



Г. А. Браницкий, Т. А. Азарова, В. Г. Соколов, В. Н. Макагун,
С. М. Азаров, Н. А. Беясова, В. А. Тарасевич

ФИЛЬТРОЭЛЕМЕНТЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОЙ АЛЮМОСИЛИКАТНОЙ КЕРАМИКИ. СТРУКТУРНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ, БИОЦИДНЫЕ СВОЙСТВА

Алюмосиликаты относятся к наиболее распространенным в природе химическим соединениям и служат основным сырьем в производстве керамических материалов различного назначения, в том числе и пористых элементов. Пористые керамические материалы являются удачным примером использования в системах стерилизующей фильтрации жидкостей и газов. Керамические фильтры благодаря извилистости транспортных каналов эффективно задерживают частицы, размеры которых в сотни раз меньше диаметра пор. Подобное явление связано с броуновским движением, отклоняющим перемещение частиц от прямолинейной траектории, приводящим к их множественным столкновениям в поровом пространстве и оседанию на поверхности керамики. Процесс длительной эксплуатации фильтрующих конструкций сопровождается неконтролируемым ростом колоний микроорганизмов на контактных с фильтратом поверхностях, что ухудшает качество очистки, уменьшает производительность систем и затрудняет процесс регенерации. Проблема микробиологического обрастания поверхностей фильтрующих материалов стоит наиболее остро при использовании пористых элементов в процессах стерилизующей очистки.

Цель данной работы — поиск возможностей придания биоцидных свойств поверхностям фильтрующих алюмосиликатных материалов.

Объектом исследований является пористая алюмосиликатная керамика, поверхность которой модифицирована в растворах, содержащих ионы Ag^+ . Для сравнения в качестве биоцидного агента использовали также бензоат полигексаметиленгуанидина (БПГМГ).

Структурные исследования алюмосиликатных материалов до и после модификации проводились с помощью рентгенофазового анализа и методами оптической (микроскоп Neophot 32) и растровой электронной (микроскопы JEOL JSM-840 и JEOL-5610LS) микроскопии. Идентификация фазового состава осуществлялась рентгенодифракционным методом. Съёмка дифрактограмм проводилась в Cu K_α -монохроматизированном излучении в углах отражения 2Θ от 10° до 110° на SIEMENS-дифрактометре D5000. Полученные результаты оценивались по JCPDS-картотеке.

Антимикробные свойства образцов оценивали по отношению к молочнокислым бактериям (*Lactococcus lactis* subsp. *lactis*). Образцы керамических фильтров разбивали, получая средней величины кусочки, из которых составляли навески массой 840—850 мг.

В пробирки с 15 мл суспензии молочнокислых бактерий *Lactococcus lactis* subsp. *lactis* 407/1 ($\sim 10^4$ КОЕ/мл) вносили навески фильтров и инкубировали 12 ч при 30 °С. При этом клетки делились и адсорбировались на поверхности керамики. Затем фильтры дважды отмывали в физиологическом растворе от свободных и слабо прикрепившихся клеток, после чего помещали в питательную пептонно-дрожжевую среду Tetr (по 10 мл в пробирке). Инкубировали инокуляты при 30 °С 48 ч, определяя концентрацию свободно суспендированных жизнеспособных клеток и количество щелочи, пошедшей на титрование накопившейся в культуральной жидкости молочной кислоты. Для этого в одних случаях производили высевы суспензий на плотные среды методом Коха, а в других случаях осветленные после центрифугирования (20 мин 5000^{-1}) супернатанты (2 мл) разводили до 6 мл дистиллированной водой и оттитровывали 0,01 н NaOH по фенолфталеину до приобретения слабмалинового оттенка.

Критерием оценки гидравлических характеристик фильтроэлементов служила скорость фильтрации жидких сред через исследуемые образцы при фиксированном давлении.

