

РАЗРАБОТКА 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 процессов фазо- и структурообразования, протекающих при совместном пиролизе растительных отходов агропромышленного комплекса Белгородской области с местными монтмориллонит содержащими глинами. Установлена эффективность сорбции разработанными композиционными сорбентами патогенных и условно-патогенных микроорганизмов, ионов тяжелых металлов и органических красителей. Выявлено влияние экспериментальных сорбентов на снижение токсичности почвы для культурных растений после применения гербицидов, оценена эффективность влияния разрабатываемых композиционных сорбентов на некоторые растения с использованием листовой диагностики при помощи ИК-спектроскопии. Установлено, что композиционные сорбенты имеют высокую сорбционную способность по отношению к ионам Fe^{3+} , которая составляет 79,08–97,07%, по отношению к метиленовому голубому – 82,4 - 82,6%. Разработанные сорбенты обладают выраженной антимикробной активностью по отношению к *Enterococcus faecalis* *Proteus mirabilis*, *Pseudomonas aeruginosa* и *Salmonella typhimurium*. Экспериментальные сорбенты по сравнению с активированным углем марки МС проявляют повышенное ингибирующее действие на *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus* и *Candida albicans*. Азотный статус опытных растений имеет высокие показатели.

Ключевые слова: отходы растениеводства, агропромышленный комплекс, монтмориллонит содержащие глины, синтез, энергосберегающие наноматериалы, пиролиз, безотходные технологии,

экология, ионы тяжелых металлов, патогенные бактерии, пестициды, композиционный сорбент.

В данной статье приведены результаты экспериментальных исследований, выполненных в 2014 году по хозяйственному договору, рассчитанному на 2014 – 2016 гг № НК 14-43-08021\14 от 14 октября 2014 г 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.

Целью первого этапа указанной НИР являлось изучение процессов, происходящих при пиролизе растительных отходов агропромышленного комплекса Белгородской области с монтмориллонит содержащими глинами, влияния разработанных композиционных сорбентов на рост и развитие микроорганизмов, на сорбцию ионов тяжелых металлов и органических красителей, на токсичность почвы для культурных растений после применения гербицидов, оценка эффективности влияния разрабатываемых композиционных сорбентов на некоторые растения с использованием листовой диагностики при помощи ИК-спектроскопии.

Для уменьшения антропогенного воздействия на окружающую среду, а также для иммобилизации и предотвращения развития патогенной микрофлоры в сточных водах в НИУ «БелГУ» ведутся экспериментальные исследования по разработке эффективных композиционных сорбентов, обладающих высокой сорбционной активностью по отношению к патогенным микроорганизмам, органическим отходам сельскохозяйственных предприятий области, а также водорастворимым неорганическим отходам (ионы тяжелых металлов), поступающим в окружающую среду, прежде всего из горно-металлургических предприятий области. Сорбент представляет собой композиционный сорбционно-активный материал на основе специальных монтмориллонит содержащих глинистых пород Белгородской области, а также активированного угля, полученного из лузги семян подсолнечника или шелухи гречихи [1-4]. Практическое использование глинистого сырья обусловлено его доступностью, дешевизной и возможностью получения на его основе сорбционно-активных материалов, обладающих новыми, улучшенными свойствами,

удовлетворяющими конкретным практическим нуждам. Монтмориллонитовые глины являются эффективными сорбентами ионов тяжелых металлов и радионуклидов [1,2,5,6], патогенных микроорганизмов [7] в то время как уголь, полученный из лузги семян подсолнечника, шелухи гречихи, обладает высокой сорбционной активностью по отношению к органическим поллютантам, в частности пестицидам.

Материалы и метод 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, шелуха гречихи, шелуха гороха). Шелуха гороха оказалась не технологичным сырьем, в связи с трудоемкостью ее получения и отсутствием данного вида отхода при выращивании гороха на крупных сельскохозяйственных предприятиях. Поэтому в данной работе признано, что для получения композиционного сорбента шелуху гороха использовать не целесообразно.

