
гидроксиапатита в альгинатной оболочке.
Изучение кинетики 3
- Атаманюк В.М., Гузьова І.О., Патрій Н.І.*
Гідродинаміка сушіння кавового шламу. 12

НОВІ ХІМІЧНІ ТЕХНОЛОГІЇ ТА УСТАТКУВАННЯ

- Гликин М.А., Гликина И.М., Кутакова Д.А.*
Перспективная промышленная каталитическая
технология – аэрозольный нанокатализ 17
- Стороженко В.Я., Шабрацький С.В.*
Насосна продуктивність самоусмоктувальних мішалок
ежекційного типу. 25
- Семенишин Є.М., Римар Т.І.*
Кінетика розчинення пласта, розміщеного
в твердому пористому середовищі 33
- Поліщук М.О., Іскамов А.Г., Зубрій О.Г.*
Дослідження витрат потужності
в роторно-плівковому апараті
з шарнірним кріпленням лопатей 37

ПОЛІМЕРИ ТА КОМПОЗИЦІЙНІ МАТЕРІАЛИ

- Витвицький В.М., Сокольський О.Л.,
Мікульюнок І.О.*
Гранульовані полімерні матеріали. Експериментальне
дослідження коефіцієнта
тертя по металевій поверхні 41

УДК 544.723.23

Рецензент:

Дядюра К.А. — д.т.н., зав. кафедрой
прикладного материаловедения и ТМК
Сумского государственного университета

С.Б. Большанина — к.т.н., доцент, зав. кафедрой, Сумский государственный университет

А.А. Яновская — к.х.н., ассистент, Сумский государственный университет; научн. сотр.,
Институт прикладной физики НАН Украины, г. Сумы

В.Н. Кузнецов — мл. научн. сотр., Институт прикладной физики НАН Украины

Ю.В. Рогульский — к.физ.-мат.н., ст. научн. сотр., зам. зав. лаборат., Институт прикладной
физики НАН Украины

А.С. Станиславов — мл. научн. сотр., Институт прикладной физики НАН Украины

В.Ю. Ильяшенко — мл. научн. сотр., Институт прикладной физики НАН Украины

А.К. Сони — зав. отделом, ООО “Кусум Фарм”, г. Сумы

АДСОРБЦИЯ ИОНОВ ЦИНКА КАПСУЛАМИ ГИДРОКСИАПАТИТА В АЛЬГИНАТНОЙ ОБОЛОЧКЕ. ИЗУЧЕНИЕ КИНЕТИКИ

Изучена структура биокомпозитного материала — капсул гидроксиапатита в альгинатной оболочке. Исследован механизм процесса адсорбции ионов цинка капсулами. Показано, что содержание альгината в капсуле не влияет на её адсорбционную ёмкость, но приводит к образованию дефектов в кристаллической структуре гидроксиапатита. В связи с этим процесс адсорбции ионов цинка протекает на поверхности гидроксиапатита и связан с возможным проникновением в его структуру этих ионов, что подтверждается данными электронной микроскопии с элементным анализом. Значительное влияние на скорость адсорбции ионов цинка капсулами гидроксиапатита оказывает температура. При увеличении температуры на 20 °С скорость процесса возрастает в 3–4 раза. Максимальная адсорбционная ёмкость капсул по отношению к ионам цинка составляет более 120 мг/г. Исследованы кинетические особенности процесса адсорбции ионов Zn^{2+} гидроксиапатитом, определены порядок реакции и константа скорости процесса.

Вивчена структура біокомпозитного матеріалу — капсул гідроксиапатиту в альгінатній оболонці. Досліджено механізм процесу адсорбції іонів Цинку капсулами. Показано, що вміст альгінату в капсулі не впливає на її адсорбційну ємність, але призводить до утворення дефектів у кристалічній структурі гідроксиапатиту. У зв'язку з цим процес адсорбції іонів Цинку перебігає на поверхні гідроксиапатиту і пов'язаний з можливим проникненням у його структуру цих іонів, що підтверджується даними електронної мікроскопії з елементним аналізом. Значний вплив на швидкість адсорбції іонів Цинку капсулами гідроксиапатиту чинить температура. У разі збільшення температури на 20 °С швидкість процесу зростає в 3–4 рази. Максимальна адсорбційна ємність капсул по відношенню до іонів Цинку складає більш ніж 120 мг/г. Досліджені кінетичні особливості процесу адсорбції іонів Zn^{2+} гідроксиапатитом, визначені порядок реакції та константа швидкості процесу.

Введение

Производство биокомпозитов на основе гидроксиапатита $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ (ГА), как материала, способного замещать костную ткань, в настоящее время интенсивно развивается.

Создаются новые разновидности таких биоматериалов как пасты, гранулы, покрытия медицинских имплантатов, керамика, стоматологические гели. Среди них наиболее широко

используются в ортопедии и стоматологии материалы зарубежного производства: гранулы костного материала Bio-Oss® и гранулы с коллагеном Bio-Oss® Collagen (Швейцария), резорбирующие мембраны “Bio-Gide” (Швейцария), Остеоматрикс, Коллапан, Гидроксиапол, Индост, Коллапол (порошок или гранулы), ГАП-82Д (порошок) (Россия) и др. Основной проблемой широкого применения биоматериалов являются высокие цены на такие материалы и отсутствие отечественных аналогов. Если порошок ГА можно найти в Украине (материал КЕРГАП),

© Большанина С.Б., Яновская А.А., Кузнецов В.Н.,
Рогульский Ю.В., Станиславов А.С.,
Ильяшенко В.Ю., Сони А.К., 2016

то производство гранул ГА, содержащих различные полимеры, антибактериальные компоненты и лекарственные средства для регенерации костной ткани, в Украине отсутствует. Создание материалов с заданными структурными и лечебными свойствами требует введения в их состав различных активных добавок [1]. Для этого используют методы, в основе которых лежат процессы адсорбции, связанные со встраиванием ионов адсорбата в поверхностные слои адсорбента. Изучение этих процессов дает возможность установить механизм, кинетические и технологические особенности взаимодействия.

