

ОПТИМИЗАЦИЯ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА КОМПОЗИЦИОННОГО СОРБЕНТА

vesentsev@bsu.edu.ru

**Везенцев А.И., д-р техн. наук, проф.,
Тохтарь В.К., д-р биол. наук, проф.,
Коробов В.А., д-р с-х. наук, проф.,
Буханов В.Д., канд. вет. наук, доц.,
Перистый В.А., канд. техн. наук, проф.,
Соколовский П.В., аспирант**

*Белгородский государственный национальный
исследовательский университет*

Аннотация. В данной статье представлены результаты экспериментальных исследований, выполненных в 2015 году по хозяйственному договору, рассчитанному на 2014 – 2016 гг. НК №14-43-08021\15 от 08.06.2015 на тему: Исследование процессов фазо- и структурообразования, протекающих при пиролизе растительных отходов агропромышленного комплекса Белгородской области, экранированных местными монтмориллонит содержащими глинами и изучение влияния физико-химических параметров процесса синтеза эффективных композиционных сорбентов на поглощение тяжелых металлов, патогенных и условно-патогенных бактерий из водных растворов и очистку плодородных почв от пестицидов. В рамках второго этапа НИР проведена детализация и расширенное изучение процессов фазо- и структурообразования при пиролизе растительного отходов, экранированных монтмориллонитовой глиной, выявлены оптимальные условия синтеза более совершенных композиционных сорбентов, выявлены изменения их сорбционных свойств по отношению к ионам тяжелых металлов, условно-патогенным и патогенным бактериям, пестицидам в зависимости от вещественного состава исходных ингредиентов, массового соотношения компонентов (отходы растениеводства : монтмориллонит содержащая глина), температуры и продолжительности пиролиза и влияния парогазовой активации, размера частиц сырьевых материалов. Исследовано влияние величины электрокинетического потенциала исходных ингредиентов и экспериментальных композитов на их сорбционную и бактериостатическую активность. Проведена оценка эффективности влияния разрабатываемых композиционных сорбентов, на модельные

виды растений с использованием листовой диагностики методами ИК-спектроскопии. Выявлены оптимальные дозы внесения композиционного сорбента в почву для детоксикации пестицида сплошного действия Торнадо.

Ключевые слова: отходы растениеводства, агропромышленный комплекс, монтмориллонит содержащие глины, синтез, пиролиз, механизм сорбции, экология, ионы железа, патогенные бактерии, гербицид сплошного действия, органические красители, композиционный сорбент.

Материалы и методы исследования.

В качестве сырьевых материалов для получения композиционных сорбентов использовалась монтмориллонит содержащая глина Белгородской области месторождения «Нелидовка» (Корочанский район) и растительные отходы агропромышленного комплекса Белгородской области (лузга семян подсолнечника). Вещественный состав исследуемых материалов представлены в отчете по гранту за 2014 год [1]. Для исследования были получены образцы исходной и термообработанной глины при температурах 550 и 650°C. Причем термообработка глины проводилась совместно с композиционным сорбентом, полученным по разработанному в данной работе энергоэффективному способу получения углерод содержащих сорбентов. Особенность способа заключается в том, что пиролиз растительных отходов происходит в воздушной (окислительной) среде. Это достигается путем формирования композита из растительных отходов, экранированных монтмориллонит содержащей глиной непосредственно перед карбонизацией. Монтмориллонит содержащая глина покрывает поверхность растительных отходов, тем самым ограничивает доступ кислорода, за счет чего пиролиз происходит в воздушной (окислительной) среде. Известны способы получения углерод содержащих сорбентов основанные на карбонизации растительного сырья в среде выделяющихся при пиролизе газов (пиролизных печах, ретортах) [2], в среде инертных газов [3] и путем окисления [4-6]. Разработанный способ получения углерод содержащих сорбентов предложен впервые в мире. Комплексное использование местных монтмориллонит содержащих глин в сочетании с отходами растениеводства приводит к снижению температуры синтеза сорбционно-активных материалов на 300 - 350 градусов Цельсия по сравнению с температурой, необходимой для получения традиционного активного угля, что позволит классифицировать указанные материалы и

способ их получения как энергосберегающие. Проведены поисковые исследования, доказывающие патентную чистоту данной разработки, как в России, так и за рубежом. На способ получения композиционного сорбента зарегистрировано ноу-хау и подана заявка на патент РФ.

Карбонизация лузги семян подсолнечника проводилась по стандартной технологии сухой перегонки растительного сырья. Парогазовая обработка композиционного сорбента, проводилась водяным паром при температуре кипения воды при атмосферном давлении.

Экспериментальные образцы промаркированы следующим образом: исходная глина – Г, глина термообработанная при 550°C (глина находилась в верхнем слое при термической обработке композиционного сорбента, служила для ограничения доступа воздуха и подвергалась воздействию, выделяющихся газов) – Г550, глина термообработанная при 650°C (глина находилась в верхнем слое при термической обработке композиционного сорбента, служила для ограничения доступа воздуха и подвергалась воздействию, выделяющихся газов) – Г650, исходная лузга семян подсолнечника – ЛП, карбонизированная лузга семян подсолнечника при температуре 550°C и массовом соотношении глина : лузга семян подсолнечника – 1/2 – КЛП550, активированный уголь из лузги семян подсолнечника, полученный при температуре 550°C и подвергнутый парогазовой обработке при температуре кипения воды при атмосферном давлении – АЛП550, композиционный сорбент, полученный при температуре 450°C и массовом соотношении глина : лузга семян подсолнечника – 1/2 – КС450, композиционный сорбент, полученный при температуре 550°C и массовом соотношении глина : лузга семян подсолнечника – 1/2 – КС550, композиционный сорбент, полученный при температуре 650°C и массовом соотношении глина : лузга семян подсолнечника – 1/2 – КС650.