Выяснение ингибирующего действия разработанных композиционных сорбентов на основе монтмориллонитовой глины, модифицированной продуктами пиролиза лузги семян подсолнечника (НШП-1) и шелухи гречихи (НШГ-1) по отношению к патогенным микроорганизмам [7] в зависимости от их концентрации осуществляли на мясопептонном агаре (МПА). В чашки Петри помещали стерильные навески изучаемых сорбентов. Затем вливали по 10 мл МПА, в который после автоклавирования и охлаждения до 42-43°С вносили суточную культуру исследуемого микроорганизма, из расчёта $1 \cdot 10^7$ КОЕ (Колониеобразующих единиц) в 1 мл МПА.

В качестве контроля антимикробной активности исследуемых материалов использован уголь активированный марки МС, изготавливаемый в Перми ЗАО «МЕДИСОРБ».

Далее чашки помещали в термостат и осуществляли культивирование заданных микроорганизмов в течение 18 часов при температуре 37°С. С целью получения достоверных результатов эксперименты повторяли троекратно.

Наличие или отсутствие роста микроорганизмов характеризовало антимикробное действие разработанных сорбентов. Используя 8 мл стерильного изотонического раствора натрия хлорида, производили смывы микроорганизмов с поверхности МПА.

Определение концентрации исследуемых микроорганизмов в изотоническом растворе натрия хлорида проводили с помощью прибора для определения мутности бактериальной суспензии Densi-La-Meter, принцип работы которого основан на оптической абсорбции суспензии с выдачей результата измерения в единицах по Мак-Фарланду.

Для исследования сорбции пестицидов из почвы композиционными сорбентами в качестве объекта исследования взят горох полевой. Сбор образцов для анализа проводили на черноземных почвах территории отдела малораспространенных пищевых растений Ботанического сада НИУ «БелГУ», г. Белгород. В качестве материалов исследования использованы экспериментальные композиционные сорбенты, полученные на основе монтмориллонитовых глин, подвергнутых термообработке совместно с лузгой семян подсолнечника (НШП-1). В качестве пестицида использовали глифосат в концентрации 20 мл на 1 л дистиллированной воды. Испытания проводили по следующей схеме.

1 вариант – контроль, растения произрастали на почвах без внесения пестицида и композиционного сорбента.

2 вариант – почву опрыскивали глифосатом, исходя из нормы расхода рабочего раствора 200 л/га, посеяли горох, предварительно провели дражирование семян гороха совместно с композиционным сорбентом НШП-1 перед посевом;

3 вариант – почву опрыскивали глифосатом, исходя из нормы расхода рабочего раствора 200 л/га, посеяли горох, перед посевом провели опудривание семян гороха композиционным сорбентом

НШП-1;

4 вариант – почву опрыскивали глифосатом, исходя из нормы расхода рабочего раствора 200 л/га, далее в почву внесли композиционный сорбент НШП-1, тщательно перемешали и посеяли горох.

Основная часть.

Для изучения процессов, происходящих при пиролизе лузги семян подсолнечника и шелухи гречихи провели их карбонизацию в реторте из нержавеющей стали в интервале температур 0 – 850°C в течение 50 минут.

Устройство реторты представлено на рисунке 1. Лузгу семян подсолнечника (шелуху гречихи) поместили в реторту через отверстие в верхней части реторты 1, которое в дальнейшем закрыли пробкой и реторту поместили в вертикальную печь. Клапан 3 находился в закрытом состоянии. Спустя 20 минут, при достижении температуры 400°C клапан 3 открыли для проведения анализа выходящих газов.

Анализ выходящих газов проводили на газовом хромасс-спектрометре GC/MS/MS model 6890N, анализ жидких продуктов проводили на жидкостном хроматомасс-спектрометре LC-MS model 2010 и жидкостном хроматомасс-спектрометре LC/MS/MS model TSQ-4000 Quantum Access.

При пиролизе лузги семян подсолнечника, шелухи гречихи выявлено, что газы (CO_2 , H_2O) начинают выделяться при температуре 400°C спустя 20 минут после начала процесса пиролиза, стадия I (рис. 2). Через 10 минут, когда температура достигла 600°C (стадия II) началось выделение органических смол, которые представляют собой высоковязкую жидкость темно-коричневого (почти черного) цвета, с резким неприятным кисловатым запахом. Состав смол очень сложный и включает более 50 различных соединений.

