

УДК 661.183

## ПОЛУЧЕНИЕ СОРБЕНТОВ МЕТОДОМ СОВМЕСТНОГО ОСАЖДЕНИЯ ГИДРОКСИДОВ

Стась Н. Ф.

*Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», Томск, Россия (634050, г. Томск, пр. Ленина, 30), e-mail: [stanif@mail.ru](mailto:stanif@mail.ru)*

Проведено исследование возможности получения сорбента, предназначенного для приготовления вакцин и сывороток, методом совместного осаждения гидроксидов алюминия и магния. Сорбент получали методом обратного осаждения, приливая смешанный раствор сульфатов алюминия и магния к раствору аммиака. В опытах изменяли концентрацию и соотношение компонентов смешанного раствора сульфатов, концентрацию раствора аммиака, температуру и водородный показатель при завершении процесса осаждения. Установлена сложная зависимость сорбционной активности получаемого продукта от условий его получения, в особенности от соотношения гидроксидов в его составе. Определены оптимальные условия процесса получения смешанного сорбента с коэффициентом сорбционной активности 710–720 мг красителя конго рот на один грамм оксидов  $Al_2O_3+MgO$ , что на 40 % превышает активность индивидуального гидроксида алюминия, получаемого методом обратного осаждения. Высокая сорбционная активность смешанного сорбента объясняется взаимной защитой гидроксидов от процесса кристаллизации.

Ключевые слова: сорбент, гидроксид алюминия, гидроксид магния.

## OBTAINING OF SORBENTS BY HYDROXIDES COPRECIPITATION METHOD

Stas N. F.

*Federal State Educational Institution of the Highest Vocational Education “National Research Tomsk Polytechnic University”, Tomsk, Russia (634050, Tomsk, Lenin ave., 30), e-mail: [stanif@mail.ru](mailto:stanif@mail.ru)*

Analysis of possibility of obtaining the sorbent for preparation of vaccines and sera by aluminum and magnesium hydroxides coprecipitation method is carried out in the paper. The sorbent was obtained by reverse precipitation method, which involves pouring the aluminum and magnesium sulfates mixed solution to ammonia solution. Concentration and proportion of the sulfates mixed solution components, concentration of ammonia solution, temperature and pH at precipitation completion were changed in the experiments. Complex dependence of sorption activity of the obtained product on the obtaining conditions, in particular on the hydroxides proportion in its composition was established. The optimum conditions for the mixed sorbent obtaining process were determined, its sorption activity coefficient reached 710-720 mg of congo red dye per one gram of aluminium and magnesium oxides mixture, that exceeds up to 40 % activity of individual aluminum hydroxide, obtained by the method of reverse precipitation. High sorption activity of the mixed sorbent is explained by mutual protection of hydroxides from the crystallization process.

Keywords: sorbent, aluminum hydroxide, magnesium hydroxide.

### 1. Введение

Многие лекарственные препараты (обычно это вакцины и сыворотки) вводятся в организм человека в адсорбированном состоянии, что ослабляет болезненную реакцию организма и увеличивает срок защитного действия вводимых лекарств. Сорбенты подобного назначения называются адьювантами. К ним предъявляются особые требования, обусловленные областью применения: высокая сорбционная ёмкость, дисперсность, стабильность при хранении.

Сейчас в качестве адьюванта повсеместно, в нашей стране и за рубежом, используется гидроксид алюминия  $Al(OH)_3$ , который получают или аммиачным [3], или содовым способом [7]. Но сорбент, приготовленный аммиачным способом (осаждением раствором аммиака из раствора сульфата алюминия), имеет недостаточную сорбционную ёмкость и быстро осе-

дает с образованием плотных осадков. «Содовый» гидроксид алюминия (осадитель – карбонат натрия) имеет более высокую сорбционную ёмкость, но изменяет свою структуру при стерилизации и образует крупные конгломераты слипнувшихся частиц при хранении.

Известно, что сорбционные свойства гидроксидов зависят от многих факторов: природы реагентов, концентрации и скорости смешивания исходных растворов, температуры и pH среды при осаждении и др. [6]. Мы изучали зависимость сорбционной ёмкости гидроксида алюминия от последовательности смешивания исходных растворов, температуры и pH среды, а также от замены водной среды на органическую при выдержке геля после осаждения. В этих исследованиях, результаты которых опубликованы ранее [5], была установлена возможность значительного улучшения характеристик сорбента – его сорбционной ёмкости и дисперсности.

Возможен ещё один способ регулирования ёмкости гидроксидных сорбентов – их совместное осаждение с другими сорбентами [4]. Но выбор «партнёра» для адьювантного гидроксида алюминия очень ограничен проблемой токсичности; реально им может быть лишь безвредный для организма человека гидроксид магния.

