

УДК 541.1:661.183.2
ГРНТИ 31.15.35:75.35.33

МОДИФИЦИРОВАНИЕ РАДИАЦИОННО-ТЕРМИЧЕСКИМ МЕТОДОМ УГЛЕРОДНЫХ СОРБЕНТОВ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ГЕМОСОРБЦИИ

DOI: 10.31618/ESU.2413-9335.2019.6.68.458

Ахундов Рамиль Гурбанали оглу

Адъюнкт,

Военная Академия Азербайджанской Республики,

г. Баку, Азербайджан

АННОТАЦИЯ

Гемосорбция (очистка крови вне организма) - наиболее перспективный метод сорбционной медицины. Для сорбции токсических веществ различной молекулярной массы и природы представляют интерес углеродные сорбенты, отвечающие требованиям медицины. Описаны сорбенты различной природы и структуры а также методы их получения. Указаны способы регулирования адсорбционной активности сорбента. Особое внимание уделено разработкам селективных сорбентов для использования их в сорбционной медицине путем их радиационно-термической модификации.

ABSTRACT

Hemosorption (purification of blood outside the body) is the most promising method of sorption medicine. For the sorption of toxic substances of different molecular weight and nature are of interest carbon sorbents that meet the requirements of medicine. Sorbents of different nature and structure as well as methods of their production are described. The methods of regulating the adsorption activity of the sorbent are indicated. Particular attention is paid to the development of selective sorbents for use in sorption medicine by their radiation-thermal modification.

Ключевые слова: сорбция, углеродные сорбенты, поры, модификация, радиационно-термический, термический

Keywords: sorption, carbon sorbents, pores, modification, radiation-thermal, thermal

Введение

Применение сорбентов в медицине и ветеринарии направлено на нейтрализацию негативного воздействия токсинов на организм человека и животных [1,2,3]. Различные нарушения «биохимического гомеостаза» не могут не отразиться на системах защиты организма: органах детоксикации, экскреции, иммунитета. «Токсический прессинг» вызывает каскад последующих расстройств, с которыми организм уже не может справиться самостоятельно или с помощью медикаментозной терапии. Это приводит к развитию состояния хронической интоксикации, усугубляющей течение патологических процессов.

Для достижения эффективности терапии необходимо снизить токсическую нагрузку на органы иммунной системы, с помощью очищения крови вывести из организма токсины, что достигается различными методами сорбционной терапии. Наиболее распространенным методом является гемосорбция [4,5,6,7].

Углеродные сорбенты относятся к неселективным материалам, способным сорбировать широкий спектр веществ. Они перспективны в качестве материалов для создания биоспецифических сорбентов, что обусловлено их уникальными свойствами. Модифицирование углеродных материалов применяют как способ повышения адсорбционных свойств сорбентов по отношению к токсинам. С помощью модификации можно целенаправленно изменить физико-химические свойства углеродных

сорбентов, расширяя тем самым сферу их применения [8].

1. Исходное сырье для получения сорбентов

2. Создание широкого ассортимента сорбентов существенно облегчается разнообразием исходных углеродсодержащих материалов и методов переработки, позволяющих трансформировать их в пористые углеродные материалы [9].

3. В настоящее время основным сырьем для промышленных методов получения пористых углеродных материалов являются: древесина и ее отходы (кора, лигнин), тощие некоксуемые каменные угли, бурые угли, торф, некоторые полимерные материалы, скорлупа орехов (кокоса и т.д.), фруктовые косточки (маслины, персик), технический углерод, пеки, коксы (продукты нефте- и коксохимии) и т.д. [10].

4. 36% пористых углеродных материалов производится из древесины, 28% - из каменных и 14% - из бурых углей, по 10% - из торфа и скорлупы кокосовых орехов [11].

5. Пористый углеродный материал может быть получен из твердых, жидких и газообразных углеродсодержащих веществ [12]. Одним из основных видов сырья для получения углеродных материалов являются продукты пиролиза углеводородного сырья нефтяного, каменноугольного происхождения и природного газа [13]. Наибольший интерес представляет нефтяное и коксохимическое сырье, полученное в процессе каталитического крекинга, пиролизом бензиновых и газойлевых фракций, процессом

дистилляции и переработки каменноугольной смолы [14].

6. Кроме того, ценным углеродсодержащим сырьем являются синтетические материалы (пористый стирол-дивинилбензольный сополимер, фурфурол и др.) [15].