При изготовлении фильтроэлементов в качестве основных компонентов шихты использовались алюмосиликатный порошок, полученный дроблением фарфорового боя, глинистое сырье и порообразователь. Предпосылкой для выбора отходов фарфорового производства в качестве основного компонента сырья при производстве пористой керамики явились его сравнительная дешевизна, доступность и стабильность состава.

Исследуемый материал после спекания имеет плотность 1,53—1,68 г/см³ при открытой пористости 20—30 %. Пористость материала существенным образом зависит от давления прессования и снижается при его увеличении.

На формирование структуры рассматриваемых пористых материалов оказывает влияние осколочная форма частиц исходного алюмосиликатного порошка (рис. 1, а). Она приводит к формированию в материале щелевидных пор

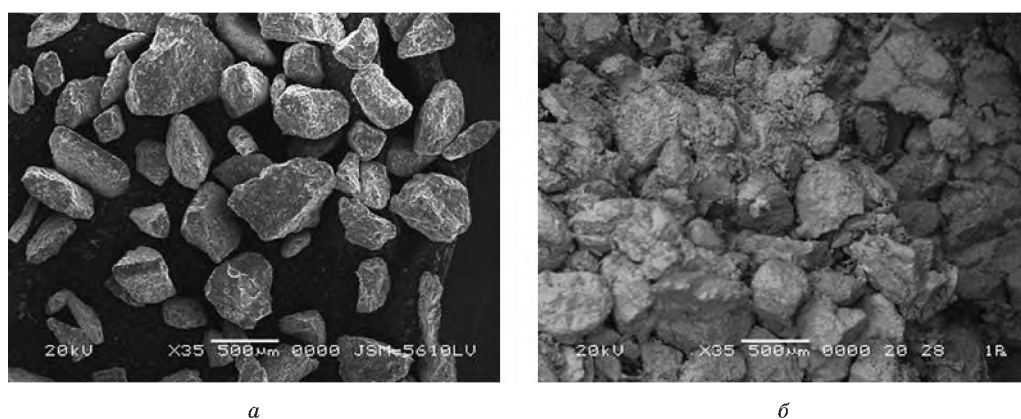


Рис. 1. Алюмосиликатные материалы:

а — частицы исходного порошка; б — алюмосиликатный фильтроэлемент (поверхность), растровый электронный микроскоп

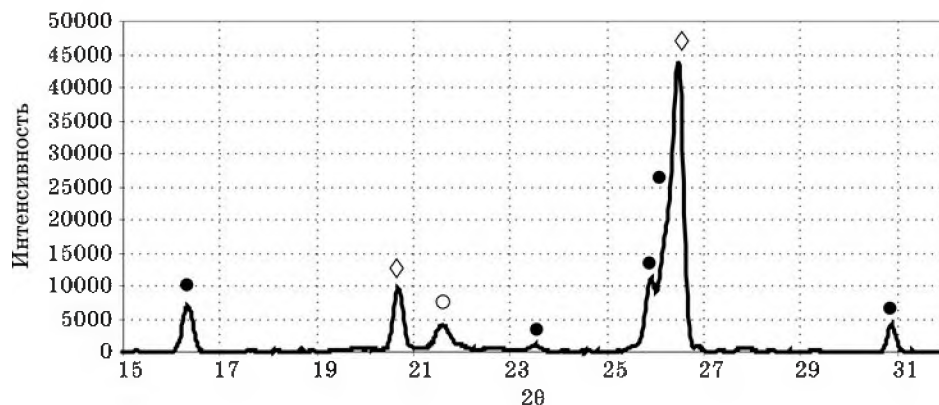


Рис. 2. Дифрактограмма алюмосиликатного материала:
● — муллит (15-0776 JCPDS), ◇ — кварц (33-1161 JCPDS),
○ — кристобалит (27-0605 JCPDS)

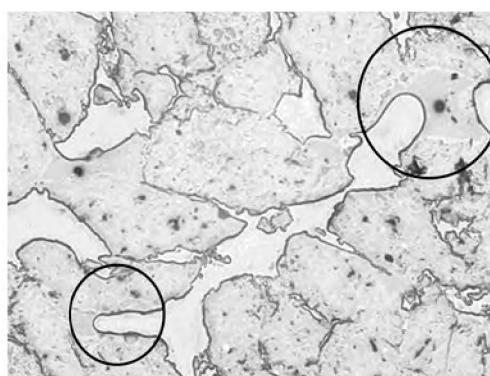
сложной конфигурации (рис. 1, б). Наиболее крупные, достаточно протяженные поры расположены по границам зерен.