## **2. Методика исследований**

Совместное осаждение гидроксидов алюминия и магния проводили методом обратного осаждения из смешанного раствора сульфатов алюминия и магния, используя в качестве осадителя раствор аммиака. Концентрацию исходного раствора сульфатов изменяли в интервале 10–30 %, концентрацию раствора аммиака от 5 до 15 %, температуру раствора от 60 до 80 °С. Выбор этих достаточно узких интервалов в условиях получения объясняется тем, что они были установлены ранее [5] как самые благоприятные для формирования наиболее активных образцов индивидуального гидроксида алюминия. Но соотношение  $\text{Al}(\text{OH})_3:\text{Mg}(\text{OH})_2$  изменялось в достаточно широких пределах от 0,5:1 до 4:1, так как оно изучается в нашем исследовании на данной двухкомпонентной системе впервые.

Для получения сорбента использовали кристаллогидраты сульфата алюминия  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  и сульфата магния  $\text{MgSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  и раствор аммиака квалификации «ч.д.а.». Стандартный показатель качества получаемых продуктов – коэффициент сорбционной активности (КСА) по красителю (конго красный) определяли с помощью калибровочной кривой, построенной по результатам определения на фотоколориметре оптической плотности раствора с известным содержанием этого красителя. Для замеров коэффициента сорбционной активности брали по 5 мл суспензии, содержание оксидов алюминия и магния в которой определяли в параллельных пробах весовым методом после прокаливания до постоянного веса отфильтрованного осадка [1].

Суспензию смешивали с 10 мл водного раствора конго красного, который готовили следующим образом: к 1, 2, 3, 4 или 5 мл (в зависимости от ожидаемого значения коэффициента сорбционной активности) 0,1 %-го раствора красителя добавляли 1 мл фосфатного буферного раствора и 10 мл воды. Смесь суспензии и раствора красителя перемешивали 20 мин для завершения процесса сорбции, фильтровали через фильтр «синяя лента», после чего фильтрат колориметрировали. По уменьшению концентрации красителя рассчитывали коэффициент сорбционной активности (мг конго красного на 1 г  $Al_2O_3+MgO$ ). Максимальная погрешность определения КСА этим методом составляет  $\pm 2\%$  [1].

Дисперсность частиц оценивали по интенсивности света, проходящего через суспензию и определяемого на фотоколориметре [1]. При разведении суспензий до одинаковой концентрации интенсивность проходящего света зависит только от дисперсности геля; увеличение интенсивности рассеянного света означает рост размеров частиц гидроксида. Относительную вязкость суспензии (относительно воды) определяли на вискозиметре Оствальда.

### 3. Результаты исследования совместного осаждения гидроксидов

В первой серии опытов изменяли концентрацию раствора сульфатов, поддерживая другие условия синтеза одинаковыми. Во второй серии опытов переменной величиной была концентрация раствора аммиака, в третьей – соотношение гидроксидов алюминия и магния в получаемом осадке, в четвёртой – температура и в пятой – водородный показатель в конце процесса осаждения. Результаты двух первых серий представлены в таблице 1, а последующих – в таблице 2.

Т а б л и ц а 1

Влияние концентрации раствора сульфатов алюминия и магния  
и раствора аммиака на сорбционную активность  
совместно осаждённых гидроксидов алюминия и магния

Серия опытов	Концентрация раствора сульфатов, масс. %	Концентрация раствора аммиака, масс. %	Соотношение $Al(OH)_3:Mg(OH)_2$	T, °C	pH	КСА, мг/г
1	10	10	1:1	70	10,0	710
	20					720
	30					710
2	20	5	1:1	70	10,0	660
		10				720
		15				590

Т а б л и ц а 2

Влияние соотношение  $Al(OH)_3 : Mg(OH)_2$ , температуры и pH  
на сорбционную активность совместно осаждённых гидроксидов алюминия и магния

Серия опытов	Концентрация раствора сульфатов, мас. %	Концентрация раствора аммиака, %	Соотношение $Al(OH)_3 : Mg(OH)_2$	T, °C	pH	КСА, мг/г
3	20	10	0,5:1	70	10,0	630
			1:1			720
			2:1			690
			3:1			680
			4:1			620
4	20	10	1:1	60	10,0	670
				70		720
				80		620
5	20	10	1:1	70	9,0	570
					10,0	720
					11,0	540

Из таблиц 1 и 2 видно, что сорбционная активность (которая выражается сорбционной ёмкостью по стандартному красителю) совместно осаждённых гидроксидов при всех изученных условиях выше, чем у самого активного образца индивидуального гидроксида, полученного без применения органических веществ (500 мг/г). Повышение сорбционной активности совместно осажденных гидроксидов объясняется их взаимной защитой от кристаллизации, точнее, торможением процесса кристаллизации [2].

