

На правах рукописи

Ложкомоев Александр Сергеевич

АДСОРБЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ НАНОСТРУКТУРНОГО ОКСОГИДРОКСИДА  
АЛЮМИНИЯ, ИММОБИЛИЗОВАННОГО НА АЦЕТИЛЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ  
МИКРОВОЛОКНАХ

02.00.04 – физическая химия

Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата  
химических наук

Томск – 2009

Работа выполнена на кафедре общей и неорганической химии государственного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Томский политехнический университет» и в лаборатории физикохимии высокодисперсных материалов Института физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН

Научный руководитель: доктор химических наук, профессор  
Савельев Геннадий Гаврилович

Официальные оппоненты: доктор химических наук  
Коботаева Наталья Станиславовна  
  
кандидат химических наук  
Галанов Сергей Иванович

Ведущая организация: Институт химии твердого тела и механохимии СО РАН,  
г. Новосибирск

Защита состоится «21» декабря 2009 г. в 14 ч 00 мин в 212 ауд. на заседании диссертационного совета Д 212.267.06 в Томском государственном университете по адресу: 634050, г. Томск, пр. Ленина 36, факс (3822)52-98-95

С диссертацией можно ознакомиться в научной библиотеке Томского государственного университета.

Автореферат разослан

« 20 » ноября 2009 г.

Ученый секретарь диссертационного совета Д 212.267.06  
кандидат химических наук, доцент



Т.И. Изаак

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Разработка новых методов очистки воды, особенно от микробиологических загрязнений, становится все более актуальной проблемой в связи с возрастающим загрязнением природных вод. Одним из перспективных методов очистки воды является использование высокоэффективных адсорбентов с положительным зарядом поверхности. В последние годы были созданы сорбенты с использованием наночастиц с сильно развитой удельной поверхностью и высокими сорбционными свойствами. Одним из таких материалов является сорбент на основе наночастиц оксигидроксида алюминия, образующегося при окислении водой электровзрывных нанопорошков алюминия.

При иммобилизации наночастиц оксигидроксида алюминия на поверхности микроволокон получают сорбенты, сочетающие высокие сорбционные свойства и низкое гидродинамическое сопротивление потоку жидкости. Однако систематического изучения влияния иммобилизации на физико-химические свойства оксигидроксида алюминия до сих пор не проводилось. Описанная в литературе модель работы фильтра имеет качественный характер: основное положение этой модели состоит в предположении, что очистка воды от вирусов и бактерий происходит за счёт электростатического притяжения отрицательно заряженных примесных частиц к положительно заряженной поверхности адсорбента. В то же время отмечается отсутствие корреляции между величиной потенциала поверхности и адсорбционной способностью волокнистого фильтра, не определён баланс зарядов, не определены энергии различных типов взаимодействия адсорбат – адсорбент.

Цель и задачи работы. Целью работы является изучение структуры и сорбционных свойств наночастиц оксигидроксида алюминия, иммобилизованных на ацетилцеллюлозных микро волокнах, определение механизмов очистки ими воды от примесей различной природы (ионных, молекулярных, нано- и микрочастиц) и разработка фильтра для биологической очистки воды.

Для достижения поставленной цели необходимо было решить следующие задачи:

- 1) определить текстуру, фазовый состав, дзета-потенциал оксигидроксида алюминия и морфологию волокнистого сорбента на его основе;

2) изучить сорбционные свойства сорбента по отношению к различным адсорбатам – неорганическим ионам, крупным органическим молекулам, нано- и микрочастицам в статических и динамических условиях;

3) выявить закономерности адсорбции в зависимости от природы адсорбата и условий сорбции;

4) разработать фильтр для микробиологической очистки воды и определить его технологические характеристики.

#### Научная новизна.

1. Впервые показано, что продукт окисления и гидролиза электровзрывного нанопорошка Al/AlN представляет собой оксигидроксид алюминия сформированный в виде агломерированных листов толщиной менее 8 нм и размером до 200 нм. Последние стабилизируются при иммобилизации на ацетилцеллюлозном волокне.

2. Получены новые экспериментальные данные по изменению заряда поверхности нанолитового AlOOH при адсорбции вирусов MS2. Установлено, что переполюсовка происходит при концентрации, соответствующей проскоку при фильтровании, что свидетельствует о значительной роли зарядов в этом процессе.

3. Предложена модель работы волокнистого сорбента, учитывающая природу адсорбента и адсорбата, их заряды и относительные размеры, а также форму частиц и поверхностей. Впервые показана решающая роль электростатического притяжения в динамике адсорбции вирусов на поверхности нанолитового AlOOH.

#### Практическая ценность.

Разработан процесс нанесения на ацетилцеллюлозные микроволокна, наночастиц оксигидроксида алюминия. Определены количественные физико-химические (структура, морфология, фазовый состав, сорбционная способность) и механические характеристики (разрывная длина, производительность, фоновое вымывание частиц оксигидроксида алюминия) созданного волокнистого сорбента и разработаны рекомендации о наиболее эффективных областях его применения. Разработаны фильтрующие устройства, позволяющие производить микробиологическую очистку воды с высокой эффективностью (99,999%) с производительностью 2 л/мин через 200 см<sup>2</sup> фильтрующей поверхности при избыточном давлении 0,5 атм.

### Положения, выносимые на защиту

1. AlOOH, полученный действием H<sub>2</sub>O на электровзрывной нанопорошок Al/AlN, состоит из наночастиц оксигидроксида алюминия. Имобилизация AlOOH на поверхности ацетилцеллюлозы в момент его получения способствует сохранению наночастицовой структуры и не изменяет сорбционных свойств.

2. Волокнистый сорбент очищает воду от различных примесей по следующим механизмам: неорганические анионы и органические молекулы, имеющие отрицательный заряд в воде, задерживаются центрами основного типа AlOOH за счет кислотно-основного и донорно-акцепторного взаимодействия; катионы – AlOOH практически не адсорбирует, органические катионы могут адсорбироваться на поверхности полимера за счет вандерваальсовых сил.

3. Адсорбция микро- и наночастиц (латексных наносфер, бактериофага MS2 и бактерий E.colli) происходит на внешней поверхности агломератов наночастиц первоначально за счет притяжения противоположных зарядов. Бактерии, имеющие размеры около 1 мкм, могут удерживаться волокнистым сорбентом механически.

4. Феноменологическая модель работы волокнистого сорбента, учитывающая природу адсорбента и адсорбата, их заряды и относительные размеры, а также форму частиц и поверхностей, в которой решающая роль отводится электростатическому притяжению в динамике адсорбции вирусов на поверхности наночастицевого AlOOH.

