

ОТЕЧЕСТВЕННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ ПОЛУЧЕНИЯ И ПРИМЕНЕНИЯ ГЛАУКОНИТОВЫХ СОРБЕНТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ ОБЪЕКТОВ ОТ ХИМИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

С. Б. Вениг¹, В. Г. Сержантов², Р. К. Чернова¹, Н. Н. Щербакова^{1},
Е. И. Селифонова¹, В. П. Сплюхин¹, З. Ю. Хапцев³*

¹Саратовский национальный исследовательский государственный университет
им. Н.Г. Чернышевского, г. Саратов, Россия, *e-mail: nn-sar@mail.ru

²ООО «ЭкоСорбент», г. Саратов, Россия

³Саратовский государственный аграрный университет им. Н.И. Вавилова, г. Саратов,
Россия

Поступила в редакцию 11.10.2018 г.

Аннотация – Рассмотрены разработанные авторами технологии, предназначенные для очистки и восстановления природных и хозяйственных объектов, загрязненных углеводородами нефти, пестицидами, соединениями тяжелых металлов, фармполллютантами и др. загрязняющими веществами, с помощью природного алюмосиликатного материала - глауконита. Эффективная безотходная ресурсосберегающая технология получения сорбента совмещает подготовку глауконитового сырья с активацией его сорбционных свойств. Технологии очистки и восстановления загрязненной нефтепродуктами почвы комбинирует применение глауконитовых сорбентов и биоремедиацию почвы микроорганизмами-деструкторами. Разработаны также технологии использования полученных глауконитовых сорбентов для очистки вредных газовых выбросов в воздушную среду, очистки водных растворов, загрязненных сероводородом, а также технология извлечения из водных растворов фармацевтических препаратов и фармполллютантов, обеспечивающая высокую степень извлечения.

Ключевые слова: глауконит, сорбент, очистка водной, воздушной и почвенной сред, биоремедиация, микроорганизмы, фармполллютанты.

DOMESTIC TECHNOLOGIES FOR PREPARATION OF GLAUCONITE SORBENTS AND THEIR APPLICATION FOR CLEANING AND RECOVERING CHEMICALLY POLLUTED MEDIA

*S. B. Venig¹, V. G. Serzhantov², R. K. Chernova¹, N. N. Shcherbakova¹,
E. I. Selifonova¹, V. P. Splyukhin¹, and Z. Yu. Khaptsev³*

¹Saratov State University named after N.G. Chernyshevsky, Saratov, Russia,
*e-mail: nn-sar@mail.ru

²ООО “EkoSorbent”, Saratov, Russia

³Saratov State Vavilov Agrarian University, Saratov, Russia

Received October 11, 2018

Abstract – A series of technologies based on natural aluminosilicate material, glauconite are reviewed which have been designed by the authors for cleaning and recovering environmental media and industrial facilities polluted with hydrocarbons, pesticides, heavy metal compounds, pharmaceutical pollutants, etc. An effective waste-free resource-saving technology for producing a glauconite sorbent combines the steps of pretreatment of glauconitic raw materials

and activation of its sorption properties. A technology for cleaning and recovering soils contaminated with oil products combines applying glauconitic sorbents and bioremediation of soil by destructive microorganisms. Technologies have also been developed for applying the obtained glauconitic sorbents for purifying hazardous gas emissions into the air, purifying aqueous solutions contaminated with hydrogen sulfide, as well as a technology for extracting pharmaceutical substances and pharmaceutical pollutants from aqueous solutions at a high recovery degree.

Keywords: glauconite, sorbent, purification of aqueous, air and soil media, bioremediation, microorganisms, pharmaceutical pollutants.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время актуальной задачей является разработка современных экологических технологий и средств очистки и восстановления природных и хозяйственных объектов от химических загрязнений различного типа (углеводородов нефти, пестицидов, соединений тяжелых металлов, мышьяка, отходов фармацевтических производств и т.д.). При разработке технологий и материалов экологического назначения необходимо учитывать как степень безопасности используемых средств, так и технологий их производства и использования. При этом важную роль имеет способность материала быстро собирать и нейтрализовать вредное вещество без последующей дорогостоящей утилизации.

Наиболее безопасными в переработке и использовании для очистки от химических загрязнений могут быть сорбенты на основе природного сырья, к которым относятся бентонит, шунгит, глауконит. В отличие от полимерных синтетических волокнистых материалов подобного назначения, получаемых химическим путем, процесс получения глауконитовых сорбентов требует гораздо меньше энергозатрат, при этом исходные и конечные материалы являются негорючими и способствуют уничтожению пламени, а стоимость производства сравнима с производством строительных материалов.

Перспективным сорбентом для указанных выше задач является глауконит - калийсодержащий водный алюмосиликат, глинистый минерал из группы гидрослюдов подкласса слоистых силикатов непостоянного и сложного переменного состава с высоким содержанием двух и трехвалентного железа, калия, магния и еще более двадцати элементов. Химическая формула глауконита $(K, H_2O) \cdot (Fe^{3+}, Al, Fe^{2+}, Mg)_2 \cdot [Si_3AlO_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$.

Все ионы металлов находятся в форме легко извлекаемых и способных к обмену катионов, которые замещаются находящимися в избытке в окружающей среде элементами других соединений, например, загрязняющих веществ. Активные центры глауконита представлены находящимися на поверхности гидроксильными группами и избыточным отрицательным зарядом, обусловленным изоморфизмом, связанным с различными структурными позициями и ненасыщенными связями на границе структурных слоев, а также с обменными катионами, компенсирующими избыточный заряд кристаллической решетки. В 1998 г. Подкомитет по слюдам комиссии по новым минералам и названиям минералов международной минералогической ассоциации (КНМНМ ММА) ввел вместо гидрослюдов термин «слюды с межслойным дефицитом катионов», к ним отнесен и глауконит [1].

