

УДК 619:615.012:615.246.2:615.32

**ПОЛУЧЕНИЕ КОМПОЗИЦИОННОГО СОРБЕНТА НА ОСНОВЕ
МИНЕРАЛЬНОГО И РАСТИТЕЛЬНОГО УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕГО СЫРЬЯ****Буханов В.Д.***Белгородский государственный национальный исследовательский университет***Зуев Н.П.***Воронежский государственный аграрный университет имени императора Петра I***Тучков Н.С.***Белгородский государственный аграрный университет имени В.Я. Горина*

В статье рассмотрено получение композиционных пористых углеродсодержащих сорбентов. В качестве исходных компонентов использовалась увлажнённая монтмориллонитсодержащая глина и растительная углеродсодержащая основа в виде продуктов шелушения зерновых и технических сельскохозяйственных культур. Осуществлялось смешение минеральной и растительной составляющих в массовом соотношении по сухому веществу 1:(1-2,5). Затем осуществлялась термообработка при 450-700°C и активация водяным паром при 750-850°C. Способ позволяет получить композиционный сорбент с большими объемами микропор и мезопор, что обеспечивает возможность его использования при очистке воды и почвы от ионов тяжелых металлов, радионуклидов и органических красителей.

Ключевые слова: композиционный сорбент, монтмориллонитсодержащие глины, растительное сырьё.

**PREPARATION OF A COMPOSITE SORBENT BASED ON
MINERAL AND VEGETABLE CARBON-CONTAINING RAW MATERIALS****Bukhanov V.D.***Belgorod State National Research University***Zuev N.P.***Voronezh State Agrarian University named after Emperor Peter I***Tuchkov N.S.***Belgorod State Agrarian University named after V.Ya. Gorin*

The article considers the preparation of composite porous carbon-containing sorbents. Moistened montmorillonite-containing clay and a vegetable carbon-containing base in the form of peeling products of cereals and industrial crops were used as initial components. The mixing of mineral and vegetable components was carried out in a mass ratio of dry matter 1:(1-2,5). Then heat treatment was carried out at 450-700 °C and activation by steam at 750-850 °C. The method allows to obtain a composite sorbent with large volumes of micropores and mesopores, which makes it possible to use it in the purification of water and soil from heavy metal ions, radionuclides and organic dyes.

Key words: composite sorbent, montmorillonite-containing clays, vegetable raw materials.

Способ является экологически чистым, ведь из его компонентов к минеральному сырью относятся монтмориллонитсодержащие глины, к растительному углеродсодержащему сырью - отходы продуктов шелушения зерновых и технических сельскохозяйственных культур: лузга семян подсолнечника, шелуха риса, гречихи, овса, пшеницы, ржи, кофе и другие [2].

Известен способ получения сорбента пиролизом отходов деревопереработки в среде парогазовых продуктов пиролиза [7].

Недостатком известного технического решения является использование неорганических кислот в технологии получения сорбента, что приводит к усложнению процесса, удорожанию продукта и способствует коррозии дорогостоящего оборудования.

Известен способ получения углеродного адсорбента из лузги подсолнечной, включающий приготовление суспензии из 62-85 г (6,2-8,5 масс.%) гидроксида кальция, 53-75 г

(5,3-7,5 масс.%) карбамида и 840-880 мл (84,0-88,0 масс.%) воды. Приготовленную суспензию смешивают с лузгой подсолнечника в соотношении, равном 1:(0,06-0,10) масс. ч., нагревание смеси проводят в течение 0,5-1,0 ч при температуре 90-100°C, промывают водой и сушат при температуре 100-120°C в течение 0,3-0,5 ч в токе азота при его удельном расходе 1,0-2,0 л/ч. Далее нагревают со скоростью 10-15 град/мин до 300-400°C и выдерживают в течение 0,25-0,5 ч [6].

Недостатком данного способа является его сложность осуществления технологического процесса и использование агрессивной и токсичной фосфорной кислоты.