Существуют несколько критериев, которые позволяют установить механизм адсорбции или свидетельствуют о преимуществе определенных процессов в условиях эксперимента. К таким показателям относятся: влияние температуры процесса на скорость адсорбции, установление порядка реакции, определение констант скорости адсорбции, энергии активации процесса и др. [2].

Гидроксиапатит обладает высокой сорбционной емкостью по отношению к тяжелым металлам, низкой растворимостью в воде, высокой стабильностью по отношению к окислителям и восстановителям, доступностью и дешевизной [3, 4]. Нанокристаллический ГА превосходит активированный уголь по адсорбции ионов Zn^{2+} на 420% [5]. Порошки и гранулы на основе ГА успешно используются в фильтрах для извлечения ионов различных металлов из растворов [6, 7]. Зарубежные ученые Y. Xu и др. [8] установили максимальную сорбционную емкость ГА по отношению к ионам Cd^{2+} и Zn^{2+} , составляющую 0,592 и 0,568 ммоль/г соответственно. При этом эффективность удаления $Zn(II)$ из водных растворов составляет 98% при $pH=6...8$ [9], а механизм сорбции преимущественно включает: ионный обмен, растворение/осаждение и образование комплексов на поверхности [10].

Среди материалов на основе ГА наиболее перспективны микрогранулы на основе гидроксиапатита в оболочке альгината (Альг), которые могут содержать факторы роста костной ткани [11], лекарственные средства [12] и антибактериальные компоненты [13] с контролируемым высвобождением.

Введение ионов Zn^{2+} при производстве биоматериалов на основе ГА особенно актуально, поскольку они обладают остеостимулирующим эффектом, антибактериальными свойствами, принимают участие в метаболизме костной ткани, увеличивают прочность костей, уменьшают их резорбцию и препятствуют повреждению [14]. Существенными отличиями полученных материалов являются простота воспроизве-

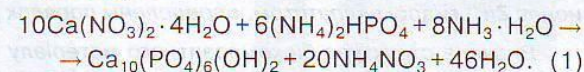
дения, сферическая форма, возможность создания многослойных оболочек, взаимодействие между органической и неорганической составляющими. Благодаря перечисленным свойствам, они могут с успехом использоваться как при минерализации костной ткани, так и для контролируемого высвобождения лекарственных средств.

Ввести ионы цинка можно при соосаждении в процессе синтеза ГА или при адсорбции уже готовыми микрогранулами ГА-Альг. В связи с этим необходимым является изучение процессов, связанных с насыщением гидроксиапатита ионами цинка. Процесс введения ионов Zn^{2+} в состав материала можно проводить при формировании микрогранул ГА непосредственно в 0,1 М растворе $ZnSO_4$, благодаря образованию оболочки альгината цинка с дальнейшим старением в этом же растворе. Однако предварительными исследованиями [15] было установлено, что адсорбционное насыщение ионами цинка из водных растворов уже готовых капсул ГА в альгинатной оболочке более эффективно.

Исходя из изложенного, целью наших исследований является установление кинетических характеристик и механизма процесса адсорбции ионов цинка из водных растворов капсулами ГА.

Материалы и методы

Синтез композитных материалов. Синтез ГА осуществляли согласно следующей схеме реакции:



Свежеприготовленный ГА смешивали в соотношении 1:1 с водными растворами альгината (%): 0,44 (образец № 1); 1,124 (образец № 2); 0,75 (образец № 3) — для получения композитных микрогранул. Смесь по каплям добавляли в 0,2 М раствор $CaCl_2$ для образования микрогранул в оболочке альгината кальция. Экспериментальная установка для формирования микрогранул показана на рис. 1. Полученные микрогранулы были трижды промыты дистиллированной водой с последующим погружением в растворы $ZnSO_4$. Размер частиц в высушенном виде составлял 1,1–1,2 мм.

Методы исследования

Исследования морфологии проводили с использованием оптической микроскопии (Carl Zeiss Primo Star, Germany) и растровой электронной микроскопии (PEMMA-102, "SELMI", Украина). Элементный состав образцов, полученных после адсорбции цинка, исследовали методом рентгеновского микроанализа. Фа-