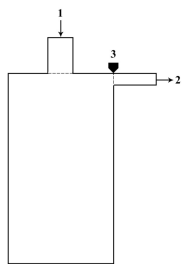


Рисунок 1 – Схема устройства реторты: 1 – загрузка сырья; 2 – трубка для выходящих газов; 3 – перекрывающий клапан

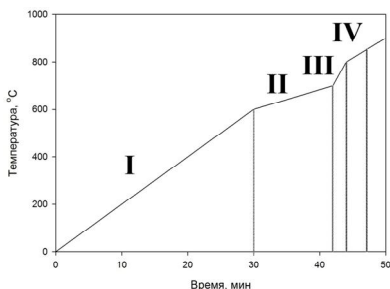


Рисунок 2 – Стадийность процесса пиролиза растительного сырья:

I – выделение неконденсирующихся газов (CO_2 , H_2O); II – выделение органических смол; III – процесс горения органики; IV – выделение горючих веществ (CH_4 , CO , H_2)

Спустя 12 минут при температуре 700°C происходит выгорание органических веществ, содержащихся в исходном сырье (стадия III). Через 2 минуты при температуре 800°C происходит выделение горючих веществ (CH_4 , CO , H_2).

Выявлено, что продукты пиролиза растительного сырья с монтмориллонит содержащей глиной при температуре выше 550°C обладают ухудшенными сорбционными характеристиками по сравнению с нативной глиной, что обусловлено разрушением кристаллической решетки монтмориллонита и её дегидраксализацией. Для лузги семян подсолнечника и шелухи гречихи проведен анализ выходящих газов при пиролизе, протекающим при температуре 550°C в

течение 120 мин. Результаты анализа приведены в таблице 1. Установлено, что на протяжении всего процесса пиролиза лузги семян подсолнечника выделяется CO_2 в количестве 56,4 – 65,7 масс.% и CO в количестве 19,2 – 35,5 масс.%. Интенсивное выделение CH_4 начинается через 120 мин от начала термообработки и составляет 10,1 масс.%. Количество H_2 составляет 1,8 – 8,2 масс.%

На протяжении всего процесса пиролиза шелухи гречихи выделяется CO_2 в количестве 57,1 – 65,9 масс.% и CO в количестве 18,7 – 36,5 масс.%. Интенсивное выделение CH_4 начинается через 120 мин от начала термообработки и составляет 11,1 масс.%. Количество H_2 составляет 1,3 – 8,7 масс.%.

На основании выявленных закономерностей сделан вывод о том, что при совместном пиролизе монтмориллонитовой глины с растительными отходами (лузга семян подсолнечника, шелуха гречихи) происходит науглероживание поверхности монтмориллонита продуктами пиролиза лузги семян подсолнечника (шелухи гречихи). При этом формируется микро-мезопористая структура, за счет которой должны эффективно протекать процессы сорбции как органических, так и неорганических поллютантов.

Сорбционные характеристики композиционного материала, полученного на основе монтмориллонитовой глины, модифицированной продуктами пиролиза лузги семян подсолнечника НШП-1 и шелухи гречихи НШГ-1 по отношению к органическим красителям определены спектрофотометрическим методом. При этом объем модельного рабочего раствора составлял 20 мл. Результаты определения сорбционной способности композиционного сорбента по отношению к метиленовому голубому (МГ) и конго красному (КК) представлены в таблице 2.

Установлено, что композиционные сорбенты НШП-1 и НШГ-1 имеет высокую сорбционную способность по отношению к метиленовому голубому, которая составляет 82,6% и 82,4% соответственно. Несколько хуже данные сорбенты поглощают конго красный, эффективность сорбции КК составляет 44,0% и 38,5% соответственно.