Известен способ получения сорбента на основе углеродсодержащего сырья, включающий активацию карбонизированных частиц водяным паром при температуре 850-880°C в течение 18-30 минут при содержании кислорода в водяном паре 0,5-1,5% с последующим охлаждением частиц угля со скоростью 15-20°C/мин и дроблением до размера частиц 0,5-1,5 мм, подбирая такие условия, чтобы выход тонкой пыли находился в пределах 35-40% [5].

Недостатком известного способа является дробление угля до размера частиц 0,5-1,5 мм, причем при этом необходимо подбирать условия, чтобы выход тонкой пыли находился в пределах 35-40%. Это добавляет дополнительную стадию технологического процесса и тем самым способствует удорожанию конечного продукта.

Известен способ получения сорбента из лузги подсолнечной, включающий измельчение, промывку и сушку, отличающийся тем, что лузгу промывают водой до неокрашенной промывной воды, высушивают сначала при температуре 60-65°C, затем при 100-105°C и измельчают до размеров частиц 0,5-3 мм [3].

Недостатком данного способа является большое количество стадий технологического процесса, что оказывает негативное влияние на себестоимость получаемого продукта и низкая сорбционная емкость продукта.

Известен способ получения сорбента из лузги гречихи, включающий термообработку лузги гречихи, в присутствии веществ, выбранных из группы: сера, галогениды, йод, в бескислородной среде, продукт термообработки измельчают, гранулируют с добавлением связующего и увлажняющего агентов и подвергают парогазовой активации. При гранулировании в качестве связующего добавляют фенолформальдегидную смолу или лигносульфонаты, а в качестве увлажняющего агента - водный раствор едкого калия и воду [4].

Недостатком данного способа является использование бескислородной среды, гранулирования, дополнительных химических веществ: серы, галогенидов, иода, связующих - фенолформальдегидную смолу или лигносульфонаты, увлажняющего агента - водного раствора едкого калия. Все это ведет к существенному удорожанию способа получения сорбента, что негативно сказывается на себестоимости, причем увеличение сорбционных характеристик при этом незначительно.

Общим недостатком вышеуказанных аналогов является то, что их использование не позволяет получить композиционные сорбенты из минерального и растительного углеродсодержащего сырья.

Известен способ получения углеродсодержащего сорбента из сапропеля, являющегося природно дисперсным материалом, содержащим в качестве минеральной основы SiO₂ в количестве 20-37 масс. % и углеродсодержащей основы в количестве 63-80 масс. %, который подвергают термообработке в токе аргона при температуре 300-700°C в течение 1-2 ч [8].

Объекты и методы исследования

Сапропель относится к возобновляемым природным ресурсам и является уникальным природным органическим сырьем. Его отложения характерны исключительно для пресноводных водоемов. Химический состав и особенности свойств сапропеля различных месторождений существенно различаются и определяются условиями его формирования, а также разнообразием растительного и животного мира озер, что сужает сырьевую базу для получения углеродсодержащего сорбента. Кроме того, недостатком способа является то, что термообработка осуществляется в атмосфере аргона, что значительно усложняет технологичность процесса получения сорбента и ведет к значительному удорожанию конечного продукта.

Наиболее близким к предлагаемому по технической сущности и количеству совпадающих признаков является способ получения пористого углеродного материала из природного органического сырья, который включает карбонизацию сырья в неокислительной среде и активацию кислородсодержащими агентами при температуре 750-900°C, причем в качестве сырья используют сапропель с содержанием органического вещества 55-98 масс.%, который перед карбонизацией охлаждают до 0-(-50)°C, карбонизацию ведут при 300-700°C до получения суммарного объема пор 0,3-2,5 см³/г, среднего радиуса макропор 100-5000 нм при следующей функции распределения пор по размерам: поры радиусом более 100 нм 60-80%, радиусом 2-100 нм - 15-30% и радиусом менее 2 нм - 1-10% от общего объема пор, затем карбонизованный продукт активируют в диапазоне температур 750-900°C до получения материала с распределением пор по размерам: поры радиусом более 100 нм - 50-75%, радиусом 2-100 нм 20-40% и радиусом менее 2 нм - 1-15% от общего объема пор [9]. Полученный сорбент преимущественно макропористой структуры, может быть использован как носитель для приготовления большого количества различных катализаторов.