Апробация работы. Основные результаты по теме диссертационной работы обсуждались на: II-ой Всероссийской конференции по наноматериалам НАНО-2007 совместно с IV Международным семинаром «Наноструктурные материалы 2007: Беларусь - Россия» ( г. Новосибирск, 13 - 16 марта 2007 г.), II-nd Russian – German Conference of the Koch-Metchnikov-Forum (Tomsk, 9-12 September, 2007), на IV-ой международной научной конференции «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий» (г. Томск: изд-во ТПУ, 2006), на Третьей Всероссийской конференции (с международным участием) "Химия поверхности и нанотехнология" (Псковская обл., г. Хилово., 24.09.2006 -01.10.2006 г.).

Публикации. По результатам выполненных исследований опубликовано 9 работ, в том числе 3 статьи в реферируемых журналах, получено 2 патента.

Объем работы. Работа изложена на 113 стр. машинописного текста, иллюстрируется 31 рисунком и 13 таблицами и состоит из введения, пяти глав, выводов

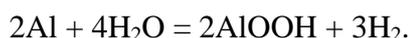
и списка литературы, включающего 142 наименования публикаций отечественных и зарубежных авторов.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность проблемы, определена цель исследований, сформулирована научная новизна результатов, отражена их практическая значимость, приведены сведения об апробации работы.

Первая глава – литературный обзор, в котором дано краткое описание электрокинетических явлений и их роли в адсорбции, приведены примеры адсорбентов с положительным зарядом поверхности (дзета-потенциалом), сделан краткий обзор способов получения и свойств оксигидроксидов алюминия и условий формирования у них положительного дзета-потенциала. Проанализированы преимущества применения адсорбентов с положительным дзета-потенциалом для микробиологической очистки воды по сравнению с известными методами.

Во второй главе описаны способы получения объектов исследования и методики изучения их текстуры, морфологии и физико-химических свойств. Оксигидроксид алюминия синтезировали гидролизом и окислением в воде нанопорошка Al/AlN, полученного методом электрического взрыва Al-проводника в атмосфере азота. Реакция шла следующим образом:



Состав Al/AlN, по данным рентгенофазового анализа, 40 об. % AlN и 60 об. % Al, имеет удельную поверхность 20 м<sup>2</sup>/г и средний размером частиц 60 – 80 нм. В качестве полимерной основы для иммобилизации оксигидроксида алюминия использовали нетканое полотно с поверхностной плотностью 30 г/м<sup>2</sup> и толщиной 0,15 мм из ацетилцеллюлозных волокон со средним диаметром 1,5 мкм, полученное методом электроформования (фильтр Петрянова марки ФПА-15-2,0). Иммобилизацию проводили путем пропитки полимерной основы 1 мас. % - ной водной суспензией Al/AlN с последующим гидролизом и окислением адсорбированных на ацетилцеллюлозных волокнах частиц Al/AlN водой при 60 °С. В результате был получен волокнистый сорбент, содержащий около 30 мас. % оксигидроксида алюминия.

Фазовый состав продуктов гидролиза и окисления Al/AlN изучали методом количественного рентгенофазового анализа на рентгеновском дифрактометре XRD-6000 (Shimadzu) на  $\text{CuK}\alpha$ -излучении с использованием баз данных PCPDFWIN, а также программы профильного анализа POWDER CELL 2.4.

Величину удельной поверхности и средний размер пор оксигидроксида алюминия и волокнистого сорбента определяли методом тепловой десорбции азота на установке «Сорботметр-М» с расчетом многоточечным методом БЭТ в автоматическом режиме.

Исследование размера и формы частиц, образующихся при окислении водой Al/AlN, проводили методом просвечивающей и сканирующей электронной микроскопии с помощью электронного микроскопа JEM 100 CX II JEOL.

Дзета-потенциал частиц оксигидроксида алюминия в дистиллированной воде и растворах KCl, бактериофага MS2 и частиц оксигидроксида алюминия с различным количеством адсорбированного бактериофага в дистиллированной воде определяли по электрофоретической подвижности частиц методом динамического светорассеяния на приборе Zeta Sizer Nano ZS (Malvern).

Для изучения сорбционных свойств волокнистого сорбента были использованы адсорбаты с различными размерами и знаком заряда в воде, моделирующие загрязнения, встречающиеся в природной и водопроводной воде:

- катионы тяжелых металлов:  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ;
- неорганические анионы:  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  и  $\text{NO}_3^-$ ;
- эозин – анионный краситель ( $\text{C}_{20}\text{H}_6\text{O}_5\text{Br}_4\text{K}_2$ ), образующий при диссоциации анион ( $\text{C}_{20}\text{H}_6\text{O}_5\text{Br}_4$ )<sup>2-</sup>;
- метиленовый голубой (МГ) – катионный краситель ( $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S}$ );
- таниновая кислота ( $\text{C}_{76}\text{H}_{52}\text{O}_{46}$ ) (tannic acid, Alfa Aser);
- латексные сферы на основе полистирола диаметром 33 нм производства Duke Scientific Corporation, имеющие отрицательный заряд в воде и используемые в качестве имитаторов вирусов;
- кишечная палочка E.coli M-17-02 B-8208 - палочковидная бактерия длиной около 1,5 мкм и диаметром 0,5 мкм, имеющая отрицательный заряд в воде;
- бактериофаг MS2 штам PH-1505: представляет собой вирус бактерий E. coli, его размер около 30 нм.

Адсорбцию волокнистым сорбентом таниновой кислоты, эозина и метиленового голубого из их водных растворов изучали в статических условиях при времени контакта 4 суток и соотношении адсорбент / раствор 0,5 г / 80 мл, температуре 18 °С в диапазоне начальных концентраций  $10^{-5}$  -  $10^{-3}$  М. Равновесную концентрацию адсорбатов в растворе находили фотокolorиметрически по предварительно построенным градуировочным графикам с помощью спектрофотометра Specol 1300 в максимумах поглощения адсорбатов (315 нм для таниновой кислоты, 490 нм для эозина, 597 нм для метиленового голубого).

Адсорбцию в динамических условиях исследовали при фильтровании модельных растворов через слой волокнистого сорбента толщиной 2 мм при скорости потока 0,15 см/с при начальных концентрациях  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$   $10^{-5}$  -  $10^{-6}$  М,  $H_2AsO_4^-$  и  $NO_3^-$  -  $10^{-4}$  М, эозина и таниновой кислоты  $10^{-4}$  -  $10^{-5}$  М, латексных сфер  $10^{11}$  -  $10^{12}$  частиц/см<sup>3</sup>, бактерий *E. coli*  $10^4$  -  $10^7$  КОЕ/см<sup>3</sup>, вирусов бактериофага MS2  $10^3$  -  $10^5$  БОЕ/см<sup>3</sup>. (КОЕ, БОЕ – колоние- и бляшкообразующие единицы).

