

ХМЕЛЬНИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ  
Факультет технологій і дизайну  
Кафедра хімії та хімічної інженерії

КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

Дослідження сільськогосподарських відходів як біосорбентів для  
утримування забруднюючих речовин

Галузь знань 16 – «Хімічна та біоінженерія»

Спеціальність 161 – «Хімічні технології та інженерія»

Освітня програма – «Хімічні технології та інженерія»

ДРХТІ. 022130.22.07.00

Виконала: здобувачка 2 курсу,

група ХТІм – 22 – 1

\_\_\_\_\_ Валерія ПЕКАРСЬКА

Керівник: кандидат техн. наук, доцент

\_\_\_\_\_ Тетяна ІВАНІШЕНА

Нормоконтролер:

\_\_\_\_\_ Олександр СТРЕМЕЦЬКИЙ

До захисту допускаю:

Зав. кафедри хімії та хімічної інженерії

\_\_\_\_\_ Ольга ПАРАСКА

\_\_\_\_\_ 2023 р.

Хмельницький, 2023

## ХМЕЛЬНИЦЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет технологій і дизайну  
 Кафедра хімії та хімічної інженерії  
 Освітній рівень магістр  
 Галузь знань 16 Хімічна та біоінженерія  
 Спеціальність 161 Хімічні технології та інженерія  
 Шифр і назва  
 Освітня програма Хімічні технології та інженерія

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри \_\_\_\_\_

Ольга ПАРАСКА

“ 15 ” серпня 2023 р.

### ЗАВДАННЯ НА КВАЛІФІКАЦІЙНУ РОБОТУ

ПЕКАРСЬКА Валерія

Прізвище, ім'я

1.Тема кваліфікаційної роботи Дослідження сільськогосподарських відходів як біосорбентів для утримування забруднюючих речовин

Керівник роботи ІВАНІШЕНА Тетяна

Прізвище, ім'я

Затверджено наказом ректора університету від “ 15 ” 08 2023 р. № 30

3.Вихідні дані до кваліфікаційної роботи відходи від переробки сільськогосподарської продукції (лушпиння сої та соєвий шрот)

4.Зміст пояснювальної записки (перелік питань, які потрібно розробити характеристика основних забруднювачів стічних вод, порівняльна характеристика методів очистки стічних вод, альтернативні сорбенти для очистки стічних вод, вибір об'єктів та методик дослідження, дослідження процесу фізичної та хімічної модифікації відходів переробки сої; дослідження та аналіз адсорбційних характеристик отриманих біосорбентів

5.Перелік графічного матеріалу (із зазначенням обов'язкових креслень) механізми процесів біосорбції, фактори на механізм біосорбції, об'єкти дослідження, операційна технологічна схема розробки біосорбентів, схема дослідження адсорбції з використанням сільськогосподарських відходів, схема виробництва продуктів із сої, схема модифікації відходів пробки сої, схеми модифікації біосорбентів, вплив технологічних факторів на сорбційні властивості біосорбентів.

## 6. Консультанти розділів кваліфікаційної роботи

Розділ	Прізвище, ініціали та посада консультанта	Підпис, дата	
		Завдання видав	Завдання прийняв
Огляд джерел науково-технічної інформації	ІВАНІШЕНА Тетяна, доцент		
Вибір об'єктів та методик дослідження	ІВАНІШЕНА Тетяна, доцент		
Експериментальний розділ	ІВАНІШЕНА Тетяна, доцент		

7. Дата видачі завдання \_\_\_\_\_ 15 серпня 2023 р. \_\_\_\_\_

## КАЛЕНДАРНИЙ ПЛАН

Назва етапів (розділів) кваліфікаційної роботи	Строк виконання етапів роботи	Примітка
Вступ	до 10.09.2023	виконано
1 Огляд джерел науково-технічної інформації	до 01.10.2023	виконано
1.1 Характеристика основних забруднювачів стічних вод	до 01.10.2023	виконано
1.2 Порівняльна характеристика методів очистки стічних вод	до 01.10.2023	виконано
1.3 Альтернативні сорбенти для очистки стічних вод		
2 Об'єкти та методи дослідження	до 01.11.2023	виконано
2.1 Характеристика об'єктів дослідження	до 01.11.2023	виконано
2.2 Методи дослідження	до 01.11.2023	виконано
3 Експериментальний розділ	до 01.12.2023	виконано
3.1 Підготовка та модифікація сільськогосподарських відходів	до 01.12.2023	виконано
3.2 Дослідження сорбційних характеристик сільськогосподарських відходів	до 01.12.2023	виконано
Висновки	до 10.12.2023	виконано

Студент \_\_\_\_\_  
Підпис

Валерія ПЕКАРСЬКА  
Ініціали, прізвище

Керівник проекту \_\_\_\_\_  
Підпис

Тетяна ІВАНІШЕНА  
Ініціали, прізвище

## Реферат

### Дослідження сільськогосподарських відходів як біосорбентів для утримування забруднюючих речовин

Автор роботи – студентка групи ХТІм – 22 – 1 Валерія ПЕКАРСЬКА  
Керівник роботи – доктор. техн. наук, доцент Тетяна ІВАНІШЕНА  
Обсяг пояснювальної записки 77 сторінок, рисунків 29, таблиць 10,  
джерел посилання 54 .  
графічної частини 17 слайдів презентації.

Ключові слова: БІОСОРБЦІЯ, СІЛЬСЬКО-ГОСПОДАРСЬКІ ВІДХОДИ, МОДИФІКАЦІЯ, ТЕХНОЛОГІЇ, ОЦІНКА ЕФЕКТИВНОСТІ.

У роботі проведено аналіз літературних джерел, щодо сучасних методів очистки стічних вод та альтернативних матеріалів, що використовуються у якості біосорбентів. Проаналізовано та вибрано об'єкти дослідження, запропоновані методи дослідження сорбційних характеристик біосорбентів. Проведено та досліджено процеси фізичної та хімічної модифікації відходів сої для підсилення їх сорбуючих властивостей. Досліджено вплив складу біосорбентів, параметрів процесу сорбції на ефективність використання таких матеріалів. Досліджено кінетичні характеристики процесу сорбції за допомогою біосорбентів.

Студентка групи ХТІм – 22 – 1

Валерія ПЕКАРСЬКА

Дата подання роботи до захисту 18.12.23

## ЗМІСТ

	С.
Вступ.....	6
1 Огляд джерел науково-технічної інформації.....	10
1.1 Характеристика основних забруднювачів стічних вод.....	10
1.2 Порівняльна характеристика методів очистки стічних вод.....	13
1.3 Альтернативні сорбенти для очистки стічних вод.....	17
2 Об’єкти та методи дослідження .....	30
2.1 Об’єкти дослідження.....	30
2.2 Методи дослідження.....	36
2.2.1 Методи модифікації соєвих відходів .....	36
2.2.2 Методи дослідження сорбційних властивостей матеріалів	39
3 Експериментальний розділ.....	45
3.1 Підготовка та модифікація сільськогосподарських відходів	46
3.2 Дослідження сорбційних характеристик	50
сільськогосподарських відходів.....	
Висновки.....	69
Перелік джерел посилання.....	72

## ВСТУП

Зростаюче у всьому світі забруднення прісноводних систем промисловими та природними хімічними сполуками є однією з ключових екологічних проблем [1].

Приблизно п'ята частина населення світу не має доступу до безпечної води, а дві п'ятих страждають від наслідків неприйнятних санітарних умов [2].

Результатом інтенсивних досліджень щодо ефективної очистки води є декілька технологій, які з різним ступенем успіху використовуються для видалення токсичних забруднюючих речовин із води та стічних вод. Серед різноманітних технологій очищення води процес «адсорбції» вважається одним із найкращих доступних методів видалення різноманітних забруднюючих речовин з води та стічних вод. Різноманітні звичайні та нетрадиційні адсорбенти використовувалися для їх придатності для очищення води [3]. Протягом останніх кількох десятиліть дослідження були спрямовані на розробку недорогих адсорбентів із використанням природних і агропромислових відходів, оскільки ці матеріали дешевші, відновлювані та доступні у великій кількості. В останні роки були опубліковані різні оглядові статті, в яких розглядався потенціал цих адсорбентів [4-8]. Особлива увага зараз приділяється утилізації твердих промислових відходів (побічних продуктів), утилізація яких часом створює серйозні проблеми.

У біосорбційних технологіях для видалення забруднюючих із водних середовищ використовують природні матеріали або промислові та сільськогосподарські відходи.

Вони пропонують ефективну та економічно вигідну альтернативу традиційним методам хімічного та фізичного відновлення і дезактивації. Використання відходів сільського господарства або промислових побічних продуктів, як біосорбентів вивчалось протягом багатьох років, хоча вартість цих процесів інколи виявилася високою. Сучасні технології очищення стічних

вод не дозволяють досягти необхідного ступеня очищення. Необхідно розробити нові технології, які забезпечать ефективне видалення забруднюючих речовин зі стічних вод і дозволять більш раціонально та комплексно використовувати водні та інші сировинні, енергетичні ресурси.

Для очищення стічних вод від іонів важких металів використовують хімічне осадження, мембранні технології, іонообмін, флотацію, електрохімічні методи, коагуляцію, адсорбцію, дистиляцію. Більшість із цих методів є дорогими та складними.

Для очищення великої кількості стічних вод з відносно низьким вмістом іонів важких металів широко застосовують сорбційне очищення. Для сорбції іонів важких металів із водних розчинів використовують вуглецеві та невуглецеві сорбенти. Необхідні сорбенти мають бути доступними, дешевими, ефективними у видаленні забруднювачів, простими у використанні, екологічно чистими та мати здатність до регенерації.

Активоване вугілля, на основі деревини або вугілля, отримав широке застосування як сорбент. Процес його виробництва енерговитратний, а продукт дорогий. Такі сорбенти доцільно регенерувати. Але регенерація вуглецевих сорбентів теж складна і енерговитратна.

Одним із шляхів здешевлення технології сорбційного очищення стічних вод від важких металів та інших забруднювачів є використання сорбентів, отриманих при переробці сільськогосподарських і харчових відходів. Такі сорбенти, будучи неживою біомасою, називають біосорбентами. Останнім часом у світі активно розвиваються біосорбенти. Однак промислове виробництво їх ще не налагоджено.

В Україні багато харчових і сільськогосподарських підприємств. Під час їхньої діяльності утворюється багато твердих відходів рослинного і тваринного походження. Частина цих відходів переробляється на біопаливо, частина використовується для годування тварин. Але значна частина таких відходів не утилізується. Вони вивозяться на звалища і створюють екологічні проблеми.

Використання сорбентів на основі вторинної сировини харчових та сільськогосподарських підприємств дозволить підприємствам підвищити економічну ефективність виробництва за рахунок зниження екологічних платежів, витрат на водопостачання та водовідведення шляхом повторного використання очищених стічних вод у виробництві.

Таким чином, можна вирішити такі життєво важливі проблеми, як ресурсозбереження та збереження природного балансу в навколишньому середовищі.

Також слід зазначити, що використання місцевої сировини як сорбентів дозволить знизити витрати на очищення стічних вод. Оскільки Україна – аграрна країна, сировини для виробництва сорбентів завжди вистачить.

Одночасно з цим питання регенерації сорбентів стане менш актуальним, оскільки відпрацьовані сорбенти можуть бути використані, наприклад, як біопаливо [9].

Мета роботи полягала у дослідженні сільськогосподарських відходів із подальшим їх використанням у якості біосорбентів для водного середовища

Для досягнення мети були визначені основні завдання:

- проаналізувати, які відходи від переробки сільськогосподарської та харчової продукції є перспективною сировиною для виробництва біосорбентів;
- проаналізувати технології отримання біосорбентів;
- дослідити сорбційні характеристики таких біосорбентів для утримування різних видів забруднювачів та механізми процесів біосорбції під час очищення стічних вод.

Об'єктом дослідження є відходи сільськогосподарської продукції.

Предметом дослідження – процеси біосорбції водного середовища.

Методи дослідження.

Дослідження фізико- хімічних та сорбційних властивостей матеріалів:

- ✓ титрометричні методи;

- ✓ фізико-хімічні методи;
- ✓ фотоколориметрія;
- ✓ метод інфрачервоної спектроскопії;
- ✓ порівняльний метод;
- ✓ графічний метод.

Практичне значення одержаних результатів.

Створення композиційних сорбентів на основі відходів сільського господарства дозволить раціональніше використовувати природні ресурси за рахунок використання вторинної сировини, покращити адсорбційні процеси очистки стічних вод.

В роботі представлено способи модифікації відході переробки сої та дослідження властивостей отриманих біосорбентів, щодо їх сорбційних якостей.

Структура та обсяг кваліфікаційної роботи.

Кваліфікаційна робота магістра складається із вступу, трьох розділів, висновків, списку використаних джерел і додатків. Повний обсяг кваліфікаційної роботи викладено на 77 сторінках комп'ютерного тексту, в тому числі основна частина роботи на 64 сторінках. Робота містить 10 таблиць, 29 рисунків. Список використаних джерел містить 54 найменування.

## 1 ОГЛЯД ДЖЕРЕЛ НАУКОВО-ТЕХНІЧНОЇ ІНФОРМАЦІЇ

### 1.1 Характеристика основних забруднювачів стічних вод

Для дослідження механізму дії сорбентів важливо визначити спектр забруднювачів для утримування сорбентами.

Термін забруднювач, у широкому розумінні, відноситься до речовини (матеріалу), який змінює природну якість навколишнього середовища фізичними, хімічними або біологічними засобами.

Таким чином можемо мати забруднення повітря, води та ґрунту. Оскільки цікавить така сфера довкілля як гідросфера, тут розглянемо лише забруднюючі речовини, які зазвичай присутні у стічних водах. Трьома основними видами діяльності, якими займається людство, є домашнє, сільськогосподарське та промислове. У всіх цих видах діяльності використовується велика кількість прісної води, яка скидається як стічна вода, що містить різні забруднюючі речовини залежно від виду діяльності. Це можуть бути різні неорганічні та органічні хімічні речовини і біологічні агенти, а також тепло і випромінювання.

Ряд біологічно активних речовин, як *Vibrio comma*, *Salmonella typhosa*, *Yersinia enterocolitica*, *Escherichia coli*, *Shigella dysenteriae*, може бути присутнім у побутових стоках і каналізаційних водах і потребує видалення. Деякі з заразних хвороб, що передаються через воду, спричинених біологічними агентами, це холера, черевний тиф, дизентерія, гастроентерит і жовтяниця.

В ідеалі температура води повинна бути постійною або зазнавати мінімальних коливань. Через високу теплоємність вода використовується, як охолоджувач. Таким чином, багато промислових підприємств скидають воду, забираючи відпрацьоване тепло. Висока температура цих стічних вод не тільки впливає на водну флору і фауну, але, як відомо, викликає багато хімічних і бактеріологічних реакцій, таких як утворення тригалометану (ТГМ) і підвищену корозійну активність.

Під час побутових, промислових і сільськогосподарських операцій використовується або виробляється ряд хімічних речовин, які часто змішуються з прісною водою, яка потім скидається як стічна вода. Хімічні речовини, присутні в стічних водах, можуть бути в розчиненому або нерозчиненому стані. Нерозчинені речовини, як правило, присутні у вигляді зважених твердих речовин у дисперсійній формі. Зважені тверді речовини роблять воду каламутною, а іноді вони також можуть повільно осідати з утворенням мулу. Наявність зважених твердих частинок засмічує водні шляхи, заповнює дамби та багатьма способами шкідлива для водного життя.

Найпоширенішими хімікатами є важкі метали, барвники, феноли, мийні засоби, пестициди, поліхлоровані біфеніли (ПХБ) і безліч інших неорганічних і органічних речовин містяться в стічних водах у розчиненому стані та вважаються потенційними забруднювачами.

Стічні води багатьох промислових підприємств можуть містити низку важких металів, які мають значну токсичну дію і тому вони вважаються забруднювачами вимагають видалення. Різноманітні галузі промисловості, які виробляють таку воду, включають дубильну, акумуляторну, скляну, керамічну, гальванічну, гірничодобувну, лакофарбову та фотографічну промисловості. Ці стічні води містять важкі метали, такі як хром, свинець, кадмій, миш'як, мідь, залізо, марганець, ванадій, нікель, ртуть, кобальт, молібден і вісмут, серед інших. Кількість металів, присутніх у будь-якій стічній воді, безпосередньо пов'язані з операціями, які здійснюються в промисловості. У більшості стічних вод концентрація важких металів значно перевищує безпечні допустимі межі, тому їх необхідно видалити.

Барвники є важливими матеріалами, які зараз використовуються як у побутових, так і в промислових цілях. З моменту винаходу синтетичних барвників у 1856 році тепер доступно кілька форм барвників, і більше 8000 барвників виготовляються і, отже, використовуються для певних цілей. Барвники бувають як водорозчинними, так і нерозчинними. Значними

споживачами барвників є текстильна, фарбувальна, паперово-целюозна, шкіряна та лакофарбова промисловості. Отже, стічні води цих промислових підприємств, а також заводів, що виробляють барвники, як правило, містять барвники в достатній кількості, щоб їх можна було вважати неприйнятним типом забруднювача з двох причин: вони надають воді колір, який є неприйнятним з естетичних міркувань, вони токсичні та негативно впливають на життя.

Як і барвники та метали, феноли також вважаються пріоритетними забруднювачами, оскільки вони надають воді неприємний смак і запах, а також є токсичними, навіть при низьких концентраціях. Тому визначення та видалення фенолів із води є важливим. Феноли, присутні у стічних водах, утворюються в паперовій, целюлозній, хімічній, фарбувальній, газовій та коксохімічній промисловостях.

У стічних водах у розчиненій або нерозчиненій формах також може бути присутнім широкий спектр інших речовин, які утворюються в різних галузях промисловості.

Їх можна узагальнити наступним чином:

- Радіоактивні речовини. Радіоактивні речовини з ними слід поводитися з особливою обережністю з огляду на шкідливу природу випромінювання, яке вони випускають.

- Миючі засоби. Синтетичні та натуральні мийні засоби широко використовуються для очищення та емульгування. Таким чином, побутові стічні води та стоки фармацевтичної та інших галузей промисловості можуть містити їх.

- Органічні речовини. Одним із класів органічних забруднювачів води, що представляє значний інтерес, є група поліхлорованих біфенілів (ПХБ). Вони не викликають проблеми біохімічного споживання кисню у водних екосистемах, але надзвичайно токсичні. ПХБ утворюються в різних виробничих процесах, які включають виробництво гальмівних накладок, склокераміки, шліфувальних

кругів, різних типів покриттів, вогнестійких фарб, лаків, герметиків, електричного обладнання та пластикових покриттів тощо.

- Пестициди. У той час як багато інших забруднювачів важливі лише в міських умовах, пестициди є головною проблемою, що виникає в сільській місцевості. Серед них інсектициди та фунгіциди є важливими пестицидами щодо впливу людини на їжу, оскільки вони застосовуються незадовго до або навіть після збору врожаю. Проблема забруднення пестицидами виникає не лише через сільськогосподарську діяльність, але й через заводи з виробництва пестицидів.

