

Д.В.Мартемьянов, Е.И.Короткова, А.И.Галанов

ФГБОУ ВПО Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Россия;
ОАО "Научно-производственная фирма «ФиБрА»", Томск, Россия (E-mail: eikor@mail.ru)

Сорбционные материалы нового поколения для очистки водных сред от микробиологических загрязнений

Проведена работа по созданию и разработке наносорбционных фильтровальных материалов серии FilLis, эффективно очищающих водные среды от микробиологических загрязнений. В статье описана существующая проблема микробиологической загрязнённости водных сред. В процессе создания материала удалось закрепить наночастицы бемита и гетита на поверхности носителей сорбентов. Приведены данные по механизмам сорбции микробиологических загрязнений из водных сред, материалами FilLis. В таблицах показаны результаты полной очистки водных растворов материалами FilLis от культуры Escherichia Coli и смеси из пяти различных культур.

Ключевые слова: наносорбционных фильтровальные материалы серии FilLis, микробиологическая загрязнённость водных сред, наночастицы бемита и гетита.

Введение

По оценкам специалистов, ежегодно от болезней, связанных с некачественной водой, погибает не менее 1,8 миллиона детей в возрасте до пяти лет. Половина жителей Земли сегодня живёт в городах, большинство из которых не имеет ресурсов и инфраструктуры, необходимых для эффективной обработки и очистки сточных вод. Каждый день со сточными водами в реки и моря попадают два миллиона тонн промышленных, сельскохозяйственных и других отходов.

Прямую угрозу здоровью человека представляет бактериологическая загрязненность, которая определяется общим числом бактерий и микробов, находящихся в воде. При этом следует помнить, что даже сравнительно безопасные бактерии в процессе своей жизнедеятельности выделяют органические вещества, которые не только влияют на органолептические показатели воды, но и, вступая в химические реакции (например, с хлором), способны создавать ядовитые и канцерогенные соединения [1].

Известны различные способы очистки воды от бактериологических загрязнений, такие как ультрафиолетовая стерилизация, озонирование, различная реагентная обработка, мембранная фильтрация и использование сорбционных, фильтровальных материалов. Но ультрафиолетовая стерилизация воды плоха тем, что диапазон действия данного метода невелик, что ведёт к техническому усложнению процесса очистки. Кроме того, при ультрафиолетовой обработке воды погибают микроорганизмы, и их мёртвые тельца выделяют в воду токсины. Реагентная обработка плоха тем, что привносит в воду разные химические загрязнения. При использовании мембранной фильтрации требуется много воды на промывку самой мембраны.

Из сорбционных фильтровальных материалов известен продукт Nanosegam (фильтровальный материал на основе стекловолокна с бемитом) компании «ARGONIDE CORPORATION» (США) [2]. Также известен фильтровальный материал АкваВаллис компании «Аквелит» (Россия) [3]. Данные материалы относятся к наносорбционным, фильтровальным материалам нового поколения и способны очищать водные среды от микробиологических загрязнений (бактерий, вирусов, паразитов, простейших и др.). Представленные материалы отличаются друг от друга по виду, способу применения и несколько различны по степени очистки воды и иным свойствам. На сегодняшний день производители нанофильтров нового поколения стремятся к тому, чтобы создать наиболее совершенные материалы, способные очищать воду с большей эффективностью и при этом иметь лучшие показатели по другим критериям, таким как: скорость пропускания среды, очистка при широком диапазоне рН, возможность использования в различных системах фильтрации и т.д.

В связи с этим наибольший интерес представляют наносорбционные, фильтровальные материалы нового поколения серии FilLis, разработанные ОАО "НПФ «ФиБрА»" (Россия) [4], предназначенные для очистки водных сред от микробиологических загрязнений. При их создании учитывались все приведённые выше требуемые показатели.

Материалы и методы

Материалы FilLis предназначены для холодной стерилизации водных сред: для получения микробиологически чистой питьевой воды из систем централизованного и нецентрализованного водоснабжения (поверхностных и подземных источников), в том числе в походных и экстремальных условиях, доочистки питьевой воды в бытовых многоступенчатых системах, для возможного их использования в различных водоочистных модульных установках, для концентрирования, транспортировки вирусов и бактерий, стерилизующей фильтрации водных сред, для научно-исследовательских целей.