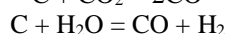
Технологии получения сорбционных материалов

Основные свойства традиционных промышленных марок активных углей, используемых в сорбционной медицине, определяются как природой исходного сырья, так и технологией их производства.

Получение промышленных активных углей по традиционной технологии состоит из 3-х стадий: на первой стадии осуществляется подготовка исходного сырья (дробление, рассев, формование гранул), затем следуют две стадии термообработки – карбонизации (пиролиза) и активации (газификации), которые обеспечивают увеличение содержания углерода и образование пористой структуры [9,13,16].

Важной стадией получения углеродных сорбентов является процесс карбонизации (термическая обработка исходного сырья без доступа воздуха при температуре 400-600°C). Полученный таким образом материал не проявляет высокую сорбционную активность, не обладает развитой пористой структурой, либо его поры блокированы высокомолекулярными продуктами (смолами). Указанный способ обработки не обеспечивает получения высокопористых углеродных материалов. Синтезировать их можно лишь путем дальнейшей обработки (активирования). Существует два основных способа активирования углеродных сорбентов. Первый заключается в высокотемпературной обработке материала в атмосфере окисляющих газов (окислительная активация), второй – в его прокаливании после пропитки различными химическими реагентами (химическая активация) [17].

В качестве окисляющих газов применяются углекислый газ либо водяной пар, при этом протекают следующие реакции:



Активация воздухом на практике из-за высокой экзотермичности и, как следствие, возможности развития неконтролируемого процесса «загорания» применяется редко. Взаимодействие кокса с газообразными окислителями при активации ведет к частичному выгоранию углерода, которое характеризуется степенью обгара. Пористая структура в большей степени зависит от текстуры исходного кокса, размеров его частиц, степени обгара, наличия минеральных примесей. При небольших степенях обгара (до 50%) образуются преимущественно микропоры, увеличение степени обгара приводит к появлению более широких мезо- и макропор.

Также в качестве газов-активаторов могут использоваться смеси кислорода с различными

газами, сернистый газ и др. [18].

Химическая активация проводится при температуре 200-800°C. Уголь обрабатывают растворами карбонатов, сульфатов, нитратов, хлоридов (в частности, хлорида цинка), азотной, серной, фосфорной кислотами. Важным показателем химической активации является степень пропитки материала. Выбор оптимальных условий пропитки обеспечивает получение адсорбента с заданной пористой структурой.

Термообработка пропитанного вышеуказанными солями или кислотами углеродного материала приводит к разложению химических реагентов с образованием окисляющих газов (CO_2 , SO_2 , NO_2 , Cl_2), которые диффундируют в поры карбонизованного материала. При этом в первую очередь окисляется менее плотная его часть (аморфный углерод), образуя поры молекулярных размеров нерегулярного строения. В последующем выгорают плоскости конденсированных ароматических колец в углеродных кристаллитах, образуя щелевидные поры [19].

Для получения формованных пористых углеродных материалов полукокс или кокс смешивают со связующим (нефтяным пеком, смолой, полимерами с низкими температурами размягчения) с последующей формовкой, сушкой и термообработкой [9].

Получаемые по традиционной технологии активные угли обладают в основном микропористой структурой, ограничивающей их адсорбционную активность по отношению к веществам с молекулярной массой более 500 Да. Гранулы углей имеют произвольную форму и шероховатый рельеф поверхности; они непрочные, при гемосорбции разрушаются с выделением в кровь тонкой пыли. Такой характер поверхности приводит к травмированию клеток крови, после контакта с сорбентом количество тромбоцитов и лейкоцитов снижается до 80%. Угли содержат в большом количестве минеральные примеси (соединения калия, кальция, натрия, магния, железа, алюминия, кремния), которые не только ухудшают адсорбционные и структурные свойства угля, но и могут переходить в кровь [7,13]. Поэтому одним из основных характеристик активного угля применяемого в медицине является механическая прочность.

Сложившаяся ситуация инициировала проведение исследований, направленных на создание новых сорбентов высокого качества на основе специальных видов сырья и технологий.

Радиационно-термическая модификация углеродных адсорбентов

В последнее время значительно возрос интерес к специальным УА, обладающих улучшенными свойствами и предназначенных для применения в медицине (особенно, в гемосорбции – очистке токсинов и радионуклидов), для аналитического разделения веществ, получение сверхчистых материалов и препаратов, быстрого

удаления примесей из жидкостей и газов, а также для работы в особых условиях, например, при высокой температуре, больших механических нагрузках, в условиях воздействия различного вида излучения, в агрессивных средах и т.п..