Этими свойствами, а также слоистой структурой, объясняются высокие сорбционные свойства глауконита по отношению к нефтепродуктам, тяжелым металлам, радионуклидам, способность избирательного поглощения катионов и долгоживущих радиоизотопов, высокой емкостью к фенолу и пиридину [2]. В то же время для глауконита характерен низкий процент десорбции (удаление из жидкостей или твердых тел веществ, поглощенных при адсорбции или абсорбции) и пролонгированное действие, высокая теплоемкость, пластичность, т.е. хорошие технологические характеристики.

Цель статьи – краткое изложение и обобщение исследований авторов, касающихся разработок технологий получения сорбентов на основе глауконита и их использования для очистки и восстановления от химических загрязнений природных объектов (воды, воздушной среды, почвы).

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ СОРБЕНТОВ ИЗ ГЛАУКОНИТОВОГО СЫРЬЯ

Авторами проведены обширные исследования глауконитовых пород месторождений Саратовской, Челябинской, Тамбовской и Воронежской областей [3-5]. Источником сырья для разработки новых сорбционных материалов, способов их получения, природоохранных технологий использования выбрано месторождение глауконитового песка Белозерского месторождения Саратовской области. Выбор обусловлен легкой доступностью и высоким содержанием минерала глауконита – до 20%, кварцевого песка – до 50-53%, кроме того присутствуют полевые шпаты, мусковит, цеолит, кальцит и другие. В таблице 1 представлены результаты химического анализа выбранного сырья.

Таблица 1. Химический состав усредненной пробы глауконитового песка Белозерского месторождения Саратовской области

Химический состав						
Оксиды	Fe ₂ O ₃	SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	CaO	прочие
Содержание, вес. %	19,800	43,604	17,346	16,459	1,530	остальное

При получении глауконитовых сорбентов возникает проблема обогащения сырья, состоящая в том, чтобы отделить балластный кварцевый песок от полезной глауконитовой фракции. Ранее для разделения кварца и глинистых примесей использовались такие операции, как просев и отмучивание, при этом требовалась промывка песка большим количеством воды, далее глауконит отделялся в виде суспензии, которую требовалось просушивать.

Авторы разработали технологию получения глауконитового сорбента, в которой используется воздействие мощного магнитного поля для отделения глауконита, обладающего малой магнитной восприимчивостью, от потока немагнитной кварцевой составляющей сырьевого песка [6]. Это технология сухого магнитного обогащения сырья с предварительным извлечением

сильномагнитной составляющей материала посредством барабанных или стержневых магнитных сепараторов, с последующим выделением слабомагнитной составляющей посредством валковых сепараторов серии СМВИ. В разработанной авторами технологии использована механохимическая активация сырья с получением наноразмерных частиц и предупреждением их агрегации путем применения рассева - воздушной классификации частиц, что позволяет получать необходимый фракционный состав глауконитового порошка (рис. 1).

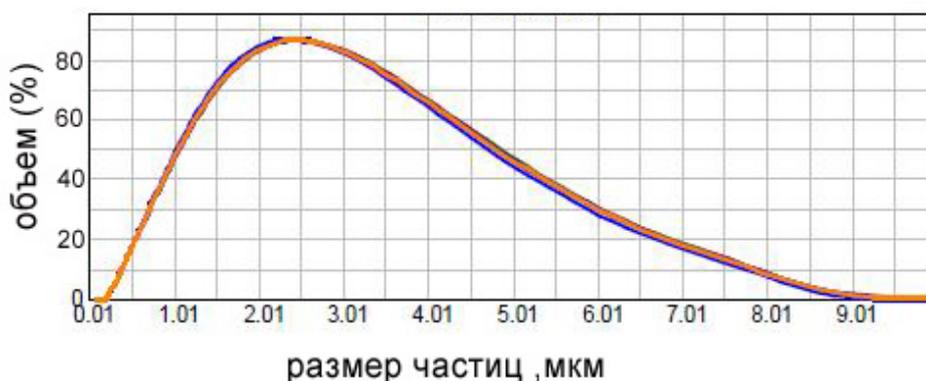


Рис. 1. Кривая рассева мелкой фракции глауконитового порошка, получаемая в процессе приготовления глауконитового сорбента по разработанной авторами технологии.

При разработке технологии получения глауконитового сорбента были применены новые материалы и методы:

- нестандартное оборудование для формирования активной сорбционной поверхности глауконита и получения гранул посредством абразивной обработки их сферической поверхности, сопровождающейся увеличением открытой и канальной пористости;
- новые технологии термообработки глауконита с использованием СВЧ, позволяющие сохранить и приумножить природные сорбционные свойства сырья при производстве гранул с параметрами температурной устойчивости [7, 8].

Главный прием разработанной технологии – совмещение стадий подготовки сырья и активации сорбционных свойств глауконита механическим и химическим способом, а также получение гранул экологически чистым способом по безотходному принципу [9, 10] (в отличие от производства полимерных рулонных сорбентов, получаемых химическим путем), обеспечивает намного меньшее энергопотребление, чем у процессов производства синтетических волокнистых материалов. Стоимость производства низкая, сравнимая с производством строительных материалов. При этом глауконитовые сорбенты являются негорючими, в отличие от сорбентов из растительных волокон, и способствуют уничтожению пламени.

Далее описаны различные технологии применения глауконитов, в которых в качестве сорбента использовали четыре различные формы,

полученные на базе глауконита Белоозерского месторождения Саратовской области: глауконитовая руда, обогащенный глауконит, обогащенный мелкодисперсный глауконит (до 60 мкм) и обогащенный гранулированный глауконит, а также эти формы в комбинации с различными добавками.