Получаемый в результате высокотемпературного спекания алюмосиликатный материал по данным рентгеновского фазового анализа включает в себя кварц, муллит и кристобалит (рис. 2).

Вид контактов между частицами в пористой алюмосиликатной керамике, изображения которых представлены на рис. 3, позволяет допустить, что они образованы в результате наличия жидкой фазы. Объяснить наличие жидкой фазы в наблюдаемом количестве при температуре спекания 1150 °С можно присутствием глазури, которой покрыт фарфоровый бой, используемый в качестве исходного сырья для изготовления пористых алюмосиликатных материалов. Образование протяженных контактных областей по механизму жидкофазного спекания играет, очевидно, ведущую роль в придании материалу необходимых прочностных свойств.



а



б

Рис. 3. Контактобразование в алюмосиликатных материалах при спекании (1150 °С):
а — излом, растровый электронный микроскоп; б — шлиф, оптический микроскоп

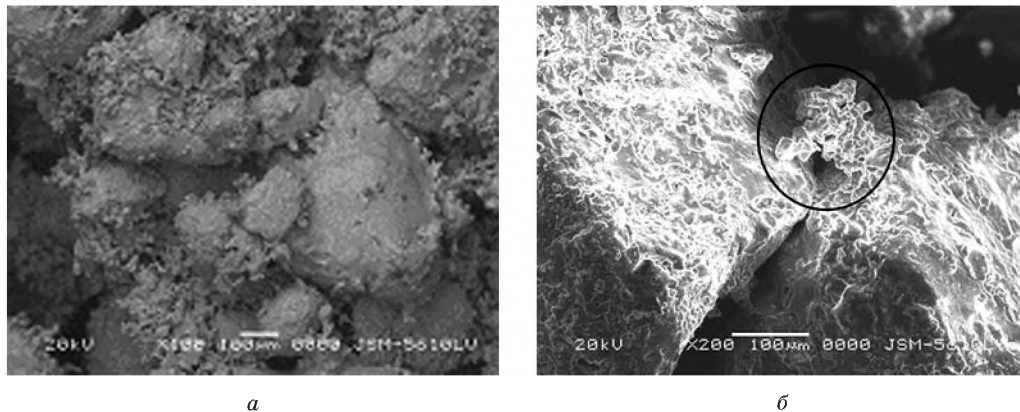


Рис. 4. Электронно-микроскопические снимки разных участков (а, б) термообработанной при 1150 °С механической смеси алюмосиликатного порошка с каолиновым глинистым сырьем, растровый электронный микроскоп

Результаты исследований различных стадий изготовления пористой алюмосиликатной керамики показывают комплексный характер формирования межчастичных контактов. Каолиновое глинистое сырье также является важным контактообразующим материалом в исследуемой системе. Частицы алюмосиликатного порошка при спекании активно с ним взаимодействуют. На рис. 4 можно наблюдать многочисленные контакты, образованные дисперсными частицами глины с частицами алюмосиликатного порошка, которые, несомненно, положительно сказываются на прочностных свойствах керамического материала.

Кроме того, участвующее в процессе «цементирования» алюмосиликатных частиц глинистое сырье в связи с высокой дисперсностью частиц способствует формированию сложной «ажурной» структуры порового пространства (рис. 5, а) и получению материала с развитым рельефом поверхности (рис. 5, б). Последнее обстоятельство важно при использовании алюмосиликатной керамики в качестве носителя биоцидных комплексов.