Недостатком способа является то, что для получения углеродсодержащего сорбента необходимо использовать сапропель с конкретным содержанием органического вещества, что сужает сырьевую базу. Кроме того, сложность осуществления способа, обусловленная тем, что перед карбонизацией сырье охлаждают, а на этапах карбонизации и активирования необходимо проведение контроля за распределением пор.

Технический результат заключался в создании композиционного сорбента, который эффективно сорбирует как органические, так и неорганические вещества.

Поставленная задача достигается предлагаемым способом, включающим карбонизацию сырья при температуре 450-700°C и затем активацию при температуре 750-850°C, в который внесены следующие новые признаки: в качестве минеральной основы используют увлажненную до состояния высококонцентрированной суспензии монтмориллонитсодержащую глину с содержанием монтмориллонита не менее 20 масс. %, а в качестве растительной углеродсодержащей основы используют отходы продуктов шелушения зерновых и технических сельскохозяйственных культур, например, шелуху или лузгу крупностью 2-5 мм, смешивают минеральную основу с растительной в массовом соотношении по сухому веществу 1:(1-2,5).

В результате минералы, входящие в состав глины, осаждаются на поверхности частиц растительных отходов и создают покрытие, которое препятствует проникновению молекул кислорода воздуха, что позволяет вести процесс карбонизации не в вакууме или в среде инертных газов или азота, а в обычной воздушной среде. Активацию после карбонизации проводят водяным паром в течение 2-5 часов.

Отличие предлагаемого способа от известного состоит в том, что в качестве минеральной основы используют увлажненную до состояния высококонцентрированной суспензии монтмориллонитсодержащую глину с содержанием монтмориллонита не менее 20 масс. %, а в качестве растительной углеродсодержащей основы используют отходы продуктов шелушения зерновых и технических сельскохозяйственных культур, например, шелуху или лузгу крупностью 2-5 мм, смешение обоих основ проводят в массовом соотношении (сухие порошки глина, шелуха или лузга) 1:(1-2,5). Карбонизацию осуществляют при температуре 450-700°C, при этом сушка происходит в процессе набора температуры, а после термообработки проводят активацию водяным паром при температуре 750-850°C в течение 2-5 часов [1].

Достижение технического результата по созданию способа получения композиционного сорбента, который эффективно сорбирует как органические, так и неорганические вещества основывается на том, что извлечение неорганических ионов тяжелых металлов и радионуклидов из воды и водных растворов протекает как по механизму ионного обмена, так и путем физической и химической сорбции этих веществ на сорбенте [10]. Монтмориллонитсодержащая глина обладает высокой эффективностью сорбции неорганических веществ, в то время как органические вещества с отрицательным электрокинетическим потенциалом она сорбирует плохо. Углеродные сорбенты напротив обладают высокой сорбционной способностью по отношению к органическим веществам и низкой сорбционной способностью сорбировать катионы тяжелых и радиоактивных металлов.

Установлено, что при использовании монтмориллонитсодержащей глины с содержанием монтмориллонита менее 20 масс. % образуется недостаточное количество ионообменных групп и снижается эффективность очистки водных растворов от ионов тяжелых металлов и значение коэффициента распределения K_d по сорбции радионуклидов. Увеличение содержания монтмориллонита ведет к улучшению сорбционных характеристик. Предварительное увлажнение глины до состояния высококонцентрированной суспензии позволяет получить однородную смесь при смешивании с углеродсодержащей основой. Важность измельчения растительной углеродсодержащей основы, а именно отходов продуктов шелушения зерновых и технических сельскохозяйственных культур, шелухи или лузги, до крупности 2-5 мм обусловлена тем, что при размере частиц менее 2 мм происходит ее активное выгорание на стадии карбонизации без развития пористости, в то время как при крупности более 5 мм резко ухудшается процесс смешения, что приводит к расслаиванию сырьевой смеси перед карбонизацией. Для шелухи или лузги с исходным размером 3-4 мм, как, например, у шелухи кофе, измельчение не требуется.

При уменьшении массового соотношения менее чем 1:1 не достигается однородность смешивания, а при массовом соотношении больше чем 1:2,5 в получаемом готовом сорбенте образуется мало ионообменных групп, что снижает сорбционные характеристики по отношению к ионам тяжелых металлов и радионуклидам.