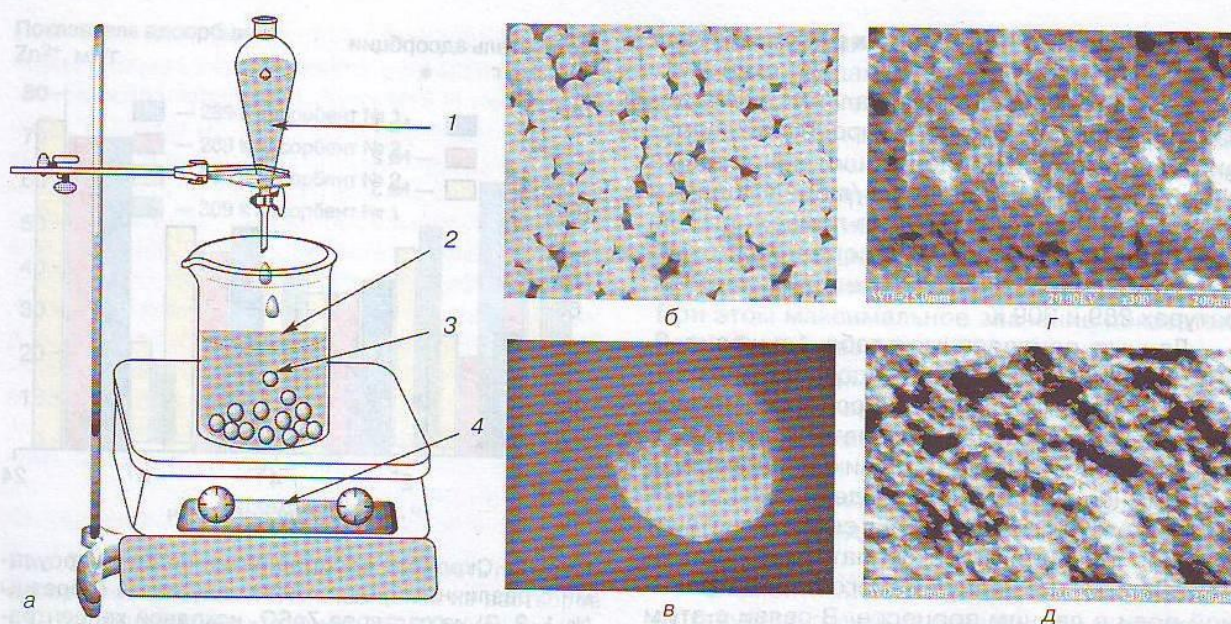


Рис. 1. а — установка для получения ГА-Альг микрогранул: 1 — раствор альгината, смешанный со свежеприготовленным ГА; 2 — 0,2 М раствор CaCl₂; 3 — образование микрогранул ГА-Альг; 4 — магнитная мешалка; б — общий вид микрогранул ГА-Альг, полученных в 0,2 М растворе CaCl₂ (1б); в — оптическая морфология полученной гранулы (увеличение ×4); г — морфология поверхности микрогранулы; д — срез микрогранулы при увеличении ×300

зовый состав исследован на дифрактометре “ДРОН-4-07” (НПП “Буревестник” (РФ) в режиме на отражение (геометрия Брэгга-Брентано) с использованием Cu Kα-излучения, длина волны λ=1,5418 Å, никелевый β-фильтр). Параметры работы генератора: ускоряющее напряжение 40 кВ, ток трубки 20 мА. Регистрация велась в непрерывном режиме со скоростью 1°/мин в диапазоне углов 2θ 10–60°. Данные обрабатывали с помощью программного пакета DIFWIN-1 (ООО “Эталон-ТЦ”). Кристаллические фазы идентифицировали согласно картотеке JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards).

Содержание цинка в образцах определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии с атомизацией в пропан-бутановом пламени. Использовали серийный спектрофотометр С-115-М1 (ОАО “Selmi”, г. Сумы, Украина), измерения проводили без разбавления образцов.

В качестве исходного образца использовали раствор с известной концентрацией (0,2 Н) ионов Zn²⁺. Определение ионов цинка проводили при использовании атомизации в пламени пропан-воздух в режиме эмиссии без разведения образцов.

Для характеристики скорости адсорбции исследовали графическую зависимость показателя адсорбции (масса (мг) адсорбированных ионов Zn²⁺ на 1 г капсул адсорбента) от температуры и продолжительности контакта

при исходной концентрации ионов цинка в растворе 0,2 и 0,5 моль-экв/л. Процесс адсорбции исследовали в изотермических условиях и при встряхивании смеси. Навески адсорбентов смешивали с маточным раствором цинк сульфата (при соотношении твердой и жидкой фазы Т:Ж = 1:10) с концентрациями ионов Zn²⁺ 0,2 и 0,5 моль-экв/л и термостатировали при температурах 289 и 309 К. Продолжительность контакта изменяли от 1 до 24 часов. Суспензию фильтровали и определяли содержание ионов цинка в фильтрате методом комплексонометрического титрования в соответствии со стандартной методикой.

Параллельно проводили определение содержания ионов цинка методом атомно-адсорбционной спектроскопии с целью получения корректных результатов, учитывающих адсорбцию и десорбцию двухвалентных ионов на поверхности капсул ГА.

Показатель адсорбции рассчитывали по формуле:

$$A = \frac{(C_0 - C) \cdot V \cdot m_{\text{эквZn}^{2+}} \cdot 1000}{m} \quad (2)$$

где A — показатель адсорбции (мг/г); C₀ — исходная концентрация Zn²⁺ (моль-экв/л); C — равновесная концентрация Zn²⁺ (моль-экв/л); V — объем исходного раствора ZnSO₄ (л); m_{эквZn²⁺} — эквивалентная масса Zn; m — масса адсорбента (г).

Обсуждение полученных результатов

Результаты экспериментальных исследований по изучению скорости процесса адсорбции при исходной концентрации ионов цинка в растворе 0,2 и 0,5 моль-экв/л представлены в табл. 1 и на рис. 2. Данные приведены для различных видов капсул-адсорбентов, отличающихся содержанием альгината при температурах 289 и 309 К.

Данные, приведенные в табл. 1 и на рис. 2, показывают, что на скорость адсорбции практически не оказывает влияние содержание альгината в капсулах гидроксиапатита. По завершению процесса и наступлению равновесия в системе через 24 часа расхождения практически отсутствуют. Данный факт свидетельствует о доминировании гидроксиапатита как адсорбента в составе капсул и о его первостепенной роли в данном процессе. В связи с этим определение скорости и константы скорости процесса поглощения ионов цинка капсулами гидроксиапатита проводили по усредненным данным, полученным как на капсулах адсорбента № 1, содержащих 0,44% альгината, так и адсорбента № 2, содержащих 1,124% альгината. Результаты приведены в табл. 1 и на рис. 3 и 4.