Концентрацию неорганических катионов и анионов в растворах определяли методом инверсионной вольтамперометрии с помощью СТА-анализатора, в ячейке с золотографитовым рабочим электродом и хлорсеребряным электродом сравнения, с использованием 0,1М раствора Трилона-Б в качестве фонового электролита. Концентрацию латексных сфер определяли методом нефелометрии по калибровочному графику в координатах С (частиц/см<sup>3</sup>) – единицы мутности (ЕМ) с помощью нефелометра фирмы Hanna Instruments - HI 93703. Концентрацию бактерий *E. coli* и вирусов бактериофага MS2 в растворе определяли микробиологическим методом анализа путем посева проб растворов на питательные среды и подсчета колоний (бляшек), образовавшихся через 24 часа (1 КОЕ или БОЕ соответствует 1 жизнеспособному микроорганизму).

Третья глава посвящена изучению морфологии, текстурных характеристик (удельной поверхности, пористой структуры) оксигидроксида алюминия, полученного при гидролизе и окислении водой электровзрывного нанопорошка алюмонитридной композиции в водной суспензии и на поверхности ацетилцеллюлозных микроволокон.

*Морфология оксигидроксида алюминия.* Методом просвечивающей и электронной микроскопии установлено, что в обоих случаях оксигидроксид алюминия представляет собой пористые агломераты размером 0,5 – 5,0 мкм (рис. 1-2), состоящие

из частиц в форме изогнутых пластинок или листов толщиной менее 8 нм и размером 100 – 200 нм (рис. 3 – 4).

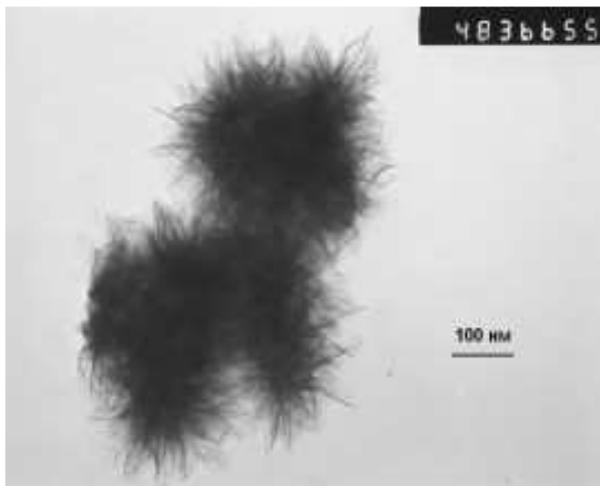


Рис. 1. ПЭМ-изображение агломерата наноллистов оксигидроксида алюминия.

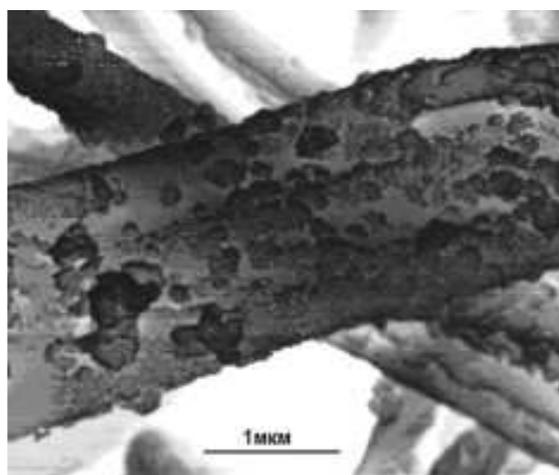


Рис. 2. Пористое покрытие из наночастиц оксигидроксида алюминия на поверхности полимерного волокна.

На ацетилцеллюлозном микроволокне оксигидроксид формируется как в виде аналогичных агломератов, расположенных обособленно друг от друга, так и в виде участков сплошного пористого слоя толщиной 0,1 – 0,2 мкм (рис. 2, 6).

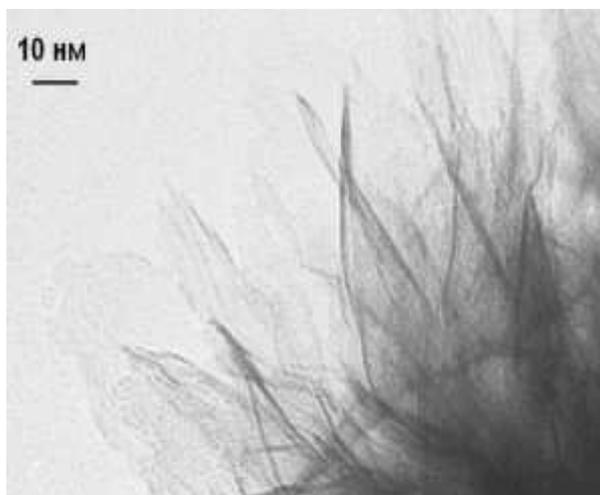


Рис.3 ПЭМ-изображение фрагмента края агломерата наноллистов

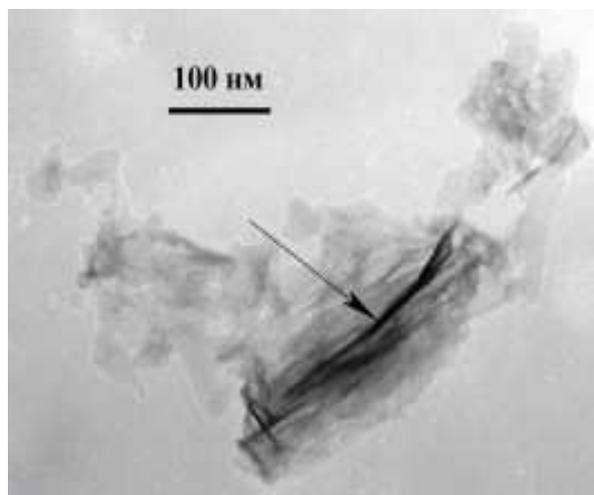


Рис.4 ПЭМ-изображение наноллиста оксигидроксида алюминия

Следует отметить, что при старении оксигидроксида алюминия в реакционной среде первоначально образовавшиеся агломераты наноллистов агрегируются в частицы размером 2 – 7 мкм, чаще всего клиновидные, со ступенчатыми краями (рис. 5), чего не происходит на ацетилцеллюлозных волокнах (рис. 2, 6).