В настоящее время УА получают, в основном, термическими способами. Эти способы практически всегда включают стадии: гранулирование → карбонизация → активация.

Гранулирование осуществляется в присутствии дорогостоящих связующих веществ, карбонизация и активация требует применение высоких температур – $T > 800^\circ\text{C}$. В термических способах активации карбонизованного продукта маловероятно неполное очищение микро- и переходных пор. На это показывают экспериментальные результаты исследования радиолитиза и терморадилитиза УА марки АГ-2, СКН-2М и «древесный», полученных термическими способами из ископаемого твердого топлива, азотосодержащей полимерной смолы и древесины.

В таблице 1 показана температурная зависимость радиационно-химического выхода

H_2 и CH_4 из УА на основе древесины, ископаемого топлива и полимера. Во всех случаях с повышением температуры наблюдалось резкое увеличение значений радиационно-химических выходов H_2 и CH_4 , и при 500°C они достигают значения $G(\text{H}_2)=0,16-0,20$, $G(\text{CH}_4)=0,19-0,21$.

Это показывает на то, что в составе «термических» УА еще имеется значительное количество органического вещества, которое может блокировать микропоры в активном угле. Здесь возникает возможность повышения адсорбционной способности термически активированных углей путем глубокого очищения микропор от смолистых веществ.

Эффективным инструментом для осуществления такого процесса может служить ионизирующее излучение.

В литературе имеются различные варианты применения излучения для повышения адсорбционной способности адсорбентов. Повышение адсорбционной способности АУ под действием ионизирующих излучений впервые показано в работе [20].

Таблица 1

Радиационно-химические выходы H_2 и CH_4 при радиационно-термическом воздействии на активированные угли, $D = 19,2$ кГр/ч.

№	Температура $^\circ\text{C}$	Активные угли					
		древесный		угольный		полимерный	
		H_2	CH_4	H_2	CH_4	H_2	CH_4
1	200	0,06	0,03	0,08	0,04	0,05	0,03
2	300	0,09	0,07	0,11	0,09	0,07	0,07
3	400	0,15	0,13	0,18	0,17	0,13	0,15
4	500	0,19	0,20	0,20	0,21	0,16	0,19

В ходе изготовления катализатора авторы изучали закономерности пропитки ацетатом цинка АУ их раствора. Установлено, что за счет облучения АУ γ – лучами и ускоренными электронами при комнатной температуре возрастает его сорбционная емкость по ацетату цинка.

При γ – облучении АУ дозой 170 кГр наблюдается повышение его адсорбционной способности на 69%. В случае облучения ускоренными электронами адсорбционная емкость АУ возрастает на 38% при дозе 100 кГр и на 47% при дозе 1000 кГр. С.Е. Ерматов и др. [21] изучали влияние высокочастотного разряда на кинетику адсорбции O_2 и CO_2 на поверхности угля и графита. Установлено, что за счет воздействия медленных электронов с энергией $E=2,5-9,5$ эВ ускоряется адсорбция газов на поверхности УА. По мнению авторов, это обусловлено тем, что под действием медленных электронов активирующие газы, и их активированные соединения более эффективно поглощаются поверхностью. Поглощение газов УА при облучении медленными электронами возрастает не более 0,03 мл/г. Однако, в данном случае нельзя делать однозначный вывод об изменении адсорбционной способности УА под

действием медленных электронов в связи с тем, что наряду с адсорбентом облучается также адсорбат.

В патенте ФРГ [22] предложен способ повышения хемосорбционной способности УА в отношении газов путем их радиационной обработки. Авторы данной работы разработали двухстадийный процесс повышения сорбционной способности активных углей типа «Питтсбург», «АСЦ», «Дрегер Е-900». В первой стадии процесса АУ пропитываются соединениями карбоната меди, нитрата серебра и оксида хрома до их содержания 2,0-7,8%. Во второй стадии эти образцы облучались γ – лучами мощностью дозы 7 кГр/ч при комнатной температуре в атмосфере воздуха, гелия, кислорода, азота дозой до 1000 кГр. В результате такой двухстадийной обработки адсорбционная способность АУ в отношении газов в наиболее благоприятных условиях возрастает до 69%.