Таблица 1 – Состав газообразных продуктов пирогенетической переработки лузги семян подсолнечника и шелухи гречихи, масс %

Время, мин.	CO ₂	CO	CH ₄	H ₂
Лузга семян подсолнечника				
30	65,7	21	1	8,2
60	56,4	35,5	2,9	1,8
90	62,3	22,7	3,9	5,2
120	62,3	19,2	10,1	4,7
Шелуха гречихи				
30	65,9	23	1,3	8,7
60	57,1	36,5	2,7	1,3
90	64,3	21,9	3,4	5,3
120	63,9	18,7	11,1	4,2

Таблица 2 – Сорбционная способность композиционных сорбентов НШП-1 и НШГ-1 по отношению к метиленовому голубому (МГ) и конго красному (КК)

Наименование образца	Масса навески, г.	Начальная концентрация индикаторов, г/л	Конечная концентрация МГ, г/л	Эффективность сорбции МГ, %	Конечная концентрация КК, г/л	Эффективность сорбции КК, %
НШП-1	1,00	0,02	0,00348	82,6	0,0112	44,0
НШГ-1			0,00352	82,4	0,0123	38,5

Установлено, что композиционные сорбенты НШП-1 и НШГ-1 имеет высокую сорбционную способность по отношению к ионам железа Fe³⁺, которая составляет для НШП-1 – 81,58 – 97,07%, для НШГ-1 – 79,08 – 96,19%.

На рисунке 3 представлены результаты определения сорбционной способности композиционного сорбента НШП-1 и НШГ-1 по отношению к ионам Fe³⁺ в сравнении с исходной монтмориллонит содержащей глиной.

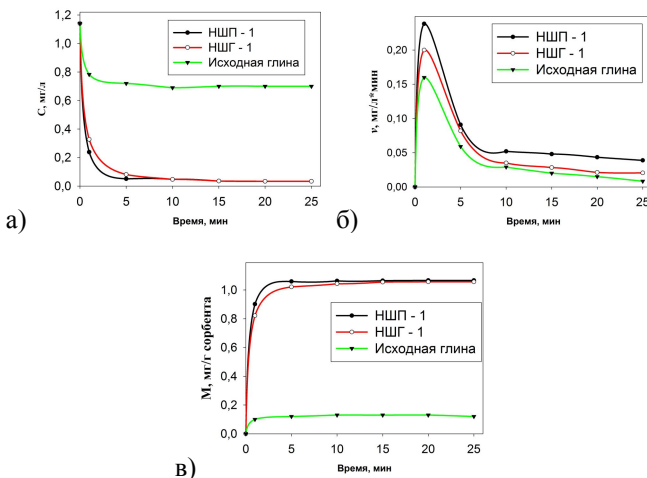


Рисунок 3 – а) Кинетика изменения концентрации ионов железа (Fe^{3+}) в модельных растворах (С); б) скорость сорбции ионов железа (Fe^{3+}) экспериментальными сорбентами (v); в) зависимость массы сорбированных ионов железа (Fe^{3+}) от вида сорбента и продолжительности сорбции (М)

При анализе приведенных зависимостей изменения концентрации ионов железа Fe^{3+} (рис. 3 а) в модельных растворах установлено, что характер сорбционных кривых для всех образцов сопоставим, однако можно заметить, что предложенное модифицирование (НПП – 1, НШГ – 1) позволяет увеличить сорбцию ионов железа Fe^{3+} из модельных растворов в 6 раз, по сравнению с исходной монтмориллонитовой глиной. Скорость сорбции у всех исследуемых образцов максимальна в первые 5 минут взаимодействия сорбат-сорбент, затем процесс сорбции затухает (рис. 3 б). Количество адсорбированных ионов железа Fe^{3+} на композиционных сорбентах НПП-1 и НШГ-1 увеличилось в 6 раз по сравнению исходной монтмориллонитовой глиной (рис. 3 в).

Изучение морфологических признаков модельных растений гороха в различных условиях среды дает возможность оценки их состояния по отношению к действующему на них глифосату, который был внесен в условиях эксперимента в разных соотношениях с сорбентом.