ТЕХНОЛОГИИ ОЧИСТКИ И ВОССТАНОВЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИ ЗАГРЯЗНЕННЫХ ОБЪЕКТОВ И СРЕД

Очистка и восстановление почвы от загрязнений нефтепродуктами

На сегодняшний день применяются различные методы утилизации нефтешлама: термические, механические, биологические, химические. У каждого из методов есть свои преимущества и недостатки, поэтому используют комбинации этих методов, при этом основные усилия направлены на отжим товарной нефти [11]. Загрязнение грунта остается при этом весьма значительным и требует больших затрат времени и средств на обеззараживание и восстановление плодородия почв.

Авторами разработана технология восстановления плодородия загрязненных нефтепродуктами почв, ключевым звеном которой является метод био- и фиторемедиации, основанный на функционировании растительно-микробных комплексов и являющийся на сегодняшний день одним из самых перспективных в силу своей экологичности, простоты и невысоких затрат на реализацию. Собранные при помощи глауконитовых сорбентов нефтепродукты являются в таком виде безопасными для окружающей среды и успешно подвергаются уничтожению при помощи бактерий. Технология позволит санировать большие земельные территории, уменьшить заболеваемость населения за счет снижения в почве и урожае уровня токсичных веществ и существенно уменьшить другие негативные воздействия загрязнителей на окружающую среду.

Гранулирование биомассы с глауконитом позволяет создать для консорциума штаммов микроорганизмов-деструкторов благоприятную (комфортную) среду обитания как вокруг глауконита, так и внутри гранул. Биоактивированный глауконит состоит из глауконита и дополнительно содержащегося в нем биопрепарата. Биопрепарат является поликультурой, имеющей в своем составе один или несколько видов микроорганизмов. Так как каждый вид микроорганизмов проявляет наибольшую активность для отдельных фракций нефти, то при использовании достигается наибольшая эффективность, поскольку обрабатываются несколько фракций нефтепродуктов сразу с равномерной скоростью. Наличие калия, влаги, кислорода и собранных нефтепродуктов в гранулированном глауконитовом сорбенте будет являться необходимой подкормкой для интенсификации развития штаммов микроорганизмов, которые, в свою очередь, будут интенсивнее работать, значительно уменьшая время разложения нефтепродуктов. После разложения микроорганизмами нефтепродуктов глауконитовая гранула может повторно сорбировать нефтепродукты, т.е. длительно работать [12] на участках, где происходит многократный разлив нефтепродуктов.

На основе проведенных лабораторных и полевых испытаний подобраны эффективные растительно-микробные комплексы, которые могут быть использованы для очистки почв и грунтов, загрязненных поллютантами. На основе разработанных комплексов могут составляться конкретные технологии для каждого случая загрязнения с учетом: климата; состава почв; спектра загрязнителей, их концентраций, распределения по участку и т.д.

Стимулирующие рост растений и защищающие их от патогенов бактерии могут найти применение также в экологически чистой системе земледелия с использованием микробиологических препаратов комплексного действия. Это будет способствовать снижению использования химических средств защиты растений и удобрений и, в конечном счете, появлению на прилавках магазинов экологически безопасных продуктов питания.

В качестве биопрепарата может быть использован известный биопрепарат «Руден», не патогенный для людей, животных и растений, применяемый для биологической очистки водной поверхности, почв и грунтов от загрязнений углеводородами нефти и нефтепродуктами, в том числе после применения механических, адсорбционных и химических методов [13].

Масса биопрепарата в смеси с глауконитом не зависит от его типа (например, биопрепарат «Руден», ПЕТРО-ТРИТ и т.д.). За период времени 5-7 суток биопрепарат, совместно с сорбентом, проводит кумулятивную работу по снижению концентрации нефтепродуктов.

Изучена эффективность использования глауконита в качестве природного сорбента в почвах, загрязненных тяжелыми металлами. Установлено, что добавление глауконита в почву, загрязненную ацетатом свинца и сульфатом цинка, приводит к увеличению численности общего микробного числа, микромицетов, актиномицетов и азотфиксирующих бактерий. Определены основные параметры иммобилизации агробактерий, ризобий и флавобактерий на глауконите для создания сухих препаративных форм биопрепаратов [14]. Так, были проведены исследования по созданию комплексных биопрепаратов путем иммобилизации производственных штаммов *Agrobacterium radiobacter* 204, *Rhizobium leguminosarum* biovar. *trifolii*, *Pseudomonas aureofaciens* BS 1393, *Flavobacterium fulvum* L 30 на частицах глауконита размером 60 мкм.

Получение сухих препаративных форм биопрепаратов в виде порошка осуществлялась путем культивирования микроорганизмов на соответствующих жидких питательных средах с дальнейшей иммобилизацией на глауконите и высушиванием в естественных условиях и при помощи роторно-вакуумного испарителя. В ходе испытаний живучести биопрепаратов и технологичности их изготовления выявлено, что оптимальными соотношениями в системе «биомасса : носитель (глауконит)» являются 1 : 2 и 1 : 4. Было установлено, что порошковая форма биопрепаратов, полученная при высушивании в течение 24 ч при 22-24°C, содержала больше живых микроорганизмов, чем порошок, полученный путем выпаривания на роторно-вакуумном испарителе в течение 40 мин при 40°C. Через 4 месяца хранения при температуре 22-24°C титр микроорганизмов в большинстве образцов,

полученных при высушивании в течение 24 ч при 22-24°C, превышал $1 \cdot 10^9$ КОЕ/г [15, 16].