Из представленных в табл. 1 данных следует, что на скорость адсорбции существенное влияние оказывает температура. На одном и

Показатель адсорбции Zn^{2+} , мг/г

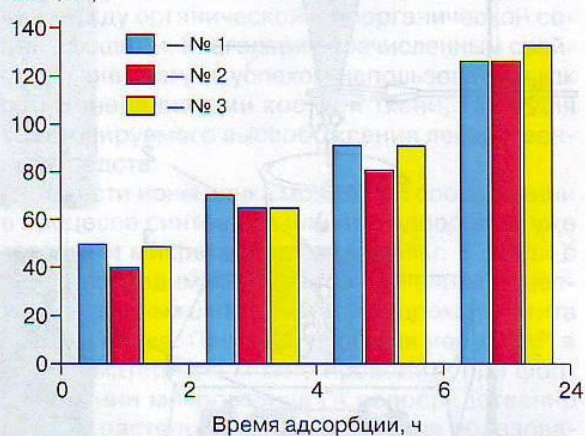


Рис. 2. Скорость адсорбции ионов Zn^{2+} капсулами с различным содержанием альгината (образцы № 1, 2, 3) из раствора $ZnSO_4$ исходной концентрации ($C_N=0,5$ моль-экв/л)

том же адсорбенте при исходной концентрации ионов цинка в растворе 0,2 моль-экв/л показатель адсорбции возрастает в 3–4 раза при увеличении температуры на 20 °С (рис. 3).

Как видно из рис. 3, при длительном контакте раствора и адсорбентов повышение температуры незначительно увеличивает показатель адсорбции. Это свидетельствует о наступлении насыщения поверхности адсорбента, и в таком

Таблица 1

Показатели адсорбции ионов Zn^{2+} из раствора на капсулах гидроксиапатита (ГА)

Т, К	Время, ч	Концентрация ионов $Zn^{2+} \cdot C_{Zn^{2+}}^0$ в исходном растворе, моль-экв/л	Концентрация $Zn^{2+} \cdot C_{Zn^{2+}}$ в фильтрате после адсорбции, моль-экв/л		Показатель адсорбции ионов цинка капсулами ГА, мг/г	
			Образцы капсул		Образцы капсул	
			№ 1	№ 2	№ 1	№ 2
289	1	0,20	0,123	0,123	5,04	5,04
	2	0,20	0,116	0,116	10,08	10,08
	3	0,20	0,103	0,113	20,16	12,60
	12	0,20	0,053	0,052	59,46	59,96
	24	0,20	0,052	0,052	60,47	60,47
309	1	0,20	0,101	0,102	22,17	21,16
	2	0,20	0,076	0,081	41,32	37,79
	3	0,20	0,071	0,078	45,35	39,81
	6	0,20	0,014	0,019	60,33	58,91
	12	0,20	0,042	0,046	68,02	65,00
24	0,20	0,039	0,042	70,54	68,02	
309	1	0,50	0,268	0,271	42,83	40,31
	2	0,50	0,232	0,239	70,54	65,50
	3	0,50	0,206	0,219	90,70	80,62
	6	0,50	0,194	0,204	99,35	96,12
	12	0,50	0,158	0,161	128,49	125,97
24	0,50	0,158	0,158	128,49	128,49	

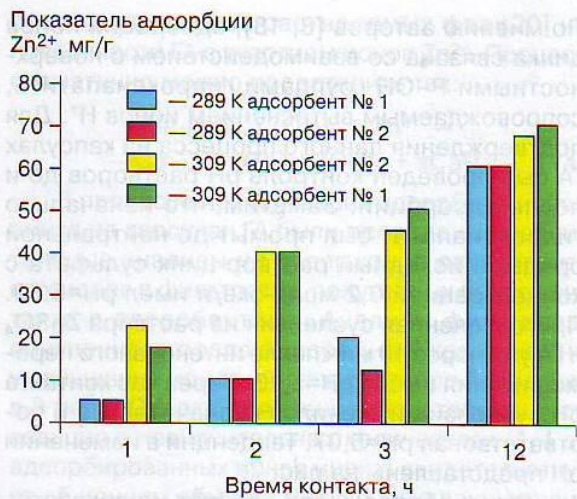


Рис. 3. Влияние температуры на скорость процесса адсорбции капсулами ГА ионов цинка из растворов с C_0 (исходной концентрацией Zn^{2+} 0,2 моль-экв/л)

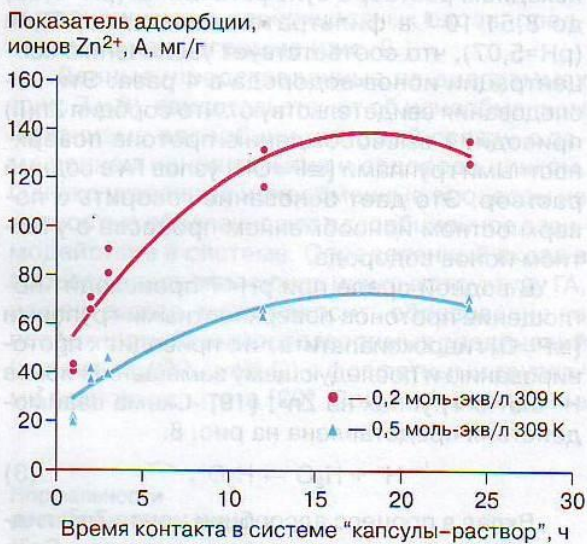


Рис. 4. Зависимость показателя адсорбции ионов Zn^{2+} капсулами ГА при температуре 309 К из растворов с различными исходными концентрациями Zn^{2+} (0,2 и 0,5 моль-экв/л)