При понижении температуры ниже 450°C карбонизация протекает не полностью, образуется недостаточное количество микропор, что отрицательно влияет на сорбционные характеристики, а при повышении температуры выше 700°C карбонизат содержит слишком большое содержание золы от 50 масс. % и выше, что снижает выход конечного продукта.

Снижение температуры стадии активации водяным паром ниже 750°C и продолжительности активации менее 2-х часов приводило к формированию микропор с малым объемом, не более 0,05 см³/г. В то время как повышение температуры выше 850°C и увеличение продолжительности более 5 часов приводило к высокому поверхностному обгару и разрушению микропористой структуры.

Из изложенного следует, что каждый из признаков заявляемой совокупности влияет на достижение поставленной задачи, а вся совокупность является достаточной для характеристики заявляемого технического решения.

Физический и химический механизмы поглощения ионов тяжелых металлов и радионуклидов обусловлены тем, что при реализации предложенного способа в готовом сорбенте формируются микропоры с объемом 0,10-0,15 см³/г; при этом средний размер пор 190-200 Å, суммарный удельный объем пор 0,7-1,6 см³/г. С другой стороны, формирование активных центров на внешней и внутренней поверхности монтмориллонита, как слоистого силиката структурного типа 2:1 с разбухающей кристаллической решеткой, способствует формированию ионообменных активных центров.

Результаты и их обсуждение

Следующие опыты поясняют сущность сорбента.

Опыт 1. Получение сорбента на минеральной основе.

200 г монтмориллонитсодержащей глины с содержанием монтмориллонита 20 масс.% помещают в муфельную печь. Продолжительность изотермической обработки при конечной температуре 400°C составляет 2,5 часа, затем полученный материал подвергают активации водяным паром при температуре 750°C в течение 5 часов. Полученный сорбент имел эффективность очистки водного раствора от ионов железа (III) 56% при исходной концентрации ионов железа (III) 0,503 ммоль/л, соотношение сорбент:раствор сорбата составляло 1 г на 250 мл раствора, а значение коэффициента распределения $K_d^{137}\text{Cs}$ в среде 0,1 М NaOH - 240 см³/г. Эффективность сорбции метиленового голубого составляла 64% при исходной концентрации 20 мг/л, соотношение сорбент:сорбат составляло 1 г на 20 мл раствора.

Опыт 2. 200 г монтмориллонитсодержащей глины с содержанием монтмориллонита 20 масс.% увлажняют водой до состояния высококонцентрированной суспензии. Лузгу семян подсолнечника измельчают до крупности 2 мм и оба компонента смешивают в массовом соотношении 1:1. Продолжительность карбонизации сырьевой смеси при конечной температуре изотермической обработки 400°C составляет 2,5 часа, затем полученный материал подвергают активации водяным паром при температуре 750°C в течение 5 часов, скорость подачи пара в реторту составляет 1,5-2 л/мин. Полученный композиционный сорбент имел эффективность очистки водного раствора от ионов железа (III) 62% при исходной концентрации ионов железа (III) 0,503 ммоль/л, соотношение сорбент:раствор сорбата составляло 1 г на 250 мл раствора, а значение коэффициента распределения $K_d^{137}\text{Cs}$ в среде 0,1 М NaOH - $1,1 \cdot 10^2$ см³/г.

Эффективность сорбции метиленового голубого составляла 53% при исходной концентрации 20 мг/л и соотношении сорбент:раствор сорбата 1 г на 20 мл раствора.

Опыт 3. Подготовку сырьевых ингредиентов проводят как в примере 2. Полученную сырьевую смесь подвергают карбонизации при температуре изотермической обработки 550°C в течение 2,5 часов, затем полученный материал подвергают активации водяным паром при температуре 750 в течение 5 часов, скорость подачи пара в реторту составляет 1,5-2 л/мин. Полученный сорбент имел эффективность очистки водного раствора от ионов железа (III) 94% при исходной концентрации ионов железа (III) 0,503 ммоль/л, соотношение сорбент: раствор сорбата составляло 1 г на 250 мл раствора, а значение коэффициента распределения $K_d^{137}\text{Cs}$ в среде 0,1 М NaOH - $4,1 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$. Эффективность сорбции метиленового голубого составляла 89%. при исходной концентрации 20 мг/л и соотношении сорбент:раствор сорбата 1 г на 20 мл раствора.