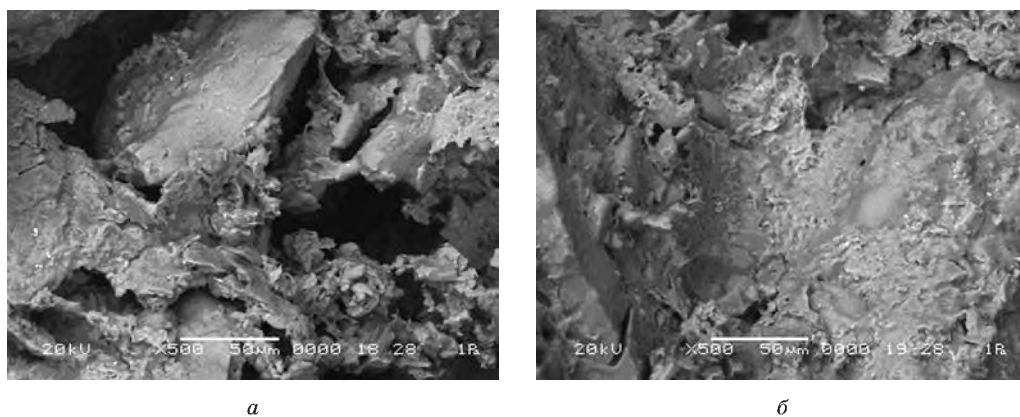


Рис. 5. Структура порового пространства алюмосиликатного материала: а — поровое пространство; б — рельеф поверхности, растровый электронный микроскоп

Структура пористых алюмосиликатных материалов, поверхность которых модифицирована серебром, представлена на рис. 6 и 7.