При создании FilLis были выбраны три материала (носителя для фильтросорбентов) с дальнейшим приданием им дополнительных свойств. Основные стадии приготовления материалов FilLis:

- подготовка носителя;
- закрепление частиц бемита и гетита на поверхности носителя (синтез);
- сушка и активация готовых сорбционных материалов FilLis.

Результаты и их обсуждение

В результате выполнения научно-исследовательской работы были получены фильтросорбенты FilLis, задерживающие на своей сорбционной поверхности не только бактерии, но и самые мельчайшие вирусы (с концентрацией до 10^7 БОЕ/мл) из заражённых водных сред.

FilLis представляют собой материалы с модифицированным зарядом поверхности. Основным активным компонентом, нанесённым на волокнистую основу, является бемит в виде частиц несферической формы, имеющих ширину около 2 нм и длину 50–200 нм. Вторым активным компонентом является гетит, в зависимости от вида материала. Удельная поверхность сорбентов составляет 300–700 м²/г.

Процесс микробиологической фильтрации через разработанные материалы FilLis осуществляется благодаря сочетанию процессов фильтрования и электрокинетической адсорбции. Загрязняющие частицы и поверхность волокон фильтросорбентов взаимодействуют друг с другом под действием двух видов сил: ван-дер-ваальсовых, которые являются силами ближнего действия и всегда силами притяжения и взаимодействий между электрическими двойными слоями, которые могут быть как силами притяжения, так и силами отталкивания, в зависимости от поверхностных зарядов загрязняющей частицы. Если загрязняющая частица и поверхность волокон имеют разные заряды, то она может быть удалена из жидкости в результате электрокинетического улавливания.

На основе данных исследований получены 3 вида фильтросорбентов FilLis, различающиеся по внешнему виду, носителю и способу применения:

Для *FilLis 1 на целлюлозе* (рис. 1):

Внешний вид — полотно желто-оранжевого цвета. Изготавливается в виде прямоугольных листов и дисков (кругов) толщиной от 2,3 до 2,7 мм. Влажность, % масс., — 6 ± 2 . Плотность, г/см³, — 0,315. Прочность при разрыве σ_{pp} (кг/см²) — не менее 0,16. Предназначен для обеззараживания воды от микроорганизмов, при производстве питьевой воды (по микробиологическим параметрам) из подземных источников и открытых водоемов, соответствующих требованиям ГОСТа 2761.

Для *FilLis 2 на базальте* (рис. 2):

Внешний вид — вата серого цвета. Плотность эффективной набивки, г/см³, — 0,320. Влажность, %, массовая — 4 ± 2 . Предназначен для обеззараживания воды от микроорганизмов, и может быть использован для производства питьевой воды в соответствии с требованиями ГОСТа 2761.

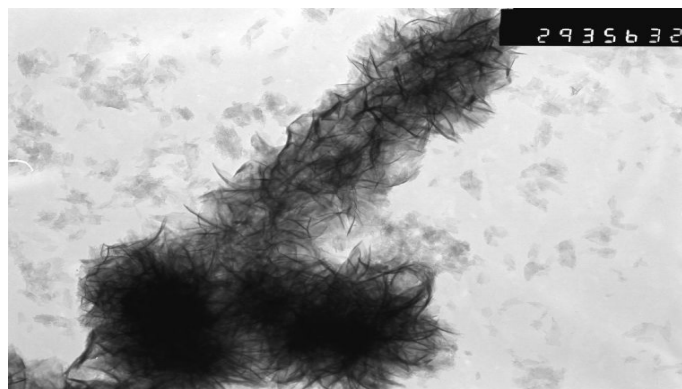
Для *FilLis 3 на стекловолокне*:

Внешний вид — полотно белого цвета. Изготавливается в виде прямоугольных листов и дисков (кругов) толщиной от 2,3 до 2,7 мм. Влажность, % масс., — $3,5 \pm 2$. Плотность, г/см³, — 0,352. Прочность при разрыве σ_{pp} (кг/см²) — не менее 0,16. Предназначен для обеззараживания непитьевой воды и других непищевых жидкостей от микроорганизмов (бактерий, вирусов, простейших).