случае повышение температуры, увеличивая скорость этого процесса, не изменяет адсорбционную ёмкость гидроксиапатита. Наблюдается также уменьшение эффективности процесса адсорбции при увеличении концентрации соли $ZnSO_4$ в растворе. Так, при концентрации исходного раствора 0,2 моль-экв/л поглощается около 70% всех ионов цинка, а в растворах с концентрацией 0,5 моль-экв/л — только 50%, что также является следствием насыщения энергетически неоднородных, активных участков на поверхности адсорбентов ионами цинка. Незначительные отклонения скорости адсорб-

ции при одинаковых температурах наблюдались на образцах капсул (адсорбенты № 1 и 2), однако были не существенными. На графике (рис. 4) представлена зависимость усредненных значений показателя адсорбции ионов цинка капсулами при разном времени контакта.

Как видно из представленных зависимостей, после 12 часов контакта наступает практически полное насыщение гранул ионами цинка. При этом максимальное значение показателя адсорбции превышает 120 мг ионов цинка на 1 г капсул гидроксиапатита, что свидетельствует о достаточно высокой адсорбционной ёмкости гидроксиапатита в капсульной форме как адсорбента.

Морфология и элементный состав адсорбентов после адсорбции ими цинка представлены на рис. 5.

Элементный анализ показал, что цинк присутствует не только на поверхности микрогранулы, но и в срезе, что подтверждает адсорбцию ионов цинка гидроксиапатитом. Присутствие на спектрах серебра объясняется предварительным его напылением на поверхность образцов с целью увеличения их электропроводности.

Методом рентгеновской дифрактометрии (рис. 6) установлено, что фазовый состав микрогранул представлен гидроксиапатитом. С добавлением альгината происходит существенное ухудшение кристалличности фазы апатита, на которое указывают увеличение ширины и

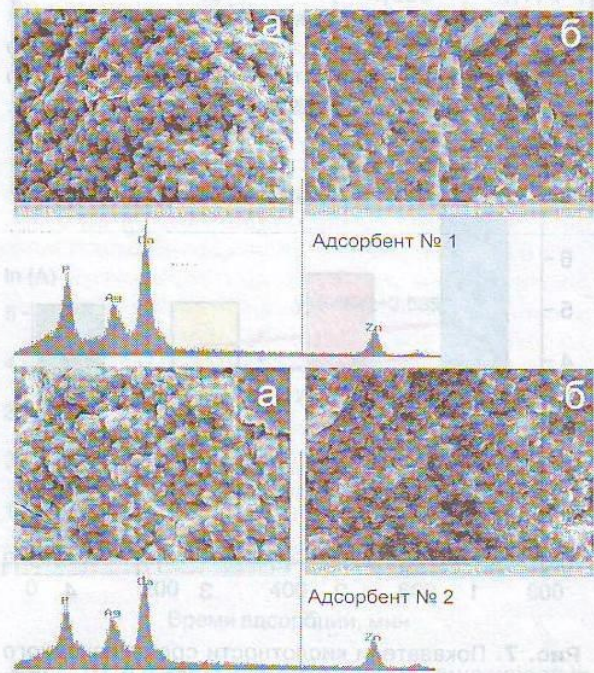


Рис. 5. Элементный состав адсорбентов и морфология поверхности после адсорбции цинка: а — поверхность микрогранулы; б — срез микрогранулы (при увеличении $\times 500$)

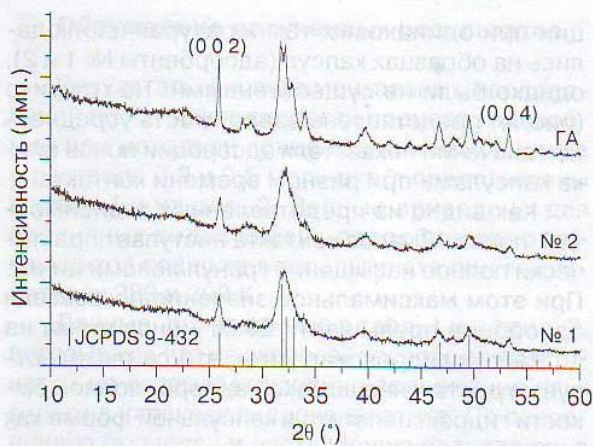


Рис. 6. Дифрактограмма микрогранул адсорбентов № 1 и 2, полученных в 0,2 М растворе CaCl_2 , и порошка ГА

уменьшение интенсивности пиков, что, в свою очередь, приводит к уменьшению средних размеров кристаллитов по Дебаю–Шерреру в плоскости (0 0 2) (35,2 нм для ГА, 19,9 и 19,8 нм для адсорбентов № 1 и 2 соответственно). С увеличением доли альгината кристалличность практически не изменяется. Приведенные результаты хорошо коррелируют с данными, полученными в работе [16].

Некоторые исследования, посвященные механизму адсорбции Zn(II) на ГА, указывают на возможный ионообменный характер [17]. Гидроксиапатит известен своей способностью иммобилизовать огромное количество ионов металлов, как благодаря реакциям ионного обмена на поверхности, так и соосаждению малорастворимых фаз фосфатов металлов.