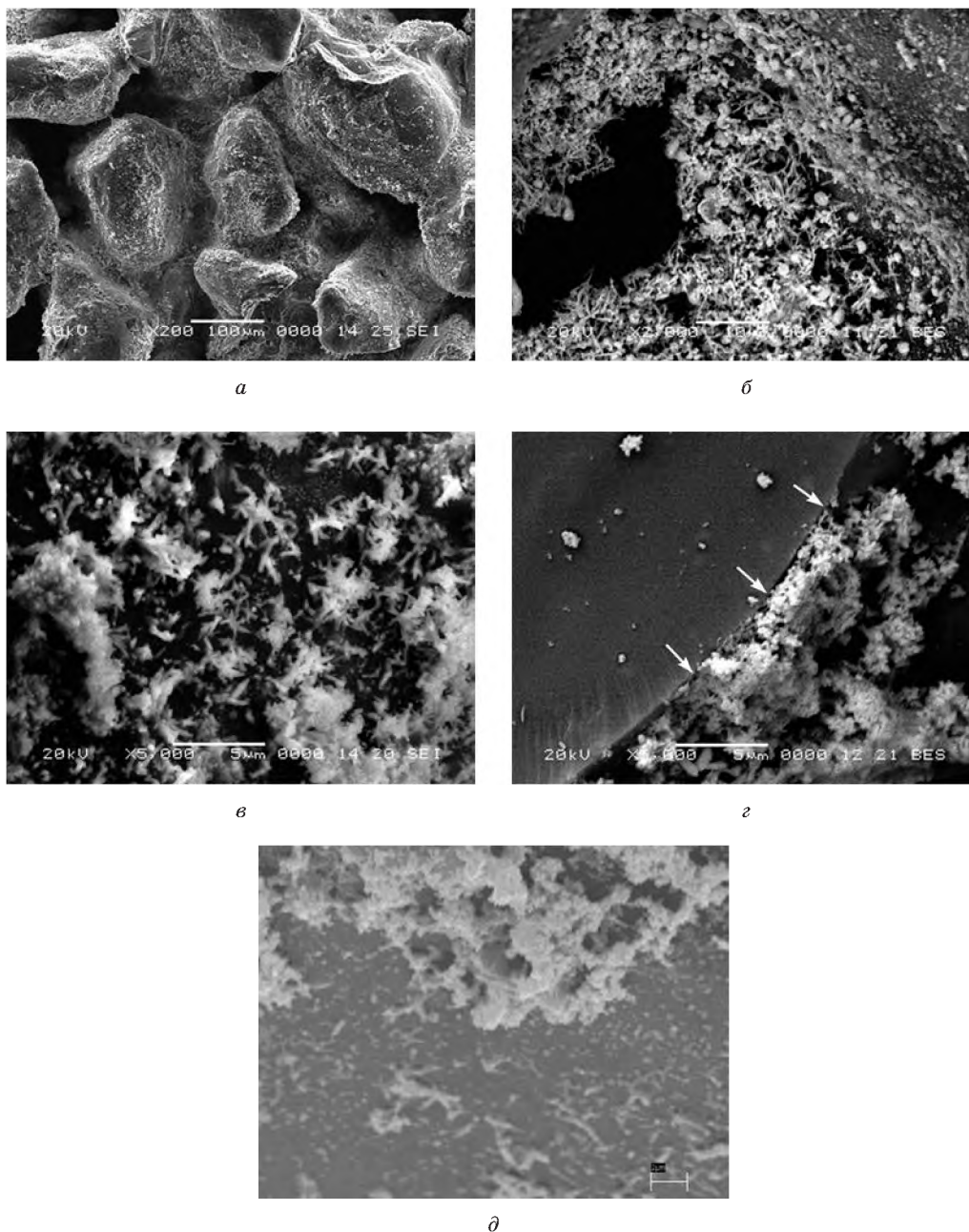


Рис. 6. Структура модифицированного алюмосиликатного материала.
Содержание Ag $5 \cdot 10^{-6}$ г/см²:
а—в, д — поверхность, е — излом, растровый электронный микроскоп

Процесс модификации приводит к формированию нанодисперсных осадков серебра на пленочном носителе-связке TiO_2 , конфигурация которых определяется рядом технологических факторов (состав модифицирующего раствора, время выдержки, температурные условия формирования и т. д.).

На рис. 6 представлена структура алюмосиликатного материала, модифицированного комплексами серебра при минимальном содержании связки TiO_2 . Нанодисперсные осадки (рис. 6, *д*) достаточно равномерно распределены по поверхности керамики (рис. 6, *а*) и образуют дендриты (рис. 6, *в*) с особо разветвленной структурой в поровом пространстве (рис. 6, *б*), где наблюдаемая концентрация осадков значительно выше, чем в среднем по поверхности. Образованию «ажурной» структуры осадков серебра в порах (рис. 6, *б*) способствуют: локально повышенное содержание агентов благодаря фильтрации раствора; возможность более продолжительного структурообразования вследствие медленного испарения жидкости; малое содержанием связки. В рассматриваемом образце (рис. 6) пленка TiO_2 не визуализируется и не является препятствием для роста дендритов. Внешний вид осадков, а также специфика их образова-