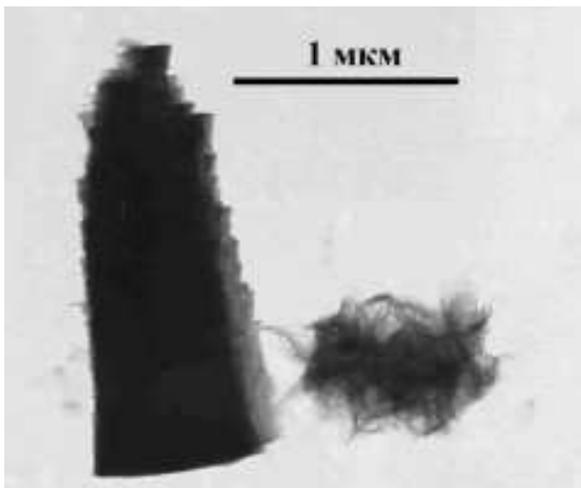


Рис.5. ПЭМ-изображение клиновидного агломерата из нанолистов

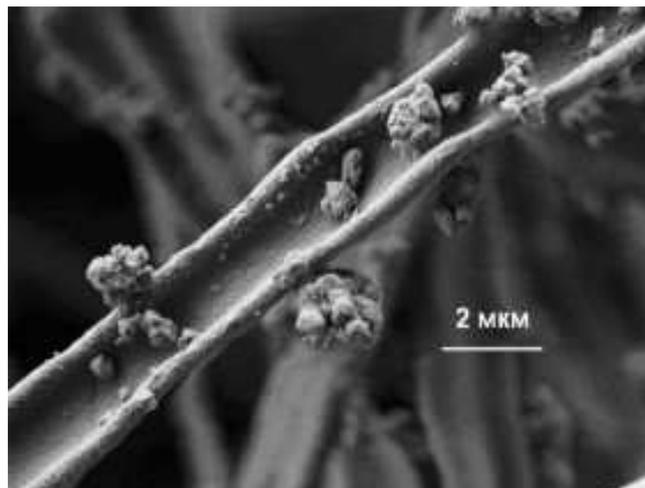


Рис. 6. Агломераты наночастиц оксигидроксида алюминия на поверхности полимерного волокна.

*Удельная поверхность и пористость.* Изотерма для образца оксигидроксида алюминия, полученная методом тепловой десорбции азота относится к IV типу. Оксигидроксид алюминия имеет мезопористую структуру с характерной петлей гистерезиса в области капиллярной конденсации при относительном давлении  $\geq 0,38$ . Петля капиллярно-конденсационного гистерезиса соответствует типу H3 по классификации ИЮПАК. Максимум распределения мезопор по размерам приходится на 4 нм (рис. 7-8).

Удельная поверхность оксигидроксида алюминия, определенная методом БЭТ, составила  $300 \text{ м}^2/\text{г}$ .

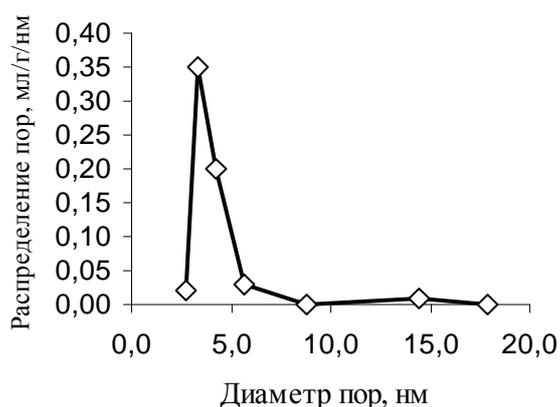


Рис. 7. Распределение пор по размерам

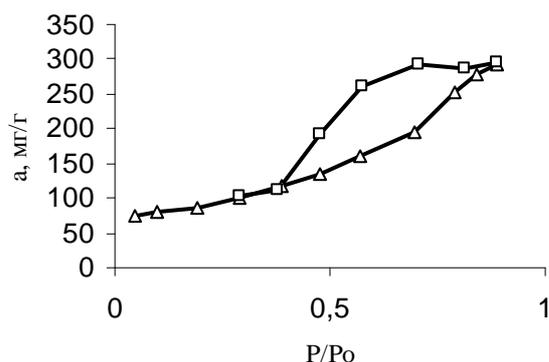


Рис. 8. Изотерма адсорбции азота

*Фазовый состав оксигидроксида алюминия.* По данным рентгенофазового анализа продукты гидролиза и окисления водой Al/AlN состоят из плохо окристаллизованного псевдобемита (96 %). В продуктах определяется остаточный металлический алюминий (4 %), причем область когерентного рассеяния составляет около 8 нм (рис.9).

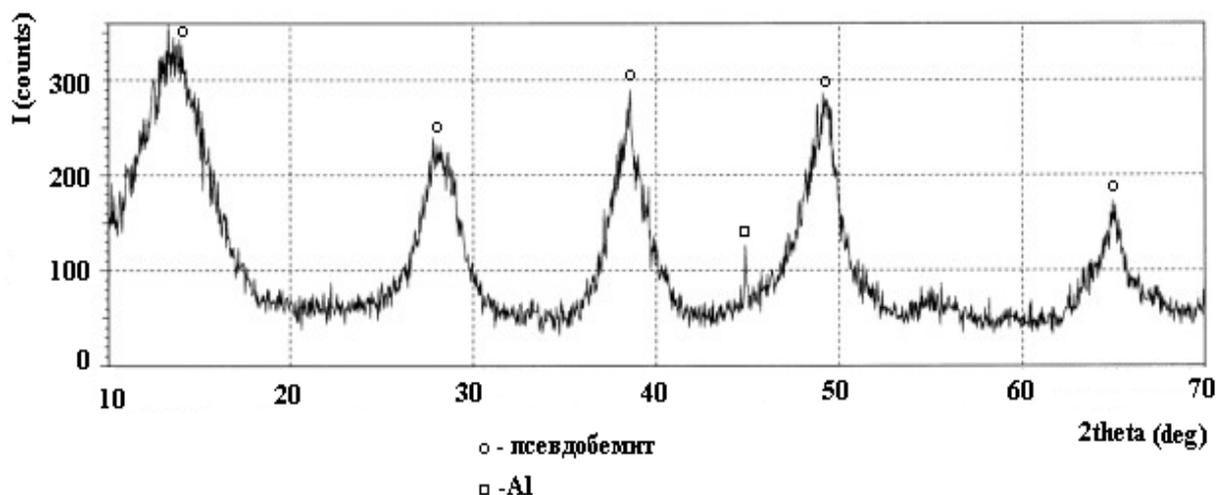


Рис. 9. Дифрактограмма оксигидроксида алюминия, полученного из электровзрывного порошка Al/AlN.

В четвертой главе рассмотрена адсорбционная способность волокнистого сорбента по отношению к различным адсорбатам и роль зарядовых взаимодействий при адсорбции вирусов волокнистым сорбентом.

*Адсорбционные свойства.* Показано, что волокнистый сорбент практически не сорбирует в динамических условиях катионы  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  из растворов их солей. В тоже время анионы  $H_2AsO_4^-$  и  $NO_3^-$  адсорбируются значительно лучше и сорбционная емкость волокнистого сорбента за время защитного действия составляет 0,47 мг/г (3,3 мкмоль/г) для  $H_2AsO_4^-$  и 0,16 мг/г (2,6 мкмоль/г) для  $NO_3^-$ , соответственно (рис. 10).