Сорбционные характеристики по отношению к органическим красителям метиленовому голубому и конго красному, а также к ионам железа (III) определяли спектрофотометрическим способом. Концентрация модельных растворов метиленового голубого и конго красного в эксперименте составляла 20 мг/мл, масса навески сорбентов - 1 г, объём рабочего раствора 20 мл, время контакта 24 ч, повторность трёхкратная. Для выявления максимальной концентрации метиленового голубого и конго красного, при которой композиционный сорбент работает хорошо, концентрацию красителей увеличивали до 200 мг/мл.

Концентрация модельного раствора с ионами железа (III) составляла 5 мг/мл, масса навески сорбентов – 1 г, объем сорбата 50 мл.

Оценку очищающих свойств почвы от гербицидов экспериментальными адсорбентами проводили в вегетационном опыте с соей. В качестве гербицида использовали гербицид сплошного действия Торнадо. Норму расхода гербицида брали согласно общепринятым рекомендациям [7]. Опыт закладывался в следующих вариантах:

1. Контроль (препараты в почву не вносились);
2. Торнадо (из расчета 0,02 мл/л);
3. Торнадо + композиционный сорбент (КС), 100 г на 2 кг почвы;
4. Торнадо + композиционный сорбент (КС), 200 г на 2 кг почвы;
5. Торнадо + композиционный сорбент (КС), 300 г на 2 кг почвы;
6. Торнадо + композиционный сорбент (КС), 50 г и монтмориллонитовая глина, 50 г на 2 кг почвы;
7. Торнадо + композиционный сорбент (КС), 50 г и монтмориллонитовая глина, 100 г на 2 кг почвы;
8. Торнадо + композиционный сорбент (КС), 50 г и монтмориллонитовая глина, 200 г на 2 кг почвы.

Для оценки бактерицидного действия и сорбционной способности сорбентов использовали метод конфокальной лазерной сканирующей микроскопии [8] и флуоресцентный зонд в виде 5-карбокситфлуоресцеин диацетата (5-CARBOXYFLUORESCCEIN DIACETATE, C4916SIGMA-ALDRICH) [9]. Из стоковых растворов сорбента (8 образцов) шестикратно отбирали по 10 мкл суспензии, каждую пробу внесли в отдельные чашки Петри диаметром 35 мм с центральным отверстием и покровным стеклом (SPL Lifesciences). Стоковые растворы флуоресцентного зонда были приготовлены по следующей схеме: 5 мг 5-карбокситфлуоресцеин диацетата растворяли в 1,1 мл диметилсульфоксида (DMSO) для получения 10 мМ раствора флуоресцентного зонда [10]. Затем в чашку Петри добавляли 180 мкл раствора Дюльбекко (ПанЭко) и 10 мкл флуоресцентного зонда, после перемешивания пробы помещали в термостат и инкубировали при +37°C в течение 30 мин.

После истечения времени инкубации чашку Петри помещали на предметный столик конфокального лазерного сканирующего микроскопа Nikon DIGITAL ECLIPSE C1 plus, сканирование образцов осуществляли при длине волны 488 нм. По результатам конфокальной лазерной сканирующей микроскопии определяли количество живых клеток в поле зрения в объеме исследуемой пробы.

Определение чувствительности эталонных тест-культур микроорганизмов (*Escherichia coli* ATCC 25922, *Salmonella typhimurium*

ATCC 14 028, *Staphylococcus aureus* ATCC 25923) к разработанным сорбционно-активным материалам проводили общепринятым методом двойных последовательных разведений препаратов в жидкой питательной среде. Разведение исследуемых сорбентов осуществляли в мясопептонном бульоне (МПБ). Каждый ряд разведений состоял из 5 пробирок, содержащих по 5 мл МПБ. В первой пробирке концентрация сорбента составляла 200 мг/мл МПБ, а в последующих в два раза меньше. Предварительно подготовленные навески сорбентов помещали в пробирки в следующем количестве: в первую пробирку 1,0; во вторую – 0,5; в третью – 0,25; в четвертую – 0,125; в пятую – 0,0625 г. Далее пробирки с навесками сорбентов подвергали стерилизации в сушильном шкафу при температуре 160°C в течение 20 мин. Далее в каждую пробирку вносили 5 мл стерильного МПБ и 0,1 мл используемой суточной культуры бактерий (1 млн микробных клеток), что составляло 200000 микробных клеток на 1 мл МПБ ($2 \cdot 10^5$ колониеобразующих единиц в 1 мл МПБ). При этом концентрация сорбента в МПБ с первой по пятую пробирку каждого ряда соответственно составляла: 200, 100, 50, 25, 12,50 мг/мл. 6-ая и 7-ая пробирки ряда были контрольными. В 6-ой пробирке содержалось только 5 мл МПБ, а в 7-ой – 5 мл МПБ и 1 млн микробных клеток используемой эталонной тест-культуры.

Во второй контрольный ряд идентичных разведений сорбента в 5 мл МПБ (5 пробирок) эталонный штамм бактерий не вносили.