- Інші органічні хімічні речовини. Безліч інших органічних хімічних речовин також може бути присутнім у стічних водах різних промислових підприємств. До них відносяться: тригалометани, такі як хлороформ і бромоформ; трихлоретилен; тетрахлоретилен; ароматичні вуглеводні, такі як бензол, толуол, ксилол і біфеніли; галогеновані ароматичні речовини, такі як хлорбензол, дихлорбензол, хлоротолуол і хлороксилол; галогеновані аліфатичні сполуки, включаючи бромхлорметан, дибромметан і тетрахлорметан; галогеновані прості ефіри; поліциклічні ароматичні вуглеводні, такі як нафталін, аценафтен, флуорен і фенантерен; альдегіди; складні ефіри; аліциклічні вуглеводні; і кетони.

## 1.2 Порівняльна характеристика методів очистки стічних вод

Більшість хімічних речовин, присутніх у стічних водах, є токсичними при перевищенні певних рівнів концентрації і тому вважаються забруднювачами. Безумовно, доступна низка методів, але іноді фактори вартості мають вирішальне значення у виборі методів контролю забруднення, які слід застосовувати. Отже, пошук економічно ефективних технологій безпечного та ефективного очищення стічних вод триває завжди [10].

Існують традиційні методи знищення іонів токсичних металів [11]

Кілька звичайних методів легко доступні для видалення іонів важких металів, присутніх у стічних водах, які надходять з різних джерел. Ці звичайні методи можна класифікувати як фізичні, хімічні та біологічні [12]. Протягом останніх кількох років різні галузі промисловості широко використовували фізичні та хімічні методи, але зараз вони не віддають перевагу цим традиційним методам через кілька причин, пов'язаних з ними, наприклад, висока вартість і проблеми з утилізацією.

Мембранна фільтрація, гравітаційне концентрування, адсорбція, флотація, механічне просіювання та магнітна сепарація є одними з фізичних методів. Порівняно з мембранною фільтрацією та адсорбцією, адсорбцію вважають ефективним методом видалення важких металів, оскільки у більшості випадків розділення мембрани пов'язане з кількома проблемами, такими як забруднення. Хімічні методи включають електрохімічні процеси, коагуляцію, електрокінетичну коагуляцію, опромінення, електрофлотацію. Ці хімічні методи ефективні для видалення важких металів зі стічних вод, але вони дуже дорогі та комерційно привабливі. Як і фізичні методи, ці хімічні методи також пов'язані з кількома обмеженнями, такими як: великі витрати енергії та великі витрати хімічних реагентів. Кілька досліджень показали, що як фізичні, так і хімічні методи не дуже ефективні та економічні для видалення важких металів, особливо коли метали присутні в низькій концентрації. Деякі з дослідників також використовували метали та наночастинки оксидів металів для дезактивації та очищення води. Біологічні методи або біовидалення є одним з альтернативних методів, який може ефективно знизити концентрацію важких металів до екологічно прийняттого рівня за розумну вартість. За останні кілька років було проведено велику кількість досліджень щодо видалення іонів токсичних металів зі стічних вод шляхом утилізації різних продуктів і побічних продуктів рослинного походження. Вони також підтвердили ефективність сільськогосподарських продуктів або побічних продуктів як сорбентів для видалення металів. Крім того, вони рекомендували, що цей процес є хорошою

та ефективною альтернативою для видалення важких металів, але лише якщо адсорбенти недорогі та не потребують попередньої обробки перед застосуванням. Крім кількох переваг біологічного методу, різні інші автори також підкреслили його недоліки, такі як, що він вимагає великої площі та має меншу гнучкість конструкції та менші режими роботи.

Крім того, також було рекомендовано, що цей процес не є сприятливим для поводження з великою кількістю стоків. Щоб подолати недоліки, пов'язані з вищезазначеними методами, кілька дослідників рекомендували метод біосорбції як економічний та екологічно чистий метод. Біосорбція — це не тільки метод знищення важких металів, але й приклад потенційного використання біовідходів (сільськогосподарських/харчових). Утворення адсорбенту з використанням агро/харчових відходів є дешевим, економічним, екологічно чистим і простим у розробці методом, крім того, він не утворює токсичних і небезпечних матеріалів [13].

Порівняння різних технологій видалення забруднюючих речовин зі стічних вод наведено в таблиці 1 [14].

Осадження є найпоширенішим методом видалення з води токсичних важких металів до часток на мільйон (ppm). Хоча процес є економічно ефективним, на його ефективність впливає низький рН і присутність інших солей (іонів).

Процес вимагає додавання інших хімічних речовин, що в кінцевому підсумку призводить до утворення осаду з високим вмістом води, утилізація якого вимагає великих витрат.

Іонний обмін - це ще один метод, який успішно використовується в промисловості для видалення важких металів зі стічних вод. Незважаючи на те, що він відносно дорогий порівняно з іншими методами, він має можливість досягти рівнів очищення при обробці відносно великого об'єму.

Іонообмінник — це тверда речовина, здатна обмінювати катіони або аніони з навколишніх матеріалів. Недоліком цього методу є те, що він не

впорається з концентрованим металевим розчином, оскільки матриця легко забруднюється органічними та іншими твердими речовинами у стічних водах.

Таблиця 1- Порівняння різних способів видалення забруднювачів з стічних вод

Методи	Недоліки	Переваги
Хімічне осадження	Велика кількість мулу, Додаткові експлуатаційні витрати на утилізацію мулу,	Проста операція, недорога, може видалити більшість металів
Хімічна коагуляція	Висока вартість Велике споживання хімікатів	Осадження шламу, зневоднення
Іонний обмін	Висока вартість. Менша кількість видалених іонів металу	Висока регенерація матеріалів. Селективність металу.
Електрохімічні методи	Високі капітальні та експлуатаційні витрати Початковий рН розчину та щільність струму	Метал селективний. Без використання хімікатів. Можна досягти чистих металів.
Використання адсорбції активоване вугілля	Вартість активованого вугілля.	Без регенерації. Ефективність залежить від адсорбенту. Більшість металів можна видалити. Висока ефективність (>99%).
Біосорбція	Раннє насичення, обмежений потенціал для поліпшення біологічного процесу, немає потенціалу для біологічної зміни валентного стану металу	Низька вартість, висока ефективність, мінімізація осаду, регенерація біосорбентів, відсутність додаткових поживних речовин, відновлення металу
Мембрана фільтрація	Високі експлуатаційні витрати через забруднення мембрани	Невелика потреба в просторі, низький тиск, висока роздільність Вибірковість
Електродіаліз	Високі експлуатаційні витрати через забруднення мембрани та споживання енергії	Висока селективність поділу
Фотокаталіз	Тривалий час, обмежені добавки	Видалення металів і органічних забруднювачів одночасно, менш шкідливі побічні продукти

Електрохімічні методи широко використовується в гірничодобувній та металургійній промисловості для дешевого вилуговування та кислотного дренажу шахт. Він також використовується в переробці металів, електронній та електротехнічній промисловості для видалення та відновлення металів. Такі метали, як Ag, Au, Cd, Co, Cr, Ni, Pb, Sn і Zn.

Електрокоагуляція - це електрохімічний підхід, який використовує електричний струм для видалення металів із розчину. Система електрокоагуляції також ефективна для видалення зважених частинок, розчинених металів, дубильних речовин і барвників. Забруднювачі присутні в стічних води підтримуються в розчині електричними зарядами. Коли ці іони та інші заряджені частинки нейтралізуються іонами з протилежними електричними зарядами, що забезпечуються системою електрокоагуляції, вони дестабілізуються і випадають в осад у стабільній формі.

Зворотний осмос і електродіаліз передбачає використання напівпроникних мембран для відновлення іонів металу з розбавлених стічних вод. При електродіалізі селективні мембрани (чергування катіонних та аніонних мембран) встановлюються між електродами в електролітичних комірках, і під безперервним електричним струмом відповідний іон мігрує, дозволяючи відновлювати метали.

### 1.3 Альтернативні сорбенти для очистки стічних вод

Адсорбція як процес останнім часом привернула набагато більше уваги після того, як використання недорогих адсорбентів стало таким популярним, особливо біосорбенти. Джерела різних типів звичайних і нетрадиційних адсорбентів проілюстровано на блок-схемі рисунку 1.

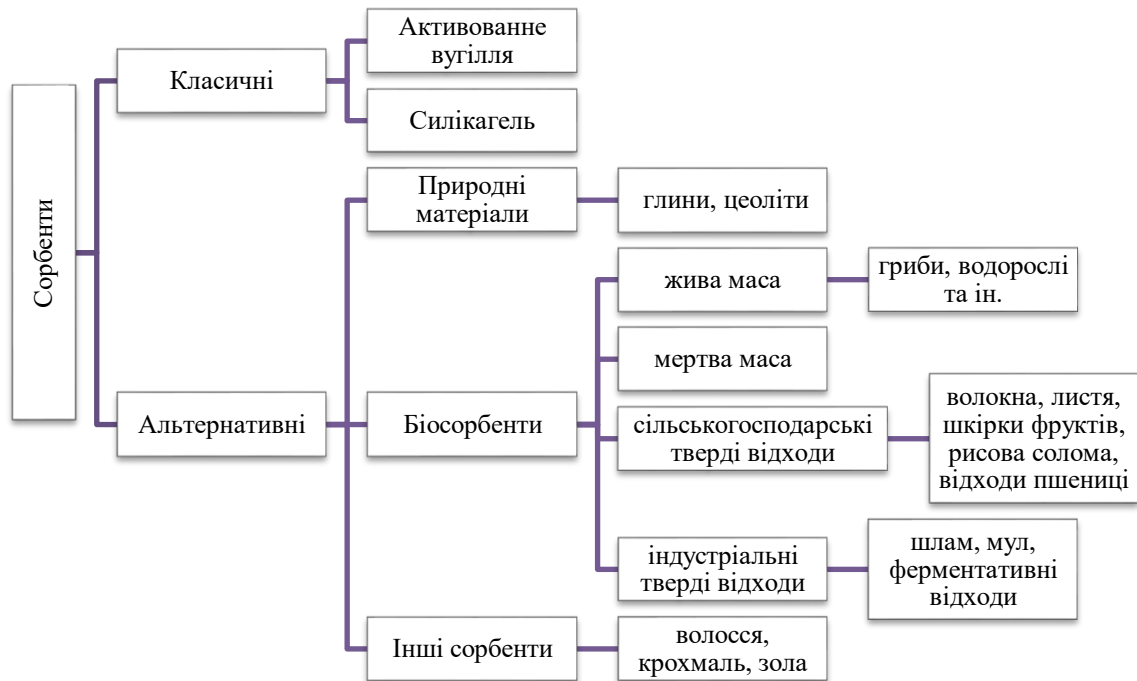


Рисунок 1 – Різновиди адсорбентів

Одним із потужним джерелом недорогих сорбентів є сільське господарство, особливо відходи рослинництва. Використання сільськогосподарської продукції та побічних продуктів широко досліджувалося як заміна поточних дорогих методів видалення важких металів із води та стічних вод.

Через велику кількість сільськогосподарських відходів вони не мають економічної цінності та, крім того, створюють серйозні проблеми з утилізацією. Сільськогосподарські матеріали, особливо ті, що містять целюлозу, демонструють потенційну здатність до біосорбції металів, тому різноманітні сільськогосподарські відходи успішно використовуються для видалення токсичних важких металів (Pb(II), Cd(II), Hg(II), Cu(II), Ni (II), Zn(II), Cr(III) і Cr(VI)) із забруднених промислових і міських стічних вод.

Типи досліджуваної біомаси різні і залежать від типу сільськогосподарського виробництва, що переважає в географічних районах, де проводилися дослідження. Основні компоненти біомаси сільськогосподарських відходів включають геміцелюлозу, лігнін, екстрактивні речовини, ліпіди, білки,

прості цукри, водні вуглеводні, крохмаль, що містить різноманітні функціональні групи, які сприяють комплексоутворенню металів, що сприяє секвестрації важких металів.

Аналіз наукових джерел інформації показує дуже широке поширення серед країн, де розвивається екологічне застосування біомаси для видалення металів, і вказує на великий інтерес до країн, що розвиваються, таких як Індія, Бразилія, Туреччина, Аргентина та Нігерія (рис. 2). Модифікація побічного сільськогосподарського продукту може підвищити його природний потенціал і додати вартість побічного продукту. Зазвичай ці матеріали попередньо кондиціонують, щоб збільшити їх сорбційну здатність або надати їм найбільш відповідну форму, а також щоб їх можна було використовувати в певних сорбційних системах або пристроях.

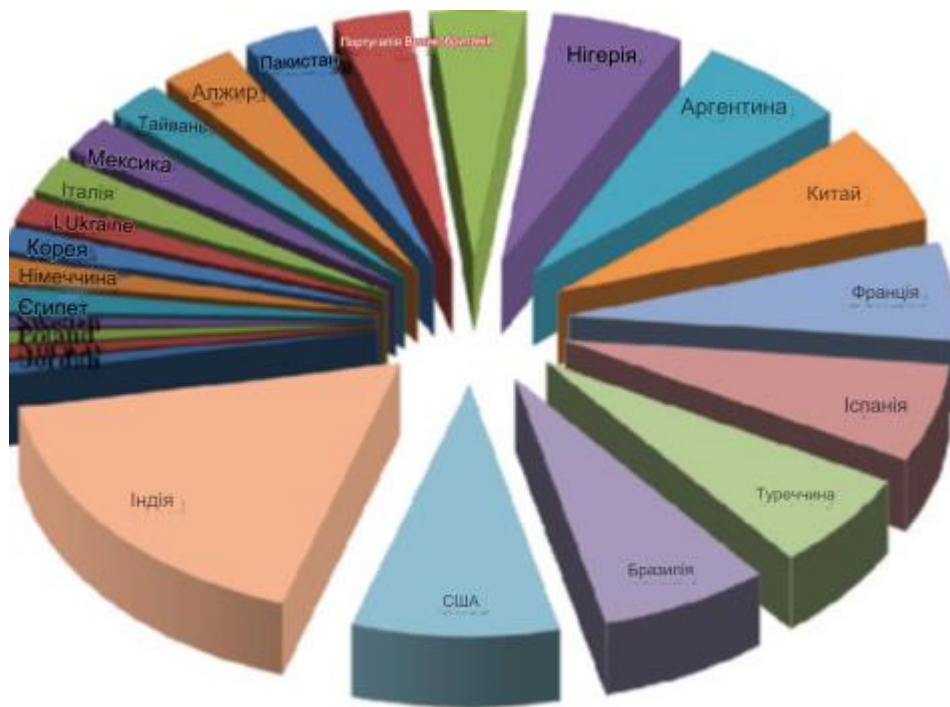


Рисунок 2 - Країни, які беруть участь у дослідженнях, щодо використання сільськогосподарської біомаси для очищення стічних вод

Біосорбенти готують із природно-поширеної або відпрацьованої біомаси шляхом промивання біомаси кислотами чи основами, або навіть тим і іншим,

перед остаточним сушінням і гранулюванням. Схематично процес отримання біосорбенту з такої сировини показано на рисунку 3, де узагальнено альтернативні шляхи процесу виробництва біосорбентів, які є ефективними та стійкими у багаторазових довгострокових застосуваннях, спрямованих головним чином на видалення металів із великих кількостей токсичних промислових металів, що містять стічні води [15].



Рисунок 3 - Операції з переробки різних типів біомаси для використання у якості біосорбентів

Таким чином, недорогі адсорбенти і водночас природні сорбенти можуть бути життєздатною альтернативою для очищення забруднених металами стічних вод. Цей аспект потребує подальшого дослідження, щоб сприяти широкомасштабному використанню нетрадиційних адсорбентів. Незважаючи на дефіцит узгодженої інформації про вартість, сьогодні настійно рекомендується широко використовувати недорогі адсорбенти в промисловості

для очищення стічних вод через їх місцеву доступність, технічну здійсненність, інженерну застосовність і економічну ефективність.

Біосорбенти - це великий підклас недорогих адсорбентів, які можна поділити на біомасу (мертву чи живу), сільськогосподарські відходи та промислові тверді відходи (рисунок 4) [11]. Багато дослідників використовували мертву біомасу як ефективний біосорбент для видалення різних забруднюючих речовин.

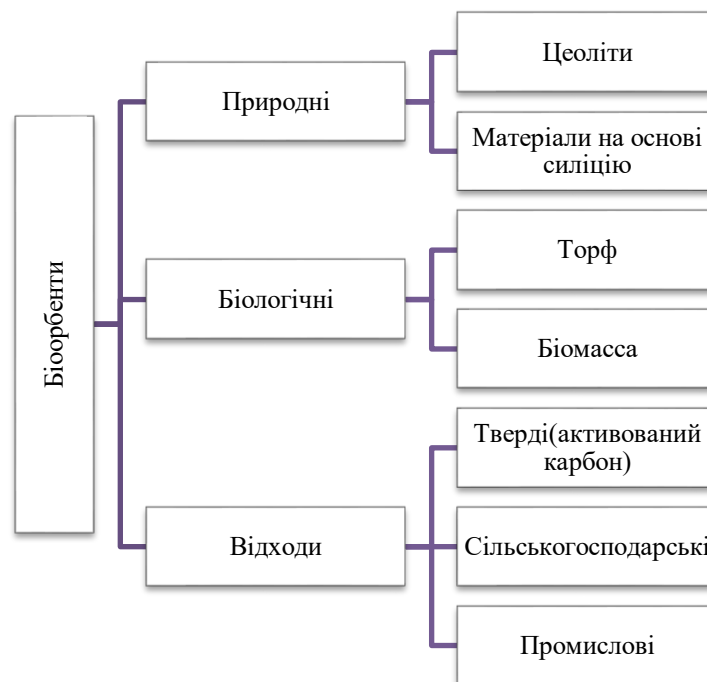


Рисунок 4 - Класифікація біосорбентів

Йому віддали перевагу через його життєздатність для застосування в присутності токсичних речовин або при дефіциті поживних речовин, не спричиняючи помітного впливу на його сорбційну ефективність. Крім того, мертва біомаса легше десорбується, ніж її жива аналогія. Жива біомаса, включаючи гриби, водорості та інші мікробні культури з різними штамми також використовували як недорогі біосорбенти [16]. Сільськогосподарські біосорбенти являють собою велику категорію відходів, які привернули увагу багатьох дослідників у всьому світі. Утилізація таких відходів залежала від їхньої місцевої наявності. Дослідники використовували рисове лушпиння та

соломку [17], різні шкаралупи горіхів [18], шкірка або листя фруктів і овочів, пшеничні висівки, хітин і хітозан [19] та багато інших відходів сільськогосподарського походження. Застосування промислових твердих відходів у біосорбції включало використання мулу комунальних (стічних вод) або активний мул, утворений різними біологічними процесами.

Менше досліджень було проведено щодо відходів промислової харчової промисловості та фармацевтичних відходів, незважаючи на їх величезне щорічне виробництво в усьому світі. Тому головною мотивацією цієї нинішньої роботи була нестача релевантних оглядів. Очікується, що кількість біосорбентів цього походження зростатиме приблизно на 5% щорічно протягом наступних кількох років. Наприклад, у Європі щорічно утворюється відходів харчової промисловості повідомляється про  $2,5 \times 10^8$  тонни. Близько 20–60% перероблених фруктів і овочів за обсягом утворюються як відходи. У Сполучених Штатах харчовий сектор виробляє величезну кількість харчових відходів; близько 44,3 мільярдів фунтів було зареєстровано станом на 2011 рік.