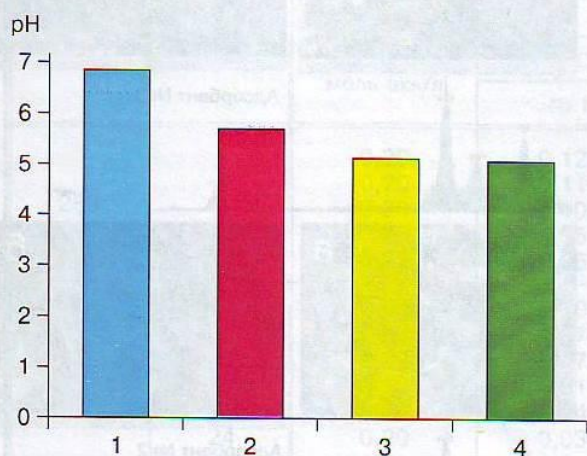
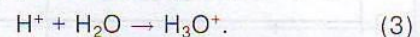


Рис. 7. Показатели кислотности среды исходного раствора соли, водной суспензии ГА и фильтратов по завершению адсорбции: 1 — pH водной суспензии ГА; 2 — pH раствора ZnSO_4 ($C_N=0,2$ моль-экв/л); 3 — pH фильтрата после 10 мин адсорбции; 4 — pH фильтрата через 60 мин адсорбции

По мнению авторов [8, 18], адсорбция ионов цинка связана со взаимодействием с поверхностными P–OH группами гидроксиапатита, сопровождаемым вытеснением ионов H^+ . Для подтверждения данного процесса на капсулах ГА был проведен контроль pH растворов до и после адсорбции. Заметим, что изначально гидроксиапатит был промыт до нейтральной среды, а исходный раствор цинк сульфата с концентрацией 0,2 моль-экв/л имел $\text{pH}=5,69$. Приготовленная суспензия из раствора ZnSO_4 и ГА уже через 10 мин после интенсивного перемешивания имела $\text{pH}=5,13$. Через час контакта pH суспензии изменился незначительно и соответствовал $\text{pH}=5,07$. Тенденции в изменении pH представлены на рис. 7.

Таким образом, как следует из показателей pH, приведенных на рис. 7, при адсорбции ионов цинка капсулами ГА действительно наблюдается некоторое подкисление растворов. Концентрация H^+ увеличивается с $2,04 \cdot 10^{-6}$ в исходном растворе сульфата цинка ($\text{pH}=5,69$) до $8,51 \cdot 10^{-6}$ в фильтрате после адсорбции ($\text{pH}=5,07$), что соответствует увеличению концентрации ионов водорода в 4 раза. Эти исследования свидетельствуют, что сорбция Zn(II) приводит к высвобождению протона поверхностными группами $[\equiv\text{P}=\text{OH}]$ узлов ГА в водный раствор. Это дает основание говорить о поверхностном ионообменном процессе с участием ионов водорода.

В водной среде при $\text{pH}<7$ происходит поглощение протонов поверхностными группами $[\equiv\text{P}=\text{O}]$ гидроксиапатита, что приводит к протонированию и последующему замещению ионов H^+ в этих группах на Zn^{2+} [19]. Схема взаимодействия представлена на рис. 8.



Вклад в процесс адсорбции ионов Zn^{2+} гидроксиапатитом вносят и обменные ионы Ca^{2+} . Их вытеснение ионами Zn^{2+} обусловлено об-

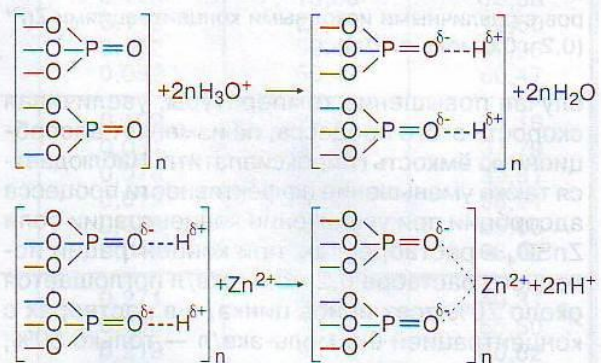
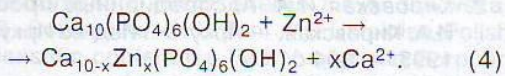


Рис. 8. Схема протонирования поверхностных $[\equiv\text{P}=\text{O}]$ групп ГА и последующего взаимодействия с ионами цинка

разованием менее растворимых фаз [20] на поверхности ГА с участием ионов Zn^{2+} . Процесс схематично можно представить так:



В процессе исследования адсорбции ионов цинка на капсулах ГА были проведены сравнительные анализы на содержание двухвалентных ионов в фильтратах, полученных после контакта с адсорбентами. Анализы фильтрата, полученного после адсорбции, указывают на уменьшение ионов цинка в растворе более чем в 3 раза. Однако появление в растворе ионов кальция в незначительных количествах (1/4 от адсорбированных ионов цинка) свидетельствует об ионном обмене. Полученные данные свидетельствуют о смешанном характере адсорбции, связанном с замещением поверхностных катионов Ca^{2+} катионами Zn^{2+} . Соотношение между количествами ионов цинка, иммобилизованными на поверхности, и ионами кальция, вытесненными с поверхностных слоев, представлено на диаграмме (рис. 9.)