С учетом полученных данных, было проведено гранулирование предварительно смешанных глауконита и биомассы на пресс-грануляторе, процесс приготовления проходил в течение 10-15 мин. При температуре не более 40°C с последующим высушиванием гранул в течение 24 ч при 22-24°C.

На рисунке 2 представлены глауконитовые гранулы, полученные после предварительного смешивания глауконита с биомассой.



Рис. 2. Глауконитовые гранулы, приготовленные для фиторемедиации загрязненной почвы; соотношение биомасса : носитель (глауконит) = 1 : 4.

Очистка вредных газовых выбросов

Разработан способ очистки вредных техногенных газовых выбросов в атмосферу от различных загрязнителей с помощью сорбента на основе глауконита, который может быть использован для нейтрализации токсичных вредных продуктов при очистке промышленных выбросов, продуктов сжигания промышленных и бытовых отходов, а также выхлопных газов бензиновых и дизельных двигателей. Способ заключается в сорбции и одновременном окислении-восстановлении газов путем последовательного пропускания их через слой сорбента на основе глауконита, за счет чего происходит увеличение скорости реакции разложения или восстановления вредных веществ в результате взаимодействия гранулированного глауконитового сорбента с загрязняющими веществами, то есть глауконит работает как сорбент и одновременно как катализатор [17].

Предварительная очистка топлива с помощью глауконитового сорбента обеспечивает снижение вредных выбросов в атмосферу от его сжигания в двигателе в процессе эксплуатации.

В условиях хранения и эксплуатации дизельные топлива окисляются кислородом воздуха и увеличивается содержание фактических смол: при действии растворенного кислорода накапливаются низкомолекулярные продукты окисления (гидропероксиды, спирты, карбоновые кислоты и др.), которые вступают в реакции уплотнения (этерификации, конденсации, полимеризации) с образованием высокомолекулярных соединений,

вызывающих осадко- и смолообразование в системе. С течением времени первоначальные продукты окисления уплотняются и выпадают в виде вязких смолистых отложений и твердых осадков. В результате хранения недостаточно стабильных дизельных топлив на дне резервуара и топливных баков, в топливной системе двигателя образуются осадки смолистых веществ, воды и продуктов коррозии металлов. Дополнительное количество смол образуется при окислении во впускной системе под воздействием кислорода воздуха повышенной температуры и каталитического влияния металла. Осадки загрязняют топливные фильтры, ухудшают работу топливных насосов. При работе двигателя смолы оседают на горячей поверхности распылителей форсунок и впускных клапанов, вызывая неравномерную подачу топлива и, как следствие этого, увеличение задымленности и токсичности отработавших газов при повышенном расходе топлива [18].

Количество низкотемпературных отложений в двигателе зависит от концентрации фактических смол в бензине и дизельном топливе. **Концентрация фактических смол** является стандартным показателем, предельно допустимая величина которого ограничивает сроки хранения топлива и бензинов в различных условиях, и по изменению которого определяются допустимые сроки их хранения.

В таблице 2 приведены результаты определения концентрации фактических смол в дизельном топливе до и после его очистки глауконитовым сорбентом. Нормативные требования к физико-химическим показателям топлива приняты по действующим нормам, указанным в ГОСТ 305-82 (с изменениями и поправками).

Таблица 2. Анализ дизельного топлива до и после очистки глауконитовым сорбентом

Наименование показателей	Нормативная документация, регламентирующая методику испытаний	Значение показателя по нормативной документации ГОСТ 305-82	Фактическое значение показателей
Образец № 1 (до очистки)			
Концентрация фактических смол, мг на 100 см ³ топлива, не более	ГОСТ 8489	40	82
Образец № 2 (после очистки)			
Концентрация фактических смол, мг на 100 см ³ топлива, не более	ГОСТ 8489	40	10

Очистка водных сред

Проведены сравнительные исследования сорбционных свойств глауконита с соответствующими показателями имеющихся на рынке

сорбентов, используемых в настоящее время для водоочистки, а также исследования по водоочистке с помощью разработанных комплексных гранул на основе глауконита [19]. Проведены исследования способности очищать водные растворы от сероводорода комплексными гранулированными сорбентами на основе глауконита: в таблице 3 приведены результаты анализа воды, проведенного ФГУЗ «Центр гигиены и эпидемиологии в Саратовской области». Образцы воды для исследования степени очистки с помощью комплексных гранул на основе глауконита, приготовлены с заданной концентрацией загрязнителей по нормативной документации, приведенной в таблице 3.

Таблица 3. Результаты анализа воды после очистки комплексными гранулированными сорбентами различного типа

Наименование адсорбента	Наименование показателя	Концентрация, мг/л		Нормативные документы
		Заданная	Остаточная после очистки	
Глауконитовые гранулы с активированным углем	Сероводород ¹	1,08	0,026	РД 52.24.450-2010
	Водородный показатель (рН)	7,3	6,3	ПНД Ф 14.1:2:3:121-97
Глауконитовые гранулы с шунгитом	Сероводород	1,08	0,041	РД 52.24.450-2010
	Водородный показатель (рН)	7,3	7,0	ПНД Ф 14.1:2:3:121-97
Глауконитовые гранулы	Сероводород	1,08	0,586	РД 52.24.450-2010
	Водородный показатель (рН)	7,3	7,0	ПНД Ф 14.1:2:3:121-97

Примечание. ¹ПДК сероводорода в питьевой воде составляет 0,05 мг/л.

Как видно из таблицы 3, гранулы из глауконита снижают концентрацию сероводорода в воде почти в два раза, а использование комплексного глауконитового сорбента с углеродными добавками позволяет уменьшить эту концентрацию до 40 раз. Разработанные комплексные глауконитовые гранулы с добавкой природного минерала шунгита позволяют обеспечить снижение концентрации сероводорода в воде в 26 раз, до меньшего значения, чем допустимая концентрация для питьевой воды. Полученные результаты указывают на возможность использования данного сорбента для эффективной очистки сточных вод от сероводорода и других поллютантов, а также открывают широкую перспективу использования глауконита различных фракций для нейтрализации запахов от стоков и отстойников сельскохозяйственных ферм, птичников.