Ряд дослідників у країнах Середземномор'я (Туреччина, Іспанія, Італія та ін.) цікавилися відходами оливкової олії, оскільки ці країни є одними з найбільших виробників оливок у світі. Для сорбції важких металів і барвників з розчинів використовувалися всі види відходів виробництва оливкової олії, такі як вичавки, жом, каміння, шлам від подрібнення [20].

В інших роботах використовувалися різні відходи нафтової промисловості, такі як відходи пальмової олії або відходи соняшникової олії при видаленні барвників і важких металів із водних розчинів.

Комерційне активоване вугілля було дуже поширеним методом адсорбції протягом тривалого часу. Зараз дослідження спрямовані на використання активованого вугілля, отриманого з різних сільськогосподарських і промислових джерел. У поточному огляді повідомляється лише про активоване вугілля, виготовлене з відходів харчової промисловості. З огляду на вищесказане можна зробити висновок, що більшість повідомлених досліджень

стосувалися видалення важких металів і барвників. Очевидно, що недостатньо роботи з видалення інших забруднюючих речовин. В одному конкретному дослідженні досліджувалося використання відходів сидрових дріжджів для видалення низьких концентрацій (0,1-0,2 мг/л) токсину патуліну з розчинів яблучного соку, і було досягнуто близько 58% видалення.

За останні кілька років проведені дослідження у напрямку очищення токсичних іонів металів з використанням кількох біoadсорбентів, які походять із сільськогосподарських і харчових відходів, таких як пшеничні висівки, рисові висівки, кокосова шкаралупа, термічна лушпиння, рисове лушпиння, тирса різних рослин, кукурудзяні качани, горіхи арджун, лушпиння чорного барана, багаса цукрової тростини, кавові зерна, яблучні шкірки, бананові шкірки, апельсинові вугри, жом цукрових буряків, стебла винограду тощо. Вони використовувалися або в своїй природній формі, або після певної модифікації (може бути фізичної або хімічної) [11].

Рисове лушпиння не розчиняється у воді, має добру хімічну стабільність, високу механічну міцність і зернисту структуру, що робить його гарним адсорбуючим матеріалом. Рисове лушпиння складається з целюлози (32,24%), геміцелюлози (21,34%), лігніну (21,44%) і мінеральної золи (15,05%), а також високий відсоток кремнезему в мінеральній золі, який становить приблизно 96,34%. Попередня обробка рисового лушпиння може видалити лігнін і геміцелюлозу, зменшити кристалічність целюлози та збільшити пористість і площу поверхні. Рисове лушпиння можна легко перетворити на попіл рисового лушпиння при 300°C, який містить від 92% до 95% кремнезему. Адсорбент, отриманий цією обробкою, має невелику вагу з дуже великою площею зовнішньої поверхні. Проводилися дослідження адсорбційних характеристик барвника індигокармін (ІК) з водного розчину на попілі рисового лушпиння.

Потенціал адсорбції сільськогосподарського (цукрової тростини) побічного продукту, мішка, досліджували в експериментах із двома різними формами, тобто сировою та хімічно активованою формами, для видалення

барвника МБ, з різними параметрами, такими як концентрація барвника, час контакту, температура, і доза адсорбенту описана в [21]. Видалення краще та ефективніше з хімічно активованим зразком порівняно з сирым зразком. Середня різниця у відсотках видалення між двома адсорбентами близько 18% була досягнута в різних експериментальних умовах.

Бавовна є одним із найбільш широко використовуваних волокон у сільському господарстві. Природна бавовна, що складається з целюлози, демонструє чудові фізичні та хімічні властивості щодо стабільності, водопоглинання та здатності видаляти барвник. Бузаїда і Рамма [22] повідомили про адсорбцію кислотних барвників на обробленій бавовні в безперервній системі. Було встановлено, що при 20°C і для щепленої підкладки з вмістом азоту 1,25% ємність становить близько 589, 448 і 302 мг адсорбованого барвника, відповідно, для кислотно-синього 25, кислотно-жовтого 99 і реактивно-жовтого 23 барвників. Стало очевидним, що адсорбція прямого барвника на бавовні в зворотній міцелярній системі подібна до адсорбції у водній системі і відбувається за методом Фрейндліха [23].

Механізм біосорбції є складним процесом, що включає зв'язування сорбату з біосорбентом. Різні природні матеріали, включаючи сільськогосподарські відходи, можна використовувати як біосорбенти, які передбачають зв'язування іонів металів кількома механізмами, включаючи хелатоутворення, комплексоутворення, іонний обмін, хемосорбцію, відновлення, осадження та адсорбцію на поверхні та в порах .

Схема на рисунку 5 демонструє різні механізми, залучені до явища біосорбції. Біосорбенти, особливо виготовлені з сільськогосподарських і харчових відходів, містять кілька сполук, такі як крохмаль, целюлоза, простий цукор, геміцелюлоза, лігнін, білки, вуглеводні та різні функціональні групи, такі як карбонільні, амінні, амідні, сульфонатні, карбонільні, фенольні, карбоксильні групи, спирти та складні ефіри, які можуть притягувати та ізолювати іони металів.



Рисунок 5 – Механізми під час процесів біосорбції.

За останні кілька років багато дослідників підтвердили наявність у біосорбентах вищезазначених функціональних груп і, крім того, вони також повідомили про їх комплексоутворення з важкими металами під час процесу біосорбції. Наведено деякі фактори, які допомагають контролювати та характеризувати механізм біосорбції (рисунок 6).

Хелат - це механізм, у якому органічний комплексний агент (хелат) зв'язує іони металу в більш ніж одному місці одночасно, щоб утворити кільцеву структуру. Молекули органічної сполуки, які утворюють ці типи координації, називаються лігандами, а асоціація ліганд-метал називається координаційним комплексом. Збільшення координаційних комплексів на мінеральних поверхнях послаблює зв'язок металу або катіона з кристалічною решіткою, що призводить до розчинення. Хелати утворюють кілька зв'язків з іоном металу в більш ніж одному місці порівняно з комплексами, отже, хелати більш стабільні. В останні кілька років різні дослідження повідомляли про застосування цього механізму для викорінення іонів токсичних металів зі стічних вод, які були отримані з різних джерел. Наприклад, в одному дослідженні для знищення Cd (II) зі

стічних вод рисову соломку успішно використовували як потенційний біосорбент.



Рисунок 6 - Фактор, що впливає на механізм біоадсорбції

Комплексоутворення - це процес, у якому два або більше видів асоціюються і утворюють комплекс.

Коли комплекси іонів металів і лігандів утворюються в такому вигляді якщо один атом металу займає центральне положення, то його називають моноядерними комплексами. Якщо в центрі присутні більше ніж один іон металу, вони утворюють поліядерний комплекс. Під час утворення поліядерних комплексів в основі кількості залучених зв'язуючих лігандів атом металу може мати позитивний, негативний або нейтральний заряд. Декілька досліджень підтвердили, що утворення комплексів моноядерними лігандами є більш бажаним, ніж поліядерними лігандами, оскільки останні містять кілька лігандів, що призводить до зв'язування кількох видів.

Хемосорбція - це процес адсорбції, який включає хімічну реакцію між поверхнею та адсорбатом. В основному це відбувається, коли адсорбат і адсорбент притягуються через хімічний зв'язок або за рахунок хімічних сил притягання. Під час процесу хемосорбції утворюється лише один шар адсорбату на адсорбенті, і цей процес має високу ентальпію адсорбції. З підвищенням температури швидкість процесу хемосорбції спочатку збільшується, а потім зменшується.

Іонний обмін також відіграє важливу роль в адсорбції. Під час процесу біосорбції він обмінює бінарні іони металу з протіонами, присутніми на поверхні біосорбенту. Різні системи, які легко доступні для очищення води, працюють за механізмом іонного обміну. Процес іонного обміну зазвичай відбувається шляхом катіонного або аніонного обміну. Аміногрупи є одним із прикладів аніонообмінників.

Поверхневе осадження - це процес, у якому іони металу, присутні у водному розчині, утворюють осад із функціональними групами, які присутні на поверхні мікробної клітини, завдяки чому іони металу залишаються непошкодженими в мікробній клітині. У процесі адсорбції зазвичай утворюються органічні та неорганічні металеві осади. Використання мікробних клітин утворює металеві органічні осади, які виникають внаслідок виділення позаклітинних полімерних речовин. У кількох інших випадках також утворюються нерозчинні неорганічні металеві осади. Кілька досліджень повідомляють про залучення механізму поверхневого осадження з використанням лущиння зелених помідорів, соєвого борошна та шкірки кавуна для знищення  $\text{Cu (II)}$ ,  $\text{Cu (III)}$ ,  $\text{Pb (II)}$ ,  $\text{Zn (II)}$ ,  $\text{Fe}$  та  $\text{Mn}$ .

Відновлення також є важливим механізмом адсорбції, який відіграє життєво важливу роль у біосорбції різних важких металів, таких як золото та паладій. У процесі відновлення метал з'єднується з функціональною групою, відновлюється і зазнає зростання кристалів. Метал, який відновлюється, зв'язує біосорбент у різних місцях. Викорінення багатьох важких металів, таких як

хром, золото, паладій тощо, можна легко здійснити за допомогою процесу відновлення., або, наприклад, використовуючи процес біосорбції, видалення Cr (VI) можна легко здійснити шляхом відновлення його до Cr (III) з водного розчину.

У процесі адсорбції зазвичай беруть участь кілька типів функціональних груп, а саме гідроксильні, аміно- та карбоксильні групи. Ці групи відіграють впливову роль у процесі адсорбції металів. Важкі метали ефективніше поглинаються фенольними, лактонними та кисневими функціональними групами порівняно з іншими групами. Під час утворення адсорбенту температура та високий ступінь карбонізації значною мірою впливають на механізм цих функціональних груп, але інші фактори, такі як пористість, площа поверхні, збільшення рН тощо, не змінюють механізм цих груп. Низькотемпературний піроліз зберігає функціональні групи всередині зразка, тоді як підвищення температури під час піролізу може призвести до втрати функціональної групи. Наприклад, коли біомаса деревної та трав'яної сировини нагрівається нижче 100–200°C, її спектри ІЧ не показують помітних змін у їхніх функціональних групах. Деякі зовнішні параметри, такі як рН, змінюють складність функціональних груп, коли вони піддаються певним механізмам. Карбоксильна група ефективно працює в процесі адсорбції при рН 3–4. За межами цього рН карбоксильна група біосорбенту утворює комплекс із позитивно зарядженими металами після депротонування. Ряд авторів спостерігали зміни функціональних груп адсорбенту до та після адсорбції металів. Різні взаємодії, такі як комплексоутворення, осадження, катіонний обмін, електростатична взаємодія та хімічне відновлення мають суттєвий ефект, щоб зробити процес знищення важких металів успішним. Функціональні групи, такі як гідроксил (-ОН) і карбоксилат (-COOH), наявні на поверхні біовугілля, мають сильну взаємодію з важкими металами .

Звичайно, було б ідеально, якби був доступний альтернативний недорогий адсорбент, який працював би так само добре, як активоване вугілля, і був

універсальним у видаленні органічних і неорганічних забруднень. Однак, навіть якщо використаний альтернативний адсорбент працює наполовину так добре, як активоване вугілля, він може бути хорошою альтернативою з огляду на його нижчу вартість і більш прямий вплив на забезпечення сталого розвитку.

## РОЗДІЛ 2 ОБ'ЄКТИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

### 2.1 Об'єкти дослідження

Основними об'єктами дослідження були відходи сільськогосподарської продукції та найбільш розповсюджені забруднювачі гідросфери, які можна утримувати зі стічних вод сорбентами.

Предметом дослідження – процес сорбції.

Важкі метали у водному середовищі можуть походити зі стічних вод багатьох галузей промисловості, таких як акумуляторна, шкіряна, електротехнічна, гальванічна, гірничо-промислова, переробка руд, використання добрив, пестицидів, тощо. Через їх небезпечний вплив, стійкість, нерозкладність і тенденцію до накопичення важкі метали можуть становити небезпеку для здоров'я людини та навколишнього середовища. Важкі метали, такі як Pb, Cr, Hg, U, Se, Zn, As, Cd, Co, Cu та Ni, класифікуються як токсичні.

Друга група забруднювачів – це синтетичні барвники, які широко використовуються для фарбування таких матеріалів, як текстильні волокна, папір, шкіра, волосся, хутро, пластмаси, віск, косметична основа та харчові продукти.

Молекули барвника складаються з двох ключових компонентів: хромофорів, відповідальних за створення кольору, та ауксохромів, які можуть не лише доповнювати хромофор, але й робити молекулу розчинною у воді та надавати підвищену спорідненість (для приєднання) до волокон. Барвники демонструють значну структурну різноманітність і класифікуються кількома способами. Їх можна класифікувати як за їх хімічною структурою, так і за їх застосуванням до типу волокна. Барвники також можна класифікувати на основі їх розчинності: розчинні барвники, які включають кислотні, протрави, металокомплексні, прямі, основні та реактивні барвники; і нерозчинні барвники, включаючи азоєві, сірчані, кубові та дисперсні барвники. Окрім цього, або основний азозв'язок, або антрахінонова одиниця також

характеризують барвники хімічно. Варто зазначити, що азобарвники є одними з найпоширеніших і становлять 65–70% від загальної кількості вироблених барвників. Однак класифікація барвників за структурою є правильною системою і має багато переваг, наприклад, легко ідентифікує барвники, що належать до групи та мають характерні властивості, наприклад, азобарвники (сильні, добрі універсальні властивості, економічно ефективні) та антрахінонові барвники (слабкі, дорогі), існують керовані кількості хімічних груп (близько десятка).

Деякі властивості барвників, класифіковані за їх застосуванням наведені нижче.

**Кислотні барвники:** використовується для нейлону, вовни, шовку, модифікованого акрилу, а також певною мірою для паперу, шкіри, струменевого друку, продуктів харчування та косметики. Зазвичай вони розчиняються у воді. Основними хімічними класами цих барвників є азо (включаючи попередньо металізовані), антрахінон, трифенілметан, азин, ксантен, нітро та нітрозо.

**Катіонні (основні) барвники:** використовується для паперу, поліакрилонітрилу, модифікованих нейлонів, модифікованих поліефірів, поліетилентерефталату, що фарбується катіонами, а також певною мірою в медицині. Спочатку вони використовувалися для шовку, вовни та бавовни, просоченої таніном. Ці водорозчинні барвники дають кольорові катіони в розчині, тому їх називають катіонними барвниками. Основними хімічними класами є діазгеміціанін, триарилметан, ціанін, геміціанін, тіазин, оксазин і акридин.

**Дисперсні барвники:** використовується в основному для поліестеру і певною мірою для нейлону, целюлози, ацетату целюлози та акрилових волокон. Це практично нерозчинні у воді неіонні барвники, які використовуються для гідрофобних волокон із водної дисперсії. Зазвичай вони містять азо, антрахінонові, нітро та бензодифуранонові групи.

Прямі барвники: використовується для фарбування бавовни та віскози, паперу, шкіри та, певною мірою, нейлону. Вони є водорозчинними аніонними барвниками, і при фарбуванні з водного розчину в присутності електролітів мають високу спорідненість до целюлозних волокон. Зазвичай барвники цього класу є поліазосполуками разом із деякими стильбенами, фталоціанінами та оксазинами.

Реактивні барвники: зазвичай використовується для бавовни та іншої целюлози, але також використовується в невеликій мірі для вовни та нейлону. Ці барвники утворюють ковалентний зв'язок із волокном і містять хромофорні групи, такі як азо, антрахінон, триарилметан, фталоціанін, формазан, оксазин тощо. Їхня хімічна структура простіша, спектри поглинання мають вузькі смуги поглинання, а барвники яскравіші, що робить їх вигідними над прямими барвниками.

Розчинні барвники: використовується для пластмас, бензину, мастил, масел і воску. Ці барвники є розчинними (нерозчинними у воді) і, як правило, неполярними або малополярними, тобто не мають полярних солубілізуючих груп, таких як сульфорова кислота, карбонова кислота або четвертинний амоній. Основними хімічними класами є переважно азо та антрахінони, але також використовуються фталоціанін та триарилметан.

Сірчані барвники: використовується для бавовни та віскози та має обмежене використання з поліамідними волокнами, шовком, шкірою, папером та деревиною. Вони мають проміжні структури, і хоча вони утворюють відносно невелику групу барвників, низька вартість і хороша стійкість до прання роблять цей клас важливим з економічної точки зору. Кубові барвники: використовується для бавовни головним чином для целюлозних волокон як розчинні солі, а також для штучного шовку та вовни.

Ці нерозчинні у воді барвники мають основний хімічний клас, що містить антрахінони (включаючи поліциклічні хінони) та індигоїди.

Загалом на даний момент існує понад 100 000 комерційних барвників з приблизною оцінкою виробництва  $7 \cdot 10^5$ – $1 \cdot 10^6$  тонн на рік. Про таке величезне виробництво точних даних про кількість барвників, що викидаються в навколишнє середовище, немає. Однак повідомляється, що 10–15% використаних барвників потрапляє в навколишнє середовище через відходи. Великими споживачами барвників є текстильна, фарбувальна, паперово-целюлозна, шкіряна та лакофарбова промисловість, і, отже, стоки цих галузей, а також заводів, що виробляють барвники, як правило, містять барвники в достатній кількості. Барвники вважаються небажаним видом забруднювачів, оскільки вони токсичні [24].

Барвники добре помітні навіть у дуже незначних концентраціях завдяки своїм фарбувальним властивостям і токсичним ефектам, таким як мутагенний, алергенний і канцерогенний, для водних організмів і людей, а також спричиняють деякі екологічні проблеми для водної екосистеми [10, 25].

В роботі використовували метиленовий синій (рисунок 7) для дослідження показників адсорбції запропонованих біосорбентів.

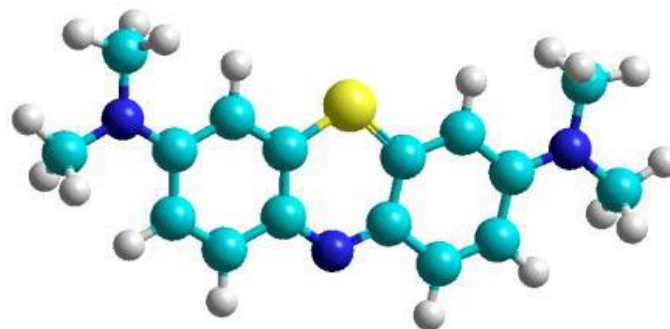


Рисунок 7 - Барвник метиленовий синій

Сільськогосподарські відходи містять основні хімічні компоненти, такі як целюлоза, геміцелюлоза, лігнін, ліпіди, білки, цукру, крохмаль, полісахариди, пігменти. Ці компоненти містять різні функціональні групи, такі як карбоксильна, гідроксильна та аміногрупа. Ці групи присутні на їхніх

поверхнях і мають здатність зв'язувати іони та молекули сорбату. Характеристика хімічного складу поверхні та структури біосорбентів необхідний для розвитку процесів адсорбції та розділення. Сільськогосподарські відходи були охарактеризовані для розуміння морфології поверхні та фізико-хімічних властивостей за допомогою складних аналітичних інструментів, таких як інфрачервона абсорбційна спектроскопія (ІЧ), площа поверхні Брунауера-Еммета-Теллера, елементний аналіз, наближений аналіз..

У якості сільськогосподарський відходів використовували відходи переробки сої, а саме, соєвий шрот і оболонку сої торгової марки ТОВ «Протеїн Інвест», Хмельницька область, Україна.