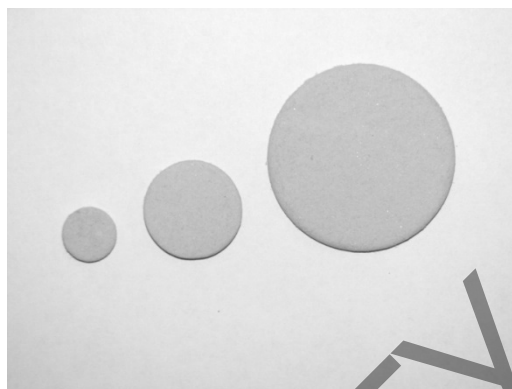
Производительность в среднем составляет 200 л/мин на 1 м² материала при перепаде давления от 0,2 до 1,5 атм.

Ресурс у материалов FilLis при концентрации микроорганизмов в исходной воде 10^5 БОЕ (КОЕ)/мл и минерализации не более 500 мг/л составляет:

- 7,3 м³/м² для материала FilLis 1;
- 3,3 м³/кг для материала FilLis 2;
- 3,1 м³/м² для материала FilLis 3.

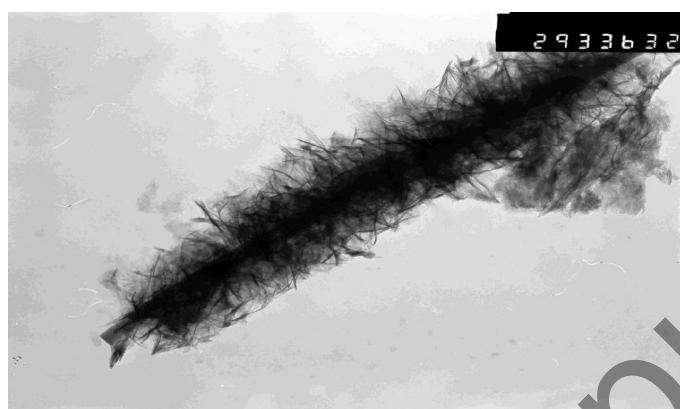


Микрофотография (увел. в 29 тыс. раз)



Внешний вид материала

Рисунок 1. Материал FilLis 1



Микрофотография (увел. в 29 тыс. раз)



Внешний вид материала

Рисунок 2. Материал FilLis 2

Преимуществами фильтросорбентов FilLis 1, FilLis 2, FilLis 3 перед отечественными и импортными разработками являются доступное и дешевое сырье и низкая себестоимость производства, возможность многократной регенерации, использование при более широких диапазонах pH, 100 %-ная эффективность микробиологической очистки водных сред от бактерий и вирусов при высоких начальных концентрациях.

Исследованы сорбционные и технические характеристики трёх видов наносорбентов (FilLis 1, FilLis 2, FilLis 3) для разных практических применений, а также проведены токсикологические испытания, свидетельствующие о безопасности использования этих материалов при очистке питьевой воды.

Таблица 1

Результаты исследования проб воды до и после фильтрации через установку «ФиБрА 04» (материал FilLis 1)

Установка	Объект исследования	Исходная концентрация микроорганизмов КОЕ/100 мл	Фильтруемый объём, л	Концентрация микроорганизмов после фильтрации КОЕ/100 мл				
				<i>E.coli</i>	<i>E.cloacae</i>	<i>Ps.aeruginosa</i>	<i>S.aureus</i>	Споры с/ред. кластр.
«ФиБрА 04» (FilLis 1)	Водопроводная вода	2,0·10 ⁶	1,0	0	0	0	не обн.	не обн.
			8,0	0	0	0	не обн.	не обн.
			15,0	0	0	0	не обн.	не обн.
			24,0	0	0	0	не обн.	не обн.

В таблице 1 приведены данные очистки водопроводной воды, обсеменённой культурами: *Escherichia coli* (штамм ATCC 25922), *Pseudomonas aeruginosa* (штамм ATCC 27853), *Staphylococcus aureus*

(штамм ATCC 25923), *Enterobacter cloacae*, спорами сульфидирующих клостридий, после фильтрации через установку «ФиБРА 04», наполненную фильтросорбентом FilLis 1.

Как видно из таблицы 1, материал FilLis 1 полностью очистил водопроводную воду от микробиологических загрязнений.