Очистка от фармполлютантов

Еще одна из актуальных экологических проблем - загрязнение окружающей среды фармацевтическими веществами (фармполлютантами). Они обнаруживаются в почве, донных отложениях, поверхностных, сточных, грунтовых водах и даже в питьевой воде. Основная причина загрязнения природных экосистем отходами фармацевтических предприятий – несовершенство существующих методов очистки сточных вод (хлорирование, озонирование, сорбирование углем и др.) и их дороговизна.

Антибиотики тетрациклинового ряда, наряду с сульфаниламидами и пенициллинами наиболее часто используются в медицине и ветеринарии благодаря высокой противомикробной активности и низкой стоимости препаратов. Ежегодно в сфере ветеринарии в России используется более 3350 т тетрациклинов, в США – более 3200 т, а в Европе – более 2575 т. С каждым годом все чаще в сточных водах, почвах, грунтовой и питьевой воде регистрируют наличие антибиотиков (в частности, тетрациклина), поэтому возникает необходимость очистки вод различного происхождения от тетрациклиновых антибиотиков. Тетрациклин может повышать устойчивость патогенных микроорганизмов в воде и в организме человека и животных. Доксициклин является одним из широко используемых в современной медицинской практике лекарственных средств. Ежегодное потребление его в развитых странах составляет сотни тонн, что неизбежно приводит к попаданию и аккумуляции доксициклина в окружающей среде. Амброксол также является достаточно распространенным препаратом на отечественном фармацевтическом рынке.

Авторы провели исследования процессов сорбции ряда лекарственных препаратов (амброксола, доксициклина, тетрациклина) с помощью глауконитовых сорбентов [20-26] с перспективой использовать результаты этих исследований для дальнейшей разработки способов очистки сточных вод фармацевтических предприятий от фармполлютантов.

В качестве сорбента использовали четыре различные формы, полученные на базе глауконита Белоозерского месторождения Саратовской области: 1 - глауконитовая руда, 2 - обогащенный глауконит с низким содержанием кварцевых примесей (ТУ 2322-001-69468254-2013), 3 - обогащенный мелкодисперсный глауконит (менее 60 мкм) и 4 - обогащенный гранулированный глауконит. В обогащенном глауконите повышено содержание минерала глауконита за счет удаления кварцевых примесей из сырьевого глауконитового песка (руды) по разработанной технологии.

Исследования сорбционной способности по отношению к органическому катиону амброксола, доксициклина, тетрациклина проводились в статических условиях при $T = 20-25^{\circ}\text{C}$. Остаточную концентрацию сорбируемого материала ($C_{\text{ост}}$) определяли на спектрофотометре Shimadzu UV2550 (при $\lambda = 307$ нм), используя предварительно построенный градуировочный график, по результатам трех параллельных опытов. Для оптимизации технологических параметров глауконита, проводили измерение удельной площади поверхности, общей пористости и распределения пор по

радиусам методом измерения удельной поверхности испытываемых сорбентов (БЭТ).

В таблице 4 приведены результаты исследований.

Таблица 4. Сорбционные характеристики обогащенного глауконита по отношению к фармацевтическим препаратам

Лекарственное вещество	$C_{исх.}$, моль/л	Время сорбции, сек	СЕ, моль/г
Тетрациклин	$5,20 \cdot 10^{-5}$	60	$2,01 \cdot 10^{-6}$
Доксициклин	$5,20 \cdot 10^{-5}$	60	$2,66 \cdot 10^{-6}$
Амброксол	$3,61 \cdot 10^{-5}$	100	$1,06 \cdot 10^{-6}$

Результаты изучения кинетики сорбции дают возможность судить о времени наступления сорбционного равновесия в системе глауконит-лекарственное вещество. Анализируя полученные зависимости, часть которых представлена на рисунке 3, можно заключить, что процесс сорбции тетрациклина глауконитом протекает практически мгновенно. Степень извлечения их глауконитом из растворов составила: для тетрациклина – 77%, доксициклина – 81%, амброксола – 72%.

В течение первых 5 секунд сорбции большая часть растворенного тетрациклина переходит в фазу сорбента ($R = 74,4\%$), а в течение 1 минуты сорбции степень извлечения достигает 90,3%. Дальнейшее увеличение времени сорбции до 20 минут не приводит к существенному увеличению сорбционной емкости, т.е. в системе устанавливается равновесие и происходит насыщение сорбента.

Степень извлечения сорбата R оценивали по формуле:

$$R = \frac{(C_{исх} - C_{ост})}{C_{исх}} \cdot 100\%$$

где $C_{исх}$ и $C_{ост}$ - концентрация сорбата до и после сорбции, соответственно.

Исследованные фракции глауконита обеспечивают достаточно полную сорбцию ионов амброксола в водных растворах при исходной концентрации, равной $4,344 \cdot 10^{-4}$ моль/л, при этом селективность изменяется в ряду глауконитовых форм следующим образом: обогащенный мелкодисперсный (до 60 мкм) глауконит > обогащенный > обогащенный гранулированный > руда.

Представленные результаты исследований свидетельствуют о высокой сорбционной способности полученных глауконитовых сорбентов по отношению к исследованным фармацевтическим препаратам. Все исследуемые вещества имеют близкие значения молекулярной массы и находятся в растворах в виде положительно заряженных ионов. Выявлена большая эффективность извлечения исследуемых лекарственных веществ обогащенным глауконитом. Поскольку исследуемые вещества имеют разную геометрию молекул, гидрофобность, имеют различные реакционноспособные

центры, можно полагать, что имеет место смешанный механизм сорбции, содержащий физическую и химическую компоненты, который в дальнейшем планируется изучить более подробно.