Для определения физиологических параметров модельных растений использовался метод листовой ИК-спектроскопии.

Результаты исследований и их обсуждение.

Установление оптимальных физико-химических параметров получения композиционных сорбентов.

Первая серия экспериментов проведена с целью определения выхода продукта при постоянном массовом соотношении глина : лужга семян подсолнечника – 1/2 и продолжительности изотермической стадии термообработки – 1 час. Результаты экспериментальных исследований приведены на рис. 1.

На основании экспериментальных данных установлено, что при повышении температуры изотермической стадии термообработки, выход конечного продукта уменьшается (рис. 1). При температуре 200°C выход продукта составляет 99 масс. %. Дальнейшее повышение температуры до 350°C приводит к резкому снижению выхода продукта до 93,53 масс. %. Продукты термической обработки в интервале температуры 200 – 350°C начинают обугливаться. Это связано с началом

протекания процесса разложения гемицеллюлозы и отдельных фрагментов лигнина с образованием низкомолекулярных продуктов пиролиза (вода, оксиды углерода, метанол, уксусная кислота и др.). В интервале температур 350 – 450°C наблюдается уменьшение выхода продукта до 92,1 масс. %. Происходит активное выделение газов, что свидетельствует об интенсивном распаде целлюлозы и лигнина с образованием основной массы продуктов распада и формировании структуры угольного остатка. В интервале температур 450 – 650°C выход продукта уменьшается незначительно с 92,31 до 91,35 масс.%. На данной стадии происходит отщепление остаточных функциональных групп от углеродного скелета; эндотермические и экзотермические реакции идут параллельно, поэтому выход продукта уменьшается незначительно.

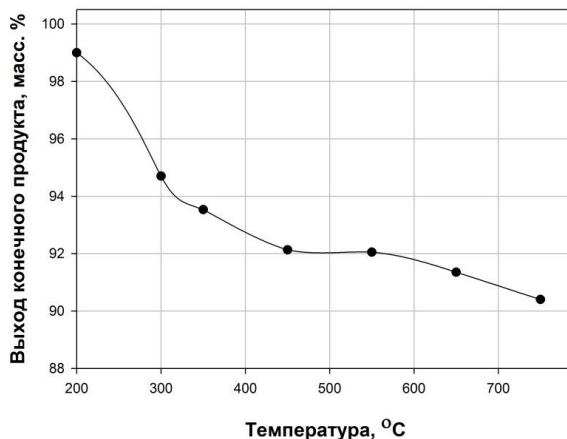


Рисунок 1 – Зависимость выхода конечного продукта от температуры изотермической стадии термообработки

При повышении температуры до 750°C значительного уменьшения выхода продукта не наблюдается, что свидетельствует о завершении процесса карбонизации растительного сырья. Дальнейшее повышение температуры не целесообразно, так как оно приводит к увеличению зольности продукта и как следствие уменьшению его выхода.

Вторая серия экспериментов проведена с целью определения оптимального массового соотношения глина: лузга семян подсолнечника и температуры термообработки, обеспечивающих лучший выход конечного продукта (рис. 2). На основании

экспериментальных исследований установлено, что при температурах термической обработки 300 – 350°C массовое соотношение глина: лузга семян подсолнечника не оказывает существенного влияния на выход конечного продукта (в указанном интервале температур величина выхода конечного продукта изменяется от 94,0 до 92,4 масс. %). При температурах 450 – 650°C влияние массового соотношения ингредиентов наиболее заметно. При уменьшении массового соотношения глина: лузга семян подсолнечника до 1/3 при температурах 300 – 650°C выход конечного продукта уменьшается на 1,6 – 2,55 масс. %, а при температуре 750°C выход продукта снижается на 8,6 масс. %. Резкое снижение выхода конечного продукта при температуре изотермической стадии пиролиза 750°C можно объяснить высоким уровнем обгара растительных отходов и удалением кристаллохимической (конституционной) воды из кристаллической решетки слоистых силикатов и прежде всего монтмориллонита.

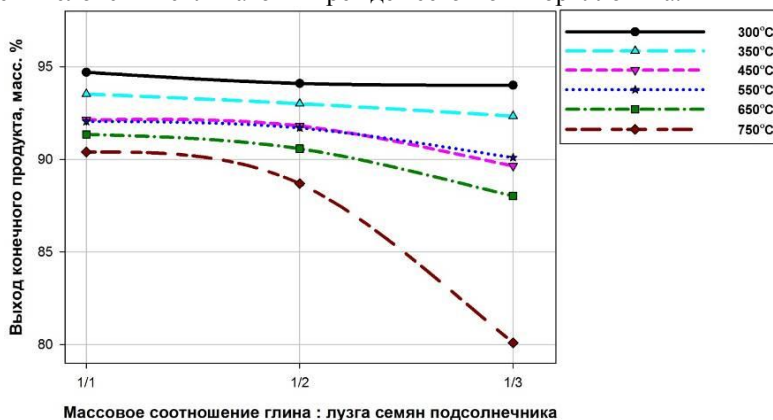


Рисунок 2 – Зависимость выхода конечного продукта от массового соотношения компонентов – монтмориллонитовая глина : лузга семян подсолнечника и температуры термообработки

В качестве критериев оценки качества полученных продуктов использована их сорбционная способность по отношению к органическим красителям. Третья серия экспериментов проведена с целью определения эффективности очистки модельных водных растворов от метиленового голубого (МГ) (рис. 3) и конго красного (КК) (рис. 4) в зависимости от массового соотношения компонентов – монтмориллонитовая глина: лузга семян подсолнечника и температуры

изотермической стадии пиролиза. Выбраны красители, обладающие разными знаками зарядов поверхности, что позволяет судить о наличии активных центров с отрицательным и положительным электрокинетическим потенциалом в композиционных сорбентах.