В таблице 2 представлены результаты по очистке водопроводной воды, обсеменённой кишечной палочкой *Escherichia coli*, с концентрацией 10^7 КОЕ/мл, после фильтрации через оправки, наполненные фильтросорбентом FilLis 2.

Для фильтрации использованы:

- образцы «FilLis 2», в количестве 2 шт. с массой 3,2 г, объёмом 10 см^3 и с массой 4,8 г, объёмом 15 см^3 в каждой оправке;
- образец «FilLis 2», регенерированный, после обработки своего ресурса. Масса загрузки 4,8 г, объём 15 см^3 в каждой оправке.

Т а б л и ц а 2

Результаты исследования проб воды до и после фильтрации через оправки, заполненные материалом FilLis 2

Установка	Объект анализа	Исходная концентрация микроорганизмов	Концентрация микроорганизмов после фильтрации			
			следующего объёма, л	ОМЧ, КОЕ/мл	ОКБ, КОЕ/100 мл	ТКБ, КОЕ/100 мл
«FilLis 2» ($m = 3,2 \text{ г}$, $V = 10 \text{ см}^3$) в оправке	Водопроводная вода	<i>Escherichia coli</i> , 10^7 КОЕ/мл	0,9	0	0	0
«FilLis 2» ($m = 4,8 \text{ г}$, $V = 15 \text{ см}^3$) в оправке			0,9	0	0	0
«FilLis 2» ($m = 4,8 \text{ г}$, $V = 15 \text{ см}^3$, регенерированный) в оправке			0,9	0	0	0

Как видно из таблицы 2, фильтросорбент «FilLis 2» полностью очистил водопроводную воду от кишечной палочки *Escherichia coli*.

Выводы

По итогам проведённых исследований разработаны три вида наночистотных материалов, очищающих водные среды от микробиологических загрязнений. Удалось модифицировать поверхность носителей материалов в результате закрепления на поверхности заряженных наночастиц бемита. Микробиологическое исследование проб воды проводилось методом мембранных фильтров согласно МУК 4.2.1018–01 «Санитарно-микробиологический анализ питьевой воды». Как свидетельствуют результаты таблиц, образцы материалов FilLis показали полную очистку водных сред по приведённым в таблицах микробиологическим загрязнениям.

References

- 1 Impure water kills as many people as war and violence // Ecological Reporter of Russia. — 2010. — No. 5. — P. 41.
- 2 *Tepper F., Kaledin L.A.* Unwoven material including ultrasmall or nanoscale powders // Description of the invention to the patent. — Moscow, 2010. — P. 1.
- 3 *Lerner M.I., Rodkevich N.G. et al.* Method of obtaining filtering material // Description of the invention to the patent. — Tomsk, 2005. — P. 1.
- 4 *Lisetsky V.N., Lisetskaya T.A. et al.* Sorbent and its receipt // Description of the invention to the patent. — Tomsk, 2004. — P. 1.

Д.В.Мартемьянов, Е.И.Короткова, А.И.Галанов

Сулы ортаны микробиологиялық ластанудан тазарту үшін замануи сорбционды материалдар

Микробиологиялық ластанулардан сулы ортаны FilLis топтамасымен тиімді тазарту, наносорбционды сүзгі материалдар жасау және өңдеу жұмысы жүргізілді. Мақалада сулы ортаның микробиологиялық ластануының бір мәселесі суреттелген. Материал жасау процесінде бемит және гемит нанобөлшектерін сорбенттер тасымалдағыш бетінде нығайту сәті түсті. FilLis материалдарымен сулы ортадан микробиологиялық ластану сорбция механизмдерінің нәтижелері көрсетілген. Сонымен қатар FilLis материалдарымен сулы ерітінділерді толық тазарту, Escherichia coli және бес әр түрлі қоспа нәтижелері келтірілген.

D.V.Martemyanov, E.I.Korotkova, A.I.Galanov

Sorption materials of new generation for purification of aquatic environments from microbial contamination

The work was carried out on invention and development of nanosorbtion filter materials of FilLis series effectively purifying water environment from microbiological contamination. This article describes the problem of microbiological contamination of aquatic environments. In the process of creating the material boehmite and goethite nanoparticles have been fixed on the surface of the carrier sorbents. Information on mechanisms of purification by means of FilLis is given. The tables show the results of the purification of aqueous solutions with the help of FilLis material from Escherichia coli and a mix of five different cultures.