Опыт 4. Подготовку сырья проводят, как в примере 2. Полученную сырьевую смесь подвергают карбонизации при температуре изотермической обработки 450°C в течение 2,5 часов, затем полученный материал подвергают активации водяным паром при температуре 750°C в течение 5 часов, скорость подачи пара в реторту составляет 1,5-2 л/мин. Полученный композиционный сорбент имел эффективность очистки водного раствора от ионов железа (III) 86% при исходной концентрации 0,503 ммоль/л, соотношение сорбент:сорбат составляло 1 г на 250 мл раствора, а значение коэффициента распределения $K_d^{137}\text{Cs}$ в среде 0,1 М NaOH - $1,4 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$. Эффективность сорбции метиленового голубого составляла 82% при исходной концентрации 20 мг/л и соотношении сорбент: сорбат 1 г на 20 мл раствора.

Опыт 5. 200 г монтмориллонитсодержащей глины с содержанием монтмориллонита 28 масс.% смешивают в массовом соотношении 1:2,5 с измельченной до крупности менее 5 мм лузгой подсолнечника. Полученную сырьевую смесь подвергают карбонизации при температуре изотермической обработки 700°C, а активацию водяным паром при температуре 850°C в течение 2 часов, скорость подачи пара в реторту составляет 1,5-2 л/мин. Полученный композиционный сорбент имел эффективность очистки водного раствора от ионов железа (III) 95% при исходной концентрации 0,503 ммоль/л, соотношение сорбент:раствор сорбата составляло 1 г на 250 мл раствора, а значение коэффициента распределения $K_d^{137}\text{Cs}$ в среде 0,1 М NaOH - $8,4 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$. Эффективность сорбции метиленового голубого составляла 90% при исходной концентрации 20 мг/л и соотношении сорбент: раствор сорбата 1 г на 20 мл раствора.

Опыт 6. 200 г монтмориллонитсодержащей глины с содержанием монтмориллонита 40 масс.%, смешивают в массовом соотношении 1:2 с измельченной до крупности менее 5 мм лузгой подсолнечника. Полученную сырьевую смесь подвергают карбонизации при температуре изотермической обработки 500°C, а активацию водяным паром при температуре 700°C в течение 2 часов. Полученный композиционный сорбент имел эффективность очистки водного раствора от ионов железа (III) 99%, при исходной концентрации 0,503 ммоль/л, соотношение сорбент:раствор сорбата составляло 1 г на 250 мл раствора, а значение коэффициента распределения $K_d^{137}\text{Cs}$ в среде 0,1 М NaOH - $1,2 \cdot 10^4 \text{ см}^3/\text{г}$. Эффективность сорбции метиленового голубого составляла 95% при исходной концентрации 20 мг/л и соотношении сорбент:раствор сорбата 1 г на 20 мл раствора.

Опыт 7. 200 г монтмориллонитсодержащей глины с содержанием монтмориллонита 28 масс.% увлажняют водой до состояния высококонцентрированной суспензии. Затем берут шелуху кофе и оба компонента смешивают в массовом соотношении 1:1. Полученную сырьевую смесь подвергают карбонизации при температуре изотермической обработки 450°C в течение 2,5 часов, затем подвергают активации водяным паром при температуре 750°C в течение 5 часов. Полученный композиционный сорбент имел эффективность очистки водного раствора от ионов железа (III) 93% при исходной концентрации 0,503 ммоль/л, соотношение сорбент:раствор сорбата составляло 1 г на 250 мл раствора, а значение коэффициента распределения $K_d^{137}\text{Cs}$ в среде 0,1 М NaOH - $2,2 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$. Эффективность сорбции метиленового голубого составляла 67% при исходной концентрации 20 мг/л и соотношении сорбент:раствор сорбата 1 г на 20 мл раствора.