Во всех указанных способах радиационная модификация УА проводилась при комнатной температуре. При этой температуре скорость разложения смолистых веществ, блокирующих микропоры УА незначительна, т.к. при этом скорость образования низкомолекулярных продуктов не превышает $G \sim 0,1$ молек/100 эВ. В этих условиях повышение адсорбционной

способности АУ связано, по-видимому, лишь с радиационной генерацией хемосорбционных центров на поверхности адсорбента.

Облучение УА при повышении температурных может привести к увеличению скорости разложения смолистого вещества и тем самым повысить сорбционную емкость УА за счет очищения микропор и генерации хемосорбционных центров.

В качестве исходных УА для исследования возможности радиационной модификации были использованы активные угли типа АГ-2 и СКН-2М. Стрелько В.В., Давыдов В.И и др./23/ получили адсорбент СКН-2М путем карбонизации азотсодержащих полимерных смол сферической грануляции с последующим активированием карбонизатора в токе CO_2 или водяного пара. Адсорбент представляет собой высокопрочные сферические гранулы с выраженным металлическим блеском. На технологии получения указанного адсорбента следует, что во всех случаях использован термический способ, и поэтому не исключена блокировка микро- и переходных пор смолистыми веществами разложения исходного углеродистого вещества.

В качестве ионизирующего излучения использовано γ -излучение и ускоренные электроны. Параметры ускоренных электронов варьировались в следующих пределах: мощность дозы $P=1700-9740$ кГр/ч, энергия электронов $E \sim 3,5$ МэВ, частота импульсов $\nu=50$ Гц, длительность импульсов $T=2,5$ мкс.

Образцы УА типа СКН-2М и АГ-2 в количестве 2 г наполнялись в ампулу из кварцевого стекла. После вакуумной сушки при 200°C в ампулы подавались различные газы (CO_2 , пары H_2O , N_2 , воздух), и они отпаивались от вакуумной установки. Облучение проводилось в термостатированных условиях. Адсорбционная способность УА измерялась на высоковакуумной установке с весами Мак-Бена и методом тепловой десорбции азота.

Результаты исследования различных физико-химических параметров на адсорбционную способность УА приведены в таблице 2. Видно, что на эффективность процесса повышения адсорбционной способности УА влияет, в основном, 4 параметра процесса: вид ионизирующего излучения, температура радиационной обработки, поглощенная доза и среда радиационной обработки.

Таблица 2

Влияние среды обработки на сорбционные емкости радиационно-модифицированного гемосорбента «СКН-2»; $T=500^\circ\text{C}$, $D=400$ кГр.

№	Среда обработки	Сорбционная емкость по бензолу, $\text{см}^3/\text{г}$
1.	H_2O	0,74
2.	CO_2	0,76
3.	воздух	0,81
4.	вакуум	0,95

Следует отметить, что при прочих равных условиях обработка УА ускоренными электронами дает более высокий эффект, чем при воздействии γ -излучения. Это, по-видимому, связано с эффектом высокой линейной потери энергии ускоренных электронов в объеме адсорбента. Локальный разогрев в микро- и переходных порах УА за счет торможения электронов приводит к более эффективной реакции аморфного углерода и разложения органических веществ. В случае γ -облучения этот эффект значительно ниже.

Оптимальными значениями других параметров процесса радиационной модификации УА являются:

1. Температура радиационной обработки - $T=300-600^\circ\text{C}$. При температурах $T \leq 300^\circ\text{C}$ открывание мелких пор происходит неэффективно, а при температуре $T > 600^\circ\text{C}$ повышение практически не влияет на процесс модификации;

2. Поглощенная доза - $D=40-400$ кГр. С увеличением дозы до 40 кГр не наблюдается повышение адсорбционной способности активных углей, и при $D > 400$ кГр значительное изменение ν не наблюдается (см. рис. 1);