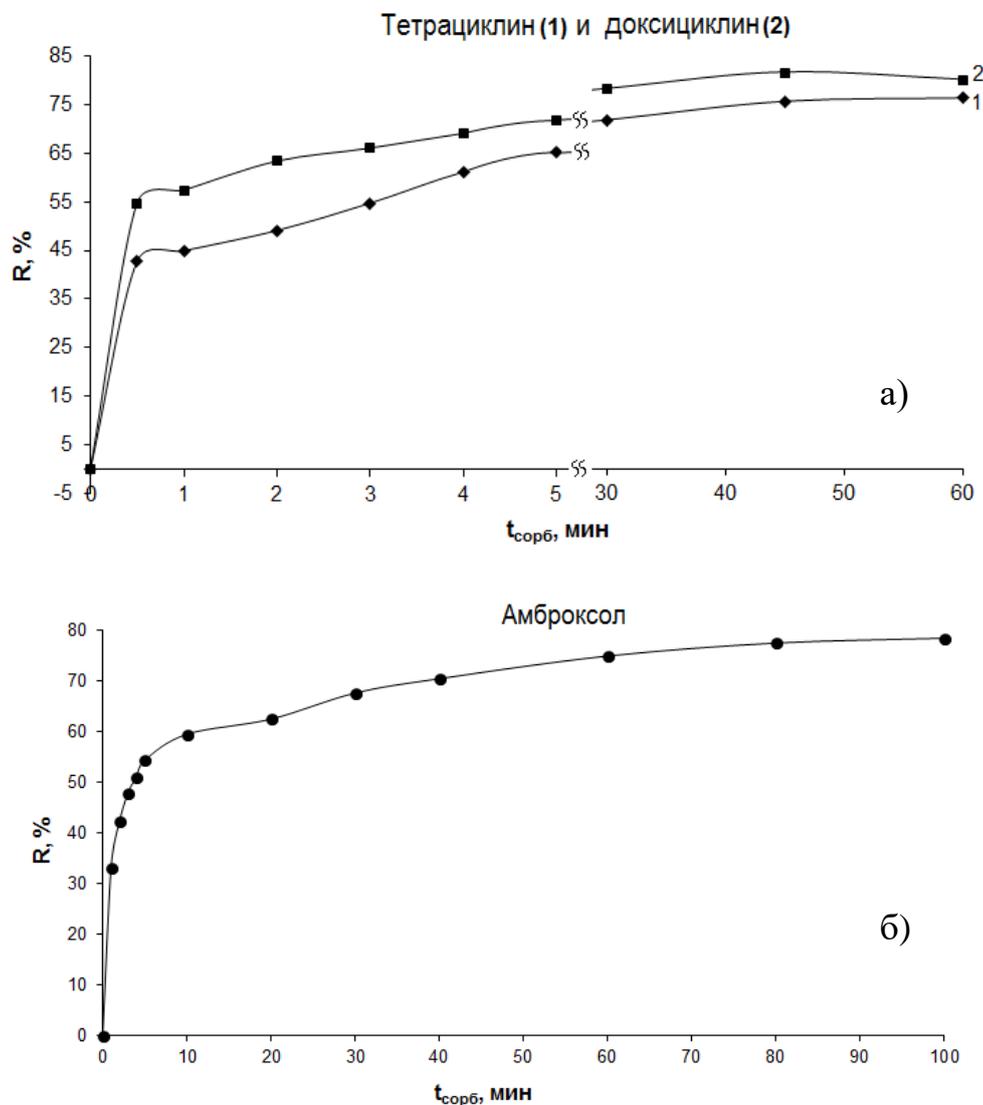


Рис. 3. Кривые сорбции лекарственных веществ глауконитом. R – степень извлечения сорбата (%), $t_{\text{сорб}}$ – время до наступления сорбционного равновесия в статических условиях (мин).

Важно отметить, что важнейшей характеристикой, полученных сорбентов на основе Белоозерского глауконита Саратовской области, является определенная универсальность этого природного сорбента, который эффективно взаимодействует с большим количеством разных по природе органических сорбатов [25-30]. Полученные результаты могут быть практически использованы для очистки сточных вод фармацевтических производств.

ВЫВОДЫ

1. Авторами проведены обширные исследования и разработаны не только новые способы получения сорбентов на основе глауконита, но и технологии их использования для очистки и восстановления загрязненных сред.
2. Разработанные отечественные технологии основаны на использовании легкодоступных природных материалов, способных эффективно сорбировать молекулы загрязняющих веществ.
3. Разработана эффективная безотходная ресурсосберегающая технология получения сорбентов, совмещающая стадии подготовки глауконитового сырья и активации его сорбционных свойств.
4. Разработана эффективная, простая и доступная технологии очистки и восстановления загрязненной нефтепродуктами почвы, комбинирующая применение глауконитовых сорбентов и биоремедиацию почвы микроорганизмами-деструкторами; технология очистки вредных газовых выбросов, технология очистки водных растворов от сероводорода, а также технология извлечения фармацевтических препаратов из водных растворов, обеспечивающая достаточную степень извлечения за приемлемый период времени.
5. Преимуществом разработанных способов является многофункциональный способ действия разработанных видов сорбентов: опасный агент связывается не только физически за счет сформированной тонкопористой структуры, но и химически за счет процессов ионообмена, происходящих благодаря природе слоистого силиката глауконита, при этом активная функция глауконита не только сохраняется, но и усиливается.