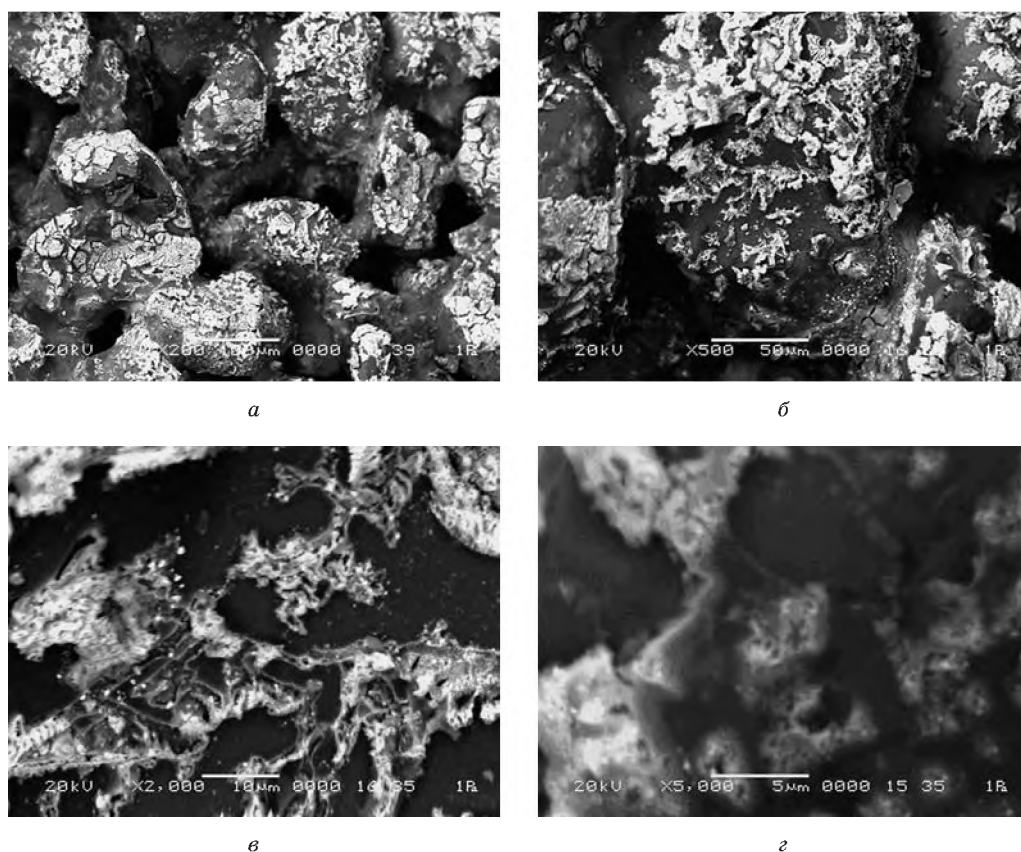


Рис. 7. Структура разных участков (*а—г*) поверхности модифицированного алюмосиликатного материала. Содержание $\text{Ag } 20 \cdot 10^{-6} \text{ г/см}^2$, растровый электронный микроскоп

ния в поровом пространстве создает предпосылки к использованию модифицированного материала при стерилизующей фильтрации.

Увеличение содержания серебра в модифицирующем растворе при одновременном увеличении связки в 2 раза приводит к образованию на поверхности алюмосиликатной керамики комплексов иной, более грубой структуры (см. рис. 7). Связка, которая образует пленочное покрытие и хорошо идентифицируется на рис. 7, *г*, препятствует образованию разветвленных пространственных Ag-структур в порах и формирует на поверхности частиц керамики неравномерное «островковое» покрытие.

В табл. 1 приведены результаты определения концентрации клеток и условного содержания лактата (объем пошедшей на титрование щелочи) в одном из экспериментов по определению антимикробной активности образцов керамических фильтров.

Таблица 1

Показатели антимикробной активности образцов керамических фильтров
по отношению к бактериям *L. lactis* subsp. *lactis* 407/1

Длительность инкубирования, ч	Модификатор	Концентрация бактерий, КОЕ/мл	Объем пошедшей на титрование щелочи, мл
0,5	Исходный образец	$8,4 \cdot 10^4$	1,2
	Серебро, $20 \cdot 10^{-6}$ г/см ²	$2,3 \cdot 10^4$	1,2
	Серебро, $5 \cdot 10^{-6}$ г/см ²	$2,1 \cdot 10^4$	1,2
	БПГМГ	$2,6 \cdot 10^4$	1,2
11,0	—	$5,3 \cdot 10^8$	4,4
	Серебро, $20 \cdot 10^{-6}$ г/см ²	$8,4 \cdot 10^6$	1,7
	Серебро, $5 \cdot 10^{-6}$ г/см ²	$1,3 \cdot 10^5$	1,2
	БПГМГ	$2,3 \cdot 10^8$	2,0
48,0	—	$3,2 \cdot 10^9$	6,9
	Серебро, $20 \cdot 10^{-6}$ г/см ²	$1,6 \cdot 10^9$	5,6
	Серебро, $5 \cdot 10^{-6}$ г/см ²	$2,6 \cdot 10^5$	1,2
	БПГМГ	$2,4 \cdot 10^9$	5,9