Данные, представленные на диаграммах (рис. 7 и 9), свидетельствуют об ионообменном механизме адсорбции, который связан с замещением ионов кальция и водорода цинком. Однако указанные ионообменные процессы не полностью обеспечивают адсорбционное взаимодействие в системе. Определенный вклад в процесс внедрения ионов цинка в структуру ГА, на наш взгляд, может вносить образование на поверхности ГА малорастворимых соединений (хопеит $Zn_3(PO_4)_2 \cdot 4H_2O$) с фосфатными группами гидроксиапатита [20]. При этом осаждение

Нормальности растворов, моль-экв/л

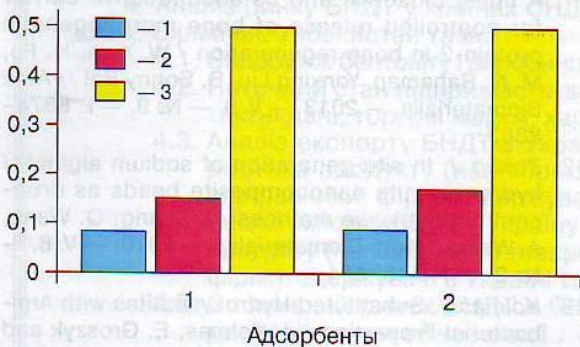


Рис. 9. Концентрация ионов цинка и кальция в исходном растворе и фильтрате (моль-экв/л) после адсорбции на адсорбентах № 1 и 2 (моль-экв/л): 1 — в фильтрате ионов C_N (Ca^{2+}); 2 — в фильтрате ионов C_N (Zn^{2+}); 3 — в исходном растворе ионов C_N (Zn^{2+})=0,5 моль-экв/л

цинка в виде нерастворимых гидроксидов на поверхности ГА маловероятно из-за кислой реакции растворов.

Для нахождения константы скорости реакции ограничились временным отрезком 12 часов. Данное допущение уместно, так как в дальнейшем существенных изменений в показателе адсорбции не происходит. Для нахождения константы скорости использован графический метод её определения. Рассчитаны зависимости $\ln(A)$ показателя адсорбции ионов цинка из раствора (мг/г) от продолжительности процесса, которые представлены в табл. 2, и построен график нахождения кинетических констант процесса (рис. 10).

Таблица 2

Данные для расчета константы скорости процесса адсорбции ионов цинка капсулами гидроксиапатита

Температура, К	Время, ч	$C_0 Zn^{2+}$ (моль-экв/л)	$\ln A$	
			Адсорбент № 1	Адсорбент № 2
309	1	0,2	3,099	3,052
	2		3,721	3,632
	3		3,814	3,684
	6		4,100	4,076
	12		4,220	4,174
	309		1	0,5
2		4,256	4,182	
3		4,508	4,390	
6		4,599	4,566	
12		4,856	4,836	

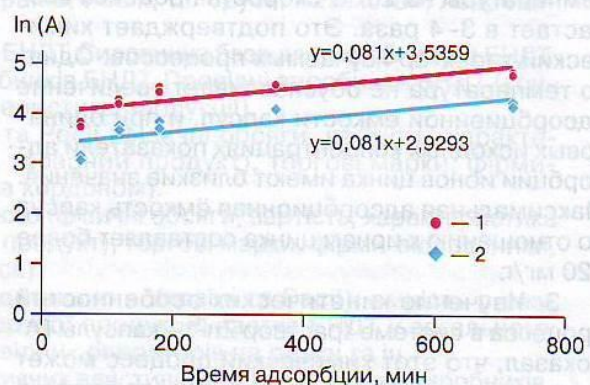


Рис. 10. График для нахождения кинетических констант процесса адсорбции капсулами гидроксиапатита ионов цинка из растворов при исходной концентрации C_0 : 1 — 0,2 моль-экв/л; 2 — 0,5 моль-экв/л

Из данных, представленных на рис. 10 по уравнениям линий тренда к зависимостям \ln показателя адсорбции от времени ($\ln A(t)$), следует, что данный процесс имеет химическую природу и может быть описан реакцией псевдопервого порядка. Из представленных зависимостей можно определить константу скорости поглощения ионов цинка капсулами гидроксиапатита. Она имеет одинаковые значения как для процессов адсорбции, протекающих в 0,2 М, так и в 0,5 М растворах $ZnSO_4$, и ей соответствует значение $k=0,081 \text{ мин}^{-1}$ (из уравнений линий тренда). Найденная константа позволит рассчитать показатель адсорбции и время, необходимое для максимального насыщения капсул ионами цинка из растворов с различными концентрациями этого иона.

Выводы

1. В процессе изучения механизма поглощения ионов Zn^{2+} капсулами на основе гидроксиапатита в оболочке альгината установлено, что содержание альгината не влияет на адсорбционную ёмкость капсул. Следовательно, весь процесс происходит на поверхности гидроксиапатита и связан с возможным проникновением этих ионов в его структуру. Определенный вклад в данный процесс могут вносить ионообменные замещения позиций кальция в поверхностных слоях, однако, согласно полученным данным, этот вклад незначителен. Возможно, происходит проникновение иона цинка в дефектную кристаллическую решетку минерала и его связывание нестехиометрическими связями с фосфатными группами гидроксиапатита за счет их протонирования в кислой среде с образованием малорастворимых соединений цинка.

2. Значительное влияние на скорость адсорбции ионов цинка капсулами гидроксиапатита оказывает температура. При увеличении температуры на 20°C скорость процесса возрастает в 3–4 раза. Это подтверждает химический характер изучаемых процессов. Однако температура не обуславливает увеличение адсорбционной ёмкости капсул, и при одинаковых исходных концентрациях показатели адсорбции ионов цинка имеют близкие значения. Максимальная адсорбционная ёмкость капсул по отношению к ионам цинка составляет более 120 мг/г.