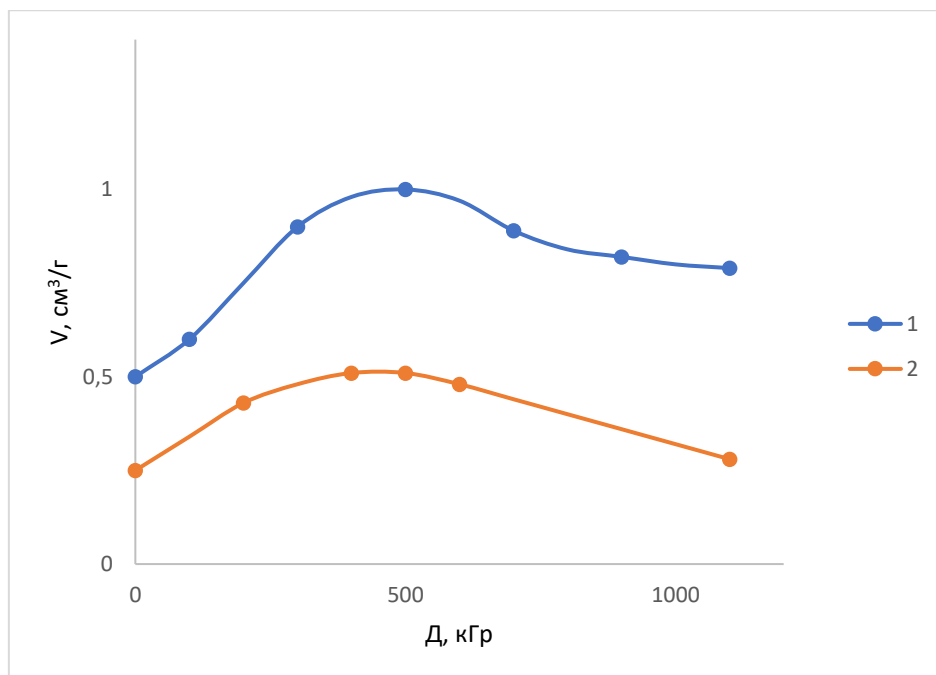


Рисунок 1 - Влияние поглощенной дозы на сорбционную емкость углеродных адсорбентов СКН-2Н (1) и АГ-2 (2) $D=1500$ кГр/ч, $T=500^{\circ}\text{C}$

3.Среда радиационной обработки - вакуум.В присутствии CO_2 , H_2O , воздуха и других веществ хемосорбционные центры,возникающие под действием радиации,захватываются продуктами радиолитиза этих веществ и эффективного увеличения адсорбционных центров не происходит.Сорбционная емкость по адсорбции бензола в наиболее оптимальных условиях увеличивается от 0,5 до 0,9 $\text{cm}^3/\text{г}$ для СКМ-2М,от 0,27 до 0,5 $\text{cm}^3/\text{г}$ для АГ-2.

Испытание радиационно-модифицированного углеродного адсорбента СКН-2М в гемосорбции

Гемосорбент СКН-2М, полученный путем последовательной карбонизации азотсодержащих полимерных смол и активации карбонизованного продукта водяным паром и диоксидом углерода применяется для детоксикации крови вне организма.По всем физико-химическим свойствам этот адсорбент удовлетворяет практически всем требованиям гемосорбции.Например, эти адсорбенты имеют прочность 75-98% по МИС-60-8,объем пор $v_{\text{мк}}=0,26-0,57$, $v_{\text{п}}=0,17-0,62$, $v_{\text{ма}}=0,45-0,80$ $\text{cm}^3/\text{г}$ и совместимы с кровью.

Нами рассмотрен вопрос об изменении адсорбционной емкости гемосорбента СКН-2М в отношении токсинов крови при радиационной модификации.

Адсорбент помещенный в стеклянную ампулу,подвергался вакуумной сушке.Облучение образцов проводили на ускорителе электронов ЭЛУ-4 дозой $D \approx 250$ кГр в вакууме.

Для исследования адсорбции токсинов крови из водного раствора приготовили модельные растворы этих веществ с исходными концентрациями:мочевина - 370 и 120 мг %, креатинин - 20 мг %, калий - 25 мг %, билирубин - 24 мг %.Измерения проводилось по методике,описанной в [24],которая заключается в следующем: 100 мг угля приводят в контакт с 5 мг раствора и изучают кинетику изменения концентрации токсического вещества в растворе. С помощью магнитной мешалки раствор постоянно перемешивался. Временные зависимости концентрации токсических веществ в растворе для облученного и необлученного образцов адсорбента СКН-2М приведены на рис. 2