При адсорбции крупных молекул органических соединений также наблюдается преимущественная адсорбция анионных соединений. Для катионного красителя метиленового голубого (МГ) наблюдается адсорбция на ацетилцеллюлозных микроволокнах со слабым взаимодействием адсорбент-адсорбат (рис. 11). Снижение сорбционной емкости при адсорбции МГ волокнистым сорбентом вызвано мешающим влиянием оксигидроксида алюминия, закрепленного на ацетилцеллюлозных волокнах.

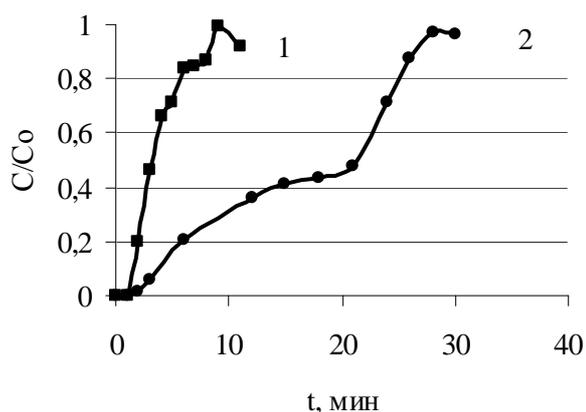


Рис. 10. Адсорбция  $\text{NO}_3^-$  - (1) и  $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  - (2) волокнистым сорбентом в динамических условиях.

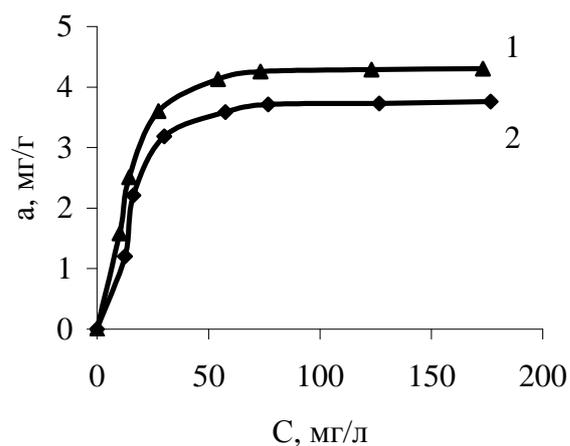


Рис. 11. Изотермы адсорбции МГ волокнистым сорбентом (2) и его полимерной основой (ФПА-15-2,0) (1).

Анионный краситель эозин и таниновая кислота адсорбируются с более сильным взаимодействием адсорбат – адсорбент, что следует из вида изотерм (рис. 12 – 13).

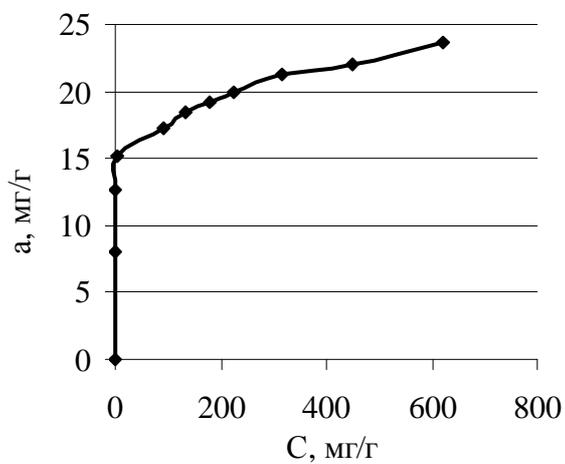


Рис. 12. Изотерма адсорбции эозина

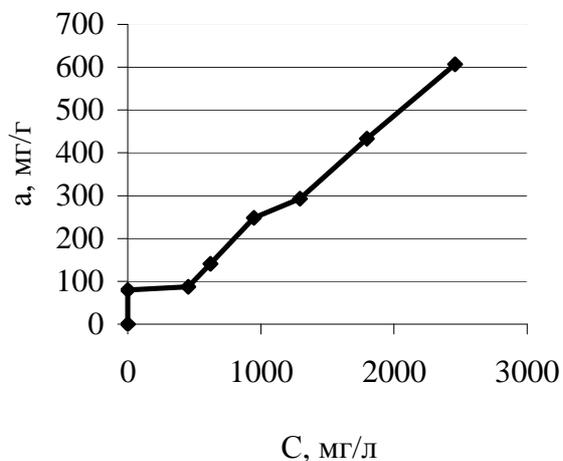


Рис.13. Изотерма адсорбции таниновой кислоты.

Изотермы такого типа наблюдаются в тех случаях, когда адсорбция обусловлена образованием химических соединений, либо ионным обменом.

Восходящий начальный участок на изотерме соответствует, вероятно, заполнению сильных активных центров на поверхности оксигидроксида алюминия, что

согласуется с литературными данными о способности  $Al^{3+}$  образовывать донорно акцепторные связи с полифенольными молекулами. На этом участке 1 граммом волокнистого сорбента удерживается около 16 мг (24,8 мкмоль) эозина или 80 мг (47,1 мкмоль) таниновой кислоты, причем, исходя из строения молекул, можно предположить, что адсорбция таниновой кислоты может происходить за счет донорно-акцепторных взаимодействий, а эозина, кроме того – за счет образования ионно-ковалентных связей при ионном обмене.

Сильное взаимодействие эозина и таниновой кислоты с адсорбатом позволяет, в отличие от метиленового голубого, определить сорбционную емкость за время защитного действия по кинетическим кривым адсорбции (рис. 14 – 15).

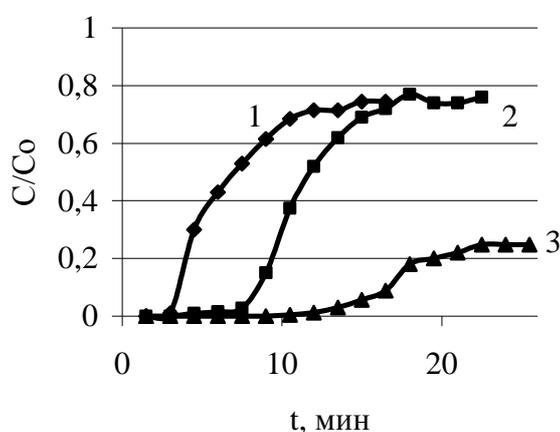


Рис. 14. Динамические кривые адсорбции эозина (1) –  $C_0=138,1$  мкмоль/л (100 мг/л), (2) –  $C_0=69,1$  мкмоль/л (50 мг/л), (3) –  $C_0=34,5$  мкмоль/л (25 мг/л).