Шрот має вигляд світло-кремового кольору, без сторонніх запахів, смак властивий соєвому шроту (рисунок 8). Фізико-хімічні властивості соєвого шроту за [26] наведені в таблиці 2 [27].



Рисунок 8 – Соєвий шрот

Оболонки сої (рисунок 9) є основним побічним продуктом у промисловості переробки сої та мають змінний хімічний склад целюлози (29–51%), геміцелюлози (10–25%), лігніну (1–4%), пектину (4–8%), білки (11–15%) та незначні екстрактивні речовини. Низький вміст лігніну в оболонках сої робить розширює спектр його використання. Завдяки своєму складу оболонки соєвих бобів широко використовуються як корм для тварин і продемонстрували переваги використання в якості джерела енергії для жуйних тварин для заміни кукурудзи.

Таблиця 2 – Фізико-хімічні властивості соєвого шроту

Показник	Значення
Вміст токсичних елементів, мг/кг ( не більше):	
Свинець	0,5
Кадмій	0,1
Ртуть	0,2
Мідь	10
Цинк	50
Активність уреазы (зміни рН за 30 хв), не менше	0,1
Вміст металічних домішок, мг/кг:	-
Частинки розміром до 2 мм включно, не більше	7
Частинки розміром більше 2 мм з гострими ріжучими краями	Не допускається
Масова частка залишкової кількості розчинника (бензину) %, не більше	0,08
Сторонні домішки (камінчики, скло)	Не допускається
Зараження шкідниками або наявність слідів зараження	Не допускається

Адсорбція неорганічних або органічних забруднювачів у стічних водах оболонками сої була обмежена, і модифікація оболонки бажана для посилення адсорбції, особливо іонів металів. Біосорбентні матеріали, які є лігноцелюлозними, що містять целюлозу, геміцелюлози та лігнін, мають високі адсорбційні властивості завдяки можливостям іонообміну.



Рисунок 9 – Соєва оболонка

## 2.2 Методи дослідження

### 2.2.1 Методи модифікації соєвих відходів

Проаналізувавши методи підготовки сільськогосподарських відходів для наступного їх використання у якості сорбційних матеріалів запропоновано метод підготовки відходів сої з цією ж метою (рисунок 10). Представлено підготовку відходів соєвих бобів (оболонка, шрот), включаючи попередню обробку, сушку, модифікацію, активацію тощо, щоб зробити процес приготування можливим та економічним [28].

Незважаючи на те, що використання цих адсорбентів із сільськогосподарських відходів (на рослинній основі) у первинному або необробленому вигляді допомагає зменшити вартість утилізації цих відходів і забезпечує альтернативу для вирішення постійно зростаючої екологічної загрози, дослідження вказують на той факт, що у більшості випадків виникає потреба модифікувати матеріал, щоб підвищити адсорбційну ефективність, стабільність, можливість повторної переробки, щоб його можна було практично використовувати. Останні дослідження показали, що хімічно оброблені сільськогосподарські відходи демонструють значно вищу ефективність видалення, ніж необроблені сільськогосподарські відходи.

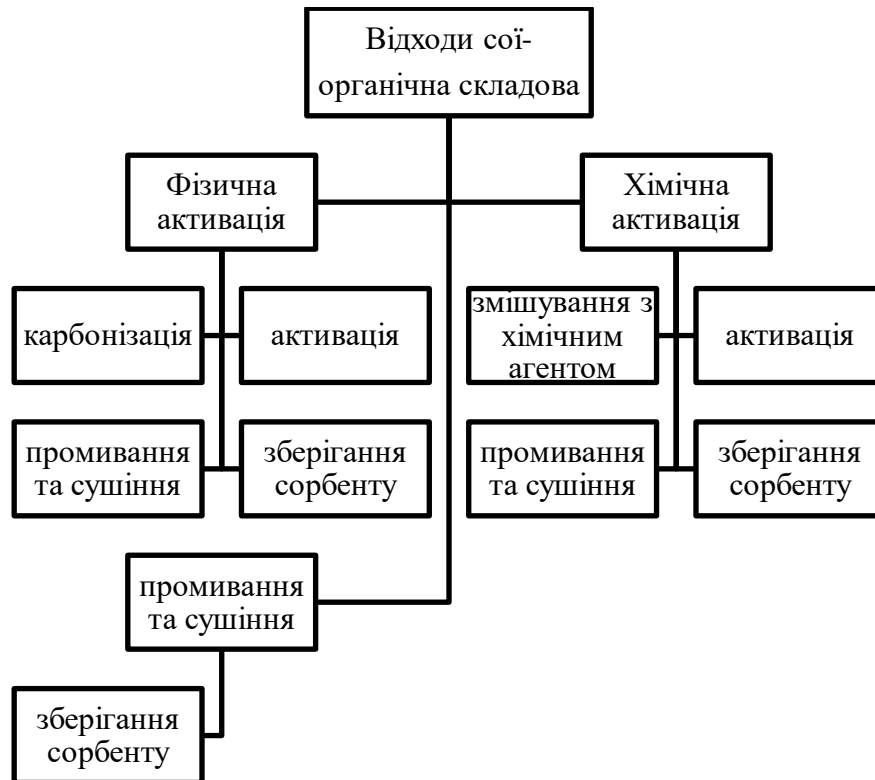


Рисунок 10 – Операційна технологічна схема розробки адсорбентів на основі відходів переробки сої та їх використання для очищення стічних вод.

Адсорбенти сільськогосподарських відходів рослинного походження можна модифікувати за допомогою різних фізичних процесів, таких як подрібнення, різання, сушіння, кип'ятіння, термічне сушіння, карбонізація тощо. Ці методи обробки зазвичай змінюють розподіл частинок за розміром, площу поверхні та вміст вологи в адсорбенті. Шкірку *Cucumis sativus* вважали нанобіосорбентом після того, як її модифікували шляхом подрібнення таким чином, щоб отримати частинки сферичної форми зі змінними розмірами від 23 до 78 нм. Крім того, дослідження, проведене, показало, що подрібнення жому цукрової тростини призвело до збільшення площі поверхні з 0,58 до 0,66 м<sup>2</sup>/г<sup>-1</sup> що призвело до підвищення ефективності видалення барвника на 5,6%. Лушпиння стручка *Moringa oleifera* також показало спонтанну та екзотермічну адсорбцію барвника (156,25 мг/г) через збільшення площі поверхні та середнього діаметра пор після подрібнення. Модифікація подрібнення лушпиння бобів призвела до отримання макропористого адсорбенту з площею

поверхні та об'ємом пор  $0,2108 \pm 0,0035 \text{ м}^2/\text{г}$  і  $0,00067 \text{ см}^3/\text{г}$  відповідно. Подрібнену шкірку фавових бобів успішно використовували для біосорбції барвника із водних розчинів із заявленою максимальною потужністю  $140 \text{ мг/г}$  [29].

Одним із недорогих методів є термічна обробка вторинної біомаси в умовах малого або повного відсутності кисню, що призводить до виробництва чорних пористих вуглецевих матеріалів, відомих як біовугілля, а також конденсованих і неконденсованих газів (піроліз).

Біовугілля, як правило, виробляється з природних матеріалів, таких як сільськогосподарські відходи, відходи тваринництва, водорості, осад стічних вод, гній і органічні тверді побутові відходи або відходи деревних рослин з високим вмістом вуглецю. Біовугілля знайшло застосування в різних аспектах відновлення навколишнього середовища, включаючи відновлення ґрунту. Особливо в боротьбі з забрудненням навколишнього середовища біовугілля доведено як ефективний, недорогий і безпечний для навколишнього середовища адсорбент, здатний справлятися з різноманітними забруднювачами, такими як барвники, метали, нові забруднювачі. Багато дослідників пов'язують це з її відносною великою площею поверхні та великою кількістю поверхневих функціональних груп. Незважаючи на це, ефективність біовугілля як адсорбенту пов'язана з такими факторами, як тип біомаси, попередня обробка біомаси, температура піролізу та обробка після піролізу, а також швидкість нагрівання та час перебування. Це пояснюється тим, що дослідження показують, що вони можуть впливати на склад і фізико-хімічні властивості біовугілля і, отже, на адсорбційні властивості виробленого біовугілля. Добре відомо, що підвищення температури піролізу має тенденцію до зниження виходу біовугілля, тоді як вміст золи та/або неорганічних речовин збільшується.

Хімічна модифікація - це прямий метод обробки поверхні, який змінює структуру та властивості поверхні прекурсорів завдяки взаємодії між

модифікуючим агент і відходом. Процес хімічної модифікації усуває або включає нові функціональні групи або елементи на поверхню відходів, таким чином збільшуючи кількість активних центрів зв'язування, а також підвищуючи іонообмінні властивості матеріалу з адсорбатами. Для досягнення різноманітних властивостей поверхні для різних сільськогосподарських відходів використовуються різні методи хімічної обробки. Ці методи обробки включають кислотну обробку, лужну обробку, щеплення, екстракцію розчинником і просочування сіллю. Наприклад, Fengta [30] використовували метилакрилат для щеплення апельсинової шкірки, зшитої епіхлоргідрином. Вони повідомили про підвищення адсорбції  $Pb^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  і  $Ni^{2+}$  в 4,2, 4,6 і 16,5 разів відповідно модифікованими апельсиновими кірками порівняно з сирими апельсиновими кірками. У ще одному дослідженні [31] було модифіковано жом цукрової тростини трьома способами: обробка гідроксидом натрію, обробка лимонною кислотою та обробка гідроксидом натрію з наступною обробкою лимонною кислотою. Приготовані адсорбенти використовували для видалення  $Cu^{2+}$  іони. Дослідники виявили, що жом цукрової тростини, оброблений лише лимонною кислотою, був найефективнішим для  $Cu^{2+}$  поглинання іонів з максимальною адсорбційною здатністю 31,53 мг/г.

### 2.2.2 Методи дослідження сорбційних властивостей матеріалів.

На рисунку 11 запропонована схема, яку використовували у дослідженнях для визначення характеристик біосорбентів та їх результатів.

Характеризували сорбент до та після сорбції за допомогою інфрачервоної спектроскопії.

Для проведення інфрачервоної спектроскопії готували зразки відходів сої наступним чином, необхідно взяти точну наважку з точністю до 0,1 г броміду калію (попередньо висушений від води) і аналізованого зразку 0,005 г. Після зважування зразка і KBr компоненти ретельно перемішують в агатовій ступці

протягом 5-10 хв, після чого переносять її в прес-форму. Наважку суміші рівномірно розподіляють по всьому каналу за допомогою скляної лопатки, прес-форму закривають і поміщають під прес. Наважку пресують протягом 5 хв. до отримання готової таблетки. Отриманий зразок перевіряли на приладі для інфрачервоної спектроскопії - спектрофотометр IRAffinity-1 (рис.12).

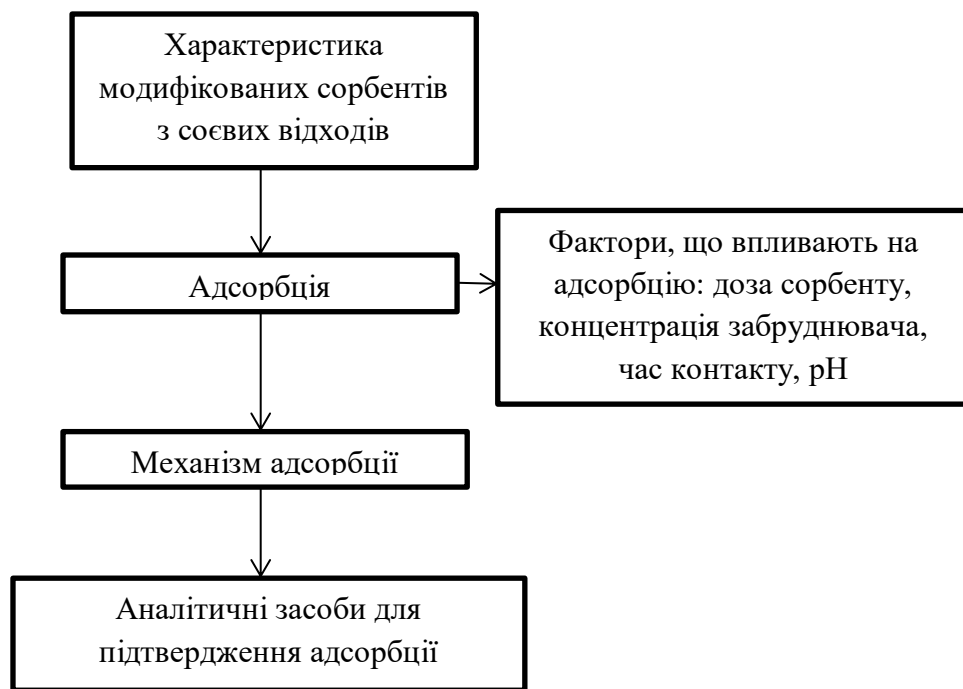


Рисунок 11 - Загальний схема дослідження адсорбції з використанням сільськогосподарських відходів



Рисунок 12 – ІЧ-Фур'є спектрофотометр IRAffinity-1

Спектрограму записували в інтервалі частот 4000-400 см<sup>-1</sup>. Обробка спектрограми передбачала розрахунок точного положення максимумів поглинання. Інтерпретацію спектрів проводили за довідниковою літературою, за випадковим збігом смуг поглинання табличними значеннями смуг поглинання стандартних речовин [32].

Основники фізико-хімічними показниками за якими оцінюють якість сорбентів є набухання, вологемність, рН дослідного зразку.

Набухання. Величина набухання залежить від будови сорбенту, природи і концентрації активних центрів на його поверхні, складу розчину. Для визначення вихідний сорбент приводять у рівновагу з дистильованою водою при нормальних умовах [33].

Співвідношення сорбенту до води становить 1:50. Дослідження проводять в циліндрі, через 24 год. вимірюють висоту сорбенту, що буде дорівнювати об'єму набухлого сорбенту.

Набухання сорбенту розраховують за формулою:

$$H = \frac{3,14 * d^2}{4} * (v_2 - v_1)$$

де  $d$  – діаметр циліндра, см;

$v_2$  - об'єм набухлого сорбенту, см<sup>3</sup>;

$v_1$  - початковий об'єм сорбенту, см<sup>3</sup>.

рН водного розчину. Визначають потенціометричним методом з використанням іонометру (рисунок 13).



Рисунок 13 – Іонометр універсальний PH-200 HM Digital

Вологоємність. Одним з простих методів визначення вологоємності сорбенту являється сушіння в сушильній шафі [34]. Наважки досліджуваних зразків висушують протягом 2 годин при 120°C в сушильній шафі, далі охолоджують в ексікаторі і визначають втрати маси. По зменшенню маси розраховують вологоємність:

$$W = \frac{m_1 - m_2}{m_1} \cdot 100\%$$

де  $W$ – вологоємність, %;

$m_1$ – маса сорбенту до сушіння, г;

$m_2$ – маса сорбенту після сушіння, г/

Для визначення безпосередньо адсорбційних показників використовували нормативну методику ГОСТ 4453-74 [35].

Відповідно до неї, 0,1 г сорбенту, висушеного при температурі 100°C зважують з похибкою не більше 0,001 г, наважку сорбенту вміщують в мірну колбу місткістю 50 см<sup>3</sup>, додають 25 см<sup>3</sup> розчину метиленового синього, закривають і збовтують протягом 20 хв. Після збовтування дають колбам постояти 5 хв, потім відбирають піпеткою 5 см<sup>3</sup> освітленого розчину і визначають його оптичну щільність на спектрофотометрі ULAB 102 (рисунок

14). Оптична щільність розчину повинна бути в межах 0,1–0,8 оптичних одиниць з червоним світлофільтром (довжина хвилі  $\lambda = 750$  нм) в кюветі з товщиною поглинаючого світло шару 50 мм. Вихідна концентрація барвника 0,1 г/дм<sup>3</sup>.



Рисунок 14 - Спектрофотометр ULAB 102

Адсорбційну здатність в мг на 1 г продукту обчислюють за формулою:

$$A = \frac{(C_1 - C_2) \cdot 0,025}{m}$$

де  $C_1, C_2$ – масова концентрація розчину до та після контактування з сорбентом, мг/дм<sup>3</sup>;

$m$ – маса наважки сорбенту.

Питома поверхня. Для визначення питомої поверхні використано ГОСТ 13144-79 [36]. Одним із способів визначення питомої поверхні являється використання сорбції метиленового блакитного із води в статичних умовах. Знаючи значення адсорбції та розмір площі однією молекули метиленового синього, можна розрахувати питому поверхню сорбенту.

Формула для розрахунку питомої поверхні наступна:

$$S_{\text{пит}} = \frac{V \cdot C \cdot N_A \cdot S_m}{m \cdot M}$$

де  $S_{\text{пит}}$ – питома поверхня сорбенту м<sup>2</sup>/г;

$V$ – об'єм розчину метиленового блакитного, витрачений на титрування, см<sup>3</sup>;

$C$ – концентрація метиленового блакитного, витраченого на титрування, мг/дм<sup>3</sup>, що дорівнює 0,001 мг/дм<sup>3</sup>;

$N_A$ – число Авогадро, рівне  $6,023 \cdot 10^{23}$ ;

$S_m$ – площа, яку займає одна молекула барвника на сорбенті, 2; рівна 135,71 2.

$m$ – маса наважки сорбенту, г, що дорівнює 0,1 г;

$M$ – молярна маса метиленового синього (319,9 г/моль).

Ефективність сорбції (видалення) барвника один із важливих показників технологічності процесу.

Значення поглинання за нескінченний час (адсорбційна рівновага) були отримані зі спектрів довжин хвиль максимального поглинання. Враховуючи значення поглинання в момент початку і протягом 24 годин, відсоток ефективності видалення барвника (ЕВ) визначали за рівнянням :

$$ЕВ = \frac{C_p - C_{п}}{C_{п}} \cdot 100\%$$

де  $C_p$ - рівноважна концентрація барвника у розчині після процесу сорбції, мг/л;

$C_{п}$  – початкова концентрація барвника у розчині, мг/л.

### 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИЙ РОЗДІЛ

Основною метою роботи є дослідження властивостей сільськогосподарських відходів (відходів переробки сої) з метою використання їх у якості біосорбентів для очистки стічних вод. Процес переробки сої представлений на рис.15.