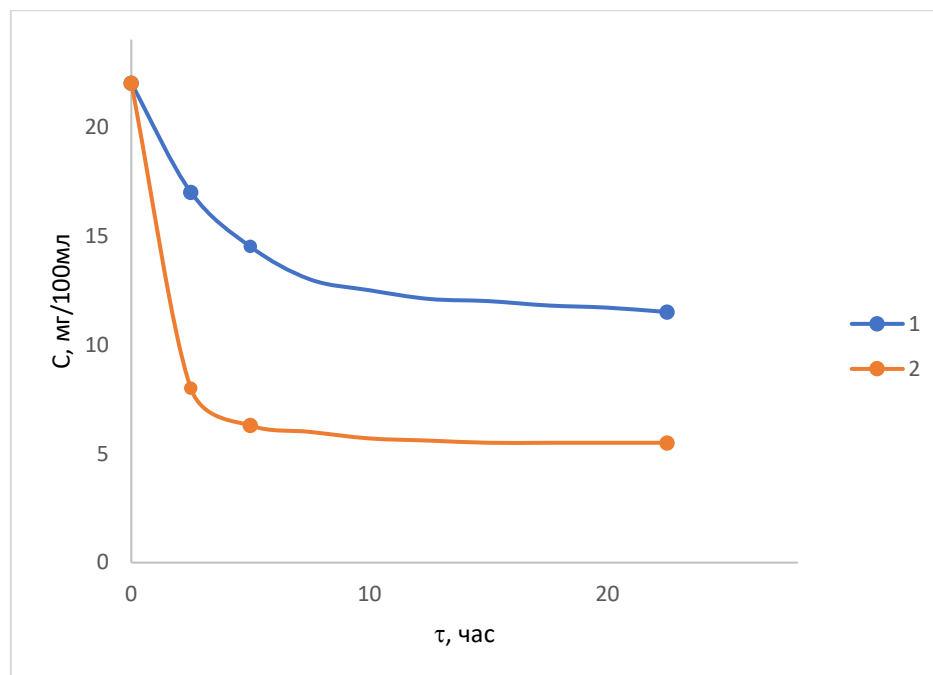


Рисунок 2. Кинетика адсорбции токсинов на исходном (1) и облученном (2) гемосорбенте СКН-2М

Как видно из рисунка, скорость адсорбции токсических веществ из раствора в случае облученного угля выше, чем необлученного. Эта разница (Δ) значительна на начальном участке адсорбционных кривых. При временах адсорбции $t=1$ ч концентрация мочевины в растворе уменьшается на $\Delta_0=30$ мг % в исходном угле и $\Delta=70$ мг % в облученном угле. Эти величины составляют $\Delta_0=7,5$; $\Delta=12$ мг % для креатинина, $\Delta_0=2$; $\Delta=5$ мг % для калия и $\Delta_0=5$; $\Delta=12$ мг % для билирубина. Стационарные концентрации токсинов в растворе в присутствии адсорбентов достигаются при временах адсорбции $t>5$ ч. Значения стационарных концентраций токсинов в растворе в присутствии облученного и необлученного УА значительно различаются. Величина этого различия в случае мочевины составляет $\Delta_1=30$ мг %, креатинина 2,3 мг %, калия 8 мг % и билирубина 6,5 мг %. Следует отметить, что в реальных условиях гемосорбции кровь очищается в проточных условиях, и время контакта адсорбента с кровью, поэтому большое практическое значение имеет эффект облучения адсорбента на начальном участке кинетических кривых адсорбции, где наблюдается двойное повышение скорости адсорбции.

Следует отметить, что одним из преимуществ данного способа модификации может являться то, что при такой обработке из процедуры подготовки гемосорбента для использования исключается стадия стерилизации, поскольку доза модификации (250-400 кГр) превышает дозу для стерилизации ($D \geq 2$ кГр).

Выводы

Создание углеродных материалов с повышенной адсорбционной активностью по отношению к токсичным веществам определенной природы, с детоксикационными и

корректирующими свойствами путем регулирования химической природы их поверхности (радиационно-термического модифицирования) представляет значительный интерес, так как позволяет разработку и получение селективных сорбентов биоспецифического действия.

Таким образом, из приведенных результатов следует, что при сопряженном воздействии тепла и ионизирующих излучений за счет эффективного инициирования химических реакций в микро и переходных порах углеродистых веществ, в определенных условиях их сорбционная емкость возрастает на 80-85 %. Ионизирующие излучения в данном случае можно использовать также для повышения механической прочности и стерилизации углеродных адсорбентов.