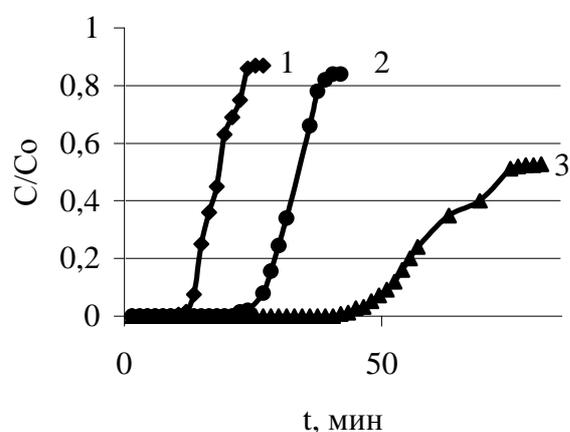


Рис. 15. Динамические кривые адсорбции таниновой кислоты (1) –  $C_0=58,8$  мкмоль/л (100 мг/л), (2) –  $C_0=29,4$  мкмоль/л (50 мг/л), (3) –  $C_0=14,7$  мкмоль/л (25 мг/л).

Численное значение динамической сорбционной ёмкости волокнистого сорбента для эозина составило 3,5 мг/г (4,8 мкмоль/г), для таниновой кислоты - 20,9 мг/г (12,3 мкмоль/г).

Сорбционная ёмкость волокнистого сорбента в динамических условиях оказалась в 4,5 раз меньше сорбционной ёмкости в статических условиях, что связано с уменьшением времени контакта адсорбата с поверхностью адсорбента. Действительно, слой раствора адсорбата движется через волокнистый сорбент толщиной 2 мм с линейной скоростью 0,03 см/с, тогда время контакта адсорбат-адсорбент в динамических условиях около 6 секунд против 40 минут при адсорбции в статических условиях.

Данные по адсорбции отрицательно заряженных наночастиц (латексных сфер) и вирусов (бактериофага MS2) из дистиллированной воды волокнистым сорбентом в динамических условиях, позволили определить сорбционную емкость волокнистого сорбента за время полного поглощения. Она составила для латексных сфер  $10^{14}$  частиц/г, для MS2 –  $10^9$  БОЕ/г ( $10^7$  БОЕ/г из водопроводной воды) (рис. 16-17).

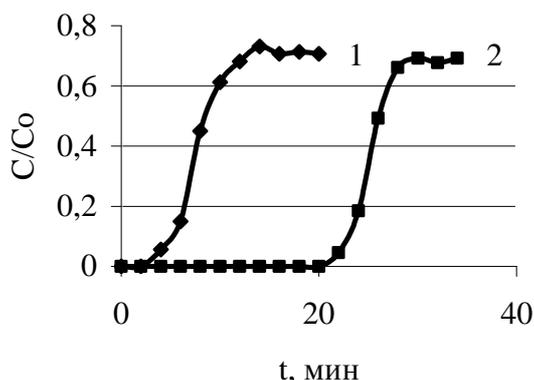


Рис. 16. Динамические кривые адсорбции латексных сфер (1) –  $C_0=10^{12}$  частиц/см<sup>3</sup>; (2) –  $C_0=10^{11}$  частиц/см<sup>3</sup>.

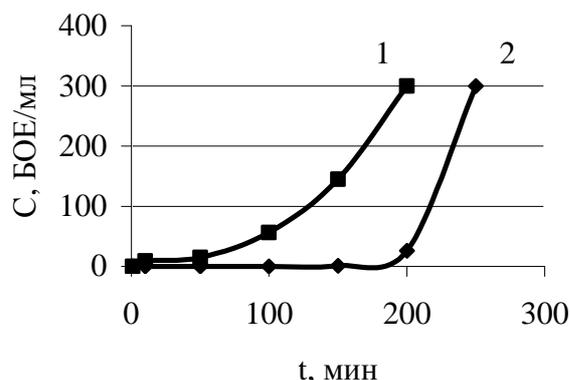


Рис. 17. Динамические кривые адсорбции бактериофага MS2, из водопроводной (1) и дистиллированной (2) воды. ( $C_0=10^5$  БОЕ/см<sup>3</sup>).

Более низкая величина сорбционной емкости волокнистого сорбента по отношению к MS2 по сравнению с латексными сферами обусловлена, вероятно, более высокой чувствительностью микробиологического анализа, позволяющего обнаружить единицы вирусов в 1 см<sup>3</sup> раствора, в то время как нижний предел обнаружения частиц нефелометрическим методом составляет  $10^8$  частиц/см<sup>3</sup>.

При изучении адсорбции бактерий *E. coli* в динамических условиях из дистиллированной воды было установлено, что появления бактерий в фильтрате не наблюдается при нагрузке  $10^{11}$  КОЕ на 1 г волокнистого сорбента толщиной 2 мм. Однако при адсорбции бактерий из водопроводной воды появление их в фильтрате начинается после нагрузки  $10^9$  КОЕ/г (рис. 18).

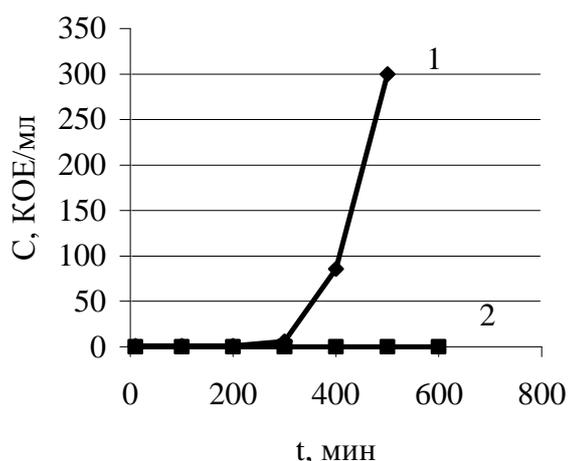


Рис.16. Динамические кривые адсорбции бактерий *E. coli*, из водопроводной (1) и дистиллированной (2) воды. ( $C_0=10^5$  КОЕ/см<sup>3</sup>).

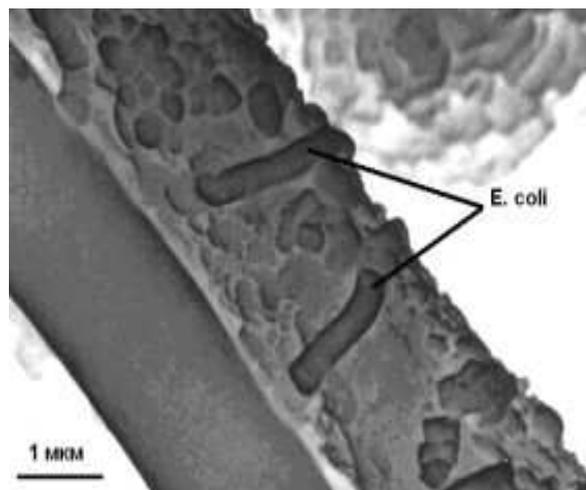


Рис. 17. Бактерии *E. coli* адсорбированные на поверхности волокнистого сорбента

Полимерная основа той же плотности и толщины, что и испытанные образцы, практически не сорбировала *E. coli* (эффективность адсорбции менее 1 %), что говорит в пользу адсорбционного механизма удерживания бактерий. Увеличение сорбционной емкости на 2 порядка по сравнению с бактериофагом MS2 связано, возможно, с большим размером *E. coli* и, следовательно, с большей вероятностью контакта бактерии с поверхностью адсорбента.