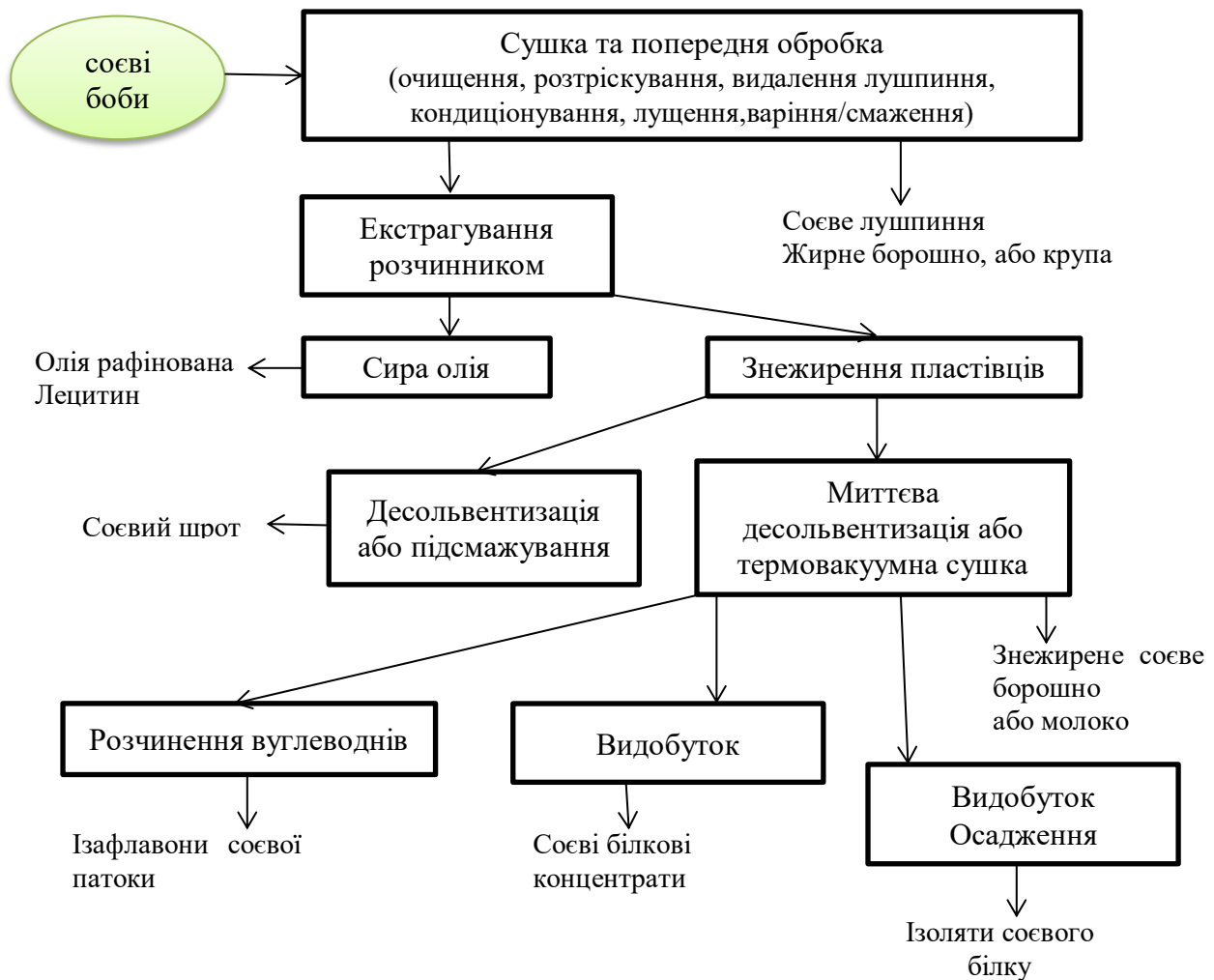


Рисунок 15 - Схема виробництва продуктів із сої

Найбільш кількість відходів утворюється на I етапі під час сушки та попередньої обробки соєвих бобів. Крім того, враховуючи склад, фізичні та

хімічні властивості відходів, то для процесів сорбції забруднювачів можна використати відходи соєвої оболонки та соєвий шрот.

### 3.1 Підготовка та модифікація сільськогосподарських відходів

Лушпиння сої та соєвий шрот було зібрано на підприємстві з переробки сої, розташованого в смт. Дунаївці. Хмельницької області. Лушпиння сушили в печі з примусовою вентиляцією при 60 °С протягом 24 годин. Потім їх подрібнювали в молотковому млині і зберігали в поліетиленових пакетах. Для дослідження використовували лушпиння різних фракцій: ЛС1 – розмір фракції до 0,5 мм; ЛС 2 - – розмір фракції до 1 мм; ЛС 3 - – розмір фракції до 2 мм.

Модифікування вихідної сировини проводили обробкою лушпиння сої спочатку лужним розчином при наступних параметрах процесу: концентрація NaOH – 0,1Н; співвідношення тверда речовина : рідина - 1:250; температура – 25 °С; час – 8 год. В кінці лужної обробки зразки біосорбентів промивали для відокремлення розчину NaOH, твердий залишок промивали дистильованою водою до нейтрального рН, а потім сушили на повітрі до вологості 5–6 %, далі обробляли лимонною кислотою концентрацією 0,5 моль/л при нагрівання 100°С; час – 2 год. з подальшим промиванням та висушуванням (рисунок 16) і використовували як біосорбент модифікованого лушпиння сої (МЛС) різних фракцій.

Модифікування соєвого шроту (рисунок 17) здійснювали обробкою лише лужним розчином при наступних параметрах процесу: концентрація NaOH – 0,1Н; співвідношення тверда речовина : рідина - 1: 50; температура – 25 °С; час – 8 год. В кінці лужної обробки зразки біосорбентів промивали для відокремлення розчину NaOH, твердий залишок промивали дистильованою водою до нейтрального рН, а потім сушили на повітрі до вологості 5–6 %, і використовували як біосорбент модифікованого соєвого шроту (МСШ).

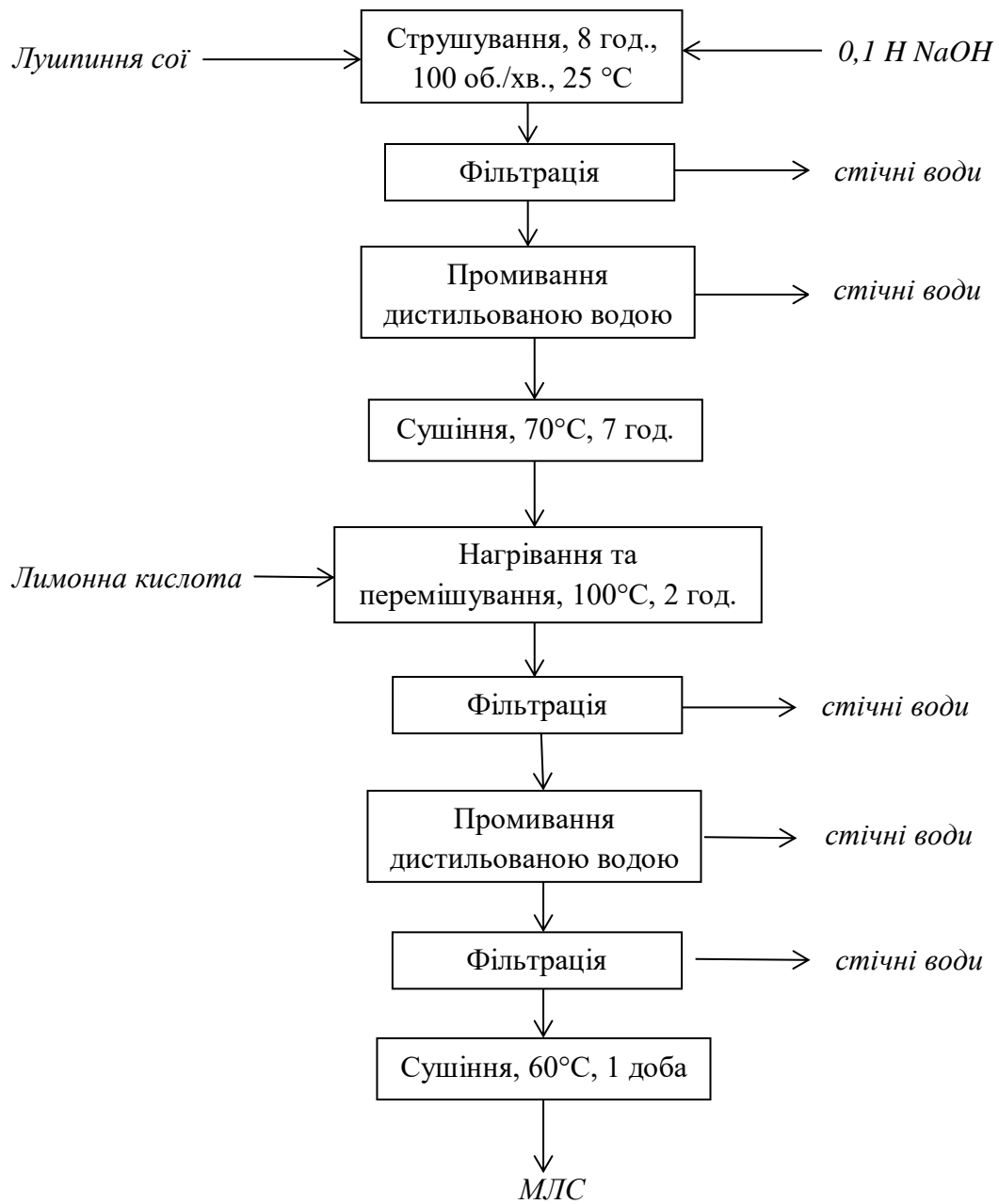


Рисунок 16 - Схема модифікації лушпіння сої

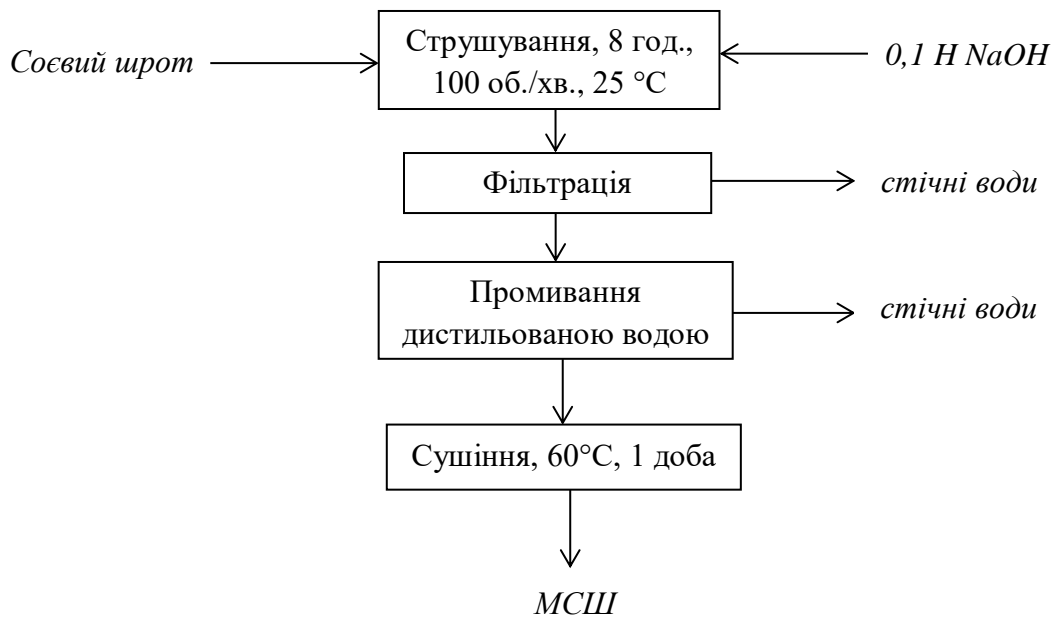
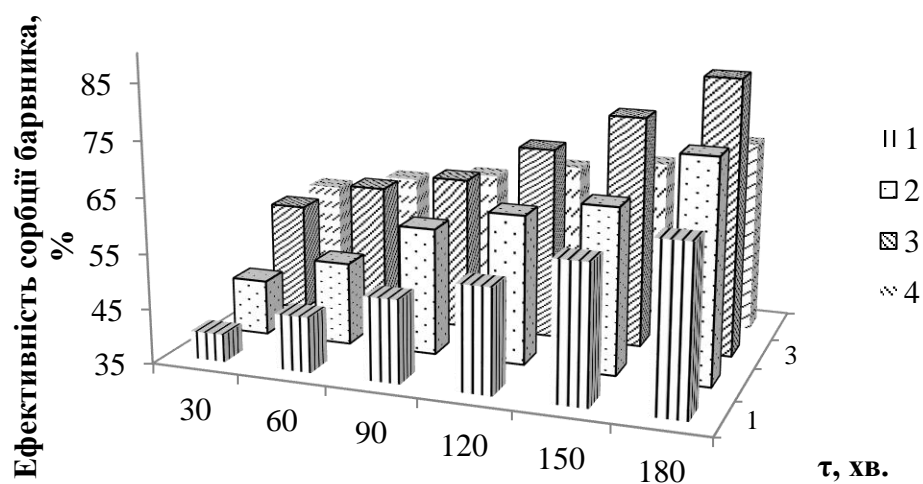


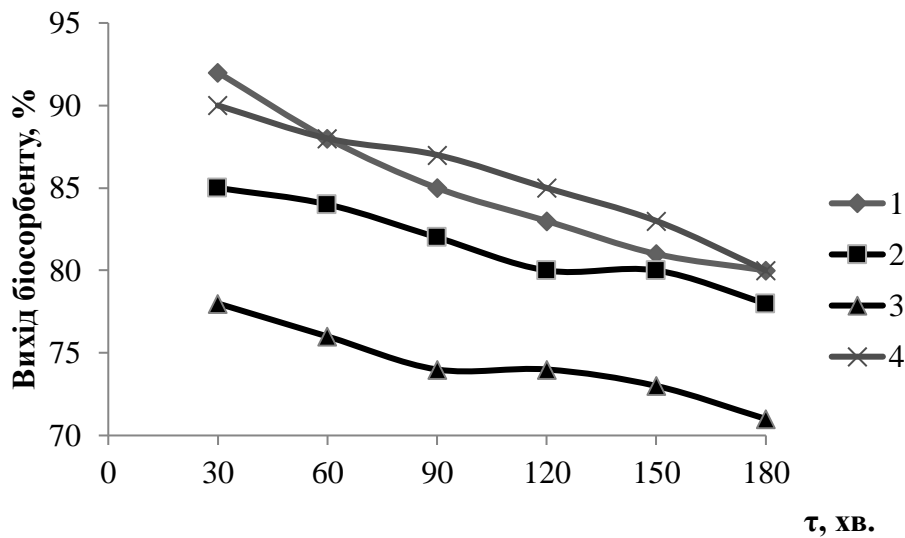
Рисунок 17 - Схема модифікації соєвого шроту

Ефективність сорбції визначали з використанням розчину метиленового синього, концентрацією 100 мг/л (рисунок 18). Після модифікації аналізували вихід продукту в залежності від фракції отриманої після подрібнення вихідної сировини (для соєвого лущиння) (рис.19).



1 - МЛС3; 2 – МЛС2; 3 – МЛС1; 4 – МСШ

Рисунок 18 - Ефективність сорбції метиленового синього відходами сої різних розмірів



1 - МЛС3; 2 – МЛС2; 3 – МЛС1; 4 – МСШ

Рисунок 19 – Вплив тривалості модифікації лушпиння сої та шроту на вихід біосорбенту

Як видно з наведених залежностей вихід продукту зменшується і з часом і пов'язаний із утворення більш пористої структури через видалення з рослинної сировини частини ароматичних, водорозчинних речовин, низькомолекулярних полісахаридів, таких як пектини, крохмаль, неорганічні солі, дубильні речовини та ін.. Однак в той же час, слід відмітити, що ефективність сорбції барвника покращується майже в 2 рази із збільшенням часу модифікування біосорбентів. Це пояснюється тим, що сорбція відбувається внаслідок фізичної і хімічної адсорбції через наявність різних функціональних груп лігніну, целюлози та геміцелюлоз. При чому максимальною сорбційною здатністю характеризується біосорбент, отриманий шляхом модифікування протягом 180 хв.

Розміри частинок також впливають на ефективність сорбції, навіть при відсутності модифікації лушпиння сої. Вплив процесу модифікації на ефективність сорбції барвника наведена у таблиці 3.

Таблиця 3 Вплив процесів фізичної та хімічної модифікації відходів переробки сої на ефективність біосорбентів

Вид біосорбенту		Ефективність сорбції, %
Немодифіковане лушпиння сої	фракція 1	35
	фракція 2	20
	фракція 3	15
Модифіковане лушпиння сої	фракція 1	85
	фракція 2	75
	фракція 3	65
Немодифікований соєвий шрот		52
Модифікований соєвий шрот		70

Зменшення розміру частинок лушпиння сої призводить до збільшення ефективності сорбції метиленового синього з 15% для фракції з розмірами 2,0 мм до 35% для фракції з розмірами 0,5 мм.

### 3.2. Дослідження сорбційних характеристик сільськогосподарських відходів

Загалом, на поведінку та ефективність біосорбції впливають фізичні та хімічні характеристики біосорбенту та сорбату; на додаток до робочих умов проведення процесу. Характеристики біосорбентів і сорбатів включають склад, структуру, тип заряджених і незаряджених функціональних груп і розмір частинок.

В сорбентах з біомаси склад клітинної стінки впливає як на сорбційну здатність, так і на селективність.

Робочі умови — це параметри інструментального контролю біосорбції, які включають рН, температуру, початкову концентрацію сорбату, дозу

біосорбенту, час контакту, швидкість перемішування, розмір частинок сорбенту. З метою оптимізації умов обробки розчинів барвників варіювали температуру, концентрацію адсорбенту, рН.

Рівень рН розчину сорбату відіграє важливу роль у процесі біосорбції, оскільки він впливає на заряд функціональних груп біосорбенту та дисоціацію цих груп на активних центрах. Це також впливає на розчинність сорбату та ступінь його іонізації. Численні дослідники досліджували вплив рН як на здатність до поглинання, так і на відсоток видалення. Для сорбції важких металів було виявлено, що підвищення рН збільшує здатність поглинати важкі метали, такі як Cd, Pb, Ni, Cu та Zn, як у кислому, так і в нейтральному діапазоні (рН 2–7) [14].

Швидкість збільшення в умовах високої кислотності (рН 2–4) була здебільшого вищою, ніж у більш м'яких кислотних умовах (рН 4–6). За основних умов (рН > 7) поглинання важких металів зменшувалося з рН. У суворих кислих умовах дуже низька здатність поглинання пояснюється тим фактом, що  $H^+$  іони конкурують з іонами металів на активних центрах, що вказує на те, що за цих умов біосорбція регулюється електростатичними взаємодіями.

Вплив рН на адсорбцію кислотних барвників рН є одним з найважливіших факторів у процесі адсорбції [37]. Зміни рН навколишнього середовища можуть призвести до змін навантаження на поверхню адсорбенту та вплинути на ступінь іонізації барвника. На адсорбцію барвників впливає навантаження на поверхню адсорбенту та ступінь іонізації барвника, на які, у свою чергу, впливає рН [38].

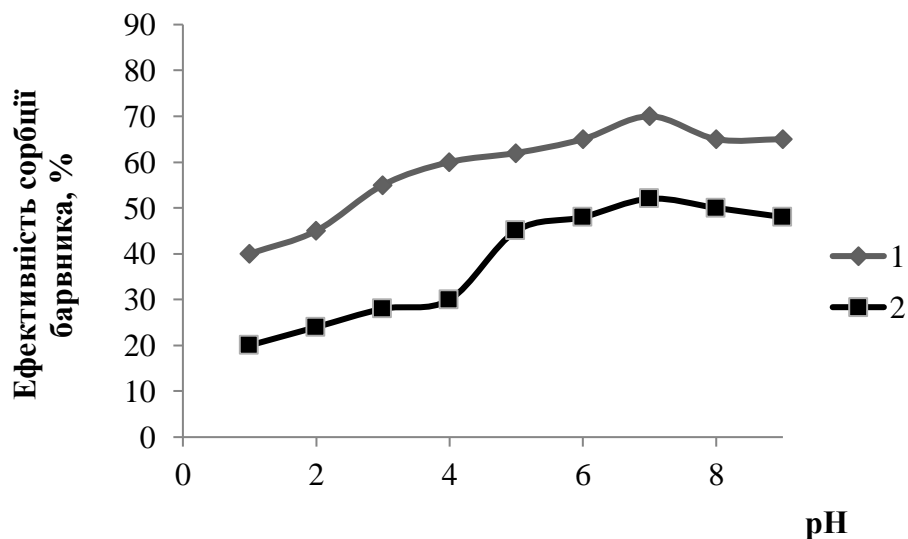
Значення рН розчину барвника впливає на загальний процес адсорбції, можливо, впливаючи на адсорбційну здатність (рисунок 20-21). рН розчинів барвника встановлювали з використанням 0,1 Н HCl та 0,1 Н NaOH. Дослідження також проводили при 30°C з 4 г/л біосорбенту (МСШ) та 6 г/л

(МСШ) протягом 24 годин, які були найкращими умовами, що спостерігалися в попередніх експериментах.