3. Изучение кинетических особенностей процесса в системе «раствор Zn^{2+} – капсулы ГА» показал, что этот химический процесс может быть описан реакцией псевдопервого порядка с константой скорости $k=0,081 \text{ мин}^{-1}$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Liakos I. Controlled antiseptic release by alginate polymer films and beads / I. Liakos, L. Rizzello,

- I.S. Bayer, P.P. Pompa, R. Cingolani, A. Athanassiou // *Carbohydrate Polymers*. — 2013. — V. 92. — № 1. — P. 176–183.
2. Кировская И.А. Адсорбционные процессы / И.А. Кировская. — Иркутск: Изд-во Иркут. ун-та, 1995. — 304 с.
3. Hench L.L. Bioceramics: from concept to clinics / L.L. Hench // *J. The American Ceramic Society*. — 1991. — V. 74. — № 7. — P. 1487–1510.
4. Krestou A. Mechanism of aqueous uranium(VI) uptake by hydroxyapatite / A. Krestou, A. Xenidis, D. Panias // *Minerals Engineering*. — 2004. — V. 17. — № 3. — P. 373–381.
5. Stötzel C. Ion adsorption behaviour of hydroxyapatite with different crystallinities / C. Stötzel, F.A. Müller, F. Reinert, F. Niederdraenk, J.E. Barralet, U. Gbureck // *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. — 2009. — V. 74. — № 1. — P. 91–95.
6. Aklil A. Removal of heavy metal ions from water by using calcined phosphate as a new adsorbent / A. Aklil, M. Mouflih, S. Sebti // *J. Hazardous Materials*. — 2004. — V. 112. — № 3. — P. 183–190.
7. Reichert J. An evaluation of hydroxyapatite-based filters for removal of heavy metal ions from aqueous solutions / J. Reichert, J.G.P. Binner // *Journal of Materials Science*. — 1996. — V. 31. — № 5. — P. 1231–1241.
8. Xu Y.P. Sorption of Zn^{2+} and Cd^{2+} on hydroxyapatite surfaces / Y.P. Xu, F.W. Schwartz, S.J. Traina // *Environmental Science and Technology*. — 1994. — V. 28 — № 8. — P. 1472–1480.
9. Tanaka H. Structure of synthetic calcium hydroxyapatite particles modified with pyrophosphoric acid / H. Tanaka, M. Futaoka, R. Hino, K. Kandori, T. Ishikawa // *J. Colloid and Interface Science*. — 2005. — V. 283. — № 2. — P. 609–612.
10. Srinivasan M. Cadmium and lead ion capture with three dimensionally ordered macroporous hydroxyapatite / M. Srinivasan, C. Ferraris, T. White // *Environment Science and Technology*. — 2006. — V. 40. — № 22. — P. 7054–7059.
11. Xiao W. Hollow hydroxyapatite microspheres: A novel bioactive and osteoconductive carrier for controlled release of bone morphogenetic protein-2 in bone regeneration / W. Xiao, H. Fu, M. N. Rahaman, Yonxing Liu, B. Sonny Bal // *Acta Biomaterialia*. — 2013. — V. 9. — № 9. — P. 8374–8383.
12. Zhang J. In situ generation of sodium alginate/hydroxyapatite nanocomposite beads as drug-controlled release matrices / J. Zhang, Q. Wang, A. Wang // *Acta Biomaterialia*. — 2010. — V. 6. — № 2. — P. 445–454.
13. Kolmas J. Substituted Hydroxyapatites with Antibacterial Properties / J. Kolmas, E. Groszyk and D. Kwiatkowska-Róhyccka // *Review Article*. Hindawi Publishing Corporation. *BioMed Research International*. — Vol. 2014, Article ID 178123. — 15 p. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/178123>.
14. Guerra-López J.R. Synthetic hydroxyapatites doped with Zn(II) studied by X-ray diffraction, infrared, Raman and thermal analysis / J.R. Guerra-López, G.A. Echeverría, J.A. Güida [et al.] // *Journal of*

- Physics and Chemistry of Solids. — 2015. — V. 81. — P. 57–65.
15. Yanovska A.A. Adsorption of Zn^{2+} ions by alginate-hydroxyapatite microspheres / A.A. Yanovska, S.B. Bolshanina, A.K. Soni // II Ukrainian-Polish scientific conference "Membrane and Sorption processes and technologies". Abstracts [Editors: H. Sobczuk, P. Vakuliuk]. — Kyiv: NaUKMA, 2015. — P. 240–242.
16. Son K.D. Effect of alginate as polymer matrix on the characteristics of hydroxyapatite nanoparticles / K.D. Son, D.J. Yang, M.S. Kim [et al.] // Materials Chemistry and Physics. — 2012. — V. 132. — № 2–3. — P. 1041–1047.
17. Matsunaga K. Mechanism of incorporation of zinc into hydroxyapatite / K. Matsunaga, H. Murata, T. Mizoguchi, A. Nakahira // Acta Biomaterialia. — 2010. — V. 6. — № 6. — P. 2289–2293.
18. Xu Y. Sorption of Zn^{2+} and Cd^{2+} on hydroxyapatite surfaces / Y. Xu, F.W. Schwartz, S.J. Traina // Environmental and Science Technology. — 1994. — V. 28. — № 8. — P. 1472–1480.
19. Gómez del Río J.A. Natural materials for treatment of industrial effluents: comparative study of the retention of Cd, Zn and Co by calcite and hydroxyapatite. Part I: batch experiments / J.A. Gómez del Río, P.J. Morando, D.S. Cicerone // Journal of Environmental Management. — 2004. — V. 71. — № 2. — P. 169–177.
20. Sheha R.R. Sorption behavior of Zn(II) ions on synthesized hydroxyapatites / R.R. Sheha // Journal of Colloid and Interface Science. — 2007. — V. 310. — № 1. — P. 18–26.

Статья поступила в редакцию
5 февраля 2016 г.