Наиболее активные образцы получены при соотношении гидроксидов 1:1, концентрации сульфатов в исходном растворе от 10 до 30 %, концентрации раствора аммиака 10 %, температуре 70 °C и pH 10,0. Коэффициент сорбционной активности этих образцов равен 710–720 мг/г. При отклонении от этих условий коэффициент сорбционной активности совместно осажденных гидроксидов снижается до 540–590 мг/г, но это выше сорбционной активности самых лучших образцов индивидуального гидроксида алюминия.

#### 4. Выдержка гидроксидов в органических жидкостях

Изучена возможность повышения сорбционной активности совместно осаждённых гидроксидов алюминия и магния за счёт выдержки геля после осаждения в органической жидкости. Учитывая положительное влияние этанола при получении индивидуального гидроксида алюминия [5], опыты проводили с 90%-м раствором этого доступного реагента. Этанол вводили сразу же после осаждения геля, в течение 15 суток каждые сутки перемешивали и отбирали пробы суспензии на анализ. Полученные результаты представлены в табл. 3.

Зависимость сорбционной активности  
совместно осаждённого гидроксида алюминия и магния  
от продолжительности выдержки в 90 %-м растворе этанола:  
строка 1 – время в сутках, строка 2 – КСА при выдержке в воде (мг/г),  
строка 3 – КСА при выдержке в этаноле (мг/г)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
96	115	140	185	210	246	280	330	380	430	480	550	640	700	720
90	120	150	190	225	260	290	340	390	450	500	580	670	740	760

Из таблицы 3 видно, что при выдержке осаждённого сорбента в спирте наблюдается небольшое увеличение коэффициента сорбционной активности, значение которого в 90 %-м этаноле после 15 суток составляет 760 мг/г. Это выше активности сорбента, выдержанного в воде, на 5,4 %, что явно превышает погрешность определения КСА, которая равна 2 %.

При использовании ацетона увеличения сорбционной активности не наблюдается.

### Выводы

1. В дополнение к ранее проведенным исследованиям [5] изучены условия получения сорбента, предназначенного для применения в качестве адьюванта, методом обратного совместного осаждения двух гидроксидов при различных условиях синтеза.

2. При совместном осаждении гидроксидов алюминия и магния синтезированы сорбенты с коэффициентом сорбционной активности 700–720 мг/г при концентрации сульфатов алюминия и магния в исходном растворе 10–30 %, аммиака 10 %, температуре 60–70 °С, рН 10, соотношении гидроксидов в сорбенте 1:1.

3. При выдержке сорбента в этаноле наблюдается небольшое увеличение (до 760 мг/г) сорбционной ёмкости.

### Список литературы

1. Дудкина М. И., Бодажкова К. Н., Круглихина З. М. Методы оценки сорбционной активности и физических свойств геля гидрооксида алюминия // Сб.: Вакцины и сыворотки. Материалы по производству. Вып. 8. – М.: Наука, 1967. – С. 93–98.

2. Коган Е. А., Евдокимов Д. Я. Изучение процесса старения совместно осаждённых гидроокисей // Журнал прикладной химии. – 1973. – Т. 46. – № 11. – С. 2390–2394.

3. Наркевич В. В., Исупов Ф. Г., Алфёров В. В. Разработка производства аммиачной корпускулированной гидрооксида алюминия // Адьюванты в вакцинно-сывороточном деле: Сб. статей под ред. В. В. Наркевича. – М.: Медицина, 1975. – С. 92–94.

4. Способ получения неорганического сорбента. // Авторское свидетельство СССР № 1338881; заявлено 16.04.1986; опубликовано 23.09.1987. Бюл. № 35.

5. Стась Н. Ф. Зависимость свойств гидроксида алюминия от способа получения // Современные проблемы науки и образования. – 2012. – № 3:

URL: <http://www.science-education.ru/103-6218> (дата обращения: 15.05.2012).

6. Чалых В. П. Гидроокиси металлов. – Киев: Наукова думка, 1972. – 131 с.

7. Шапиро Н. И., Сафонова Л. С., Дудкина М. И., Мачульская К. В. Сравнительное изучение препаратов геля гидроксида алюминия // Журнал микробиологии, эпидемиологии и иммунобиологии. – 1970. – № 9. – С. 26–31.

**Рецензенты:**

Саркисов Юрий Сергеевич, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой химии ГОУ ВПО «Томский государственный архитектурно-строительный университет», г. Томск.

Лотов Василий Агафонович, доктор технических наук, профессор кафедры силикатов и наноматериалов ГОУ ВПО «Научно-исследовательский Томский политехнический университет», г. Томск.