1 – МЛС1; 2 – -ЛС

Рисунок 20 – Вплив рН розчину барвника на ефективність його видалення біосорбентом на основі лушпиння сої



1 – МСШ; 2 – СШ

Рисунок 21 – Вплив рН розчину барвника на ефективність його видалення біосорбентом на основі соєвого шроту

Як показано на рисунку 20-21, різні значення рН показали майже однакову ефективність видалення барвника при рН 7 і рН 9 для біосорбенту на основі соєвого шроту і в межах рН 6-9 для біосорбенту на основі лущиння сої. Проведення процесу сорбції при рН менше 6 значно знижує ефективність видалення барвника. Це свідчить про те, що лужний або слаболужний рН не змінює адсорбційну здатність сорбенту, що вказує на відсутність змін у поверхневому навантаженні біосорбенту в цьому інтервалі рН.

Початкова концентрація сорбату.

Дослідження адсорбції проводили на чистих одноколірних розчинах метиленового синього, змінюючи концентрацію сорбату в межах 10, 20, 40, 70 і 100 мг/л з концентрацію адсорбенту 4 г/л (6 г/л).

Спочатку було оцінено вплив концентрації біосорбентів на видалення барвника. З цією метою розчини підтримували при постійному перемішуванні. Аліквоти по 5 мл відбирали через фіксовані проміжки часу до досягнення адсорбційної рівноваги та центрифугували за необхідності. Значення поглинання для розрахунку концентрації розчину після адсорбції були отримані за допомогою УФ видимого спектрофотометра при відповідній довжині хвилі (розділ 2.2.2). Кожну видалену аліквоту повертали в експериментальний розчин, щоб уникнути зміни об'єму.

Збільшення початкової концентрації сорбату діє як рушійна сила для подолання опору масопередачі і, отже, збільшення поглинання. Така поведінка була зареєстрована як для важких металів, так і для барвників. В одному дослідженні, присвяченому сорбції ртуті на висушених кокосових відходах, кореляція поглинання концентрації була лінійною [39]. З іншого боку, було встановлено, що відсоток видалення зменшується зі збільшенням концентрації важких металів Cd, Zn і Ni на чаї, відходах переробки оливок та осадах виробництва вина, відповідно [40, 41], а також для барвника Cr (VI) і Basic Blue 41 на міцелій *Aspergillus awamori* та антибіотик грибкові відходи відповідно [42]. Така сама поведінка спостерігалася на барвнику метиленовому синьому

при використанні відходів пюре свіжого солоду сорго, так і на порошок ядра насіння манго [43] і Pb на активованому вугіллі і з відходів саго, так і на персикових/абрикосових кісточках. З останнім адсорбентом видалення було майже постійним при дуже низьких концентраціях Pb (5–100 ppm) [44]. При вищих початкових концентраціях були отримані вищі рівноважні концентрації в розчині, ймовірно, через насичення активних центрів, що, у свою чергу, зменшувало ефективність видалення. Крім того, збільшення початкової концентрації зменшувало швидкість сорбції, оскільки це, ймовірно, зменшувало дифузю через прикордонний шар. Однак інша поведінка спостерігалася для барвника Acid Green (AG), сорбованого на відпрацьованому пивоварному зерні, де видалення спочатку збільшувалося завдяки рушійній силі високого градієнта концентрації, а потім впало через насичення сорбційних активних центрів [45].

Для дослідження впливу концентрації сорбату на процес адсорбції використовували барвник метиленовий синій, концентраціями 10, 20, 40, 70, 100 мг/л.

За результатами впливу концентрації адсорбенту контролювали адсорбцію шляхом фіксації концентрації адсорбенту та барвника, варіюючи параметри температури (10, 20, та 30°C) та рН (6 та 7) (рисунок 22). Усі експерименти проводили у трьох повтореннях.

Швидкість адсорбції залежить від рушійної сили на одиницю площі. У цьому випадку це вірно, поки початкова концентрація розчину та інші змінні системи залишаються постійними.

Кілька концентрацій адсорбенту використовували для визначення ефективності видалення кольору та вибору найкращої концентрації адсорбенту в процесі адсорбції.

У проведених експериментах спостерігалось, що зниження концентрації барвника (обробленого при 30°C протягом 24 годин) викликало незначне збільшення адсорбованої кількості.

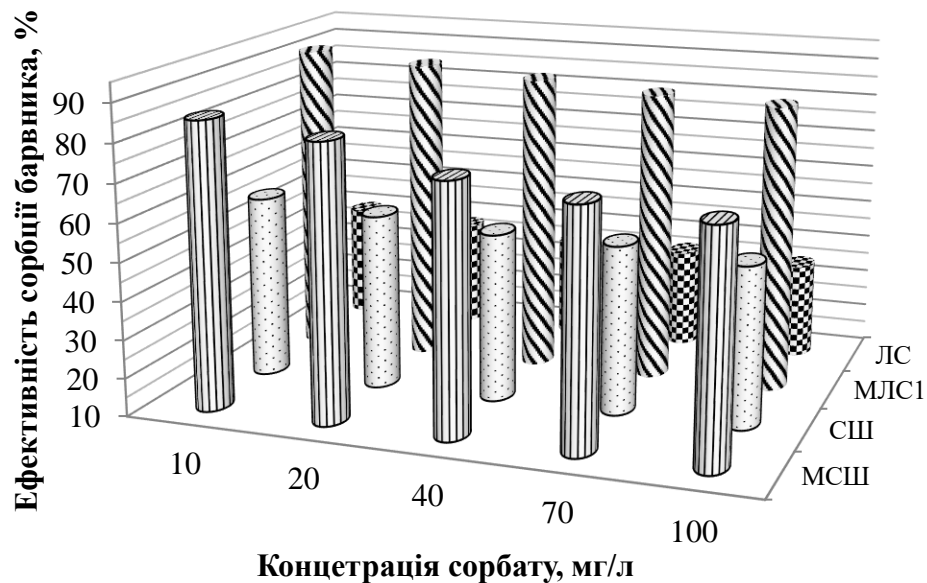


Рисунок 22 - Ефективність сорбції метиленового синього біосорбентами при різних концентраціях сорбатів

У літературі зазвичай передбачається, що ефективність видалення кольору можна оцінити за допомогою спектрофотометрично допустимого стандарту. Порівнюючи наші результати з іншими роботами, опублікованими в літературі з використанням природних адсорбентів, обробка реактивних розчинів барвників за допомогою рисового лушпиння зола виявилася ефективною зі здатністю видаляти колір понад 87% за час від 24 до 148 годин, залежно від експериментальних умов обробки [46].

Доза біосорбенту.

Як правило, зі збільшенням дози біосорбенту кількість доступних активних центрів збільшується таким чином, відповідно, посилюється видалення [47]. З іншого боку, здатність поглинання зменшується, ймовірно, через зменшення площі поверхні, що може бути результатом агрегування та перекривання деяких сорбційних місць [48]. У деяких випадках видалення досягає максимального значення, а потім знижується і це могло бути пов'язано з насиченістю активних центрів.

Для дослідження впливу дози біосорбенту (рисунок 23) використовували різну його масу, а саме, для лущиння сої – 2, 6, 10 г/л, а соєвого шроту – 1, 4, 8 г/л.

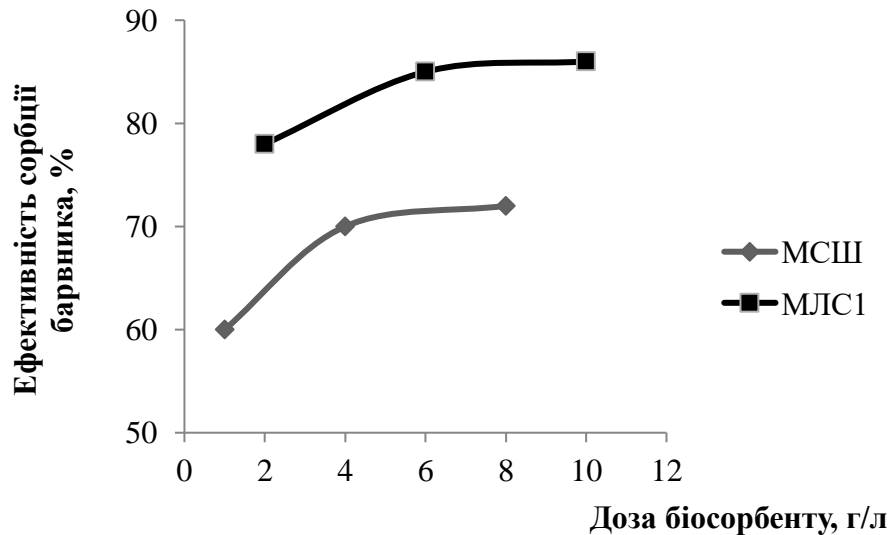


Рисунок 23 – Залежність ефективності сорбції барвника від дози біосорбенту

На рисунку 23 було помічено, що ефективність перевищує 85 % при 6 г/л біосорбенту (модифіковане лущиння сої) та 72 % при 8 г/л модифікованого соєвого шроту в ізотермі 30°C, протягом 24 годин.

Вплив температури.

Цей фактор стає важливим при роботі зі стічними водами, які скидаються при високих температурах внаслідок обробки. Для ендотермічних реакцій біосорбційна здатність до поглинання та ефективність видалення збільшуються з температурою через збільшення поверхневої активності та, отже, наявності більш активних центрів і навпаки для екзотермічних реакцій. Швидкість сорбції для ендотермічних реакцій також збільшувалась із підвищенням температури та відповідала рівнянню Арреніуса.

З метою використання розроблених біосорбентів в природних умовах актуальним є встановлення впливу температури сорбції на ефективність очистки. Було обрані температури: 10 °C, 20 °C, 30°C.

Вплив температури аналізували, підтримуючи постійну концентрацію біосорбенту (6 г/л), барвник (0,1 г/л) і рН 6. . Експерименти проводилися при різних температурах від 10 до 40°C. На рисунку 24 показано, що підвищення температури сприяє адсорбції барвника, причому 30°C демонструє більшу ефективність видалення кольору порівняно з іншими температурами.

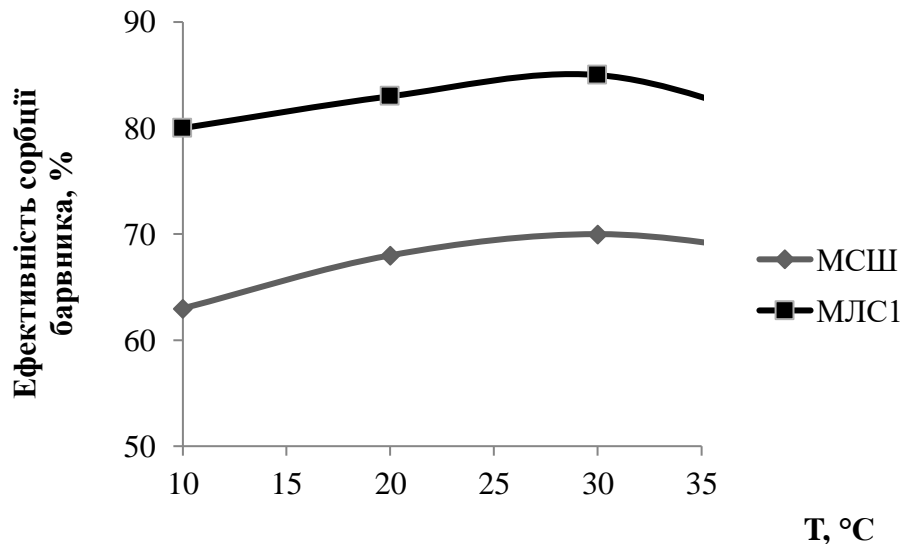


Рисунок 24 – Ефективність сорбції біосорбентами при різних температурах

Підвищення температури може призвести до зростання кінетичної енергії та рухливості молекул барвника, а також може спричинити збільшення швидкості дифузії адсорбату всередині частинок [49]. Це збільшення також впливає на розчинність і хімічний потенціал адсорбату, можливо, стаючи фактором, який контролює адсорбцію. Проте надзвичайно висока температура може сприяти процесу десорбції, як можна спостерігати на рисунку вище 40°C, ефективність знижується. Тому вважається, що десорбція сприятлива за такої температури.

Розмір частинок сорбенту.

У більшості повідомлених досліджень початкова швидкість сорбції була швидкою та поступово зменшувалася, поки не досягла приблизно постійного значення. Це показує, що зв'язування здебільшого відбувається на твердій

поверхні, а дифузія іонів у плівку та пори незначна або має дуже високу швидкість. Були випадки, коли це не справджувалося, і це або плівка (прикордонний шар), або пори (всередині частинок) дифузія, або комбінація обох була кроком обмеження швидкості. Коли керівним механізмом була поверхнева реакція, було показано, що зменшення розміру частинок покращує поглинання за рахунок збільшення площі поверхні. Крім того, зменшення розміру частинок підвищує швидкість дифузії та сорбції, оскільки зменшує дифузію всередині частинок. У випадку дуже пористих біосорбентів, таких як пектинові відходи, було виявлено, що розмір частинок не мав істотного впливу на сорбцію Cr (III), оскільки площа зовнішньої поверхні не вносить значного вкладу в загальну площу поверхні [14]. Дослідження, щодо впливу розмірів фракції біосорбенту проводили лише для лушпиння сої (рисунок 25).

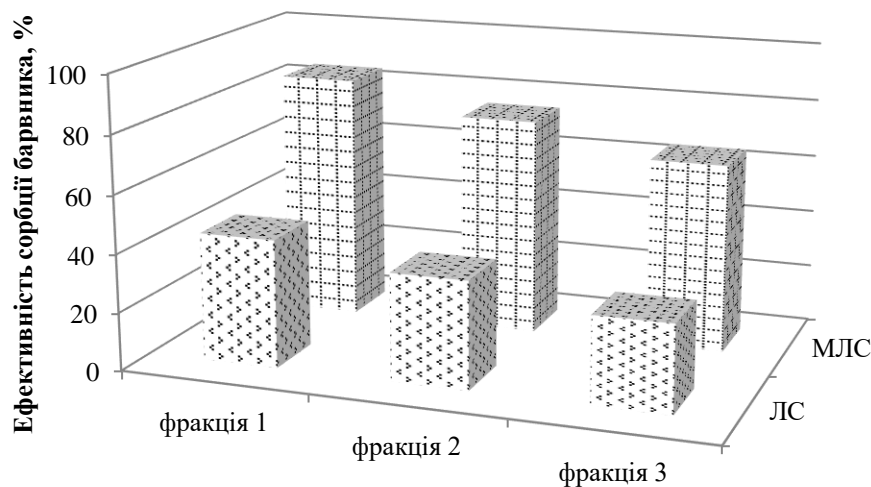


Рисунок 25 - Вплив на ефективність сорбції розмірів частинок сорбенту

Площа поверхні збільшується зі зменшенням розміру частинок і створює більше місць зв'язування для адсорбції. Площа поверхні є одним із ключових факторів для адсорбції.

Адсорбція прямо пропорційна площі поверхні. Поверхня сільськогосподарських відходів пориста і може містити мікропори, мезопори

та/або макропори. Поряд із площею впливають також об'єм і діаметр пор. Об'єм пор і діаметр пор визначають ступінь або ступінь дифузії молекул забруднювача в пори.

Залежно від розміру молекули та діаметра пор можна оцінити дифузію пор. Якщо діаметр пори більший за діаметр молекули адсорбату, то молекула дифундує глибше в пору. Розмір частинок біосорбенту має виражений вплив на кількість доступних місць сорбції матеріалу біосорбенту, що може спричинити зміну загальної площі поверхні. Площа поверхні біосорбенту збільшується зі зменшенням розміру частинок і навпаки, тому він відіграє важливу роль для сорбції важких металів на поверхні біосорбентів.

Для визначення розміру частинок біосорбенту на основі соєвого шроту використовували один зразок, що містив 20 грамів соєвого шроту. Цей аналіз проводили з використанням сит із розміром частинок від 0,5 мм до 2 мм. У таблиці 4 показано діапазон розміру частинок адсорбенту, який використовувався в цьому дослідженні, в якому можна спостерігати, що розмір частинок соєвого шроту був переважно (65,5%) до 2 мм.

Таблиця 4 – Діапазон розміру частинок біосорбенту на основі соєвого шроту

Кількість, %	Розмір частинок, мм
65,5	до 2,0
30,0	до 1,0
2,8	до 0,5
1,7	менше 0,5

#### Природа та механізм біосорбції

Харчові та фармацевтичні відходи містять такі органічні сполуки, як білки, амінокислоти, полісахариди, фенольні сполуки та кислоти. Ці сполуки мають функціональні групи, які зв'язуються з сорбату катіонами. Групи включають, але не обмежуються ними, аміни, гідроксили, карбоніли,

сульфоніли, тіоли та фосфати. Механізми біосорбції включають фізичну сорбцію за рахунок сил Ван-дер-Ваальса або за допомогою іонообмінних електростатичних взаємодій, хімічну сорбцію шляхом хелатоутворення або комплексоутворення та мікропреципітацію. Як правило, комбінація цих механізмів бере участь у біосорбції [14].

Існує кілька факторів, що контролюють механізми сорбції, тип лігандів або місць зв'язування, доступних на сорбенті. Це хімічна структура та характеристики цільових іонів/молекул, фізико-хімічні умови, такі як рН, іонна сила та температура.

Існують деякі загальні правила для зв'язування металів, зокрема через комплексоутворення.

Для з'ясування основного механізму біосорбції та ідентифікації функціональних груп, присутніх у біосорбенті було визначено функціональні групи, які беруть участь у біосорбції за допомогою аналізу інфрачервоної спектроскопії з перетворенням Фур'є (таблиця 5).

Таблиця 5 – Результати інфрачервоної спектроскопії вихідних зразків

Фактичне хвильове число, см-1		Характеристична група
Лушпиння сої	Соєвий шрот	
-	3402	симетричні валентні коливання груп ОН
2930	2928	валентні коливання -СН
2860	-	валентні коливання -СН
1740	-	СО коливання карбоксильної групи
1650	1652	СО коливання карбоксильної групи
-	1539	N-H в площині (амід II)
-	1403	R-O-H (спирти)
-	1241	R-O-H (спирти)
1059	1052	подовженням С-О-С
-	526	групи SiO <sub>2</sub> , Si-O-Al

Зразки були піддані спектроскопічному визначенню в інфрачервоному діапазоні (450-4000 нм) з використанням методу повного ослабленого відбиття (рисунок 26-27). Для проведення аналізу зразки сушили в сушильній шафі з примусовою циркуляцією повітря при 60 °С протягом 24 годин.