Опыт 8. Подготовку сырьевых ингредиентов проводят, как в примере 7, за исключением того, что массовое соотношение обеих основ составляет 1:2,5. Полученную сырьевую смесь подвергают карбонизации при температуре изотермической обработки 700°C, а активацию водяным паром при температуре 850°C в течение 2 часов. Полученный композиционный сорбент имел эффективность очистки водного раствора от ионов железа (III) 76% при исходной концентрацией 0,503 ммоль/л, соотношение сорбент:раствор сорбата составляло 1 г на 250 мл раствора, а значение коэффициента распределения $K_d^{137}\text{Cs}$ в среде 0,1 М NaOH - $6,4 \cdot 10^3 \text{ см}^3/\text{г}$. Эффективность сорбции метиленового голубого составляла 82% при исходной концентрации 20 мг/л и соотношении сорбент:раствор сорбата 1 г на 20 мл раствора.

Опыт 9. Подготовку сырьевых ингредиентов и осуществление процесса проводят, как в примере 7, за исключением того, что массовое соотношение обоих ингредиентов составляло 1:2. Полученный композиционный сорбент имел эффективность очистки водного раствора от ионов железа (III) 99% при исходной концентрацией 0,503 ммоль/л, соотношение сорбент:раствор сорбата составляло 1 г на 250 мл раствора, а значение коэффициента распределения $K_d^{137}\text{Cs}$ в среде 0,1 М NaOH - $1,4 \cdot 10^4 \text{ см}^3/\text{г}$. Эффективность сорбции метиленового голубого составляла 98% при исходной концентрации 20 мг/л и соотношении сорбент:раствор сорбата 1 г на 20 мл раствора.

Композиционный сорбент имел эффективность очистки водного раствора от ионов железа (III) 72-75% при исходной концентрации ионов железа (III) 0,503 ммоль/л, соотношении сорбент:раствор сорбата 1 г на 250 мл раствора, а значение коэффициента распределения $K_d^{137}\text{Cs}$ в среде 0,1 М NaOH - $(1,2-1,4) \cdot 10^2 \text{ см}^3/\text{г}$. Эффективность сорбции метиленового голубого составляла 84% при исходной концентрации 20 мг/л и соотношении сорбент:раствор сорбата 1 г на 20 мл раствора.

Выводы

Приведенные примеры подтверждают осуществимость заявленного способа и достижение поставленной задачи. Предлагаемый способ позволяет получать композиционный сорбент с большими объемами микро- и мезопор. Это делает перспективным его использование для решения экологических задач при очистке воды и почв от ионов тяжелых металлов, радионуклидов и органических красителей.