Список литературы:

1. Номенклатура слюд: заключительный доклад подкомитета по слюдам комиссии по новым минералам и названиям минералов международной минералогической ассоциации (КНМНМ ММА) // Записки Всерос. минералогич. об-ва. 1998. № 5. С. 55.
2. Щербакова Н.Н., Синельцев А.А., Сержантов В.Г. // Материалы III международной конференции по химии и химической технологии НАН РА. Ереван, 2013. С. 616.
3. Вениг С.Б., Сержантов В.Г., Чернова Р.К. и др. // Бутлеровские сообщения. 2014. Т. 39. № 8. С. 17.
4. Наумова Г.Н., Селифонова Е.И., Захаревич А.М. и др. // Сб. научных трудов по материалам Межд. научно-практич. конф. «Наука. Образование, общество: актуальные вопросы и перспективы развития». Москва, 2015. Ч. 1. С. 27.
5. Падалкина О.А., Вениг С.Б., Сержантов В.Г. и др. // Вестник научных конференций. 2016. № 4-5(8). С. 161. DOI: 10.17117/cn.2016.04.05.
6. Щербакова Н.Н., Синельцев А.А. // Сб. статей по материалам докладов III Росс. семинара по технологич. минералогии. Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2014. С. 159.
7. Рыбков В.С., Стародубов А.В., Захаревич А.М. и др. // Физика и химия обработки материалов. 2012. № 6. С. 88.
8. Сержантов В.Г., Синельцев А.А., Рыбков В.С. и др. // Седьмой Саратовский салон изобретений, инноваций и инвестиций, 20-22 марта 2012 г. Саратов: Изд-во Сарат. Ун-та, 2012. С. 12. ISBN 978-5-292-04100-9.

9. Патент 2462305 РФ, 2012.
10. Патент 2482911 РФ, 2013.
11. Рынок утилизации нефтешлама в РФ. AT Consulting.
http://www.atconsult.ru/images/demo_utilisation.pdf (дата обращения 11.10.2018).
12. Патент 2403103 РФ, 2013.
13. *Вениг С.Б., Сержантов В.Г., Сплюхин В.П. и др.* // Сб. науч. трудов Междун. научно-практич. конф. «Актуальные проблемы развития современной науки и образования». 2015. С. 48.
14. *Горельникова Е.А., Ларионова О.С., Хапцев З.Ю. и др.* // Аграрный научный журнал. 2018. № 5. С. 11.
15. *Хапцев З.Ю.* // Актуальные проблемы ветеринарной медицины, пищевых и биотехнологий: Материалы Межд. научно-практич. конф. Саратов: Издат. центр «Наука», 2017. С. 138.
16. *Хапцев З.Ю.* // Инновации в пищевой технологии, биотехнологии и химии. Материалы Межд. научно-практич. 4 конф. Саратов: ИЦ «Наука», 2017. С. 217.
17. Патент 2617504 РФ, 2017.
18. *Курамышин Э.М., Сайфуллин Н.Р., Имашев У.Б.* Термоокислительная стабильность дизельных топлив. М.: Химия, 2001. 230 с.
19. Патент 2503496 РФ, 2014.
20. *Вениг С.Б., Чернова Р.К., Сержантов В.Г. и др.* // Электронный научный журнал. 2016. № 5(8). С. 19.
21. *Вениг С.Б., Чернова Р.К., Сержантов В.Г. и др.* // Вестник ВГУ. Сер: Химия. Биология. Фармация. 2016. № 4. С. 11.
22. *Чернова Р.К., Вениг С.Б., Наумова Г.Н. и др.* // Научный альманах. Сер. Хим. науки. 2015. № 7. С. 930.
23. *Наумова Г.Н., Селифонова Е.И., Чернова Р.К. и др.* // Сорбционные и хроматографич. процессы. 2017. Т. 17. № 1. С. 141.
24. *Вениг С.Б., Чернова Р.К., Сержантов В.Г. и др.* // Вестник Московского университета. Сер. 2: Химия. 2017. Т. 58. № 5. С. 260.
25. *Наумова Г.Н., Вениг С.Б., Чернова Р.К. и др.* // Сорбционные и хроматографич. процессы. 2017. Т. 17. № 5. С. 716.
26. *Вениг С.Б., Чернова Р.К., Сержантов В.Г. и др.* // Вестник Московского университета. Сер. 2: Химия. 2018. Т. 59. № 3. С. 223.
27. *Venig S.B., Sergeantov V.G., Chernova R.K. et al.* // BioNanoScience. 2017. V. 7. No. 4. P. 659.
28. *Venig S.B., Chernova R.K., Sergeantov V.G. et al.* // J. Biomedical Photonics and Engineering. 2016. V. 2. No. 4. P. 40303.
29. *Soldatenko E.M., Doronin S.Yu., Chernova R.K. et al.* // Бутлеровские сообщения. 2015. Т. 42. № 6. С. 1.
30. *Швиденко И.Г., Вениг С.Б., Чернова Р.К. и др.* // Изв. Саратовского университета. Новая серия. Сер.: Химия. Биология. Экология. 2018. Т. 18. № 1. С. 91.

References:

1. Nomenclature of micas: final report of Mica Subcommittee on Mica of the Commission on New Minerals and Mineral Names of the International Mineralogical Association (CNMMN IMA) // *Zapiski Vseros. Mineralog. Ob.* [Proc. RMS]. 1998. No. 5. P. 55 [in Russian].
2. *Shcherbakova N.N., Sineltsev A.A., Serzhantov V.G. et al.* // Proceedings of III International Conf. on Chemistry and Chemical Technology of NAS RA. Yerevan, 2013. P. 616 [in Russian].
3. *Venig S.B., Serzhantov V.G., Chernova R.K. et al.* // *Butlerovskie soobshcheniya* [Butlerov communications]. 2014. V. 39. No. 8. P. 17 [in Russian].