Для визначення частот коливань можливих функціональних груп, присутніх у лушпинні сої, було застосовано метод інфрачервоної спектроскопії [50]. Кожна група має характерну частоту, тому за допомогою цього аналізу можна запропонувати наявність груп, які входять до складу оболонки сої, характеристики яких безпосередньо впливають на процес адсорбції. На рисунку 26 показано ІЧ спектр лушпиння соєвих бобів.

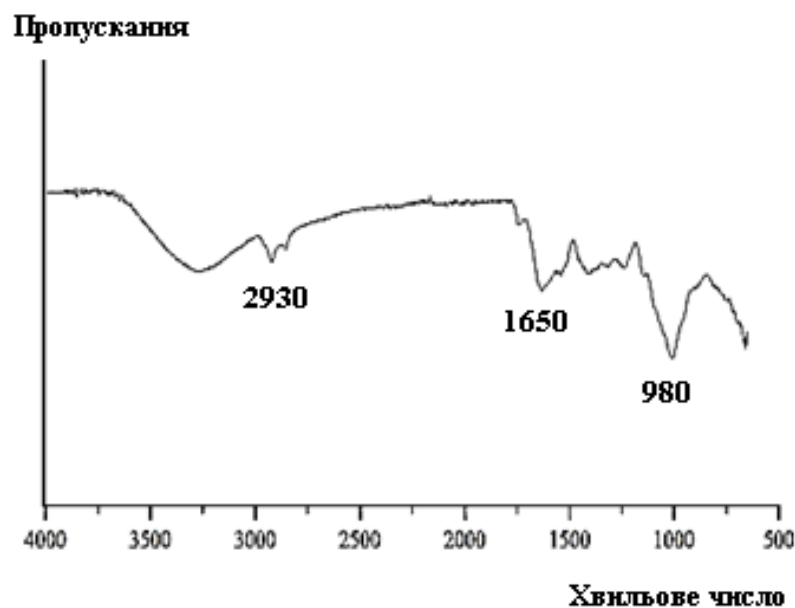


Рисунок 26- ІЧ спектр лушпиння сої

Крива на рисунку представляє набір характерних смуг лігноцелюлозних речовин, як і очікувалося. Згідно з Alemdar і Sain [51], широкосмугова розташована на 3412  $\text{cm}^{-1}$  пояснюється симетричними валентними коливаннями груп ОН, що вказує як на присутність гідроксильних груп целюлози, так і на структурну або абсорбовану воду. Смуги на 2925  $\text{cm}^{-1}$  і 2855  $\text{cm}^{-1}$  зумовлені

валентними коливаннями -СН. Піки  $1061\text{ см}^{-1}$  і  $794\text{ см}^{-1}$  пов'язані з подовженням С-О-С і коливаннями коливань СН целюлози. Деякі вершини на  $1744\text{ см}^{-1}$ ,  $1647\text{ см}^{-1}$ , і  $1417\text{ см}^{-1}$  пов'язані з -СО коливаннями карбоксильної групи. Подібну молекулярну структуру також знайшов Wei та ін. [52].

Що стосується соєвого шроту (рисунок 27)

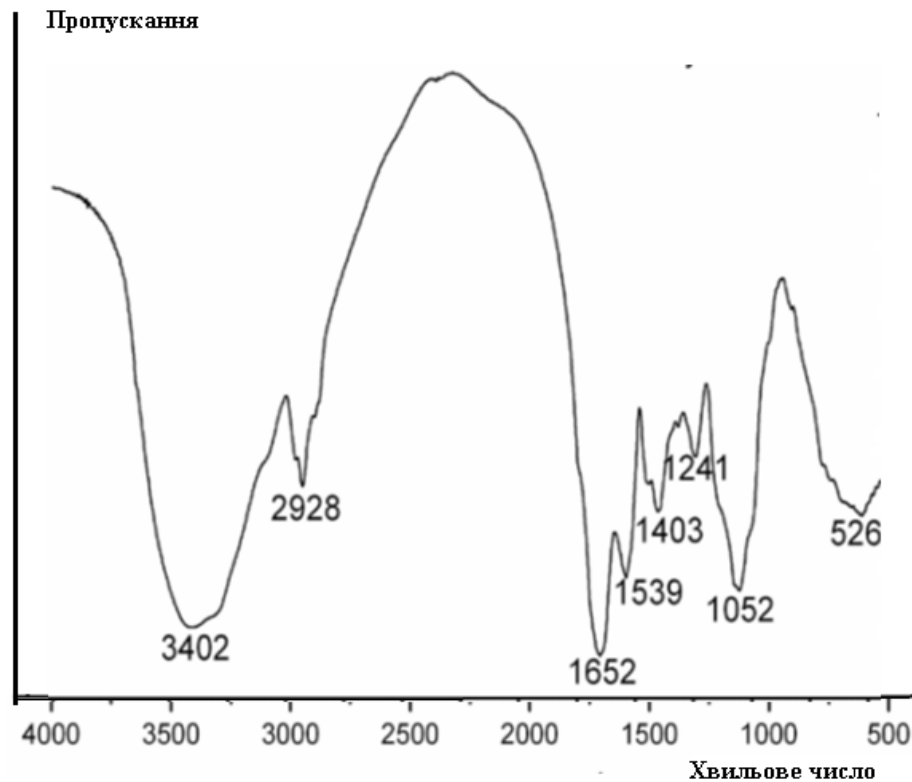


Рисунок 27 - ІЧ спектр не модифікованого соєвого шроту

Ізотерми та кінетику адсорбції вивчали за оптимально визначених вище умов (рН 6-7,  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) і для модифікованого лушпиння сої фракції 1, який показав найкращі показники, щодо ефективності сорбції. Кінетику досліджували з 50 мл розчину метиленового синього з концентрацією 100 мг/л та 0,6 г (для лушпиння сої) біосорбенту в конічних колбах на 100 мл. Ізотерма рівноваги були побудовані з використанням 50 мл розчину метиленового синього з концентрацією до 250 мг/л, варіюючи масу біосорбенту від 0,1 до 0,80 г.

Наприкінці кінетичного та рівноважного аналізів зразки піддавали процесу центрифугування з подальшим спектрофотометричним вимірювання

оптичної густини, визначення за калібрувальним графіком концентрації барвника у початковому та кінцевому водних розчинах і розрахунком адсорбційної здатності.

Рівновага була визначена, коли концентрація барвника показала стандартну похибку між своїми вимірюваннями менше ніж 5% у 3 вимірюваннях з інтервалами в 1 годину.

Рівноважну кінетику та ізотерми аналізували згідно з моделями, наведеними в таблиці 6. Для представлення кінетики адсорбції застосовували моделі псевдопершого та псевдодругого порядку. Ізотерми адсорбції оцінювали за допомогою Ленгмюра, моделі Фрейндліха, Темкіна та Сіпса. Параметри моделей розраховувалися за допомогою Microsoft Excel.

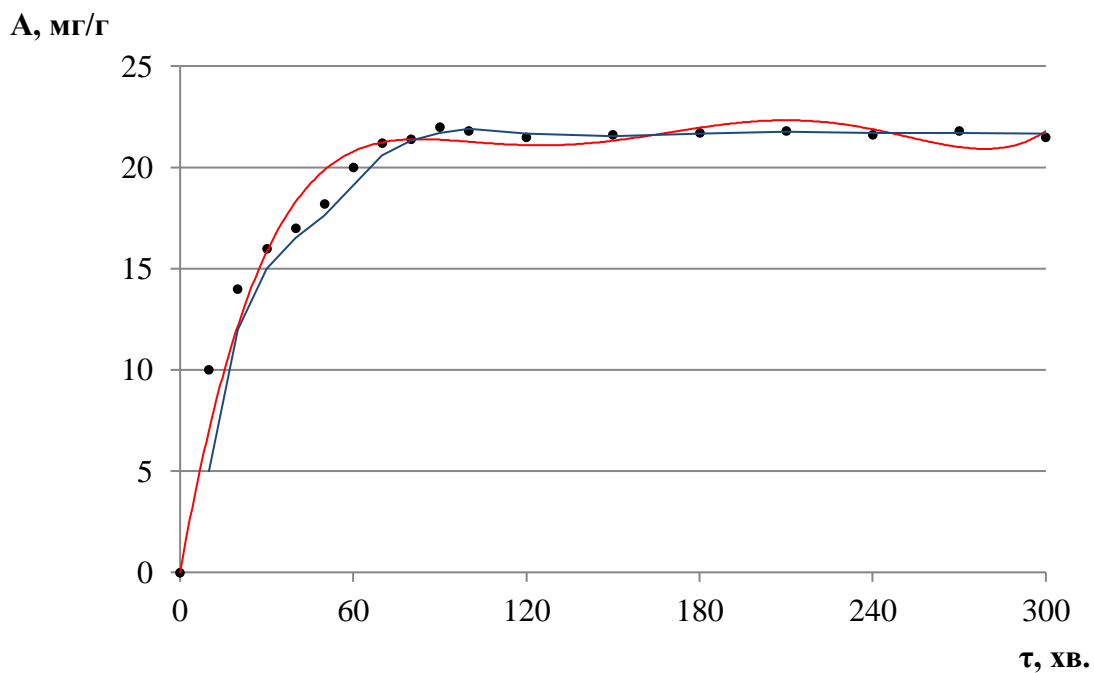
Таблиця 6 - Рівняння кінетичної та рівноважної моделей.

Модель	Рівняння
Кінетичні моделі	
Псевдоперший порядок	$A(t) = A_1 \cdot (1 - e^{-k_1 \cdot t})$
Псевдодругий порядок	$A(t) = \frac{t}{(1/k_2 \cdot A_2^2) + (t/A_2)}$
Ізотермічні моделі	
Ленгмюра	$A(t) = \frac{A_m \cdot K_L \cdot C_{eq}}{1 + K_L \cdot C_{eq}}$
Фрейндліха	$A_e = K_F \cdot C_e^{1/n \cdot F}$
Темкіна	$A_e = B \cdot \ln(K_T \cdot C_{eq})$
Сіпса	$A(t) = \frac{A_m \cdot K_S \cdot C_e^m}{1 + K \cdot C_e^m}$

де:  $k_1$  - константа швидкості псевдопершого порядку,  $хв^{-1}$ ;  $q_1$  - константа швидкості псевдодругого порядку,  $г/мг \cdot хв$ ;  $q_2$  - теоретичне значення адсорбційної ємності,  $мг/г$ ;  $k_2$  - теоретичне значення адсорбційної ємності,  $мг/г$ ;  $q_m$  - максимальна адсорбційна ємність,  $мг/г$ ;  $K_L$  - стала Ленгмюра,  $1/мг$ ;  $K_S$  , - стала Фрейндліха  $(мг/г) \cdot (мг/л)^{-1/n}$ ;  $-(1/n)$  - коефіцієнт неоднорідності;  $B$  - константа ізотерми Темкіна,  $кДж /моль$ ;  $K_T$  - константа Темкіна,  $л/мг$ ,  $q_m$  - максимальна

адсорбційна ємність, мг/г;  $K_s$  - константа Сірса (л/мг)<sup>-m</sup>; -m - коефіцієнт неоднорідності.

Кінетика адсорбції є мірою контролю дифузії адсорбату в порах під тиском, концентрацією, рН і постійним потоком, де виражається кривою або лінією та описує швидкість утримання розчиненої речовини у водному середовищі для твердої межі розділу, прагнучи до рівноваги. Під час адсорбції відбуваються два процеси: фізична та хемосорбція. Фізична сорбція є результатом слабких сил притягання, тоді як хемосорбція передбачає утворення міцних зв'язків між розчиненою речовиною та адсорбатом, що включає перенесення електронів. Кінетика адсорбції показана на рисунку 28. У цьому тесті через 180 хвилин спостерігалася рівновага, і близько 88% барвника було видалено з водного розчину. Кінетичні параметри запропонованих моделей (рівняння 2 і 3) представлені в таблиці 6.



•- експериментальна крива; — - псевдоперший порядок;  
 — - псевдодругий порядок

Рисунок 28 - Кінетичний профіль і математичне моделювання адсорбції метиленового синього лушпинням сої

З аналізу параметрів досліджуваних кінетичних моделей (табл. 7) видно, що обидві можна використовувати для опису кінетики адсорбції цього дослідження з  $R^2=0,96$  і  $0,99$  для моделей псевдопершого та псевдодругого порядку, відповідно. Однак модель псевдодругого порядку представила краще коригування експериментальних даних, а також більш високе значення для розчиненої речовини, адсорбованої в рівновазі, яке в цьому випадку становило 22 мг/г. Подібний результат спостерігався в Modenes [53] з використанням лущиння соєвих бобів для видалення барвника ВF-4В, який мав краще коригування з моделлю псевдодругого порядку з  $R^2 = 0,97$ , однак його максимальна адсорбція в рівновазі залишалася на рівні 8,895 мг/г. Модель псевдодругого порядку показує, що швидкість адсорбції розчиненої речовини пропорційна вільним центрам адсорбенту [54].

Таблиця 7 - Параметри кінетичних моделей для адсорбції метиленового синього лущинням сої

Моделі	Параметри	
Псевдоперший порядок	$A_t$ , мг/г	21,2
	$k_1$ , хв <sup>-1</sup>	0,192
	$R_2$	0,9651
Псевдодругий порядок	$C_t$ , мг/г	22
	$k_2$ , г мг/ хв	0,021
	$R_2$	0,9937

Іншим дуже корисним інструментом у вивченні механізмів процесу є ізотерма, яка розкриває потенціал для адсорбції біосорбенту розчиненою речовиною в умовах експериментального середовища, в якому він був представлений, крім того, ці ізотерми базуються на математичних моделях, що спрощує опис даних адсорбції та десорбції системи за допомогою емпіричних змінних і простих рівнянь.

Ізотерми є механізмами розуміння адсорбції та можуть кількісно оцінити розподіл розчинених речовин, у рівновазі між твердою та рідкою фазами. Ізотерма адсорбції метиленового синього з використанням лушпиння соєвих бобів показана на рисунку 29. Спостерігається, що ізотерма має увігнуту напрямок, що вказує на сприятливість процесу адсорбції, що забезпечує високу здатність видалення барвника. Цей тип ізотерми також свідчить про те, що адсорбент має кілька кінцевих ділянок, які, заповнені і без додаткової адсорбції, не можуть відбутися, що призводить до утворення плато. Максимальна місткість, отримана з експериментальних даних, становила 65,3 мг/г.

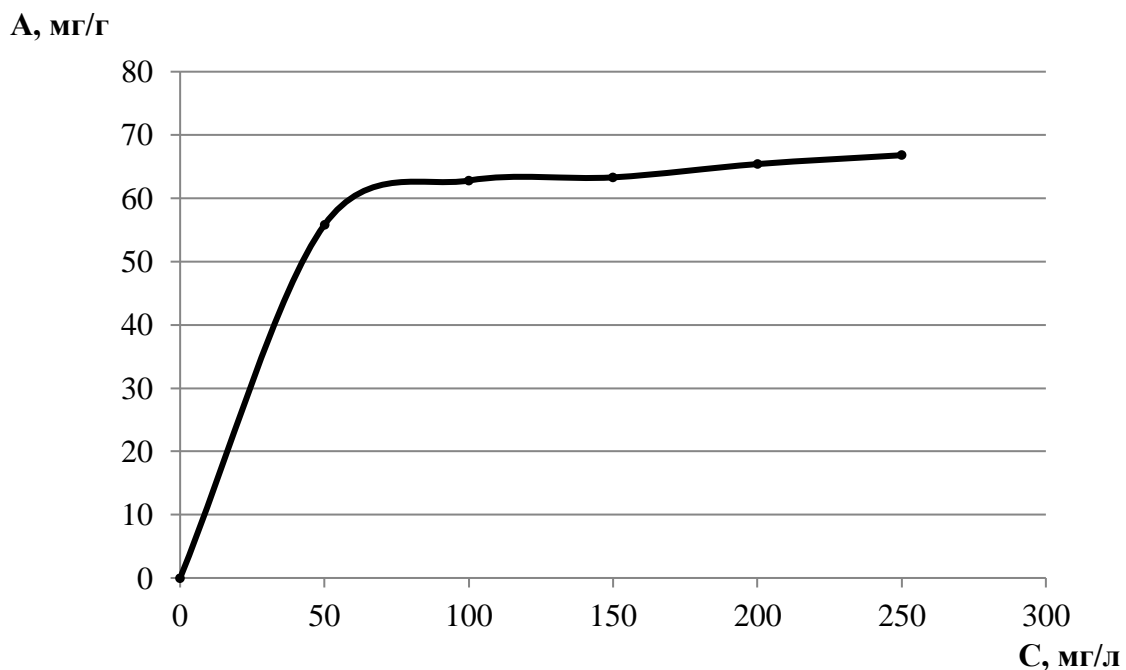


Рисунок 29 - Ізотерма рівноваги адсорбції метиленового синього лушпинням сої

Таблиця 8 показує коригування рівноважних даних до ізотермічних моделей адсорбції. Коефіцієнти апроксимації ( $R^2$ ) моделей Ленгмюра, Фрейндліха, Редліха-Петерсона та Сіпса дорівнюють або перевищують 0,90, показуючи, що ці моделі придатні для представлення експериментальних даних адсорбції метиленового синього. Однак, незважаючи на високе  $R^2$ , модель Сіпса є найбільш близькою до ідеалу, оскільки її крива супроводжує дані

експерименту, проектуючи  $R^2$  відмінного значення, як показано на рисунку 29 Крім того, максимальна адсорбційна здатність буде 63,12 мг/г відповідно до моделі.

Відомо про подібний випадок [55], де адсорбували *Eichhornia crassipes*, як адсорбентом бірюзовий текстильний барвник, де найкраще підійшла модель Сіпса з  $R^2 = 0,99$ .

Таблиця 9 Параметри моделі рівноваги для адсорбції метиленового синього лушпинням сої

Моделі	Параметри	Значення
Ленгмюра	$C_{\text{макс}}$ , мг/г	63,15
	$K_L$ , л/мг	0,0084
	$R_2$	0,957
Фрейндліха	$k$ , л/г	10,114
	$N$	3,912
	$R_2$	0,8765
Темкіна	$b$ , кДж/моль	11,6817
	$k_t$ , л/мг	0,59718
	$R_2$	0,9398
Сіпса	$C_s$ , мг/г	63,212
	$k$ , л/мг	0,06245
	$b_c$	2,1025
	$R^2$	0,99551

Модель Сіпса характеризується тим, що вона є комбінацією моделей Ленгмюра та Фрейндліха, які передбачають адсорбцію в гетерогенних системах та обходять обмеження зростання концентрації адсорбату, пов'язані з ізотермою Фрейндліха. Високі концентрації адсорбату передбачають поведінку, подібну до Ленгмюра, яка демонструє одношарову адсорбційну здатність, тоді як низькі концентрації припускають подібність ізотерми Фрейндліха, яка

утворює більше одного шару адсорбату на адсорбенті [56]. Таким чином, модель Сіпса була обрана для представлення рівноважних даних цих досліджень.

Для характеристики фізичних, хімічних та технологічних властивостей біосорбентів проведені дослідження результати, яких представлені в таблиці 10.