*Дзета-потенциал оксигидроксида и вируса.* Для определения влияния поверхностного заряда оксигидроксида алюминия на его сорбционные свойства был измерен его дзета-потенциал, а также дзета-потенциал вируса бактериофага MS2 и оксигидроксида алюминия с различным количеством адсорбированного бактериофага; измерения проводили в дистиллированной воде и в растворах соли KCl (таблица 1).

По мере увеличения количества бактериофага MS2 на поверхности агломератов наноллистов дзета-потенциал образца уменьшается от величины, характерной для оксигидроксида алюминия (+39,4 мВ), до величины, близкой к заряду вируса (-41,0 мВ).

Таблица 1. Дзета-потенциала наночастиц оксигидроксида алюминия в воде, водных растворах KCl и с адсорбированными вирусами.

Образец	$\zeta$ , мВ
AlOOH	+39,4
MS2	-41,0
25 мг AlOOH + $10^9$ MS2	-26,2
25 мг AlOOH + $10^8$ MS2	-18,3
25 мг AlOOH + $10^7$ MS2	+24,6
25 мг AlOOH + $10^6$ MS2	+36,5
AlOOH в 0,01 н растворе KCl	+30,9
AlOOH в 0,02 н растворе KCl	+22,4
AlOOH в 0,05 н растворе KCl	0

Перезарядка поверхности оксигидроксида алюминия происходит при адсорбции более  $6 \times 10^8$  вирусов в пересчете на 1 г волокнистого сорбента. Следует отметить, что после адсорбции такого количества вирусов волокнистым сорбентом из дистиллированной воды в динамических условиях начинается появление их в фильтрате.

Зависимость дзета-потенциала от концентрации индифферентного электролита (KCl) в концентрационном интервале до 0,05 М аппроксимируется прямой, что согласуется с уравнением Гельмгольца – Смолуховского и объясняет снижение адсорбционной способности с уменьшением дзета-потенциала при увеличении ионной силы (например, в водопроводной воде).

Таким образом, было получено экспериментальное подтверждение решающей роли зарядовых взаимодействий при адсорбции заряженных частиц оксигидроксидом алюминия.

*Теоретическое обоснование* электростатического механизма адсорбции вирусов получено путем численных оценок тепловой, кинетической, кулоновской и ванн-дер-ваальсовой энергий взаимодействия отрицательно заряженной частицы и положительно заряженной поверхности. Для частицы размером 33 нм, плотностью  $1,5 \text{ г/см}^3$  и с формой шара или куба заряд, рассчитанный по теории Штерна, составил  $5,5 \cdot 10^{-17}$  Кл (340 избыточных электронов), на одной грани расположено  $\sim 200$  атомов. Плотность заряда на поверхности адсорбента, по той же теории,  $7,42 \cdot 10^{-5}$  Кл/  $\text{см}^2$  ( $4,6 \cdot 10^{14}$  недостающих электронов/  $\text{см}^2$ ), на площади поверхности под вирусом будет  $5,4 \cdot 10^{-16}$  Кл положительного заряда.

*Кинетическая энергия* частицы движущейся со скоростью 0,1см/с  $mV^2/2 = 2,7 \cdot 10^{-26}$  Дж.

*Тепловая энергия движения* частицы в целом  $\sim kT = 4,2 \cdot 10^{-21}$  Дж.

*Кулоновская энергия*  $\sim = q_1 \cdot q_2 / (\epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot r) = 4,4 \cdot 10^{-18}$  Дж,

если принять  $q_1 = 5,5 \cdot 10^{-17}$  Кл,  $q_2 = 5,4 \cdot 10^{-16}$  Кл, рассчитанные по уравнению Гуи-Чепмена,  $\epsilon = 80$ ,  $\epsilon_0 = 10^{-9}$ ,  $r = 100$  нм. При уменьшении расстояния  $E_{кул}$  возрастает, так что при  $r = 0,2$  нм она составила бы  $2,2 \cdot 10^{-15}$  Дж, а при контакте шара с плоскостью  $\sim 3 \cdot 10^{-17}$  Дж.

*Ван-дер-Ваальсова энергия взаимодействия*  $E_{ВВ}$  атомов и небольших молекул обычно порядка  $10^3$  Дж/моль или  $\sim 2 \cdot 10^{-21}$  Дж/молекула. Наночастица с  $D=30$  нм, если ее представить в виде куба с ребром 30 нм, содержит на грани  $\sim 200^2 = 40000$  атомов. Если вандерваальсово взаимодействие частицы с поверхностью представить как сумму атомных, то получится  $E_{ВВ} \sim 8 \cdot 10^{-17}$  Дж. В то же время следует учесть, что шарообразная частица касается поверхности гораздо меньшим числом атомов, так что без деформации шара это число будет вероятно  $< 10$  и  $E_{ВВ} \sim 2 \cdot 10^{-20}$  Дж. Однако и эта величина верна для ванндерваальсова радиуса  $\sim 0,2$  нм, а на расстоянии 100 нм она будет ничтожно мала ( $\sim 10^{11}$  раз, так как все типы сил межмолекулярного притяжения могут быть аппроксимированы уравнением  $E_{ВВ} = - n/r^6$ , где  $n$  = константа притяжения). Видно, что кулоновское взаимодействие наночастицы с заряженной поверхностью даже на расстоянии 100 нм (это  $\sim 1000$  раз больше межатомного) значительно сильнее, чем другие составляющие. Дальнейшее сближение увеличивает притяжение обратно пропорционально расстоянию, а удаление до 1 мкм еще оставляет соотношение энергий тем же.

В пятой главе описаны характеристики волокнистого сорбента и показано, что разрывная длина волокнистого сорбента (307 м) определяется в основном разрывной длиной полимерной основы ФПА-15-2,0 (439 м).

Пропускная способность воды волокнистым сорбентом толщиной 2 мм составляет 0,2 см/с при избыточном давлении 0,5 атм, что позволяет отнести его к «скорым фильтрам».