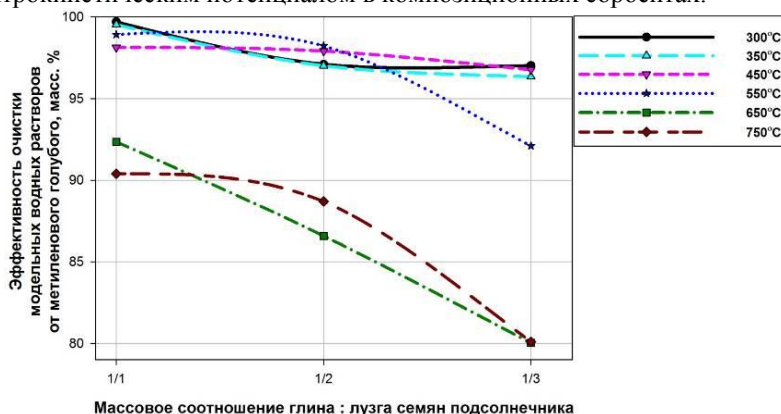


Рисунок 3 – Зависимость эффективности очистки модельных водных растворов от метиленового голубого от массового соотношения компонентов – монтмориллонитовая глина: лузга семян подсолнечника и температуры термообработки, исходная концентрация МГ – 200 мг/мл

Установлено, что композиционные сорбенты, полученные при температурах 650 – 750°C (рис. 3) имеют эффективность очистки модельных водных растворов от метиленового голубого значительно ниже, чем при температурах 300 – 550°C. Это связано с тем, что при указанных температурах происходит разрушение кристаллических решеток глинистых минералов, которые играют существенную роль в сорбции катионных красителей. Значение величины электрокинетического потенциала экспериментальных сорбентов (табл. 1) подтверждает данный вывод. Исходная глина без термообработки имеет больший по абсолютной величине отрицательный электрокинетический потенциал.

По отношению к конго красному наблюдается обратная ситуация (рис. 4), в сорбции конго красного (анионный краситель) основную роль играет карбонизированная лузга семян подсолнечника. Именно поэтому, при температуре 300 – 350°C наблюдается низкая сорбционная способность, которая свойственна монтмориллонитовой гле по отношению к анионным красителям.

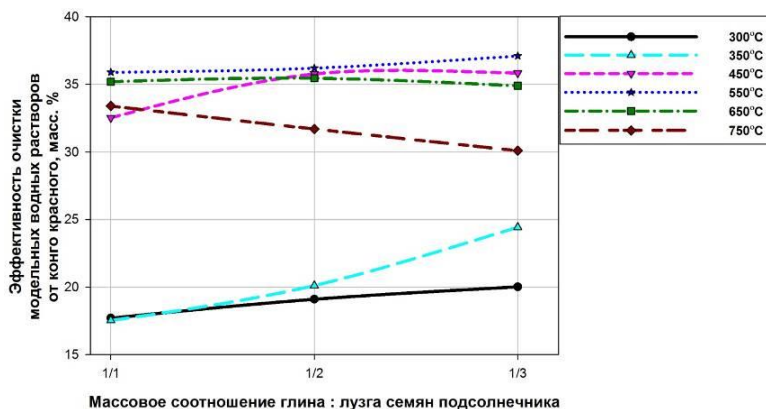


Рисунок 4 – Зависимость эффективности очистки модельных водных растворов от конго красного от массового соотношения компонентов монтмориллонитовая глина : лузга семян подсолнечника и температуры термообработки, исходная концентрация КК – 200 мг/мл

При температуре выше 450°C происходит процесс карбонизации лузги семян подсолнечника, в следствие чего сорбционная способность по отношению к конго красному увеличивается в два раза. Значения величины электрокинетического потенциала (табл. 1) коррелируют с результатами полученными спектрофотометрическим методом. Выявлено, что при концентрации метиленового голубого и конго красного 200 мг/мл композиционный сорбент способен поглотить из раствора 99,8 масс. % и 37,1 масс. % соответственно.

Парогазовая обработка композиционного сорбента водяным паром при температуре кипения воды при атмосферном давлении в течение двух часов (образец АЛП550) приводит к незначительному увеличению величины электрокинетического потенциала (табл. 1), поэтому служит исключительно для очистки конечного продукта от органических смол, выделяемых и не обугленных при пиролизе лузги семян подсолнечника.

При концентрации модельных растворов метиленового голубого и конго красного в эксперименте – 20 мг/мл, массе навески сорбентов - 1 г, объеме рабочего раствора 20 мл, времени контакта 24 ч композиционные сорбенты проявили высокую сорбционную активность по отношению к метиленовому голубому и конго красному (табл. 2).