Как следует из представленных результатов, лучшими антимикробными свойствами характеризуются образцы фильтров, содержащие серебро: на их поверхности после адсорбции содержалось наименьшее количество жизнеспособных клеток бактерий, в результате чего после перенесения отмытых фильтров в питательную среду и инкубирования концентрация жизнеспособных клеток в отмеченных суспензиях была на 2—3 порядка ниже, чем в контрольной суспензии. Эти выводы подтверждают и результаты титрования молочной кислоты, накопившейся в культуральных жидкостях лактококков: объем щелочи, пошедшей на титрование, для образца, содержащего $5 \cdot 10^{-6}$ г/см² (см. рис. 6), практически не изменился даже через 48 ч инкубирования, что свидетельствует о низкой метаболической активности бактерий в суспензии с этим образцом.



Рис. 8. Модули на основе пористых алюмосиликатных элементов для стерилизующей очистки культуральных жидкостей

Таким образом, из четырех испытанных образцов керамических фильтров только образцы, модифицированные серебром, обладают выраженной антибактериальной активностью. Эти образцы ингибируют рост молочнокислых бактерий, а также их метаболическую активность, что особенно четко проявляется для фильтра с содержанием нанодисперсных частиц серебра $5 \cdot 10^{-6}$ г/см².

Для оценки характеристик при стерилизующей фильтрации пористых алюмосиликатных элементов, модифицированных серебром, были разработаны и изготовлены специальные модули (рис. 8).

В модуле расположены 8 фильтроэлементов диаметром 16 мм и длиной 250 мм. Общая площадь фильтрации со-

ставляла 0,01 м². В качестве объектов исследования были использованы культуральные жидкости бифидобактерий из коллекции лаборатории молочнокислых и бифидобактерий Института микробиологии НАН Беларуси. При рабочем давлении 0,05 МПа производительность модуля по фильтрату находилась в пределах 750—1200 л/м² ч. Результаты экспериментов представлены в табл. 2. Следует отметить, что несмотря на высокую биоцидную активность в статических условиях, образцы, модифицированные серебром с низким содержанием связки (рис. 6), оказались малоустойчивыми при динамических нагрузках. Комплексы серебра недостаточно прочно закреплены на поверхности алюмосиликатной матрицы (рис. 6, г) и выносятся потоком фильтрата.

Таблица 2

Показатели степени очистки алюмосиликатными керамическими фильтроэлементами культуральных жидкостей от бифидобактерий *

Материал фильтроэлемента	Производительность по фильтрату, л/м ² · ч	Концентрация биомассы на входе в модуль, мг/л	Концентрация биомассы на выходе из модуля, мг/л	Время от начала фильтрации, мин
Алюмосиликатная керамика	1250	1,99	0,86	20
Алюмосиликатная керамика	1100	1,99	0,98	120
Алюмосиликатная керамика	900	1,99	1,00	215
Алюмосиликатная керамика, модифицированная серебром	870	0,84	0,09	20
Алюмосиликатная керамика, модифицированная серебром	800	0,84	0,12	120
Алюмосиликатная керамика, модифицированная серебром	750	0,84	0,21	215

Примечание. * Эксперименты по оценке степени очистки культуральных жидкостей керамическими фильтроэлементами проведены сотрудниками лаборатории молочнокислых и бифидобактерий Института микробиологии НАН Беларуси Н. А. Головневой и В. А. Щетко.

Как показали проведенные испытания, керамические материалы с Ag-содержащими нанодисперсными структурными образованиями обладают выраженной антибактериальной активностью. Они способны ингибировать рост молочнокислых бактерий и их метаболическую активность. Керамические фильтроэлементы, модифицированные серебром, обеспечивают повышение качества очистки культуральных жидкостей. В то же время они не обеспечивают полной стерилизации фильтрата. Дальнейшие усилия исследователей будут направлены на изменение структуры и морфологии модифицированных материалов с целью повышения качества очистки.