4. *Naumova G.N., Selifonova E.I., Zakharevich A.M. et al.* // Proceedings of Int. Scientific and Practical Conf. "Science. Education, society: current issues and development prospects". Part 1. Moscow, 2015. P. 27 [in Russian].
5. *Padalkina O.A., Venig S.B., Serzhantov V.G. et al.* // Vestnik nauchnykh konferentsii [Bulletin of scientific conferences]. 2016. No. 4-5 (8). P. 161. DOI: 10.17117 / cn.2016.04.05 [in Russian].
6. *Shcherbakova N.N., Sineltsev A.A.* // Proceedings of III Russian Seminar on Technological Mineralogy. Petrozavodsk: Karelian Research Center of the Russian Academy of Sciences. 2014. P.159 [in Russian].
7. *Rybkov V.S., Starodubov A.V., Zakharevich A.M. et al.* // Fizika i khimia obrabotki materialov [Physics and chemistry of processing materials]. 2012. No. 6. P. 88 [in Russian].
8. *Serzhantov V.G., Sineltsev A.A., Rybkov V.S. et al.* // The Seventh Saratov Salon of Inventions, Innovations and Investments, March 20-22, 2012. Saratov: Saratov Univ. Publishing House, 2012. ISBN 978-5-292-04100-9 [in Russian].
9. Pat. 2462305, Russian Federation, 2012.
10. Pat. 2482911, Russian Federation, 2013.
11. The market for disposal of sludge in the Russian Federation. AT Consulting. http://www.atconsult.ru/images/demo_utilisation.pdf. (accessed 10.12.2018) [in Russian].
12. Pat. 2403103, Russian Federation, 2013.
13. *Venig S.B., Serzhantov V.G., Splyukhin V.P. et al.* // Proceedings of Int. Scientific and Practical Conf. "Actual problems of development of modern science and education". 2015. P.48 [in Russian].
14. *Gorel'nikova E.A., Larionova O.S., Khaptsev Z.Yu. et al.* // Agrarnyi Nauchnyi Zhurnal [Agrarian Scientific Journal]. 2018. No. 5. P. 11 [in Russian].
15. *Khaptsev Z.Yu.* // Proceedings of Int. Scientific and Practical Conf. "Actual problems of veterinary medicine, food and biotechnologies". Saratov: Nauka Publishing Center, 2017. P.138 [in Russian].
16. *Khaptsev Z.Yu.* // Proceedings of 4 Int. scientific and practical Conf. "Innovations in food technology, biotechnology and chemistry". Saratov: Nauka Publishing Center, 2017. P. 217 [in Russian].
17. Pat. 2617504, Russian Federation, 2017.
18. *Kuramshin E.M., Saifullin N.R., Imashev U.B.* Thermal oxidative stability of diesel fuels. M.: Khimia, 2001. 230 p. [in Russian].
19. Pat. 2503496, Russian Federation, 2014.
20. *Venig S.B., Chernova R.K., Serzhantov V.G. et al.* // Elektronnyi nauchnyi zhurnal [Electronic scientific journal]. 2016. No. 5 (8). P. 19 [in Russian].
21. *Venig S.B., Chernova R.K., Serzhantov V.G. et al.* // Vestnik VGU. Ser. Khim. Biol.Farm. [Bulletin of Voronezh State University. Ser.: Chemistry. Biology. Pharmacy]. 2016. No. 4. P. 11 [in Russian].
22. *Chernova R.K., Venig S.B., Naumova G.N. et al.* // Nauchnyi al'manakh. Ser. Khim. Nauki [Scientific almanac. Ser. Chem. Sci.]. 2015. No. 7. P. 930 [in Russian].
23. *Naumova G.N., Selifonova E.I., Chernova R.K. et al.* // Sorbtsionnye i khromatogr. protsessy [Sorption and chromatographic processes]. 2017. V. 17. No. 1. P. 141 [in Russian].
24. *Venig S.B., Chernova R.K., Serzhantov V.G. et al.* // Vestnik Mosk. Univ. [Bulletin of Moscow University]. Ser. 2: Chemistry. 2017. V. 58. No. 5. P. 260 [in Russian].
25. *Naumova G.N., Venig S.B., Chernova R.K. et al.* // Sorbtsionnye i khromatogr. protsessy [Sorption and chromatographic processes]. 2017. V. 17. No. 5. P. 716 [in Russian].
26. *Venig S.B., Chernova R.K., Serzhantov V.G. et al.* // Vestnik Mosk. Univ. [Bulletin of Moscow University]. Ser. 2: Chemistry. 2018. V. 59. No. 3. P. 223 [in Russian].
27. *Venig S.B., Sergantov V.G., Chernova R.K. et al.* // BioNanoScience. 2017. V. 7. No. 4. P. 659. DOI: 10.1007/s12668-017-0409-z.

28. *Venig S.B., Chernova R.K., Sergeantov V.G. et al.* // J. Biomedical Photonics & Engineering. 2016. V. 2. No. 4. P. 40303. DOI: 10.18287/JBPE16.02.040303.
29. *Soldatenko E.M., Doronin S.Yu., Chernova R.K. et al.* // Butlerovskie soobshcheniya [Butlerov communications]. 2015. V. 42. No. 6. P. 1 [in Russian].
30. *Shvidenko I.G., Venig S.B., Chernova R.K. et al.* // Izv. Saratov. Univ. [Bulletin of Saratov University]. (N.S.). Ser.: Chemistry. Biology. Ecology. 2018. V. 18. No. 1. P. 91. DOI: 10.18500/1816-9775-2018-18-1-91-97 [in Russian].