Таблица 1 – Значение величины электрокинетического потенциала экспериментальных сорбентов.

| № п/п | Наименование образца | Величина электрокинетического потенциала, мВ |
|-------|----------------------|--|
| 1. | Г | - 22,6 |
| 2. | КЛП550 | - 24,0 |
| 3. | АЛП550 | - 25,4 |
| 4. | КС450 | - 20,1 |
| 5. | КС550 | - 17,6 |
| 6. | КС650 | - 16,9 |

Таблица 2 – Сорбционная способность сорбентов по отношению к МГ и КК.

| Образец | Конечная концентрация МГ, мг/л | Эффективность очистки модельного водного раствора МГ, % | Конечная концентрация КК, мг/л | Эффективность очистки модельного водного раствора КК, % |
|---------|--------------------------------|---|--------------------------------|---|
| Г | 0,2067 | 98,97 | 0,7877 | 96,06 |
| Г550 | 0,0405 | 99,80 | 0,1805 | 99,10 |
| Г650 | 0,0909 | 99,55 | 0,3567 | 98,22 |
| ЛП | 0,7635 | 96,18 | 9,2739 | 53,63 |
| КЛП550 | 2,4716 | 87,64 | 9,4204 | 52,90 |
| АЛП550 | 0,3068 | 98,47 | 3,9469 | 80,27 |
| КС450 | 0,1378 | 99,31 | 0,5520 | 97,24 |
| КС550 | 0,1335 | 99,33 | 0,1656 | 99,17 |
| КС650 | 0,1342 | 99,33 | 0,6391 | 96,80 |

Установлено, что минимальную эффективность очистки водных модельных растворов МГ проявляют образцы ЛП и КЛП550 – 87,64 % и 96,18 % соответственно. Образцы ЛП и КЛП550 также проявляют низкую эффективность очистки модельных водных растворов КК – 52,90 % и 53,63 % соответственно. Наивысшими показателями сорбционной активности по отношению к МГ обладают образцы Г550 и Г650 – 99,80 % и 99,55 % соответственно; по отношению к КК – образцы КС550 и Г550, которые проявляют эффективность очистки модельных водных растворов КК 99,17% и 99,10 % соответственно.

На основании выявленных закономерностей можно сделать вывод, что наиболее эффективными по отношению к метиленовому голубому (рис. 3, табл. 2) и конго красному (рис. 4, табл. 2) являются композиционные сорбенты, полученные при температурах 450 – 550°С и массовом соотношении глина : лузга семян подсолнечника – 1/2.

Вывод основывался как на показателях сорбционной активности, так и на экономической целесообразности, обусловленной тем, что в Белгородской области большое количество лузги семян подсолнечника накапливается маслоэкстракционными предприятиями (более 5000 тонн в год), которую необходимо утилизировать. Нами предложен способ получения углерод содержащих композиционных сорбентов, который позволяет получить новый высокоэффективный продукт, а также решить проблему вторичного использования лузги семян подсолнечника.

Максимальной эффективностью сорбции ионов железа (III) при концентрации в модельном растворе 5 мг/мл обладает обогащенная глина месторождения Нелидовка Белгородской области – 99,3 масс. %. Эффективность сорбции ионов железа (III) композиционным сорбентом максимальна при массовом соотношении глина : лузга семян подсолнечника – 1/1 и температуре термообработки до 300°C – 98,2 масс. %, при увеличении содержания лузги семян подсолнечника и температуры термической обработки эффективность сорбции уменьшается до 80 масс. %. На основании экспериментальных исследований показано, что для очистки воды от ионов железа (III) лучше использовать обогащенную глину месторождения Нелидовка Белгородской области.

Результаты исследования гранулометрического состава исходных и конечных продуктов методом лазерного анализа дисперсного состава твердых материалов показали, что размер частиц представленных образцов находился в диапазоне 2 – 30 мкм.

Исследование процессов, протекающих при получении композиционных сорбентов.

В рамках второго этапа НИР детализированы процессы, протекающие при карбонизации растительных отходов агропромышленного комплекса Белгородской области (лузга семян подсолнечника) экранированных местными монтмориллонит содержащими глинами, определена стадийность указанных процессов. Показано, что при температуре 100 – 450°C происходит дегидратация и частичная дегидроксилизация монтмориллонита, как слоистого силиката структурного типа 2:1 с разбухающей кристаллической решеткой, разложение лигнина и целлюлозы, содержащихся в растительных отходах, затем происходит выделение углекислого газа и водяного пара, выделение органических смол. Спустя 1,5 часа в интервале температур 450 – 750 °C происходит выгорание органических

веществ, содержащихся в исходном сырье, выделение горючих веществ (CH_4 , CO , H_2), коксообразование, полная дегидроксилизация слоистых силикатов, формирование микро-мезопористой структуры сорбента. Методом просвечивающей электронной микроскопии сверхвысокого разрешения (аналитический просвечивающий электронный микроскоп сверхвысокого разрешения Technai G2F20 S-Twin с энергодисперсионным анализатором EDAX) установлено, что в процессе пиролиза лузги семян подсолнечника, экранированной монтмориллонитовой глиной, происходит модифицирование поверхности кристаллической решетки монтмориллонита с сохранением параметров элементарной ячейки ($a = 0,518$ нм, $b = 0,920$ нм, $c = 1,400$ нм) за счет взаимодействия продуктов разрушения кристаллической решетки монтмориллонита как слоистого силиката структурного типа 2:1 с разбухающей кристаллической решеткой с газообразными продуктами пиролиза растительных отходов. Минералы, входящие в состав монтмориллонитовой глины покрывают частицы карбонизированной лузги семян подсолнечника. Методом энергодисперсионного анализа установлено, что происходит обогащение поверхности кристаллической решетки монтмориллонита углеродом (до 50 масс. %), находящемся в sp^2 -модификации, со структурой неупорядоченного графита, о чем свидетельствует анализ точечных микроэлектроннограмм исследованных образцов (рис. 5).