Список литературы

1. Клинико-экспериментальное обоснование применения сорбентов геологического происхождения в животноводстве и ветеринарии / М. П. Семененко, Н. П. Зуев, Л. А. Матюшевский [и др.]. – Белгород: Белгородский государственный аграрный университет им. В.Я. Горина, 2021. – 200 с. – ISBN 978-5-906643-47-6. – DOI 10.48612/5544-dvfn-ezm5. – EDN ODJXGL.
2. Патент № 2597400 С1 Российская Федерация, МПК В01J 20/12, В01J 20/24, В01J 20/30. Способ получения композиционного сорбента на основе минерального и растительного углеродсодержащего сырья : № 2015113294/05 : заявл. 10.04.2015 : опубл. 10.09.2016 / В. Д. Буханов, А. И. Везенцев, П. В. Соколовский [и др.] ; заявитель Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования "Белгородский государственный национальный исследовательский университет" (НИУ "БелГУ"). – EDN DPBNFS.
3. Патент № 2498968 С1 Российская Федерация, МПК С05F 5/00, С05F 3/00. Способ использования отходов маслоэкстракционного производства как удобрения для выращивания томатов на черноземе: № 2012112005/13 : заявл. 29.03.2012 : опубл. 20.11.2013 / Т. А. Девятова, К. Ю. Толкалина, В. Н. Калаев, А. А. Воронин ; заявитель Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Воронежский государственный университет" (ФГБОУ ВПО "ВГУ"). – EDN GUSWJB.
4. Патент № 2222376 С2 Российская Федерация, МПК В01J 20/20, С01В 31/08. способ получения сорбента: № 2001130740/15 : заявл. 15.11.2001 : опубл. 27.01.2004 / Г. Д. Елистратов, М. Н. Волчанова, Н. В. Малыгин, Т. В. Гирда ; заявитель Закрытое акционерное общество Научно-исследовательский институт "ВНИИДРЕВ". – EDN ZWTNRM.
5. Патент № 2291104 С1 Российская Федерация, МПК С01В 31/08. Способ получения активного угля для детоксикации кормов в птицеводстве : № 2005127011/15 : заявл. 26.08.2005 : опубл. 10.01.2007 / В. М. Мухин, И. Д. Зубова, В. А. Карев [и др.] ; заявитель Федеральное государственное унитарное предприятие "Электростальское научно-производственное объединение "Неорганика" (ФГУП "ЭНПО "Неорганика"). – EDN QUUIAF.
6. Патент № 2395336 С1 Российская Федерация, МПК В01J 20/20, В01J 20/24. способ получения углеродного адсорбента из лузги подсолнечной : № 2008143817/15 : заявл. 05.11.2008 : опубл. 27.07.2010 / С. Н. Овчаров, О. Г. Долгих ; заявитель Государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования "Северо-Кавказский государственный технический университет", Общество с ограниченной ответственностью научно-производственная фирма "Нефлесорбенты" (ООО НПФ "Нефлесорбенты"). – EDN KIVEMX.
7. Патент № 2160632 С1 Российская Федерация, МПК В01J 20/20, С01В 31/08. Способ получения сорбента для очистки от нефти и нефтепродуктов твердой и водной поверхностей : № 99126280/12 : заявл. 15.12.1999 : опубл. 20.12.2000 / М. А. Передерий, А. В. Скрыбин, С. С. Будаев, Т. И. Передерий. – EDN ZMUDGP.
8. Патент № 2414961 С1 Российская Федерация, МПК В01J 20/20, В01J 20/10. Сорбент углерод-минеральный и способ его получения : № 2009124941/05 : заявл. 29.06.2009 : опубл. 27.03.2011 / Г. В. Плаксин, О. И. Кривонос, В. А. Левицкий ; заявитель Правительство Омской области, Институт проблем переработки углеводов Сибирского отделения Российской академии наук (ИППУ СО РАН). – EDN IRHDLQ.
9. Патент № 2465958 С1 Российская Федерация, МПК В01J 20/20. Способ гранулирования дисперсного углеродного материала : № 2011136792/05 : заявл. 05.09.2011 : опубл. 10.11.2012 / Г. П. Щетинин, Г. В. Пласкин, В. А. Левицкий, Д. В. Шипицын ; заявитель Российская Федерация, от имени которой выступает Министерство промышленности и торговли Российской Федерации. – EDN MMEQXA.
10. Результативность применения композиционных препаратов и их сочетаний с монтмориллонит содержащим сорбентом при гастроэнтеритах свиней / Н. П. Зуев, В. Д. Буханов, А. И. Везенцев [и др.] // Актуальные вопросы сельскохозяйственной биологии. – 2017. – № 2(4). – С. 3-8. – EDN ZXNQLL.

Буханов Владимир Дмитриевич, кандидат ветеринарных наук, доцент кафедры медико-биологических основ физической культуры, факультета физической культуры, Белгородский государственный национальный исследовательский университет

308015, Российская Федерация, Белгородская область, город Белгород, ул. Победы, д.85

Телефон: +7 (4722) 30-12-11

E-mail: Info@bsu.edu.ru

Зуев Николай Петрович, доктор ветеринарных наук, профессор кафедры ветеринарно-санитарной экспертизы, эпизоотологии и паразитологии, Воронежский государственный аграрный университет имени императора Петра I

394087, Российская Федерация, г. Воронеж, ул. Мичурина, д.1

Телефон: 89914057424,

E-mail: zuev_1960_nikolai@mail.ru

Тучков Никита Сергеевич, студент, Белгородский государственный аграрный университет имени
В.Я. Горина
308503, Российская Федерация, Белгородская обл.,
Белгородский р-н, п. Майский, ул. Вавилова, 1
Телефон: 89202071546,
E-mail: nikitaytuchkov@gmail.com