Результаты определения ингибирующего действия НПП-1 и НШГ-1 по отношению к патогенным микроорганизмам представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Чувствительность микроорганизмов к композиционным сорбентам и коммерческому активированному углю

Вид микроорганизмов	Концентрация сорбента, мг/мл МПА	Композиционные сорбенты		Контроль
		НШП-1	НШГ-1	МС
		количество КОЕ/ мл смыва		
Enterococcus faecalis	50	-	-	$2,0 \times 10^8$
	25	$1,0 \times 10^8$	$2,0 \times 10^8$	$5,4 \times 10^8$
Escherichia coli	50	$0,4 \times 10^8$	$0,4 \times 10^8$	$3,4 \times 10^8$
	25	$2,8 \times 10^8$	$2,8 \times 10^8$	$4,2 \times 10^8$
Proteus mirabilis	50	-	-	$5,0 \times 10^8$
	25	$4,0 \times 10^8$	$5,0 \times 10^8$	$21,0 \times 10^8$
Pseudomonas aeruginosa	50	-	-	$2,4 \times 10^8$
	25	0,8	0,8	$9,0 \times 10^8$
Salmonella typhimurium	50	-	-	$0,8 \times 10^8$
	25	$2,4 \times 10^8$	$2,4 \times 10^8$	$3,0 \times 10^8$
Staphylococcus aureus	50	$1,6 \times 10^8$	$1,6 \times 10^8$	$3,04 \times 10^8$
	25	$3,8 \times 10^8$	$3,8 \times 10^8$	$10,0 \times 10^8$
Candida albicans	50	$2,6 \times 10^8$	$2,4 \times 10^8$	$4,5 \times 10^8$
	25	$3,2 \times 10^8$	$3,0 \times 10^8$	$15,0 \times 10^8$

Примечание: - отсутствие роста;
количество КОЕ – количество колониеобразующих единиц.

Руководствуясь приведенными в таблице 4 сведениями, следует заключить, что сорбенты НШП-1 и НШГ-1 при концентрации 50 мг/мл МПА обладают выраженной антимикробной активностью по отношению к Enterococcus faecalis Proteus mirabilis, Pseudomonas aeruginosa и Salmonella typhimurium. Также эти сорбенты по сравнению с МС проявляют повышенное ингибирующее действие на Escherichia coli, Staphylococcus aureus и Candida albicans, так как в смывах из контрольных чашек количество микробных клеток было выше, чем в опытных.

Результаты определения средних значений морфологических признаков гороха, а также результаты листовой ИК-спектроскопии

(содержание хлорофилла, флавоноидов и азотного статуса растений) в условиях эксперимента приведены в таблице 5.

Таблица 5 – Средние значения изученных морфологических признаков гороха и результаты листовой ИК-спектроскопии в условиях эксперимента

Название варианта	Средние значения высоты растений, см	Всхожесть семян, %	Количество хлорофилла, усл. единицы dualex	Количество флавоноидов, усл. единицы dualex	Азотный статус растения, усл. единицы dualex
1. Контроль, растения произрастали на почвах без внесения композиционного сорбента	17,29	75	25,50	28,10	1,17
2. Почву опрыскивали глифосатом и посеяли горох	9,95	41,6	18,10	14,30	0,91
3. Почву опрыскивали глифосатом, посеяли горох, предварительно провели дражирование семян гороха совместно с композиционным сорбентом НШП-1 перед посевом	14,35	58,3	25,90	25,10	1,01
4. Почву опрыскивали глифосатом, посеяли горох, перед посевом провели опудривание семян гороха композиционным сорбентом НШП-1	13,00	75	27,10	25,10	1,01
5. Почву опрыскивали глифосатом, далее в почву внесли композиционный сорбент НШП-1, тщательно перемешали и посеяли горох	16,88	100	27,80	27,10	1,02

Установлено, что при внесении композиционного сорбента в почву происходит эффективная сорбция пестицида глифосат, о чем свидетельствуют результаты эксперимента (табл. 5) - наблюдается 100 % всхожесть семян, высота растений находится на уровне контрольного образца.

Из полученных данных листовой ИК-спектроскопии (таблица 5) следует, что уровень накопления хлорофилла закономерно снижается (наиболее высокая степень накопления хлорофилла в контроле), что

свидетельствует о более благоприятных условиях для его синтеза без внесения глифосата и сорбентов. Такая же точно тенденция сохраняется и для уровня накопления флавоноидов. Хотя как правило эти два показателя находятся в обратной зависимости. Такой эффект можно объяснить применением глифосата в комплексе с сорбентами. В то же время азотный статус наиболее высок у растений опытных делянок 1, 3, 4 и 5, то есть именно такие варианты внесения глифосата и сорбентов оказываются наиболее эффективными для обеспечения азотного питания растений.