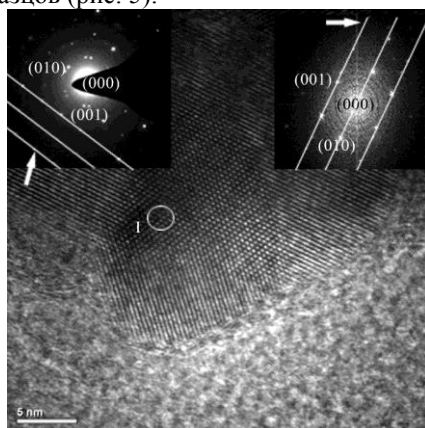


Рисунок 5 – Микрофотография атомарного разрешения кристалла монтмориллонита: I – область съемки микродифракционных картин; стрелкой указана решетка углерода sp^2 -модификации

Сорбционные характеристики экспериментальных сорбентов.

Выявлено влияние экспериментальных композиционных сорбентов на рост и развитие микроорганизмов. Бактериостатическая активность доказана методом двойных последовательных разведений препаратов в жидкой питательной среде. Определены бактерицидные свойства композиционных сорбентов по отношению к условно-патогенным и патогенным микроорганизмам (*Escherichia coli* ATCC 25922, *Salmonella typhimurium* ATCC 14 018, *Staphylococcus aureus* ATCC 25923), при этом выявлено, что на количество живых микроорганизмов существенное влияние оказывает температура изотермической стадии синтеза сорбента. Разработанные формы композиционных сорбентов подавляют рост эшерихий, сальмонелл и золотистого стафилококка в концентрациях от 50 до 200 мг/мл мясоептонного бульона. Установлено, что активированный уголь марки МС, изготавливаемый в Перми ЗАО «МЕДИСОРБ», неосмектин – производитель ОАО «Фармстандарт», Россия, смекта – производитель Ipsen Pharma, Франция, а также нативная и обогащённая глины месторождений Белгородской области не оказывают бактериостатического действия на эталонные тест-культуры эшерихий, сальмонелл и золотистого стафилококка при данных концентрациях.

Исследования бактерицидных свойств методом конфокальной лазерной сканирующей микроскопии показали, что микроорганизмы *Escherichia coli* обладают хорошей адгезией к частицам композиционного сорбента с размерами частиц от 2 мкм до 30 мкм. В указанном эксперименте наибольшей бактерицидной активностью к *Escherichia coli* обладал образец глины, модифицированной продуктами пиролиза лузги семян подсолнечника при температуре 650°C.

Определена эффективность детоксикации почв от остатков пестицидов (гербицид сплошного действия Торнадо) при внесении композиционных сорбентов. Выявлены оптимальные дозы внесения композиционного сорбента в почву для детоксикации пестицида сплошного действия Торнадо в вегетационном опыте с соей сорта «Ланцетная» в горшках объемом 500 мл. Полученные результаты показали, что загрязнение почвы в опыте гербицидом сплошного действия Торнадо приводило к снижению всхожести семян сои на 16,7% по отношению к контролю. При внесении в почву композиционного сорбента наблюдается полное подавление фитоксичности гербицида Торнадо. Прохождение всех стадий вегетации у данных растений находилось на уровне контрольных (37,5 % растений имели семидоли, 62,5 % имели два настоящих листа).

Оценена эффективность влияния экспериментальных композиционных сорбентов на модельные виды растений с использованием листовой диагностики методами ИК-спектроскопии и экспериментально определено количество хлорофила, флавоноидов и азотный статус в листьях модельных растений (соя сорта «Ланцетная») в контрольной группе - 28,94; 29,10 и 1,27 условных единиц *dualex* соответственно и при внесении пестицида Торнадо совместно с композиционным сорбентом в почву - 25,5; 27,7 и 1,12 условных единиц *dualex* соответственно. Полученные данные свидетельствует о высокой эффективности связывания гербицида Торнадо, при его совместном внесении с экспериментальным сорбентом. Доказана целесообразность внесения разработанных композиционных сорбентов в почву с целью ее детоксикации.

Выводы

1. Выявлены оптимальные параметры синтеза композиционных сорбентов на основе лузги семян подсолнечника, экранированной монтмориллонитовой глиной: для очистки воды от органических красителей: метиленового голубого и конго красного рекомендуется применять композиционные сорбенты, полученные при температурах 450 – 550°C и массовом соотношении глина : лузга семян подсолнечника – 1/2; для очистки воды от ионов железа (III) целесообразно использовать обогащенную глину месторождения Нелидовка Белгородской области; для подавления роста патогенных микроорганизмов рекомендуется использовать глину, термообработанную при температуре 650°C совместно с композиционным сорбентом, имеющую размер частиц от 2 мкм до 30 мкм; для детоксикации почвы от гербицида сплошного действия Торнадо рекомендуется применять композиционные сорбенты, полученные при температуре 450 – 550°C и массовом соотношении глина: лузга семян подсолнечника – 1/2.