Эти результаты учитываются при формулировании основных положений радиационной химии углеродистых веществ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Глаголева, О. Ф. Технология переработки нефти. Ч.1 / О. Ф. Глаголева, В. М. Капустина. - М. : Химия, 2007. - 400 с.
2. Кучеров, В. Нефть возобновляемая / В. Кучеров, В. Флид // The Chemical Journal. - 2009. - С. 48 - 53.
3. Порфирьев, В. Б. Природа нефти, газа и ископаемых углей : избр. тр. Т. 2. Абиогенная нефть. / В. Б. Порфирьев. - Киев : Наукова Думка, 1987. - 216 с.
4. Беляков, Н. А. Энтеросорбция / Н. А. Беляков. - Л. : Центр сорбционных технологий, 1991. - 301 с.
5. Калинин, Н. Н. Клиническое применение экстракорпоральных методов лечения: учеб. пособие для послевуз. проф. образования врачей /

Н. Н. Калинин. – М. : ЗАО Трекпор Технолоджи, 2006. – 165 с.

6. Лейкин, Ю. А. Физико-химические основы синтеза полимерных сорбентов : учеб. пособие для вузов по специальности "Химическая технология высокомолекулярных соединений" / Ю. А. Лейкин. – М. : БИНОМ, 2011. – 413 с.

7. Лопухин, Ю. М. Гемосорбция / Ю. М. Лопухин, М. Н. Молоденков. - 2-е изд. - М. : Медицина, 1985. - 288 с.

8. Суровикин, В. Ф. Новые гемо- и энтеросорбенты на основе нанодисперсных углерод-углеродных материалов / В. Ф. Суровикин, Л. Г. Пьянова, Л. С. Лузянина // Российский химический журнал. - 2007. - Т.11, № 5. - С. 159 – 165.

9. Фенелонов, В. Б. Пористый углерод / В. Б. Фенелонов. – Новосибирск : Ин-т катализа СО РАН, 1995. – 518 с.

10. Кинле, Х. Активные угли и их промышленное применение / Х. Кинле, Э. Бадер. – Л. : Химия, 1984. – 216 с.

11. Bansal, P. Ch. Active Carbon / P. Ch. Bansal, J.-B. Donnet, F. Stoeckli. - N.Y.: Marcell Dekker. Elsvier. Co., 1988. - 482 p. 310

12. Fitzer, E. The future of carbon-carbon composites / E. Fitzer // Carbon. - 1987. - Vol. 25. - P.1 63 - 190.

13. Углеродные гемо- и энтеросорбенты на основе нанодисперсных углерод-углеродных материалов и использование их в медицине при критических состояниях / В. Ф. Суровикин [и др.] // Эфферентная терапия. - 2008. – Т.14, № 1-2. – С. 4 - 8.

14. Гуревич, И. Л. Технология переработки

нефти и газа. Ч.1. / И. Л. Гуревич. - М. : Химия, 1972 - 359 с.

15. Мухин, В. М. Активные угли России / В. М. Мухин, А. В. Тарасов, В. Н. Клушин. - М. : Металлургия, 2000. – 352 с.

16. Лихолобов, В. А. Каталитический синтез углеродных материалов и их применение в катализе / В. А. Лихолобов // Соросовский образовательный журнал. - 1997. - № 5. - С. 35 - 42.

17. Солдатов, А. И. Формирование структуры углеродной поверхности при воздействии окислителей / А. И. Солдатов // Вестник Челябинского государственного университета. - 2004. - Т. 4, № 1. - С. 81 - 94.

18. Покровский, С. Н. Сорбционные технологии - итоги и перспективы / С. Н. Покровский // Эфферентная терапия. - 2003. - Т.9, №1. - С.42 - 46.

19. Печковская, К. А. Сажа как усилитель каучука / К. А. Печковская. – М.: Химия, 1968. – 216 с.

20. Патент США № 3217032кл. 260-496,1965.

21. Ерматов С.Е., Вахабов М.В., Тусеев Т.Т., «Кинетика адсорбции кислорода и углекислого газа на углеродных адсорбентах под действием высокочастотных разрядов». Изв. АН Каз. ССР, сер. физ.-мат. Наук, 1969, №4, с.62-77.

22. Патент ФРГ № 2335297, 1977.

23. Николаев В.Г., Стрелко В.В., «Гемосорбция на активированных углях», Киев, «Науково думка», 1979, 287 с.

24. Патент США № 3539467 кл. 252-435, опуб. 10.11.70.