Таблиця 10 – Фізико-хімічні та сорбційні властивості біосорбентів

Назва біосорбенту	Показники					
	H	W, %	S, м <sup>2</sup> /г	pH	A, мг/г	EB, %
Немодифіковане лущиння сої (фракція 1)	10,1	0,050	634,1	6,98	248,6	35
Модифіковане лущиння сої (фракція 1)	14,1	0,56	160,65	6,1	63	85
Модифіковане лущиння сої (фракція 2)	16,5	0,060	114,75	6,3	45	75
Модифіковане лущиння сої (фракція 3)	17,8	0,064	94,35	6,3	37	65
Немодифікований соєвий шрот	4,9	0,060	51,095	6,5	20	52
Модифікований соєвий шрот	8,5	0,065	80,278	7,1	32,45	70
Бентоніт	8,83	0,050	109,5	7,2	42,9	80

## ВИСНОВКИ

Перспективними біосорбентами для очищення стічних вод є відходи харчової промисловості. Вони містять такі функціональні групи, як гідроксильна, карбоксильна та амінна, які дозволяють їм взаємодіяти з іонами металів і забруднювачами барвників шляхом фізичної та/або хімічної сорбції. Біосорбція з використанням сільськогосподарських відходів є новим процесом, який показав хороші перспективи для видалення важких металів і синтетичних барвників із водних стоків.

Пропонується використання цих недорогих біосорбентів, таких як сільськогосподарські відходи, оскільки вони відносно дешеві та легкодоступні, поновлювані, їх можна легко модифікувати та не виявляють проблем з утилізацією відходів із хорошою адсорбційною здатністю для широкого спектру забруднюючих речовин.

Модифіковані відходи переробки сої, такі як, лущиння сої та соєвий шрот мають високу сорбційну здатність та простоту утилізації. На біосорбцію впливають фізико-хімічні властивості сорбенту, а також різні умови експлуатації.

Ефективність біосорбенту можна підвищити за допомогою механічної або/та хімічної. Попередня обробка може бути виконана для видалення небажаних органічних сполук, білків або конкуруючих іонів з біосорбенту і, отже, покращення здатності та ефективності біосорбції. В інших випадках попередня обробка проводиться для додавання нових функціональних груп до біосорбенту, які можуть посилити біосорбцію. Попередні дослідження характеристик біосорбенту можуть допомогти у виборі відповідного варіанту модифікації.

Встановлено, що хімічна модифікація призводить до підвищення сорбційних властивостей лущиння сої при сорбції метиленового синього майже до 2 разів, а для соєвого шроту в 1,5 рази.

Поглинання метиленового синього з водного розчину матеріалами рослинного походження в значній мірі залежить від рН. Максимальне видалення барвника було досягнуто при рН 6 для лушпиння сої та рН 7 для соєвого шроту.

Розміри частинок також впливають на ефективність сорбції, навіть при відсутності модифікації лушпиння сої. Зменшення розміру частинок лушпиння сої призводить до збільшення ефективності сорбції метиленового синього з 15% для фракції з розмірами 2,0 мм до 35% для фракції з розмірами 0,5 мм.

У проведених експериментах спостерігалось, що зниження концентрації біосорбенту по відношенню до адсорбату (обробленого при 30°C протягом 24 годин) викликало незначне збільшення адсорбованої кількості.

Встановлено вплив дози біосорбенту на ефективність сорбції, а саме, що ефективність перевищує 85 % при 6 г/л біосорбенту (модифіковане лушпиння сої) та 72 % при 8 г/л модифікованого соєвого шроту в ізотермі 30°C, протягом 24 годин. Запропоноване використання біосорбентів (лушпиння сої і соєвого шроту) в процесі адсорбції барвнику метиленового синього враховуючи отримані результати, досягло своєї мети. Ефективність видалення становила від 85 % до 72 %, відповідно. Стосовно впливу температури на адсорбцію цього барвника можна помітити, що підвищення температури забезпечує адсорбцію барвника до 40°C; вище цієї температури явище десорбції є сприятливим.

У цьому дослідженні було підтверджено, що розчин із лужним або слаболужним рН не змінює адсорбційну здатність адсорбенту, оскільки ефективність становила 85%, тобто немає необхідності коригувати рН залишків фарбування для обробки.

Через морфологічну характеристику біосорбенту можна було виявити поверхневі пори практично у всьому їх розширенні, характеристика, яка безпосередньо впливає на процес адсорбції.

Аналіз ІЧ спектрів показав, як і очікувалося, наявність функціональних груп, характерних для лігноцелюлозних речовин. Крім того, результати,

отримані в кінетичних і рівноважних аналізах у досліджуваних умовах для модифікованого лушпиння сої, показують, що адсорбційна рівновага була досягнута приблизно через 120 хв, з видаленням 88% барвника, з моделлю псевдодругого порядку та математичними моделями Sips, які найкраще представляють кінетичні та рівноважні дані відповідно. Кінетика сорбції вказує на механізм хемосорбції. Максимальна адсорбційна здатність, розрахована експериментально та передбачена моделлю Sips, становила 63,5 мг/г. Загалом, досліджуваний біосорбент був ефективним для видалення барвника метиленового синього.

Біосорбція з використанням відходів промислової харчової промисловості може забезпечити рентабельний, екологічно чистий життєздатний спосіб очищення стічних вод із ефективним використанням відходів.

Однак слід продовжити дослідження у напрямку розширення запропонованих процесів біосорбції, різних варіантів модифікування відходів переробки рослинництва та вивченні їх техніко-економічної доцільності. Перспективним є напрямок, щодо використання цих біосорбентів для обробки різних класів забруднень, таких як фенольні сполуки та мікотоксини.

## ПЕРЕЛІК ДЖЕРЕЛ ПОСИЛАННЯ

- 1 Schwarzenbach R.P. The challenge of micropollutants in aquatic systems./ R.P.Schwarzenbach, B.I.Escher, K. Fenner, T.B. Hofstetter, C.A. Johnson von Gunten, B. Wehrli // Science. – 2006. – P. 1072–1077.
- 2 WorldWater Assessment Programme, Water for People, Water for Life—the United Nations World Water Development Report, 2003. - Access mode: <https://www.unwater.org/publications/un-world-water-development-report-2003>. (date of appeal: 17.09.2023).
- 3 Bhatnagar A. Application of adsorbents for water pollution control. – UAE Sharjah: Bentham Sci Pub. – 2012. – 528 p.
- 4 Ahmad T The use of date palm as a potential adsorbent for wastewater treatment: a review. / T. Ahmad, M. Danish, M. Rafatullah, A. Ghazali, O. Sulaiman, R. Hashim, M. Ibrahim // Environ Sci Pollut Res. – 2012. - № 19. – P. 1464– 1484.
- 5 Bhatnagar A. Applications of chitin- and chitosanderivatives for the detoxification of water and wastewater—a short review. / A. Bhatnagar, M.Sillanpää // Adv Colloid Interf Sci. – 2009. - №152. P. 26–38.
- 6 Bhatnagar A. Utilization of agro-industrial and municipal waste materials as potential adsorbents for water treatment— a review. / A. Bhatnagar, M.Sillanpää // Chem Eng J. -2010 - №157. – P. 277–296.
- 7 Bhatnagar A. Coconut-based biosorbents for water treatment—a review of the recent literature. / A. Bhatnagar, V.P.Vilar, C.S.Botelho, R.R. Boaventura // Adv Colloid Interf. Sci. – 2010. - №160. – P. 1–15.
- 8 Chuah T.G. Rice husk as a potentially low-cost biosorbent for heavy metal and dye removal: an overvie w. / T.G. Chuah, A. Jumasiah, I. Azni, S. Katayon, S.Y Thomas Choong // Desalination. – 2015. - №175. – P.305–316.
- 9 Коваленко О.О. Біосорбенти – перспективні матеріали для важких металів. Екстракція іонів зі стічних вод. / О.О. Коваленко, В.В. Новосельцева, Н.О. Коваленко // Технологія і безпека продуктів . – 2017. - № 11. - с.68-74.

- 10 Gupta V.K. Low Cost Adsorbents: Growing Approach to Wastewater Treatment—a Review / V. K Gupta, P. M Carrott, M.L. Ribeiro Carrott //Critical Reviews in Environmental Science and Technology. -2009. - № 39. P. 783 — 842
- 11 Faizan Ahmad, Sadaf Zaidi Potential Use of Agro/Food Wastes as Biosorbents in the Removal of Heavy Metals. - Access mode: <http://dx.doi.org/10.5772/intechopen.94175> (date of appeal: 18.09.2023).
- 12 Emenike P.C. Potentiality of agricultural adsorbent for the sequestering of metal ions from wastewater. /P.C. Emenike, D.O. Omole, B.U. Ngene, I.T. TenebeGlobal J. // Environ. Sci. Manage. – 2016. - № 2(4). P.1-32.
- 13 Khatoona Hina. Agricultural waste materials as biosorbents for the removal of heavy metals and synthetic dyes – a review/ Hina Khatoona, Jai Prakash Narayan // Raib Oct. Jour. Env. Res. - 2016. - №4(3). – P. 208-229.
- 14 Hanan E. M. Assessment of Food Processing and Pharmaceutical Industrial Wastes as Potential Biosorbents: A Review / E. M. Hanan, I. El-Sayed, M. Mayyada? H. El-Sayed // Hindawi Publishing Corporation BioMed Research International Volume. - 2014, 24 p.
- 15 Raluca Maria Hlihor. Removal of some environmentally relevant heavy metals using low-cost natural sorbents / Maria Hlihor Raluca, Maria Gavrilescu // Environmental Engineering and Management Journal. – 2009. - , Vol.8, No.2. – P. 353-372 Access mode: <http://omicron.ch.tuiasi.ro/EEMJ/>. (date of appeal: 18.09.2023).
- 16 George Z. The Change from Past to Future for Adsorbent Materials in Treatment of Dyeing Wastewaters / Z.George, Jie Fu Kyzas, A. Kostas //MatisMaterials. - 2013. - № 6. - P. 5132-5158.
- 17 Olugbenga Solomon Bello Dye adsorption using biomass wastes and natural adsorbents: overview and future prospects / Olugbenga Solomon Bello, Kayode Adesina Adegoke, Afeez Abiola Olaniyan, Habib Abdulazeez // Desalination and Water Treatment. – 2013. - №2. – P.1–24.

- 18 Imran Ali Low cost adsorbents for the removal of organic pollutants from wastewater / Ali Imran, Asim Mohd., A. Khan Tabrez // *Journal of Environmental Management*. – 2012. – P. 170-183.
- 19 Kayode Adesina Adegoke. Dye sequestration using agricultural wastes as adsorbents / Kayode Adesina Adegoke, Olugbenga Solomon Bello. // *Water Resources and Industry*. – 2015. - № 12. P. 8–24
- 20 Oladipo M.A. Sorptive Removal of Dyes from Aqueous Solution: A Review / M.A. Oladipo, I.A. Bello, D.O. Adeoye, K.A. Abdulsalam, A.A. Giwa. // *Advances in Environmental Biology*. – 2013. - №7. – P. 3311-3327.
- 21 Raghuvanshi S. P. Kinetics study of methylene blue dye bioadsorption on baggase. / S. P. Raghuvanshi, R. Singh, C. P. Kaushik // *Applied Ecology and Environmental Research*. – 2004. - №2, P. 35–43.
- 22 Bouzaida I. Adsorption of acid dyes on treated cotton in a continuous system. / I. Bouzaida, M. B. Rammah // *Materials Science and Engineering*. – 2002. - №, 21. – P. 151–155.
- 23 Sharma Pankaj. A review on applicability of naturally available adsorbents for the removal of hazardous dyes from aqueous waste / Pankaj Sharma, Harleen Kaur, Monika Sharma, Vishal Sahore. // *Environ. Monit. Assess.* – 2011. -№ 183. - P.151–195.
- 24 Gupta V.K. Application of low-cost adsorbents for dye removal – A review / V.K. Gupta, Suhas // *Journal of Environmental Management*. - 2009. - № 90. – P. 2313–2342.
- 25 Cafer Saka Applications on agricultural and forest waste adsorbents for the removal of lead (II) from contaminated waters. / Saka Cafer, Mas Mehmet // *Int. J. Environ. Sci. Technol.* – 2012. - №9. – P. 379–394.
- 26 ГОСТ 8056-96 Шрот соєвий харчовий. Технічні умови. – На заміну ГОСТ 8056-79 ; чинний від 1998–01–01, 1998. – С. 3-4.
- 27 Соєвий шрот. Режим доступу: <http://soybean.com.ua/ua/soybean-fodder> / (дата звернення 10.10.2023)

- 28 Boakye Patrick. Waste Biomass and Biomaterials Adsorbents for Wastewater Treatment. / Patrick Boakye, Godfred Ohemeng-Boahen, Lawrence Darkwah, Yen Adams Sokama-Neuyam, Eugene Appiah-Effah, Sampson Oduro-Kwarteng, Barnabas Asamoah, Osei Prince Junior Asilevi, Seung Han Woo // Green Energy and Environmental Technology . – 2022. – P.1–25.
- 29 Ding Y et Biosorption of aquatic cadmium(II) by unmodified rice straw. // Bioresource Technology. – 2012. - №114. P. 20-25.
- 30 Min SH Improvement of Cadmium Ion Removal by Base Treatment of Juniper Fiber. // Water Research. - 2004; - № 38: - P.1289-1295.
- 31 Huamán G. Biosorption of Heavy Metals by Powder of Green Coconut Shell. Separation Science and Technology // Separ sci technol/ - 2006. - № 41. - P. 3141-3153.
- 32 Інфрачервона спектроскопія [Електронний ресурс] – Режим доступу: <https://uadoc.zavantag.com/text/11826/index-1.html>. / (дата звернення 10.10.2023).
- 33 Гаськевич В. Г. Фізика ґрунтів. Лабораторний практикум /Навчальний посібник / В. Г. Гаськевич., І. Я. Папіш, О. Г. Телегуз – Львів: ЛНУ імені Івана Франка, 2021. – 170 с.
- 34 Адсорбція, адсорбенти і каталізатори на їх основі [Електронний ресурс] :підручник для студ. спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія»спеціалізації «Хімічні технології неорганічних речовин та водоочищення» /І.М. Іваненко, Т.А. Донцова, Ю.М. Феденко; КПІ ім. Ігоря Сікорського. –Електронні текстові данні (1 файл: 6,75 Мбайт). – Київ : КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018. – 232 с.
- 35 ГОСТ 4453-74 Вугілля активоване освітлюючи деревинне порошкоподібне. Технічні умови. – На заміну ГОСТ 5553-48; чинний від 1976–01–01. – СРСР. – С.10.
- 36 ГОСТ 13144-79. Методи визначення питомої поверхні. – Чинний від 1981–01–01. – СРСР : Державний комітет стандартів Ради Міністрів СРСР, 1979. – С. 7.

- 37 Mohan D. Removal of dyes from wastewater using flyash, a low-cost adsorbent. / D. Mohan, K. P. Singh; G. Singh; K. Kumar. *Industrial and Engineering Chemistry Research*. – 2002. - № 41. - P. 3688-3695.
- 38 Chiarello Luana Marcele. Treatment of acidic dyes solutions by adsorption in soybean meal //Luana Marcele Chiarello, Ivonete Oliveira Barcellos, Gabriela Spengler, Davi Eduardo, Roza *Acta Scientiarum. //Technology Maringá*. – 2012. - № 34. - P. 97-103.
- 39 Malkoc E. Adsorption of chromium (VI) on pomace—an olive oil industry waste: batch and column studies / E. Malkoc, Y. Nuhoglu, M. Dundar // *Journal of Hazardous Materials*. – 2006. - №138. – P.142–151.
- 40 Lu H. Biosorption of cadmium from aqueous solution onto tea industry-waste / H. Lu , H. Xia // *Proceedings of the 5th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering (iCBBE '11)*, May, 2011. pp. 1–4.
- 41 Yeddou-Mezenner N. Kinetics and mechanism of dye biosorption onto an untreated antibiotic waste // *Desalination*. – 2010. - № 262. – P. 251–259.
- 42 Gochev V. K. Hexavalent chromium removal by wastemycelium of *Aspergillus awamori* / V. K. Gochev, Z. I. Velkova, M. S. Stoytcheva // *Journal of the Serbian Chemical Society*. – 2010. - № 4. – P. 551–564.
- 43 E.O.Oyelude and F. Appiah-Takyi, “Removal of methylene blue from aqueous solution using alkali-modified malted sorghum mash / E.O.Oyelude and F. Appiah-Takyi *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, vol. 36, no. 2, pp. 161–169, 2012.
- 44 Karthika C. Utilization of sago waste as an adsorbent for the removal of Pb(II) from aqueous solution: kinetic and isotherm studies / C.Karthika, N. Vennilamani, S. Pattabhi, M. Sekar // *International Journal of Engineering Science and Technology*. – 2010. №2. – P. 1867–1879.
- 45 Jaikumar V. Effect of biosorption parameters kinetics isotherm and thermodynamics for acid green dye biosorption from aqueous solution by brewery

waste. / V. Jaikumar, V. Ramamurthi // International Journal of Chemistry. – 2009. - №1. - P. 2–12.

46 Chiarello L. M. Tingimento de tecidos de algodão com soluções de corantes reativos tratados com cinza de casca de arroz. / L. M. Chiarello; A. M. Blosfeld; R. F. Giovanella, I. O. Barcellos // Química Têxtil. – 2008. - № 91. - P. 54-66.

47 Zhang D. Biosorption of cadmium(II) and lead(II) from aqueous solutions by fruiting body waste of fungus *Flammulina velutipes* / D. Zhang, H. He, W. Li, T. Gao, P. Ma // Desalination and Water Treatment. – 2010. - №1–3. – P.160–167.

48 Zhang M. D. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions by a local dairy sludge as a biosorbent. / M. D. Zhang, H. He, W. Li, T. Gao, P. Ma Bestani, A.H. Said, N. Benderdouche, E. Guibal, // Desalination. 2010. - № 1–3. P. 243–250.

49 Netpradit S. Adsorption of three azo reactive dyes by metal hydroxide sludge: effect of temperature, pH and electrolytes. / S. Netpradit, P. Thiravetyan, S. Towprayoon // Journal of Colloid and Interface Science. – 2004. - №2. - P. 255-261.

50 Tonicioli Cesar Vinicius. Rigueto Soybean hull as an alternative biosorbent to uptake a reactive textile dye from aqueous solutions / Cesar Vinicius Tonicioli Rigueto, Samara Correia Harala 2, Marieli Rosseto, Bruna Elisangela Pessini Ostwald // Revista Matéria. – 2021. - №2.

51 Alemdar A. Isolation and characterization of nanofibers from agricultural residues - Wheat straw and soy hulls / A. Alemdar, M. Sain // Bioresource Technology. 2008. - №6. - P. 1664-1671.

52 Wei X. Soybean hulls residue adsorbent for rapid remove / X. Wei, H.R. Li, L. Wang, // Pure and Applied Chemistry. – 2014. - № 5. - P.711-720.

53 Modenes A.N/ A new alternative to use soybean hulls on the adsorptive removal of aqueous dyestuff./ A.N. Modenes, C.L. Hinterholz, C.V. Neves // Bioresource Technology Reports. – 2019. - №6. - P. 175-182.

54 Kajjumba G.W. Modeling of adsorption kinetic processes - errors, theory and application. / G.W. Kajjumba, S. Emik, A. Öngen // Advanced sorption process applications. – 2018. - №10.