2. Установлено, что композиционные сорбенты проявляют высокую сорбционную активность по отношению к органическим красителям: метиленовому голубому и конго красному. При концентрации МГ и КК в модельном растворе 20 мг/л эффективность сорбции метиленового голубого достигала 99,80 масс. % (глина термообработанная при 550°C совместно с композиционным сорбентом), конго красного - 99,17 масс. % (композиционный сорбент, полученный при температуре 550°C и массовом соотношении 1/2).

3. Детализированы процессы, протекающие при карбонизации растительных отходов агропромышленного комплекса Белгородской области (лузга семян подсолнечника) экранированных местными монтмориллонит содержащими глинами, определена стадийность указанных процессов. Показано, что при температуре 100 – 450°C происходит дегидратация и частичная дегидроксилизация монтмориллонита, как слоистого силиката структурного типа 2:1 с разбухающей кристаллической решеткой, разложение лигнина и целлюлозы, содержащихся в растительных отходах, затем происходит выделение углекислого газа и водяного пара, выделение органических смол. Спустя 1,5 часа в интервале температур 450 – 750 °С происходит выгорание органических веществ, содержащихся в исходном сырье, выделение горючих веществ (CH₄, CO, H₂), коксообразование, полная дегидроксилизация слоистых силикатов, формирование микро-мезопористой структуры сорбента. Методом просвечивающей электронной микроскопии сверхвысокого разрешения (аналитический просвечивающий электронный микроскоп сверхвысокого разрешения Technai G2F20 S-Twin с энергодисперсионным анализатором EDAX) установлено, что в процессе пиролиза лузги семян подсолнечника, экранированной монтмориллонитой глиной, происходит модифицирование поверхности кристаллической решетки монтмориллонита с сохранением параметров элементарной ячейки (a = 0,518 нм, b = 0,920 нм, c = 1,400 нм) за счет взаимодействия продуктов разрушения кристаллической решетки монтмориллонита как слоистого силиката структурного типа 2:1 с разбухающей кристаллической решеткой с газообразными продуктами пиролиза растительных отходов. Минералы, входящие в состав монтмориллонитовой глины покрывают частицы карбонизированной лузги семян подсолнечника. Методом энергодисперсионного анализа установлено, что происходит обогащение поверхности кристаллической решетки монтмориллонита углеродом (до 50 масс. %), находящемся в sp²-модификации, со структурой неупорядоченного графита.

4. Установлено, что максимальной эффективностью сорбции ионов железа (III) при концентрации в модельном растворе 5 мг/мл обладает обогащенная глина месторождения Нелидовка Белгородской области – 99,3 масс. %. Эффективность сорбции ионов железа (III) композиционным сорбентом максимальна при массовом соотношении глина : лузга семян подсолнечника – 1/1 и температуре термообработки до 300°C – 98,2 масс. %, при увеличении содержания лузги семян

подсолнечника и температуры термической обработки эффективность сорбции уменьшается до 80 масс. %.

5. Выявлено, что на количество живых микроорганизмов (*Escherichia coli* ATCC 25922, *Salmonella typhimurium* ATCC 14 018, *Staphylococcus aureus* ATCC 25923) существенное влияние оказывает температура синтеза композиционного сорбента. Установлено, что разработанные формы композиционных сорбентов подавляют рост эшерихий, сальмонелл и золотистого стафилококка в концентрациях от 50 до 200 мг сорбента /мл мясopептонного бульона. Установлено, что активированный уголь марки МС, изготавливаемый в Перми ЗАО «МЕДИСОРБ», неосмектин – производитель ОАО «Фармстандарт» Россия, смекта – производитель Ipsen Pharma, Франция, а также нативная и обогащённая глины месторождения «Нелидовка» Белгородской области не оказывают бактериостатического действия на эталонные тест-культуры эшерихий, сальмонелл и золотистого стафилококка при данных концентрациях.

6. Исследования бактерицидных свойств методом конфокальной лазерной сканирующей микроскопии показали, что микроорганизмы *Escherichia coli* обладают хорошей адгезией к частицам композиционного сорбента с размерами частиц от 2 мкм до 30 мкм. Наибольшей бактерицидной активностью к *Escherichia coli* обладает глина, модифицированная продуктами пиролиза лузги семян подсолнечника при температуре 650°C.

8. Методом ИК-листовой диагностики экспериментально определено количество хлорофила, флавоноидов и азотный статус в листьях модельных растений (соя сорта «Ланцетная») в контрольной группе - 28,94; 29,10 и 1,27 условных единиц dualex соответственно и при внесении пестицида Торнадо совместно с композиционным сорбентом в почву - 25,5; 27,7 и 1,12 условных единиц dualex соответственно. Полученные данные свидетельствует о высокой эффективности связывания гербицида Торнадо, при его совместном внесении с экспериментальным сорбентом.

9. Выявлены оптимальные дозы внесения композиционного сорбента в почву для детоксикации пестицида сплошного действия Торнадо в вегетационном опыте с соей сорта «Ланцетная». Полученные результаты показали, что загрязнение почвы в опыте гербицидом сплошного действия Торнадо приводило к снижению всхожести семян сои на 16,7% по отношению к контролю. При внесении в почву композиционного сорбента наблюдается полное подавление фитоксичности гербицида Торнадо. Прохождение всех стадий

вегетации у данных растений находилось на уровне контрольных (37,5 % растений имели семидоли, 62,5 % имели два настоящих листа). Доказана целесообразность внесения разработанных композиционных сорбентов в почву с целью ее детоксикации.