Выводы

В рамках первого этапа работы получен композиционный сорбент, обладающий повышенными сорбционными характеристиками по отношению к патогенным микроорганизмам, ионам железа (Fe^{3+}), органическим красителям, условно-патогенным и патогенным микроорганизмам.

Исследованы процессы, протекающие при пиролизе растительных отходов агропромышленного комплекса Белгородской области с местными монтмориллонит содержащими глинами. Выявлено положительное влияние разработанных композиционных сорбентов на рост и развитие микроорганизмов, на очистку водных сред от ионов тяжелых металлов и органических красителей, на токсичность почвы для культурных растений обработанных гербицидами.

Анализ данных ИК-спектроскопии, примененный для оценки всхожести растений и особенностей формирования их морфологических признаков позволил выделить наиболее эффективные варианты внесения глифосата и адсорбента с целью предотвращения негативного воздействия пестицидов на модельные виды растений. Оптимальным является вариант № 4 (почва обрабатывалась глифосатом с внесением композиционного сорбента НШП-1).

С целью улучшения экологического состояния окружающей среды сорбенты НШП-1 НШГ-1 можно рекомендовать для обезжелезивания и обеззараживания воды, предотвращения развития патогенной микрофлоры в сточных водах, а также очистки плодородных почв от тяжёлых металлов и пестицидов.

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

Список литературы:

1. Comparative Assessment of Carbonic Sorbents' Capability to Purify Water Solutions from Ions of Lead and Copper / A.I. Vezentsev, L.F. Goldovskaya-Peristaya, P.V. Sokolovskiy, V.A. Peristiy, V.D. Buhanov // *Advances in Environmental Biology*. № 8(13), 2014. P 13-16.
2. Purification of Drink Water From Iron Ions With Composition Sorbent / A.I. Vezentsev, L.F. Goldovskaya-Peristaya, P.V. Sokolovskiy, V.A. Peristiy, V.D. Buhanov // *Advances in Environmental Biology*. № 8(13), 2014. P. 38-41.
3. Composite sorbent based on mineral and vegetative raw materials / A.I. Vezentsev, Nguyen Hoai Chau, P.V. Sokolovskiy, V.D. Buhanov // *The 7th International Workshop on advanced materials science and nanotechnology (IWAMSN2014)*. 2014. P. 155.
4. Композиционный сорбент на основе минерального и растительного сырья / А.И. Везенцев, Нгуен Хоай Тьяу, В.Д. Буханов, П.В. Соколовский, Гевара Агирре Хуан Хосе // *Материалы Всероссийской конференции с участием иностранных ученых «Актуальные проблемы теории адсорбции, пористости и адсорбционной селективности» с международным участием, 14-18 апреля 2014 года, Москва-Клязьма*. 2014. С. 82.
5. Сорбция радионуклидов цезия из водных растворов на природных и модифицированных глинах / В.В. Милютин, А.И. Везенцев, П.В. Соколовский, Н.А. Некрасова // *Сорбционные и хроматографические процессы*. Т.14. Вып. 5. 2014. С. 879-883.
6. Об эффективности очистки водных растворов с применением композиционного сорбента на основе минерального и растительного сырья / А.И. Везенцев, Нгуен Хоай Тьяу, В.Д. Буханов, П.В.Соколовский // *Актуальные проблемы синтеза нанопористых материалов, химии поверхности и адсорбции: Материалы Всероссийской конференции с международным участием (16 – 20 июня 2014 г., г. Санкт-Петербург)*. 2014. С. 60.
7. Влияние концентрации монтмориллонит содержащего сорбента и pH питательной среды на чувствительность *Esherichia Coli* к антибактериальным препаратам / В.Д. Буханов, А.И. Везенцев, Нгуен Хоай Тьяу, М.В. Покровский, А.А. Шапошников, О.Н. Панькова, П.В. Соколовский, Л.А. Козубова, С.В. Жеребенко // *Научные ведомости БелГУ. Серия Медицина и фармация*. №11(182). Вып. 26/1. 2014. С. 209-212.