Способ получения волокнистого сорбента приводит к образованию в межволоконном пространстве полимерной матрицы 2 мас. % незакрепленных частиц оксигидроксида алюминия, способных мигрировать из сорбента под действием потока жидкости. Установлено, что миграция оксигидроксида алюминия в очищаемую

жидкость имеет убывающий характер и прекращается после промывки волокнистого сорбента водой в количестве 100 мл/см<sup>2</sup>.

Показано, что волокнистый сорбент способен адсорбировать и удерживать не только бактерии *E. coli* и вирусы MS2, но и другие микроорганизмы (*St. albus* (стафилококк), *B. pseudoanthracis* (ложная сибиреязвенная палочка, содержащая, кроме бактерий, споры), *S. cerevisiae* (дрожжи – одноклеточные грибки)), а так же эндотоксин, образующийся при лизисе бактерий, что делает его перспективным материалом как для микробиологической очистки воды, так и для получения апиrogenной воды в фармацевтической промышленности.

## ВЫВОДЫ

1. Впервые показано, что основным продуктом реакции является псевдобемит (96 %) в виде изогнутых листов или пластинок толщиной менее 8 нм и размером 100-200 нм, агломерированных в пористые частицы размером 0,5 – 5,0 мкм с зарядом поверхности +39 мВ. На поверхности ацетилцеллюлозных микроволокон частицы оксигидроксида алюминия формируются как в виде аналогичных пористых частиц, расположенных обособленно, так и в виде участков пористого слоя толщиной 0,1 – 0,2 мкм. Оксигидроксид алюминия имеет мезопористую структуру со средним диаметром пор 4 нм и удельную поверхность 300 м<sup>2</sup>/г. Имобилизация частиц оксигидроксида алюминия на ацетилцеллюлозных микроволокнах препятствует дальнейшей агрегации частиц с образованием крупных структур, в отличие от полученного в водной суспензии.

2. Впервые проведено сравнительное исследование адсорбционной способности волокнистого сорбента по отношению к адсорбатам различного размера и заряда. Показано, что в динамических условиях волокнистый сорбент адсорбирует преимущественно анионные адсорбаты ( $\text{H}_2\text{AsO}_4^-$  – 3,3 мкмоль/г,  $\text{NO}_3^-$  – 2,6 мкмоль/г, эозинат-ион – 4,8 мкмоль/г) и адсорбаты, способные образовывать донорно-акцепторные связи (ганиновая кислота 12,3 мкмоль/г), а также отрицательно заряженные латексные сферы диаметром 33 нм -  $10^{14}$  частиц/см<sup>2</sup>. Катионные адсорбаты ( $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ , метиленовый голубой) на оксигидроксида алюминия практически не адсорбируются. Впервые изучена адсорбция вирусов MS2 и бактерий *E.coli*. на волокнистом сорбенте и показано, что ёмкость до появления их в фильтрате составляет

$10^8$  БОЕ/см<sup>2</sup> и  $10^{10}$  КОЕ/см<sup>2</sup>. Данные по адсорбции подтверждают преимущественно основной характер поверхности оксигидроксида алюминия.

3. Впервые изучено изменение дзета-потенциала AlOOH при адсорбции на нём вирусов MS2. Показано, что при адсорбции MS2 происходит компенсация потенциала и перезарядка поверхности.

4. Впервые проведены модельные расчёты поверхностной плотности зарядов в адсорбенте и адсорбате, подобном вирусу MS2; с учётом размеров вирусов и геометрических форм и размеров волокон показано, что динамическая адсорбция вирусов может быть объяснена электростатическим взаимодействием их зарядов с зарядами поверхности адсорбата. В случае бактерий этот фактор дополняется фактором механического удерживания за счет крупного размера бактерий.

5. Разработан волокнистый сорбент и фильтр на его основе для микробиологической очистки воды. Показано, разработанный сорбент эффективен при очистке воды от микроорганизмов различных видов: *St. albus* (стафилококк), *B. pseudoanthracis* (ложная сибиреязвенная палочка, содержащая, кроме бактерий, споры); *S. cerevisiae* (дрожжи – одноклеточные грибки). Показано также, что волокнистый сорбент адсорбирует бактериальный эндотоксин, образующийся при лизисе бактерий, что может быть использовано для получения апирогенной воды.

Основное содержание диссертации изложено в работах:

1. Лернер М.И., Сваровская Н.В., Ложкомоев А.С. Кирилова Н.В., Глазкова Е.А. Особенности формирования нановолокон оксигидроксида алюминия на микроволокнах различного состава // Физическая мезомеханика. 2006. № 9. Спец. выпуск. С. 201-204.
2. Ложкомоев А.С., Савельев Г.Г., Сваровская Н.В., Лернер М.И. Адсорбция отрицательных ионов эозина, молекул танина и латексных сфер на нановолокнах оксигидроксида алюминия // Журнал прикладной химии. 2009. Т. 82. Вып. 4. С. 588-593.
3. Ложкомоев А. С. Роль дзета-потенциала оксигидроксида алюминия при адсорбции бактериофага MS2 // Перспективные материалы. 2009. № 1. С. 39-42.
4. Лернер М.И., Ложкомоев А.С., Савельев Г.Г., Сваровская Н.В. Определение  $\xi$ -потенциала фильтровальных материалов на основе нановолокон оксигидроксида

алюминия. // Тез. докл. II Всероссийской конференции по наноматериалам НАНО-2007 совместно с IV Международным семинаром «Наноструктурные материалы 2007: Беларусь - Россия». Новосибирск, 13 - 16 марта 2007. С. 121.

5. Lerner M., Loghkomoyev A., Pehenko V., Psakhye S. Application inorganic nanopowder for sorption microorganisms. // II Russian – German Conference of the Koch-Metchnikov-Forum. Tomsk, 9-12 September, 2007. Abstract book. P. 221.
6. Савельев Г.Г., Лернер М.И., Сваровская Н.В., Ложкомоев А.С. Изучение адсорбции танниновой кислоты фильтровальным сорбционным материалом на основе нановолокон оксигидроксида алюминия // Материалы IV международной научной конференции «Химия, химическая технология и биотехнология на рубеже тысячелетий». Томск: Изд-во ТПУ, 2006. Т. 1. С. 122-123.
7. Ложкомоев А.С., Сваровская Н.В., Лернер М.И., Савельев Г.Г. Сорбционные свойства нановолокнистого оксигидроксида алюминия, нанесённого на поверхность полимерных микроволокон // Третья Всероссийская конференция (с международным участием) "Химия поверхности и нанотехнология." Псковская обл., г. Хилово, 24.09 - 01.10. 2006. С. 228-229.
8. Способ получения фильтрующего материала: пат. № 2297269. Рос. Федерация; завл. 15.12.2005; опубл. 20.04.2007. Бюл. № 11. 6 с.
9. Патронный фильтр для очистки воды: пат. № 58050. Рос. Федерация; завл. 08.12.2005; опубл. 10.11.2006. Бюл. № 31. 3 с.