На основании полученных результатов опубликовано 3 научные статьи в журналах, рекомендованных ВАК [11 - 13], 1 научная статья в журнале, входящем в индексируемую базу Scopus [14]. Получено свидетельство ноу-хау № 175 «Композиционный сорбент на основе монтмориллонитовых глин и лузги семян подсолнечника и способ его получения» (авторы: Везенцев А.И., Мухин В.М., Соколовский П.В., Гурьянов В.В., Буханов В.Д.) от 26.11.2014 г. и подана заявка на патент РФ № 2015113294 «Способ получения композиционного сорбента на основе минерального и растительного углеродсодержащего сырья» (авторы: Везенцев А.И., Мухин В.М., Милютин В.В., Нгуен Х.Т., Соколовский П.В., Гурьянов В.В., Буханов В.Д.) от 10.04.2015 г. Сделан устный доклад на английском языке на тему: «New energy-efficient method for producing nanostructured composite sorbent based on plant bypass and montmorillonite clay» на Международной конференции «4th Asia-Pacific Chemical and Biological Microfluidics Conferences (APCBM 2015)», г. Да Нанг, Вьетнам, 2 – 6 ноября 2015 г.

Исследования выполнены при финансовой поддержке РФФИ и Правительства Белгородской области в рамках проекта №14-43-08021 «р_офи_м» от 08.06.2015.

Список литературы:

1. Везенцев А.И., Тохтарь В.К., Коробов В.А., Буханов В.Д., Перистый В.А., Соколовский П.В. Отчет о научно-исследовательской работе на тему: «Исследование процессов фазо- и структурообразования, протекающих при совместном пиролизе растительных отходов агропромышленного комплекса Белгородской области с местными монтмориллонит содержащими глинами и изучение влияния физико-химических параметров процесса синтеза эффективных композиционных сорбентов на поглощение тяжелых металлов, патогенных и условно-патогенных бактерий из водных растворов и очистку плодородных почв от пестицидов» по проекту РФФИ № 14-43-08021. 2015. 99 с.
2. Беляев Е.Ю. Получение и применение древесных активированных углей в экологических целях. // Химия растительного сырья. 2000. №2. С. 5 -15.
3. Патент РФ № 2116962 Способ получения активных углей. 1998 / В.Д. Назаров, Г.С. Сапунов.

4. Беушев А.А., Карчевский Д.Ф., Матвеев Ю.А. Влияние расхода воздуха и концентрации фосфорной кислоты на выход и свойства активированных углей, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. // Ползуновский вестник. 2006. № 2. С. 249-251.
5. Tehrani, N.F., Aznar, J.S., Kiros, Y. Coffee extract residue for production of ethanol and activated carbons. *J. Clean. Prod.* 91, 2015. pp. 64–70.
6. Гиндулин И.К., Юрьев Ю.Л., Еранкин С.В., Петров Л.А. Исследование процесса окисления активного древесного угля кислородом воздуха. // *Химия растительного сырья*. 2007. №4. С. 117–120.
7. «Государственный каталог пестицидов и агрохимикатов», разрешенных к применению на территории Российской Федерации. Москва, 2015
8. Штейн Г.И. Руководство по конфокальной микроскопии. СПб: ИНЦ РАН, 2007. 77 с.
9. Zotta T., Guidone A., Tremonte P., Parente E., Ricciardi A. A comparison of fluorescent stains for the assessment of viability and metabolic activity of lactic acid bacteria // *World Journal of Microbiology and Biotechnology*. March 2012. Vol. 28. P. 919-927.
10. Justyna Kozłowska 1, Louic S. Vermeer 1, Geraint B. Rogers 1□, Nabila Rehnnuma1, Sarah-Beth T. A. Amos 1, Garrit Koller 2, Michael McArthur 3, Kenneth D. Bruce1, A. JamesMason1. Combined Systems Approaches Reveal Highly Plastic Responses to Antimicrobial Peptide Challenge in *Escherichia coli*// *PLOS Pathogens*. May 2014, Vol. 10, pp. 1-14
11. Гевара Хуан Хосе, Везенцев А.И. Структурно-морфологические характеристики фитоминералосорбента. // *Фундаментальные исследования. Серия технические науки*. 2015. № 11. С. 44 - 48.
12. Зуев Н.П., Буханов В.Д., Хмыров А.В., Везенцев А. И., Русинов П. С., Зуев С. Н., Мартынова А. В., Горлова С. Н., Курбанов Р. З., Панькова О. Н., Зуева Е. Н. , Соколовский П. В. Фармакологическая коррекция влияния ксенобиотиков на безопасность и качество продукции птицеводства с использованием монтмориллонит содержащей глины. // *Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация*. 2015. № 3. С. 54 – 59.
13. Буханов В.Д., Везенцев А.И., Панькова О.Н., Науменко Л.И., Соколовский П.В. Влияние монтмориллонит содержащей глины на организм кур-несушек при получении экологически чистых яиц. // *Российский ветеринарный журнал. Серия сельскохозяйственные животные*. 2015. № 4. С. 8 - 11.
14. Volovicheva N., Vezentsev A., Korolkova S., Sokolovskiy P. Modified Layered Alumosilicate Nanosorbents For Water Treating. // *International Journal of Applied Engineering Research (IJAER)*. 2015. Vol.10. № 12. P. 31381-31388.